

ISSN 1998-6688

KAZAKH  BRITISH
T E C H N I C A L
U N I V E R S I T Y

ВЕСТНИК

КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Том 17, Выпуск 3
Сентябрь 2020

**ҚАЗАҚСТАН - БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ**

ХАБАРШЫСЫ

HERALD

**OF THE KAZAKH - BRITISH TECHNICAL
UNIVERSITY**

ВЕСТНИК

**КАЗАХСТАНСКО - БРИТАНСКОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**Volume 17, Issue 3
July-September 2020**

**ҚАЗАҚСТАН - БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

**HERALD
OF THE KAZAKH - BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY**

**ВЕСТНИК
КАЗАХСТАНСКО - БРИТАНСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Алматы

№ 3 (54)

2020

Главный редактор – Ректор КБТУ,
Ибрашев К.Н.

Заместитель главного редактора –
Габдуллин М.Т.

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

**Акжалова А.Ж., Атсуши Иное, Байгунчечков Ж.Ж., Бекмухаметова З.А.,
Буркитбаев М.М., Gavin Kretzschmar, Джанг Ванг Ли, Джумадилдаев А.С.,
Ергожин Е.Е., Еремин Н.А., Журинов М.Ж., Йозеф Монтаг,
Коробкин В.В., Masakazu Yoshikawa, Мынбаев К.Т., Рамеш Кини,
Сатубалдин С.С., Скакова А.А., Сулейменов Э.Н., Танекенов А.,
Умаров Ф.Ф., Харин С.А., Шакуликова Г.Т., Шейх Али Д.М.**

Издание зарегистрировано Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Свидетельство о постановке на учет СМИ № 9757 - Ж от 03.12.2008 г.

Журнал зарегистрирован в Международном центре по регистрации сериальных изданий
ISSN (ЮНЕСКО, г. Париж, Франция)

Подписной индекс - 74206

Издается с 2004 года. Выходит 4 раза в год.

УЧРЕДИТЕЛЬ
Казахстанско-Британский технический университет

ISSN 1998-6688

© Казахстанско-Британский
технический университет, 2020.

CONTENTS

OIL AND GAS ENGINEERING

Bilashev B., Kalesheva G., Ikhsanov K., Janbayev O COMPARATIVE ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF OIL IN THE WEST KAZAKHSTAN FIELD	8
--	---

CHEMICAL, TECHNOLOGICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

Altynbekova D., Massalimova B., Bepalko Yu., Valeev K., Sadykov V. SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES AND THEIR ALLOYS USING SUPERCRITICAL FLUIDS	13
Artykova Zh., Beisenbayev O., Kadyrov A. STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BENTONITE CLAYS STABILIZED WITH COPOLYMERS OF BUTYLMETHACRYLATE AND ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF GOSSYPOL RESIN	22
Aubakirov Y., Burkhanbekov K., Tashmuhambetova Zh., Sasykova L., Akhmetova F., Bidaibay Zh. CALCULATION THE WEIGHT LOSS KINETICS OF WASTE TIRE AND HEAVY OIL RESIDUE SAMPLES BY TGA RESULTS USING INTEGRAL METHOD OF COATS- REDFERN	27
Baikhamurova M., Anarbekova G. SOIL MONITORING OF THE TURKESTAN REGION	34
Bilashev B., Kalesheva G., Shapovalov G. RESEARCH OF REAGENTS OBTAINED ON THE BASIS OF PRODUCTION WASTE AS A CORROSION INHIBITOR.....	41
Darikhanova A., Abdukhalikova Sh., Azikhanova D. WAYS OF WASTE DISPOSAL IN TURKISTAN REGION.....	46
Jetpisbayeva G., Massalimova B. REVIEW OF CO-CONTAINING PEROVSKY-LIKE CATALYSTS. SYNTHESIS AND APPLICATION	55
Zhakyp B., Yergaliyeva A., Bakyt A., Tazhibayeva S., Musabekov K., Musabekov N. IMMOBILIZATION OF SILVER IONS IN THE BIONANOCOMPOSITES OF MONTMORILLONITE AND CALCIUM ALGINATE	63
Makayeva N., Dәuletbay A., Serikbaev B., Musabekova A., Kamysbaev D DEFINITION OF COPPER WITH THE MODIFIED RICE HUSK ELECTRODE.....	69
Matniyazova G., Asanov A., Kalmakhanova M., Tazhieva Zh., Zhumagazieva K., Khudaibergenova T. OBTAINING WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTES AND STUDY OF SOME OF THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES.....	74
Nussupov K., Bakranova D., Nauryzbekova Sh. DIAMOND-LIKE CARBON BASED ANTI-REFLECTIVE COATINGS FOR SILICONE SOLAR BATTERIES	80
Savdenbekova B., Ospanova A., Tildan Zh., Kubasheva Zh. THE INFLUENCE OF THE PH OF THE MEDIUM ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND FILM GROWTH DYNAMICS	85

Saitbekova G., Nurlybayeva A., Sholak A., Kalmakhanova M., Kantarbaeva S., Kulbaeva D., Kulmakhanbetova A.	
STUDY OF ISOTHERMAL SOLUBILITY AT 35°C OF A TERNARY AQUEOUS SYSTEM CONTAINING IRON (III) AND ZIRCONIUM (IV) SULFATES	95
Sultanov A., Nussupov K., Beisenkhanov N.	
STUDY OF DOUBLE-LAYER ANTIREFLECTION COATING BASED ON SIC BY «LUMERICAL FTDT» SIMULATIONS	102

PHYSICAL, MATHEMATICAL AND TECHNICAL SCIENCES

Akramov H., Azhidinov A., Aldiyarov Zh., Zhangabay N., Utebayeva A	
ESTIMATION OF DURABILITY OF ANCHORING FLEXIBLE LINKS IN EXTERNAL LAYERS OF THREE-LAYER REINFORCED CONCRETE PANELS	108
Akhazhanov S., Myrzabek D.	
CALCULATION FOR THE STABILITY OF A RECTANGULAR ISOTROPIC PLATES.....	113
Akhanova N., Gabdullin M., Schur D.	
OPTIMIZATION OF THE PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS PROCESS OF FULLERENES	119
Blieva D., Farhadov T.	
NUMERICAL IMPLEMENTATION OF THE ANALYTICAL SOLUTION OF THE INITIAL BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR A SYSTEM OF DYNAMIC POROELASTICITY EQUATIONS	125
Jilikbaev M., Akzhalova A.	
OPTIMIZATION OF DATA PREPARATION ALGORITHMS FOR TRAINING AND APPLICATION OF MACHINE LEARNING MODELS IN PYTHON.....	131
Zhukov V., Idrissova T., Mukashev K., Muradov A., Sadykov T., Saduev N., Umarov F., Shepetov A.	
ACOUSTIC SIGNALS ASSOCIATED WITH THE PASSAGE OF PENETRATING COSMIC RADIATION THROUGH A SEISMICALLY STRESSED ENVIRONMENT	138
Issakhov A., Zhandaulet Ye.	
NUMERICAL SIMULATION OF 3D DAM BREAK BY VOF METHOD	147
Musabekov K., Yelemesova K., Musabekov N., Rakhymbayeva P., Tazhibayeva S.	
DESIGN OF ANITUMOR DRUG METHOTREXATE WITH PLOLONGED ACTION.....	154
Nurgulzhanova A., Seitbekova A., Ahmedova A.	
SOCIAL NETWORK SOFTWARE ANALYSIS	159
Sadirmekova Zh., Tussupov J., Sambetbayeva M., Altynbekova Zh.	
DATA INTEGRATION METHODS IN INFORMATION SYSTEMS.....	165
Samigulina G., Samigulina Z.	
DEVELOPMENT OF A METHOD OF SMART-TECHNOLOGY EFFICIENCY ASSESSMENT FOR PREDICTING MEDICINAL COMPOUNDS PROPERTIES AND ANALYSIS OF DATABASES USING MODERN SOFTWARE	174
Shayakhmetova A., Litvinenko N., Mamyrbayev O., Kassymova D.	
ON THE ISSUE OF WORKING WITH BAYESIAN NETWORKS.....	180
INFORMATION ABOUT AUTHORS.....	187

СОДЕРЖАНИЕ

НЕФТЕГАЗОВАЯ ИНЖЕНЕРИЯ

Билашев Б., Калешева Г., Ихсанов К., Жанабаев О. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА.....	8
--	---

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

Алтынбекова Д.Т., Масалимова Б.К., Беспалко Ю.Н., Валеев К.Р., Садыков В.А. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ.....	12
Артыкова Ж., Бейсенбаев О., Кадыров А. ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОНИТРИЛА, В ПРИСУТСТВИИ ГОССИПОЛОВОЙ СМОЛЫ	21
Аубакиров Е.А., Бурханбеков К.Е., Ташмухамбетова Ж.Х., Сасыкова Л.Р., Ахметова Ф.Ж., Бидайбай Ж.М. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОТЕРИ МАССЫ ОБРАЗЦОВ ОТХОДА АВТОШИНЫ И ТЯЖЕЛОГО ОСТАТКА НЕФТИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕГРАЛЬНОГО МЕТОДА COATS-REDFERN	27
Байхамурова М.О., Анарбекова Г.Д. МОНИТОРИНГ ПОЧВ ТУРКЕСТАНСКОГО РЕГИОНА	34
Билашев Б., Калешева Г., Шаповалов Г. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ	41
Дәріханова А.П., Абдухаликова Ш.А., Азиханова Д.К. ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В ТУРКЕСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ.....	45
Джетписбаева Г.Д., Масалимова Б.К. ОБЗОР СО-СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ	54
Жакып Б.М., Ергалиева А.О., Бакыт А.Е., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б., Мусабеков Н.К. ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА В БИОНАНОКОМПОЗИТЫ МОНТМОРИЛЛОНИТА И АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ	63
Мақаева Н.М., Дәулетбай А., Серикбаев Б.А., Мусабекова А.А., Камысбаев Д.Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО РИСОВОЙ ШЕЛУХОЙ ЭЛЕКТРОДА.....	69
Матниязова Г.К., Асанов А., Калмаханова М.С., Тажиева Ж.З., Жумагазиева К.А., Худайбергенова Т.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	74
Нусупов К.Х., Бакранова Д.И., Наурызбекова Ш.А. АНТИОТРАЖАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ.....	80

Савденбекова Б.Е., Оспанова А.К., Тілдан Ж.Ж., Кубашева Ж.Б. ВЛИЯНИЕ PH СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ДИНАМИКУ РОСТА ПЛЕНOK НА ОСНОВЕ ХИТОЗАН/НА-КМЦ	85
Сейтбекова Г.А., Нурлыбаева А.Н., Шолақ Ә., Қалмаханова М.С., Қантарбаева С.М., Кулбаева Д.А., Құлмаханбетова А.Ш. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV) ПРИ 35°С	95
Султанов А.Т., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНОГО АНТИОТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ SiC МОДЕЛИРОВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ «LUMERICAL FTDT»	102

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Акрамов Х.А., Ажидинов А.С., Алдияров Ж., Жаңабай Н.Ж., Утелбаева А.Б. ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ АНКЕРОВКИ ГИБКИХ СВЯЗЕЙ В НАРУЖНЫХ СЛОЯХ ТРЕХСЛОЙНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ПАНЕЛЕЙ	107
Ахажанов С.Б., Мырзабек Д.В. РАСЧЕТ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ИЗОТРОПНОЙ ПЛАСТИНЫ	113
Аханова Н.Е., Габдуллин М.Т., Щур Д.В. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ	119
Блиева Д.Н., Фархадов Т. ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ НАЧАЛЬНО- КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОРОУПРУГОСТИ	125
Джиликбаев М., Акжалова А. ОПТИМИЗАЦИЯ АЛГОРИТМОВ ПОДГОТОВКИ ДАННЫХ ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛЕЙ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ НА ЯЗЫКЕ PYTHON	131
Жуков В.В., Идрисова Т.Қ., Мұқашев Қ.М., Мұрадов А.Д., Садыков Т.Х., Садуев Н.О., Умаров Ф.Ф., Шепетов А.Л. АКУСТИЧЕСКИЕ СИГНАЛЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОХОЖДЕНИЕМ ПРОНИКАЮЩЕГО КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЧЕРЕЗ СЕЙСМИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННУЮ СРЕДУ	137
Исахов А.А., Жандаулет Е.Ж. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ПРОРЫВА ПЛОТИНЫ МЕТОДОМ VOF	146
Мусабеков К.Б., Елемесова К.Ж., Мусабеков Н.К., Рахымбаева П.М., Тажибаева С.М. ДИЗАЙН ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА МЕТОТРЕКСАТ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ДЕЙСТВИЕМ	154
Нұрғұлжанова А.Н., Сейтбекова А.М., Ахмедова А. АНАЛИЗ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СОЦИАЛЬНЫХ СЕТЕЙ	159
Садирмекова Ж.Б., Тусупов Д.А., Саметбаева М.А., Алтынбекова Ж.Т. МЕТОДЫ ИНТЕГРАЦИИ ДАННЫХ В ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ	165

Самигулина Г.А., Самигулина З.И.	
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ SMART-ТЕХНОЛОГИИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНАЛИЗА БАЗ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ	173
Шаяхметова А.С., Литвиненко Н., Мамырбаев О.Ж., Касимова Д.Т.	
К ВОПРОСУ РАБОТЫ С БАЙЕСОВСКИМИ СЕТЯМИ	180
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	187

НЕФТЕГАЗОВАЯ ИНЖЕНЕРИЯ

УДК 665.71: 543.429.23
МРНТИ 29.17.19

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

БИЛАШЕВ Б., КАЛЕШЕВА Г., ИХСАНОВ К., ЖАНАБАЕВ О.

Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет

Аннотация: В данной статье представлены краткие сведения о месторождении и результаты лабораторных исследований по определению физико-химических показателей разных образцов нефти месторождения Западного Казахстана.

Ключевые слова: месторождения, физико-химические факторы, углеводородные композиции, плотность, нефть

БАТЫС ҚАЗАҚСТАН КЕН ОРНЫ МҰНАЙЫНЫҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН САЛЫСТЫРМАЛЫ ТАЛДАУ

Аңдатпа: Бұл мақалада Батыс Қазақстан кен орны мұнайының әртүрлі үлгілерінің физика-химиялық көрсеткіштерін анықтау бойынша зертханалық зерттеулердің нәтижелері және кен орны туралы қысқаша мәліметтер берілген.

Түйінді сөздер: кен орындары, физика-химиялық факторлар, көмірсутекті композициялар, тығыздық, мұнай

COMPARATIVE ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF OIL IN THE WEST KAZAKHSTAN FIELD

Abstract: This article provides brief information about the field and the results of laboratory studies to determine the physical and chemical parameters of different samples of oil from the West Kazakhstan field.

Key words: deposits, physical and chemical factors, hydrocarbon compositions, density, oil

В настоящее время происходит постоянное изменение качества добываемой нефти и растет стоимость единицы добываемой продукции ввиду необходимости разработки трудноизвлекаемых и нетрадиционных ресурсов углеводородного сырья [1]. Очевидной причиной изменения структуры разрабатываемых запасов нефти в Западно-Казахстанском регионе является активный ввод в эксплуатацию месторождений высоко-

вязкой нефти, которая, как правило, обладает специфическими свойствами, не характерными для нефти со средней и малой вязкостью.

Основные месторождения нефти расположены в Западном Казахстане и приурочены к прибортовым зонам Прикаспийской впадины, Южно-Эмбенскому и Северо-Бузачинскому поднятиям, Северо-Устюртской системе прогибов и Южно-Мангышлакскому прогибу, а также к шельфу казахстанского сектора

Каспийского моря. В административном отношении в состав Западного Казахстана входят Актюбинская, Западно-Казахстанская, Атырауская и Мангистауская области. Анализ данных о распределении запасов нефти и газа по областям Западного Казахстана отражает неравномерность распределения запасов углеводородного сырья по территории [2].

Исследование физико-химических свойств нефтей является необходимым этапом для выбора путей дальнейшей рациональной переработки нефти, а также для прогнозирования наличия и получения отдельных видов топлива, масел, а также углеводородов для нефтехимического синтеза.

В данной статье приводятся результаты исследования физико-химических свойств нефти различных месторождений Западно-Казахстанской области: Култук (образец 1), Каражанбас (образец 2), Чинарево (образец 3).

Нефтяное месторождение Култук расположено в Бейнеуском районе Мангистауской области, в 90 км к западу от железнодорожной станции Бейнеу. Структура подготовлена сейсморазведкой в 1977 г., в котором начались поисковые работы. Месторождение открыто в 1978 г. В тектоническом отношении приурочено к антиклинальной складке. Выделены два нефтяных горизонта в верхней и средней юре (келловейский и байосский ярусы). Нефтеносные горизонты залегают на глубинах 2863 и 3150 м. Залежи пластовые, литологически экранированные. Высота келловейской залежи 7,2 м, байосской 28,8 м. ВНК проводится на абсолютных отметках -2893 и -3202 м. Продуктивные пласты представлены терригенными отложениями, коллекторы поровые. Нефтенасыщенные толщины 5,7 и 4,9 м, открытая пористость 18%, проницаемость 0,039 и 0,013 мкм².

Месторождение Каражанбас, открытое в 1974 г., расположено в Прикаспийской нефтегазодонной провинции, в самой южной ее части, в Бузачинском нефтеносном районе, и приурочено к западной периклинали Бузачинского свода. Оно представляет собой антиклинальную складку почти широтного простирания, с небольшим отклонением в се-

веро-западном направлении. Месторождение многопластовое. В отложениях неокомского яруса нижнего отдела меловой системы выявлено пять залежей нефти, обозначенных литерами от А до Д. В отложениях юрской системы условно выделяются две залежи Ю1 и Юг. Все продуктивные пласты представлены слабосцементированными песчаниками, обладающими высокой пористостью от 18-20 до 35% и даже более. Проницаемость коллекторов колеблется в основном от 150-10 до 1000-10 м².

Чинаревское месторождение в административном отношении расположено на территории Приурального района Западно-Казахстанской области Республики Казахстан в 80 км восточнее областного центра – город Уральск.

В орографическом отношении территория месторождения расположена в зоне южных отрогов Общего Сырта, переходящих в холмистую равнину, сильно расчлененную сетью оврагов, балок и ручьев, в районе водораздела рек Урала и Чагана. Абсолютные отметки рельефа вздымаются с плюс 78 м на юге до плюс 98 м на севере.

В тектоническом отношении Чинаревское месторождение располагается в пределах Северной бортовой части (СБЧ) Прикаспийской впадины, во внешней прибортовой ее зоне и приурочено к северному склону одноименного выступа фундамента, являющегося одним из звеньев цепочки выступов на границе сочленения Волго-Уральской антеклизы и Прикаспийской впадины.

В данной статье представлены результаты лабораторных исследований по определению физико-химических показателей разных образцов нефти. Определение плотности проб нефти различных месторождений повторялись 3 раза и получены следующие показатели:

Образец №1:

$$\rho_1 = 840 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_2 = 850 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_3 = 845 \text{ кг/м}^3$$

Образец №2:

$$\rho_1 = 1180 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_2 = 1180 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_3 = 1120 \text{ кг/м}^3$$

Образец №3:

$$\rho_1 = 810 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_2 = 805 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_3 = 800 \text{ кг/м}^3.$$

Средние показатели плотности нефти:

$$\rho_{(№1)} = 840 \text{ кг/м}^3 + 850 \text{ кг/м}^3 + 845 \text{ кг/м}^3 = 845 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_{(№2)} = 1180 \text{ кг/м}^3 + 1180 \text{ кг/м}^3 + 1120 \text{ кг/м}^3 = 1160 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho_{(№3)} = 810 \text{ кг/м}^3 + 805 \text{ кг/м}^3 + 800 \text{ кг/м}^3 = 805 \text{ кг/м}^3$$

Таблица 1 – Определение плотности нефти

Показатель	Норма по ГОСТ	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Плотность, ρ (кг/м ³)	700-840	845	1160	805

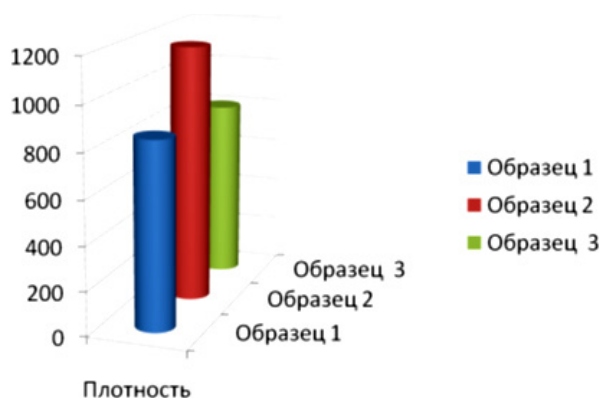


Рис. 1 – Диаграмма показателей плотности ρ (кг/м³)

Образец 1 – месторождение Култук;

Образец 2 – месторождение Каражанбас;

Образец 3 – месторождение Чинарево

Определение вязкости нефтей.

Определение вязкости проб нефти повторялись 3 раза. Кинематическую вязкость нефти определяют по следующей формуле:

$$n = ct \quad (1)$$

где c – калибровочная постоянная вискозиметра, мм²/с²;

t – среднее арифметическое значение времени истечения, с.

Образец №1:

$$t_1 = 160 \text{ с}$$

$$t_2 = 159,2 \text{ с}$$

$$t_3 = 161 \text{ с}$$

Образец №2:

$$t_1 = 210 \text{ с}$$

$$t_2 = 212 \text{ с}$$

$$t_3 = 215 \text{ с}$$

Образец №3:

$$t_1 = 162 \text{ с}$$

$$t_2 = 162 \text{ с}$$

$$t_3 = 163 \text{ с}$$

$$t_{\text{ср}}(\text{№1}) = 160 \text{ с} + 159,2 \text{ с} + 161 \text{ с} = 160,1 \text{ с}$$

$$t_{\text{ср}}(\text{№2}) = 210 \text{ с} + 212 \text{ с} + 215 \text{ с} = 212,3 \text{ с}$$

$$t_{\text{ср}}(\text{№3}) = 162 \text{ с} + 162 \text{ с} + 163 \text{ с} = 162,3 \text{ с}$$

Постоянная вискозиметра $c = 0,024 \text{ мм}^2/\text{с}^2$

Кинематическая вязкость газового

конденсата:

$$n(\text{№1}) = 160,1 \text{ с} * 0,024 \text{ мм}^2/\text{с}^2 = 3,8424 \text{ мм}^2/\text{с}$$

$$n(\text{№2}) = 212,3 \text{ с} * 0,024 \text{ мм}^2/\text{с}^2 = 5,096 \text{ мм}^2/\text{с}$$

$$n(\text{№3}) = 162,3 \text{ с} * 0,024 \text{ мм}^2/\text{с}^2 = 3,90 \text{ мм}^2/\text{с}$$

Результаты исследования определения вязкости проб нефти различных месторождений приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Вязкости проб нефти различных месторождений

№	Наименование	Норма по ГОСТ	Образец №1	Образец №2	Образец №3
1	Вязкость: кинематическая, мм ² /с	4,00-4,50	3,8424	5,096	3,90

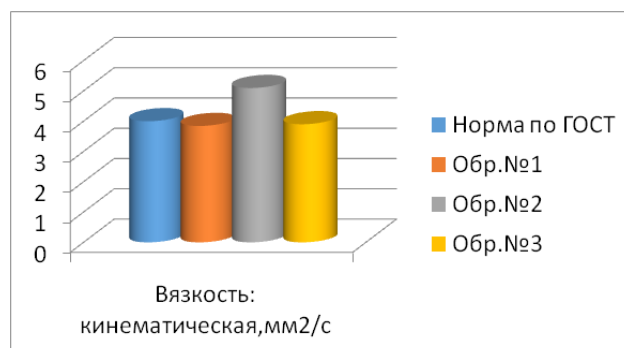


Рис. 2 – Сравнительная диаграмма вязкости проб нефти

Образец 1 – месторождение Култук;

Образец 2 – месторождение Каражанбас;

Образец 3 – месторождение Чинарево

Определение фракционного состава нефти месторождения Каражанбас.

Таблица 3 – Фракционный состав проб нефти

№	Температура, °С	Процент отгонки, мл
Образец №2 Нефть месторождения Каражанбас	42	Н.к.
	68	10
	150	30
	212	50
	275	70
	320	90

Вывод

В ходе проведенных исследований установлено, что нефть всех исследуемых месторождений обладает сложными реологически-

ми свойствами. Очевидно, что с ростом температуры влияние реологических свойств на процесс фильтрации снижается, а эффективная подвижность будет расти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геологические и технологические особенности разработки залежей высоковязких и сверхвязких нефтей/Р.С. Хисамов, А.С. Султанов, Р.Г. Абдулмазитов, А.Т. Зарипов. – Казань: ФЭН, 2011. – 383 с.
2. Нефтяная энциклопедия Казахстана. – Т. 1. – Астана-Лондон, 1999 г.
3. Егоров О.И., Чигаркина О.А., Баймуканов А.С. Нефтегазовый комплекс Казахстана: проблемы развития и эффективного функционирования. – Алматы: Атамура, 2003 г.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

ӘӨЖ 544.478
МРНТИ 31.15.28

ЖОҒАРЫ КРИТИКАЛЫҚ СҮЙЫҚТЫҚТАРДЫ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ МЕТАЛЛ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ МЕН ОЛАРДЫҢ ҚҰЙМАЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ

АЛТЫНБЕКОВА Д.Т.¹, МАСАЛИМОВА Б.К.¹, БЕСПАЛКО Ю.Н.²,
ВАЛЕЕВ К.Р.², САДЫКОВ В.А.^{2,3}

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

²Г.К. Боресков атындағы катализ институты, Ресей

³Новосібір мемлекеттік университеті, Ресей

Аңдатпа: Соңғы жылдары, протон өткізгіш оксидтер оларды әртүрлі электрохимиялық құрылғыларда (отын жасушалары, сепараторлар және сутегі датчиктері және т.б.) қолдану мүмкіндігіне байланысты қарқынды зерттелуде. Атап айтқанда, LaNbO_4 лантан ортониобаты - ABO_3 перовскит құрылымды, аралас ион-электрон өткізгіштігі және 700°C -тан жоғары температурада $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ протон өткізгіштікке, сонымен бірге, ылғалды және байытылған CO_2 ортасында жоғары тұрақтылық көрсетеді. Осы материалдар оттегі мен орташа температурада қатты оксидті отынның жасушаларын бөлуге арналған мембраналар құруға перспективті болып саналады. Алайда, зерттеулер лантан ортониобатының электронды өткізгіштік жеткіліксіз екендігін көрсетті. Бұл мәселені шешудің бір тәсілі – металдар мен олардың құймаларын пайдалана отырып, олардың негізінде нанокөмірлік материалдар жасау. Мұндай материалдардың құрамын, микроқұрылымын және құрылымын оңтайландыру отын жасушалары мен мембраналардың сипаттамаларын жақсартады. Зерттеуде алғаш рет металдардың нанобөлшектері және олардың NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x құймалары жоғары критикалық ортада изопропанол спиртінің қатысында синтезделініп алынды. Құймалардың морфологиясы мен бөлшектердің мөлшері JSM-6460 LV (JEOL, Жапон) электронды микроскоп әдісімен, ал құймалардың фазалық құрамы $\text{CuK}\alpha$ сәулесі бар BrukerAdvance D8 дифрактометрде зерттелді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жоғары критикалық спирттерді пайдалану, металдар мен құймаларды бір сатыда алуға мүмкіндік береді. ПЭМ мәліметтері бойынша, күйдірілгеннен кейін алынған ұнтақтар шамамен 25-45 нм болатын сфералық нанобөлшектер болып табылады. Алынған биметалдық ұнтақтар протон өткізетін мембраналар құру үшін композиттер дайындауға және ке-еукті субстратқа тұндыру үшін перспективті материалдар болып есептеледі.

Түйінді сөздер: ортониобат, нанобөлшектер, құймалар, протон өткізгіштік

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ

Аннотация: В последнее время протонпроводящие оксиды интенсивно исследуются в связи с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах (топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода и др.). В частности, ортониобат лантан LaNbO_4 представляет собой перовскитную структуру ABO_3 с и обладает смешанной ионно-электронной проводимостью, которая имеет протонную проводимость порядка $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ См}^{-1}$ при температурах выше 700°C и высокую устойчивость во влажной и обогащенной CO_2 среде. Данные материалы являются перспективными

для создания мембран для сепарации кислорода и среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Но исследования показали, что орthonиобаты лантана обладают недостаточной электронной проводимостью. Одним из подходов решения данной проблемы является создание нанокompозитных материалов на их основе с использованием металлов и их сплавов. Оптимизация состава, микроструктуры и текстуры таких материалов позволят улучшить характеристики топливных элементов и мембран.

В работе впервые синтезированы наночастицы металлов и их сплавов NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x в присутствии изопропилового спирта в сверхкритической среде. Морфология и размер частиц сплавов были изучены с помощью электронной микроскопии JSM-6460 LV (JEOL, Япония), а фазовый состав был исследован на дифрактометре BrukerAdvance D8, используя $\text{CuK}\alpha$. Полученные результаты исследования показали, что с использованием сверхкритических спиртов можно получить металлы и сплавы в одну стадию. По данным ПЭМ полученные порошки после прокаливания являются почти сферическими наночастицами со средним размером 25-45 нм. Полученные биметаллические порошки являются перспективными материалами для приготовления композитов и нанесения на пористую подложку для создания протонпроводящих мембран.

Ключевые слова: орthonиобат, наночастицы, сплавы, протонная проводимость

SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES AND THEIR ALLOYS USING SUPERCRITICAL FLUIDS

Abstract: Recently, proton-conducting oxides have been intensively studied in connection with the possibility of their use in various electrochemical devices (fuel cells, separators and hydrogen sensors, etc.). In particular, LaNbO_4 lanthanum orthoniobate is a perovskite ABO_3 structure and has a mixed ion-electron conductivity, which has a proton conductivity of the order of $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at temperatures above 700°C and high stability in a humid and enriched CO_2 environment. These materials are promising for the creation of membranes for the separation of oxygen and medium temperature solid oxide fuel cells. But studies have shown that lanthanum orthoniobates have insufficient electronic conductivity. One approach to solving this problem is to create nanocomposite materials based on them using metals and their alloys. Optimization of the composition, microstructure and texture of such materials will improve the characteristics of fuel cells and membranes. In this work, nanoparticles of metals and their alloys NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x in the presence of isopropyl alcohol in a supercritical medium were first synthesized. The morphology and particle size of the alloys was studied using electron microscopy JSM-6460 LV (JEOL, Japan), and the phase composition was studied on a BrukerAdvance D8 diffractometer using $\text{CuK}\alpha$. The results of the study showed that using supercritical alcohols allows one to obtain metals and alloys in one stage. According to TEM, the obtained powders after calcination are almost spherical nanoparticles with an average size of 25-45 nm. The obtained bimetallic powders are promising materials for the preparation of composites and deposition on a porous substrate to create proton-conducting membranes.

Key words: orthoniobate, nanoparticles, alloys, proton conductivity

Соңғы жылдары, отын элементтеріне, сутегі датчиктеріне, сутегі электрохимиялық сорғыларына, электрохимиялық микрореакторларға және т.б. электролит материалдары ретінде қолданылуына байланысты протон өткізгіш күрделі оксидтер кеңінен зерттелуде [1,2]. Осы уақытқа дейін, ең көп зерт-

телген – бұл перовскит құрылымды (ABO_3) церконат немесе цирконат негізіндегі қосылыстар, бірақ олар көмірсутекті отынмен тікелей жұмыс жасауда бірнеше кемшіліктерге ие [3-7]. Себебі, цераттар катионы сілтілі жер метал элементінен құрылғандығына байланысты карбонизацияға төзімді емес, ал

BaZrO_3 негізіндегі электролиттер көміртектенуге қарсы жақсы химиялық тұрақтылықты көрсетеді, бірақ синтездеу барысында жоғары температураны талап етеді. Алайда, соңғы 10 жылдықта сутегін бөлу технологиясында жоғары температуралы протон және аралас ион-электрон өткізгіш наноккомпозиттерді пайдалану үлкен жетістіктерге жеткізетінін ғылыми зерттеулерден байқауға болады, соның бірі—жаңа наноккомпозит лантан ортониобаты LaNbO_4 .

Лантан ортониобаты LaNbO_4 бұл жоғары температуралы протон және ион-электрон өткізгіштік қасиеті бар ABO_3 перовскит құрылымды, 490-ден 525°C-қа дейінгі температурада фергусонит құрылымы бар моноклиндік фазадан, шеелит құрылымы бар тетрагональды фазаға [8], жоғары температурада 700°C протон өткізгіштігі $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ тең, ал ылғалды және байытылған CO_2 және H_2O орталарында жоғары тұрақтылыққа ие екендігін көрсететін наноккомпозит [9,10,11].

Жарияланған ғылыми зерттеулерге сүйенсек, лантан ортониобаттары негізінде алынған наноккомпозиттердің сутегіде немесе құрамында сутегі бар атмосферада 400-900°C температура аралығында протон өткізгіштік қасиеті жоғары екені анықталған. LaNbO_4 негізіндегі наноккомпозиттердің протон өткізгіштік қасиеттерін жоғарылату үшін А катионын стронций (Sr), церий (Ce), итербий (Yb), празеодий (Pr), молибден (Mo), магний (Mg), мыс (Cu) және кальций (Ca) сияқты металдармен допирлеу арқылы жақсартты [12, 13, 14, 15-20]. Осы аталған металдардың ішінде, басқа жүйелермен салыстырғанда ең жоғары протон өткізгіштік қасиетті кальций (Ca) металымен допирленген LaCaNbO_4 композиті көрсетті. Кальций (Ca) металымен допирленген лантан ортониобатының протон өткізгіштігі жоғары болу себебі, алынған композитіндегі оттегінің шоғырлануымен және тор параметрлерінің өзгеруімен түсіндіруге болады [16-18].

Сонымен бірге, қазіргі кезде осы аталған наноккомпозиттердің протон және ион-электрон өткізгіштік қасиеттерін жоғарылату

мақсатында нанокұймаларды пайдаланылуда. Мысалыға, никель–мыс NiCuO_x , кобальт–мыс CoCuO_x , никель-кобальт-күміс NiCoAgO_x сияқты құймалар. Алайда, соңғы уақыттарда бір ғана никель Ni бар композиттер жиі кездеседі, бірақ, мұндай композиттер көміртектенуге жиі ұшырайды, сол себепті бұл мәселемен күресу үшін никель (Ni) мөлшерін азайтуға және қатты оксидті отын ұяшығындағы тұрақтылығын жақсарту мақсатында, биметалды никель-мыс Ni-Cu, кобальт-мыс CoCu синтездеу үлкен сұранысқа ие. Себебі, мыс Cu бар анодтардың жарамдылығы жоғары электронды өткізгіштікке және диссоциациялануы үшін төменгі каталитикалық белсенділікке негізделген.

Бұл жұмыста, алғаш рет металдардың нанобөлшектері және олардың NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x құймалары сольвотермальды әдіспен жоғары критикалық ортада изопропанол спиртінің қатысында синтезделіп алынды. Ал нанокұймалардың физика-химиялық қасиеттері рентгонофазалық РФА және электронды микроскоп арқылы зерттелді.

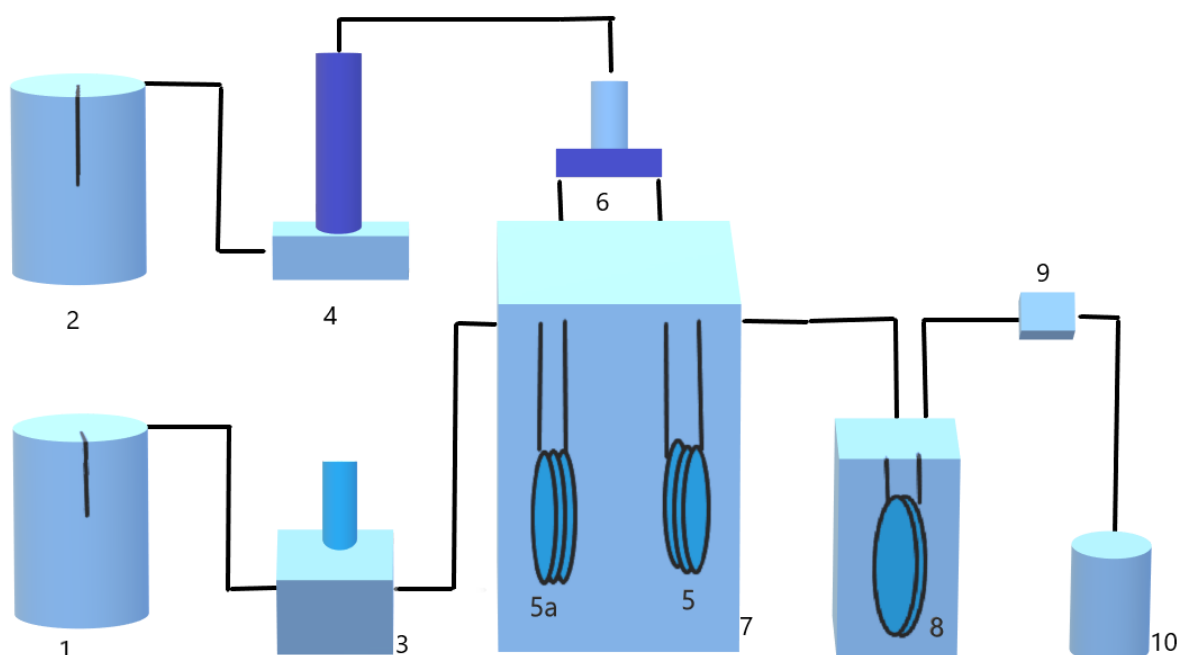
Эксперименттік бөлім

Нанокұймалар сольвотермальды әдіспен жоғары критикалық изопропанол спиртінің қатысында ағынды қондырғыда синтезделінді. Қондырғының сызбасы 1-суретте келтірілген. Бастапқы кристалды тұздарды изопропанол спирттерінде ерітіп, алынған ерітінділер бір табақшада араластырылды, бастапқы тұздардың мәліметтері 1-кестеде көрсетілген.

Алынған қоспалар шприц сорғымен 5 мл/мин жылдамдықпен араластырғышқа енгізілді. Алдын-ала ысытылған спиртті үздіксіз режимде 9 мл/мин аралығында плунжерлі насоспен араластырғышқа жіберілді. Синтез 400°C температурада, 120-140 атм қысымда жүргізілді. Реактордан шыққан өнімді жылуалмастырғышта суытылып, жинақтағышта жиналды. Алынған қоймалжың ерітіндіні тұндырып алу үшін декантациялау әдісі қолданылды. Енді осы бастапқы нанокұймаларды 500°C температурада 4 сағат аралығында күйдірілді.

1 кесте – Алынған наноқұймаларының бастапқы тұздарының мәліметтері

Наноқұйма	Бастапқы тұздар	Бастапқы тұздардың Мг г/моль	Арақатынасы	Еріткіш	Ерітіндінің жалпы көлемі, мл
NiCuO _x	Ni(NO ₃) ₂ Cu(NO ₃) ₂	291,670 241,608	1,0:1,0	CH ₃ CH(OH)CH ₃	240
CoCuO _x	Co(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂	197,562 241,608	1,0:1,0	CH ₃ CH(OH)CH ₃	240
NiCoAgO _x	Ni(NO ₃) ₂ Co(NO ₃) ₃ AgNO ₃	291,670 197,562 169,873	1,0:1,0	CH ₃ CH(OH)CH ₃	240



1 сурет – Жоғары критикалық синтездеудің зертханалық қондырғысы. 1 – спирт жинақтағышы, 2 – металл тұздары ерітінділері жинақтағышы, 3 – поршеньді насос, 4 – шприцті насос, 5 – реактор, 5а – спирттің ағынды қыздырғышы, 6 – араластырғыш, 7 – пен, 8 – жылу алмастырғыш, 9 – кері қысым клапаны, 10 – алынған нанокомпозитті жинақтағыш контейнер

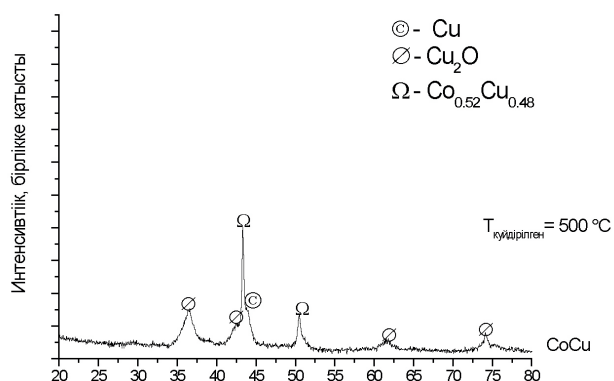
Алынған наноқұймалардың морфологиясы мен бөлшектердің ауқымы JSM-6460 LV (JEOL, Жапон) электронды микроскоп әдісімен, ал құймалардың фазалық құрамы CuKα сәулесі бар BrukerAdvance D8 дифрактометрде зерттелді. ПЭМ әдісімен жекелеген кристалдардағы электрондардың дифракциясын және дисперстелген бөлшектердің шоғырлануын көруге болады. Ал, рентгенофазалық РФА әдісі барлық фазалардың жалпы дифрактограммасын жазып көрсетеді.

Нәтижелер және талқылау

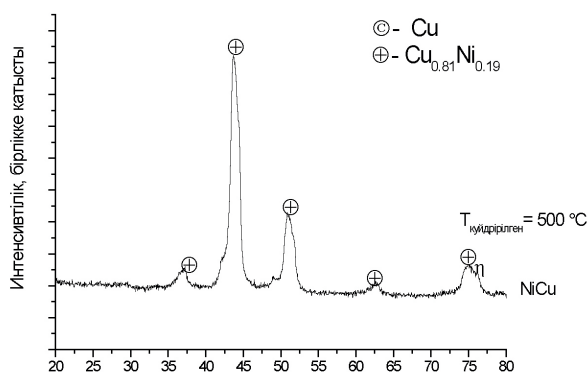
Жасалған жұмыстар барысында никель-мыс және кобальт-мыс, никель-кобальт-күміс құймалары ағынды реакторда металл нитраттары мен жоғары критикалық изопропанолдың өзара әрекеттесуі барысында жүргізілді. 500°C температурада күйдіріліп алынған құймалардың дифрактограммалары 2,3-суретте келтірілген.

Кобальт-мыс құймасының CoCu үлгісі, РФА мәліметтері бойынша, кобальт пен мыс

оксиді (I) бар $\text{Co}_{0,52}\text{Cu}_{0,48}$, ал никель-мыс үлгісі $\text{Ni}_{0,81}\text{Cu}_{0,19}$, никель және мыс оксиді (I) құрамды болғандығы анықталды.

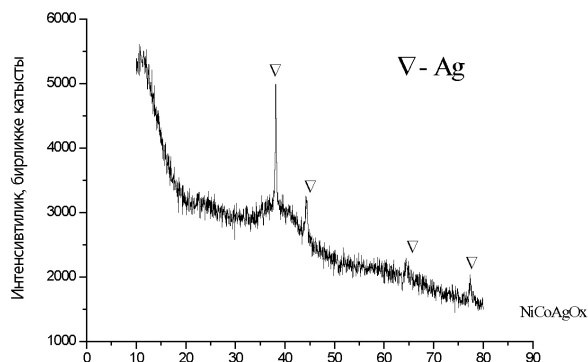


2 сурет – CoCu үлгісінің дифтограммасы



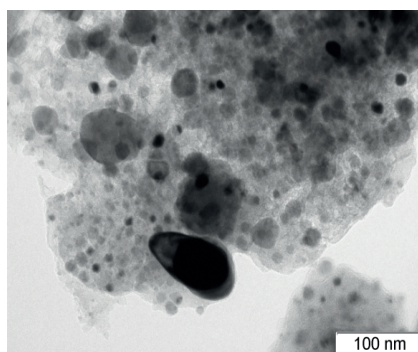
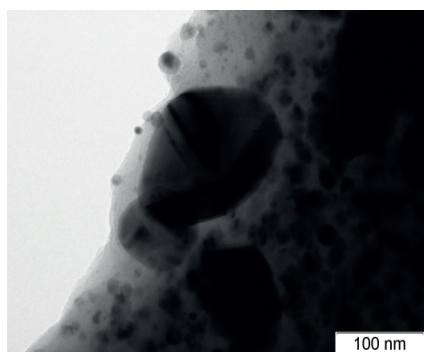
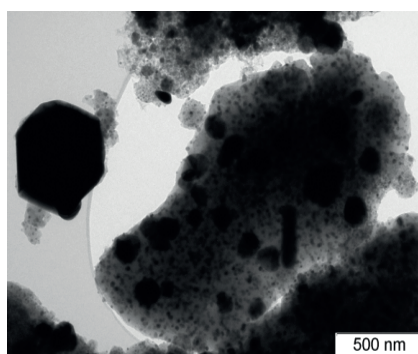
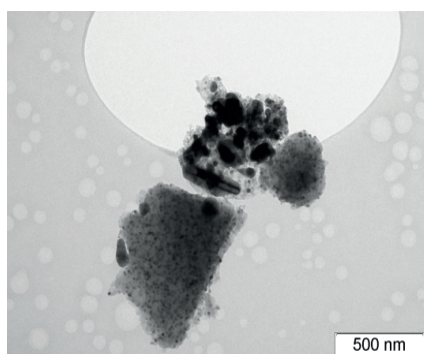
3 сурет – NiCu құйма үлгісінің дифтограммасы

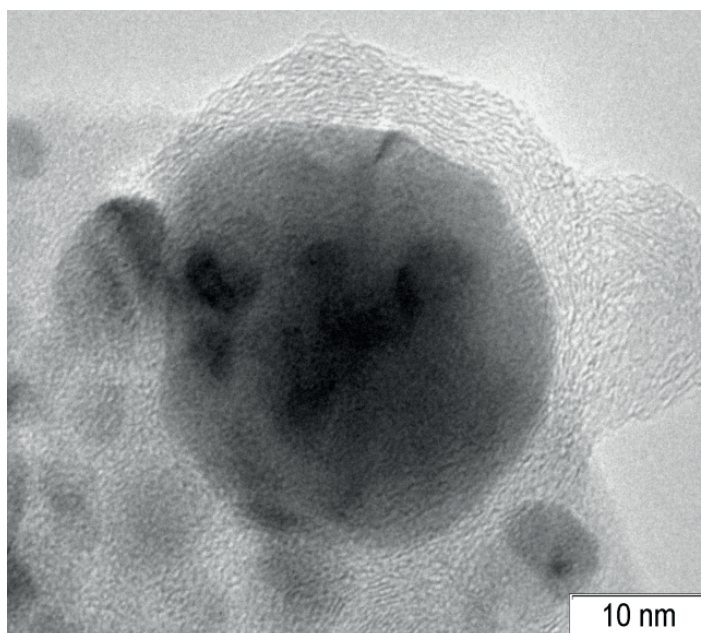
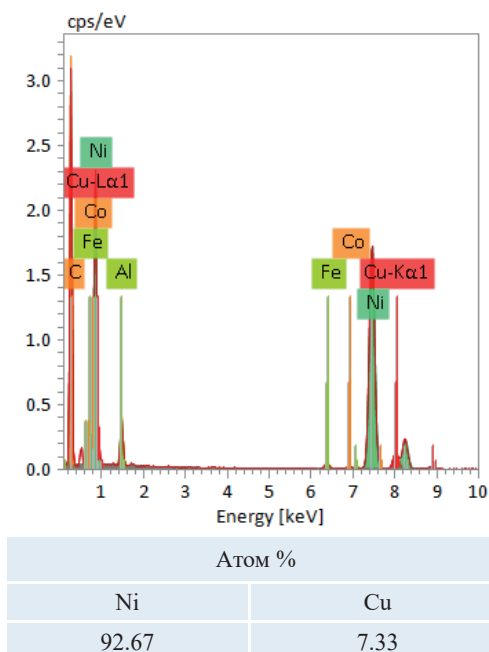
Никель-кобальт құймасынан нығыздалған жақсы нанобөлшек алу мақсатында, осы құймаға күміс нитраты AgNO_3 қосылды. NiCoAg құймасының бастапқы өнімнің құрамындағы күмісті Ag рентгенофазалық РФА зерттеулері арқылы көруге болады (сурет-4).



4 сурет – NiCoAg бастапқы үлгісінің дифтограммасы

Тәжірибе кезінде синтезделіп алынған NiCu құймасының үлгісі электронды микроскоп арқылы зерттелді. 5-а, б суреттерінде NiCu құймасының 10 нм аралығындағы бөлшектердің шоғырлануы байқалады. Сонымен бірге, NiCu құймасының қанша пайыздық мөлшерде екенін көре аламыз.

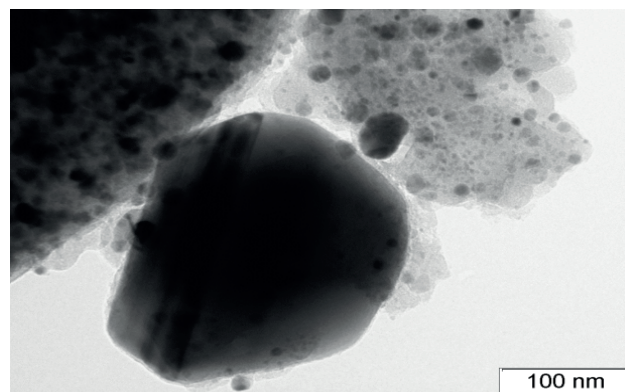
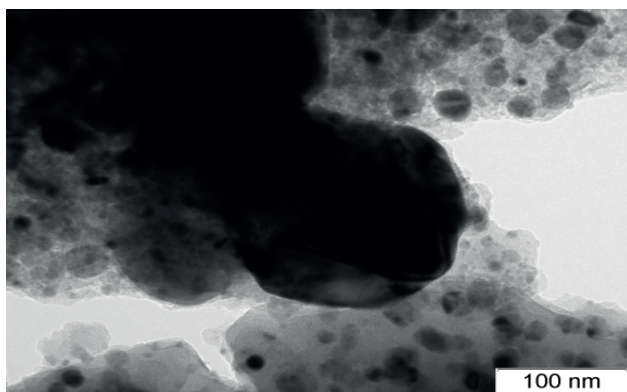
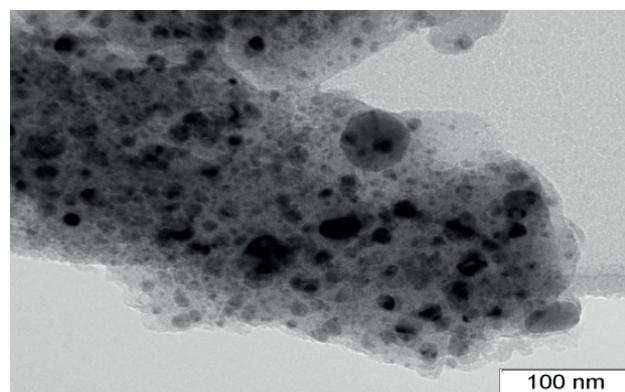
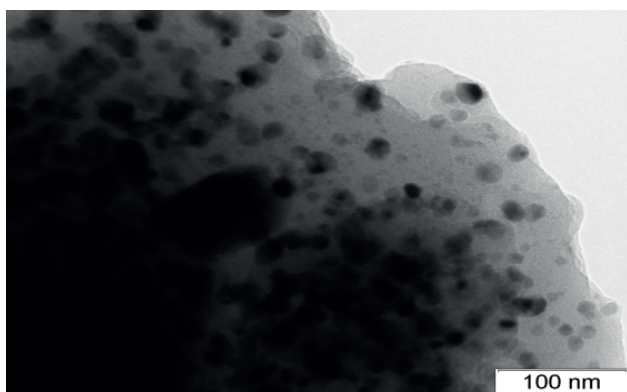




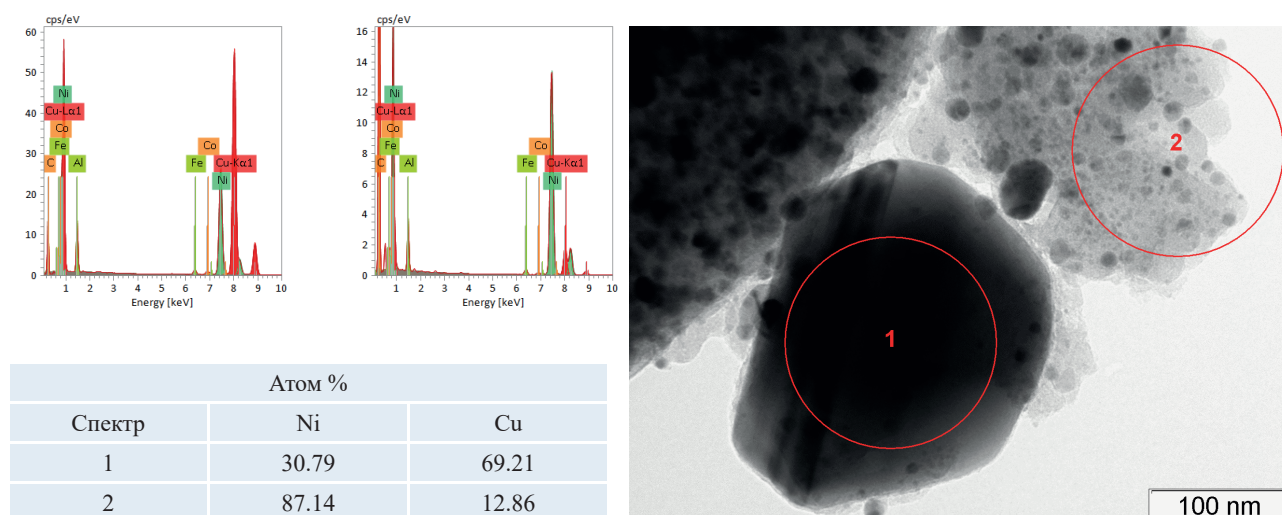
5-а, б сурет – NiCu құймасының 10 нм аралығындағы электрондық микроскоп нәтижесі

6-а, б суреттерде NiCu құймасының 500°C күйдірілген үлгісінің 100 нм-де спектрлердің пайыздық мөлшерлері анықталды. Никель Ni бірінші спектрде 30,79, ал екінші

спектрде 87,14. Керісінше, мыс Cu 1 спектрде 69,21, ал екінші спектрде 12,86 атомдық пайызды көрсетті.



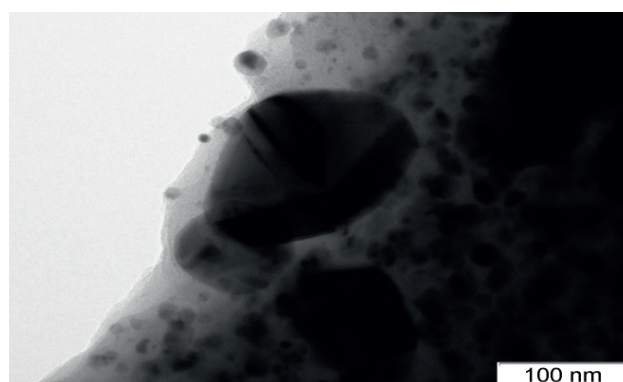
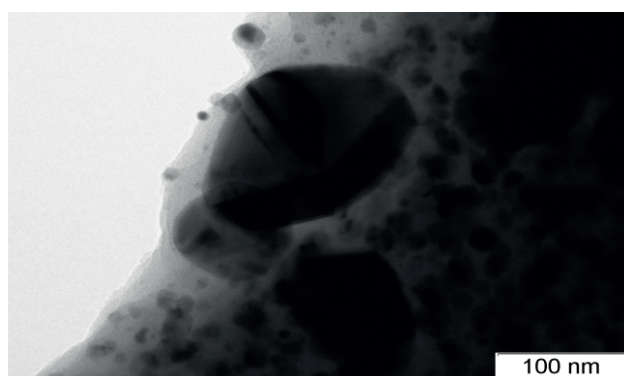
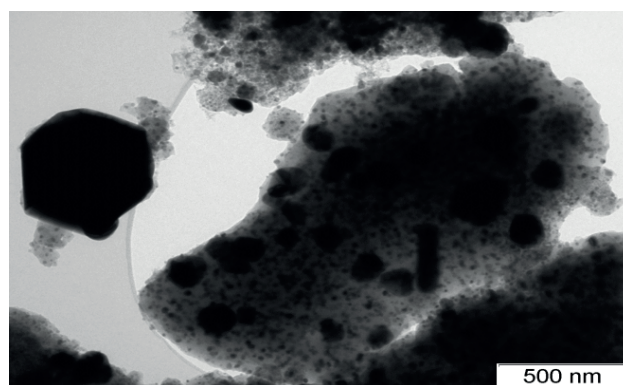
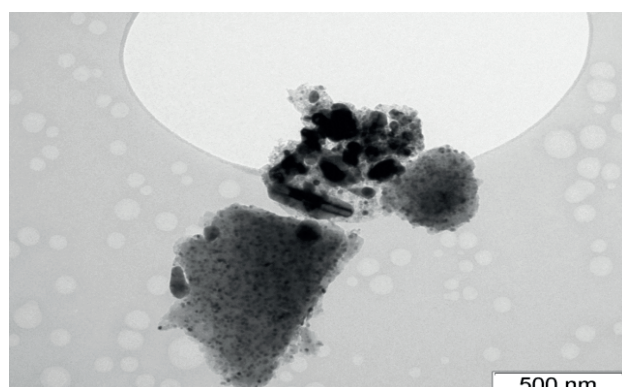
a



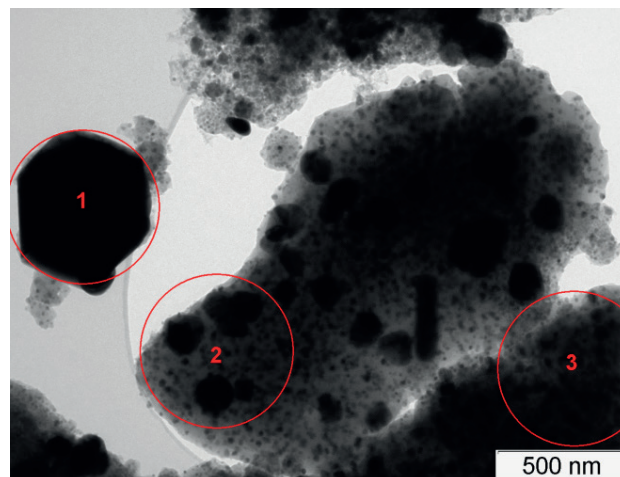
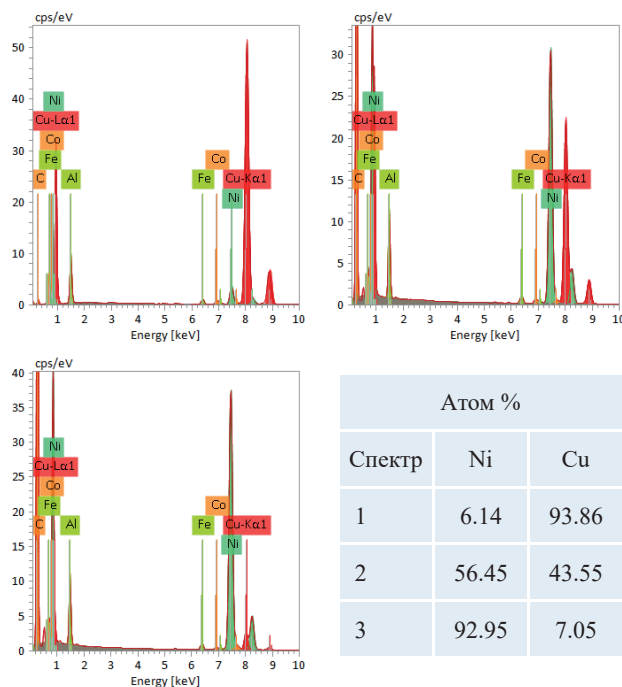
6-а, б сурет – NiCu құймасының 100 нм аралығындағы электрондық микроскоп нәтижесі

7-суреттерде NiCu құймасының 500 нм аралығындағы 3 спектрінің нәтижесі бейнеленген. Бұл жерде, NiCu құймасы бөлшектерінің қомақты шоғырлануын байқауға болады.

Электронды микроскоп арқылы зерттелген нәтижелерге қарап, никель мен мыстың пайыздық мөлшері олардың зерттеу спектрлеріне байланысты әркелкі екендігін көру мүмкіндігі туады.



a



7 сурет – NiCu құймасының 500 нм аралығындағы электрондық микроскоп нәтижесі

Қорытынды

Қорыта келе, бұл жұмыста алғаш рет металдардың нанобөлшектері және олардың NiCuO_x , CoCuO_x , NiCoAgO_x құймалары жоғары критикалық ортада изопропанол спиртінің қатысында синтезделініп алынды. Құймалардың морфологиясы мен бөлшектердің мөлшері JSM-6460 LV (JEOL, Жапон) электронды микроскоп әдісімен, ал құймалардың фазалық құрамы $\text{CuK}\alpha$ сәулесі бар BrukerAdvance D8 дифрактометрде зерттел-

ді. Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, жоғары критикалық спирттерді пайдалану, металдар мен құймаларды бір сатыда алуға мүмкіндік береді. ПЭМ мәліметтері бойынша, күйдірілгеннен кейін алынған ұнтақтар шамамен 25-45 нм болатын сфералық нанобөлшектер болып саналады. Алынған биметалдық ұнтақтар протон өткізетін мембраналар құру кезінде композиттер дайындауға және кеуекті субстратқа тұндыру үшін перспективті материалдар болып табылатындығы анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Malavasi L, Fisher CAJ, Islam MS. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. Chem Soc Rev 2010;39:4370–4387.
2. Phair JW, Badwal SPS. Review of proton conductors for hydrogen separation. Ionics 2006;12:103–115
3. Bonanos N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. Solid State Ionics 1992;53–56:967–974.
4. Norby T. Proton conductivity in perovskite oxides. In: Ishihara T, editor. Perovskite oxide for solid oxide fuel cells. Springer; 2009. p. 217–241.
5. Bonanos N, Knight KS, Ellis B. Perovskite solid electrolytes: structure, transport properties and fuel cell applications. Solid State Ionics 1995;79:161–170.
6. Iwahara H, Uchida H, Ono K, Ogaki K. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO_3 . J Electrochem Soc 1988;135:529–33.
7. Ryu KH, Haile SM. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 – BaZrO_3 solid solutions. Solid State Ionics 1999;125:355–67.

8. J. Hou, Q. Chen, C. Gao, R. Dai, J. Zhang, Z. Wang, et al., Raman and luminescence studies on phase transition of EuNbO_4 under high pressure // *Rare Earths* 32 (2014) P.787–791, [http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60141-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60141-1).
9. L. Bi, E. Fabbri, E. Traversa, Solid oxide fuel cells with proton-conducting $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ electrolyte // *Electrochim. Acta* 260 (2018). P.748–754.
10. R. Haugrud, T. Norby, Proton conduction in rare earth ortho-niobates and ortho-tantalates//*Nat. Mater.* 5, (2006). P.193–196
11. Magraso A, Fontaine ML, Larring Y, Bredesen R, Syvertsen GE, LeinHL, et al. Development of proton conducting SOFCs based on LaNbO_4 electrolyte – status in Norway// *Fuel Cells* 11 (2011). pp.17–25.
12. Hang-Won Lee, Jeong-Hyun Park, Sahn Nahm, Dong-Wan Kim, Jae-Gwan Park. Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO_4 microwave dielectric ceramics. *Materials Research Bulletin* 45 (2010) pp. 21–24.
13. Harald Fjeld, Despoina Maria Kepaptsoglou, Reidar Haugrud, Truls Norby Harald Fjeld, Despoina Maria Kepaptsoglou, Reidar Haugrud, Truls Norby. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO_4 . *Solid State Ionics* 181 (2010) pp. 104–109.
14. Yong Cao, Bo Chi, Jian Pu, Li Jian. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO_4 . *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) pp. 1981–1988.
15. Mingming Li, Runping Wu, Lin Zhu, Jigui Cheng, Tao Hong, Chenxi Xu. Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell. *Ceramics International* 145 (2019) pp. 573–578.
16. L. Hakimova, A. Kasyanova, A. Farlenkov, J. Lyagaeva, D. Medvedev, A. Demin, P. Tsiakaras. Effect of isovalent substitution of La^{3+} in Ca-doped LaNbO_4 on the thermal and electrical properties. *Ceramics International* 45 (2019) pp. 209 – 215.
17. Andrea Cavallaro, Cecilia Solís, Pablo R. Garcia, Belen Ballesteros, Jose M. Serra, Jose L. Santiso. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO_4 material and a study of their charge transport properties. *Solid State Ionics* 216 (2012) pp. 25–30.
18. V.A. Sadykov, Yu.N. Bepalko, A.V. Krasnov, P.I. Skriabin, A.I. Lukashevich, Yu.E. Fedorova, E.M. Sadovskaya, N.F. Ereemeev, T.A. Krieger, A.V. Ishchenko, V.D. Belyaev, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, I.N. Skovorodin. Novel proton-conducting nanocomposites for hydrogen separation membranes. *Solid State Ionics* 322 (2018) pp. 69–78.
19. Kacper Dzierzgowski, Sebastian Wachowski, Weronika Gojtowska, Iga Lewandowska, Piotr Jasiński, Maria Gazda, Aleksandra Mielewczyk-Gryń. Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties. *Ceramics International* 144 (2018) pp. 8210–8215.
20. João P.C. do Nascimento, Felipe F. do Carmo, Marcello X. Façanha, José E.V. de Moraes, Antonio J.M. Sales, Humberto D. de Andrade, Idalmir S. Queiroz Júnior, Antonio S.B. Sombra. Visible and near- infrared luminescent properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors. *Optical Materials* 97 (2019) pp. 109 -119.

УДК 66.095.26-922
МРНТИ 31.25.19.

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРАМИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОНИТРИЛА, В ПРИСУТСТВИИ ГОССИПОЛОВОЙ СМОЛЫ

АРТЫКОВА Ж.¹, БЕЙСЕНБАЕВ О.¹, КАДЫРОВ А.²

Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова
Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека

Аннотация: В данное время РК занимает ведущее место в добыче нефти и газа, правительством РК принимаются меры по насыщению внутреннего рынка нефтепродуктами и развитием нефтехимии и химии. При этом, большое значение приобретает покрытие дефицита водорастворимых полиэлектролитов, применяемых при бурении нефти, газа и твердых полезных ископаемых. Данный дефицит покрывается за счет импортных водорастворимых полимеров, приобретаемых за валюту из других государств. Но эти водорастворимые полимеры не удовлетворяют потребности различных отраслей по доступности и эффективности действия. В связи с этим, появляется необходимость исследования разработки способа получения новых полиэлектролитов с учетом влияния их состава на конформационные характеристики ответственных за стабилизирующие действия промышленных буровых растворов. С практической точки зрения, одной из перспективных направлений является разработка технологии получения водорастворимых полиэлектролитов в нефтегазовой отрасли.

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, полиэлектролиты, буровые растворы, водоотдача, суточный отстой, стабильность

БУТИЛМЕТАКРИЛАТ ПЕН АКРИЛОНИТРИЛДІҢ ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН СОПОЛИМЕРЛЕРІ БАР БЕНТОНИТТИ САЗДЫҢ РЕОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ГОССИПОЛ ШАЙЫРДЫҢ ҚАТЫСУЫМЕН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Қазіргі уақытта ҚР Мұнай және газ өндіруде жетекші орынға ие, ҚР Үкіметі ішкі нарықты мұнай өнімдерімен және мұнай-химия мен химияны дамыту бойынша шаралар қабылдауда. Бұл ретте мұнай-газ және қатты пайдалы қазбаларды бұрғылау кезінде қолданылатын суда еритін полиэлектролиттердің тапшылығын жабу үлкен маңызды орын алады. Бұл тапшылық басқа мемлекеттерден валютаға сатып алынатын суда еритін полимерлер есебінен жабылады. Бірақ бұл суда еритін полимерлер әртүрлі салалардың қолжетімділігі мен тиімділігі бойынша қажеттіліктерін қанағаттандырмайды. Осыған байланысты, өнеркәсіптік бұрғылау ерітінділерінің тұрақтандыратын іс-әрекеттеріне жауапты конформациялық сипаттамаларға олардың құрамының әсерін ескере отырып, жаңа полиэлектролиттерді алу тәсілін зерттеу маңыздылығына назар аударылды. Тәжірибелік тұрғыдан алғанда, перспективалық бағыттардың бірі мұнай-газ саласында суда еритін полиэлектролиттерді алу технологиясын әзірлеу болып табылады.

Түйінді сөздер: суда еритін полимерлер, полиэлектролиттер, бұрғылау ерітінділері, су беру, тәуліктік тұндыру, тұрақтылық

STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BENTONITE CLAYS STABILIZED WITH COPOLYMERS OF BUTYLMETHACRYLATE AND ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF GOSSYPOL RESIN

Abstract: At present, Kazakhstan occupies a leading position in oil and gas production; the Government of the Republic of Kazakhstan is taking measures to saturate the domestic market with oil products and the development of petrochemicals and chemistry. At the same time, covering the deficit of water-soluble polyelectrolytes used in drilling oil, gas and solid minerals is of great importance. This deficit is covered by imported water-soluble polymers purchased for foreign currency from other countries. But these water-soluble polymers do not satisfy the needs of various industries in terms of affordability and effectiveness. In this regard, there is a need to study the development of a method for producing new polyelectrolytes taking into account the influence of their composition on the conformational characteristics of the stabilizing actions of industrial drilling fluids. From a practical point of view, one of the promising areas is the development of technology for producing water-soluble polyelectrolytes in the oil and gas industry.

Key words: water soluble polymers, polyelectrolytes, drilling fluids, water loss, daily sediment, stability

Важнейшие технологические функции буровых растворов, обеспечивающие высокоскоростную проходку скважин, определяются их реологическими свойствами – консистенцией, подвижностью, структурно-механическими показателями.

Реологической характеристикой системы является совокупность свойств, обуславливающих способность ее к течению, к изменению формы. В широком плане реология является наукой о деформациях и течении.

Регулирование реологических свойств буровых растворов, которые непрерывно меняются в процессе бурения скважин является одной из наиболее важных задач коллоидно-химической науки. Реологические параметры промывочных жидкостей характеризуют физико-химические процессы, происходящие в нем [1].

Исходя из этого, разработаны способы получения водорастворимых полиэлектролитов методом сополимеризации бутилметакрилата и нитрилакриловой кислоты (САНБМА) или акриламида (СААБМА), и дальнейшим гидролизом в среде растворитель-осадитель, в присутствии гидроксида калия (КОН). При этом от полимера предварительно отделяют воду на центрифуге, или методом фильтрования, после чего высушивают в вакуум – сушильном шкафу при температуре 333-343К до влажности 2-3%.

Высушенный полимеризованный продукт постепенно добавляется к смеси растворителя-осадителя при перемешивании до тех пор, пока твердые полимерные частицы не распределялись равномерно по всему объему реакционного водного раствора гидроксида калия и нагревали до 323-328К, по ходу процесса гидролиза полиакрилонитрила с помощью гидроксида калия происходит бурное выделение аммиака. Через 1,0 час. диспергированные частицы полимера от желтого цвета переходят в красно-оранжевый и, наконец, красно-бурый, свидетельствующий о гидратации, циклизации нитрильных групп, а также разрушения нефтеридных циклических групп с переходом в амидную группу. Полученный таким образом САНБМА и СААБМА вводили в глинистую суспензию и изучали технологические, деформационные свойства стабилизированных глинистых суспензий, а также реологические свойства стабилизированного бурового раствора. Изучение влияния концентрации водорастворимых полиэлектролитов серии «САНБМА» и «СААБМА» на процесс структурообразования и агрегативной устойчивости водных дисперсий монтмориллонитовых (Дарбазинский) показывает, что (таблица 1) при введении малых добавок серии «САНБМА» и «СААБМА» в глинистую суспензию имеет место флокуляция системы, выражающаяся в увеличении всех

Таблица 1 – Изменение фильтрационных свойств 33%-ной суспензии гидрослюдисто-каолиновой глины в зависимости от полиэлектролитов серии САНБМА и СААБМА

Концентрация ПЭ, %	Условная вязкость, (T_{100}^{200}), с	Удельный вес, $\text{кг/м}^3 \times 10^{-3}$	Суточный отстой, %	Водоотдача, $\text{м}^3 \times 10^{-3}$	Статическое напряжение сдвига, $\text{кг} \times 10^{-6} / \text{м}^3 \times 10^{-3}$ через		Толщина корки, мм	pH
					1 мин	10 мин		
-	4,5	1,27	4,0	33	37,4	39,2	4,0	6,8
Полиэлектролит САНБМА								
0,05	8,0	1,27	13,5	40	63,0	61,1	5,5	7,7
0,10	12,5	1,27	11,5	44	42,0	45,3	5,0	8,3
0,25	14,0	1,26	5,0	18	40,1	41,3	5,5	8,9
0,50	16,0	1,26	1,0	5	38,6	42,7	1,0	9,0
0,75	22,2	1,25	0,0	4	55,9	57,6	1,0	9,7
1,00	27,8	1,24	0,0	3	60,8	61,2	0,5	10,0
Полиэлектролит СААБМА								
0,05	7,5	1,27	12,0	40	53,4	54,2	6,0	7,6
0,10	11,0	1,27	11,0	40	40,3	42,0	5,0	8,0
0,25	13,5	1,27	6,0	17,0	41,8	43,4	2,0	8,6
0,50	14,5	1,26	1,0	5,0	44,6	47,4	1,0	8,8
0,75	22,5	1,25	0,0	4,0	50,5	51,4	1,0	9,0
1,00	28,0	1,24	0,0	3,0	74,8	77,3	0,5	9,2

технологических показателей, что является результатом компактной коагуляции глинистых частиц большей частью своей поверхности, лиофобизируемых при адсорбции данного количества полиэлектролита.

Стабилизация глинистых суспензий наступает как и для других ВРП [2] при определенной концентрации серии «САНБМА» и «СААБМА» в системе. При этом стабилизирующая концентрация их в суспензиях дарбазинской глины ниже, чем в суспензиях нефтебадской гидрослюдисто-каолининовой глины. Это связано с различием кристаллохимической структуры, степени дисперсности, гидрофильности частиц глинистых минералов. Дальнейшее увеличение концентрации ВРП в системе глина-вода ведет к снижению этих показателей до минимума, но при этом увеличивается условная вязкость за счет избытка вязкого полиэлектролита, которая оказывает пластифицирующее действие, понижающее прочность суспензий глины на сдвиг (СНС , $10^{-4} \text{кг}/10^{-2} \text{м}^3$), т.е. имеет место некоторое разжижение системы и потеря тиксотропных свойств глинистых суспензий.

Повышенное значение условной вязкости суспензии глины при содержании полиэлектролитов 0,75-1% обусловлено присутствием его в избытке и образованием совмещенной структуры из глинистых частиц и надмолекулярных образований полиэлектролита. Избыток полиэлектролита оказывает и некоторое структурообразующее действие, что приводит к увеличению значения СНС. Оптимальной добавкой, вызывающей стабилизацию суспензий гидрослюдисто-каолининовой глины, можно считать 0,5% полиэлектролитов серии «ПСБР» в системе.

При увеличении концентрации полиэлектролитов в системе на поверхности глинистых частиц образуется адсорбционно-сольватный слой, обладающий лиофилизующими свойствами, блокирующий поверхность глинистых частиц от компактной коагуляции [3-6] и способствующий пространственному коагуляционному структурообразованию.

Таким образом, комплексными исследованиями технологических, деформационных свойств стабилизированных глинистых суспензий показана возможность направленного

регулирования процессами коагуляционно-го структурообразования и повышения агрегативной устойчивости дисперсий глинистых минералов в присутствии водорастворимых полиэлектролитов САНБМА и СААБМА.

Также изучены реологические характеристики для оценки эффективности синтеза структурированных акриловых полиэлектролитов [7].

В сочетании с другими параметрами бурового раствора – водоотдача (фильтрация), суточный отстой (СО), стабильность (СТ) – реологические показатели указывают в каком направлении необходимо производить регулирование свойств глинистых суспензий.

На основании чего для полной характеристики глинистых буровых растворов, помимо технологических, были изучены реологические свойства глинистой суспензии, приготовленной из бентонита (месторождение Келес, Республика Казахстан). Глинистую суспензию стабилизировали акриловыми полиэлектролитами (САНБМА и СААБМА) и крахмальным реагентом с концентрацией от 0,01 до 1%.

Реологические параметры бурового раствора: предельное статическое напряжение сдвига (СНС), динамический предел текучести, наименьшую пластическую вязкость – $\eta_{пл}$, эффективную вязкость – $\eta_{эф}$ определяли на ротационном вискозиметре – ВСН-3.

Как известно – течение Ньютоновских жидкостей выражается следующим уравнением:

$$\tau = \eta dv/dn$$

где τ – касательное напряжение, н/м; η – динамическая вязкость (действительная и эффективная) сПз; v – скорость потока, см/с; n – нормаль к скорости потока, см; dv/dn – градиент скорости - 600^{-1} с.

Большинство структурированных растворов относится к пластичным жидкостям (тело Бингама) или к вязкопластичным жидкостям (тело Шведова), поэтому они не подчиняются закономерностям для Ньютоновских жидкостей [8].

Течение структурированных растворов может быть выражено уравнением Бингама-Шведова:

$$\tau = \tau_0 + \eta_{пл} dv/dn$$

где τ – касательное напряжение, н/м²; τ_0 – предельное динамическое напряжение сдвига, н/м²; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость, сПз.

Предельное статическое напряжение сдвига (СНС) характеризует прочность тиксотропной структуры, возникающей в покоем растворе, а также определяет интенсивность упрочнения во времени н/м² и определяется по формуле:

$$R_T = \theta_{10} - \theta_1/t_{10} \cdot t_1$$

где θ_1 и θ_{10} – показатели СНС соответственно за 1 и 10 мин; t_1 и t_{10} – время замера СНС.

СНС во всех случаях рассчитывается по формуле:

$$\theta_{1,10} = A \cdot U_{1,10}$$

где $\theta_{1,10}$ – предельное статическое напряжение сдвига через 1 и 10 мин, мг/см²; A – константа нити СНС-2 или пружины динамометра ВСН-3 (указывает с в паспорте); $U_{1,10}$ – углы закручивания нити, измеренные после 1 и 10 мин. покоя (угловые градусы).

Плотность измеряли с помощью пикнометра. Пикнометр представляет собой полый металлический или стеклянный узкогорлый цилиндр. Плотность γ_k определяется по формуле:

$$\gamma_k = \frac{P_{пр} - P_k}{V_n}; V_n = \frac{P_{пр} - P_n}{\gamma_n}$$

где γ_k – кажущаяся плотность раствора, г/см³; $P_{пр}$ – масса пикнометра с раствором, г; P_n – масса пустого пикнометра, г; V_n – объем пикнометра, см³.

В ходе изучения реологических свойств глинистой суспензии (приготовленной из Келесского бентонита) стабилизированным акриловым полиэлектролитом САНБМА и

СААБМА (калиевая форма), крахмала получены следующие результаты.

Малоглинистая суспензия характеризуется низким значением СНС, 9-12 мг/см² через 1 и 10 мин; $\eta_{пл. \text{вяз.}}$ – 1,125 сПз; $\eta_{эф}$ – 1,02 сПз; Предельное динамическое напряжение сдвига – 8,24 мг/см².

Добавка в глинистую суспензию САНБМА, крахмала и СААБМА по отдельности приводит к увеличению СНС до 20 мг/см² через 1 и 10 мин. (1%). При малых концентрациях полимеров пластическая вязкость (рис. 1) суспензии снижается и, начиная от концентрации 0,1%, постепенно увеличивается и при концентрации 1% достигает максимума.

$\eta_{эф}$ – эффективная вязкость (рис. 2) равномерно увеличивается. При малых концентрациях динамическое и статическое напряжение сдвига (рис. 3) глинистой суспензии повышается, а с ростом концентрации полимеров оно резко понижается и, начиная с концентрации 0,1%, опять увеличивается [9].

Полученный характер $\eta_{пл}$, $\eta_{эф}$, τ_0 , θ связан с образованием ассоциатов макромолекул на разных уровнях, их адсорбцией и формированием адсорбционных защитных слоев, обуславливающих образование прочной коагуляционно-тиксотропной структуры [10].

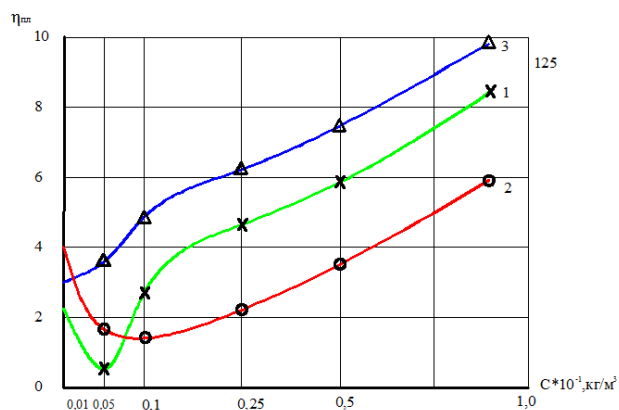


Рис. 1 – Изменение пластической вязкости глинистых суспензий от концентрации полиэлектролитов
1) глина + САНБМА; 2) глина + крахмал;
3) глина + СААБМА

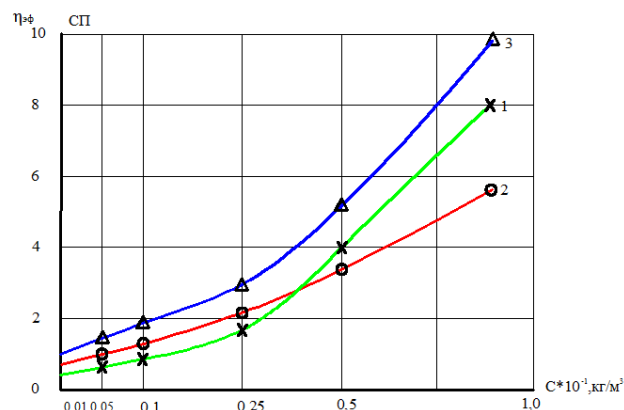


Рис. 2 – Зависимость эффективной вязкости водных растворов САНБМА, крахмала, АПАА при постоянном напряжении сдвига
1) глина + САНБМА; 2) глина + крахмал;
3) глина + СААБМА

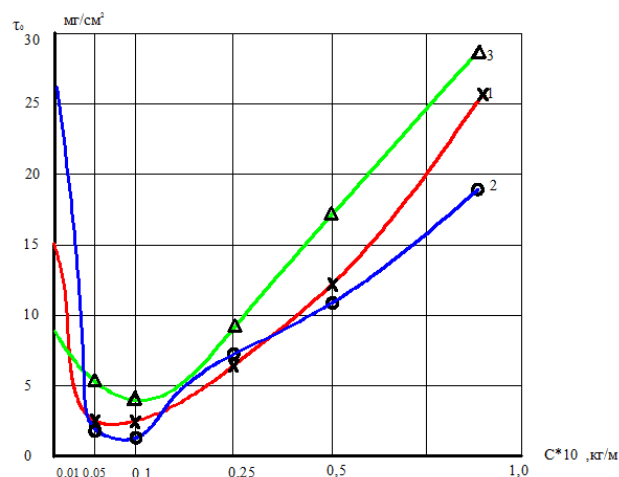


Рис. 3 – Изменение предельного динамического напряжения сдвига суспензии от концентрации полиэлектролитов.
1) глина + САНБМА; 2) глина + крахмал;
3) глина + СААБМА

На основе проведенных исследований приходим к следующим выводам.

1. Добавка в малоглинистую суспензию САНБМА, крахмала и СААБМА по отдельности приводит к увеличению СНС до 20 мг/см² через 1 и 10 мин. (1%). При малых концентрациях полимеров пластическая вязкость суспензии снижается, а, начиная от концентрации 0,1%, снова увеличивается.

2. При малых концентрациях полимеров эффективная вязкость бурового раствора равномерно увеличивается, динамическое и ста-

тическое напряжение сдвига глинистой суспензии повышается.

3. На основе изучения характера изменения пластической и эффективной вязкости делается вывод, что это процесс связан с образованием ассоциатов макромолекул на раз-

ных уровнях, их адсорбцией и формированием адсорбционных защитных слоев, обуславливающих образование прочной коагуляционно-тиксотропной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кистер Э.Г. Химические обработки буровых растворов. – М.: Недра, 2002. – С.159-190.
2. Третинник В.Ю. О механизме и эффективности стабилизации глинистых дисперсий ионогенными и неионогенными поверхностно-активными веществами. – В кн.: Научные основы получения и применения промывочных жидкостей и тампонажных растворов. – Киев Наукова думка, 1974. – С.34-35.
3. Зайутдинов С.А. Получение физико-химических исследований полимеров (К-4 и К-6) и влияние на дисперсные системы // Автореф. Дисс...к.х.н. – Ташкент. – 1965. – 17 с.
4. Ребиндер П.А. Процессы структурообразования в дисперсных системах. В кн. Физико-химическая механика почв, грунтов, глин и строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1966. – С.9-25.
5. Дерягин Б.В., Яшин В.Н. Методы исследования кинетики структурообразования в концентрированных тиксотропных растворах. //Коллоид.журн., 1962. – Т.24. – № 4 – С.438-443.
6. Фукс Г.И., Глазман Ю.И. Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий. В кн.: Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 140-158.
7. Сатаев И.К., Ахмедов К.С. Водорастворимые полиэлектролиты в бурении. – Т.: ФАН, – 1982. – 168 с.
8. Рязанов Я.А. Справочник по буровым растворам. – М.: Недра, 2009. 386 с.
9. Нечаева О.А., Живаева В.В. Изучение параметров гель-раствора для бурения солесодержащих и неустойчивых горных пород//Бурение нефть. – 2009. – №10. – С.33-36.
10. Ахмедов К.С., Арипов Э.А. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: ФАН, 1969. – С.64-78.

УДК 665.6/.7:502.171
МРНТИ 87.35.91

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОТЕРИ МАССЫ ОБРАЗЦОВ ОТХОДА АВТОШИНЫ И ТЯЖЕЛОГО ОСТАТКА НЕФТИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕГРАЛЬНОГО МЕТОДА COATS-REDFERN

АУБАКИРОВ Е.А.², БУРХАНБЕКОВ К.Е.¹, ТАШМУХАМБЕТОВА Ж.Х.²,
САСЫКОВА Л.Р.², АХМЕТОВА Ф.Ж.², БИДАЙБАЙ Ж.М.²

¹Назарбаевская интеллектуальная школа физико-математического направления

²Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация: В этой статье представлены результаты расчетов кинетики потери массы образцов отхода автошины и тяжелого остатка нефти, которые были рассчитаны по результатам их термogravиметрического анализа (ТГА). Эти отходы относятся к трудно биоразлагаемым и недеструктивным отходам и представляют, с одной стороны – большую потенциальную опасность для окружающей среды, а с другой – огромные запасы вторичного сырья для переработки в альтернативные топлива и органические материалы. Совместная термокаталитическая переработка изношенных автошин с тяжелым остатком нефти в моторные топлива и ценные органические соединения является весьма перспективной. Тяжелый остаток нефти в переработке углеродсодержащих отходов используется в качестве донора водорода, сырья и связующего реагента. По результатам ТГА исследуемых образцов было определено, что резкая потеря резиновой массы начинается при температуре 340°C, тогда как резкая потеря массы мазута отмечалась при достижении температуры 265°C. Эта ранняя термическая деградация тяжелого остатка нефти по сравнению с отходом автошины делает его возможным для использования в качестве пастообразователя (для получения однородной смеси сырья) в процессах переработки углеродсодержащих отходов. По результатам расчетов энергии активации исследуемых образцов интегральным методом Coats-Redfern было определено, что в образце отхода автошины в интервале температур 400-500°C разрываются связи С-С, а в образце тяжелого остатка нефти разрываются связи С-С и С-Н. Полученные результаты подтверждают возможность использования тяжелого остатка нефти в качестве донора водорода для переработки углеродсодержащих отходов.

Ключевые слова: интегральный метод Coats-Redfern, отход автошины, тяжелый остаток нефти, энергия активации, кинетика потери массы

CALCULATION THE WEIGHT LOSS KINETICS OF WASTE TIRE AND HEAVY OIL RESIDUE SAMPLES BY TGA RESULTS USING INTEGRAL METHOD OF COATS-REDFERN

Abstract: This article presents the calculation results of the weight loss kinetics of waste tire and heavy oil residue samples, which were calculated by the results of their thermogravimetric analysis (TGA). These wastes are not biodegradable and represent, on the one hand, a great potential danger to the environment, and on the other hand, huge reserves of secondary raw materials for processing into alternative fuels and organic materials. Joint thermal catalytic processing of used tires with a heavy oil residue into motor fuels and valuable organic compounds is very promising. The heavy oil residue in the processing of carbon-containing waste is used as a hydrogen donor, raw material and a paste-forming agent of feedstock. Based on the TGA results of a tire sample, it was determined that a sharp mass loss of the rubber mass begins at a temperature

of 340°C. According to the TGA results of the testing samples, it was determined that a sharp loss of the rubber mass begins at a temperature of 340°C, while this was observed at a temperature of 265°C in the mass of heavy oil residue. This early thermal degradation of the heavy oil residue compared to the waste tire sample makes it possible to use it as a paste-forming agent in the processing of carbon-containing wastes. According to the results of calculating the activation energy of the testing samples by using an integral method of Coats-Redfern, it was determined that in the temperature range 400-500°C, C-C bonds are broken in the waste tire sample, whereas C-C and C-H bonds are broken in the heavy oil residue sample. These results prove the possibility of using a heavy oil residue as a hydrogen donor for processing carbon-containing waste.

Key words: integral method of Coats-Redfern, waste tire, heavy oil residue, activation energy, weight loss kinetics

COATS-REDFERN ИНТЕГРАЛДЫҚ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ ТОЗҒАН АВТОКӨЛІК ШИНАСЫ МЕН АУЫР МҰНАЙ ҚАЛДЫҒЫНЫҢ ТГА НӘТИЖЕЛЕРІНЕ СҮЙЕНЕ ОТЫРЫП, ОЛАРДЫҢ МАССА ЖОҒАЛТУ КИНЕТИКАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Бұл келтірілген мақалада, тозған автокөлік шинасы мен ауыр мұнай қалдығының термогравиметриялық анализдерінің (ТГА) нәтижелері бойынша, олардың масса жоғалту кинетикаларының есептеу нәтижелері көрсетілген. Қалдықтардың бұл түрі өздігінен биологиялық ыдырамайтын болып саналады. Сондықтан, бұл тектес қалдықтар әлем бойынша үлкен экологиялық қауіп-қатер туғызуда. Ал, осы мәселені басқа жағынан қарайтын болсақ, олар балама отындар мен түрлі органикалық қосылыстарды алуға болатын, яғни екіншілей өңдеуге келетін шикізаттың үлкен қоры болып табылмақ. Ауыр мұнай қалдықтарын тозған автокөлік шиналарымен бірге термokatалитикалық өңдеу жолы, қазіргі таңда ұтымды жолдардың бірі болып есептеледі. Көміртек құрамды қалдықтарды өңдеу үшін, ауыр мұнай қалдығы негізінде – сутегі доноры, шикізат және пастатүзгіш агент ретінде (шикізаттың біртекті қоспасын алу үшін) пайдаланылады. Зерттеуге алынған сынама үлгілердің ТГА нәтижелері бойынша, резина құрамды массаның 340°C температурада, ал ауыр мұнай қалдығы 265°C температурада күрт масса жоғалтатындары анықталды. Ауыр мұнай қалдығы автошина қалдығына қарағанда ерте термиялық ыдырауы, оның көміртекқұрамды қалдықтарды өңдеу процестерінде пастатүзгіш агент ретінде қолданылуына болатынын айқындайды. Coats-Redfern интегралдық әдісін қолдана отырып, зерттелетін қалдықтардың құрамындағы байланыстардың үзілуінің активтендіру энергиялары зерттелді. Сол зерттеулердің нәтижелері бойынша, 400-500°C температуралық аймақта, автошина қалдығында C-C байланыстарының, ал ауыр мұнай қалдығында C-C және C-H байланыстарының үзілетіндігі анықталды. Алынған нәтижелер, ауыр мұнай қалдығын, көміртекқұрамды қалдықтарды өңдеу процестерінде сутегі доноры ретінде пайдалануға болатындығын айқындайды.

Түйінді сөздер: Coats-Redfern интегралдық әдісі, тозған автокөлік шинасы, ауыр мұнай қалдығы, активтендіру энергиясы, масса жоғалту кинетикасы

1. Введение

Большинство углеродсодержащих бытовых отходов, в том числе и автошины, относятся к трудно биоразлагаемым и неструктивным отходам [1-3] и представляют большую потенциальную опасность для окружающей среды, так как их накопление приводит

к образованию стихийных свалок [4]. При выбрасывании изношенных автомобильных шин в окружающую среду под влиянием климатических факторов происходит их медленное разрушение в мелкие дисперсные частицы, которые при воздействии ветра, уносят

ся на большие расстояния и засоряют почвенный слой. Места утилизации использованных автомобильных шин превращаются в места обитания и скопления большого числа грызунов и других живых организмов [5, 6]. Для решения этих проблем следует разработать новые и эффективные методы утилизации отходов автошин, которые будут решать вопросы, касающиеся охраны окружающей среды и производства дополнительных видов источников энергии [7-9].

Большинство передовых стран мира интенсивно работают над совершенствованием и созданием новых технологий по переработке отходов автошин и пластмасс, а также над улучшением показателей отдельных стадий разрабатываемых процессов, что значительно повышает эффективность метода в целом. При этом большое внимание уделяется экологическим аспектам переработки, а именно – созданию безотходных и малоотходных ресурсосберегающих технологий.

Совместная термокаталитическая переработка изношенных автошин с тяжелым остатком нефти в моторные топлива и ценные органические соединения является весьма перспективной [10]. Преимущество данного метода обусловлено ростом темпов переработки нефти и накоплением тяжелых нефтяных остатков в виде мазута и гудрона, которые могут быть дополнительным сырьем для получения синтетических топливных продуктов.

Тяжелый остаток нефти в переработке углеродсодержащих отходов используется в качестве донора водорода, сырья и связующего реагента [11]. Для того, чтобы доказать возможность использования тяжелого остатка нефти в качестве донора водорода при переработке углеродсодержащих отходов, в данной статье представлены результаты расчетов кинетики потери массы образцов отхода автошины и тяжелого остатка нефти, которые были рассчитаны по результатам их ТГА.

2. Экспериментальная часть

В качестве образца отхода автошины была выбрана летняя шина марки «Bridgestone» B650AQ (Япония).

В качестве тяжелого остатка нефти была использована мазутная фракция месторождения «Кумколь» с $T_{кип} > 350^{\circ}\text{C}$ [11].

ТГА исследуемых образцов были проведены на приборе NETZSCH 449F3A-0372-M в интервале температур от 30 до 700°C . Измерения проводились в платиновом тигле объемом 70 мкл в инертной среде азота с расходом 50 мл/мин и со скоростью нагревания $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Массы измеряемых образцов варьировали в пределах 2-4 мг.

Кинетика потери массы исследуемых образцов была определена по интегральному методу Coats-Redfern, который подробно описан в работах [12-15].

Согласно теории, кинетическое уравнение разложения твердого вещества обычно записывается в виде реакции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции; t – время; α – конверсия, определяется по уравнению (2); T – температура; $f(\alpha)$ – функция конверсии.

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_k} \quad (2)$$

где m_0 – начальная масса вещества; m – фактическая масса вещества; m_k – конечная масса вещества.

В этой работе ТГА для автошины и тяжелого остатка нефти проводились при постоянной скорости нагревания $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, что способствовало изучению кинетики потери массы исследуемых веществ, потому как, согласно уравнению Аррениуса, температурная зависимость константы скорости $k(T)$ выражается:

$$k(T) = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$).

Таким образом, согласно формуле (3), при постоянной скорости нагревания переменным числом становится энергия активации, и в связи с этим можно найти энергию активации исследуемых веществ.

Функция конверсии $f(\alpha)$ для порядка реакции (n) выражается:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Затем, замещая уравнение (1) уравнениями (3) и (4), можно получить:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

При постоянной скорости нагрева $\beta = dT/dt$, уравнение (5) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Далее приближенное интегрирование уравнения (6) при $n = 1$ даст:

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = -\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) \quad (7)$$

Уравнение (7) имеет ту же форму, что и для линейной функции:

$$y = mx + c \quad (8)$$

где m – функция наклона; c – интерсепт (перехват по оси y).

Тогда, построение графика между $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ и $1/T$ даст нам прямую линию с наклоном E/R и $\ln(AR/\beta E)$ перехвата (интерсепт) по оси y . То есть тангенс угла $tg\varphi$ будет равным:

$$tg\varphi = -\frac{E}{R} \quad (9)$$

По формуле (9) можно рассчитать энергию активации E (кДж/моль):

$$E = -Rtg\varphi \quad (10)$$

где $tg\varphi = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$.

3. Результаты исследования и их обсуждение

Результаты ТГА образца автошины в интервале температур от 0 до 700°C показаны на рисунке 1. Очевидно, что образец шины начал терять массу по достижении 215°C, а при температуре 340°C отмечалась резкая потеря массы, которая продолжалась вплоть до 500°C, пока не прекратилось термическое разложение образца (рисунок 1). Свыше 500°C, потеря массы образца автошины была около 1 мас.%. В интервале температур 340-500°C, потеря массы образца автошины составляла около 60 мас.%, и это заняло 8 минут.

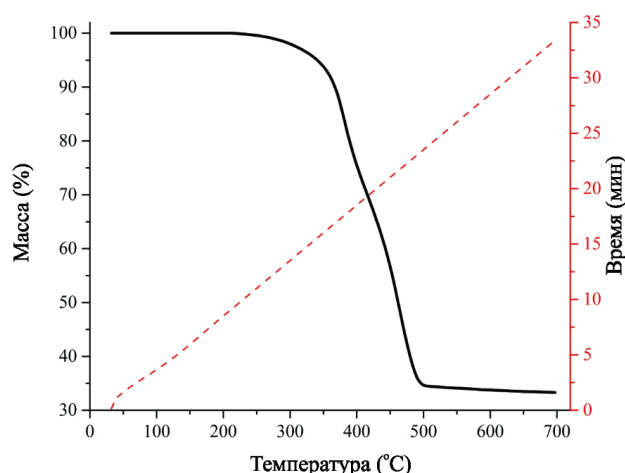


Рис. 1 – Кривая ТГА образца автошины в интервале температур от 0 до 700°C

Масса остатка образца автошины после завершения ТГА анализа была около 34 мас.%, которая образуется за счет органических составляющих каучука, технического углерода и неорганических добавок автошины. Это позволяет сделать вывод, что около 66 мас.% летучей части образца автошины можно переработать в полезные продукты.

Результаты ТГА тяжелого остатка нефти (мазут) в интервале температур от 0 до 700°C приведены на рисунке 2.

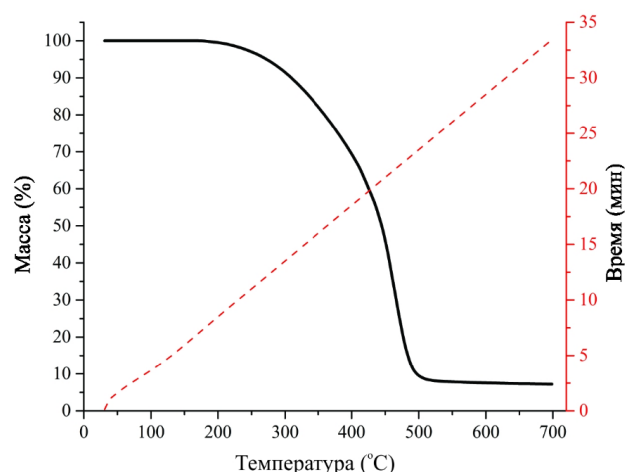


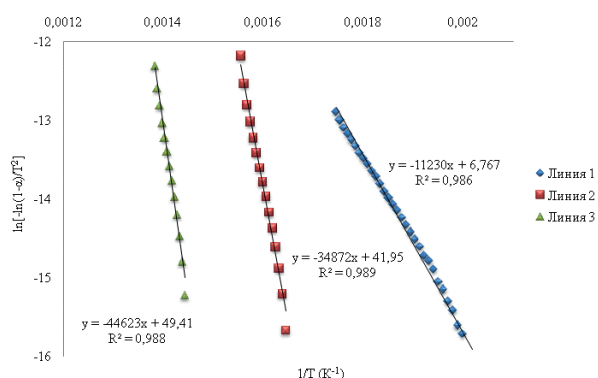
Рис. 2 – Кривая ТГА образца мазута в интервале температур от 0 до 700°C

Как видно из рисунка 2, термическая деградация мазута началась по достижении температуры 175°C, а при температуре 265°C отмечалась резкая потеря массы, которая продолжалась вплоть до 495°C. Свыше 495°C,

потеря массы тяжелого остатка нефти до окончания ТГА была около 3 мас.%. В интервале температур 265-495°C было потеряно около 85% массы тяжелого остатка нефти за 11,5 мин. Масса остатка образца мазута после завершения ТГА составляла около 7,2 мас.%.

Высокое содержание водорода в составе и ранняя термическая деградация тяжелого остатка нефти, по сравнению с отходом автошины, делает его возможным для использования в качестве пастообразователя.

Также, с помощью результатов ТГА была определена кинетика потери массы исследуемых углеродсодержащих отходов по интегральному методу Coats-Redfern. В координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ – $1/T$ были построены графики для образцов автошины и тяжелого остатка нефти. Затем из полученных графиков были найдены линии тренда с коэффициентом детерминации (R^2) не менее 0,98 (рисунки 3, 4).



Линия 1 – 222-300°C; Линия 2 – 335-370°C;
Линия 3 – 420-450°C

Рис. 3 – Анализ отхода автошины по интегральному методу Coats-Redfern

Для образца отхода автошины по его кривой ТГА (рисунок 1) были выбраны интерва-

лы температур: 222-300°C, 335-370°C и 420-450°C, для определения их энергии активации (рисунок 3).

По найденным уравнениям линейных функций, для интервала 222-300°C функция наклона (m , формула (8)) была равна -11230 (линия 1, рисунок 3), а для интервалов функций наклона 335-370°C и 420-450°C были равны -34872 и -44623 (линий 1 и 2, рисунок 3) соответственно. С помощью этих функций наклонов (тангенса угла наклонов) по формуле (10) были найдены энергии активации для выше упомянутых температурных интервалов (таблица 1).

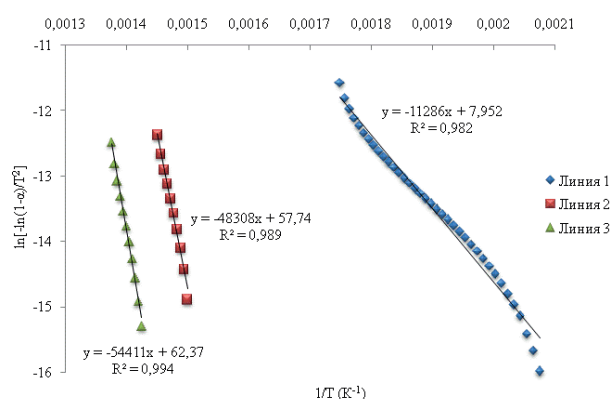
Энергия активации для линии 1 была равна 93 кДж/моль, которая характеризует энергию, необходимую для начала термического распада образца автошины. Для линий 2 и 3 энергии активации были равны 290 и 371 кДж/моль соответственно (таблица 1), и они выражают количество необходимой энергии для термического разложения натурального, стирол-бутадиенового и бутадиенового каучука [11].

По кривым ТГА тяжелого остатка нефти (рисунок 2), были выбраны интервалы температур 208-299°C, 393-416°C и 428-454°C для определения их энергии активации (рисунок 4). Как упоминалось выше, тяжелый остаток нефти является многокомпонентным веществом и поэтому необходимо изучать его энергию активации в нескольких температурных интервалах по его кривым ТГА.

Функция наклона для линии 1 была равна -11286, а для линий 2 и 3 функции наклона были равны -48308 и -54411 (рисунок 4). Далее согласно формуле (10), энергии активации для линий 1-3 были равны 94, 402 и 452 кДж/моль соответственно (таблица 1).

Таблица 1 – Значения энергии активации по интегральному методу Coats-Redfern

Вещество	Температура (°C)	Энергия активации (кДж/моль)
Автошина	222-300	93
	335-370	290
	420-450	371
Тяжелый остаток нефти	208-299	94
	393-416	402
	428-454	452



Линия 1 – 208-299°C; Линия 2 – 393-416°C;

Линия 3 – 428-454°C

Рис. 4 – Анализ тяжелого остатка нефти по интегральному методу Coats-Redfern

По результатам расчетов энергии активации исследуемых образцов по интегральному методу Coats-Redfern было определено, что основные химические превращения происходят в диапазоне 350-450 кДж/моль. Из литературных данных [16, 17] известно, что энергия разрыва химической связи С-С для разных соединений варьируется между 347-356 кДж/моль, а для связи С-Н между 372-556 кДж/моль. К тому же, энергия разрыва связи С=С для разных соединений варьируется между 611-632 кДж/моль, а для связи С≡С равна 837 кДж/моль. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что в образцах отхода автошины в интервале температур 400-500°C разрываются связи С-С, а в образце тяжелого остат-

ка нефти разрываются связи С-С и С-Н. Эти результаты подтверждают возможность использования тяжелого остатка нефти в качестве донора водорода для переработки углеродсодержащих отходов.

Заключение

По результатам ТГА исследуемых образцов было определено, что резкая потеря резиновой массы начинается при температуре 340°C, тогда как резкая потеря массы мазута отмечалась при достижении температуры 265°C. Эта ранняя термическая деградация тяжелого остатка нефти по сравнению с отходом автошины делает его возможным для использования в качестве пастообразователя в процессах переработки углеродсодержащих отходов.

По результатам расчетов энергии активации исследуемых образцов по интегральному методу Coats-Redfern было определено, что основные химические превращения происходят в диапазоне 350-450 кДж/моль. В образце отхода автошины в интервале температур 400-500°C разрываются связи С-С, а в образце тяжелого остатка нефти разрываются связи С-С и С-Н. Полученные результаты являются доказательством того, что тяжелый остаток нефти может быть использован в качестве донора водорода при гидрогенизационной термической переработке углеродсодержащих отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Derakhshan Z., G. M. M. A. e. a., 2017. A new recycling technique for the waste tires reuse. Environmental Research, vol. 158, pp. 462-469.
2. de Sousa F.D.B., Scuracchio C.H., Hu G.-H., Hoppe S., 2017. Devulcanization of waste tire rubber by microwaves. Polymer Degradation and Stability, vol. 138, pp. 169-181.
3. Miranda M., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I., 2013. Pyrolysis of rubber tyre wastes: A kinetic study. Fuel, vol. 103, pp. 542-552.
4. Seghar S., AitHocine N., Mittal V., Azem S., Al-Zohbi F., Schmaltz B., Poirot N., 2015. Devulcanization of styrene butadiene rubber by microwave energy: Effect of the presence of ionic liquid. eXPRESS Polymer Letters, vol. 9, no. 12, pp. 1076-1086.
5. Ucar S., Karagoz S., Ozkan A. R., Yanik J., 2005. Evaluation of two different scrap tires as hydrocarbon source by pyrolysis. Fuel, vol. 84, pp. 1884-1892.

6. Frigo S., Seggiani M., Puccini M., Vitolo S., 2014. Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine. *Fuel*, vol. 116, pp. 399-408.
7. Önenç S., Brebu M., Vasile C., Yanik J., 2012. Copyrolysis of scrap tires with oily wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 94, pp. 184-189.
8. Abdul-Raouf M.E., Maysour N.E., Abdul-Azim A.A., Amin M.S., 2010. Thermochemical recycling of mixture of scrap tyres and waste lubricating oil into high caloric value products. *Energy Conversion and Management*, vol. 51, pp. 1304-1310.
9. Fang Y., Zhan U.M., Wang Y., 2001. The status of recycling of waste rubber. *Materials and Design*, vol. 22, pp. 123-127.
10. Uçar S, Karagöz S, Yanik J et al, 2005. Copyrolysis of scrap tires with waste lubricant oil. *Fuel*, vol. 87, pp. 53-58.
11. Burkhanbekov, K., Aubakirov, Y., Tashmukhambetova, Z. et al., 2019. Thermal processing of waste tires with heavy oil residue in the presence of Tayzhuzgen zeolite. *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 21, pp. 633-641.
12. Li CS., Suzuki K., 2009. Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique. *J Therm Anal Calorim*, vol. 998, pp. 261-266.
13. Lopez F.A., El Hadad A.A., Alguacil F.J., Centeno T.A., Lobato B., 2013. Kinetics of the Thermal Degradation of Granulated Scrap Tyres: a Model-free Analysis. *Materials Science-Medziagotyra*, vol. 19, no. 4, pp. 403-408.
14. Ma Y., Li S.Y., 2012. The pyrolysis, extraction and kinetics of Buton oil sand bitumen. *Fuel Processing Technology*, vol. 100, pp. 11-15.
15. Uzun B.B., Yaman E., 2014. Thermogravimetric characteristics and kinetics of scrap tyre and *Juglans regia* shell co-pyrolysis. *Waste Management & Research*, vol. 32, no. 10, pp. 961-970.
16. Blanksby S.J., Ellison G.B., 2003. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, pp. 255-263.
17. Robert T.M., Robert N.B., 1983. *Organic Chemistry* (4th ed.) Boston: Allyn and Bacon.

ӘОЖ 631.4
ГТАХР 87.21.91

ТҮРКІСТАН Өңірінің топырағына мониторинг

БАЙХАМУРОВА М.О.¹, АНАРБЕКОВА Г.Д.²

¹Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ-Түрік университеті

²Қазақ Ұлттық аграрлық университеті

Аңдатпа: Қазіргі таңда жылдан-жылға техногенді жүктеменің жоғарылауына қарай топырақтың өсімдіктерді әртүрлі коректі заттармен, ауамен, сумен, жылумен, биологиялық және физикалық-химиялық ортамен қамтамасыз ететін, сонымен қатар тұрақты жоғары сапалы өнім алуға мүмкіндік туғызатын қабілеттілігі жоғалуда. Осыған орай, бұл мақалада Түркістан өңірінің сұр топырағына агрохимиялық және химиялық талдауының нәтижелері келтіріліп, оның сапасына баға берілді. Мониторинг нәтижелері бойынша Түркістан өңірінің сұр топырағының құрамындағы гумус мөлшері өте төмен, тіпті 1 %-ға да жетпейтіні анықталды. Агрохимиялық көрсеткіштер бойынша калий элементіне аса бай, ал азот өте аз. Басқа ауылдық округтар мен салыстырғанда Түркістан қаласының топырағында фосфор элементінің мөлшері де өте аз (2 мг/кг) екендігі айқындалды. Мұның себебі фосфор топырақтағы органикалық және бейорганикалық қосылыстар құрамында кездесетіндігіне орай, топырақтың тозуы кезінде жоғары мөлшерде фосфордың тапшылығы байқалады.

Түйінді сөздер: гумус, агрохимиялық көрсеткіш, ауыр металдар, сұр топырақ, құнарлылық, фосфор

МОНИТОРИНГ ПОЧВ ТУРКЕСТАНСКОГО РЕГИОНА

Аннотация: В настоящее время из-за растущей антропогенной нагрузки утрачивается способность почвы снабжать различными питательными веществами, воздухом, водой, теплом, биологическими и физико-химическими средами, а также способность производить устойчивые высококачественные продукты. В связи с этим в статье представлены результаты агрохимического и химического анализа сероземных почв Туркестанского региона и проведена оценка их качества. Результаты мониторинга показали, что содержание гумуса в сероземных почвах Туркестанского региона очень низкое, даже менее 1%. По агрохимическим показателям богат элементом калия, а азота очень мало. По сравнению с другими сельскими округами в почве города Туркестан было установлено, что содержание фосфорного элемента очень малое (2 мг/кг). В связи с тем, что фосфор присутствует в почве в составе органических и неорганических соединений, при деградации почв наблюдается недостаток фосфора.

Ключевые слова: гумус, агрохимический показатель, тяжелые металлы, сероземная почва, плодородие, фосфор

SOIL MONITORING OF THE TURKESTAN REGION

Abstract: Currently, due to the growing anthropogenic load, the ability of the soil to supply various nutrients, air, water, heat, biological and physical-chemical environments, as well as the ability to produce sustainable high-quality products, is being lost. In this regard, the article presents the results of agrochemical and chemical analysis of serozem soils of the Turkestan region and assesses their quality. The monitoring results showed that the humus content in the serozem soils of Turkestan region is very low, even less than 1%. According to agrochemical indicators, soils rich in the element of potassium, and very little nitrogen. In comparison with

other rural districts in the soil of the city of Turkestan, it was found that the content of the phosphorus element is very little (2 mg/kg). Due to the fact that phosphorus is present in the soil as part of organic and inorganic compounds, phosphorus deficiency is observed during soil degradation.

Key words: *humus, agrochemical indicator, heavy metals, serozem soil, fertility, phosphorus*

Топырақ қабаты биосфераның басқа нысандарымен салыстырғанда, өндірістік, ауылшаруашылық, үй-жай шаруашылығы қалдықтары мен әртүрлі ластағыш заттардың ағынын өзіне қабылдайтын орта болып табылатыны белгілі. Техногендік қысымның қарқынды өсуіне байланысты, топырақ жүйесі өзінің байланыстырушы және залалсыздандырушы сынды ең маңызды қасиеттерін жоғалта бастады. Байқалған құбылыстың басты себептерінің бірі – ол топырақ жүйесіндегі биологиялық өнімділікке қарағанда, ластаушы үдерістердің басым болуы. Топырақтың тозуы нәтижесінде, жыл өткен сайын дәнді дақылдардың өнімділігі әлемдік деңгейде күрт төмендеуде, осыған орай қоректік элементтердің басты көзі болып саналатын гумусты қосылыстардың қоры кемиді. Тұтас алғанда, қазіргі кезде экологиялық шараларды жүзеге асыру қарқынынан жердің тозуы мен топырақтың табиғи құнарлылығының төмендеу қарқыны жоғары болуда.

Қазақстанның топырақ жүйесінің үдемелі қарқындылықпен тозуы топырақтағы физика-химиялық, биологиялық және де өсімдіктерде жүретін физиологиялық-биохимиялық және тағы да басқа үрдістерді басқаруға мүмкіндік беретін экологиялық тұрғыдан қауіпсіз технологияларды жасау ерекше өзекті әрі қажетті мәселе екенін сипаттайды.

Агроөндірістік кешенді дамыту үшін жылдам шешуді талап ететін маңызды мәселелердің бірі топырақтың құнарлылығын байыту, демек, ауылшаруашылық дақылдарының өнімділігін арттыру болып табылады. Соңғы уақытта жоғары өнім алумен қатар, зиянды поллютанттардың рұқсат етілген нормативті шекті мәнінен аспайтын экологиялық қауіпсіз және таза өсімдік өнімдерін өндіру қажеттілігімен байланысты агроөндірісті экологияландыру мәселелеріне айрықша көңіл бөлінуде.

Топырақтың ең басты, құнды қызметі мен қасиеті – оның құнарлылығы. Сәйкесінше, антропогенді әсер ету жағдайларында топырақтың өз құнарлылығын қамтамасыз ететін физикалық, химиялық, биологиялық қасиеттерін сақтауын бақылау – топырақтың экологиялық мониторингісінің ең маңызды өзіндік ерекше міндеттерінің бірі. Сонымен қатар топырақтың қорғаушы экологиялық қызметі де дербес ерекшелікке ие. Топырақ бұл қызметті су, ауа және өсімдіктерді қорғай отырып, ластаушы заттарды сіңіре алу және ұстап қалу қабілеттілігінің арқасында іске асырады. Осыған орай, топырақтың құнарлылық және қорғаныштық қызметтерінің орындауын бақылау жұмыстары кешенді түрде болуы тиіс [1].

Топырақтың агрохимиялық қасиеттеріне оның құрамындағы қара шірік, қоректік заттардың жалпы (N , P_2O_5 , K_2O) және жылжымалы түрінің мөлшері, топырақ ерітіндісінің реакциясы (pH), сіңіру сыйымдылығы, негізбен қанығу дәрежесі, механикалық құрамы жатады. [2].

Экологиялық таза және зиянсыз ауылшаруашылық өнімдерін алу үшін, топырақ биотасының қалыптасуы мен дамуына қолайлы жағдай туғызу керек. Негізінен топырақтың құнарлылығын арттыру үшін оның физикалық-химиялық (сортаңданған топырақты шаймалау, құрғату, суару) және химиялық (гипстеу, әктеу, т.б.) қасиеттерін жақсарту қажет [3].

Зерттеу жұмысының мақсаты Түркістан өңірінің топырақ қасиеттерін зерттеу негізінде қоршаған ортаның жай-күйін бағалау.

Зерттеу нысандары мен әдістері

Зерттеу нысандары ретінде Түркістан өңіріне қарасты (Түркістан қ., Жаңа Сауран, Ескі Сауран, Шорнақ) жерлердің сұр топырағы алынды. Зерттеуге алынған топырақтар

дың құрамы «Экология» ғылыми зерттеу институтының «Экологиялық талдау және химиялық бақылау» зертханасында анықталды. Зертхана СТ РК ИСО/МЭК 17025-2007 талаптарына сәйкес Қазақстан Республикасының аккредиттеу жүйесі бойынша аккредиттелген (Аккредиттеу аттестаты №КЗ. И. 16.0727., 22.06.2020ж.). (Түркістан қаласы, Назарбаев көш. 8) зертханасында зерттелінді.

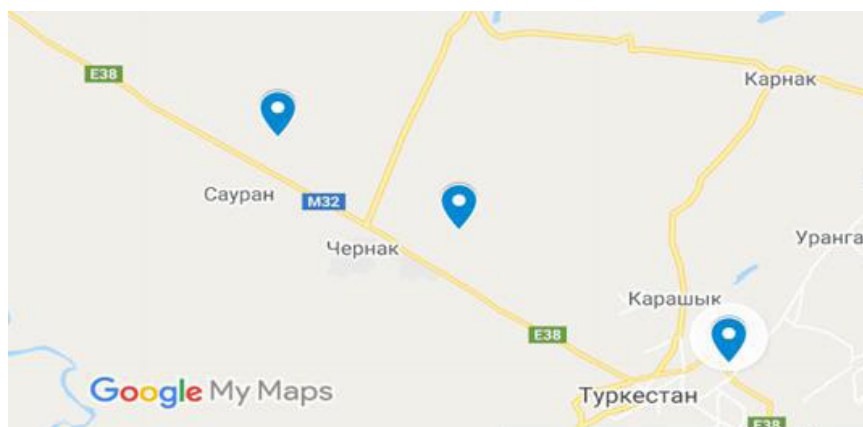
Топырақтың химиялық және биологиялық көрсеткіштерін анықтау Қазақстанда және ТМД елдерінде қолданылатын, агрохимиялық қызмет ұйымдарында қабылданған, арнайы бекітілген мемлекеттік стандарттар мен тәсілдер бойынша жүргізіледі.

Зерттеу жұмыстарын жүргізу барысында топырақ үлгілеріне агрохимиялық талдауда: топырақ құнарлылығы – биотест әдісімен [4]; топырақ сынамасын алу және оған химиялық талдау жүргізу ГОСТ 17.4.4.02.-84 сәйкес өткізіледі; органикалық заттар Тюрин әдісімен

[5]; азот мөлшері Кьелдаль [6], фосфор мен калийдің мөлшері Мачигин әдісімен [7], сіңірілген кальций, магний трилонометриялық, рН ионометриялық әдістермен [6] анықталды. Барлық талдау жұмыстары үш реттік қайталану арқылы жүргізілді. Металдардың топырақ құрамындағы мөлшерін анықтау үшін вольтамперометриялық әдістер мен «ТА-Lab» құрылғысын қолдану арқылы анықталды [8].

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Алынған сұр топырақтардың микроқұрылымы жақсы болғанымен айқын макроқұрылымы жоқ деуге болады. Тәжірибе арқылы анықталған көлемдік салмағы 1,3-1,5 г/см³ аралығында, өз бойынан суды тиімді өткізетін қасиет тән. Жер бетінен 0,5 м тереңдікке дейін топырақтың химиялық құрамында айтарлықтай өзгеріс білінбейді. Сынама алынған жерлер 1 суретте келтірілген.



1 – Жаңа Сауран; 2 – Ескі Сауран; 3 – Шорнақ; 4 – Түркістан қ.

1 сурет – Топырақ үлгілері алынған нүктелер

Топырақтағы алмасу үрдістеріне қатысты кейбір элементтердің мөлшері және зерттеу арқылы анықталған физикалық-химиялық қасиеттерге қатысты мәліметтер келесідей: Ca^{2+} – 4686-5724 мг/кг; Mg^{2+} – 162-449 мг/кг; сіңіру көлемдігі – 18,7-21,4 мг экв/100 г; гидролиттік қышқылдық – 0,22-0,30; рН – 8,3-8,24; гумус – 0,51-0,99%; жылжымалы калий – 7657-15240 мг/кг; лайлы фракция – 17,8-33,0%; физикалық саз – 28,9-35,2%. Гумустың мөлшері топырақта жоғарыдан төмен қарай

күрт төмендейді. Бұл жағдай өсімдіктердің тамырлары негізінде 30 см-ге дейін таралатынын сипаттайды. Зерттелген сұр топырақтардың нәтижелері 1-2 кестелерде келтірілген.

Тәжірибелік жұмыстардың нәтижесі бойынша зерттелген барлық топырақ сынамаларының құрамындағы қарашірік мөлшері 1 пайызға да жетпейді, бұл көрсеткіш өте төмен болып есептелінеді. Кез келген топырақтың құнарлылығы бірінші кезекте органикалық заттардың, атап айтқанда, гумусты заттардың

1 кесте – Топырақтың агрохимиялық құрамына сипаттама

Көрсеткіштер	Топырақ сынамалары алынған аймақтар			
	Түркістан	Жаңа Сауран	Ескі Сауран	Шорнак
pH	8,03	8,24	8,23	8,24
Құрғақ қалдық, мг/кг	1,08	0,48	0,32	0,71
Жалпы тұздылық, (%)	0,033	0,015	0,008	0,024
CaO, %	6,10	6,12	6,10	6,01
N, %	0,03	0,05	0,04	0,05
P ₂ O ₅ , мг/кг	2,0	25,0	23,0	36,0
Органикалық заттар (гумус), %	0,51	0,99	0,72	0,99
Fe ²⁺ , мг/кг	13,52	11,92	9,21	25,36
Ca ²⁺ , мг/кг	5724,2	4686,07	5097,63	5661,82
Mg ²⁺ , мг/кг	220,64	189,60	162,89	449,82
Na ⁺ , мг/кг	107,83	56,91	51,83	117,28
K ⁺ , мг/кг	78,86	370,86	360,96	673,37
Cu ²⁺ , мг/кг	0,72	1,45	1,10	3,13
Mn ²⁺ , мг/кг	6,89	30,78	19,52	55,11
Zn ²⁺ , мг/кг	0,30	1,82	1,05	2,62
B, мг/кг	26,88	35,98	30,48	53,43
Ca, мг/кг	115932,41	118185,57	70983,78	103053,35
K, мг/кг	7657,04	10436,75	9242,55	15240,47
Mg, мг/кг	13893,57	12831,53	10068,44	14872,53
Mo, мг/кг	4,90	1,76	0,87	1,51
Na, мг/кг	347,9	334,71	301,79	520,37
P, мг/кг	358,76	526,14	644,14	847,32
S, мг/кг	702,98	615,86	435,29	847,66
Sb, мг/кг	3,41	0,23	-	0,43

мөлшеріне байланысты. Гумус көп болған сайын топырақтың да құнарлылығы жоғары. Гумусты заттар топырақтың тозуын төмендетеді, яғни оның су-физикалық, су-температуралық, физикалық-химиялық және басқа да қасиеттерін жақсартады. Гумусты заттардың құрамында топырақта болатын азоттың 90-99%, ≥50% фосфордың, күкірттің және басқа да микроорганизмдерге қажетті микроэлементтер: калий, кальций, темір және басқалар жинақталады. Бұл қосылыстардың кейбір

бөлігі ерімейтін түрде, кейбірі еритін және геохимиялық жылжу қабілеті бар түрде кездеседі. Негізі топырақтағы жылжымалы түрге фульвоқышқылдар мен металдардың кешенді қосылыстары ие болады [9].

Түркістан қаласының топырағында жылжымалы фосфордың (2 мг/кг) және азоттың (0,03%) мөлшері өте аз екені айқындалды, сәйкесінше гумус мөлшері 0,51%-ға тең болды.

2 кесте – Топырақтағы ауыр металл көрсеткіштері

Көрсеткіштер, мг/кг	Сынама алынған жерлер				ШРК*
	Түркістан қ.	Жаңа Сауран	Ескі Сауран	Шорнақ	
Mn	431,96	486,32	426,30	652,35	150
Zn	37,72	46,38	36,04	66,85	23
Al	19138,49	24368,28	20670,62	33194,02	-
Ni	15,81	18,85	15,62	27,25	4
Pb	11,47	12,89	9,35	16,53	30
Cd	0,12	0,21	0,20	0,41	5
Co	-	-	-	0,78	5
Cr	35,17	43,42	37,93	57,85	6
Cu	22,57	28,23	28,06	43,93	3

* ШРК – шекті рауалы концентрациясы ҚР бас дәрігері № 3.01.056.97 мен 29.11.97 ж. бекітілген. Қазақстанда темір мен алюминийға ШРК бекітілмеген.

Зерттеулер нәтижелері көрсеткендей никель ШРК-дан 3-4 есе жоғары. Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұжымының мәліметтері бойынша, никель – қоршаған ортаның өте қауіпті ластағыштарының бірі. Ол қауіптілігіне сәйкес улы элементтердің 2-ші класына жатады.

Никель канцерогенді элементтер тізіміне кіреді және ол ағзаға көп мөлшерде түскен кезде жүрек-тамыр жүйесіне ерекше әсерін тигізеді. Оның тыныс ауруларын қоздыратын қасиеті бар. Никельдің бос иондарының (Ni^{2+}) уыттылығы кешенді қосылыстарымен салыстырғанда шамамен екі еседей жоғары болып есептелінеді.

Әдетте, никель сазды минералдар мен органикалық заттектер жинақталған топырақтың лайлы фракциясында аккумуляцияланады. Топырақтағы никельдің кларкі 40 мг/кг құрайды. Құм және құмдақ топырақтарда никельдің рұқсат етілген мөлшері шамамен – 20 мг/кг, сазды және саз балшықты топырақтарда $\text{pHКСІ} < 5,5$ – 40 мг/кг, $\text{pHКСІ} > 5,5$ – 80 мг/кг [10].

Топырақтағы никельдің мөлшері жоғары деңгейде болғанда ол өсімдіктердің өсуін те-

жейді, жапырақтағы хлорофилдің мөлшері төмендейді, яғни фотосинтез үдерісінің жүзеге асу қарқыны бәсеңдейді.

Зерттеуге алынған барлық топырақ сынамаларының құрамындағы марганец пен алюминийдің мөлшері жоғары екендігі анықталды. Топырақ ертіндісіндегі алюминий мен марганецтің көп болуы өсімдіктерге қажетті биогенді элементтердің, мысалы, Р, Са, К, Fe, Na, В және т.б. сіңірілуіне кедергі келтіреді [11].

Кестеде көрсетілгендей Cu (7-14 есе), Zn (1,5-3 есе), ал Cr (5-9 есе) ШРК-дан жоғары екені анықталды. Мыс және мырыш аз мөлшерде құнды микроэлементтерге жатады. Адам ағзасына ластанған топырақтарда өсірілген өсімдік тектес өнімдер түрінде енетін қосылыстардың қауіптілігін бағалау және сипаттау үшін олардың трансформацияланған түрлері туралы ақпарат қажет. Бұл элементтердің жылжымалы түрлері неғұрлым көп болса, олар соғұрлым топырақтан өсімдіктерге жылдам өтеді, яғни осыған байланысты олардың қауіптілігі артады.

Хромның, марганецтің, темірдің, мыстың, кобальттың, мырыштың қасиеттерін анықтайтын негізгі үстем түрі олардың гуматтық кешендері. Ластанған топырақта металдардың ыдырауы мен ерігіштігіне әсерін тигізетін негізгі фактор гумусты заттардың

сапалық және сандық құрамы болып саналады. Сонымен бірге металдар фульфоқышқылдармен әрекеттесіп еритін кешен, ал гумин қышқылдарымен ауыр металдар ерімейтін кешенді қосылыстар түзетіні айқындалды [12-13]. Бірінші жағдайда ауыр металдардың жылжу қасиеті жоғарылайды, ал екінші жағдайда элементтер шоғырланады. Демек, ауыр металдар топырақта фульвоқышқылдардың түрінің өзгеруіне әкеледі және гумин қышқылдарының жылжымалылығын төмендетеді.

Ауыр металдардың топырақтағы қозғалғыштығына гумус қышқылдары ғана емес, төменгі молекулалы органикалық қышқылдар (құмырсқа, лимон, қымыздық және басқа) әсер етеді. Кейбіреулері осы қышқылдармен еритін қосылыстар түзеді, басқалары (Cu, Zn) балшықты минералдардың бөлшектерінің бетіне органикалық-минералдық кешендер түрінде орнығады да, өсімдіктер үшін қол жетімсіз болып қалады. Ауыр металдардың мөлшерлері мен пішіндері кешенді қосылыстар түзу, сорбиялану, іріктену, тұндыру үрдістерінің ара қатынасына тәуелді болады, ал олардың әрекеті осы физикалық-химиялық үрдістердің қосындысымен анықталады.

Қорытынды

Зерттеу нәтижелері бойынша зерттелген топырақ сынамаларында гумус мөлшері өте төмен, 1%-ға жетпейді, ал Түркістан қаласының топырағында жылжымалы фосфор – 2 мг/кг, азот – 0,03% ғана екені анықталды. Ауыр металдармен ластану көрсеткіші бойынша топырақ сынамалары никель 3-4 есе, Cu (7-14 есе), Zn (1,5-3 есе) ал Cr (5-9 есе) ШРК-дан жоғары екені айқындалды.

Топырақты химиялық талдау нәтижесі мен ауылшаруашылық мақсаттары үшін топырақты бағалау бойынша ұсыныстарды ескере отырып Түркістан өңірінің топырағын орташа қауіпті сыныбына жатқызуға болады. Түркістан өңірінің топырағын ауылшаруашылық өсімдіктерінің сапасын бақылауға жататын кез келген дақылға қолдана аламыз, алайда, топырақтың ластану көздеріне әсер ету деңгейін төмендету бойынша шараларды жүргізу қажет екенін атап өткен жөн, өсімдіктер үшін токсиканттардың қолжетімділігін төмендету жөніндегі іс-шаралар жүргізу қажет. Атап айтқанда, органикалық тыңайтқыштарды және тағы басқа да тыңайтқыш мелиоранттарды енгізу.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Топырақтың экологиялық мониторингі: Оқулық / Г.В. Мотузова, О.С. Безуглова, Ауд. А.Т. Нұркенова, А.Қ. Әуелбекова. – Алматы. Экономика. – 2013. – 252 б.
2. Елешев Р. Агрохимия және тыңайтқыш қолдану: Оқулық / Р. Елешев, А. Сапаров, Ә. Балғабаев, Е. Туктугулов. – Алматы, 2010. – 450 б.
3. Корельская Т.А. Механизмы детоксикации тяжелых металлов в урбанизированных почвах / Т.А. Корельская М.В. Никитина // Технические науки – от теории к практике. – 2013. – № 17-2. – С. 120-125.
4. Шеин Е.В. Полевые и лабораторные методы исследования физических свойств и режимов почв. / Е.В. Шеин – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 199 с.
5. Почвы. Методы определения органического вещества : ГОСТ 26213-91. – [Введен в действие от 1993 -07-01]. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 10 с. – (Национальный стандарт Российской Федерации).
6. Мазиров М.А., Трифонова Т.А. Практикум по агроэкологии. Часть 2. Агрохимия / М.А. Мазиров, Т.А. Трифонова // Владим. гос. ун-т. – Владимир, 2001. – 137 с.

7. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО: ГОСТ 26205-91. – [Введен в действие от 1993 -07-01]. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 10 с. – (Национальный стандарт Российской Федерации).
8. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов и токсичных элементов (Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn) в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод методом инверсионной вольтамперометрии: ПНД Ф 16.1:2.2.2.3.46-06. – [Введен в действие от 2005-11-02]. – Томск : ООО «НПП «Томьаналит», 2006. – 44 с. – (Томский центр стандартизации, метрологии и сертификации).
9. Н.А. Абдимуталип. Физико-химические свойства исследованных почв Туркестанского региона / Н.А. Абдимуталип, А.М. Дүйсебекова, Г.Б. Тойчибекова // Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан. – 2016. – Т. 2. – № 360. – С. 39-43.
10. Лукин С.В. Мониторинг содержания никеля в почвах / Лукин С.В //Достижения науки и техники АПК. – 2011. - №3. – С. 14-16.
11. Ладонин Д.В. Фракционный состав соединений меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении / Д.В. Ладонин, О.В. Пляскина // Вестник МГУ. Серия 17. Почвоведение. – 2003. – №1. – С.8-15.
12. Тейт Р. Органическое вещество почвы. – М.: Изд-во Мир, 1991. – 400 с.
13. Benedetti, M.F., Miln, C.J., & Kinniburgh D.G., et al. (1995). Metal ion binding to humic substances: Applicatoin of the non-ideal competitive adsorption model. Environmental Science and Technology. Vol. 29, 2, 446-457.

УДК 622.244.442.063.
МРНТИ 81.33.97

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАГЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

БИЛАШЕВ Б., КАЛЕШЕВА Г., ШАПОВАЛОВ Г.

Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет

Аннотация: Статья посвящена актуальной проблеме коррозии нефтепромыслового оборудования и борьбы с ней. Перед авторами статьи стояла цель обобщить накопившиеся сведения и данные о проблемах и перспективах применения различных противокоррозионных методов и средств. В этой работе приведены результаты коррозионных исследований пластовой воды Чинаревского месторождения.

Ключевые слова: коррозия, нефтепромысловое оборудование, ингибитор, пластовая вода

RESEARCH OF REAGENTS OBTAINED ON THE BASIS OF PRODUCTION WASTE AS A CORROSION INHIBITOR

Abstract: The article is devoted to the actual problem of corrosion of oilfield equipment and its control. The authors of the article aimed to summarize the accumulated information and data on the problems and prospects of using various anticorrosive methods and tools. This paper presents the results of corrosion studies of reservoir water of the Chinarevskoye field.

Key words: corrosion, oilfield equipment, inhibitor, reservoir water

ТОТТАНУ ИНГИБИТОРЫ РЕТІНДЕ ӨНДІРІС ҚАЛДЫҚТАРЫНЫҢ НЕГІЗІНДЕ АЛЫНҒАН РЕАГЕНТТЕРДІ ЗЕРТТЕУ

Андамна: Мақала мұнай кәсіпшілігі жабдығының тоттануы және онымен күресудің өзекті мәселесіне арналған. Мақала авторларының алдында әртүрлі тоттануға қарсы әдістер мен құралдарды қолдану проблемалары мен перспективалары туралы жинақталған мәліметтер мен деректерді жинақтау мақсаты тұрды. Бұл жұмыста Чинарев кен орнының қабаттық суында тоттанудан зерттеу нәтижелері келтірілген.

Түйінді сөздер: тоттану, мұнай кәсіпшілігі жабдығы, ингибитор, қабаттық су

Коррозия металлов представляет собой разрушение их поверхности в результате химического или электрохимического взаимодействия с агрессивной средой.

В мире коррозия ежегодно приводит к миллиардным убыткам, причем основной ущерб, причиняемый ею, заключается не в потере металла как такового (в мире до 20% металла в год уходит именно в коррозионные отходы), а в разрушении дорогостоящих из-

делий и оборудования. Еще больший ущерб наносят косвенные потери при простоях оборудования при замене прокорродировавших деталей и узлов, утечке нефти и газа, нарушении технологических процессов. Убытки от коррозии таким образом нельзя сводить лишь к прямым потерям – стоимости разрушившихся конструкций, замены оборудования и затратам на мероприятия по защите от коррозии.

Нефтегазопромысловое оборудование Чинаревского месторождения подвергается интенсивной коррозии вследствие воздействия высокоминерализованных пластовых вод, содержащих агрессивные компоненты, а также наличие высокой температуры, давления и скорости потока жидкости.

К отрицательным последствиям коррозии можно отнести:

1) потеря герметичности НКТ, что, в свою очередь, приводит к бесполезной энергозатратной внутрискважинной циркуляции добываемой смеси флюидов и, в особо тяжелых случаях, к обрыву колонны НКТ;

2) потеря герметичности обсадных колонн, способствующая крайне нежелатель-

ным перетокам между изначально разоб-
щенными пластами;

3) порывы промысловых нефтепроводов, приводящие к образованию утечек жидких углеводородов и загрязнению окружающей среды.

В этой работе приведены результаты коррозионных исследований пластовой воды Чинаревского месторождения.

Прежде чем начать работу по разработке рецептур глинистых буровых растворов, необходимо было изучить химический состав пластовой воды и скорость коррозии последней.

Коррозионные исследования и испытания реагентов на основе отходов производ-

Таблица 1 – Характеристика пластовых вод Чинаревского месторождения

Наименование показателей	Ед. измерения	НД на методы испытаний	Скв. R1	Скв. R4	Скв. R6
Плотность	г/дм ³	СТ РК АСТМ Д 4052-13	1,0324	1,0926	1,0855
рН		ГОСТ 26449.1-85	6,68	6,42	6,28
Натрий	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{9100,0}{395,65}$	$\frac{38975,0}{1694,56}$	$\frac{37700,0}{1639,13}$
Калий	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{2950,0}{75,44}$	$\frac{92,5}{2,36}$	$\frac{62,3}{1,59}$
Кальций	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{2404,80}{120,0}$	$\frac{4809,60}{240,0}$	$\frac{3807,6}{190,0}$
Магний	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{1945,60}{160,0}$	$\frac{2067,20}{170,0}$	$\frac{2310,4}{190,0}$
Хлориды	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{25932,38}{731,52}$	$\frac{73168,8}{731,52}$	$\frac{71467,2}{2016,0}$
Фториды	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 4386-89	$\frac{1,05}{0,05}$	$\frac{0,27}{0,01}$	$\frac{0,26}{0,01}$
Сульфаты	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{1038,01}{21,59}$	$\frac{2711,99}{56,41}$	$\frac{2941,8}{61,5}$
Гидрокарбонаты	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	$\frac{595,36}{9,76}$	$\frac{19,52}{0,32}$	$\frac{18,3}{0,3}$
Карбонаты	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.1-85	-	-	-
Сероводород	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	ГОСТ 26449.3-85	-	-	-
Минерализация	$\frac{\text{мг}}{\text{дм}^3}$ мг-экв/дм ³	Расчетный метод	$\frac{44046,39}{1521,34}$	$\frac{121844,9}{2895,32}$	$\frac{118307,9}{4098,53}$

ства проводили на пластовых водах скважин, относящихся к группе коррозионно-активных и имеющих одинаковые геолого-технические характеристики (пласт, диаметры колонны и насосно-компрессорных труб, искусственный забой и интервал перфорации, тип установок электроцентробежных насосов, глубину спуска, дебит по жидкости, обводненность, динамический уровень).

Для выяснения механизма защитного действия изучено влияние реагентов, полученные из отходов производства на коррозионное поведение углеродистой стали в пластовых водах изучаемых скважин при термостатировании 70°C.

Многие ингибиторы коррозии при лабораторных испытаниях на чистых отшлифованных пластинках в различных агрессивных средах, показывая высокую эффективность (степень защиты до 95-98,5% при малых концентрациях – до 0,1-0,15% масс), в условиях эксплуатации не всегда обеспечивают надежную защиту их внутренних поверхностей от сквозных нарушений и разрывов. Причина этого состоит в том, что поверхность нефтегазодобывающего оборудования в отличие от поверхности лабораторного имеет приобретенные дефекты: скопление напряжений, микро- и макропиттинги, язвы, трещины, каверны, щели, заполненные водородом. Эти дефекты приводят к неоднородности и поляризации металла, нарушают "тонкий" механизм защитного действия ингибитора коррозии.

Учитывая вышеупомянутые моменты, в лабораторных исследованиях проведено частичное моделирование явлений, происходящих в промысловых условиях: неочищенные образцы пластинок, промысловая вода со всеми примесями, температурный режим, в 3 раза превышающий комнатную температуру.

Объектами исследования были пластовые воды скважин: R1, R4, R6. Химический состав пластовых вод изучаемого объекта представлен в таблице 1.

По классификации пластовые воды Чинаревского месторождения относятся к хлоркальциевому типу.

Исследования коррозионного поведения стали и оценки защитного действия реагентов проводились на циркуляционной лабораторной установке емкостью 0,8 л, в которой испытуемые стальные образцы помещали в энергично перемешиваемые коррозионные среды, которыми служили пластовые воды изучаемого объекта, при термостатировании 70°C и скорости потока реакционной среды 0,8 – 1,0 м/сек. Продолжительность перемешивания рабочей смеси 6 часов. Указанное время перемешивания откорректировано экспериментально. Экспериментально установленная дозировка реагента составляет 300 мг/л.

Металлические образцы пластинок (размером 50x20x2 мм) для испытания коррозионных свойств пластовых флюидов Чинаревского месторождения были изготовлены из стали марки ст.20 Российского стандарта ТУ-8731-74. Эти технические условия удовлетворяют требованиям MR-01-75 стандарта NACE по сопротивляемости кислотной коррозии и сульфидному растрескиванию.

Подготовку всех образцов к каждому испытанию и обработку результатов экспериментов осуществляли по общепринятой методике. Все экспериментальные данные, отображенные в таблицах, являются усредненными по результатам трех параллельных опытов.

Скорость коррозии определяли по унифицированной методике.

Если рассматривать влияние температуры по отношению к самому коррозионному процессу, поскольку он подчиняется закономерностям электрохимической кинетики, с ростом температуры скорость коррозии увеличивается, с понижением температуры уменьшается.

В таблице 2 представлены результаты лабораторных испытаний реагента на основе отходов производства в дисперсионной среде при температуре 70°C, которой является пластовая вода изучаемого объекта исследования.

Скорость коррозии ст.20 без ингибитора колеблется в пределах 0,256 – 0,280 г/см²·час. После инжектирования скорость корро-

зии реакционной среды снижается: с 0,256 до 0,108 (опыт 1); с 0,284 до 0,111 (опыт 2); с 0,280 до 0,108 (опыт 3) г/см²·час. Защитный эффект составляет: 57,8 (опыт 1); 60,9 (опыт 2); 61,4 (опыт 3).

Таким образом, результаты проведенной работы показали, что изучаемый реагент при 70°C обладает защитным эффектом средней значимости 55,4%.

Таблица 2 – Результаты лабораторных испытаний реагента на основе отходов техногенных материалов, полученных из отходов производства, в растворе пластовой воды Чинаревского месторождения при 70°C

Номер опыта	Номер скважины	Скорость коррозии, г/см ² ·час		Защитный эффект, % Z
		без ингибитора C ₀	с ингибитором C _и	
1	R1	0,256	0,108	57,8
2	R4	0,284	0,111	60,9
3	R6	0,280	0,108	61,4

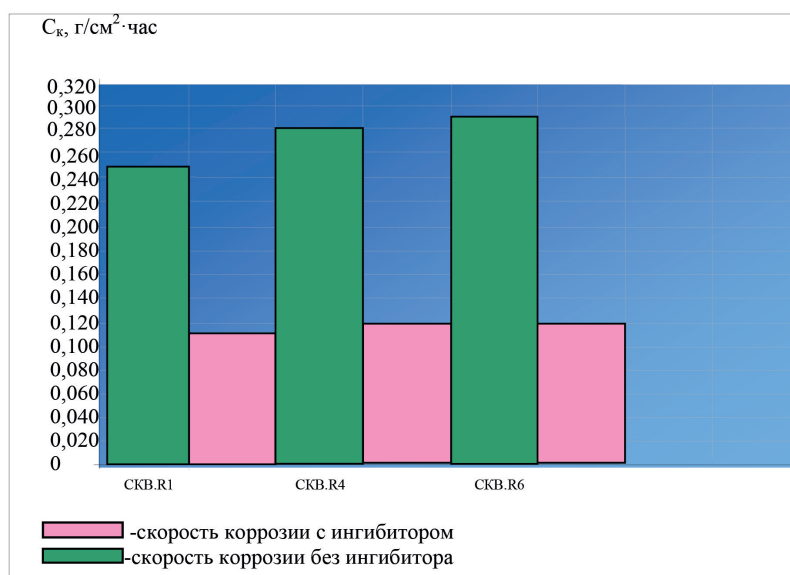


Рис. 1 – Анализ результатов испытаний реагента на основе отходов производства в растворе пластовой воды Чинаревского месторождения при 70°C

ЛИТЕРАТУРА

1. Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования //Инженерная практика . – №06. – 2010.
2. Ишмухамедова Н.К., Салимгереев М.Ж., Габдуллин А.Г. Результаты лабораторных и промысловых испытаний ингибитора на сероводородосодержащей нефти// Нефть и газ. – 2004. – №2. – С. 87-88.
3. Ишмухамедова Н.К. Совершенствование технологии приготовления буровых растворов в условиях лаборатории //Нефть и газ. – 2008. – №2. – С.30-31.

УДК 504.5:628.3
МРНТИ 87.15.91

ТҮРКІСТАН ОБЛЫСЫНДАҒЫ ҚАЛДЫҚТАРДЫ КӘДЕГЕ ЖАРАТУ ЖОЛДАРЫ

ДӘРІХАНОВА А.П., АБДУХАЛИКОВА Ш.А., АЗИХАНОВА Д.К.

Қожа Ахмет Ясауи атындағы Халықаралық Қазақ-Түрік университеті

Аңдатпа: Мақалада қалдықтардың рециклингінің өзекті мәселелері қарастырылған. Қазіргі заманғы қоғамды дамыту, өндірістік күштерді және өндірістік қатынастарды жетілдіру барысында урбандалған аумақтар мен оларға іргелес аймақтарда өндіріс және тұтыну қалдықтарының жиналуы жүріп жатыр. Зерттеудің мақсаты Түркістан облысының шаруашылық-тұрмыстық қалдықтармен ластану проблемасын және оларды кәдеге жарату тәсілдерін зерттеу болып табылады. Шаруашылық-тұрмыстық қалдықтар жөніндегі материалдарды талдау нәтижесінде олардың жиналуының, орналастырылуының және кәдеге жаратылуының негізгі проблемалары анықталды. Елімізде шаруашылық-тұрмыстық қалдықтардың таралуын бақылау жөніндегі бірыңғай орталықтар жоқтың қасы. Рұқсат етілмеген қоқыс тастайтын орындар мен қалдықтар көлемі шартсыз ұлғаяуда. Елді-мекендер шегінде және қоқыс тастайтын аудандар мен т. б. қалдықтардың жиналу орындарында санитарлық-гигиеналық бақылау жеткіліксіз. Осы аталған мәселелер қалдықтарды басқарудың тиімді инновациялық әдістерін қолдану керектігін айқындайды.

Мақалада халық шаруашылығының түрлі салаларында тұрмыстық және өндірістік қалдықтарды екінші рет пайдаланудың перспективалық бағыттары анықталған. Қалдықтардың санын азайту мақсатында материалдық-шикізат ресурстарын қайта өңдеуге кешенді тәсілдің қажеттілігі негізделген.

Түйінді сөздер: тұрмыстық қалдықтар, өндірістік қалдықтар, ПЭТ-бөтелкелері, утилизация, рециклинг, инновациялық әдіс, экологиялық-экономикалық тиімділік

ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ В ТУРКЕСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ

Аннотация: В статье рассмотрены актуальные проблемы рециклинга отходов. В процессе развития современного общества, совершенствования производственных сил и производственных отношений происходит накопление отходов производства и потребления на урбанизированных и прилегающих к ним территориях. Целью исследования является изучение проблемы загрязнения хозяйственно-бытовыми отходами Туркестанской области и способов их утилизации. В результате анализа материалов по хозяйственно-бытовым отходам выявлены основные проблемы их накопления, размещения и утилизации. В стране отсутствуют единые центры по контролю за распространением хозяйственно-бытовых отходов. Количество несанкционированных свалок и отходов неуклонно увеличивается. Недостаточно санитарно-гигиенического контроля в пределах населенных пунктов и в местах сбора отходов в мусоросборных районах и др. Данные вопросы определяют необходимость применения эффективных инновационных методов управления отходами.

В статье определены перспективные направления вторичного использования бытовых и производственных отходов в различных отраслях народного хозяйства. В целях уменьшения количества отходов обоснована необходимость комплексного подхода к переработке материально-сырьевых ресурсов.

Ключевые слова: бытовые отходы, промышленные отходы, ПЭТ-бутылки, переработка, утилизация, рециклинг, инновационные методы, экологическая и экономическая эффективность

WAYS OF WASTE DISPOSAL IN TURKISTAN REGION

Abstract: The article deals with actual problems of waste recycling. In the process of development of modern society, improvement of production forces and production relations, the accumulation of production and consumption waste occurs in urbanized territories and adjacent territories. The purpose of the study is to study the problem of pollution with household waste in the Turkestan region and ways of their disposal. As a result of the analysis of materials on household waste, the main problems of their accumulation, placement and disposal were identified. There are no unified centers for controlling the distribution of household waste in the country. The number of unauthorized dumps and waste is steadily increasing. Insufficient sanitary and hygienic control within localities and in waste collection areas in garbage collection areas, etc. These issues determine the need for effective innovative methods of waste management.

The article identifies promising areas for the secondary use of household and industrial waste in various sectors of the national economy. In order to reduce the amount of waste, the need for an integrated approach to processing material resources is justified.

Key words: household waste, industrial waste, PET bottles, recycling, innovative methods, environmental and economic efficiency

Кіріспе

Кезекті бір экологиялық дағдарысқа алып келген қазіргі заманғы қоршаған ортаның ластануының негізгі факторларының бірі – қалалардың шаруашылық-тұрмыстық қызметінің жоғарылауы мен экономикалық белсенділігінің артуы. Өнеркәсіптер мен халық санының өсуі тұрмыстық қалдықтар көлемінің бақылаусыз өсуіне әкеледі. Сондықтан Әлем елдерінде оларды тиімді түрде жою немесе кәдеге жарату алдыңғы қатарлы мәселеге айналып отыр. Қалдықтарды полигонға орналастыру, тәжірибеде көрсеткендей, топырақтың қайта ластануына, пайдалы айналымнан үлкен көлемдегі аландардың алынып тасалуына алып келді [1-2].

Үлкен аумақты алып жатқан қалдықтар су объектілерінің, атмосфераның ластау көзі болып табылады, әсіресе ұйымдастырылған қоқыс шығаратын барлық орындар қолданыстағы стандарттарға мүлдем сәйкес келмейді. Полигондардағы шаңның желмен таралуы топырақ қабатына тікелей әсер етеді. Кейбір қалдық үйінділері сыртқы ортаның әсеріне байланысты өздігінен жанып, түтейді. Ал ол атмосфераның жиі ластануына алып келеді. Жауын-шашын кезінде қалдық үйінділерінен өтетін жаңбыр мен еріген су өте уытты қосылыстармен ластанады. Осыдан полигондар айналасында қауіпті аймақтар пайда болады.

Бұл жағымсыз құбылыстар барлық дерлік елді мекендерге тән [3-4].

Елді мекендер арасында қоқысты тастауға және залалсыздандыруға болмайды. Соған қарамастан, көптеген жерлерде адамдар тұрмыстық және көше қалдықтарын кәдеге жаратудың ең қарапайым әдістерін қолданады. Яғни, көшелерде және аулаларда техникалық құралдарсыз қалдықтарды жағу, бұл өз кезегінде сол елді мекеннің атмосферасының қауіпті ластануына әкеледі.

Қалдықтарды топырақтың минералдану қасиетіне сеніп жерге көму тәжірибесі әлі де сақталған. Бірақ бұл қалдықтарды жоюдың тиімді тәсілі емес [5-6].

Жоғарыда айтылған барлық проблемалардан Қазақстан да тысқары емес. Атап айтқанда Қазақстандағы қатты қалдықтардың жалпы көлемі шамамен 100 миллион тоннаны құрайды. Мұнда жылына 5-6 миллион тонна ҚТҚ түзіледі (1-сурет). Сарапшылардың пікірінше, 2025 жылға қарай бұл көрсеткіш жылына сегіз миллион тоннаға дейін артуы мүмкін. Мұнда қалдықтардың негізгі бөлігі қосымша өңдеусіз полигондарға шығарылады. Әрбір қазақстандық жыл сайын 250-360 килограмм тұрмыстық қалдықтарды шығарып отырады. Бірақ барлық өңірде ҚТҚ құрамы әртүрлі. Оңтүстік өңірлерде пайыздық қа-

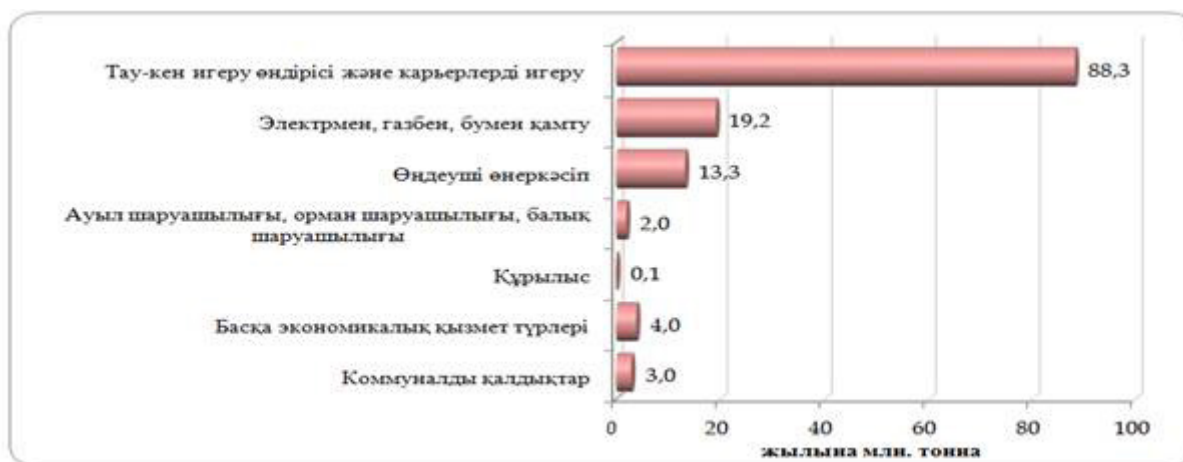


1 сурет – Қазақстанда 2016-2018 жж. түзілген қалдықтардың көлемі, мың т

тынаста "тамақ өнеркәсібінің" қалдықтары (қайта өңделетін тамақ қалдықтары) көп болса, солтүстік облыстарда екінші ретті қолдануға келетін қаптауыш материалдар көлемі басымырақ (2-сурет) [7-8].

Тым баяу ыдырайтын қасиеттеріне байланысты қатты қалдықтар планетада өте

қарқынды түрде жиналып, оның ахуалы дағдарыстық сипатқа ие болды. Сондықтан экологиялық талаптарға сәйкес қалдықтарды кәдеге жарату мен жою әдістерін іздеу өзекті болып табылуы заңды. Қалдықтарды кәдеге жарату және жою мәселелерін кешенді түрде шешу қажет [9].



2 сурет – Қазақстанда 2017-жылдың қорытындысы бойынша қалдықтардың түзілу көздері

Осы орайда Қазақстанда қолданылатын қалдықтарды кәдеге жарату тәсілдерін талдап өтейік.

Полигондарды ұйымдастыру – бұл қалдықтардан арылудың ең қарапайым және арзан әдісі, бірақ өкінішке орай, ол кемшіліксіз емес. Қоқыс полигондары қалалардың айналасында кең аумақтарды алып жатыр, полигондағы қалдықтардың ыдырау өнімдері мен уытты заттары жер асты суларына еніп, маңайдағы аудандарға желмен оңай тара-

ла алады. Анэробты шіру процесінің нәтижесінде пайда болатын уытты газдар мен сасық иістер, өздігінен тұтанатын заттар пайда болады. Атап өтілген барлық факторлар қалдықтарды полигондарға тастау мәселенің нақты шешімі бола алмайтындығын көрсетеді [10-11].

Энергетика министрлігінің мәліметінше, 2018 жылы астаналық полигоннан басқа үш жарым мыңнан астам полигон санитарлық-экологиялық нормаларға сәйкес келмеді.

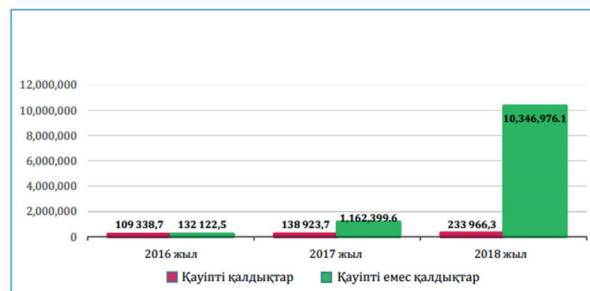
Қоқыс тастайтын жерлердің басым бөлігі құжат жүзінде заңдастырылмаған [12].

Қазақстандық қоқыс полигондарының проблемасы – қалдықтар көбінесе жағылады. Ал пластика мен тамақ қалдықтарын бір уақытта жағу кезінде жоғары уытты зат – диоксин пайда болады. Диоксин ағзада тұрақты түрде жинақталу қабілетімен ерекше, тіпті аз концентрацияда орталық жүйке жүйесін зақымдайды және ешқандай жолмен сыртқа шығарылмайды. Сондай-ақ, қоқыс құрамындағы сынап немесе басқа да ауыр металдар жаңбыр суларында еритін химиялық қосылыстар, ал ол одан әрі су айдындарына және жер асты суларына түсіп, су көздерінің уытты ластанушысы болуы мүмкін [13].

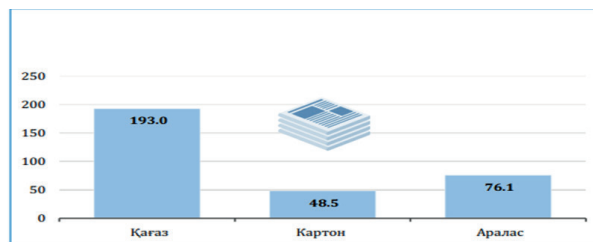
Қалдықтарды жағу әдісі полигондар алып жатқан үлкен аумақтарды қысқартады, бірақ, өкінішке орай, қоқыстардың көпшілігі ылғалдың әсерінен немесе құрамындағы жанбайтын қатты қалдықтар есебінен нашар жанады, сонымен қатар атмосфераға күйе мен зиянды органикалық қосылыстардың көп мөлшерін шығарады, немесе мүлдем жанбайды. Мысалы: тұрмыстық аспаптардағы темір, құрылғылар, құрылыс қалдықтары және т.б.

Атап айтылған мәселелер Түркістан облысы үшін де өте өзекті тақырыпқа айналуының басты себебі салынып жатқан ғимараттардың көптігінен, қалпына келтіру жұмыстарының және қала келбетін жаңартуға байланысты тұрмыстық қалдықтардың көп мөлшерінің пайда болуында. қатты тұрмыстық қалдықтар – бұл тек қалдықтардың үлкен көлемді болуымен ғана емес, сондай-ақ оларды қайта өңдеу мен кәдеге жаратуда күрделі мәселе болып табылады. Түркістан облысының ҚТҚ өңдеу жүйесі күрделі инвестициялар мен модернизацияны талап етеді. Статистикалық мәліметтер нәтижесінде, 2016-2018 жылдары облыста түзілген қауіпті емес қалдықтардың көлемі 78 есеге, ал қауіпті тұрмыстық қалдықтардың көлемі 2 есеге ұлғайғанын көрсетті (3-сурет). Оны жою мен өңдеуді кешіктіруге болмайды, өйткені бұл жаһандық эпидемияға, қалалардың қатты ластануына әкелуі мүмкін [14].

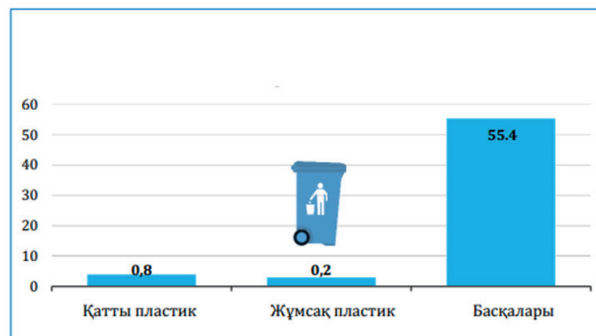
Облыста түзілген қаптауыш материалдар мен ірі көлемді қалдықтардың көлемі 2016-2018 жылдары 4-10 есеге дейін артты. Ал макулатураның көлемі 2018 жылы 2017 жылдағы түзілген көлеммен салыстырғанда 9 есеге ұлғайды (4-5-сурет).



3 сурет – Түркістан облысы бойынша 2016-2018 жж. түзілген қалдықтардың көлемі, т



4 сурет – Түркістан облысы бойынша 2018 жылғы макулатураның көлемі, т



5 сурет – Түркістан облысы бойынша 2018 жылғы пластик қалдықтардың көлемі, т

Қатты тұрмыстық қалдықтарды өңдеу мәселесінің шешімін табу халықтың қалыпты жұмыс істеуін, қалаларды санитарлық тазарту, қоршаған ортаны қорғау және ресурстарды сақтау қажеттілігімен тікелей байланысты. Түркістан облысының ерекшелігі – қатты қалдықтардан басқа, салынып жатқан ғимараттардың көптігінен, қалпына келтіру

жұмыстарына және қаланың келбетін жаңартуға байланысты құрылыс қалдықтарының көп мөлшері пайда болуында.

Түркістан облысындағы қатты тұрмыстық қалдықтар шығаратын 21 полигонның тиісті құжаттары болғанымен, бірде-біреуінде полигонды пайдалану қатты тұрмыстық қалдықтарға арналған полигондарды орналастыру және күтіп ұстау санитарлық ережелеріне сәйкес жүзеге асырылмайды. Сыртқы көрініс нәтижелері-ақ көму технологиясының сақталмағанын, көму жөніндегі жұмыстарды жүзеге асыруға арналған базаның жоқтығын көрсетеді. Кейбір полигондар қоршалмаған (30% кем емес), барлығында жасыл желектер мен бақылау жүйелері жоқ, таразы жабдығы (100%), дезинфекциялау учаскелері (100%) жұмыс істемейді, келіп түсетін қалдықтарға дозиметрлік бақылау жүргізілмейді [15].

Сондықтан Түркістан облысы үшін қазіргі уақыттағы басты мәселесінің бірі – өнеркәсіптік және тұрмыстық қалдықтарды өңдеудің тиімді тәсілдерін іздеу. Бұл проблеманы шешу қатты тұрмыстық, өнеркәсіптік, уытты, медициналық қалдықтарды қайта өңдеудің өнеркәсіптік деңгейіне көшуге және олардың қоршаған ортаның сапасы мен халықтың денсаулығына теріс әсерін азайтуға мүмкіндік беруге тиіс.

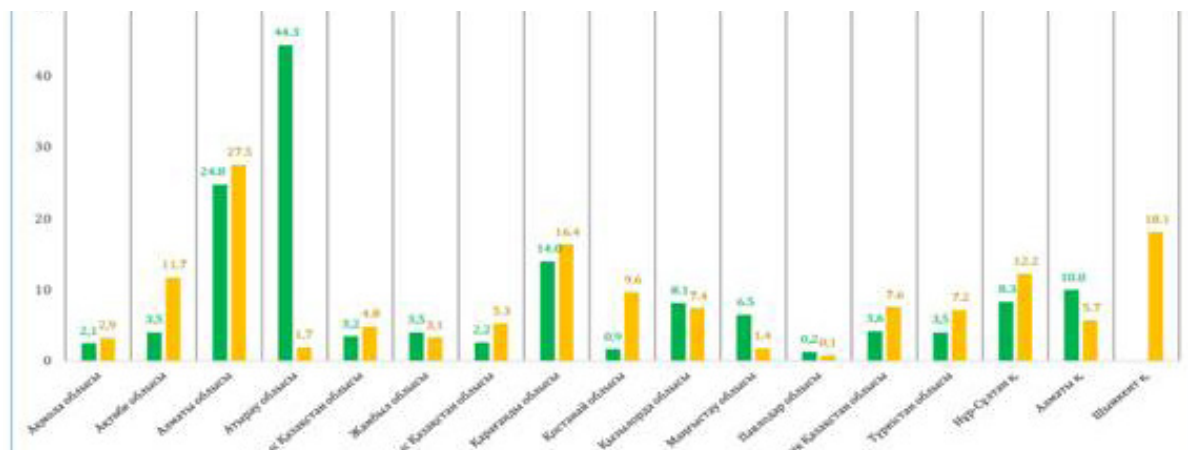
Ғалымдар ғылыми-тәжірибелік зертте-мелерді бақылай отырып, осы мәселенің баламасы біреу ғана екендігіне көз жеткізді – қоқыстың түзілуін азайту және қалдықтарға «екінші өмір» беру.

Ал қалдықтарды екінші рет пайдалану – бұл ресурстарды үнемдеудің негізгі жолы, яғни экономикалық тиімділікпен қатар қалдықтарды материалдық немесе энергетикалық ресурс ретінде пайдалану және оның қоршаған ортаға тигізетін зияндылығын төмендету [16].

Қатты тұрмыстық қалдықтарды басқару (ТҚҚ) – бұл Қазақстан Республикасының Президенті Нұрсұлтан Назарбаев 2013 жылы жариялаған «жасыл экономикаға» көшу Тұжырымдамасындағы негізгі мәселелердің бірі. Атап айтқанда, үкіметке 2030 жылға қарай қатты қалдықтарды қайта өңдеу үлесін 40 пайызға дейін арттыру міндеті қойылды.

Нақтырақ айтқанда, 2019 жылдан бастап 2020 жылдың 31 желтоқсанына дейін билік алдын ала сұрыптаусыз полигондарға пластмасса пластик, макулатура, картон және қағаз қалдықтары сонымен қатар шыны кесектерін шығаруға тыйым салды. Осы шара арқылы Энергетика министрлігі қалдықтарды қайта өңдеу деңгейін арттыруға және тұрғындар арасында қоқыстарды сұрыптауды енгізуге тырысуда (6-сурет) [17].

Елімізде жылына шамамен 60 млрд. теңгенің қайта өңделетін қалдықтары полигонға шығарылып отырады. Ал өркениетті елдерде қатты тұрмыстық қалдықтарды (ҚТҚ) стратегиялық ресурс деп санайды. ҚТҚ құрамындағы ресурстық потенциалды бағалау полигондарды белгілі бір дәрежеде пайдалы қазбалар мен шикізаттың мол қорына (картон, қағаз, полимерлер, қара, түсті және сирек ме-



6 сурет – Аймақтар бойынша 2017-2018 жж. ТҚҚ қайта өңдеу және кәдеге жарату үлесі, %

талдар, метан, шыны және т.б.) теңестіруге мүмкіндік береді. Көптеген елдер қалдықтарды кәдеге жарату үшін тауар ретінде сатып алады [18-19].

Табиғи ресурстар сарқылуға жақын. Біздің міндетіміз – ресурстарды үнемдеуге мүмкіндік беретін қалдықтарды қайта кәдеге жарату арқылы екінші өмір сыйлау. Қалдықтарға жататын заттардың едәуір мөлшерін әртүрлі қажеттіліктерді қамтамасыз ету үшін пайдасыздан пайдалы өнімді ала отырып немесе оларды өндірістің басқа салалары үшін қажетті шикізат ретінде пайдалана отырып, шаруашылық кезеңге қайта енгізуге болады. Мысалы, егер пластмассадан жасалған бұйым қолданыстан шықса, оны жеті рет өңдеуге болады. Бұл айналмалы экономика – біз оған ұмтылуымыз керек. Осыған байланысты елімізде қалдықтарды, оның ішінде тұрмыстық және өнеркәсіптік қалдықтарды кәдеге жаратудың әртүрлі инновациялық тәсілдері белсенді түрде ұсынылып, әзірленуде [20].

Жұмыстың мақсаты – ҚТҚ және өндірістік қалдықтарды кәдеге жаратудың инновациялық әдістерін ұсыну. Бұл жағдайда, қалдықтарды қайта циклдеу, яғни қосымша өндеусіз қайта пайдалануды жүргіздік.

Зерттеу нысандары мен әдістері. Зерттеу нысандары "СКЗ - U" ЖШС күкірт қышқылы өндірісінің қалдығы, ПЭТ-бөтелкелері және Түркістан қаласы, Назарбаев көшесі, 8. мекен-жайына қарасты "Экология" ҒЗИ аумағында салынып жатқан нысан – жылыжай.

Әдіснамалық негіз ретінде жүйелік талдау, қайталама ресурстарды тиімді пайдаланудың іргелі классикалық зерттеулері, министрліктер мен ведомстволардың нормативтік-нұсқаулық, статистикалық, әдістемелік материалдары, қатты тұрмыстық қалдықтармен (ҚТҚ) жұмыс істеу проблемалары бойынша конгресстер, конференциялар, семинарлар және өңірлік баяндамалар материалдары қолданылды.

Зерттеу нәтижелерін талдау. Қоғамдық ұйымдардан (ЖОО, мейрамханалар, дәмханалар, демалыс орындары және т.б.), кәсіп-

орындардан ПЭТ – бөтелкелерді іріктеп жинау жүзеге асырылды (7-сурет).



7 сурет – Магистранттардың күшімен әртүрлі мекемелерден сұрыпталған және жиналған ПЭТ-бөтелкелері

Күкірт қышқылы зауыты («СКЗ-U») ұсынған өндірістік қалдықтар 8-суретте көрсетілген.



8 сурет – «СКЗ-U» құрамында күкірті бар қалдық

Өндірістік қалдықтардың ірі кесектерін ұсақтау үшін ұсақтау қондырғысы қолданылды. ПЭТ-бөтелкелерді қалдықтармен толтыру олардың ұсақ фракцияларын салу арқылы қолмен жүргізілді (9-сурет). Содан кейін ПЭТ-бөтелкелерінің тығыздығын арттыру мақсатында оған күл, сөндірілген әк және әдеттегі ас тұзы бар ерітіндімен толтырылды. Қалдықтармен толтырылған ПЭТ-бөтелкелер одан әрі жылыжайдың қабырғаларын төсеу үшін кірпіштің орнына пайдаланылды (10-сурет). Ал құрылыс материалдарын үнем-



9 сурет – "СКЗ-У" өндірістік қалдықтарын ұсақтап, ПЭТ-бөтелкелерін толтыру



10 сурет – ҚТҚ және құрамында күкіртті бар өндірістік қалдықтарды пайдалана отырып, жылыжайдың қабырғаларын төсеу (а, б)

деу үшін өндірістік қалдықтың ірі кесектері жылыжайдың іргетасын құю кезінде қиыршық тастардың орнына пайдаланылды.

Қалдықтардың көмегімен салынып жатқан жылыжайдың фрагменті 10-суретте көрсетілген.

Пластикалық қалдықтар, бір жағынан, қоршаған ортаны ластаушылар болса, ал екінші жағынан қайта пайдалану үшін немесе қайта өңдеу үшін бағалы ресурстар болып табылады. Бағалауларға сәйкес, 169 кг ПЭТ-бөтелкелерді өңдеу кезінде 528 литр мұнай мен 978 Вт энергияны үнемдеуге болады.

Қорытынды

1. Жұмыс нәтижесінде А. Яссауи атындағы ХҚТУ аумағында жылыжай салу үшін ПЭТ-бөтелкелермен бірге құрамында күкіртті бар өндірістік қалдықтың рециклингінің мүмкіндігі және оларды қолдану аясы берілген.

2. Қалдықтарды өңдемей қайта пайдалану кірпіштер мен тастарды үнемдеу нәтижесінде объектінің құрылысын арзандатуға, яғни экономикалық тиімділікке, сондай-ақ қалдықтарды сақтау кезінде орын алатын қоршаған ортаны зиянды қалдықтардан қорғауға мүмкіндік беретіндігі анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Акбасова А.Д., Саинова Г.А., Исаков О.А., Байхамурова М.О. Воздействие полигонов твердых бытовых отходов на экологическое состояние окружающей среды // Вестник КазНУ. – 2018. – № 5(129). – С. 3-9.
2. Копылов М.Н., Копылов С.М. Забытые факты из истории международного экологического права: конференция ООН по сохранению и утилизации ресурсов 1949 г. (uncur) // Евразийский юридический журнал. – 2013. – № 10 (65). – С. 251-265.
3. Akbasova A.D., Abseit A.S., Abdikarim G.G., Sainova G.A., Kaliyeva N.A. Characteristic of the solid waste landfill condition of Turkistan town. // Вестник КБТУ. - 2019. Выпуск 1. №1 (48).- Том 16. - P. 25-31
4. Sainova G.A., Akbasova A.D., Abdikarim G.G., Kaliyeva N.A., Mehmet Ali Ozler. Enviromental monitoring on the landfill of solid domestic wastes of the town Kentau. // News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. 2019. Vol 1 (43 3) - P. 57-62. (Скопус, h-index = 4) (на англ. языке).
5. Проблема переработки ТБО в Новосибирске в 2018 г. и возможные варианты решения. Контроллинг. 2018. – №68. – С. 28-35.
6. Михайлова А.Ю., Захарченко Д.А. Анализ методов и правил сбора и сортировки твердых бытовых отходов. Управление в условиях глобальных мировых трансформаций: экономика, политика, право. Сборник научных трудов. Международная конференция, 2018.
7. Атамекен. МИ-2018. Қатты тұрмыстық қалдықтарды кешенді басқару жүйесін ендіру.
8. Электронный ресурс: http://ecogeo.gov.kz/kk/pages/2018-zhylga-ondiris-zhne-tutynu-kaldyktarynyn-memleketik-kadastry-n-zhurgizu-ntizheleri?theme_version=mirm.
9. Ковалева Е.И. Мониторинг объектов размещения твердых бытовых отходов // VIII Международный экологический форум, 2008. – С. 176-178.
10. Гуман О.М. Эколого-геологические условия полигонов твердых бытовых отходов Среднего Урала // Дисс.... Докт. геолого-минералогических наук, Екатеринбург, 2009. – 342 с.;
11. Акбасова А.Д., Саинова Г.А., Исаков О.А., Байхамурова М.О. Воздействие полигонов твердых бытовых отходов на экологическое состояние окружающей среды // Вестник КазНУ. – 2018. – № 5(129). – С. 3-9.
12. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов Республики Казахстан за 2016 год. Министерство энергетики РК. «Zakon. kz», 2017 г.
13. Абсейт А.С., Абдикарим Г.Г., Келесбаев К.Н. Экологическое состояние полигонов твердых бытовых отходов Отрарского сельского округа Туркестанской области // Журнал «Научные разработки: Евразийский регион». – М.: Изд-во Инфинити, 2019. – С. 205-211.
14. Михайлова А.Ю., Захарченко Д.А. Анализ методов и правил сбора и сортировки твердых бытовых отходов. Управление в условиях глобальных мировых трансформаций: экономика, политика, право. Сборник научных трудов. Международная конференция, 2018.
15. Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И. Анализ современных методов переработки твердых бытовых отходов. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. – № 2 (13).
16. Супрун Л.В., Романенко С.В., Цыганкова Т.С. Анализ и решение проблемы утилизации и вторичной переработки полиэтилентерефталат (ПЭТ) отходов в городе Томске. // Вестник науки Сибири. – 2012. № 4 (5).
17. Концепция по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике» на 2013-2050 годы: [принят 17 мая 2013 года приказ № 496].

18. Новожилов А.А. Возможности конструктивных решений проблемы утилизации отходов // Современные наукоемкие технологии, 2008. – № 6. – С. 43-45.
19. Программа модернизации системы управления твердыми бытовыми отходами на 2014-2050 годы. Утв. Постановлением Правительства Республики Казахстан от 09 июня 2014 г. – № 634.
20. Wu C.D., Liu J.M., Liu S.H., Li W.H., Yan L.C., Shu M.S., Zhao P., Zhou P., Cao W.B. Assessment of the health risks and odor concentration of volatile compounds from a municipal solid waste landfill in China // Chemosphere J. – 2018. - Vol. 202. – Iss.1.- P. 1-8.

УДК 544.478
МРНТИ 31.15.28

СО-ҚҰРАМДАС ПЕРОВСКИТ ТИПТІ ҚҰРЫЛЫМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРҒА ШОЛУ. АЛЫНУЫ ЖӘНЕ ҚОЛДАНЫЛУЫ

ДЖЕТПИСБАЕВА Г.Д., МАСАЛИМОВА Б.К.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Қазіргі таңда перовскит типті құрылымды күрделі оксидтер физика-химиялық қасиеттердің ерекше жиынтығының арқасында катализде кеңінен пайдаланылады. Осыған байланысты жұмыста Фишер-Тропи синтезінде қолданылатын Со-құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторларды синтездеу әдістері және физика-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша әдебиеттік дереккөздердің ең маңызды ғылыми еңбектеріне шолу жасалды. Перовскит типті құрылымы бар оксидтер АВОЗ жалпы формуласына сай, мұнда А және В металл катиондары бола алатын көптеген аралас оксидтер жатады. А катиондары әдетте оттегіне жақын иондық радиусқа ие және оны сирек кездесетін жер (La, Pr, Sm, Ce), сілтілі-жер (Ca, Mg, Ba, Sr) немесе сілтілі (Na, K) металдары болуы мүмкін. В позициясындағы катиондардың иондық радиусы едәуір аз болуы керек, сондықтан ауыспалы металдардың көпшілігі (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Cr, Ru, Mn) бола алады. Перовскит типті құрылымды катализаторларды синтездеуде золь-гель, цитраттық және механохимиялық әдістер кеңінен пайдаланылады. Со-құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторлардың белсенділігі және талғамдығы синтездеу әдісіне, беттік ауданының өлшеміне сонымен қатар тасымалдағыштың табиғатына тәуелді. Ауыспалы металдармен модификациялау перовскит типті құрылымды катализаторлардың белсенділігін едәуір күшейтеді. Сонымен қатар СО конверсиясы төменгі температурада жоғары пайызға жетеді.

Түйінді сөздер: Перовскит, LaCoO_3 , Фишер-Тропи, золь-гель, цитраттық әдіс

ОБЗОР СО-СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Аннотация: В настоящее время сложные оксиды со структурой перовскита широко используются в катализе благодаря уникальному набору физико-химических свойств. В связи с этим в работе рассмотрены важнейшие научные труды по методам синтеза и изучения физико-химических свойств Со-содержащих катализаторов со структурой перовскита, используемых в синтезе Фишера-Тропиша. К перовскитоподобным оксидам относится многочисленный ряд смешанных оксидов общей формулы АВОЗ, где в качестве катионов А и В могут выступать катионы металлов, которые удовлетворяют условию электронейтральности (суммарный заряд +6) и определенным стерическим соотношениям. Катионы А обычно имеют ионные радиусы, близкие к кислородному, и могут быть представлены редкоземельными (La, Pr, Sm, Ce), щелочноземельными (Ca, Mg, Ba, Sr) либо щелочными (Na, K) металлами. Катионы в положении В должны иметь значительно меньший ионный радиус, и в этом качестве могут выступать большинство переходных металлов (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Cr, Ru, Mn и др.). Золь-гель, цитратный и механохимические методы широко используются при синтезе катализаторов со структурой перовскита. Активность и селективность катализаторов со структурой перовскита зависят от способа синтеза, размера площади поверхности, а также от природы носителя.

Ключевые слова: Перовскит, LaCoO_3 , Фишер-Тропи, золь-гель, цитратный метод

REVIEW OF CO-CONTAINING PEROVSKY-LIKE CATALYSTS.
SYNTHESIS AND APPLICATION

Annotation: Currently, complex oxides with a perovskite structure are widely used in catalysis due to a unique set of physicochemical properties. In this regard, the most important scientific works on the methods of synthesis and study of the physicochemical properties of containing catalysts with a perovskite structure used in the Fischer-Tropsch synthesis are considered. Perovskite-like oxides include a large number of mixed oxides of the general formula ABO_3 , where metal cations that satisfy the electroneutrality condition (total charge +6) and certain steric ratios can act as cations A and B. Cations A usually have ionic radii close to oxygen and can be represented by rare earth (La, Pr, Sm, Ce), alkaline earth (Ca, Mg, Ba, Sr) or alkaline (Na, K) metals. The cations in position B should have a significantly smaller ionic radius, and most transition metals (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Cr, Ru, Mn, etc.) can play this role. Sol gel, citrate, and mechanochemical methods are widely used in the synthesis of perovskite catalysts. The activity and selectivity of perovskite catalysts depend on the synthesis method, the size of the surface area, and also on the nature of the support.

Key words: Perovskite, $LaCoO_3$, Fischer-Tropsch, sol-gel, citrate method

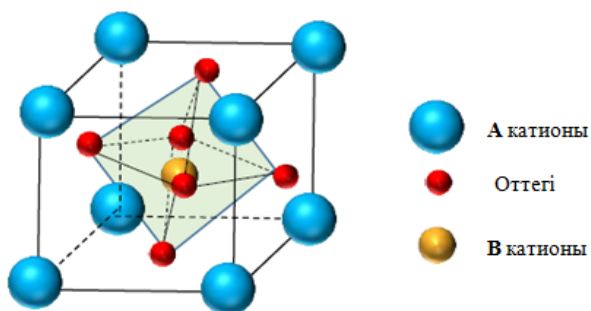
Бүгінгі таңда, экономикалық көзқарас тұрғысынан кобальт құрамдас катализаторлар Фишер-Тропш әдісімен көмірсутектерді синтездеуде тиімді болып табылады [1]. Олардың белсенді компоненттері тасымалдағыштың (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) бетінде қондырылған CoO нанобөлшектері болып есептеледі. Осындай бөлшектерді алу беттік ауданы үлкен оксидті жүйелерді дайындаудың арнайы әдістерімен қамтамасыз етіледі. Синтез – газдың көмірсутектер мен спирттерге каталитикалық айналымы (Фишер-Тропш синтезі) әртүрлі шикізаттардан құнды өнімдер алудың перспективті тәсілі болып табылады [2]. Октандық және цетандық санды жоғарылату үшін таза отын мен отын қоспаларын шығару мүмкіндігінің болуына байланысты, табиғи және ілеспе газды, биомассаны және көмірді қайта өңдеу арқылы алынған синтез газдың синтетикалық спирттерге айналуы үлкен қызығушылық тудырады [3]. Себебі, реакциялық өнімдер бойынша талғамдылықты бақылау өзекті мәселелердің бірі болып табылады. Бұл үрдісте катализаторларды дайындау әдісі, катализатор құрамы мен құрылымы, сондай-ақ реакцияның технологиялық жағдайлары осы процестегі аралық қосылыстардың талғамды түрде түзілуін анықтайтын фактор болып саналады. Тұрақты оксидтердің бетінде белсенді бөлшектердің түзілуін қамтамасыз ететін Co-құрамды қос-

ылыстарға аралас оксидтері бар шпинель, де-лафоссит немесе перовскит құрылымдары жатады. Соңғысы, яғни перовскит құрылымды оксидтердің химиялық құрамының икемді өзгеру мүмкіндігіне қарай, өнімдер бойынша талғамдылыққа тиімді әсер етуіне байланысты катализатор құрамы мен беттік ауданын оңтайлы таңдауға мүмкіндік береді. C2+ спирттерінің синтезінде белсенді кобальттың тұрақты нанобөлшектерінің қалыптасуына перовскит типті құрылымды күрделі оксид бастапқы қосылыс (предшественник) ретінде перспективті болуы мүмкін.

Перовскит типті құрылымды кобальт құрамдас күрделі оксид $LaCoO_3$ -ті көптеген салаларда, мысалы: оттегі өткізгіш мембраналар ретінде, қатты электролиттердің жану камераларындағы электродтарға арналған материалдар және оларды химиялық датчиктер немесе катализатор ретінде пайдалануға болады [4]. Қазіргі уақытқа дейін кобальт құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторларды синтездеуде көптеген жұмыстар жүргізілді. Дегенменде, синтез газының (CO және H_2) спирттерге айналу реакцияларында қолданылатын кобальт құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторлардың қасиеттері мен синтездеу жолдары туралы ғылыми еңбектер аз жарияланған [5-6].

Перовскит типті құрылымы бар оксидтер бұрыннан белгілі және физика-химиялық

қасиеттердің ерекше жиынтығының арқасында катализде кеңінен қолданылады [7]. Перовскит типті құрылымы бар оксидтер ABO_3 жалпы формуласына сай, мұнда А және В металл катиондары бола алатын көптеген аралас оксидтер жатады. А катиондары әдетте оттегіне жақын иондық радиусқа ие және оны сирек кездесетін жер (La, Pr, Sm, Ce), сілтілі-жер (Ca, Mg, Ba, Sr) немесе сілтілі (Na, K) металдары болуы мүмкін. В позициясындағы катиондардың иондық радиусы едәуір аз болуы керек, сондықтан ауыспалы металдардың көпшілігі (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Cr, Ru, Mn және т.б.) [8] бола алады. Перовскиттің құрылымы – барлық шындығында оттегі атомдары бар AO_{12} кубоцедраларынан тұратын, BO_6 октаэдрінен құралған қаңқа, мұнда А және В атомдары сәйкесінше осы полиэдрдің орталықтарында орналасқан (1-сурет). Перовскиттер икемді құрылымға ие және симметрияның төмендеуімен немесе ақаулардың пайда болуымен айтарлықтай өзгерістерге ұшырамай перовскиттің құрылымдық түрінің аясында қалып қояды.



1 сурет – Идеал перовскиттің құрылымы [9]

Сирек кездесетін металдар мен ауыспалы металдардың да поливаленттілігі, сонымен қатар, байланыс ұзындығының өзгеруімен сипатталатын А немесе В позициясындағы атомдардың өзара орын ауыстырулары, сондай-ақ оттегі мен катионды бос орындардың пайда болуы перовскит типті құрылымның деформациялануына әкеп соғады. Перовскиттің құрамын А күйінде де, В позициясында да катиондарды ішінара алмастыру арқылы өзгертуге болады. Бұл жағдайда перовскит форму-

ласы $A_xA'_1$ түрінде жазылады және алынған құрылымның тұрақтылығы мен алмастыру шектері Голдшмиттпен алынған төзімділік коэффициентінің формуласын қолдана отырып теориялық тұрғыдан бағаланады:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}} \quad (1)$$

Мұндағы: r_i – А, В және оттегінің иондық радиустары. Идеал перовскит үшін толеранттылық коэффициенті бірлікке тең, алайда $0,75 < t < 1$ [10,11] шегіндегі кейбір ауытқулар рұқсат етілген.

Аталған қасиеттер перовскиттерді катализде қолдануға өте перспективті етеді. Ішінара тотығу және залалсыздандыру үшін перовскитке негізделген катализаторларды тотығу реакцияларында қолдану тиімділігі алғаш рет [12, 13] әдебиетте көрсетілді. Жоғарыда көрсетілгендей, перовскитке негізделген катализаторлар алдын ала белсендіруді қажет етеді, ал металл-оксидтің белсенді фазасы катиондардың тордан ішінара немесе толық шығуымен тотықсыздандырғыш ортада түзіледі. Перовскиттік прекурсорлардан алынған катализаторлар үшін кокстың тұрақтылығы металл бөлшектердің жоғары дисперсиясымен түсіндіріледі, бұл кокстың түзілуінің төмендеуіне немесе тежелуіне әкеледі, сонымен қатар кокс прекурсорларының тотығуына ықпал ететін оттегі қозғалғыштығы пайда болады [14].

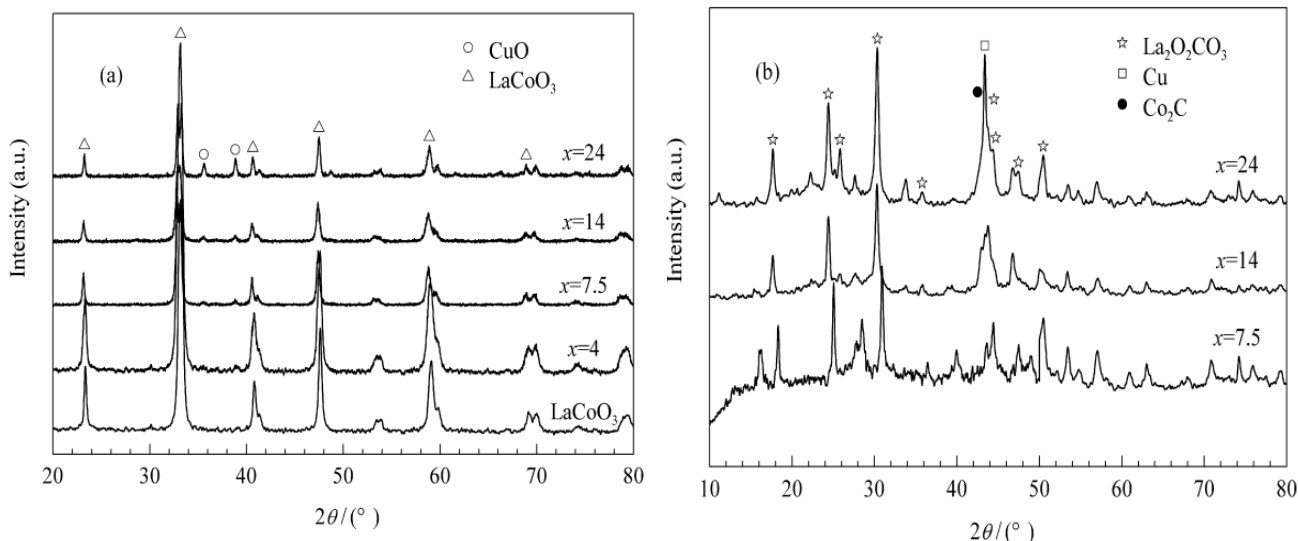
[15] авторлары золь-гель әдісімен лимон қышқылы қатысында кобальт құрамдас перовскит типті құрылымды $LaCoO_3$ фазалық түзілуін және кейбір электрлік қасиеттерін зерттеген. Тәжірибе барысында катализаторды синтездеуге La және Co нитраттары қолданылған. Алынған гельдер термогравиметриялық анализ (ТГА) көмегімен талдаған кезде $400^\circ C$ температураға дейін гельдердің ыдырауы жүреді. Термиялық өңделген гельдер $600^\circ C$ температурада кобальт-лантан оксидінің таза перовскиттік ромбэдрлік фазасының пайда болуына әкелген ($LaCoO_3$). РФА талдау нәтижелері $600^\circ C$ -та термиялық өңделген қосылыстың перовскиттік құрылымға ие екендігін көрсетті. Сонымен қатар $LaCoO_3$ -

тің атмосфералық қысымда, газ ағымында «operando» жағдайында өлшенген кейбір электрлік қасиеттері талқыланып, көрсетілген. Авторлар анықтағандай, 20-дан 400°C-қа дейінгі температурада үлгі n-түріндегі жарылау өткізгіштік қасиет көрсеткен.

Wang Z., және телавторлар ұсынған [16] жұмыста лантанмен түрленген әртүрлі ара қатынастағы Co:Cu кобальт-мыс катализаторлары синтез газдың оксигенаттар мен көмірсутектерге айналуын зерттеу үшін қолданылған. Бұл жұмыста өнімдердің талғамдылығына Co:Cu катализаторларының құрамының әсері зерттелген. Бірге тұндыру әдісі арқылы үш катализатор синтезделіп, H_2/He ағымында тотықсыздандырылған, содан кейін CO гидрирлеу кезінде кобальт карбиді түзілген. Катализаторлардың құрамы келесідей болған: Cu:Co=12:9, 7:13 және 0:21 (тек кобальт). CO гидрирлеуге арналған зерт-

теу дифференциалды айналымда және 30 бар қысымда, $H_2/CO = 2/1$ және $t = 250^\circ C$ жүргізілген. Со және Cu құрамдас екі катализаторларда C_1 (метан + метанол + CO_2) бойынша талғамдылық 64% құрайды, ал тек Со бар катализатор үшін (52%) аздап төмен болған. Құрамында Cu бар екі катализатордың C_{2+} спиртіне талғамдығы тек Со құрамды катализаторға қарағанда жоғары, ал тек Со құрамды катализатор ацетальдегидке қатысты ең жоғары талғамдыққа ие.

Сонымен қатар Yuzhen Fang бастаған зерттеушілер [17] перовскит типті құрылымды Cu-Co биметалды катализаторлары бір сатылы цитраттық комплекс түзілу әдісімен алды және катализаторлардың құрылымының $CuO/LaCoO_3$ -тен $Cu-Co_2C/La_2O_2CO_3$ -ке дейін өзгеруін ТЕМ, РФА және ТПВ көмегімен зерттеді.



2 сурет – wt%CuO/LaCoO₃ және LaCoO₃ катализаторларының а) реакцияға дейінгі, б) реакциядан кейінгі РФА нәтижелері [17]

Катализаторлардың РФА нәтижелері (2 сурет) таза перовскиттік құрылым түзілгендігін көрсеткенімен, алынған үлгілердің беттік ауданы 9 м²/г аспады. Синтезделіп алынған катализаторлар құрамында мыспен модификацияланған Co₂C бөлшектерінің болуына байланысты синтез газынан спирт алу үшін өте белсенді және талғамды болды. Спирттерге ең жоғарғы талғамдылық 31% 7.5 wt%CuO/LaCoO₃ катализаторы көрсетті, сәйкесінше ең

жоғарғы СО конверсиясы 95% осы катализаторға тиесілі.

Осындай жұмыстардың бірі, яғни биметалды La(CoCuO₃) наноперовскиттерінің қасиетін жақсарту үшін [18] әдебиет авторларымен үлгілер механосинтез әдісі арқылы алынды және Со-Си биметалды аудандарының жоғары дисперсиясын алу үшін сутегімен өңделді. Тотықсызданған LaCo_{1-x}Cu_xO₃ үлгілері РФА, H₂-ТПВ, БЭТ әдістерімен си-

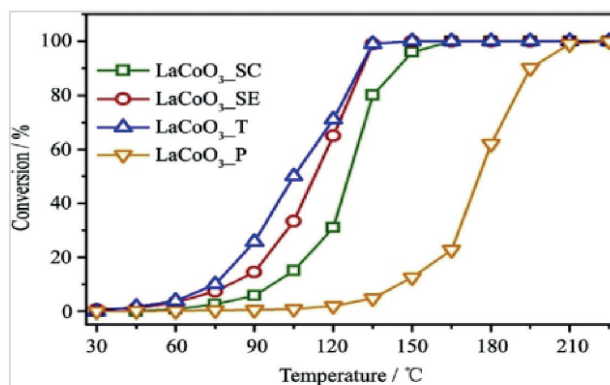
патталды және синтез газынан спирттерді алу мен СО диссоциациясына каталитикалық сынақтан өтті. Алынған катализаторлардың ішінде LaCoO_3 үлгісі ең жоғарғы беттік ауданға $60 \text{ м}^2/\text{г}$ ие екендігін көрсетті. Тәжірибелік нәтижелер көрсеткендей, перовскиттік кристалдық торлардан алынған мыс-кобальт металдарымен СО-ны ыдырату және гидрирлеу кезіндегі белсенділік экстраперовскиттік кристалды торлы қосылыстардан едәуір ерекшеленеді. Синтез-газын конверсиялау кезіндегі жалпы каталитикалық белсенділік Со-Си металының беттік ауданының өлшемімен сәйкес келеді, бірақ спирттердің өнімділігі $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3 > \text{LaCo}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_3 > \text{Cu}_2\text{O}/\text{LaCoO}_3 > \text{LaCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3 > \text{LaCoO}_3$ деңгейіне сәйкес төмендейді. Ең жоғары каталитикалық белсенділік пен спирттердің жоғары өнімділігін $70,1 \text{ мг/гкат/сағ}$ тотықсызданған перовскит типті құрылымды $\text{LaCo}_{0.7}\text{-Cu}_{0.3}\text{O}_3$ катализаторы көрсетті.

Tien-Thao N. командасы [19] авторлары $\text{LaCo}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$ дайындау әдісін оңтайландыру бойынша жұмыс жасады. Бұл жұмыста механохимиялық активация әдісі (MX) және цитрат (Ц) әдісі қолданылды. Перовскит типті құрылымды үлгілердің бетінің ауданын $4,7 \text{ м}^2/\text{г}$ (Ц) -ден $21,5 \text{ м}^2/\text{г}$ (MX) дейін дамытуға мүмкіндік туды. Катализаторлар $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1,68$ атм және $\text{GHSV} = 5000 \text{ c}^{-1}$, ағынды реакторда $T = 250\text{-}350^\circ\text{C}$ температурада жоғары спирттер синтездеу процесінде каталитикалық сынақтан өтті. 300°C температура кезінде MX әдіспен алынған үлгіде СО конверсиясы шамамен 16% және спиртке талғамдылығы 38,1%, метанға талғамдылығы 22% көрсетті.

Одан әрі авторлар өз жұмыстарын [20] жалғастыра отырып, катализаторларды 275°C температурада қарастырған, мұнда (Ц) әдісімен алынған катализатордың спирттерге талғамдылығы 14% метанға талғамдылығы шамамен 46%, сәйкесінше (MX) әдісімен алынған катализатормен салыстырғанда талғамдылығы 44,9% және 24,8% құрайды. Бұл нәтижелер осы жүйелердегі мыс пен кобальттың тотықсыздану деңгейімен байланысты, беттік ауданы неғұрлым дамыған бол-

са, бөлшектердің тотықсыздануы және реакция жағдайында тұрақты жұмыс істеуі оңайырақ болады.

[21] авторлары үш түрлі әдіспен темплаттар қатысында, бірге тұндыру және әртүрлі комплекс түзушілер көмегімен золь-гель әдісін қолдана отырып алынған LaCoO_3 перовскит типті құрылымды күрделі оксидтер жүйелі сипатталды және оның каталитикалық қасиеттері СО тотықтыру үрдісінде зерттелген. Үлгілер кейбір физика-химиялық әдістердің көмегімен айқындалды, олардың нәтижелері көрсеткендей, катализатордың бетінің морфологиясы, бетінің ауданы, беттік құрамы, тотығу-тотықсыздану қабілеті, оттегінің бос күйі, күйдіру температурасы мен түзілу механизмі сияқты қасиеттері катализаторларды алу әдісіне байланысты екенін көрсетті. Каталитикалық сынақтар нәтижелері бойынша көміртегі темплатының көмегімен дайындалған үлгі СО тотықтыруда ең жоғарғы белсенділік көрсетеді, сонымен қатар температура 135°C -қа жеткенде (3-сурет) СО толық конверсияға ұшырайды.



3 сурет – Лимон қышқылы ($\text{LaCoO}_3\text{-SC}$), этилен гликоль/метанол қоспасы ($\text{LaCoO}_3\text{-SE}$), көміртекті темплат әдісі ($\text{LaCoO}_3\text{-T}$) және тұндыру әдісі ($\text{LaCoO}_3\text{-P}$) көмегімен гельдік әдіспен алынған катализаторлар қатысында СО тотығу белсенділігі [21]

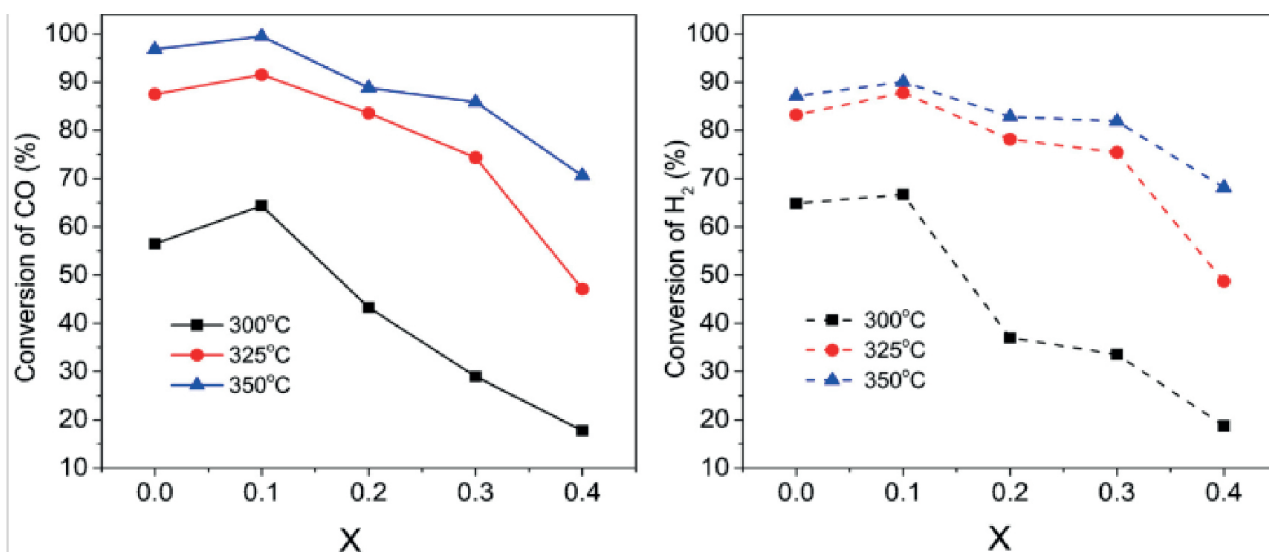
Yongxia Wanga және телавторлар [22] мезапорлы SiO_2 матрицасын (KIT-6) қолдана отырып, жақсы кристалданған перовскит типті құрылымды беттік ауданы үлкен ($270 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) LaCoO_3 оксидтері қарапайым бір сатылы бірге тұндыру әдісін қолдана отырып

алынды. Алынған LaCoO_3 мезопорлы катализаторы салыстырмалы түрде СО тотықтыруда жоғары каталитикалық белсенділікті көрсетеді және СО-ның толық конверсиясына 190°C температурада қол жеткізіледі, бұл мезопорлы емес LaCoO_3 температурасынан шамамен 75°C төмен. Сонымен қатар, мезопорлы емес аналогпен салыстырғанда, алынған мезопорлы LaCoO_3 , NO тотықтыруға қатысты айтарлықтай жоғары каталитикалық белсенділікке ие. СО және NO тотықтыру үшін қолданылған LaCoO_3 мезопорлы оксидінің каталитикалық белсенділігінің жоғарылауы оның беттік ауданының үлкен болуымен және кристалдық тордың ақауларымен түсіндіріледі.

LaCoMn_xO ($3 + d$) катализаторлары [23], мұндағы x - 0,0, 0,2, 0,3, 0,5, СО және C_2H_6 тотықтыру үдерісінде зерттелді. Үлгілер цитрат әдісімен дайындалды және 600°C температурада 8 сағат аралығында күйдірілді. Дайындалған катализаторлар РФА, СЕМ, ТЕМ және ТПВ әдістерімен сипатталды. Құрылымдық зерттеулер көрсеткендей, марганец оксидінің 0,5 мольге дейін, яғни 50% қосылуы LaCoO_3 перовскит фазасының пайда болуына әсер етпейді. Лантан кобальтитіне марганецтің 0,3 моль қосылғанда, катализатордың каталитикалық қасиеттері жақсартындығы байқалды: СО мен көмірсутектердің тотығуы төмен температурада жүреді.

СО-ның толық конверсиясы әртүрлі катализаторларда $150\text{--}450^\circ\text{C}$ аралығында байқалады. Бұл көрсеткіштер жоғарыдағы әдебиеттерде қарастырылған катализаторлармен салыстырғанда айтарлықтай ерекшеленбейді.

[24] жұмыста $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ катализаторлары 35% NH_4OH ерітіндісі және нитраттарды бірге тұндыру арқылы дайындалды, содан кейін қосылыстар (предшественник) сатылы күйдірілді (3 сағатқа 350°C және 5 сағат 800°C). РФА нәтижелері бойынша үлгілер La_1CoO_3 перовскит типті құрылымға ие, сонымен қатар үлгілердің беттік ауданы 2,4-тен $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$ дейін өзгерді. Сынамалар катализатордың стационарлы қабаты бар реакторда сыналды, 1 г сынама 1:10 корундпен араластырылды. Үрдіс $300\text{--}350^\circ\text{C}$ температурада, 3 МПа және байланыс уақыты 3500 с^{-1} , газ құрамы $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2 = 2 : 1 : 3$ стационарлық режимде жүргізілді. 4-суретте $300\text{--}350^\circ\text{C}$ температурада La-ды Sr-мен алмастыру дәрежесіне байланысты СО конверсиясының мәні көрсетілген. Температураның жоғарылауымен СО конверсиясының жоғарылауы байқалады, барлық үлгілердің ішінде $x = 0,1$ порциалды алмастырылған үлгі ерекшеленеді: СО-ның ең жоғары конверсиясы осы үлгіде, $\text{C}_5 +$ пен спирттердің түзілуіне жоғары талғамдылық, ал метан түзілуіне төменгі талғамдылық байқалды.



4 сурет – $300\text{--}350^\circ\text{C}$ температурада $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ үлгілеріндегі СО конверсиясының La-ды Sr (x)-мен алмастыру дәрежесіне тәуелділігі [24]

Зерттеушілер [25] талғамдылығы этанолға 72% және метанолға 28%, ал СО конверсиясы 49% болатын $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ синтездеп алды. Спирттердің өнімділігі 67 мг/г.кат/сағ құрады.

Кобальт құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторларды қолдана отырып синтез газынан спирттерді синтездеумен қатар, басқа да каталитикалық реакцияларда қолданғаны туралы бірқатар зерттеулер бар. Солардың бірі, [26] жұмыста метанды ыдырату процесінде LaCoO_3 катализаторының белсенділігіне темплат қатысында синтездеу әдісін қолданудың әсері көрсетілген. Салыстыру үлгісі цитратты дәстүрлі әдіс бойынша дайындалған, ал беттік ауданы жоғары дамыған үлгі мезопорлы темплат кремний оксидінің негізінде дайындалды. Катализатор бетіндегі белсенді орталықтар санының көбеюі салдарынан, $X(\text{CH}_4)=50\%$ конверсиясың температурасы 600°C -тан 450°C -қа дейін төмендеуі байқалды.

Бұрын талқыланғандай, спирттердің шығымының жоғары болуына катализатор тасымалдаушысы маңызды рөл атқарады. Liu және оның әріптестері [27], цирконийді қолданған кезде, $\text{LaCo}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ перовскиті C_{2+}OH үшін тамаша талғамдылыққа ие болатындығын көрсетті ($40,7\%$ 310°C , 3,0 МПа,

$\text{GHSV} = 3900 \text{ h}^{-1}$ және H_2/CO қатынасы) 2:1). Не және т.б. айтуынша, цирконий синтез газынан жоғары спирттердің (негізінен этанол мен изобутанолдың) түзілуіне белсенді әсер етеді [28], сондықтан цирконий диоксиді мен жоғары дисперсті Cu-Co перовскит типті құрылымды қосылыс арасындағы күшті әрекеттесу C_{2+} спирті үшін жоғары талғамдыққа әкелді.

Қорыта келе шолу жұмысында Со-құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторларды зерттеу бойынша бір бөлігі мақалада келтірілген 200 жуық әдебиеттік дереккөздердің ең маңызды ғылыми еңбектеріне шолу жасалынды. Келтірілген жұмыстар Со-құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторлар каталитикалық реакцияларда, атап айтқанда, СО және H_2 конверсиясында қолдану мүмкіндіктерін жақсы және жеткілікті зерттемегенін көрсетеді. Жарияланған мәліметтерді талдай отырып, беттік ауданы дамыған кобальт құрамдас перовскит типті құрылымды катализаторларды синтездеудің оңтайлы әдістерін нақты анықтау мүмкін болмай отыр. Синтез газын түрлендіру реакциясы үшін тиімді жағдайлар анық емес. Алдағы уақытта осы мәселелерді нақтылауға арналған жұмыстар жүргізу мақсаты – болашақтың еншісінде.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Davis B.H., Fischer-Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities. Topics in catalysis, 2005. V.32, P. 143 –168.
2. Хасин А.А. Основные пути переработки природного газа в компоненты топлив и ценные химические продукты. Учебное пособие. – Новосибирск, 2018. – С. 19-20.
3. Pan X., Fan Zh., Chen W., Ding Yu., Luo H., Bao X. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. Nature Materials. 2007. V. 6. P. 507–511.
4. Zhang J., Li H. Perovskite. Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance. New York: Nova Science Publishers Inc. 2013.
5. Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J. Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis. ACS Catalysis. 2014. V.4. P. 2917-2940.
6. Luk H.T., Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas. Chemical Society Reviews. 2017. V.46. P. 1358-1426.

7. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chemical Reviews*, 2014. V. 114. P. 10292–10368.
8. Sami Vasala, Maarit Karppinen. A2B0B00O6 perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry* 2015. V.43. 1-36
9. Pena M. A., Fierro J.L.G.. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides *Chemical Reviews*. 2001. V.101. P. 1981 – 2017.
10. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскитоподобные кристаллы. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН. – 1997. – С. 216.
11. Немудрый А.П. Кислородный транспорт в нестехиометрических перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью на основе кобальтита и феррита стронция. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, ИХТТиМ СО РАН. – Новосибирск, 2010.
12. Pena M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*. 2001. V. 101. P. 1981–2017.
13. Libby W.F. Promising catalyst for auto exhaust. *Science*. 1971. V. 171. P. 499.
14. Ciambelli P., Cimino S., De Rossi S., Lisi L., Minelli G., Porta P., Russo G. AFeO₃ (A=La, Nd, Sm) and LaFe_{1-x}MgxO₃ perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. V. 29. I. 4. P. 239-250.
15. Luminita P., Barbara M., Marija K., Mariana S., Monica C., Maria Z., Phase formation and electrical properties of the LaCoO₃ obtained by water-based sol-gel method with citric acid *Processing and Application of Ceramics* 2009. V.3.
16. Wang Z., Kumar N., James J. Spivey, Preparation and characterization of lanthanum-promoted cobalt-copper catalysts for the conversion of syngas to higher oxygenates: Formation of cobalt carbide. *Journal of Catalysis* 2016. V. 339 P. 1–8.
17. Yuzhen F., Yuan L., Wei D., Junhai L. Cu-Co bi-metal catalyst prepared by perovskite CuO/LaCoO₃ used for higher alcohol synthesis from syngas. *Journal of Energy Chemistry* 2014. V. 23. P. 527–534.
18. Tien Thao N., Le Thanh Son. Production of cobalt-copper from partial reduction of La(Co,Cu)O₃ perovskites for CO hydrogenation. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 2016. V.1 P. 337-342.
19. Tien-Thao N., Zahedi-Niaki M. H., Alamdari H., Kaliaguine S., Conversion of syngas to higher alcohols over nanosized LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ perovskite precursors. *Applied Catalysis A: General*, 2007. V.326. P. 152–163.
20. Tien-Thao N., Alamdari H., Kaliaguine S.. Characterization and reactivity of nanoscale La(Co,Cu)O₃ perovskite catalyst precursors for CO hydrogenation. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. V.181. P. 2006–2019.
21. Wang Sh., Xu X., Junjiang Zhu, Duihai Tang, Zhen Zhao. Effect of preparation method on physicochemical properties and catalytic performances of LaCoO₃ perovskite for CO oxidation. *Journal of Rare Earths* 2019. V. 37 P. 970-977.
22. Yongxia Wang, Xiangzhi Cui, Yongsheng Li, Zhu Shu, Hangrong Chen, Jianlin Shi, A simple co-nanocasting method to synthesize high surface area mesoporous LaCoO₃ oxides for CO and NO oxidations. *Microporous and Mesoporous Materials* 2013. V. 176. P. 8–15.
23. Farhanian Moghadam S., Malekzadeh A., Ghiasi M., Karimi F., Mortazavi Y., Khodadadi A. Manganese Oxide Promoted LaCoO₃ Nano-Perovskite for Oxidation of a Model Exhaust Gas. *Iranian Journal of Chemical Engineering* 2012. V. 9, P. 22-33.

24. Ao, M. and Pham, G. and Sage, V. Pareek, V. Structure and activity of strontium substituted LaCoO_3 perovskite catalysts for syngas conversion. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016. V.416 P. 96–104.
25. Ao M. Pham G. H., Sage V., Pareek V. Selectivity enhancement for higher alcohol product in Fischer- Tropsch synthesis over nickel-substituted $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ perovskite catalysts *Fuel*, 2017. V.206. P. 390–400.
26. Wang Y., Ren J., Wang Y., Zhang F., Liu X., Guo Y. Nanocasted Synthesis of Mesoporous LaCoO_3 Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion. *Journal Physical Chemistry C*, 2008. V.39 Iss. 112 P.15293–15298.
27. G. Liu, Y. Geng, D. Pan, Y. Zhang, T. Niu, Y. Liu, *Fuel Processing Technology*, 128 (2014) 289-296.
28. D. He, Y. Ding, H. Luo, C. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208 (2004) 267-271.

УДК 544.77
МРНТИ 31.25.19

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА В БИОНАНОКОМПОЗИТЫ МОНТМОРИЛЛОНИТА И АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

ЖАКЫП Б.М.¹, ЕРГАЛИЕВА А.О.¹, БАКЫТ А.Е.¹, ТАЖИБАЕВА С.М.^{1,2},
МУСАБЕКОВ К.Б.^{1,2}, МУСАБЕКОВ Н.К.²

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа

Аннотация: В данной статье изложены результаты исследования кинетики набухания микрочастиц бионанокompозита Ag-MMT/Ca-ALG и высвобождения ионов серебра из них в зависимости от pH и содержания серебра. В результате исследования было установлено, что ионы серебра пролонгированно высвобождаются из микрочастиц Ag-MMT/Ca-ALG, степень высвобождения ионов серебра из BNCs с ростом содержания в них Ag-MMT увеличивается и данные микрочастицы не обладают заметной pH-чувствительностью.

Ключевые слова: бионанокompозиты, монтмориллонит, ионы серебра, иммобилизация, альгинат кальция, альгинат натрия, микрочастицы

IMMOBILIZATION OF SILVER IONS IN THE BIONANOCOMPOSITES OF MONTMORILLONITE AND CALCIUM ALGINATE

Abstract: This article presents the results of a study of the kinetics of swelling of Ag-MMT / Ca-ALG bionanocomposite microparticles and the release of silver ions from them depending on pH and silver content. As a result of the study, it was found that silver ions are continuously released from Ag-MMT / Ca-ALG microparticles, the degree of release of silver ions from BNCs with increasing Ag-MMT content in them increases and these microparticles do not have a noticeable pH sensitivity.

Key words: bionanocomposites, montmorillonite, silver ions, immobilization, calcium alginate, sodium alginate, microparticles

МОНТМОРИЛЛОНИТ ЖӘНЕ КАЛЬЦИЙ АЛЬГИНАТЫНЫҢ БИОНАНОКОМПОЗИТТЕРІНЕ КҮМІС ИОНДАРЫН ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ

Аңдатпа: Бұл мақалада Ag-MMT/Ca-ALG бионанокompозиті микробөліктерінің ісіну кинетикасын және pH пен құрамындағы күмістің мөлшеріне байланысты олардан күміс иондарының босап шығуын зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде күміс иондарының Ag-MMT/Ca-ALG микробөліктерінен ұзақ босап шығатындығы, BNC-ден күміс иондарының босап шығу деңгейі олардың құрамындағы Ag-MMT артқан сайын жоғарылайтыны және бұл микробөліктерде айтарлықтай pH-сезімталдық жоқ екендігі анықталды.

Түйінді сөздер: бионанокompозиттер, монтмориллонит, күміс иондары, иммобилизация, кальций альгинаты, натрий альгинаты, микробөліктер

Введение

Бионаноккомпозиты, состоящие из природных биополимеров и неорганических наночастиц, используются в очистке сточных вод предприятий пищевой промышленности [1, 2], при создании гидрогелей и микрокапсул, предназначенных для иммобилизации ферментов и лекарственных препаратов [3-6]. В качестве биополимеров в бионаноккомпозитах используются преимущественно полисахариды – положительно заряженный хитозан, способный к комплексообразованию с отрицательно заряженными полиэлектролитами и коллоидными частицами [7-10], альгиновая кислота и ее соли, гелеобразующие в присутствии хитозана и двухвалентных катионов [11-13].

Источником неорганических наночастиц довольно часто служат бентонитовые глины, в частности монтмориллонит. Он состоит из пакетов кремнекислородных тетраэдров, разделенных алюмогидроксильными октаэдрами. Толщина каждого слоя составляет 0,22 нм, а всего пакета – 0,66 нм. Появление вакансий в тетраэдрических слоях из-за замены атомов кремния алюминием приводит к возникновению отрицательного заряда у частиц монтмориллонита [14]. Глинистые минералы при контакте с водой набухают, вследствие чего пакеты распадаются на отдельные наноразмерные пластины.

Установлено, что введение небольших (до 5%) количеств неорганических наночастиц в бионаноккомпозиты снижают их горючесть, улучшают механическую прочность и регулируют газопроницаемость [15, 16]. Достоинством таких материалов являются нетоксичность, биосовместимость и биоразлагаемость, которые позволяют использовать их вместо синтетических полимерных материалов, находящихся в контакте с живыми организмами [16, 17].

Целью настоящего исследования является синтез бионаноккомпозитов на основе казахстанского монтмориллонита, ионов серебра, натриевой соли альгиновой кислоты и изучение их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использован монтмориллонит (ММТ), выделенный из диспергированной в воде при pH 7 тонкоизмельченной розовой бентонитовой глины Таганского месторождения Восточно-Казахстанской области. Использовали неоседающую в течение суток фракцию монтмориллонита, радиус частиц которых, измеренный на приборе Zeta Sizer (Malvern-Nano ZS), составлял $1,4 \pm 0,2$ нм.

В качестве биополимера использовали натриевую соль альгиновой кислоты (Na-ALG) с среднечисленной молекулярной массой $1,08 \cdot 10^5$ (Sigma Aldrich, США) без дополнительной очистки.

Серебряную форму ММТ (Ag-MMT) получали заменой ионов Na^+ в ММТ на ионы Ag^+ по [23]. Для этого 5 г. ММТ диспергировали в 100 мл 0,2 моль/л растворе NaCl при перемешивании в течение 4 часов при комнатной температуре. Затем частицы Na-MMT отделяли центрифугированием при скорости 10000 мин^{-1} в течение 15 минут, промывали 3 раза бидистиллированной водой. Далее Na-MMT обрабатывали поочередно растворами AgNO_3 с концентрацией $5,0 \cdot 10^{-2} \%$, $1,0 \cdot 10^{-1} \%$ и $5,0 \cdot 10^{-1} \%$, в защищенном от ультрафиолета сосуде. После обработки Na-MMT с раствором AgNO_3 с наименьшей концентрацией ($5,0 \cdot 10^{-2} \%$) при температуре 70°C в течение 3 часов в условиях перемешивания частицы Ag-MMT отделяли центрифугированием при скорости 10000 мин^{-1} в течение 15 минут и обрабатывали с растворами AgNO_3 с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-1} \%$ и $5,0 \cdot 10^{-1} \%$, в указанных условиях. Затем частицы Ag-MMT, выделенные после третьей обработки, 3 раза промывали бидистиллированной водой для удаления остатков AgNO_3 , сушили в вакууме при температуре 80°C в течение 8 часов.

Получение гидрогелей. Композиционные гидрогели бионаноккомпозита получали по методике [25]. Для этого отфильтрованный 2%-ный водный раствор Na-ALG, содержащий Ag-MMT (20 мл), добавляли капельно через шприц под постоянным давлением воз-

духа в 6%-ный водный раствор хлорида кальция со скоростью 1,0 мл/мин. Готовые частицы Ca-ALG промывали бидистиллированной водой в течение 1,5-2,0 минут, сушили

до постоянного веса в воздухе и хранили в холодильнике.

Полученные микрочастицы отмечали как BNC-1, BNC-2, BNC-3, BNC-4 и BNC-5 (таблица 1).

Таблица 1 – Составы бионаноконтрольных микрочастиц

№	Марка бионаноконтроля	Содержание Ag-MMT, % (w/v)	Содержание AgNO ₃ , % (w/v)
1	BNC-1	2,0	-
2	BNC-2	4,0	-
3	BNC-3	6,0	-
4	BNC-4	10,0	-
5	BNC-5	0	2,0

Набухание МЧ BNC

Кинетику набухания МЧ BNC определяли по кинетике нарастания их веса (Wt). Для этого воздушно-сухой образец МЧ (0,2 г – W₀), заливали 30 мл бидистиллированной воды со значением pH (5,0 и 7,4) и выдерживали определенное время при 20°C. Взвешивание массы образца осуществляли с помощью аналитических весов Kern (KERN & Sohn GmbH, Германия) с точностью 0,0001г.

$$K_{\text{наб}} = \frac{W_t - W_0}{W_0}$$

Каждое значение $K_{\text{наб}}$ является средней трех его значений.

Кинетику высвобождения ионов серебра определяли по кинетике изменения его относительной концентрации в водном растворе (F равен C_t/C_∞ , где C_t – концентрация высвобожденных в момент времени t ионов Ag⁺ в водном растворе; C_∞ – максимально возможная концентрация ионов Ag⁺ при условии выделения всех ионов). Для этого 0,1 г. воздушно-сухого образца заливали 30 мл H₂O и перемешивали с помощью магнитной мешалки при t=20°C. Концентрацию ионов Ag⁺ определяли с помощью УФ-спектрофотометра Agilent 8453E (“Agilent Technologies Deutschland GmbH”, Германия) при длине волны 302 нм, используя предварительно построенную калибро-

вочную кривую. Повторность эксперимента – трехкратная.

Результаты и их обсуждение

Наночастицы серебра (AgNPs) обладают высокой антибактериальной активностью благодаря своей развитой поверхности, обеспечивающей максимальный контакт с микроорганизмом. Легко подсчитать, что удельная поверхность наноразмерных (~10⁻⁷ см) кубических частиц составляет ~6·10⁷ см²/см³, т.е. ~6·10³ м²/см³. Такие достаточно малые частицы AgNPs способны проникать сквозь клеточные мембраны микроорганизмов и участвовать во внутриклеточных процессах [20].

Удобным «реактором» для синтеза наночастиц AgNPs являются слоистые силикаты, в частности монтмориллонит (MMT) [20]. Набухание Na-MMT в водной среде способствует проникновению молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) и макромолекул полисахаридов, в межпакетное пространство. Установлено, что рассматриваемый процесс (т.н.интеркаляция) благоприятствует образованию достаточно тонкодисперсных наночастиц (~10 нм) AgNPs [20].

Существенное влияние на бактерицидную активность AgNPs оказывают также их геометрическая форма и концентрация.

Обнаружено, что повышенной бактерицидной активностью обладают грани {111}, присутствующие в кристаллах декаэдров и икосаэдров AgNPs, образованных тетраэдрическими кластерами [21, 22]. Минимальная концентрация окисленных наночастиц AgNPs, полностью ингибирующая рост микроорганизмов *E. Coli* (116S, J53 в логарифмической фазе), составляет всего лишь 2 н·моль·л^{-1} (т.е. $5,4 \text{ мкг·л}^{-1}$) [20].

Учитывая вышеуказанные особенности образования и биологического действия AgNPs, последние были синтезированы в гидросуспензиях казахстанского Na-MMT.

Особенности формирования наночастиц AgNPs в гидросуспензиях MMT достаточно полно изучены в [23]. Методами XRD, XPS, TEM, FTIR, TGA, DMA установлено образование в межпакетном пространстве MMT наночастиц AgNPs с размерами $\sim 2\text{-}3 \text{ нм}$.

Процесс образования наночастиц AgNPs в межпакетном пространстве MMT представлен следующим образом.

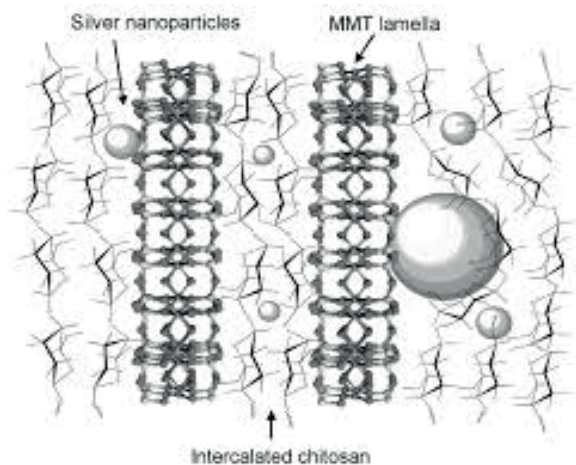


Рис. 1 – Структура бионаноконструкта AgNPs/MMT [20]

В настоящей работе основное внимание уделено изучению возможности пролонгации высвобождения ионов Ag^+ из Ag-MMT, иммобилизованных в бионаноконструкты Ca-ALG. Для этого частицы Ag-MMT были иммобилизованы в микрочастицах Ca-ALG, (далее МЧ Ag-MMT/Ca-ALG), синтезированных по известной методике [25].

Ранее было показано, что на кинетику высвобождения рихлокаина из МЧ Ca-ALG

существенное влияние оказывает набухаемость этих частиц в воде [23] – чем выше набухаемость МЧ, тем быстрее высвобождается ЛП. В связи с этим представлял интерес выяснение взаимосвязи кинетики высвобождения ионов Ag^+ из МЧ BNCs Ag-MMT/Ca-ALG с набухаемостью последних. Как видно из рисунка 2, синтезированные МЧ обладают большой набухаемостью – равновесные значения $K_{\text{наб}}$ составляют величины $7\div 8$. Однако, рассматриваемые МЧ не обладают заметной рН-чувствительностью. Это может быть связано со структурообразующим действием наночастиц, MMT на гидрогели Ca-ALG.

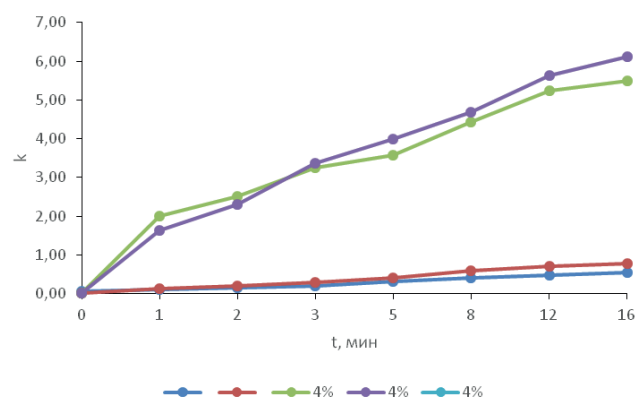


Рис. 2 – Кинетика набухания гранул Ca-ALG с Ag-MMT (2% и 4%) при pH 5 и 7,4

Исследование состояния серебра в частицах Ag-MMT, иммобилизованных в BNCs, методами XRD и XPS позволило установить наличие в рассматриваемой системе ионов Ag^+ , наночастиц металлического серебра и его окислов $\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}$ [23], расположенных в межпакетном пространстве MMT (рис. 1). При этом содержание серебра в Ag-MMT, синтезированного вышеописанным способом, оказалось равным $0,037 \text{ г/г}$, причем серебро частично находилось в кристаллической форме, имеющей активные грани {111}.

Результаты исследования кинетики высвобождения ионов Ag^+ из МЧ Ag-MMT/Ca-ALG, представленные на рис. 3, показывают, что этот процесс длительный – в течение 20 суток степень высвобождения ионов Ag^+ достигает 55% и 75% для BNCs, содержащих 6% и 10% Ag-MMT соответственно.

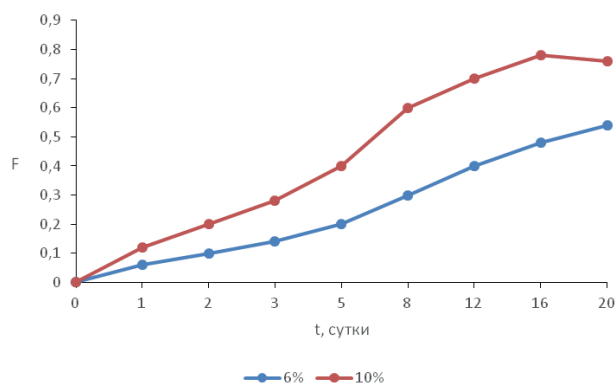


Рис. 3 – Кинетика высвобождения ионов Ag^+ из BNC-ов Ag-MMT/Ca-ALG, содержащих 6% (кривая 1) и 10% (кривая 2) Ag-MMT, в воду при $t=20^\circ\text{C}$ ($\text{pH}=7$)

Пролонгированное высвобождение ионов Ag^+ , согласно [23], связано с растворением наночастиц Ag_2O , находящихся в межпакетном пространстве MMT, диффундирующими туда молекулами воды. Как и ожидалось, степень высвобождения (F) ионов Ag^+ из BNCs с ростом содержания в них Ag-MMT увеличивается. Более того, даже по истечении дли-

тельного времени (20 суток), F не достигает 1,0, указывая на наличие еще резерва ионов Ag^+ в «ММТ-резервуаре».

Аналогичные результаты получены в [23] при исследовании кинетики высвобождения ионов Ag^+ из BNC хитозана с Ag-MMT, а также в [26] при изучении аналогичного явления из нанокомпозитов полиуретана с наночастицами серебра.

Длительное высвобождение ионов Ag^+ из бионанокомпозитов является ценным свойством последних, необходимым для создания бионанокомпозитных пленочных упаковок пищевых продуктов с длительным антибактериальным действием, защищающим продукты от разложения [23].

Таким образом, в настоящей работе была показана возможность получения бионанокомпозитов на основе «серебряного монтмориллонита» (Ag-MMT) и альгината кальция, длительно (пролонгированно) высвобождающих в водный раствор ионов Ag^+ .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК (проект AP05132247 "Разработка технологии получения нано- и микроглин из монтмориллонита")

ЛИТЕРАТУРА

- Sanford P.A. // Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Ed. By Skjak-Braek G., Anthonsen T., Sandford P.A. London: Elsevier Appl. Sci., 1989. P. 51.
- Savant V. D., Torres J.A. // Biotechnol. Prog. 2000. V. 16. P. 1091.
- Dumitriu S., Magny P., Montane D. et al. // J. Bioact Compatible Polym. 1994. V. 9. P. 184.
- Betigeri S.S., Neau S.H. // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 3627.
- Шумалина Е.В., Щипунов Ю.А. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 413.
- Giaserod O., Smidsrod O., Skjak-Braek G. // Biomaterials. 1998. V. 19. P. 1815.
- Kotz J., Kosmella S. // Advances in Chitin Science. 7th Intern. Conf. on Chitin and Chotosan. Ed. by Domard A., Roberts G.A., Varum K.M. Lyon: Jacques Andre Publ., 1998. P. 476.
- Pienche C., Arguelles-Monal W. // Macromol. Symp. 2001. V. 168. P. 103.
- Berger J., Reist M., Mayer J.M., et al. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2004. B. 57. P. 35.
- Barck K., Butler M.F. // J. Appl. Polym. Sci. 2005. V.98. P. 1581.
- Deat-Laine E., Hoffart V., Cardot J.-M., Subirade M., Beyssac E. // Int. J. Pharm. 2012. V. 439. P. 136.
- Григорьев Д., Мусабеков К.Б., Мусабеков Н.К., Кусаинова Ж.Ж. Иммобилизация противоопухолевого препарата циклофосфида в альгинате кальция. //Высокомолекулярные соединения. – Серия А, 2017. – Т. 59. №4. – С. 341-349.

13. Loreana Lacerda, Alexandre Luis Parize, Valfredo Favere, Mauro Cesar Marghetti Laranjeira, Hellen Karine Stulzer. Development and evaluation of pH-sensitive sodium alginate/chitosan microparticles containing the antituberculosis drug rifampicin. *Material Science and Engineering*. V. 39 (2014). P. 161-167.
14. Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. // *Handbook of clay science*. V. 1. Developments in clay science. Ed. by Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G. Amsterdam Elsevier, 2006. P. 19.
15. Yi H., Wu L.Q., Bentley W.E. et al. // *Biomacromolecules*. 2005. V. 6. P.2881.
16. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Aranda, P. // *Bio-inorganic hybrid nanomaterials*. Ed. by Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Y.M. Weinchem: Wiley-VCH, 2007. P. 1.
17. Zhuang H., Zheng J.P., Gao H., Yao K.D. // *J. Mater. Sci. – Mater. Medicine*. 2007. V. 18. P. 951.
18. Mishra R, Ramasamy K, Lim S.M., Ismail M.F., Majeed A.B. Antimicrobial and in vitro wound healing properties of novel clay based bionanocomposite films // *J Mater Sci Mater Med*. 2014 Aug;25(8):1925-39. doi: 10.1007/s10856-014-5228-y.
19. Kamyar Shameli, Mansor Bin Ahmad, Wan Md Zin Wan Yunus, Abdolhossein Rustaiyan, Nor Azowa Ibrahim, Mohsen Zargar, Yadollah Abdollahi. Green synthesis of silver/montmorillonite/chitosan bionanocomposites using the UV irradiation method and evaluation of antibacterial activity // *International Journal of Nanomedicine* 2010:5. P. 875-887.
20. Ю.А.Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. - 2008. - Т. 77, N 3. - С. 242-269.
21. S. Silver, L. T. Phung, G. Silver J. *Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33, 627 (2006).
22. S. Pal, Y. K. Tak, J. M. Song. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 1712 (2007).
23. M. Lavorgna, I. Attianese, G. G. Buonocore, A. Conte, M. A. Del Nobile, F. Tescione, E. Amendola. MMT-supported Ag nanoparticles for chitosan nanocomposites: Structural properties and antibacterial activity // *Carbohydrate Polymers* 102 (2014) 385-392.
24. Р.Е. Грин, *Минералогия глин*. – М., 1959. – С. 455.
25. Д. Григорьев, К.Б. Мусабеков, Н.К. Мусабеков, Ж.Ж. Кусаинова. Иммобилизация противоопухолевого препарата циклофосфида в альгинате кальция // *Высокомолекулярные соединения*. – Серия А, 2017. – Т. 59. – №4. – С. 341-349.
26. Triebel C, Vasylyev S, Damm C, Stara H, Özpınar C, Hausmann S, et al. (2011). Polyurethane/silver-nanocomposites with enhanced silver ion release using multifunctional invertible polyesters. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 4377.

УДК 544.632.2
МРНТИ 31.19.15

КҮРІШ ҚАУЫЗЫМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН ЭЛЕКТРОДТА МЫСТЫ АНЫҚТАУ

МАҚАЕВА Н.М., ДӘУЛЕТБАЙ А., СЕРИКБАЕВ Б.А.,
МУСАБЕКОВА А.А., КАМЫСБАЕВ Д.Х.

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті

Аңдатпа: Берілген жұмыста, электрохимиялық сызықты және циклді вольтамперометрия әдістерін қолдана отырып әртүрлі электродтарда (шыныкөміртек; нафион; күріш қауызды нафион) мыс иондарының тотығу – тотықсыздану үдерістері қарастырылды. Мыс иондарын электрохимиялық жолмен анықтауда күріш қауызымен түрлендірілген электрод оңтайлы нәтиже байқатты. Потенциал берілу жылдамдығының артуымен мыс иондарының тотығу-тотықсыздану үдерістерінің қарқынды жүретіні айқындалды. Мыс иондарының төмен концентрациясын 10-8М анықтауда күріш қауызымен түрлендірілген электрод оңтайлы нәтиже көрсетті.

Түйінді сөздер: вольтамперометрия, күріш қауызы, композитті жүйе, түрлендірілген электродтар

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО РИСОВОЙ ШЕЛУХОЙ ЭЛЕКТРОДА

Аннотация: В данной работе рассматриваются процессы окисления-восстановления ионов меди на различных электродах (стекло-углерод; нафтон; рис-нафтион) с использованием циклической вольтамперометрии. Электродная модификация рисовой шелухи показала лучшие результаты при электрохимическом определении ионов меди. Показано, что процессы окисления-восстановления ионов меди протекают с увеличением скорости переноса. Модифицированный электрод с рисовой шелухой дал наилучшие результаты при низкой концентрации ионов меди 10-8М.

Ключевые слова: вольтамперометрия, рисовая шелуха, композитные системы, модифицированные электроды, электрокаталитические системы

DEFINITION OF COPPER WITH THE MODIFIED RICE HUSK ELECTRODE

Abstract: In this paper, we consider the processes of oxidation-reduction of copper ions on various electrodes (glass-carbon; naphthon; rice-naphthion) using cyclic voltammetry. The electrode modification of rice husk showed the best results in the electrochemical determination of copper ions. It is shown that the processes of oxidation and reduction of copper ions occur with an increase in the transfer rate. The modified electrode with rice husk gave the best results at a low concentration of copper ions 10-8M.

Key words: voltammetry, rice husk, composite systems, modified electrodes, electrocatalytic systems

Кіріспе

Бүгінгі күні техногенді қалдықтардан қажетті материалдарды бөліп алу немесе шикізатты комплексті түрде өңдеу өзекті мәселе болып саналады. Сондай-ақ мұнаймен лас-

танған ағынды суларды тазарту мақсатында экологиялық таза, шикізат қоры мол, қайта орнына келетін биоматериалдарды (күріш қауызы, қара құмық қауызы, өріктің сүйегі,

жүзім сүйегі және т.б.) сорбент ретінде пайдалану тиімді тәжірибелердің бірі деп айтуымызға болады [1]. Бірақ осылардың ішінде ең жақсы сорбциялық қасиетті күріш қауызы көрсетеді, себебі күріш қауызының беттігі кеуекті, әрі сорбциялық қасиеті жоғары [2]. КҚ-ын изотермиялық жағдайда карбонизациялайды, сол кезде температураны арттырған сайын КҚ-ның сорбциялық қасиеті де артады [3].

Мақалада химиялық модификацияланған электродтардың электрокаталитикалық қасиеттері зерттелді. Олардың электрокаталитикалық қасиеттері электродтың беттігі мен көлемінің түрленуінен байқалады. Модификатор ретінде күйдірілген күріш қауызы алынды. Әдістің мәні келесіде. Бастапқы күріш қауызын қышқылдық өңдеуге ұшыратып, сумен жуып, кептіріп, алдын ала түгін соратын және аморфты көміртекті ұстайтын жабық реакторда өртейді.

Зерттелетін үлгі ретінде Қызылорда облысынан алынған күріш қауызы пайдаланылды. Жану режимі күріш қауызынан белсендірілген көмір өндіруде маңызды рөл атқарады, күріш қауызынан белсендігі жоғары көмір алу үшін ең төменгі жану температурасы 300°C екені көрсетілген [4].

Зерттеу жұмысының модификаторы ретінде мыс таңдап алынды. Мыс бар электродтардың электрохимиялық қасиеттері саласындағы көптеген ғылыми-зерттеу жұмыстарының деректеріне сәйкес, құны төмен, механикалық беріктігі және жоғары электр өткізгіштігі себебінен қызығушылық тудырады [5]. Мыстың салыстырмалы электродтық потенциалы $+0.34\text{ В}$ құрайды және сутектен бұрын мысты анықтауға мүмкіндік береді. Мыс электродтары әлі де тұрақты болып ең ауқымды жұмыс аумағы бар. Мыстың тотығуының типтік дәрежелері $+1$ және $+2$ болып табылады, ал олардың салыстырмалы тұрақтылығы ерітінді құрамымен басқарылуы мүмкін [6].

Тәжірибелік бөлім

Химиялық өңдеу үшін қолданылатын реагенттер және құрал-жабдықтар: дистілденген

су, химиялық таза $\text{CuSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тұзынан 0.1 М ерітінді дайындап, өзімізге қажет концентрациядағы (10^{-8}М , 10^{-7}М т.б.) ерітінділер осы бастапқы ерітіндіден сұйылтылып алынды. Nafion ерітіндісі 117 (Sigma Aldrich) - байланыстырушы инертті химиялық тұрақты (концентрлі азот қышқылын қыздыруында тексерілген), 100°C -қа дейінгі температураға термиялық тұрақты және механикалық берік зат, әрі тоқ өткізгіш қасиетке ие полимерлі мембрана; беттікті өңдейтін алюминий (III) оксиді (ұнтақ күйінде 1мкм , $0,3\text{мкм}$, $0,05\text{мкм}$); беттікті өңдейтін мата, «Buehler»; фильтр қағаздары; 98% күкірт қышқылы; зертханалық құралдар (пластик, шыны, керамика); аналитикалық таразы Pioneer PA214C, Ohaus; зертханалық елек (елегезер); пипет-дозаторы Capp bravo; ультрадыбыстық ванна EMAG Ultrasonic cleaner Emmi 20 Eco, елек Natest BS 410-1, 100 мic .

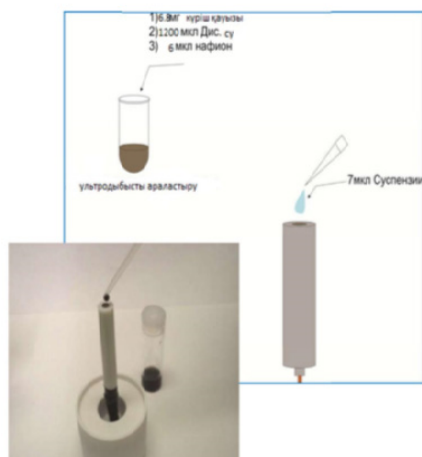
Күйдірілген күріш қауызын алу

Қызылорда облысынан алынған күріш қауызы таңдалды. Күріш қауызымен түрлендірілген электродтар алу үшін КҚ құрамындағы C/SiO_2 тасымалдаушылар мөлшерін көбейту қажет. Ол үшін КҚ алдын ала дайындап, яғни жуып, термиялық өңдеуден өткізу керек. Сол үшін көміртектендіру (корбанизациялау) үдерісі 600°C температурада 2 сағат бойы инертті ортада жүргізілді. Күйдірілген күріш қауызын електен өткізіп, 3-4 рет дистілденген сумен шайып кептірілді.

Түрлендірілген электродтарды алу

Синтезделген КҚ үлгілері ұсақ дисперсті гомогенді ұнтақ алу үшін зертханалық келіде (ступка) ұнтақтандырылды және зертханалық електен (100 мic) өткізілді. Жұмысшы электрод ретінде 3 түрлі электрод (шыныкөміртек ($d = 2\text{mm}$), нафионды (нафионмен түрлендірілген) шыныкөміртек, күріш қауызымен түрлендірілгені) қолданылды. Шыны көміртек электродын қолданар алдында электродты тазалап аламыз, оны құм қағазбен шлифтеп, шайып, ұнтақ күйіндегі Al_2O_3 пен үйкелейміз, дистілденген сумен шайып кептіреміз. Тазаланған шыныкөміртек

электродының бетіне 5 мкл нафион мен этил спиртінің қоспасының тамшысын тамызып, 10 минут бойы кәдімгі ауада табиғи кептірілді. 10 мг күріш қауызы мен 100 мкл + 100 мкл этил спиртінің ерітіндісімен ультрадыбыс құрылғысының көмегімен 30мин бойы араластырылып дайындалады, енді осы ерітіндіні (нафион + күріш қауызы) тазаланған шыныкөміртек электродына 5 мкл-н тамызып, 10-15 минут бойы кәдімгі ауада табиғи кептірілді (1-сурет).



1 сурет – ШҚ электродына композитті күріш қауызын отырғызу

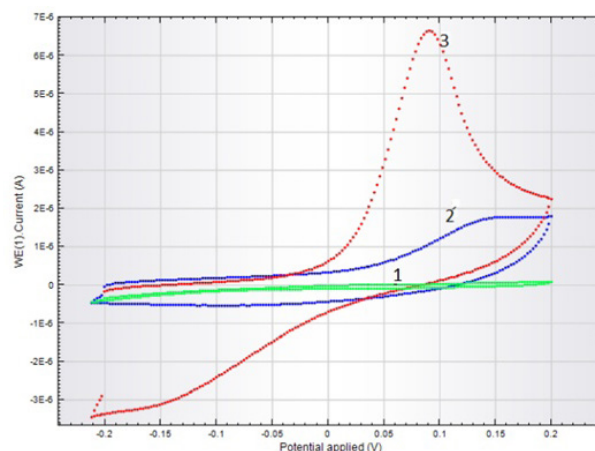
Алынған жаңа композиттік жүйелердің электрохимиялық қасиеттері Nova 1.10 бағдарламасымен жабдықталған Autolab құрылғысында жүргізілді. Электрохимиялық зерттеулерге үш электродты ұяшық пайдаланылды, жұмысшы электроды ретінде шыныкөміртек, нафионмен түрлендірілген шыныкөміртек және КҚ-ды нафионмен түрлендірілген шыныкөміртек электроды ($d = 2$ мм), салыстырмалы электрод қаныққан күміс хлоридті электроды (КХЭ), (потенциалы $E = 0,22$ В, $T = 25^\circ\text{C}$ кезінде, қателігі $\pm 0,2$ мВ), ал көмекші электрод ретінде шыныкөміртек ($d = 4$ мм, $l = 5$ см) электродтар пайдаланылды. Электрохимиялық талдау жүргізу алдында көмекші және жұмысшы электролиттерінің құрамындағы еріген оттегін тазарту үшін аргон (Ar) газымен айдау жүргізіледі. Бұл зерттеулер әртүрлі потенциал берілу жылдамдығында жасалды ($v = 0,01$ в/с; $0,05$ в/с; $0,025$ в/с; $0,1$ в/с). Барлық өлшемдер бөлме

температурасында ($T = 25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) алынды. Көмекші (фондық) электролит ерітіндісі ретінде күкірт қышқылы ($\text{pH}=1$) қолданылды. Жұмысшы ерітінді ретінде әркелкі концентрациядағы мыс сульфаттарының ерітіндісі пайдаланылды.

Алынған нәтижелер және оларды талдау

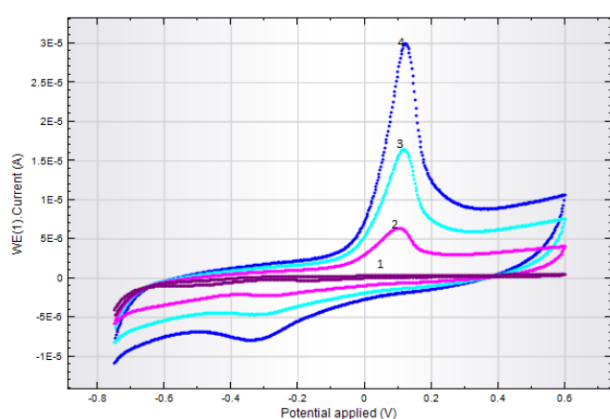
Көмекші электролит $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=1$) ерітіндісі қатысында мыс сульфаты ерітіндісінің концентрациясы 10^{-5} М болған ерітінділерде әрқилы электродтарды қолдана отырып $-0,2$ В тан $+0,2$ В аралығында ЦВА қисықтары алынды (сурет 2). Мұнда КҚ-ды нафион электродында катодтық және анодтық бағытта мыс иондарының тотығу-тотықсыздану үдерісі жүретіндігі анық байқалады, нақтырақ айтар болсақ, өзге электродтарға қарағанда -0В –тан кейінгі потенциал аралықта тотықсызданып, $0,08\text{В}$ потенциалында тотығатыны айқын байқалады. Себебі бұл электродқа потенциалдың берілуімен қатар электродтың өзінің табиғи сорбциялық қасиетінің роль атқаратындығын көруге болады. Демек төмен концентрлі мыс иондарының ертіндісінен мысты анықтауға мүмкіндік береді деген болжам жасауға болады.

- 1) Шыныкөміртекті электрод;
- 2) Нафионды шыныкөміртек электрод;
- 3) Күріш қауызымен түрлендірілген электрод

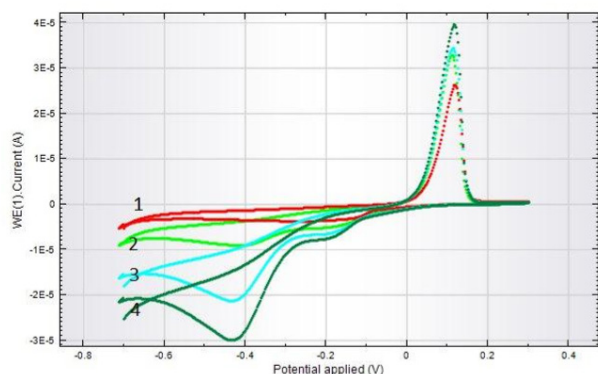


2 сурет – Әртүрлі электродтардың көмекші электролит $0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$ қатысындағы мыс сульфаты 10^{-5} М ерітіндісіндегі ЦВА қисықтары

3-суретте бірдей жағдайда, КҚ-ды нафион шыныкөміртек электродында $-0,8\text{В}$ пен $0,6\text{В}$ аралығында көмекші электролит $0,1\text{М H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=1$) қатысында мыс сульфаты 10^{-5}М ерітіндісінде сан түрлі потенциал беру жылдамдықтарында ЦВА қисықтары алынды. Көріп отырғанымыздай, потенциал беру жылдамдығы артқан сайын, мыстың тотығу-тотықсыздану 3 және 2 шыңдарының қарқынды артқаны байқалады. Яғни, жылдамдық өскен сайын, мыстың тотығу-тотықсыздану процесі жақсы жүреді.



3 сурет – Көмекші электролит $\text{pH}=1$, $0,1\text{М H}_2\text{SO}_4$ қатысында $\text{CuSO}_4\ 10^{-5}\text{М}$ ерітіндісінің КҚ-ды нафион электродтында әркілі потенциал берілу жылдамдығындағы ЦВА қисықтары



1) $C(\text{CuSO}_4)=10^{-8}\text{М}$; 2) $C(\text{CuSO}_4)=10^{-7}\text{М}$; 3) $C(\text{CuSO}_4)=10^{-6}\text{М}$; 4) $C(\text{CuSO}_4)=10^{-5}\text{М}$

4 сурет – Көмекші электролит $\text{pH}=1$, $0,1\text{М H}_2\text{SO}_4$ қатысында әрқилы концентрациядағы мыс ерітінділерінің М КҚ-ды нафион электродтындағы ЦВА қисықтары, $v=0.25\text{V/s}$

4-суретте көмекші электролит $\text{pH}=1$, $0,1\text{М H}_2\text{SO}_4$ қатысында әртүрлі концентрациядағы CuSO_4 ерітінділерінің ЦВА қисықтары келтірілген. Мыс иондарының электролит құрамындағы концентрациясының артуына байланысты тотығу – тотықсыздану шыңдарының артатындығын байқаймыз. Осыған орай бұл электродта мыс иондарының 10^{-8}М концентрациясын анықтауға мүмкіндік туғызады. Мыс иондарының электрохимиялық қасиеттерін анықтау мақсатында электрохимиялық үдерістерді алғашында сызықты вольт-амперометрия әдісін қолдана отырып, катодтық үдерісті алдымен $-0,015\text{В}$ стационарлы потенциалдан бастап беріп, оның аяқталу потенциалын $-0,7\text{В}$ -та 300с ұстап, үдерісті $-0,7\text{В}$ - $+0,7\text{В}$ - $-0,7\text{В}$ дейін ЦВА қисықтары алынды (4 сурет). Ұстап тұрудың мақсаты мыс иондарының толықтай электрод бетіне жинақтау болып табылады, ұстап тұру уақытын ұзартқан сайын тотығу-тотықсыздану шыңдарының өсуін байқай аламыз. Ең ұзақ ұстап тұру ұзақтығы 300с созылады. 300с -тан ұзақ уақыттарда шыңдардың мәні тұрақтанады. Бұдан күріш қауызды нафион электродтында 10^{-8}М концентрацияға дейінгі мыс иондарын анықтауға болатындығын көруге болады.

Қорытынды

Зерттеу жұмысы техногенді қалдықтардан қажетті материалдарды бөліп алу немесе шикізатты комплексті түрде өңдеу, оларды тиімді мақсатта пайдалану негізінде жасалған. Қызылорда облысынан алынған күріш қауызын енжар газды ортада 600°C температурада көміртектендіріп белсендірілген көмір алынды. Көміртектендірілген күріш қауызынан түрлендірілген жұмысшы электроды алынып, өзге электродтарға қарағанда мыс иондарына сезімталдығы жоғары екендігі білінді. Потенциал берілу жылдамдығының артуына байланысты мыс иондарының тотығу-тотықсыздану мәндерінің артатындығы айқындалды. Сонымен қатар, 10^{-8}М концентрациядағы мыс иондарын электрохимиялық жолмен анықтауға болатындығы көрсетілді.

ПАЙДАЛЫНЫЛҖАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Бабкова Т.А. Электрокаталитические свойства металл-полимерных композитов на основе поли-3,4-этилендиокситиофена с включением частиц золота и палладия: Автореф. канд. дис. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2013. – 21 с.
2. Юрков Г.Ю. Научные основы получения новых композиционных функциональных материалов на основе металлосодержащих наночастиц элементов и полимерных матриц: Автореф. канд. дис. хим. наук. – Саратов, 2009. – 40 с.
3. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. Electrochemical methods. // Fundamentals and applications. Inc. New York. 2011, - P. 580-587.
4. Сагликоглу Г. Высокочувствительное вольтамперометрическое определение метроридозола на стеклоуглеродном электроде, модифицированном полиаминобензолсульфокислотой // Электрохимия. – М., 2015. – Т. 51. – № 9. – С. 977-988.
5. Kutner W. Analytical aspects of chemically modified electrodes: classification, critical evaluation and recommendations // Pure and Appl. Chem. – 2018. – Vol. 70, № 6. – P. 1301 – Bakker E. Electrochemical sensors // Anal. Chem. – 2012. – 74, № 5. – P. 2781 – 2800.

УДК 544.6.018.47:544.3.03
МРНТИ 31.25.19

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

МАТНИЯЗОВА Г.К., АСАНОВ А., КАЛМАХАНОВА М.С., ТАЖИЕВА Ж.З.,
ЖУМАГАЗИЕВА К.А., ХУДАЙБЕРГЕНОВА Т.А.

Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати

Аннотация: В данной работе получены продукты сополимеризации аллилового спирта с нитрилом акриловой кислоты с последующим гидролизом. Нерастворимые продукты сополимеризации переведены в растворимое состояние в воде, затем гидролизованы в присутствии гидроксида натрия, то есть, проведены полимераналогичные превращения. Для охарактеризования продуктов сополимеризации и гидролиза, изучены некоторые физико-химические свойства водорастворимых полиэлектролитов.

Ключевые слова: сополимеризация, водорастворимые полиэлектролиты, полимераналогичные превращения, мономеры, аллиловый спирт, акрилонитрил

СУДА ЕРИТІН ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕРДІҢ АЛЫНУЫ ЖӘНЕ КЕЙБІР ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Бұл жұмыста аллил спирті мен нитрилді акрил қышқылымен сополимерлену өнімдері алынды, одан кейін гидролизденді. Ерімейтін сополимерлену өнімдері суда еритін күйге ауыстырылған, содан соң натрий гидроксиді қатысында гидролизденген, яғни полимераналогиялық түрлендірілу жүргізілген. Сополимерлену және гидролиз өнімдерін сипаттау үшін суда еритін полиэлектролиттердің кейбір физика-химиялық қасиеттері зерттелген.

Түйінді сөздер: сополимерлену, суда еритін полиэлектролиттер, полимераналогиялық түрлендірулер, мономерлер, аллил спирті, акрилонитрил

OBTAINING WATER-SOLUBLE POLYELECTROLYTES AND STUDY OF SOME OF THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Abstract: In this work, we obtained the products of copolymerization of allyl alcohol with acrylic acid nitrile, followed by hydrolysis. The insoluble copolymerization products are transferred to a soluble state in water, then hydrolyzed in the presence of sodium hydroxide, polymer-analogous transformations being carried out. To characterize the products of copolymerization and hydrolysis, some physicochemical properties of water-soluble polyelectrolytes have been studied.

Key words: copolymerization, water-soluble polyelectrolytes, polymer-analogous transformations, monomers, allyl alcohol, acrylonitrile

В настоящее время предложено много водорастворимых полиэлектролитов с различными функциональными группами. Область применения водорастворимых

полиэлектролитов заметно расширилась. Водорастворимые полиэлектролиты применяются как стабилизаторы некоторых химических реакций, широко используются для

приготовления глинистых растворов, применяемых в буровой технике, в сельском хозяйстве для структурирования почв и в других областях.

Эти полимеры по-разному действуют на коллоидные и дисперсные системы, понижая или повышая их устойчивость в зависимости от природы и количества функциональных групп в цепи макромолекулы, а также концентрации реагирующих веществ [1]. Однако, не все указанные полиэлектролиты высокоэффективны, некоторые из них экологически не совместимы или синтезированы из малодоступных веществ и поэтому являются дорогостоящими.

Одним из направлений для получения водорастворимых полиэлектролитов является сополимеризация двух или более мономеров в массе или растворе, что требует выполнить определенные условия проведения реакции. Наряду с этим, мономеры в реакционной массе под воздействием инициатора могут не только сополимеризовать друг с другом, но и гомополимеризоваться. Поэтому для получения регулярных сополимеров один из мономеров не должен обладать гомополимеризующей способностью или образовавшийся продукт сополимеризации самопроизвольно выделяется из реакционной массы. Такие продукты сополимеризации могут образовать аллиловый спирт с акриловыми, метакриловыми мономерами, особенно с нитрилом акриловой кислоты.

Поэтому, в данной работе поставлена цель получить продукты сополимеризации аллилового спирта с нитрилом акриловой кислоты, а затем, последующим гидролизом перевести нерастворимый продукт сополимеризации в растворимое состояние в воде. Такие продукты могут не только обладать свойствами растворяться в воде, но и хорошо взаимодействовать с различными минеральными дисперсиями, имеющими большое практическое значение.

В связи с этим, в настоящее время продолжают поиски новых, более эффективных, дешевых и доступных водорастворимых полиэлектролитов. Для решения этой задачи,

в работе осуществлены сополимеризация аллилового спирта с нитрилом акриловой кислоты в водной среде, а затем в присутствии гидроксида натрия гидролизваны, то есть проведены полимераналогичные превращения. Чтобы охарактеризовать продукты сополимеризации и гидролиза, изучены некоторые физико-химические свойства водорастворимых полиэлектролитов, а также влияние времени гидролиза на некоторые физико-химические свойства растворов полиэлектролитов, полученных на основе аллилового спирта с акрилонитрилом и аллилового спирта с акриламидом.

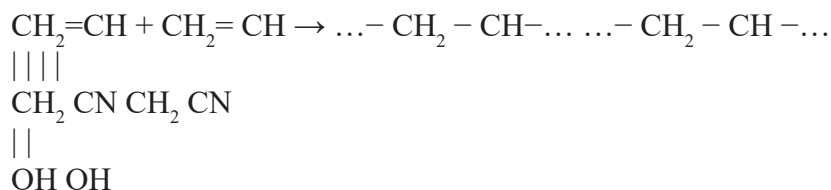
Экспериментальная часть

Данная работа относится к изучению свойств растворов гидроксидсодержащих водорастворимых полиэлектролитов, полученных на основе сополимеров аллилового спирта с акрилонитрилом.

В настоящее время большое значение имеет получение синтетических ВРПЭ путем совместной полимеризации мономеров с различными по химической природе и реакционной способности функциональными группами, с помощью которых удастся регулировать структурное состояние различных дисперсных систем.

Сополимеризация очищенных мономеров аллилового спирта (АС) с акрилонитрилом (НАК) проводили по известным методам [2]. Реакцию сополимеризации аллилового спирта с акрилонитрилом проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. В нее помещали персульфат и метабисульфата калия и наливали 40 мл воды. В колбу через воронку прибавляли 20 г смеси мономеров АС и НАК. Реакционную смесь при перемешивании выдерживали на водяной бане при температуре 55-60°C в течение 6-8 часов, так как при низких температурах процесс сополимеризации происходит не полностью, а повышение температуры приводит к образованию трудно измельчающихся продуктов, которые плохо гидролизуются.

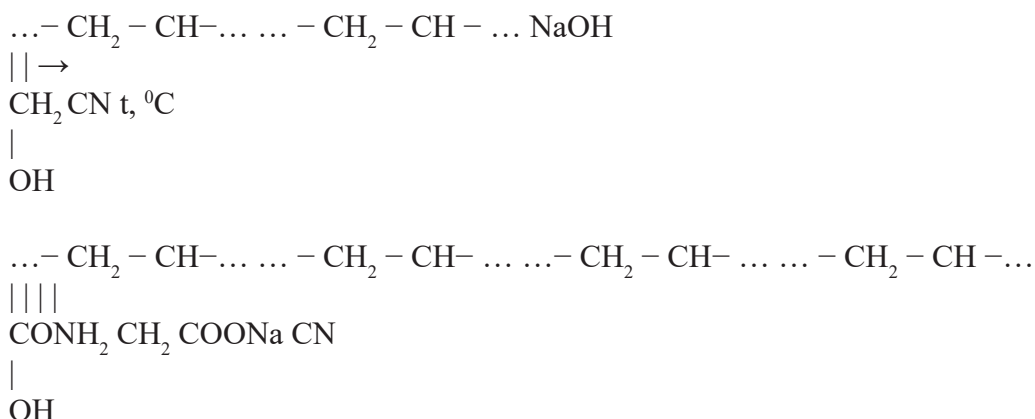
Реакцию сополимеризации аллилового спирта с акрилонитрилом можно описать следующим уравнением:



С целью получения водорастворимых полиэлектролитов в реакционную колбу, содержащую 20 г измельченного сополимера АС и АН, добавляли 48 мл 10% NaOH и 132 мл воды, а затем перемешивали со средней скоростью и постепенно поднимали температуру водяной бани до 95-98°C. После 5 минут перемешивания, суспензия белого цвета превращается в высоковязкую систему, имеющую коричневый цвет. С увеличением времени омыления цвет продукта меняется и

переходит в желтый цвет. Процесс омыления продолжали 15 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа, 3 часа, 4 часа. Продукты гидролиза осаждали 10%-ной соляной кислотой HCl, отфильтровывали и промывали слабым раствором HCl. Полученные осадки предварительно сушили на воздухе, затем в вакуумном эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

Предварительно реакцию гидролиза сополимера аллилового спирта с акрилонитрилом можно представить в таком виде:



Химический анализ продукта сополимеризации аллилового спирта и акрилонитрила, а также образцов их гидролиза. Определение содержания азота. Содержание азота в образ-

цах сополимеров и продуктах их гидролиза определяли по методу Кьельдаля [3] и подсчитывали по формуле (1):

$$N (\%) = \frac{(V_1 * N_1 - V_2 * N_2) * 0,0014 * 1000}{g} \quad (1)$$

где V1 – количество кислоты, взятой для поглощенного аммиака;
N1 – нормальность кислоты;
N2 – нормальность щелочи;
V2 – количество щелочи, израсходованной на титрование кислоты;
g – навеска сополимера.

Определение кислотного числа сополимеров

Содержание кислых групп в полимерных оценивается по кислотному числу (к.ч.). К.Ч. – это количество миллиграммов едкого калия, необходимое для нейтрализации кислых групп, содержащихся в одном грамме исследуемого вещества [4]. К.Ч. может

быть определено прямым титрованием навески в растворе или обратным титрованием. Навески промытых и высушенных образцов сополимеров $\approx 0,1$ г помещали в колбы объемом 250 мл и наливали оттитрованного 0,1 н раствора КОН и оставляли на сутки. Избыток КОН оттитровывали 0,1 н НСІ в присутствии фенолфталеина.

К.Ч. рассчитывали по формуле:

$$\text{К.Ч.} = \frac{(a - b) \cdot T}{g} \cdot 1000 \quad (2)$$

где а – количество, мл 0,1 н раствора НСІ, израсходованного в контрольном опыте;

в – количество, мл 0,1 н раствора НСІ, израсходованного в опыте с навеской;

Т – титр раствора КОН, в г/мл;

g – навеска полимера.

Результаты эксперимента

В таблице 1 приведены значения кислотных чисел и содержание азота. Проведенные анализы на содержание азота и кислотных чисел показывают (табл. 1а), что с увеличением времени гидролиза содержание азота уменьшается, а кислотные числа имеют наибольшие значения. Это указывает на появление карбоксильных групп в составе полиэлектролитов.

Таблица 1 – Характеристика продуктов сополимеризации АС и НАК

№ образцов	Соотношение мономеров АС и НАК	Выход продуктов сополимеризации, %	Содержание азота, %	К.ч., мг/г
1	1:2	92,60	17,90	-
2	1:4	96,63	20,74	-
3	1:6	98,24	21,78	-
4	1:8	99,40	23,12	-

Таблица 1а – Характеристика сополимеров (СП) аллилового спирта с акрилонитрилом, а также продуктов их гидролиза

№ п/п	Условное название образца ВРПЭ	Время гидролиза, мин	Содержание N, %	К.Ч., мг/г
1	АСНАК	0	18,85	-
2	АСНАГ ₁ -3	15	10,09	312
3	АСНАГ ₂ -3	30	9,96	328
4	АСНАГ ₃ -3	60	9,88	362
5	АСНАГ ₄ -3	120	8,72	408
6	АСНАГ ₅ -3	180	8,53	416
7	АСНАГ ₆ -3	90	8,08	426

Из таблицы 1 видно, что выход СП зависит от соотношения мономеров в исходной смеси и с увеличением содержания в смеси аллилового спирта выход сополимеров несколько уменьшается. Данные по определению кислотных чисел и азота (табл. 1) подтверждают, что с увеличением в составе ис-

ходной смеси мономеров НАК в полученных СП увеличивается число амидных групп.

Увеличение кислотных чисел и уменьшение содержания азота для гидролизированных образцов ВРПЭ АСНАГ показывают, что с увеличением степени омыления происходит изменение соотношения функциональных

групп, в сторону уменьшения содержания азотсодержащих звеньев и возрастания карбоксильных групп. Однако различия в составе синтезированных образцов сополимеров АСНАГ не очень велики и мало зависят от времени омыления. Это указывает на то, что сополимеры аллилового спирта и акрилонитрила в присутствии NaOH быстрее подвергаются гидролизу по сравнению с чистым полиакрилонитрилом. Однако полученные результаты, возможно, были следствием того, что с увеличением времени омыления возрас-

тает число карбоксилсодержащих звеньев в цепи и полное осаждение из раствора полученных СП соляной кислотой затрудняется.

Водорастворимые полиэлектролиты во многих случаях применяются в растворенном виде, однако некоторые из них после осаждения теряют свою растворимость в воде или в других органических растворителях [5]. Поэтому представляет интерес определить растворимость этих образцов полимеров после их высушивания до постоянного веса (табл. 2).

Таблица 2 – Растворимости образцов полиэлектролитов АСНАГ в различных растворителях

№ п/п	Название образца	Название растворителя										
		C_2H_5OH	C_4H_9OH	C_3H_7ON	$C_4H_8O_2$	$CH_3-C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \parallel \\ O \end{matrix}$	KOH 0,1 н	HCl 0,1 н	H_2O	C_6H_6	$CHCl_3$	форма мид
1	АСНАГ ₁ -3	н/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р	н/р	набух	н/р	н/р	н/р
2	АСНАГ ₂ -3	н/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
3	АСНАГ ₃ -3	н/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
4	АСНАГ ₄ -3	н/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
5	АСНАГ ₅ -3	н/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
6	АСНАГ ₆ -3	н/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р
8	АСНАГ-3 (п.ф.)	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	р/р	н/р	набух	н/р	н/р	н/р
9	АСНАГ-3 (сол.ф)	н/р	н/р	н/р	н/р	н/р	р/р	н/р	р/р	н/р	н/р	н/р

По растворимости серия сополимеров АСНАГ растворяются только в диметилформамиде.

Выводы

1. Получены сополимеры аллилового спирта с акрилонитрилом при соотношениях (1:2; 1:4; 1:6; 1:8).
2. Синтезированы водорастворимые полиэлектролиты, содержащие гидроксидные группы, путем полимераналогичного пре-

вращения сополимеров аллилового спирта с акрилонитрилом.

3. Изучены характеристики продуктов сополимеризации аллилового спирта с акрилонитрилом: определен выход продуктов сополимеризации (%) в зависимости от соотношения мономеров; определено содержание азота и кислотное число сополимеров.
4. Исследована растворимость образцов полученных полиэлектролитов в различных растворителях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмедов К.С., Арипов Э.А., Вирская Г.М., Асанов А. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент: изд-во «ФАН», 1969. – 250 с.
2. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов. – Нижний Новгород: Изд. Нижегородского ГУ, 2012. – 90 с.
3. The use of microwaves in the acceleration of digestion and colour development in the determination of total Kjeldahl nitrogen in soil / C.J. Mason [et al.]//Analyst. 1999. V. 124, № 11. P. 1719-1726.
4. Ушкалова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов. – М.: Агропромиздат, 1998. – 152 с.
5. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров. – СПб.: Изд.: «Лань», 2014. – 224 с.

УДК 537.311:322

МРНТИ 29.19.22:47.09.48

АНТИОТРАЖАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

НУСУПОВ К.Х., БАКРАНОВА Д.И., НАУРЫЗБЕКОВА Ш.А.

Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: В данной работе при моделировании коэффициента отражения на основе FDTD симуляции были определены оптимальные величины для толщин слоев пористого кремния и алмазоподобного углерода двухслойного антиотражающего покрытия (PS/DLC). Обнадеживающие результаты были получены при следующих параметрах слоев: $n(\text{DLC}) = 2,4$, $d(\text{DLC}) = 50$ нм; и $n(\text{PS}) = 2,2$, $d(\text{PS}) = 100$ нм. Отражение в диапазоне 530–560 нм составляло около 0,5% и минимум отражения расположен в области около 535 нм. В целом в видимом диапазоне 400-700 нм отражение не превосходит величины 2,5%. Было четко показано, что возможно значительно уменьшить отражение (на 34,5%) в видимом диапазоне, тем самым повышая эффективность солнечных элементов.

Ключевые слова: антиотражающее покрытие, пористый кремний, алмазоподобный углерод, солнечный элемент

DIAMOND-LIKE CARBON BASED ANTI-REFLECTIVE COATINGS FOR SILICONE SOLAR BATTERIES

Abstract: In this paper, when modeling the reflection coefficient based on FDTD simulation, the optimal values for the thicknesses of the porous silicon and diamond-like carbon layers of a two-layer antireflection coating (PS/DLC) were determined. Encouraging results were obtained with the following layer parameters: $n(\text{DLC}) = 2.4$, $d(\text{DLC}) = 50$ nm; and $n(\text{PS}) = 2.2$, $d(\text{PS}) = 100$ nm. Reflection in the range of 530–560 nm was about 0.5%, and the reflection minimum is located in the region of about 535 nm. In general, in the visible range of 400-700 nm, the reflection does not exceed 2.5%. It has been clearly shown that it is possible to significantly reduce reflection (on 34.5%) in the visible range, thereby increasing the efficiency of solar cells.

Key words: antireflection coating, porous silicon, diamond-like carbon, solar cell

КРЕМНИЙЛІ КҮН БАТАРЕЯЛАРЫНА АЛМАС ТӘРІЗДІ КӨМІРТЕГІНЕ НЕГІЗДЕЛГЕН ШАҒЫЛЫСҚА ҚАРСЫ ЖАБЫНДАР

Аңдатпа: Бұл жұмыста FDTD модельдеу негізінде шағылысу коэффициентін модельдеу кезінде екі қабатты шағылысқа қарсы (PS/DLC) жабынның кеуекті кремний мен алмас тәрізді көміртегі қабаттарының қалыңдығы үшін оңтайлы мәндер анықталды. Жігерлендірілген нәтижелер қабаттың келесі параметрлерімен алынды: $n(\text{DLC}) = 2,4$, $d(\text{DLC}) = 50$ нм; және $n(\text{PS}) = 2,2$, $d(\text{PS}) = 100$ нм. 530-560 нм аралығында шағылысу шамамен 0,5% құрады, ал шағылу минимумы шамамен 535 нм аймақта орналасқан. Жалпы, 400-700 нм көрінетін диапазонда шағылысу 2,5%-дан аспайды. Көрінетін диапазонда шағылысты айтарлықтай төмендетуге болатындығы (34,5%-ке), сол арқылы күн батареяларының тиімділігін арттыруға мүмкін екендігі айқын көрсетілген.

Түйінді сөздер: шағылысқа қарсы жабындар, кеуекті кремний, алмас тәрізді көміртек, күн батареялары

Введение

Традиционные антиотражающие покрытия (ARC) состоят из альтернативных слоев с разными показателями преломления. Оптимизация характеристик ARC включает точный контроль показателя преломления и толщины каждого слоя пленок [1]. Пленки ARC обычно наносятся с использованием вакуумных процессов, таких как термическое испарение, реактивное распыление, химическое осаждение из паровой фазы и т.д. [2].

Использование пленок алмазоподобного углерода (DLC), полученных различными методами, в широком диапазоне практических приложений представляет научный интерес [3]. Более 35% солнечного излучения отражается от поверхности кремниевое солнечного элемента и не способствует образованию электронно-дырочных пар. Уменьшение отражения может быть достигнуто путем наложения антиотражающего покрытия на поверхность кремния с показателем преломления n от $n = 1$ (воздух) до $n = 4,0$ (кремний). Полупроводники, такие как TiO_2 , ZnO , SiO_2 , SnO , Si_3N_4 , MgF_2 используются в качестве многофункциональных, самоочищающихся и антиотражающих покрытий. В видимой области спектра $n = 1,5$ – 3 для пористого кремния (PS), $n = 2,4$ для пленки DLC, $n = 1,5$ для SiO_2 и $n = 2,1$ – $2,5$ для TiO_2 [4]. Антиотражающие покрытия, помимо солнечных элементов, находят широкое применение в науке и технике, включая солнечные тепловые системы и оптические устройства, такие как камеры и корректирующие линзы [5]. Изменяя толщину слоев, минимум отражения можно смещать в различные участки спектра.

Нанесение двухслойных пленок позволяет расширить полезный диапазон длин волн с низким отражением. Было показано, что пленки пористого кремния эффективно снижают коэффициент отражения по сравнению с монокристаллическим кремнием. Слой пористого кремния имеет важные преимущества: текстурированную поверхность, возможность изменения ширины запрещенной зоны, простоту изготовления слоя и изменение показателя преломления путем электрохимиче-

ского анодирования. Учитывая, что пористый кремний поддается деградации, целесообразно использовать защитные пленки и покрытия, не снижающие эффективности преобразования солнечной энергии [6]. Пленки DLC характеризуются высокой механической, химической и радиационной стойкостью, эффективно поглощают ультрафиолетовое излучение, прозрачны для видимого света и обладают химической инертностью. Пленки алмазоподобного углерода также обеспечивают значительное упрочнение функциональных слоев пористого кремния, существенно повышая предел хрупкости и трещиностойкости при контактных воздействиях, и повышают радиационную стойкость кремния. Таким образом, следует предположить, что использование структур пористого кремния с алмазоподобными покрытиями может быть одним из способов одновременного повышения эффективности и защиты кремниевых солнечных элементов.

В данной работе при моделировании коэффициента отражения на основе FDTD симуляции были определены оптимальные величины для толщин слоев пористого кремния и алмазоподобного углерода двухслойного антиотражающего покрытия (PS/DLC).

Эксперимент

Учитывая вышесказанное, было решено использовать двухслойное антиотражающее покрытие на кремнии – «Si/пористый Si/DLC». Используя метод конечных разностей во временной области (Lumerical FDTD (Finite-difference time-domain) Solutions), мы выбрали оптимальные толщины пленок в желаемом диапазоне. FDTD – это симулятор в составе пакета DEVICE Multiphysics Simulation Suite, первого в мире пакета мультифизики, специально созданного для разработчиков фотоники и часто используемого для изучения оптических свойств этих структур [7]. Активные слои облучались источником плоских волн (рис. 1). Спектр выбирался в видимом диапазоне (400–700 нм).

Таким образом, спектры отражения были получены с применением инструмента моделирования FDTD компании Lumerical, и использованием геометрических параметров, аналогичных изготовленным структурам. Величины показателей преломления для Si, пористого Si, DLC были взяты из [4].

Результаты и обсуждение

Минимальное отражение для системы слоев Si/PS/DLC было достигнуто в диапазоне 500–560 нм, что соответствует зеленому цвету.

На рисунке 2 изображена выбранная система Si/PS/DLC. Это слои пористого кремния и алмазоподобного углерода на кремниевой подложке.

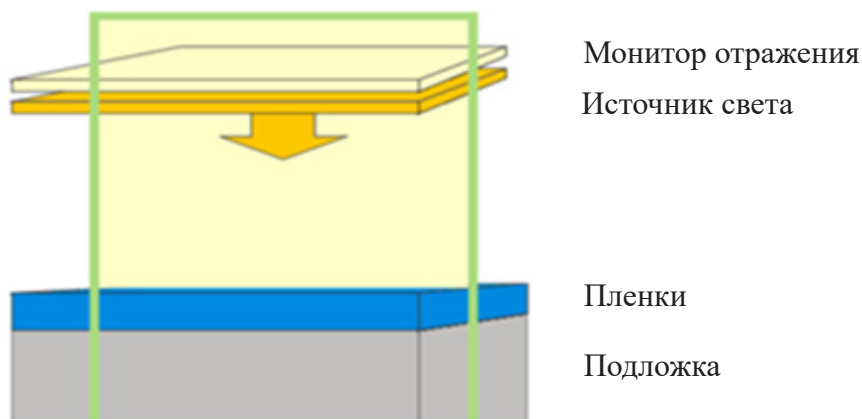


Рис. 1 – Схема конфигурации системы при моделировании FDTD

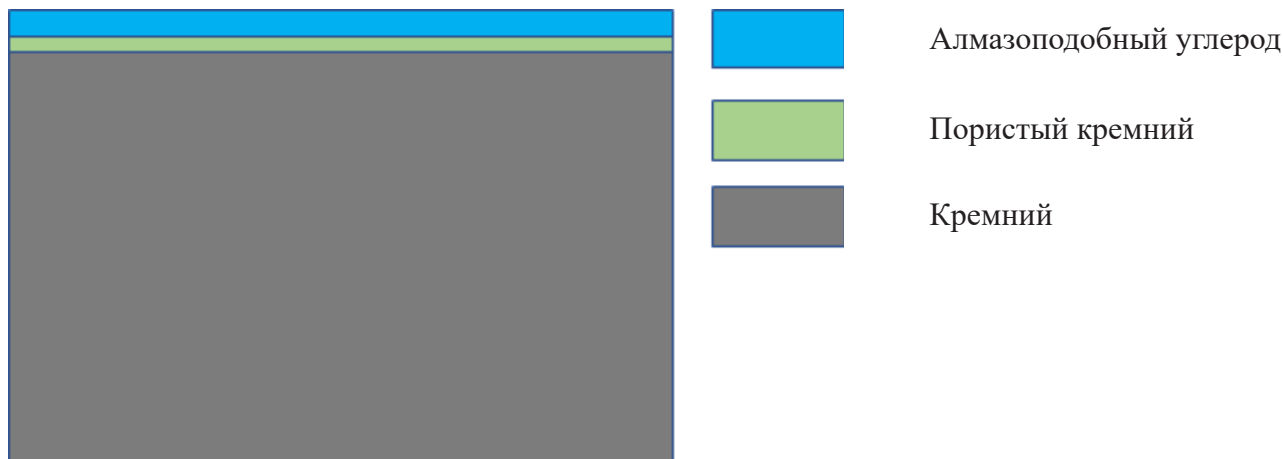


Рис. 2 – Схематическое изображение системы «Si/пористый Si/DLC»

Как видно из таблицы 1, наиболее подходящие толщины слоев находятся в строке 16 – 2000/100/50 нм (для системы «Si/пористый Si/DLC») и соответствуют отражению 0,5% только в диапазоне 530-560 нм.

На рис. 3 приведена волновая зависимость коэффициента отражения в видимой области спектра 400–700 нм для системы «Si/пористый Si/DLC» со следующими параме-

трами слоя: $n(\text{DLC}) = 2,4$, $d(\text{DLC}) = 50$ нм; и $n(\text{PS}) = 2,2$, $d(\text{PS}) = 100$ нм. Показано, что отражение в диапазоне 500-550 нм составило величины менее 0,5%. Как видно на рисунке 3, минимум отражения расположен в области около 535 нм.

В целом в видимом диапазоне 400-700 нм отражение не превосходит величины 2,5% и это хороший результат.

Таблица 1 – Выбор оптимальных параметров толщин слоев «пористый Si» и «DLC» для системы Si/пористый Si/DLC

№	Толщина Si/пористый Si/DLC (нм)	Отражение, %	Диапазон, нм	№	Толщина Si/пористый Si/DLC (нм)	Отражение, %	Диапазон, нм
1	2000/50/70	19	450-500	9	2000/70/90	12	550-700
2	2000/50/80	21	450-500	10	2000/80/90	10	600-700
3	2000/50/90	13	500-700	11	2000/90/90	9	600-700
4	2000/50/100	16	500-550	12	2000/100/90	8	620-670
5	2000/50/110	16	480-520	13	2000/100/80	5	600-650
6	2000/30/90	12	450-500	14	2000/100/70	4	560-620
7	2000/40/90	18	450-500	15	2000/100/60	4	550-600
8	2000/60/90	12	500-700	16	2000/100/50	0.5	530-560

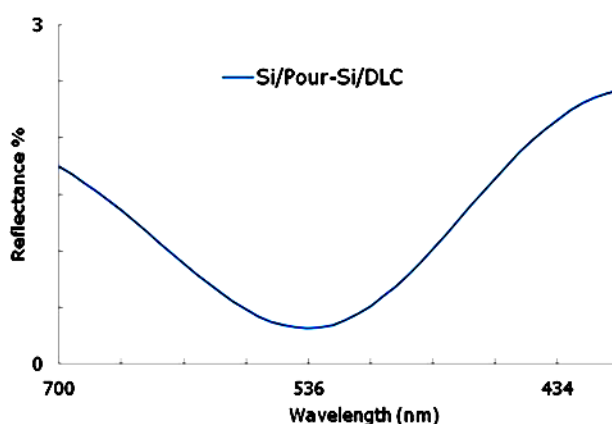


Рис. 3 – Спектр отражения системы «Si/пористый Si/DLC» толщиной 100 нм (пористый Si) и 50 нм (DLC), полученный с помощью программы Lumerical FDTD

Закключение

Моделированием коэффициента отражения на основе FDTD симуляции были определены оптимальные величины для толщин слоев пористого кремния и алмазоподобного

углерода двухслойного антиотражающего покрытия (пористый Si/DLC).

Для системы «Si/пористый Si/DLC» с параметрами слоев: $n(\text{DLC}) = 2,4$, $d(\text{DLC}) = 50$ нм; и $n(\text{PS}) = 2,2$, $d(\text{PS}) = 100$ нм, получено, что отражение в диапазоне 530-560 нм составляет около 0,5% и минимум отражения расположен в области около 535 нм. В целом в видимом диапазоне 400-700 нм отражение не превосходит величины 2,5%.

Показано, что возможно значительное уменьшение отражения света (по сравнению с отражением от кремния – более чем на 34,5%) в видимом диапазоне, тем самым повышая эффективность кремниевых солнечных элементов. Таким образом, моделирование может помочь существенно сэкономить ресурсы и время на выбор реальных параметров эксперимента по синтезу антиотражающих покрытий.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Республики Казахстан за поддержку гранта № AP05133356 (Синтез тонких алмазных пленок в плазме высокочастотного разряда при высоких температурах подложки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Wang, X. Zhang, S. Gao, Y. Meng, and A. Fujishima, Optics Express. 26 (2018) 31917-24
2. Y.-Y. Lee, W.-J. Ho, and C.-W. Yeh, Applied Surface Science. 354 (2015) 20-24
3. I.K. Beisembetov, N.B. Beisenkhanov, A.M. Dochshanov, S.K. Zharikov, B.K. Kenzhaliev, K.Kh. Nussupov, Vestnik NNGU. 3 (2011) 50-55.
4. <https://refractiveindex.info/>

5. A. S. Rad, A. Afshar, and M. Azadeh, Optical Materials. 107 (2020) 110027-34
6. O.V. Semenova, V.A. Yuzova, T.N. Patrusheva, F.F. Merkushev, M.Y. Railko, S.A. Podorozhnyak, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 66 (2014) 012049-52
7. https://www.lumerical.com/products/fdtd/?utm_campaign=2028782350&utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_content=399513115390&utm_term=%2Bfdtd%20simulation&adgroupid=73452698793&gclid=CjwKCAjwsan5BRAOEiwALzomXxpXYXJdVZINmy9zFqfFXso_fWaPYoJr5eU8z6mkc-51CiugJbpLFxoClRsQAvD_BwE

УДК 544
МРНТИ 31.25.15

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И ДИНАМИКУ РОСТА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАН/НА-КМЦ

САВДЕНБЕКОВА Б.Е., ОСПАНОВА А.К., ТІЛДАН Ж.Ж., КУБАШЕВА Ж.Б.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация: pH среды сильно влияет на морфологию поверхности и рост нанопленок. С помощью метода наслаивание (LBL) противоположно заряженных полиэлектролитов были получены покрытия на поверхности кремниевых и стеклянных пластинок. В качестве поликатиона был использован хитозан, а роль полианиона играет карбоксиметилцеллюлоза натрия. Выбор обеих полиэлектролитов связан с их совместимостью и биоразлагаемостью. Методом АСМ была оценена адгезия поверхности подложек, исследована шероховатость поверхности нанопленок и установлены этапы формирования пленок. Методом эллипсометрии была определена зависимость толщины от pH-системы. Пленки, полученные при pH=5, характеризуются более низкой скоростью роста толщины по сравнению с пленками, полученными при pH=3,4 и 6, что связано с природой конформации полиэлектролитов. Контролируя плотность заряда полиэлектролитов можно создать антибактериальные покрытия для имплантируемых систем.

Ключевые слова: хитозан, Na-карбоксиметилцеллюлоза, рост пленок, шероховатость поверхности, мультислои

THE INFLUENCE OF THE pH OF THE MEDIUM ON THE SURFACE MORPHOLOGY AND FILM GROWTH DYNAMICS

Abstract: The research investigated the effect of pH on the surface morphology and film growth. Using the method of layering (LBL) of oppositely charged polyelectrolytes, a coating was obtained on the surface of silicon and glass wafers. Chitosan was used as a polycation, and sodium carboxymethylcellulose plays the role of a polyanion. The choice of both polyelectrolytes is related to their compatibility and biodegradability. The adhesion of the substrate surface was evaluated by an atomic force microscope (AFM). As a result, glass wafers form thin, smooth films due to low adhesion. And also the roughness of different bilayers was investigated and the stages of film formation were shown. The method of ellipsometry was used to determine the dependence of the thickness on the pH of the system. Films collected at pH = 5 are characterized by a lower thickness growth rate compared to films obtained at pH = 3, 4, and 6, since this is due to the conformation of polyelectrolytes. Thus, by controlling the charge density of polyelectrolytes, you can create an antibacterial coating for implantable systems.

Key words: Chitosan, Na-carboxymethylcellulose, film growth, surface roughness, multilayers

ХИТОЗАН/НА-КМЦ НЕГІЗІНДЕ ЖАБЫНДАРДЫҢ ӨСУ ДИНАМИКАСЫНА ЖӘНЕ БЕТІНІҢ МОРФОЛОГИЯСЫНА pH ОРТАНЫҢ ӘСЕРІ

Аңдатпа: Ортаның pH-ы жабынның өсуіне және бетінің морфологиясына айтарлықтай әсер етеді. Жинақтау әдісі (LBL) көмегімен қарсы зарядталған полиэлектролиттер негізінде кремнийлі және шыны төсеніштердің бетіне жабындар алынды. Поликатион және полианион ретінде сәйкесінше

хитозан мен натрий карбоксиметилцеллюлоза қолданылды. Полиэлектролиттерді таңдау олардың биоыдырауы мен үйлесімділігіне негізделген. Атомдық-күштік микроскоптың (АСМ) көмегімен төсеніш бетінің адгезиясы бағаланды, нәтижелер кремний төсеніштерімен салыстырғанда шыны пластиналардың бетінде адгезияның төмендігінен жұқа тегіс жабындар пайда болатынын байқатты. Сонымен қатар биқабаттардың кедір-бұдырлығы зерттеліп, жабынның қалыптасу кезеңдері көрсетілді. Хитозан/Na-КМЦ негізінде алынған жабын қалыңдығының рН-қа тәуелділігі эллипсометрия әдісімен анықталды. $pH = 3,4$ және 6 кезінде алынған жабындарменен салыстырғанда $pH = 5$ кезінде жиналған жабын қалыңдығының өсу жылдамдығының баяулығы бақыланды, бұл полиэлектролиттердің конформациясымен түсіндіріледі. Осылайша, полиэлектролиттердің заряд тығыздығын бақылай отырып, имплантацияланатын жүйелер үшін бактерияға қарсы жабындарды жасауға болатыны дәлелденді.

Түйінді сөздер: хитозан, Na-карбоксиметилцеллюлоза, пленкалардың өсуі, беттің кедір-бұдырлығы, мультиқабаттар

Введение

Во время эндопротезирования на поверхности имплантатов за счет адгезии появляются колонии бактерий, что приводит к сложным инфекционным заболеваниям и необходимости длительного дорогостоящего лечения, либо удалению и повторному протезированию, что является довольно трудоемким и очень болезненным процессом [1, 2, 3]. Кроме того, такое сложное лечение связано с высокой резистентностью бактерий к антибиотикам и поэтому необходимо имплантируемые изделия предварительно защищать различным антибактериальными активными покрытиями [4]. Поэтому в последние 30 лет интенсивно проводятся исследования, связанные с получением антибактериальных покрытий различными методами [5, 6]. Самый распространенный способ функционализации поверхности является метод LbL (layer by layer), основанный на электростатическом взаимодействии противоположно заряженных полиэлектролитов с образованием тонких нанопленок, содержащих антибактериальные агенты.

Выбор хитозана (Хит) и карбоксиметилцеллюлозы натрия (Na-КМЦ) в качестве полимерных матриц для получения нанопленок, связан с их биосовместимостью и биоразлагаемостью. Из литературы известно, что хитозан, имеющий разнообразные физико-химические свойства, был использован в паре с различными полимерами, такими как Хит/

ПАК [7], Хит/КМЦ [8], Хит/Гиалуроновая кислота [9] для создания многослойных покрытий. Используя сильные гидрофильные свойства КМЦ [10] авторами были разработаны самовосстанавливающиеся пищевые покрытия на основе Хит/КМЦ [8].

Морфология и состав поверхности влияют на возможности внедрения в объем покрытий активных препаратов или иммобилизации биомолекул [11]. Физико-химические методы анализа, такие как УФ-Vis-спектроскопия поглощения [12], эллипсометрия [7], микробаланс кварцевых кристаллов [13] были использованы при исследовании процесса сборки и оценке структуры поверхности. Авторами в работе [7] многослойные материалы используются в качестве системы хранения и доставки лекарств. Система, состоящая из Хит/ПАК и полученная при различных рН, была оценена с помощью диссипативного микробаланса кристаллов кварца (D-QCM) и эллипсометрии. Данные анализы дали возможность определить не линейный рост пленок и рассчитать содержание воды в пленке. Как уже известно, рН-система влияет не только на морфологию поверхности, но и на набухание и смачивающие свойства. Такие закономерности наблюдаются в работе, где были получены гидрогели методом LbL, состоящие из четырех поли- (2-алкилакриловых кислот) [14]. Установлено, что набухание гидрогелей растет с увеличением рН из-за появления от-

рицательных зарядов в цепях полимера. При этом наблюдается меньшее набухание и более высокие углы контакта при низких рН, вызванной дегидратированием и разрушением цепи. Следовательно, антибактериальная активность рН-чувствительных гидрогелей обуславливается переходом из гидрофильной формы в гидрофобную.

Авторами в работе [15] было показано влияние рН-системы гиалуроновая кислота/Хит на их физико-химические и антибактериальные свойства. Как и следовало ожидать, лучший антибактериальный эффект проявляется при рН=3 из-за высокой концентрации свободных протонированных аммониевых групп (NH_3^+). Так как, ионизация при рН=4,5 составляла около 100% для обоих молекул, то значения шероховатости, толщина и угол смачивания заметно отличались от соответствующих значений для пленки, собранной при рН=3.

Вонг и его коллеги также продемонстрировали важность значения рН в процессе сборки, особенно если используется слабый полиэлектролит. Установлено, что бактерицидная активность пленок N,N-додецил, метил-поли(этиленимин)/ПАК против *S.aureus* возрастает по мере снижения рН раствора ПАК. Полианион слабо отрицательно заряжен при низком рН и за счет этого положительный заряд адсорбированного поликатиона доступен для взаимодействия с мембранами бактериальных клеток. Изменяя длину алкильных цепей поликатиону, можно придать гидрофобные свойства, которые являются основной причиной разрушения бактериальной мембраны при контакте с пленкой [16].

В данной статье приводятся результаты исследования роста пленок на основе Хит/Na-КМЦ и влияние рН-системы на морфологию поверхности полученных пленок.

Материалы и методы

В работе использованы следующие прекурсоры, которые были приобретены в компании Sigma Aldrich: поли(этиленимин) линейный (ПЭИ; $M_w=10\text{kDa}$), хитозан низкомолекулярный ($M_w=50-190\text{kDa}$) со сте-

пенью деацетилирования (СД) 75-85%, Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ, $M_w=700\text{kDa}$), пероксид водорода 37,4%, соляная кислота, гидроксид натрия, глутаральдегид 50% ($M_w=100,11\text{kDa}$).

Кремниевые пластинки, полированные с одной стороны ($<100>$), N-типа с оксидным слоем ~2 нм и стеклянные пластинки использовались в качестве подложек.

Обработка поверхностей стеклянных и кремниевых пластинок

Природа выбранных носителей различается друг от друга, поэтому для каждого типа подложек были использованы различные методы химической обработки.

Как известно, стекло является сложной многокомпонентной аморфной системой и большое число микропор на ее поверхности, за счет долгого хранения на открытом воздухе, заполняются водой и различными газами. Если полностью не удалить продукты гидролиза с поверхности стекла, то это может привести в дальнейшем к отслаиванию пленок, что сильно влияет на механическую прочность. Процесс химической обработки состоит из двух этапов: обработка "хромовой смесью" и травление концентрированной серной кислотой. После каждого этапа стеклянные пластинки необходимо промывать большим количеством дистиллированной воды. Хромовая смесь используется для удаления загрязнений с поверхности подложек, а травление концентрированной кислотой приводит к удалению жиров и некоторых видов оксидов, тем самым увеличивая, предположительно, адгезионную способность к полиэлектролитам.

Очистка кремниевых пластинок осуществляется с использованием раствора "пирания" (серная кислота с пероксидом водорода). В результате такой обработки с поверхности удаляются загрязнения, и она приобретает гидрофильные свойства.

Получение тонких пленок на поверхности стекла и кремниевых пластинок

Наслаивание на поверхности подложек проводили с помощью полуавтоматического метода "dip-coating". Данный метод широко используется для получения пленок путем погружения подложек в раствор. Метод является безотходным, отличается относительно низкой стоимостью и обеспечивает хороший контроль над толщиной.

Получение тонких пленок на подложке методом dip-coating зависит от концентрации раствора, скорости погружки/вынимания. Если использовать вязкий раствор и скорость погружки/вынимания будет больше 30 см/мин, тогда раствор не будет адсорбироваться на поверхности, а стекаться с поверхности, и тем самым влияя на качество образуемых пленок.

Таким образом, в данных опытах использовали растворы полиэлектролитов с концентрацией 0,01 М, а скорость погружки/вынимания составила 6 см/мин. Для создания мостика между подложкой и пленкой перед получением полиэлектролитных мультислоев (ПЭМС) поверхность была обработана 0,01 М раствором ПЭИ. Получение пленок начинали с погружки подложек в раствор Na-КМЦ с последующей сушкой для закрепления адсорбированных частиц полимера при 80°C и промывки дистиллированной водой для удаления неадсорбированных частиц. Адсорбцию хитозана проводили в аналогичной последовательности. Таким путем получали нужное количество бислоев. Исследования проводили в интервале pH=3-6, и значение pH растворов хитозана и Na-КМЦ доводили до желаемого уровня с помощью 0,1 М растворов HCl или NaOH.

Морфология поверхности

Структуру и среднюю квадратическую шероховатость пленок определяли с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) NT-MDT. Все изображения были сделаны с разрешением 1024 пикселей для области 20×20 мкм, и, по меньшей мере, пять раз-

личных точек были обследованы с образца и несколько сканирований на данной площади поверхности.

Эллипсометрия

Эллипсометрические исследования проводили на спектральном эллипсометре "ЭЛЛИПС-1891-САГ". Измерения спектральных зависимостей эллипсометрических углов Ψ и Δ проводили в диапазоне длин волн 250-1100 нм. Спектральное разрешение прибора составляет 2 нм, время записи одного спектра не превышает 20 сек, угол падения луча света на образец составляет 70°C. Использовалась четырехзонная методика измерений с последующим усреднением по всем четырем зонам.

Результаты и обсуждения

На основании метода "dip-coating" были получены полислои с толщиной 5 бислоев на основе Хит/КМЦ и проведена оценка адгезии разных подложек из стекла и кремниевых пластинок. С использованием АСМ проведено сканирование морфологии поверхности подложек с слоями, а также определены значения средней квадратической шероховатости.

На рисунке 1 показана эволюция рельефа поверхности пленок, собранных на стекле (рисунок 1, *a* и *b*) и кремниевых пластинках (рисунок 1, *c* и *d*) при pH=4. Сравнивая трехмерные изображения АСМ (рисунок 1, *b* и *d*) можно заметить, что для поверхностей наблюдаются различия как по высоте пиков, так и по формам и природе распределения пиков на их поверхности. Это связано с индивидуальными характеристиками поверхностей, что и приводит к образованию неоднородных слоев, и развитию морфологии в виде островков, случайно сформированных при росте первых бислоев. Для стеклянных пластинок можно наблюдать образование монослоев из отдельных глобулярных частиц.

Средняя квадратическая шероховатость пленок на стекле и кремниевых пластинках составила 3,582 и 15,024 нм соответственно. Это доказывает то, что кремниевые подложки

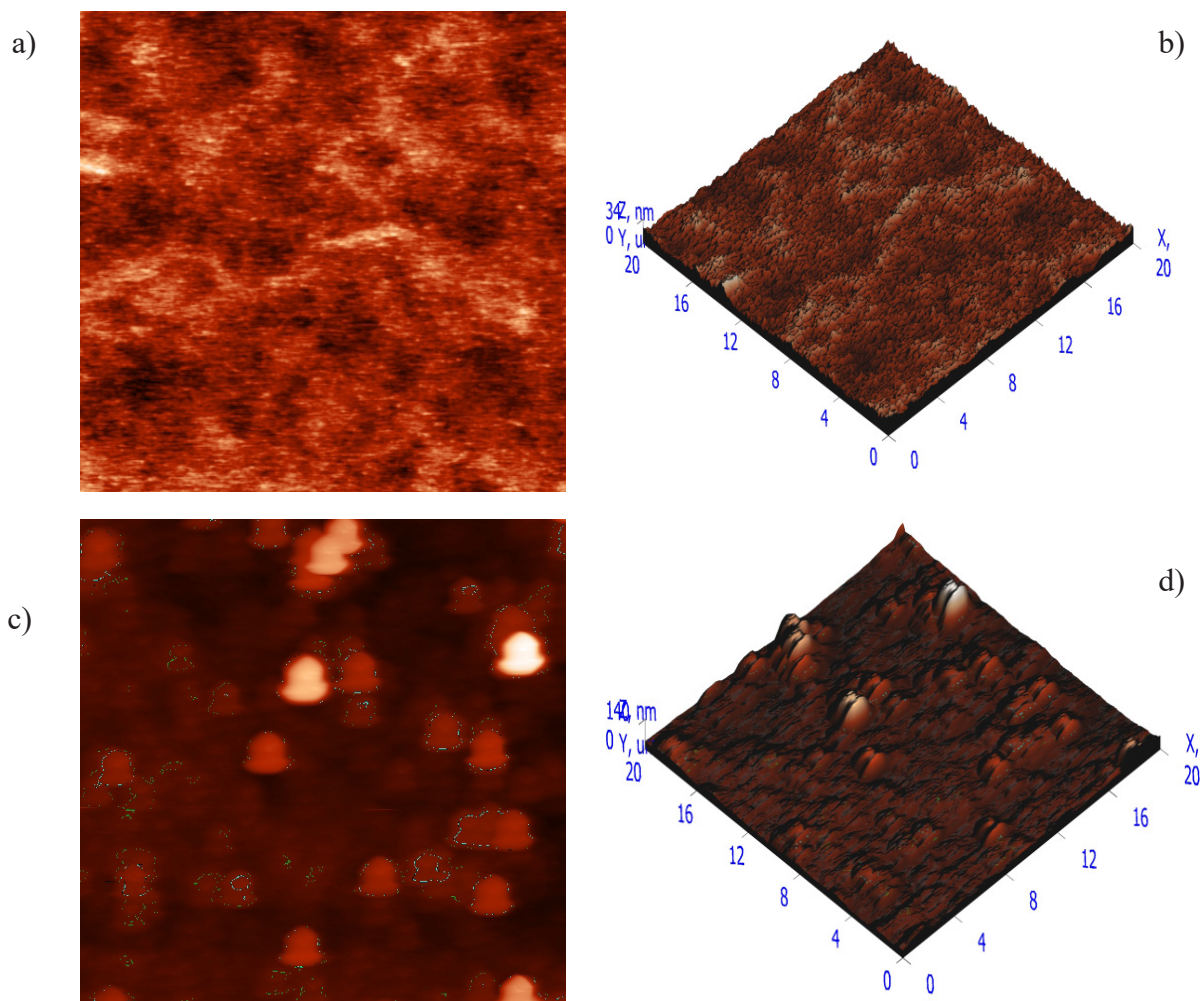


Рис. 1 – Снимки АСМ (ПЭМС, собранные при pH-4)

имеют лучшую адгезию по сравнению со стеклом.

Так как кремниевые пластины имеют большее количество активных центров для адсорбции, то при получении первого монослоя поверхность притягивает больше заряженных групп, тем самым предоставляя активные центры для следующего слоя и создавая один толстый бислой. Однако, нужно иметь в виду, что адсорбция полиэлектролитов на поверхности кремниевых пластинок не идет равномерно, но несмотря на это, для различных целей можно использовать эти подложки, которые могут отличаться друг от друга различной адгезионной способностью. Например, авторами в работе [17] показана важность природы подложки при нанесении на ее поверхность квартернизированую поли

(4-винилпиридин) и карбоксиметилцеллюлозу (Q-ПВП/КМЦ). При этом, в зависимости от вида подложки, адсорбированный первый слой имеет разные конформации. Бицидная активность пленок построенных на гидрофобных поверхностях слабее, чем наблюдаемая для пленок, нанесенных на гидрофильные подложки.

Далее, было интересно показать, как морфология поверхности пленок развивается по мере увеличения числа бислоев. Для этого на поверхности стеклянных пластин были выращены от 1 до 5 бислоев. На рисунке 2 показаны изображения АСМ чистого модифицированного стекла (рисунок 2, а и b), одного бислоя (рисунок 2, с и d) и пяти бислоев на стеклянной подложке (рисунок 2, е и f).

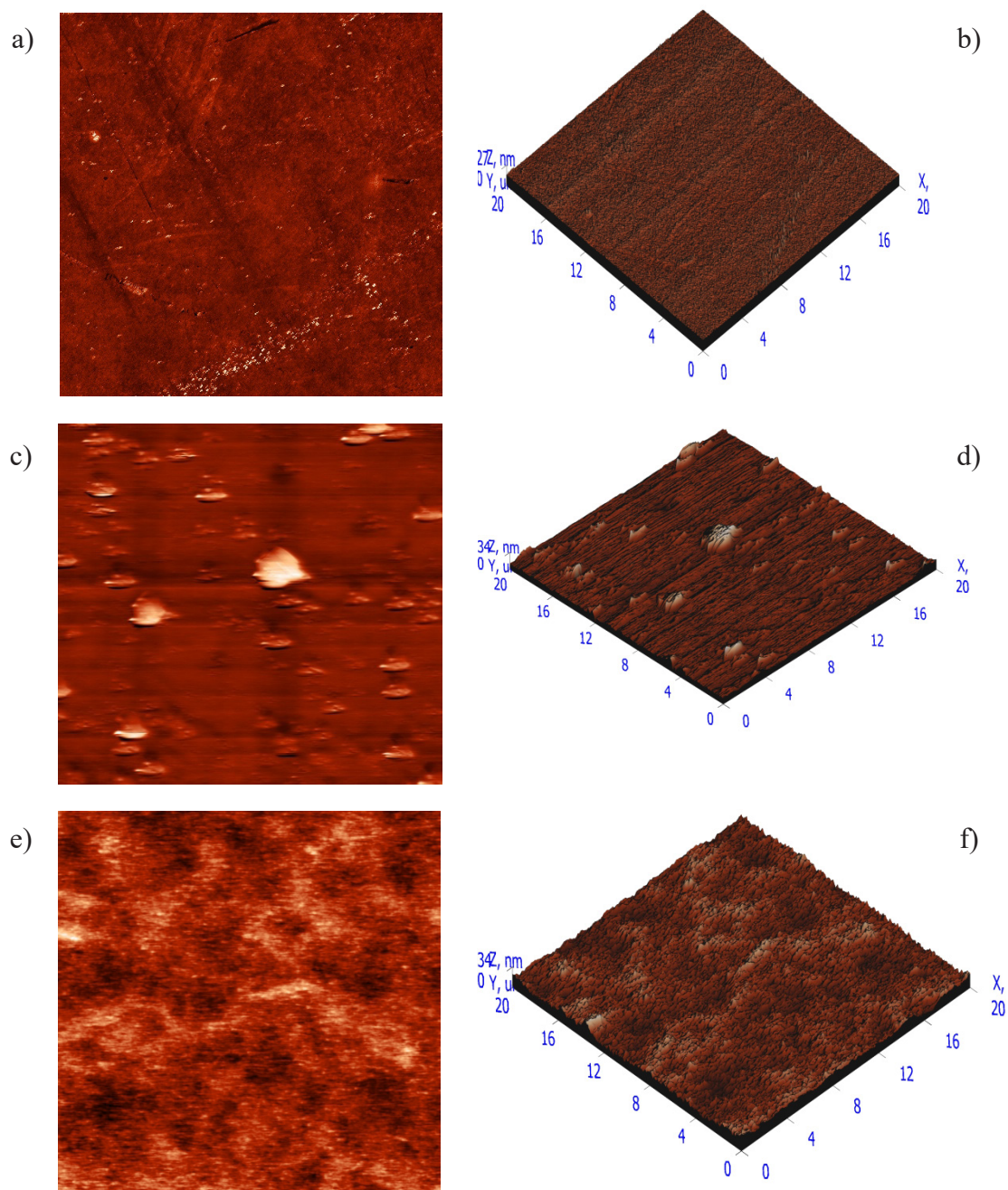


Рис. 2 – Изображения АСМ при $pH=4$

Средняя квадратическая шероховатость поверхности модифицированной стеклянной подложки из 1 и 5 бислоев составляет 0.340, 2.783 и 3.582 нм соответственно. Изображения АСМ чистого стекла 2 а,б были получены полуконтактным методом, а для съемки одного и пяти бислоев использовался контактный метод. Изображения АСМ чистого стекла используются как контрольный снимок для сравнения и оценки морфологии

поверхности нанесенных образцов. После осаждения полиэлектролита на поверхности стекла наблюдали значительное изменение морфологии по мере увеличения числа бислоев, а также этапы формирования покрытий. Из рисунка 2 (с, d) следует, что распределение первого бислоя было неравномерным, наблюдался послойно-островковый вид роста. Как уже говорилось выше, после осаждения ПЭИ на него адсорбируется Na-КМЦ, который не

покрывает полностью поверхность, так как на этот процесс сильно влияет pH раствора, от которого зависит форма нахождения функциональных групп обоих полиэлектролитов. Наложение следующего монослоя в результате приводит к образованию больших островков, а последующее увеличение бислоев заполняет пространство между островками, и при этом уже не наблюдается резкого перепада пиков (2 e, f).

Как уже известно, оба полимера являются слабыми полиэлектролитами и с помощью изменения pH-системы можно контролировать плотность заряда полимерных цепей, тем самым придавая пленкам во время сборки определенные свойства. Из-за нестабильности хитозана при $\text{pH} > 6,5$ исследование роста пленок проводили в интервале $\text{pH} = 3-6$. Покрытия были нанесены на поверхность кремниевых пластинок. Толщина покрытий, несмотря на одинаковое количество слоев могут быть различными в зависимости от pH-системы. Результаты были получены с помощью эллипсометрического метода анализа.

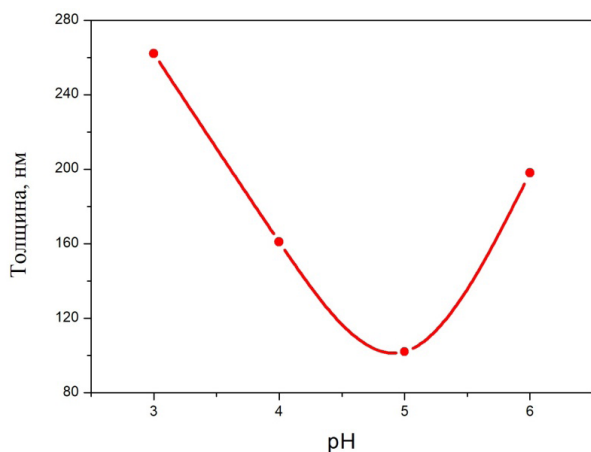


Рис. 3 – Зависимость толщины 10 бислоев от pH среды

Как видно из рисунка 3 пленки, собранные при $\text{pH} = 5$, характеризуются более низкой скоростью роста толщины пленок по сравнению с пленками, полученными при $\text{pH} = 3, 4$ и 6. Такое поведение роста пленок связано с pK_a полиэлектролитов (для хитозана значение $\text{pK}_a = 6$, для Na-КМЦ $\text{pK}_a = 2,0-4,0$). При $\text{pH} = 5$ толщина пленки меньше, чем при других pH из-за того, что в этой области функ-

циональные группы обоих полиэлектролитов в ионизированных состояниях, т.е. полностью заряжены. В этих условиях они проявляют свои кислотно-основные свойства и при этом наблюдается сильное электростатическое взаимодействие с образованием тонких полислоев с характерным линейным ростом мультислоев, поскольку в этих условиях хитозан и Na-КМЦ ведут себя как сильные полиэлектролиты. При других pH форма нахождения функциональных групп полиэлектролитов будет другая.

В более кислой области pH функциональные группы хитозана протонированы полностью, Na-КМЦ протонируется частично и электростатическое взаимодействие ослабевает, функциональные группы карбоксиметилцеллюлозы образуют петлистые формы и могут проникать вовнутрь ПЭМС, тем самым увеличивая толщину пленок. Такая же картина наблюдается и при $\text{pH} = 6$, но в этих условиях уже функциональные группы хитозана менее заряжены за счет депротонизации, электростатическое взаимодействие также ослабевает, петлистую форму и проникновение вовнутрь ПЭМС уже идет за счет функциональных групп хитозана, рисунок 4.

При низких значениях pH-системы, где цепочки могут проникать вовнутрь ПЭМС, наблюдается экспоненциальный рост слоев и образование толстых пленок. Полученные результаты хорошо согласуются с работой [18], в которой авторы показывают асимметричный и симметричный рост системы ПАК/ПСС в ходе пяти различных режимов.

Как сообщалось ранее, в работе [19] для этой же системы, но полученные другим методом, из-за меньшего сегмента Na-КМЦ относительно при высоких pH, пленки имеют спиральную, петлистую конформацию. Увеличение pH-системы до 5 за счет доступных зарядов для межмолекулярных взаимодействий, создает относительно ровные, высокосшитые пленки и имеют линейную конформацию, как показано на рисунке 4b. Однако, степень ионизации слабого полиэлектролита в состоянии раствора отличается от степени ионизации полимера в многослой-

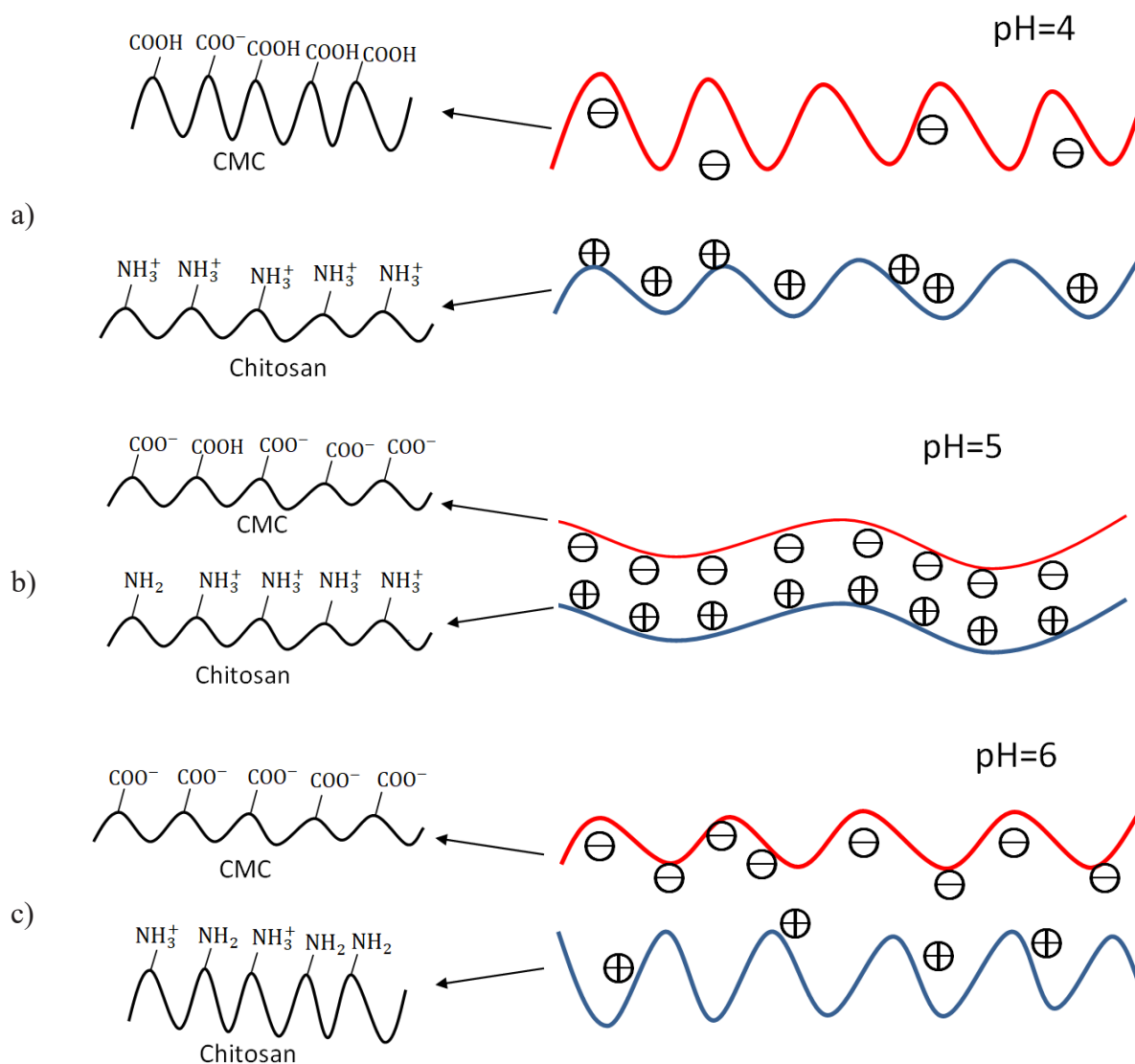


Рис. 4 – Пленки хит./Na-КМЦ, нанесенные при различных значениях pH

ной пленке [20]. Полученные данные хорошо согласуются с работой Marcelle [21], где результаты, полученные с помощью АСМ, показывают зависимость шероховатости и морфологии поверхности для Na-КМЦ/Хит от pH-системы, которая оказывает большее влияние на характеристики материала, влияя при этом на клеточную, бактериальную и биомолекулярную адгезию.

Полученные экспериментальные данные можно использовать при получении антибактериальных и противовоспалительных покрытий для медико-биологических изделий, упаковочных материалов либо микрокапсул для доставки лекарственных препаратов (ЛП).

Заключение

Таким образом, при исследовании системы Хит/Na-КМЦ были получены следующие результаты.

- Обоснована адгезия кремниевых и стеклянных пластинок.
- Изучен рост пленок на основе хитозан/карбоксиметилцеллюлоза при различных значениях pH с использованием спектральной эллипсометрии и установлено влияние pH на толщину нанопленок.
- Установлена структура и средняя квадратическая шероховатость тонких пленок при pH=4, определенных с помощью атомно-силового микроскопа.

Результаты этой работы указывают на то, что важным моментом при подготовке антибактериальных покрытий для различных типов имплантатов необходимо учитывать влияние pH на природу получаемых нанопокровов.

Благодарность

Исследования были проведены в рамках проекта ГФ МОН РК «Физико-химические основы получения multifunctional биомедицинских материалов (нанопленок) с антибактериальными и противовоспалительными свойствами», ИРН AP05131647 в ЦФХМА при КазНУ им. аль-Фараби.

REFERENCES

1. Traba, C. and Liang, J.F. (2015) 'Bacteria responsive antibacterial surfaces for indwelling device infections', *Journal of Controlled Release*. doi: 10.1016/j.jconrel.2014.11.025.
2. Wang, B.L. et al. (2015) 'Bio-inspired terpolymers containing dopamine, cations and MPC: a versatile platform to construct a recycle antibacterial and antifouling surface', *Journal of Materials Chemistry B*. doi: 10.1039/c5tb00597c.
3. Wu, H. X. et al. (2015) 'Highly efficient antibacterial surface grafted with a triclosan-decorated poly (N-hydroxyethylacrylamide) brush', *ACS Applied Materials and Interfaces*. doi: 10.1021/acsami.5b01210.
4. Jian L., Lomovskaya O. (2002) Bacterial resistance to antimicrobials: mechanisms, genetics, medical practice and public health. *Biot Let*, vol. 24, no. 10, pp. 801-805.
5. Schaaf, P. et al. (2012) 'Spray-assisted polyelectrolyte multilayer buildup: From step-by-step to single-step polyelectrolyte film constructions', *Advanced Materials*. doi: 10.1002/adma.201104227.
6. Lee, S.S. et al. (2001) 'Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of ionene-type polyelectrolytes based on the spin-coating method [2]', *Macromolecules*. doi: 10.1021/ma0022304.
7. Guzmán, E. et al. (2011) 'PH-induced changes in the fabrication of multilayers of poly(acrylic acid) and chitosan: Fabrication, properties, and tests as a drug storage and delivery system', *Langmuir*. doi: 10.1021/la200522r.
8. Liu, X. et al. (2017) 'Characterization and preservation effect of polyelectrolyte multilayer coating fabricated by carboxymethyl cellulose and chitosan', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.079.
9. Zhong X., Song Y., Yang P., Wang Y., Jiang S., Zhang X., Li C. (2016) Titanium surface priming with phase-transited lysozyme to establish a silver nanoparticle-loaded chitosan/hyaluronic acid antibacterial multilayer via layer-by-layer self-assembly. *PLoS One*, vol. 11, no. 1, e0146957. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0146957>
10. Martins, T. D. et al. (2015) 'Surface modification of polyelectrolyte multilayers by high radio frequency air plasma treatment', *Applied Surface Science*. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.010.
11. Chang, B. et al. (2015) 'Dynamic biointerfaces: From recognition to function', *Small*. doi: 10.1002/smll.201402038.
12. Gauczinski, J. et al. (2010) 'Mechanism of surface molecular imprinting in polyelectrolyte multilayers', *Langmuir*. doi: 10.1021/la1002447.
13. Fukao, N. et al. (2011) 'Automatic spray-LBL machine based on in-situ QCM monitoring', *Macromolecules*. doi: 10.1021/ma200024w.

14. Lu, Y. et al. (2015) 'Self-defensive antibacterial layer-by-layer hydrogel coatings with pH-triggered hydrophobicity', *Biomaterials*. doi: 10.1016/j.biomaterials.2014.12.048.
15. Hernández-Montelongo J., Nascimento V., Murillo D., Taketa T., Sahoo P., de Souza A., Cotta M. (2016) 'Nanofilms of hyaluronan/chitosan assembled layer-by-layer: An antibacterial surface for *Xylella fastidiosa*', *Carbohydr Polym.* vol. 136, pp. 1-11. doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.076
16. Wong, S. Y. et al. (2010) 'Bactericidal and virucidal ultrathin films assembled layer by layer from polycationic N-alkylated polyethylenimines and polyanions', *Biomaterials*. doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.01.119.
17. Amim, J. et al. (2012) 'Structural aspects of polyanion and hydrophobically modified polycation multilayers on hydrophilic or hydrophobic surfaces', *Soft Matter*. doi: 10.1039/c2sm25658d.
18. Schönhoff, M. and Bieker, P. (2010) 'Linear and exponential growth regimes of multilayers of weak polyelectrolytes in dependence on pH', *Macromolecules*. doi: 10.1021/ma1007489.
19. Zhang, S. et al. (2013) 'Buildup mechanism of carboxymethyl cellulose and chitosan self-assembled films', *Cellulose*. doi: 10.1007/s10570-013-9895-5.
20. Choi, J. and Rubner, M. F. (2005) 'Influence of the degree of ionization on weak polyelectrolyte multilayer assembly', *Macromolecules*. doi: 10.1021/ma048596o.
21. Spera M., Taketa T., Beppu M. (2017) 'Roughness dynamic in surface growth: Layer-by-layer thin films of carboxymethyl cellulose/chitosan for biomedical applications', *Biointerphases*. vol. 12, no. 4, pp. <https://doi.org/10.1116/1.4986057>.

ӘОЖ 544.015.3
МРНТИ 31.15.37

ҚҰРАМЫНДА ТЕМІР (III) ЖӘНЕ ЦИРКОНИЙ (IV) СУЛЬФАТТАРЫ БАР ҮШТІК СУЛЫ ЖҮЙЕНІҢ 35°C-ДЕГІ ИЗОТЕРМИЯЛЫҚ ЕРІГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ

СЕЙТБЕКОВА Г.А., НУРЛЫБАЕВА А.Н., ШОЛАҚ Ә., ҚАЛМАХАНОВА М.С.,
ҚАНТАРБАЕВА С.М., КУЛБАЕВА Д.А., ҚҰЛМАХАНБЕТОВА А.Ш.

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Изотермиялық ерігіштік әдісімен « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » үштік жүйесі 35°C-де зерттелінді. Жүйе сулы ортада темір сульфаты мен цирконий сульфатының химиялық өзара әрекеттесуі нәтижесінде құрамдары $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ жаңа қосылыстардың түзілуімен сипатталады.

Түйінді сөздер: үштік жүйе, изотермиялық ерігіштік, темір сульфаты, цирконий сульфаты

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУЛЬФАТЫ ЖЕЛЕЗА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV) ПРИ 35°C

Аннотация: Методом изотермической растворимости исследована тройная система « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » при 35°C. Система характеризуется химическим взаимодействием между сульфатом железа и сульфатом циркония в водной среде с образованием новых соединений составов $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$.

Ключевые слова: тройная система, изотермическая растворимость, сульфат железа, сульфат циркония, жидкая фаза

STUDY OF ISOTHERMAL SOLUBILITY AT 35°C OF A TERNARY AQUEOUS SYSTEM CONTAINING IRON (III) AND ZIRCONIUM (IV) SULFATES

Abstract: « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » system has been investigated by the method of isothermal solubility at 35°C. The system is characterized by chemical interaction of iron sulphate with zirconium sulphate in water solution by forming new compounds with structure $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ and $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$.

Key words: ternary system, isothermal solubility, ferrous sulfate, zirconium sulfate, liquid phase

Қазіргі кезеңде еліміздің экономикалық және әлеуметтік дамуының маңызды факторлары өндірісті кеңейту, жоғары ұтымды технологиялық үрдістерді пайдалану және халық тұтынатын тауарлардың сапасын жақсарту болып табылады.

Бүгінгі таңда өндірістен шығарылатын өнімдерге жоғары талаптар қойылады және

бұл кездейсоқ емес. Ел Президентінің алға қойған ауқымды міндеті – бәсекеге қабілетті мемлекеттердің қатарына кіру, осыған орай әрбір тауар өндірушіні өз өнімінің бәсекеге қабілеттілігі туралы ойлануға мәжбүр етеді. Былғары өнеркәсібі халықтың былғарыдан жасалған бұйымдарына деген сұранысын қанағаттандыруда үлкен рөл атқарады.

Былғары өндірісінің өзекті мәселелерінің бірі дәстүрлі тері шикізатын ұтымды пайдалану, сонымен қатар олардың жаңа түрлерін іздестіру болып табылады.

Әлемде өндірілетін былғары бұйымдарының 90%-дан астамы хромның (III) қосылыстарымен иленеді, өйткені қазіргі уақытта олар тек сапалы, жылуға төзімді былғары алуды қамтамасыз етеді. Дегенмен, дәстүрлі илеу кезінде жалпы хромның жоғалуы 50% құрайды, бұл оның ұтымсыз пайдаланылуына әкеліп соғады және қоршаған ортаға айтарлықтай зиян келтіреді.

Бұл мәселелер мен хром қоры тапшылығының артуы теріні илеудің баламалы нұсқаларын жасауды немесе былғары өндірісінің қолданыстағы технологиясын жетілдіруді қажет етеді.

Илеу былғары өндірісінің ең негізгі үрдісі, сондықтан илегіш заттардың ассортиментін кеңейту былғары сапасын жоғарылатудың негізгі факторларының бірі болып табылады.

Былғары технологиясын дамытудың негізгі бағыттарының бірі тапшы және улы хром қосылыстарын пайдалануды едәуір азайта отырып, қоршаған ортаны былғары өндірісінің хромқұрамды қалдықтарының зиянды әсерінен тиімді қорғауды қамтамасыз етуге мүмкіндік беретін цирконий (IV), титан (IV), алюминий (III) және темір (III) қосылыстарының негізінде алынған кешенді минералды илегіштерді қолдану болып табылады [1].

Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі d-элементтерінің иондық радиустарын, зарядтарын, орталық иондарының поляризациялық қасиеттерін ескере отырып, темір (III) және цирконий (IV) тұздары негізіндегі көпкомпонентті сульфатты жүйеде кешентүзілуді зерттеуді қарастырған абзал.

Жұмыстың мақсаты: « $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ » жүйесінің 35°C-дегі изотермиялық ерігіштігін зерттеу, ерігіштік диаграммасы негізінде қосылыстардың кристалдану аймағын анықтау болып табылады.

Тәжірибелік бөлім

«Темір сульфаты-цирконий сульфаты-су» үштік жүйесіндегі ерігіштік 35°C температурада изотермиялық көлденең қима әдісімен анықталды [2]. Ерітінділерді термостаттау жылытқышы бар U 10 C термостат көмегімен жүзеге асырылды. Температураны ұстап тұру дәлдігі $\pm 0,2^\circ\text{C}$ болды.

$Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесінде сұйық және қатты фазалар арасындағы тепе-теңдікті және қаныққан ерітінділердің құрамын анықтауда профессор Ф.В. Мерцлин ұсынған қию әдісі қолданылды [2]. Оның мәні зерттелінетін компоненттерден дайындалған сұйық фазалар тепе-теңдігі қоспалардың қандай да бір қасиетін берілген температурада анықтап және соның негізінде құрам-қасиет графигін тұрғызу болып табылады. Функционалды қисықта сынық нүктелері бойынша қаныққан ерітінділердің құрамы және шекті нода жатады. Сондықтан, қию әдісі тепе-теңдіктегі фазаның химиялық құрамын айқындауды талап етпейді. Сұйық фазалардың физикалық қасиетін анықтау ретінде сыну көрсеткіші алынды. Сыну көрсеткіші УРЛ рефрактометрінде 35°C-де ± 0.0002 дәлдікпен өлшенді.

Композицияны көрсету үшін үштік жүйелер әдетте концентрация деп аталатын теңқабырғалы үшбұрыш қолданылды [3]. О, В, С шындары $H_2O(O)$, $Fe_2(SO_4)_3(B)$ және $Zr(SO_4)_2(C)$ таза компоненттеріне сәйкес келеді. Үшбұрыштың әрбір жағы 100 тең бөлікке бөлінген. О - В, В - С және - С екілік жүйелерінің құрамы ОВ ($Fe_2(SO_4)_3 - H_2O$), ВС ($Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2$) және ОС ($Zr(SO_4)_2 - H_2O$) қабырғаларындағы нүктелермен, ал үштік жүйелер ОВС тең қабырғалы үшбұрыштың ішіндегі F нүктелерімен бейнеленеді. Үшкомпонентті жүйе құрамын үшбұрышты диаграмма көмегімен анықтаудың Гиббс-Розебом әдісі қолданылды [3].

$Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесінде қаныққан ерітінділердің және олармен тепе-теңдікте болатын қатты фазалардың құрамын анықтау үшін 14 қию бойынша заттар қоспасы дайындалды. Әр қиюдағы қаныққан ерітінділердің құрамы «сыну көрсеткіші -

құрам» графигіндегі сыну нүктелері бойынша анықталды. Бастапқы компоненттер ретінде маркалары «химиялық таза» $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ және дистилденген су пайдаланылды. Темір (III) сульфаты наонагидраты және цирконий (IV) сульфаты тетрагидраты құрамындағы кристаллогидраттар тұзсыз суға қайта есептелінді.

Алдымен темір (III) сульфаты (40,0 салмақтық %) мен цирконий (IV) сульфатының (41,5 салмақтық %) $35^\circ C$ -дегі судағы ерігіштігі анықталды.

Темір сульфаты және су қоспасына, құрамының өсуіне қарай цирконий сульфаты қосылып, 8 қию және цирконий сульфаты-су қоспасына темір сульфаты қосылған 7 қию

зерттелінді. Осылайша дайындалған қоспа 48 сағат бойы бөлме температурасында ұсталынды. Сонан кейін $35^\circ C$ -де 7-8 сағатқа термостатқа жайғастырылды. Термостаттағы температура контактылы термометрдің көмегімен $\pm 1^\circ C$ дәлдікке келтірілді. Қоспалар үздіксіз араластырылды және тепе-теңдік орнағаннан кейін сыну көрсеткішін анықтау үшін сұйық фазалардан сынама алынды. Үш рет сыну көрсеткіші өлшеніп, орташа мәні алынды. Жүйедегі тепе-теңдік 3 тәуліктен кейін орнықты. Жүйедегі тепе-теңдіктің орнағаны сұйық фазалардың сыну көрсеткішінің тұрақты болуынан байқалды (1-4 кестелер).

1 кесте – I қию. 5% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	n _{орташа}
1	5%	0,2095	1,3540
2	10%	0,4423	1,3620
3	15%	0,7024	1,3710
4	20%	0,9951	1,3790
5	25%	1,3268	1,3880
6	30%	1,7059	1,3960
7	35%	2,1434	1,4050
8	40%	2,6537	1,4020
9	45%	3,2568	1,4020
10	50%	3,9806	1,4020
11	55%	4,8652	1,4020
12	60%	5,9709	1,4020
13	65%	7,3926	1,4020

2 кесте – II қию. 10% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	n _{орташа}
1	5%	0,2203	1,3660
2	10%	0,4651	1,3745
3	15%	0,7387	1,3830
4	20%	1,0466	1,3920
5	25%	1,3955	1,4005
6	30%	1,7942	1,4095
7	35%	2,2542	1,4100
8	40%	2,7909	1,4100
9	45%	3,4253	1,4100
10	50%	4,1854	1,4100
11	55%	5,1168	1,4100
12	60%	6,2797	1,4100

3 кесте – I қию. 5% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$n_{\text{орташа}}$
1	5%	0,2349	1,3540
2	10%	0,4963	1,3665
3	15%	0,7882	1,3780
4	20%	1,1166	1,3900
5	25%	1,4888	1,4020
6	30%	1,9142	1,4130
7	35%	2,4051	1,4130
8	40%	2,9777	1,4130
9	45%	3,6545	1,4130
10	50%	4,4666	1,4130
11	55%	5,4592	1,4130
12	60%	6,6999	1,4130

4 кесте – II қию. 10% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің мәндері

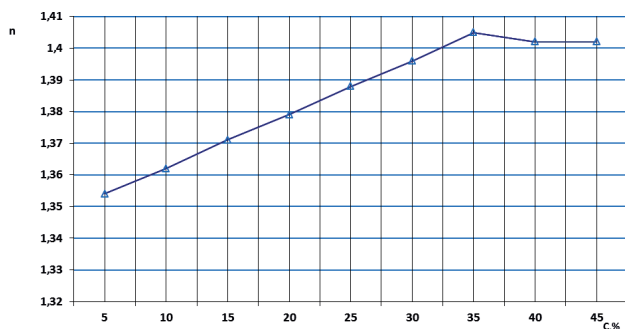
№	C, %	Үлгі өлшендісі, г $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$n_{\text{орташа}}$
1	5%	0,2437	1,3510
2	10%	0,5146	1,3650
3	15%	0,8172	1,3810
4	20%	1,1579	1,3950
5	25%	1,5439	1,4070
6	30%	1,9851	1,4185
7	35%	2,4941	1,4183
8	40%	3,0879	1,4183
9	45%	3,7897	1,4183
10	50%	4,6319	1,4185
11	55%	5,6612	1,4183
12	60%	6,9478	1,4183
13	65%	8,6021	1,4183

Зерттеу нәтижесінде алынған осы көрсеткіштердің өзгеруі көрнекті болуы үшін график түрінде 1-4 суреттерде келтірілген.

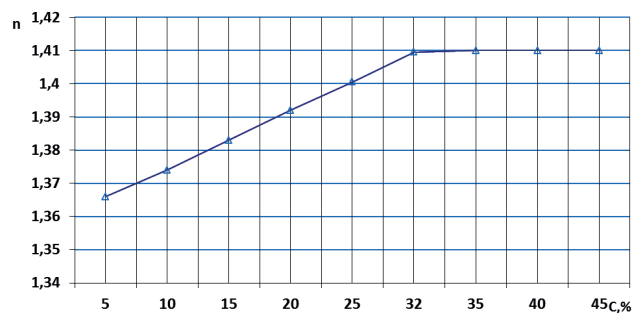
Осы «сыну көрсеткіші-құрам» функционалды қисығы құрылып, одан ноада жатқан қаныққан ерітінділердің құрамы мен нүктелері анықталып, Гиббс-Розебом диаграмма-сына салынды. Зерттелген жүйедегі алынған изотермиялық ерігіштіктің мәліметтері 5-суретте және 4-кестеде келтірілген.

Ерігіштік диаграммасындағы $\text{Ov}_1\text{E}_1\text{E}_2\text{E}_3\text{c}_1$ – аймағы темір және цирконий сульфаттарының қанықпаған сулы ерітінділерінен тұратын гомогенді жүйедегі тепе-теңдікті сипаттайды.

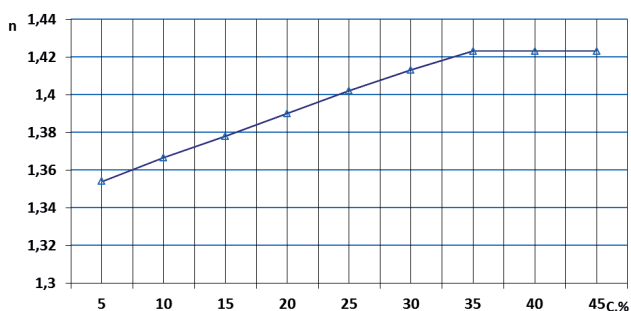
Тең қабырғалы үшбұрыштың ОВ қабырғасындағы v_1 нүктесі темір сульфатының (су-сыз құрғақ тұзға есептегендегі) судағы ерігіштігін сипаттайды, яғни темір сульфатының 35°C-тағы судағы ерігіштігі 40,0%.



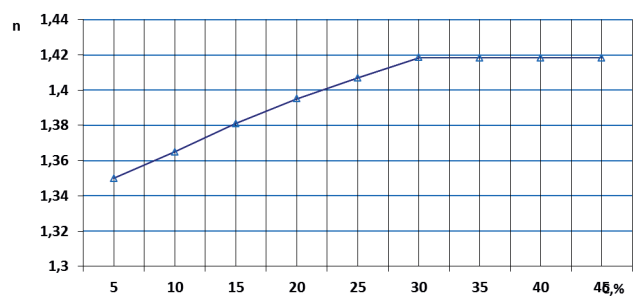
1 сурет – I қию. 5% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



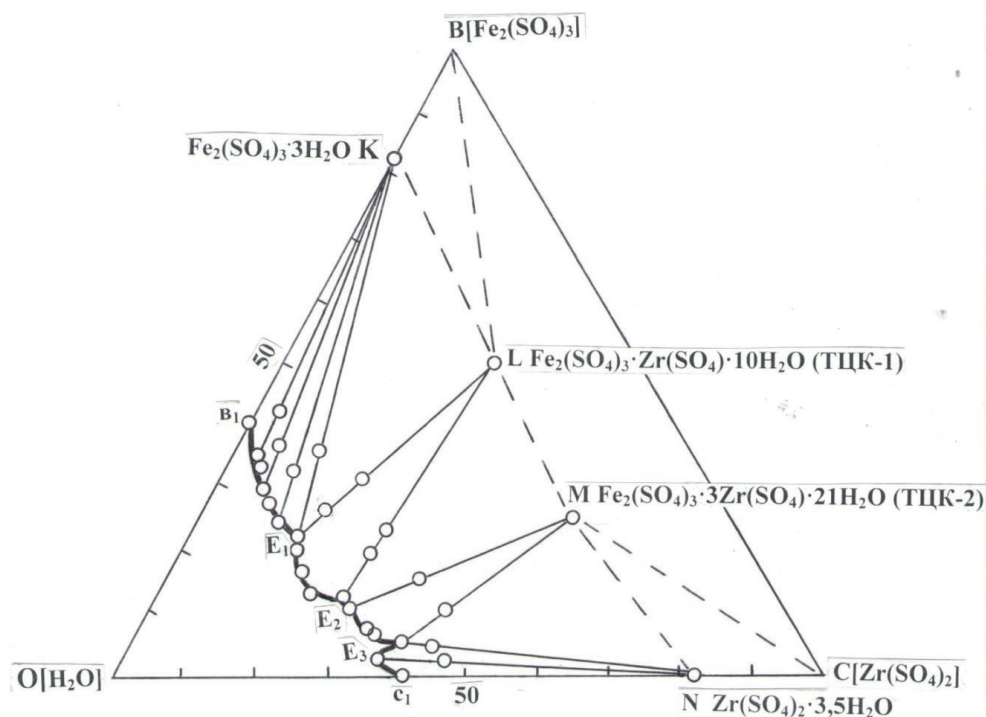
2 сурет – II қию. 10% темір (III) сульфатында цирконий (IV) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



3 сурет – I қию. 5% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



4 сурет – II қию. 10% цирконий (IV) сульфатында темір (III) сульфатының ерігендегі сыну көрсеткішінің ерітінді концентрациясына тәуелділік графигі



5 сурет – « $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ » жүйесінің ерігіштік диаграммасы, $t = 35^\circ\text{C}$

E_1 – нүктесі қаныққан темір сульфатының кристаллогидраты $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (L) мен $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (E_1) құрамындағы гетерополиядролы темірцирконий қосылысының қаныққан ерітінділерінің құрамын сипаттайды. E_2 – нүктесі $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (ТЦК-1) (E_1) және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ (ТЦК-2) (E_1) құрамды екі гетерополиядролы

темірцирконий қосылыстарының кристалдарымен қаныққан ерітінділерінің құрамын айқындайды. Тең қабырғалы үшбұрыштың ОС қабырғасындағы c_1 нүктесі цирконий сульфатының судағы ерігіштігін (тұзсыз суға қайта есептелгендегі) сипаттайды, яғни цирконий сульфатының 35°C-дегі судағы ерігіштігі 41,5%.

5 кесте – $Fe_2(SO_4)_3 - Zr(SO_4)_2 - H_2O$ жүйесіндегі қаныққан ерітінділер мен қатты фазалар құрамы. $t=35^\circ C$

№	Қаныққан ерітіндінің құрамы, масс. %			Қатты фазалар құрамы
	$Fe_2(SO_4)_3$	$Zr(SO_4)_2$	H_2O	
1	40,0	0,0	60,0	$Fe_2(SO_4)_3$
2	35,0	4,0	61,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
3	33,5	4,5	62,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
4	29,0	7,0	64,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
5	27,0	9,5	63,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
6	24,5	11,5	64,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$
7	22,5	15,5	62,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O; Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
8	20,5	16,0	63,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
9	16,0	19,0	65,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
10	13,5	21,5	65,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$
11	12,0	26,5	61,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O;$ $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
12	10,5	28,0	61,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
13	7,0	32,0	61,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
14	5,5	33,5	61,0	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$
15	5,0	38,5	56,5	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O; Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$
16	2,5	38,6	58,9	$Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$
14	0	41,5	58,5	$Zr(SO_4)_2$

Зерттелініп отырған жүйенің ерігіштік изотермасы төрт тармақтан тұрады: v_1E_1 тармағы - темір сульфатының қаныққан ерітіндісінен түзілген $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ кристаллогидратының кристалдану қисығы; E_1E_2 тармақ – құрамы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (ТЦК-1) қосылысқа; E_2E_3 тармақ – екінші қосылыстың құрамы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ (ТЦК-2) кристалдануына және E_2c_1 тармағы – $Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$ кристаллогидратының кристалдануына сәйкес келеді.

v_1E_1K -аймағы қаныққан ерітіндіден және темір сульфаты кристаллогидраты кристалдарынан тұратын гетерогенді жүйедегі тепе-теңдікті сипаттайды;

E_1LE_2 -аймағы қаныққан ерітіндімен және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4)_2 \cdot 10H_2O$ (ТЦК-1) құрамды кешенді қосылыстың кристалдары арасындағы тепе-теңдікке сәйкес келеді; E_2ME_3 -аймағы қаныққан ерітіндімен және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4)_2 \cdot 21H_2O$ (ТЦК-2) құрамды кешенді қосылыстың кристалдары арасындағы тепе-теңдікке сәйкес келеді; E_3c_1N - аймағы қаныққан ерітіндімен және $Zr(SO_4)_2 \cdot 3,5H_2O$ кристаллогидратының арасындағы тепе-теңдікті сипаттайды.

Ерігіштік изотермасындағы KE_1L - аймағы екі фазаның кристалдануына сәйкес келеді: темір сульфатының кристаллогидраты және гетерополиядролы темірцирконий ке-

шені (ТЦК-1); LE_2M – аймағында гетерополиядролы ТЦК-1 және ТЦК-2 кешендері; ME_3N аймағында - гетерополиядролы темірцирконий кешені (ТЦК-2) және цирконий сульфаты кристаллогидраты кристалданады.

Жүргізілген зерттеудің нәтижесінде қарастырылып отырған жүйеде бастапқы компоненттердің өзара химиялық әрекеттесуінің нәтижесінде $Fe_2(SO_4)_3 \cdot Zr(SO_4) \cdot 10H_2O$ және $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3Zr(SO_4) \cdot 21H_2O$ құрамдағы гетерополиядролы темірцирконий кешенді қосылыстары түзілетінін көруге болады. Кестеден

құрамы 1:1:10 (темір сульфаты : цирконий сульфаты : су) қосылыстың концентрленген ерітінділерінің шегі мынадай компоненттердің: $Fe_2(SO_4)_3$ – 12,0%-дан 25,5%-ға дейін, $Zr(SO_4)_2$ - 15,5%-дан 26,5%-ға дейін; ал құрамы 1:3:21 (темір сульфаты : цирконий сульфаты : су) қосылысы $Fe_2(SO_4)_3$ – 5,0%-дан 12,0%-ға, $Zr(SO_4)_2$ - 26,5%-дан 38,5%-ға дейінгі ерітінділерден түзілетіндігі байқалды.

Олай болса, диаграммадан көрініп тұрғандай, түзілген екі қосылыста инконгруэнтті болып табылады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Сейтбекова Г.А., Нурлыбаева А.Н., Қожамқұлова А.С., Төлеген С.Б., Құлмаханбетова А.Ш. Былғары өндірісіндегі кешенді минералды илегіштердің күйін және қолданылуын талдау. "Innovative Processes Management in the Context of Education and Science Modernization": Materials of the II International Scientific-Practical Conference. In two volumes. Volume I – Munich, Germany: Regional Academy of Management, 2020. – 378 p. p.322.
2. Мерцлин Р.В., Никурашина Н.И., Дьякова Л.В. Приложение метода сечений к исследованию изотерм различных водно-солевых систем. // Физико-химическое исследование свойств простых и комплексных соединений РЗЭ и тройных систем с различным взаимодействием компонентов. Под. ред. Р.В. Мерцлина. - Саратов, 1968.-С. 35-37.
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. - М., Наука, 1976. - 502 с.

УДК 537.311:322

МРНТИ 29.19.22:47.09.48

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХСЛОЙНОГО АНТИОТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ SiC МОДЕЛИРОВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ «LUMERICAL FTDT»

СУЛТАНОВ А.Т., НУСУПОВ К.Х., БЕЙСЕНХАНОВ Н.Б.

Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: В данной работе с помощью программы “lumerical FTDT” осуществлены симуляции для определения оптимальных толщин слоев в антиотражающих покрытиях SiC/MgF₂, осажденных на полированный кремний. Двухслойная структура SiC(60 нм) + MgF₂(110 нм) показала наименьшее отражение (< 0,5%) в интервале длин волн 500-800 нм. Однако анализ величин поглощения света и плотности тока короткого замыкания кремниевого солнечного элемента показывает, что среди рассмотренных антиотражающих покрытий SiC/MgF₂ наиболее эффективным является двухслойная структура SiC(50 нм) + MgF₂(110 нм). Это обусловлено низким отражением в области 317-485 нм и увеличением плотности тока солнечного элемента до 179,0 А/м².

Ключевые слова: антиотражающие покрытия, карбид кремния, Lumerical FTDT, кремниевые солнечные элементы

STUDY OF DOUBLE-LAYER ANTIREFLECTION COATING BASED ON SiC BY «LUMERICAL FTDT» SIMULATIONS

Abstract: In this paper, using the “lumerical FTDT” software, simulations have been carried out to determine the optimal layer thicknesses in antireflection SiC/MgF₂ coatings deposited on polished silicon. The double layer structure SiC(60 nm) + MgF₂(110 nm) showed the lowest reflection (<0.5%) in the wavelength range from 500 to 800 nm. However, an analysis of the light absorption and short-circuit current density of a silicon solar cell shows that among the considered antireflection SiC/MgF₂ coatings, the most effective is the double layer structure SiC(50 nm) + MgF₂(110 nm). This is due to the low reflection in the region of 317-485 nm and the increase of the solar cell current density up to 179.0 A/m².

Key words: Antireflection coating, Silicon carbide, Lumerical FTDT, Silicon solar cell

«LUMERICAL FTDT» ҚОЛДАНУЫМЕН СИМУЛЯЦИЯЛАҢУ ҮШІН SiC НЕГІЗІНДЕГІ ЕКІ ҚАБАТТЫҚ ШАҒЫЛЫСҚА ҚАРСЫ ЖАБЫНДЫ ЗЕРТТЕУ

Аңдатпа: Бұл жұмыста “lumerical FTDT” бағдарламасын қолдана отырып, жылтыратылған кремнийдің үстіне шөгілген шағылысқа қарсы SiC/MgF₂ жабындардың қабаттарының оңтайлы қалыңдығын анықтау үшін модельдеу жүргізілді. SiC(60 нм) + MgF₂(110 нм) екі қабатты құрылым толқын ұзындығы 500-ден 800 нм-ге дейінгі ең төменгі шағылысты (<0,5%) көрсетті. Алайда, кремнийлі күн батареясының жарық сіңіруін және қысқа тұйықталу тогының тығыздығын талдауы SiC/MgF₂ шағылысқа қарсы ауытқу қабаттардың арасында SiC(50 нм) + MgF₂(110 нм) екі қабатты құрылым ең тиімді болып табылады. Бұл 317-485 нм аймақтағы шағылыстың төмендігі мен және күн батареясының ток тығыздығының 179,0 А/м²-ге дейін өсуімен байланысты.

Түйінді сөздер: шағылысқа қарсы жабындар, кремний карбиді, Lumerical FTDT, кремний күн батареялары

Введение

Уменьшение оптических потерь в солнечных элементах является одним из ключевых методов увеличения их эффективности. Отражение возникает в результате перехода распространяющегося света из одной среды в другую. Среда характеризуется показателем преломления (n), который количественно определяет скорость света в среде по отношению к скорости света в вакууме [1]. Кремний обладает сравнительно высоким показателем преломления (3.9) и от его поверхности отражается около 40% падающего света [2]. Эти потери могут быть существенно снижены использованием антиотражающих покрытий. Джон Стронг в 1936 году [3] теоретически показал, что однослойная структура способна уменьшить отражение до 0% для некоторой определенной длины волны, но не для широкого спектра длин волн. Однослойные структуры не могут быть применены для солнечных панелей. Для уменьшения отражения в широком спектре длин волн используются многослойные структуры.

Одним из методов уменьшения отражения предложен Лордом Рэйлером в 1880 году [4]. Суть этого метода заключается в использовании материалов с показателем преломления, уменьшающимся от подложки (n_{sub}) к среде (n_{air}).

Двухслойные структуры ZnS/MgF_2 и $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ показывают отличные результаты по уменьшению отражения [5-7]. Однако их использование предполагает предварительное нанесение пассивирующего слоя. Использование универсальных покрытий, выполняющих как пассивирующие, так и просветляющие функции, позволяют упростить технологию производства солнечных батарей.

Такие преимущества аморфного карбида кремния, как широкая запрещенная зона, отличный коэффициент теплового расширения, подходящий для кремниевых пластин, относительно хорошая термическая и механическая стабильность [8,9], возможность использовать одновременно в качестве просветляющего и пассивирующего слоя [10], делают

его важным материалом для использования в кремниевых солнечных элементах. Тем не менее, применение карбида кремния для этих целей еще недостаточно изучено и требует более глубокого исследования.

В данной работе с помощью численной симуляции FTDT проведено исследование антиотражающих покрытий SiC/MgF_2 для кремниевых солнечных элементов.

Эксперимент

Для симуляции антиотражающих покрытий и определения величин отражения, поглощения и плотности тока короткого замыкания была использована программа *lumerical FTDT* [11]. Антиотражающее покрытие было осаждено на полированный кремний толщиной 2 микрона. Малая толщина подложки была выбрана для уменьшения времени расчета симуляции и это не оказывает влияния на конечный результат отражения.

В качестве источника света выступает источник плоских волн с длинами в диапазоне 300-800 нм, падающих на поверхность антиотражающего покрытия под прямым углом. Горизонтальные границы были выставлены на идеально подобранный слой (*Perfectly Matched Layer, PML*) для того, чтобы свет от горизонтальных границ не отражался обратно в область симуляции и не влиял на конечные результаты. Для получения наиболее точных результатов монитор поля частотной области и мощности располагался сразу за источником света. Также была добавлена аналитическая группа для оценки значения поглощения кремнием и плотности тока короткого замыкания (J_{sc}). Оптимизация антиотражающего слоя проводилась методом поэтапного изменения толщины каждого слоя, пока минимум отражения не был найден.

Данные о зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления (n, k) от длины волны λ для SiC взяты из [12], для MgF_2 – из [13]. Данные для Si были взяты из библиотеки программы «*lumerical FTDT*».

Результаты и обсуждение

Дизайн двухслойного антиотражающего покрытия на кремнии включает слой карбида кремния и фторида магния (рис. 1). Проведена оптимизация покрытий с целью выявления оптимальных толщин слоев для достижения минимального отражения солнечного света.

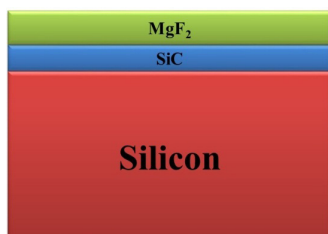


Рис. 1 – Дизайн двухслойного антиотражающего покрытия SiC + MgF₂ на кремнии

Для двухслойной структуры выявление оптимальных толщин слоев было проведено в два этапа. Первоначально осуществляется вариация толщины слоя карбида кремния при некоторой первоначальной толщине слоя фторида магния для выявления оптимальной величины dSiC, при которой отражение света имеет минимальные значения. Затем при этой определенной величине dSiC осуществляется вариация толщины слоя фторида магния для определения оптимальной величины dMgF₂, при которой отражение света имеет минимальные значения.

Первоначальная толщина слоя фторида магния $d(\text{MgF}_2) = \lambda_0(\text{MgF}_2)/(4 \cdot n(\text{MgF}_2)) \approx 110$ нм оценивалась как толщина однослой-

ного покрытия с показателем преломления $n(\text{MgF}_2) = 1.38$, оптимальная для уменьшения отражения света с длиной волны $\lambda_0(\text{MgF}_2) = 600$ нм. Вариация толщины слоя SiC осуществляется в пределах толщин 40-70 нм, так как предполагалось, что оптимальная толщина $d(\text{SiC}) = \lambda_0(\text{SiC})/(4 \cdot n(\text{SiC}))$ однослойного покрытия SiC с показателем преломления $n(\text{SiC}) = 2,6$ лежит в этих пределах для интервала длин волн $\lambda_0(\text{SiC}) = 416 - 728$ нм.

Как видно на рис. 2а (кривая 3), наименьшее отражение света в широком интервале длин волн 500-800 нм характерно для двухслойного антиотражающего покрытия SiC(60 нм)/MgF₂(110 нм). Величина отражения в этом интервале длин волн варьируется в пределах от 0,0045% до 0,4547% (или ~0.005 – 0.5%) и, по существу, является превосходным результатом.

Для системы SiC(50 нм)/MgF₂(110 нм) (рис. 2а, кривая 2) величина отражения варьируется в пределах от 0,97 до 1,63%, но в более широком интервале длин волн от 422 до 800 нм. Это может существенно увеличить КПД солнечных элементов, поэтому обе двухслойные системы, имеющие слой SiC толщиной 60 и 50 нм, были выбраны для дальнейшего анализа и сравнения.

Вариация толщины слоя MgF₂ осуществляется в пределах толщин 100-130 нм, так как предполагалось, что оптимальная толщина слоя $d(\text{MgF}_2) = \lambda_0(\text{MgF}_2)/(4 \cdot n(\text{MgF}_2))$ однослойного покрытия MgF₂ с показателем пре-

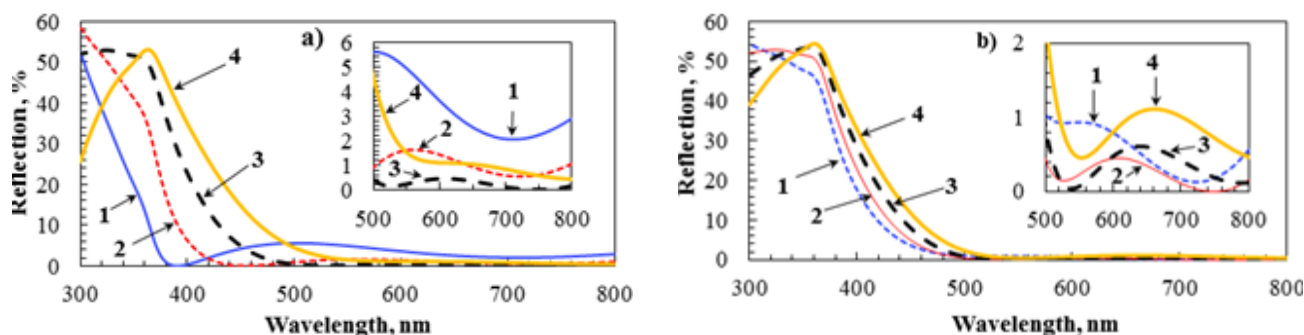


Рис. 2 – Отражение света от двухслойного антиотражающего покрытия SiC + MgF₂ на кремнии: (а) 1 – SiC(40 нм) + MgF₂(110 нм); 2 – SiC(50 нм) + MgF₂(110 нм); 3 – SiC(60 нм) + MgF₂(110 нм); 4 – SiC(70 нм) + MgF₂(110 нм); (б) 1 – SiC(60 нм) + MgF₂(100 нм); 2 – SiC(60 нм) + MgF₂(110 нм); 3 – SiC(60 нм) + MgF₂(120 нм); 4 – SiC(60 нм) + MgF₂(130 нм)

ломления $n(\text{MgF}_2) = 1.38$ лежит в этих пределах для интервала длин волн $\lambda_0(\text{MgF}_2) = 552\text{--}718$ нм. Вариация в этих пределах толщины слоя MgF_2 при величине $d\text{SiC} = 60$ нм позволило определить методом FDTD оптимальную величину $d\text{MgF}_2$, при которой отражение света имеет минимальные значения. Как видно на рис. 2b (кривая 2), наименьшее отражение света в интервале длин волн 500–800 нм характерно для той же структуры $\text{SiC}(60 \text{ нм})/\text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ и варьируется в пределах от $\sim 0,005\%$ до $\sim 0,5\%$.

Это позволяет утверждать о повышенной эффективности двухслойной структуры $\text{SiC}(60 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ как антиотражающего покрытия. Было решено провести дополнительные симуляции для определения величин поглощения света кремнием и плотности тока короткого замыкания солнечного элемента, содержащего вышеуказанные антиотражающие покрытия.

Как видно на рис. 3 (кривая 1), двухслойная структура $\text{SiC}(50 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ имеет явные преимущества, так как при его использовании кремний поглощает значительно больше света, в особенности, в интервале длин волн от 317 нм до 493 нм.

Расчеты плотности тока короткого замыкания солнечного элемента подтвердили эти данные, так как использование покрытия $\text{SiC}(50 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ дало возможность получить максимальную плотность тока $179,0 \text{ А/м}^2$ вместо $175,3 \text{ А/м}^2$ для $\text{SiC}(60 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$.

Действительно, как видно на рисунке 2a (кривая 2), отражение для этого покрытия значительно ниже в области длин волн от 317 до 485 нм, чем для $\text{SiC}(60 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ (рис. 2a, кривая 3). Таким образом, установлено, что среди рассмотренных антиотражающих покрытий на основе SiC наиболее эффективным является двухслойная структура $\text{SiC}(50 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$.

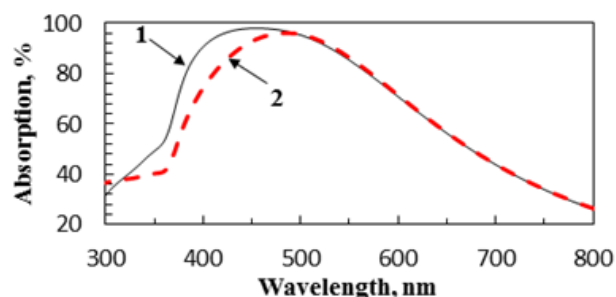


Рис. 3 – Волновая зависимость поглощения света кремнием при использовании двухслойных антиотражающих покрытий на основе SiC/MgF₂:

1 – SiC(50 нм) + MgF₂(110 нм); 2 – SiC(60 нм) + MgF₂(110 нм)

Заклучение

Рассмотрены двухслойные антиотражающие покрытия на кремнии, включающие слои карбида кремния и фторида магния. Проведена оптимизация с помощью программы *lumerical FDTD* с целью выявления оптимальных толщин слоев и достижения минимального отражения света.

Выявлено, что двухслойная структура $\text{SiC}(60 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ имеет наименьшее отражение ($\sim 0.005\text{--}0.5\%$) в интервале длин волн 500–800 нм среди рассмотренных покрытий на основе SiC. Для структуры $\text{SiC}(50 \text{ нм})/\text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ величина отражения варьируется в пределах $0.97\text{--}1.63\%$, но в более широком интервале длин волн 422–800 нм. Однако анализ величин поглощения света и плотности тока короткого замыкания кремниевое солнечного элемента позволил установить, что среди рассмотренных антиотражающих покрытий SiC/MgF_2 наиболее эффективным является двухслойная структура $\text{SiC}(50 \text{ нм}) + \text{MgF}_2(110 \text{ нм})$ ввиду низкого отражения в области 317–485 нм и максимальной плотности тока $179,0 \text{ А/м}^2$.

Таким образом, сделано заключение о высоком потенциале карбида кремния как эффективного просветляющего материала для кремниевой солнечной технологии.

REFERENCES

1. H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nair, S. Ramakrishna. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy Environ. Sci.* 4:10 (2011) 3779–3804.

2. H.R. Philipp and H. Ehrenreich. Optical properties of semiconductors. *Phys. Rev.* 129 (1963) 1550-1560.
3. J. Strong. On a Method of Decreasing the Reflection from Nonmetallic Substances. s.l.: California Institute of Technology, 1936.
4. L. Rayleigh. On Reflection of Vibrations at the Confines of two Media between which the Transition is Gradual. *Proceedings of the London Mathematical Society.* s1-11(1) (1879) 51–56.
5. M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A.F. Beloto and C.A.S. Ramos. Improvements in anti-reflection coatings for high efficiency silicon solar cells. *Surface and Coatings Technology.* 106(2-3) (1998) 117-120.
6. S. Kermadia, N. Agoudjilb, S. Sali, R. Tala-Ighil, M. Boumaour. Sol-gel Synthesis of SiO₂-TiO₂ film as antireflection coating on silicon. *Materials Science Forum.* 206 (2009) 221-224.
7. J. Zhao and A.G Martin. Optimized Antireflection Coatings for High-Efficiency Silicon Solar Cells. *IEEE Transactions on Electron Device.* 38(8) (1991) 1925–1934.
8. Y.-H. Joung, H. Kang, J. Kim, H.-S. Lee, J. Lee and W. Choi. SiC formation for a solar cell passivation layer using an RF magnetron co-sputtering system. *Nanoscale Research Letters.* 7(1) (2012) 22.
9. K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, D.I. Bakranova, S. Keiinbay, A.A. Turakhun and A.A. Sultan. Low-temperature synthesis of α -SiC nanocrystals. *Physics of the Solid State.* 61(12) (2019) 2473-2479.
10. I. Martín, M. Vetter, A. Orpella, J. Puigdollers, A. Cuevas, and R. Alcubilla. Surface passivation of p-type crystalline Si by plasma enhanced chemical vapor deposited amorphous SiC_x:H films. *Applied Physics Letters.* 79(14) (2001) 2199–2201.
11. FDTD. <https://www.lumerical.com/products/fdtd/>. [Online]
12. P. T. B. Shaffer. Refractive Index, Dispersion, and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes. *Applied Optics* 10(5) (1971) 1034.
13. L.V. Rodríguez-de Marcos, J.I. Larruquert, J.A. Méndez and J.A. Aznárez. Self-consistent optical constants of MgF₂, LaF₃, and CeF₃ films. *Optical Materials Express.* 7(3) (2017) 989.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 691-41
МРНТИ 67.11.31

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТИ АНКЕРОВКИ ГИБКИХ СВЯЗЕЙ В НАРУЖНЫХ СЛОЯХ ТРЕХСЛОЙНЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ ПАНЕЛЕЙ

АКРАМОВ Х.А.¹, АЖИДИНОВ А.С.², АЛДИЯРОВ Ж.³,
ЖАҢАБАЙ Н.Ж.³, УТЕЛБАЕВА А.Б.³

¹Ташкентский архитектурно-строительный институт

²Международный гуманитарно-технический университет

³Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова

Аннотация: В статье приведены результаты исследований по оценке прочности анкеровки гибких связей в виде шпилек в тонких наружных слоях панелей и проверена достаточность их анкеровки при работе на сдвиг: при взаимном смещении слоев. Получены экспериментальные зависимости «сдвигающее условие – податливость» для гибких связей, заанкеренных в бетоне слоев и определено воспринимаемое ими предельное усилие. Проверена приемлемость для тонких железобетонных элементов – слоев трехслойных панелей нормируемых методов расчета по прочности. Экспериментально изучено влияние на несущую способность совместной работы слоев за счет гибких связей и утеплителя. Исследовано влияние пролета среза и поперечной арматуры на несущую способность трехслойных железобетонных конструкций со средним слоем из низкопрочного легкого бетона, монолитно связанного с наружными несущими слоями. Разработаны экспериментально обоснованные предложения по расчету изгибаемых железобетонных трехслойных конструкций по прочности.

Ключевые слова: панель, связь, бетон, элемент, конструкция

СЫРТҚЫ ҮШ ҚАБАТТЫ ТЕМІР-БЕТОН ПАНЕЛЬДЕРДІҢ ИІЛГІШ ҚОСЫЛЫСТАР БАЙЛАНЫСТАРЫНЫҢ БЕРІКТІГІН БАҒАЛАУ

Аңдатпа: Мақалада панельдердің жұқа сыртқы қабаттарында түйреуіштер түрінде икемді байланыстарды бекіту күшін және зерттеу кезінде олардың бекітілуінің төзімділігін тексеру: қабаттар өзара ығыстырылған кезде жүргізілген зерттеулер нәтижелері келтірілген. Бетон қабаттарына бекітілген икемді облигацияларға «ығысу жағдайы - сәйкестік» эксперименттік тәуелділіктер алынды және олар қабылдаған шекті күш анықталады. Жіңішке темір-бетон элементтеріне – беріктігін есептеу үшін стандартталған әдістердің үш қабатты панельдерінің қабаттарына жарамдылығы тексеріледі. Иілгіш қосылыстар мен оқшаулаудың арқасында қабаттардың бірлескен жұмысының жүк көтергіштігіне әсері эксперименталды түрде зерттелген. Ауыспалы аралық және көлденең арматураның сыртқы мойынтірек қабаттарымен монолитті байланысқан аз күші бар жеңіл бетонның орта қабаты бар үш қабатты темір-бетон конструкцияларының көтергіш қабілетіне әсері анықталған. Икемді үш қабатты темір-бетон конструкцияларының беріктігін есептеу үшін тәжірибелік негізделген ұсыныстар әзірленді.

Түйінді сөздер: панель, байланыс, икемді, бетон, элемент, құрылым

ESTIMATION OF DURABILITY OF ANCHORING FLEXIBLE LINKS IN EXTERNAL LAYERS OF THREE-LAYER REINFORCED CONCRETE PANELS

Abstract: The article presents the results of studies evaluating the strength of anchoring of flexible ties in the form of pins in thin outer layers of panels and checking the adequacy of their anchoring during shear: when the layers are mutually displaced. Experimental dependences “shear condition - compliance” are obtained for flexible bonds anchored in concrete layers and the ultimate force perceived by them is determined. The acceptability for thin reinforced concrete elements - layers of three-layer panels of standardized methods for calculating strength is checked. The effect of the joint work of layers on the load-bearing capacity due to flexible connections and insulation has been experimentally studied. The influence of shear span and transverse reinforcement on the bearing capacity of three-layer reinforced concrete structures with a middle layer of low-strength lightweight concrete monolithically bonded to the outer bearing layers is studied. Experimentally substantiated proposals for the calculation of bending reinforced concrete three-layer structures for strength have been developed.

Key words: panel, communication, flexible, concrete, element, structure

Исследование работы гибких связей.

Анкеровка гибких связей

При толщине железобетонных слоев трехслойных панелей с эффективным утеплителем 5-10 см, глубина заделки гибких связей составляет 4-8 см. Эта величина существенно меньше допустимых СНИП РК 5.03-34-2005 /1/ минимальных значений длины зоны анкеровки арматуры. Задача исследования состояла в установлении нагрузок, которые могут быть переданы на гибкие связи [1,2].

Исследования проводились на бетонных образцах размерами 150х200х80 со стержнями арматуры периодического профиля диаметром 8 мм из стали класса А-III (А-400) (как это принято в проекте панелей ЦНИИЭП ТБЗ и ТК (Россия) /2/). Кроме длины заделки, которая принималась равной 40 и 70 мм, изучалось влияние на анкерровку высаженных на концах стержней головок и отгибов. Испытано 6 серий образцов по 4 близнеца в каждой из них, 3 серии с глубиной заделки 40 мм и 3-70 мм (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты испытания анкеровки гибких связей

Серия	Обозначение образцов	Анкеровка	Глубина заделки стержня	Нагрузка при разрушении кН	
				фактическая	средняя
I	B-11-1	Без анкеров	40	9,1	10,15
	B-11-2		40	11	
	B-11-3		40	8,5	
	B-11-4		42	12	
II	B-12-1	С высаженными головками	41	14	14,25
	B-12-2		43	13,5	
	B-12-3		41	15	
	B-12-4		41	14,5	
III	B-13-1	С крюками	44	13	13,13
	B-13-2		44	13	
	B-13-3		44	12	
	B-13-4		47	14	

IV	B-21-1	Без анкеров	68	18	17,75
	B-21-2		67	17	
	B-21-3		69	17	
	B-21-4		68	19	
V	B-22-1	С высаженными головками	69	22,5	21,5
	B-22-2		68	21,5	
	B-22-3		68	22	
	B-22-4		69	20	
VI	B-23-1	С крюками	67	18	17
	B-23-2		69	16	
	B-23-3		69	18	
	B-23-4		67	16	

Образцы испытывали на разрывной машине.

Смещение стержня относительно бетона замерялось с незагруженного конца индикатором с ценой деления 0,01 мм.

Разрушение образцов происходило до достижения арматурой гибких связей предела текучести. Образцы без анкеров при нагружении разрушались вследствие нарушения анкеровки арматуры с бетоном по ее периметру, в образцах с анкерами на концах, разрушение сопровождалось выкалыванием бетона в местах заделки стержней (рис.1). Напряжение сцепления при разрушении было равно 9-12 МПа при средней величине 10,2 МПа, что составляет около 0,4 R_в (табл.1, рис. 2).

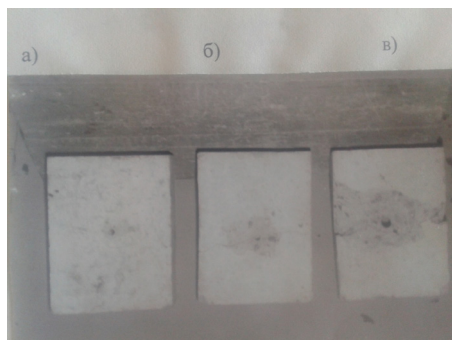


Рис.1 – Характер разрушения образцов при испытаниях анкеровки гибких связей:

а – без анкера; б – с анкером в виде высаженной головки; в – с анкером в виде отгиба

Выявлено, что с увеличением длины зоны анкеровки влияние анкеров на разрушающую нагрузку уменьшается. Так, напри-

мер, анкера в виде высаженных головок увеличивали разрушающую нагрузку по сравнению с аналогичными образцами без анкеров при длине зоны анкеровки 40 мм в среднем на 40% (14,25 кН), при 70 мм – на 21% (21,5 кН). Крюки на концах анкеруемых стержней при длине зоны анкеровки 40 мм увеличивали разрушающую нагрузку по сравнению с аналогичными образцами без анкеровки в среднем на 30% (13,13, кН), а при длине зоны анкеровки 70 мм разрушающая нагрузка практически оставалась такой же (17 кН). В целом можно отметить, что даже при минимально возможной длине зоны анкеровки 40 мм, нагрузка при разрушении образцов во много раз (до 10 раз и более) превышает нагрузку, которая может возникнуть в связях при воздействии ветра. Это позволяет рекомендовать для применения наиболее простое решение – без анкеров.

Характер зависимостей «нагрузка-смещение незагруженного конца стержня» для испытанных образцов показан на рис. 2. Наличие анкеров существенно снижает величины смещения незагруженного конца стержней к моменту разрушения (до 0,14 мм) по сравнению с образцами без анкеровки (до 0,4 мм).

При эксплуатационных нагрузках все виды связей (как с анкерами, так и без них) будут работать на участке линейной зависимости между смещениями и нагрузкой без накопления остаточных деформаций.

Разработана программа расчета на ЭВМ, в основу которой положено конечное число элементов /3/. Элементы объединяются через узловые точки.

Принятая математическая модель достаточно точно описывает реальные свойства конструкций.

Основное уравнение конструкции, находящейся в состоянии равновесия, выводится из принципа возможных перемещений, который выражается через внутреннюю и внешнюю возможную работу:

$$\int_V \delta\{\epsilon\}^T \{\sigma\} dv = \int_V \delta\{u\}^T \{p\} dv + \int_S \delta\{u\}^T \{q\} ds \quad (1)$$

где $\delta\{u\}$ – возможные перемещения;
 $\delta\{\epsilon\}$ – деформации, соответствующие возможным перемещениям;
 $\{\sigma\}$ – напряжения, возникающие в конструкции;
 $\{p\}$ и $\{q\}$ – соответственно объемные силы, действующие на конструкцию и внешние нагрузки от поверхностных сил;
 V – объем материала конструкции;
 S – поверхность конструкции, воспринимающая поверхностные силы.

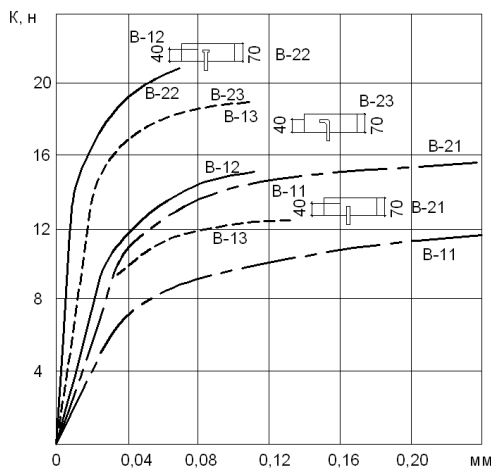


Рис. 2 – Смещение незагруженных концов анкерных стержней относительно бетона

— стержни без анкеров
 стержни с крюками
 - - - - - стержни с высаженными головками

В методе конечных элементов, базирующемся на методе перемещений, распределение смещений в элементах находят из смещения узлов по соотношению:

$$\{u\}^e = [N] \{u\}^e \quad (2)$$

где $[N]$ – форма функции;

$\{u\}^e$ – вектор смещения узлов элемента e .

Деформации и напряжение в элементе определяются по смещению узлов соответственно следующим образом:

$$\{\epsilon\}^e = [B] \{u\}^e \quad (3)$$

$$\{\sigma\}^e = [D] \{\epsilon\}^e \quad (4)$$

где $[B]$ – матрица дифференцирования;

$[D]$ – матрица упругости материала.

Подробно эти матрицы описываются ниже.

Формула возможной работы всей конструкции выражается через сумму возможных работ каждого элемента. Возможная работа элемента получается после подстановки (2), (3) и (4) в (1) и записывается в виде:

$$\delta\{u\}^{Te} \left(\int_V [B]^T [D] [B] dv \right) \{u\}^e = \delta\{u\}^{Te} \left(\int_V [N]^T \{p\} dv + \int_S [N]^T \{q\} ds \right) \quad (5)$$

Это выражение можно записать в матричной форме:

$$[k] \{u\}^e = \{F\}^e \quad (6)$$

$$\text{где } [k]^e = \int_V [B]^T [D] [B] dv \quad (7a)$$

$$\{F\}^e = \int_V [N]^T \{p\} dv + \int_S [N]^T \{q\} ds \quad (7b)$$

Формулы (7a) и (7b) носят соответственно названия матрицы жесткости элемента и вектора нагрузки, действующих на элемент. Эти матрицы строятся аналитически для элемента в общем виде или получаются численно с использованием методики численного интегрирования.

Применяя формулу (6) к каждому элементу и проводя суммирование по всем элементам, получим систему уравнений первой степени конструкции в целом, которую можно решить относительно смещений узловых точек.

При решении статических задач методом конечных элементов принят следующий порядок анализа:

- 1) построение модели с разбиением конструкции на конечное число элементов;
- 2) вычисление матриц жёсткости элементов и вектора нагрузки по формулам (7а) и (7б);
- 3) построение полной матрицы жёсткости и полного вектора нагрузки;
- 4) решение системы уравнений первой степени относительно смещения узловых точек;
- 5) вычисление напряжений и деформаций в элементе по формулам (3) и (4).

Второй и третий пункты выполняются параллельно.

Выполним расчет конструкций в осесимметричной постановке.

Условия осесимметричной задачи выполняются при наличии осевой симметрии в геометрии, граничных условиях и в характеристиках нагружаемой области.

При нагружении деформации точек среды происходят только в радиальной плоскости – изменяются только координаты z и r , а угловая цилиндрическая координата Θ точки остается неизменной. Вследствие этого ана-

лиз напряженно-деформированного состояния (НДС) среды выполняется только в координатной плоскости z - r .

Разбивка на элементы среды выполняется с учетом осевой симметрии. Конечные элементы принимаются в виде объемных колец.

Функции перемещений в пределах элемента можно аппроксимировать линейными полиномами, следовательно, перемещения внутри элемента меняются по линейному закону:

$$\begin{aligned} u &= a_1 + a_2 r + a_3 z \\ v &= a_4 + a_5 r + a_6 z \end{aligned} \quad (8)$$

где u , v – перемещения точки внутри элемента вдоль осей r и z соответственно;

$a_1, \dots, a_6$ – набор констант.

Для определения констант необходимо знать координаты трех точек, так как плоскость определяется тремя точками, поэтому форма поперечного сечения кольца принимается треугольной.

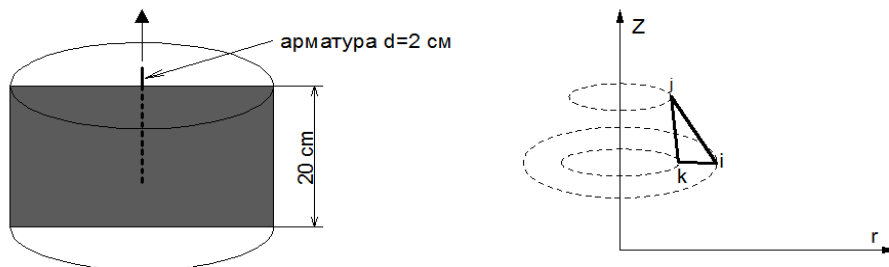


Рис. 3 – Расчетная схема анкера

Если подставить координаты узлов в (8), то можно получить систему уравнений относительно коэффициентов $a_1, \dots, a_6$

$$\begin{Bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & r_1 & z_1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & r_2 & z_2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & r_3 & z_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & r_1 & z_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & r_2 & z_2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & r_3 & z_3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \end{Bmatrix} \quad (9)$$

Для решения системы достаточно решить первые три уравнения. После определения констант $a_1, \dots, a_6$ их можно подставить в уравнения (8) и после преобразований представить их в принятом в МКЭ виде:

$$\begin{aligned} u &= N_{iui} + N_{juj} + N_{kuk} \\ v &= N_{ivi} + N_{jvj} + N_{kvk} \end{aligned} \quad (10)$$

где N_i, N_j, N_k имеют вид:

$$N_i = \frac{1}{2\Delta} [(r_j z_k - r_k z_j) + r(z_j - z_k) + z(r_k - r_j)]$$

$$N_j = \frac{1}{2\Delta} [(r_k z_i - r_i z_k) + r(z_k - z_i) + z(r_i - r_k)]$$

$$N_k = \frac{1}{2\Delta} [(r_i z_j - r_j z_i) + r(z_i - z_j) + z(r_j - r_i)]$$

В осесимметричной задаче рассматриваются четыре компоненты деформации

$$\{\varepsilon\} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_z \\ \varepsilon_r \\ \varepsilon_\theta \\ \gamma_{rz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} du/dz \\ dv/dr \\ u/r \\ du/dz + dv/dr \end{Bmatrix} \quad (11)$$

Подставляя (3.10) в (3.11), получим:

$$\{\varepsilon\} = \begin{bmatrix} N'_{ir} N'_{jr} N'_{kr} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & N'_{iz} N'_{jz} N'_{kz} \\ \frac{N_{io}}{r_o} \frac{N_{jo}}{r_o} \frac{N_{ko}}{r_o} & 0 & 0 & 0 \\ N'_{ir} N'_{jr} N'_{kr} & N'_{iz} N'_{jz} N'_{kz} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{Bmatrix} = B\{u\} \quad (12)$$

где N_{io} – выражение функции формы i -го узла в центре тяжести треугольника;

N'_{ir}, N'_{iz} – производные функции формы i -го узла по координатам r и z .

В третьей строке вместо r и z принято

$$r_o = \frac{(r_i + r_j + r_k)}{3}, \quad z_o = \frac{(z_i + z_j + z_k)}{3}$$

Матрица зависимости между напряжениями и деформациями D – для условий осесимметричной задачи имеет вид:

$$D = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu\nu\nu & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu\nu & 0 \\ \nu\nu & \nu & 1-\nu \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Подставляя матрицы B, D в уравнение матрицы жесткости элемента (3.7а) и интегрируя, получим:

$$[k]^e = 2\pi r_o \Delta B^T D B \quad (14)$$

где r_o – координата r центра треугольного элемента;

Δ – площадь треугольного элемента;

B – матрица деформаций конечного элемента;

D – матрица коэффициентов закона Гука, связывающего напряжения и деформации.

При интегрировании объемный интеграл берется по всей кольцевой области, т.е.:

$$[k]^e = 2\pi \int [B]^T [D] [B] r dr dz$$

приблизительно вместо r подставляя r_o , получим формулу (14).

Выводы

1. Выявлено, что с увеличением длины зоны анкеровки влияние анкеров на разрушающую нагрузку уменьшается.

2. В целом можно отметить, что даже при минимально возможной длине зоны анкеровки 40 мм, нагрузка при разрушении образцов во много раз (до 10 раз и более) превышает нагрузку, которая может возникнуть в связях при воздействии ветра. Это позволяет рекомендовать для применения наиболее простое решение – без анкеров.

3. При эксплуатационных нагрузках все виды связей (как с анкерами, так и без них) будут работать на участке линейной зависимости между смещениями и нагрузкой без накопления остаточных деформаций.

4. Разработана программа расчета на ЭВМ, в основу которой положено конечное число элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. СНИП РК 5.03-34-2005 Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения. – Астана 2006.
2. Серия 1.020-1 Выпуск 5-10. Трехслойные навесные и самонесущие панели наружных стен из тяжелого бетона на гибких связях с эффективным утеплителем. Опалубочные чертежи и армирование. Рабочие чертежи. ЦНИИЭП ТБЗ и ТК. – Москва, 1982.

ӘОЖ 539.3
МРНТИ 30.19.23

ТІКБҰРЫШТЫ ИЗОТРОПТЫ ПЛАСТИНАНЫ ОРНЫҚТЫЛЫҚҚА ЕСЕПТЕУ

АХАЖАНОВ С.Б., МЫРЗАБЕК Д.В.

Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті

Аңдатпа: Мақалада изотропты пластинаны айнымалыларды бөлу әдісімен орнықтылыққа есептеу қарастырылған. Бойлық жағы қысылған жағдайдағы пластинаны орнықтылыққа есептеуі жүргізілген. Айнымалыларды бөлу әдісі қолданылған. Алынған нәтижелер әдебиеттегі шешімдердің нәтижелерімен салыстырылған.

Түйінді сөздер: изотропты пластина, айнымалыларды бөлу әдісі, күдікті жүктеме параметрі

CALCULATION FOR THE STABILITY OF A RECTANGULAR ISOTROPIC PLATES

Abstract: «Calculation of stability of a plate by a method of division of variables». Calculation of a plate on stability is made at compression in a longitudinal direction. The method of separation of variables is applied. Comparison of results to available decisions is made.

Key words: isotropic plates, the method of separation of variables, critical parameter

РАСЧЕТ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ИЗОТРОПНОЙ ПЛАСТИНЫ

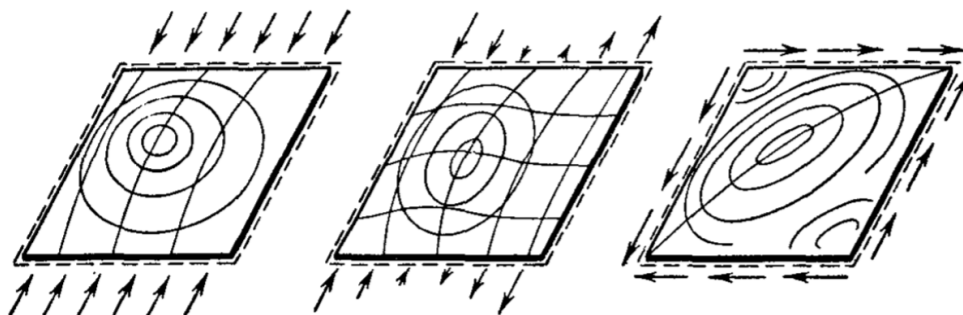
Аннотация: В статье рассмотрен расчет устойчивости изотропной пластины методом разделения переменных. Произведен расчет пластины на устойчивость при сжатии в продольном направлении. Применен метод разделения переменных. Произведено сопоставление результатов с имеющимися решениями.

Ключевые слова: изотропная пластина, метод разделения переменных, критический параметр

Кіріспе

Тікбұрыш пішінді пластиналар әртүрлі конструкциялар құрамына кіреді: құрылымдардың қабырғалары, ұшақтың қанаты, кеменің борттық қабырғалары мен палубасы, тұтас металл вагон қабырғалары және т.б. Әдетте пластиналар бекітуші қабырғалар жүйесімен бекітілген панель қаптамалары түрінде кездеседі [1,2]. Бұл конструкциялардың элементтері осы немесе басқа көлденең сыртқы күштер әсеріне ұшырайды. Көп жағдайда негізгі күштер басым болып келеді: қысылу, иілу, сырғу әсерінен пластинаның дөңестенуіне әкеледі (1-сурет). Пластинаны

орнықтылыққа есептеу конструкцияны толық есептеудің ажырамас бөлігі болып табылады. Бойлық шеттері бойынша бекітілген пластиналар орнықтылықты жоғалту кезінде сыртқы жүктемені көтере алады. Кейбір конструкциялар үшін қаптама салыстырмалы түрде аз майысады деп саналады, оның элементтері жеткілікті түрде қатты болады. Демек, инженер зерттеушілер пластиналар орнықтылығын жоғалту құбылысын ғана емес, олардың күдікті жағдайындағы конструкцияда болып жатқан құбылыстар туралы ескеруі қажет. Сондықтан, пластиналарды



1 сурет – Пластинаның қысылу, иілу, сырғудағы дөңестенуі

орнықтылыққа есептеу өте маңызды мәселе болып табылады.

Пластинаны орнықтылыққа есептеудің классикалық әдістері

Әдебиетте жиі кездесетін [3] күдікті жүктеме параметрін алу жолдарын қарастырайық.

1. Жақтары топсалы бекітілген пластина үшін майысу функциясы былайша таңдалынып алынады:

$$w = f \sin \frac{\pi x}{l} \sin \frac{n \pi y}{b} \quad (1)$$

Шекаралық шарттарды ескеру арқылы және (1) формуланы негізгі теңдеуге қойып, келесі жақтары топсалы бекітілген пластинаның күдікті жүктеме параметрін аламыз:

$$K_2 = \left(\frac{m \dot{a}_2}{a_1} + \frac{a_1}{m \dot{a}_2} \right)^2, \quad (2)$$

мұнда $m = \frac{a_1}{a_2}$.

2. Екі көлденең жағы топса арқылы және екі бойлық жағы қатты бекітілген тікбұрышты пластинаның майысу функциясы мына түрде болады:

$$w = Y(y) \sin \frac{m \pi x}{a} \quad (3)$$

Шекаралық шарттарды ескеріп келесі формуланы табамыз:

$$Y(y) = A \cosh \alpha y + C \cos \beta y \quad (4)$$

Бұл жағдайда күдікті жүктеме параметр былайша анықталады:

$$K_3 = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{a_1}{m a_2} \right)^2 (\xi^2 + \eta^2)^2$$

$$K = \frac{\sigma h \cdot a_2^2}{D} \quad (5)$$

$$-\xi \cdot \text{th} \xi = \eta \cdot \text{th} \eta \quad (6)$$

$$\xi^2 - \eta^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{m a_2 \pi}{a_1} \right)^2 \quad (7)$$

Күдікті кернеудің ең кіші мәнін анықтау

үшін $\left(\frac{a_1}{m a_2} \right)$ мәндерін өзгерту арқылы ξ, η

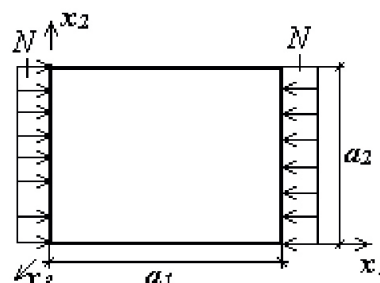
шамаларының ең кіші мәнін табу қажет болады. (6) және (7) теңдеулер күрделі түрде сипатталғандықтан, оларды шешу математикалық қиындықтар туғызады.

Пластинаны орнықтылыққа есептеу үшін ұсынылған теория

Бір бағытта қысылған тікбұрышты изотроптық пластинаны координаттық

жүйеде $(0 \leq x_1 \leq a_1, 0 \leq x_2 \leq a_2, -z \leq x_3 \leq z, z = \frac{h}{2})$

қарастырайық (2 – сурет).



2 сурет – Тікбұрышты пластина

мұнда a_1, a_2, h координаттық өстер бойындағы пластинаның өлшемдері.

Осы пластинаның орнықтылық теңдеуі болып табылады:

$$D \cdot \left[\frac{\partial^4 W}{\partial x_1^4} + 2 \frac{\partial^4 W}{\partial x_1^2 \partial x_2^2} + \frac{\partial^4 W}{\partial x_2^4} \right] + N \cdot \left[\sigma_1^0 \frac{\partial^2 W}{\partial x_1^2} + 2 \tau_{12}^0 \frac{\partial^2 W}{\partial x_1 \partial x_2} + \sigma_2^0 \frac{\partial^2 W}{\partial x_2^2} \right] = 0, \quad (8)$$

мұнда $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$ пластинаның цилиндрлік қатандығы, σ_1^0 , σ_2^0 , τ_{12}^0 мембраналық кернеулердің өлшемсіз параметрлері, N қысу күші, W – майысу функциясы, E – пластина материалының серпімділік модулі, ν – Пуассон коэффициенті.

Пластинаның орнықтылық есебін шешу үшін айнымалыларды бөлу әдісін [4,5] қолданамыз. Пластинаның майысу функциясын мына түрде қабылдаймыз:

$$W(x_1, x_2) = W_0 \cdot X(x_1) \cdot Y(x_2) = W_0 \cdot \sin \frac{m\pi x_1}{a_1} \cdot \sin \frac{n\pi x_2}{a_2} \quad (9)$$

мұнда W_0 максимал майысу, $m, n - x_1, x_2$ өстері бойындағы толқындар саны.

алынған өрнекті пластина ауданы бойынша интегралдасақ, күдікті жүктеме параметрін анықтаймыз:

Функцияны (9) орнықтылық теңдеуіне (8) енгізіп және өлшемсіз түрге келтіру арқылы

$$K_1 = - \frac{\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} S(x, y) \cdot f(x, y) dx dy}{\int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} T(x, y) \cdot f(x, y) dx dy} \quad (10)$$

$$K_1 = \frac{N \cdot a_2^2}{\pi^2 \cdot D}$$

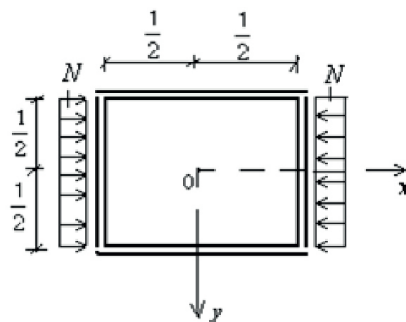
мұнда $S(x, y) = m^4 \frac{a_2^2}{a_1^2} \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} + 2m^2 n^2 \frac{\partial^4 f}{\partial x^2 \partial y^2} + n^4 \frac{a_1^2}{a_2^2} \frac{\partial^4 f}{\partial y^4}$

$$T(x, y) = \pi^2 \left[\sigma_1^0 m^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + 2\tau_{12}^0 mn \frac{a_1}{a_2} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + \sigma_2^0 n^2 \frac{a_1^2}{a_2^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right] f(x, y) = X(x) \cdot Y(y)$$

$X(x), Y(y)$ – арқалықтың көлденең және бойлық бағыттағы орнықтылығының өлшемсіз функциялары.

Енді негізгі формуланың (10) әртүрлі бекітілген тікбұрышты пластинаға қолданылуын мысалдар түрінде көрсетейік.

1 мысал. Жақтары топса арқылы бекітілген тікбұрышты пластинаны қарастырайық (3-сурет).



3 сурет – Жақтары топсалы бекітілген пластина

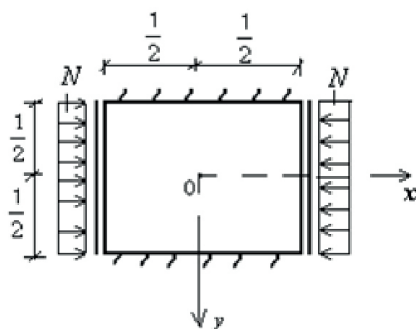
Осы пластинаның шекаралық шарттарын қанағаттандыратын арқалықтың өлшемсіз функциялары мына түрді қабылдайды:

Полином түріндегі өлшемсіз функциялар

$$X(x) = 1 - \frac{24}{5}x^2 + \frac{16}{5}x^4, \quad x = \frac{x_1}{a_1}$$

$$Y(y) = 1 - \frac{24}{5}y^2 + \frac{16}{5}y^4, \quad y = \frac{x_2}{a_2} \quad (11)$$

2 мысал. Екі көлденең жағы топса арқылы және екі бойлық жағы қатты бекітілген тікбұрышты пластина берілсін (4-сурет).



4 сурет – Екі көлденең жағы топса арқылы және екі бойлық жағы қатты бекітілген пластина

Пластинаның шекаралық шарттарын қанағаттандыратын арқалықтың өлшемсіз функциясы:

$$X(x) = 1 - \frac{24}{5}x^2 + \frac{16}{5}x^4$$

$$Y(y) = 1 - 8y^2 + 16y^4 \quad (12)$$

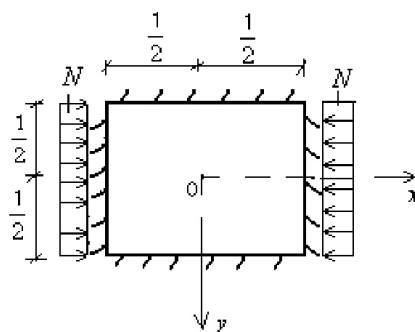
1 кесте – Топсалы бекітілген пластина

$\frac{a_1}{a_2}$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	2	3
K_1	27,073	13,216	8,419	6,256	5,142	4,534	4,206	4,047	4	4	4
K_2	27	13,20	8,41	6,25	5,14	4,53	4,20	4,04	4	4	4
m	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3

2 кесте – Көлденең жағы топса арқылы және бойлық жағы қатты бекітілген пластина

$\frac{a_1}{a_2}$	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	2	3
K_1	9,518	7,730	7,075	7,010	7,307	7,858	7,730	6,984	7,122
K_3	9,440	7,690	7,050	7,000	7,290	7,830	7,690	7,000	7,112
m	1	1	1	1	1	1	2	3	4

3 мысал. Жақтары қатты бекітілген тікбұрышты пластинаны қарастырайық (5-сурет).



5 сурет – Жақтары қатты бекітілген пластина

Пластинаның шекаралық шарттарын қанағаттандыратын арқалықтың өлшемсіз функциялары:

$$X(x) = 1 - 8x^2 + 16x^4 \quad (13)$$

$$Y(y) = 1 - 8y^2 + 16y^4$$

Осы функцияларды (11) - (13) және параметрлерді $\sigma_1^0 = 1$, $\sigma_2^0 = \tau_{12}^0 = 0$ (10) формулаға енгізу арқылы күдікті жүктеменің параметрі табылады. Ұсынылып отырған әдіс бойынша алынған күдікті жүктеме параметрлердің мәндерін әдебиетте кездесетін [6,7] параметрлермен салыстырылуын кестелер түрінде көрсетейік.

3 кесте – Жақтары қатты бекітілген пластина

$\frac{a_1}{a_2}$	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
K_1	10,943	12,391	10,943	11,515	10,943	11,248	10,943	11,132	10,943
K_4	10,07	8,43	7,88	7,78	7,37	7,35	7,23	7,18	7,12
m	1	2	2	3	3	4	4	5	5

мұнда: K_1 – (10) формула арқылы есептелген күдікті жүктеме параметрінің мәндері, ал K_2 – әдебиетте келтірілген екі жағы топса арқылы бекітілген пластинаның күдікті жүктеме параметрінің мәндері, K_3 – әдебиеттегі көлденең жағы топса арқылы және бойлық жағы қатты бекітілген пластинана мен барлық жақтары

қатты бекітілген пластинаның күдікті жүктеме параметрлерінің мәндері.

Ұсынылған әдіс бойынша (10) анықталған барлық жақтары топсалы бекітілген пластинаның орнықтылығының күдікті жүктеме параметрінің графигін мына түрде көрсетуге болады (6-сурет).



6 сурет – Жақтары топсалы бекітілген пластинаның орнықтылығының күдікті жүктеме параметрі

Сонымен, жұмыста алынған (10) формуланы қолданып, кез келген түрде бекітілген пластинаның орнықтылығының күдікті жүктеме параметрінің графигін тұрғызуға болады.

Қорытынды

(1), (2) және (3)-ші кестелер бойынша күдікті жүктеме параметрі мәндерінің әдебиеттегі мәндерден алшақтығы 1% аспайтынын көреміз. Алынған шешімдер жақтары әртүрлі

бекітілген тікбұрышты пластиналардың аналитикалық шешімдері болып саналады.

Сонымен, осы әдіс арқылы изотроптық пластинаның орнықтылық есебін жай полиномдарды қолдану арқылы аналитикалық

түрде әр уақытта алуға болады. Сондықтан болашақта, ұсынылып отырған (10)-шы формуланы кез келген түрде бекітілген пластинаның орнықтылығын есептеуде, пайдаланған тиімді болып табылады.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Сухотерин М.В., Кныш Т.П., Сухотерин М.В., Анненков Л.В. Устойчивость сжатых панелей обшивки судна // Вестник Государственного университета морского и речного флота имени адмирала С.О. Макарова. – 2013. – № 2. – С. 51-58.
2. Барышников С.О., Сухотерин М.В. Прочность, устойчивость, колебания плоских элементов судовых конструкций. – СПб.: Судостроение, 2012. – 167 с.
3. Вольмир А.С. Устойчивость деформируемых систем. – М.: Наука, 1967г. – 984 с.
4. Турсунов К.А. Основы расчета прямоугольных пластин. – Караганда: КарГУ, 2001. – 70 с.
5. Ахажанов С.Б., Хабидолда Ө. Пластинаның орнықтылығын айнымалыларды бөлу әдісімен есептеу. ҚарМУ хабаршысы. – МАТЕМАТИКА сериясы. – 2007. – №1(45). – Б. 68-71.
6. Даревская Е.В. Устойчивость защемленной по контуру прямоугольной пластинки // Строительная механика и расчет сооружений. – 1982. – № 3. – С. 31-35.
7. Алфутон Н.А. Основы расчета на устойчивость упругих систем. – М.: Машиностроение, 1978. – 312 с.

УДК 537.523/.527. 621.039.6
МРНТИ 29.27.43, 29.27.51

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНОВ

АХАНОВА Н.Е.¹, ГАБДУЛЛИН М.Т.¹, ЩУР Д.В.²

¹Казахстанско-Британский технический университет

²Институт проблем Материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина

Аннотация: Изучение особенностей синтеза фуллеренов даст возможность понимать процесс образования наноструктур этого класса. Увеличение выхода получения фуллеренов и чистота позволит приблизиться к созданию новых материалов экономического класса. Данная работа посвящена экспериментальному методу получения фуллеренов методом дугового разряда. Установлено, что от параметров синтеза, в частности, давления газа, величин напряжения и силового тока, а также от подготовки электродов зависит чистота и выход фуллеренов. В данной работе показана десорбция графитовых электродов без использования вспомогательного оборудования. Для синтеза фуллеренов использован реактор, собранный по принципу Кретчера, экстракция производилась раствором толуол.

Ключевые слова: фуллерены, плазма-химический синтез, электродуговой разряд, экстракция, рамановский анализ, сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия

ФУЛЛЕРЕНДЕРДІҢ ПЛАЗМА-ХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗДІК ПРОЦЕСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Аңдатпа: Фуллерен синтезінің ерекшеліктерін зерттеу осы класстағы наноқұрылымдардың қалыптасу процесін түсінуге мүмкіндік береді. Толыққандылық пен тазалықтың өнімділігін арттыру бізге экономикалық сыныптың жаңа материалдарын жасауға жақындауға жағдай тудырады. Бұл жұмыс доғалық разряд әдісімен фуллерендер өндірудің тәжірибелік әдісіне арналған. Фуллерендердің тазалығы мен кірістілігі синтез параметрлеріне, атап айтқанда газ қысымына, кернеуге, ток күшіне, сондай-ақ электродтарды дайындауға байланысты екендігі анықталды. Аталған жұмыста графитті электродтардың десорбциясы қосалқы жабдықты пайдаланбай көрсетілген. Фуллерендерді синтездеу үшін Кретчер принципі бойынша жиналған реактор қолданылды, толуол ерітіндісімен экстракция жүргізілді.

Түйінді сөздер: фуллерендер, плазма-химиялық синтез, электр доғасының разряды, экстракция, раман анализі, электронды сканерлеу, оптикалық микроскопия

OPTIMIZATION OF THE PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS PROCESS OF FULLERENES

Abstract: Studying the features of the synthesis of fullerenes will make it possible to understand the process of formation of nanostructures of this class. Increasing the yield of fullerenes and purity will allow us to approach the creation of new materials of an economic class. This work is devoted to the experimental method for producing fullerenes by the arc discharge method. It was found that the purity and yield of fullerenes depend on the synthesis parameters, in particular the gas pressure, on the voltage, on the current strength,

and also on the preparation of the electrodes. This paper shows the desorption of graphite electrodes without the use of auxiliary equipment. For the synthesis of fullerenes, a reactor assembled according to the Kretchmer principle was used, extraction was carried out with toluene solution. (Must be supplemented with at least 150 words should be)

Key words: fullerenes, plasma-chemical synthesis, electric arc discharge, extraction, Raman analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy

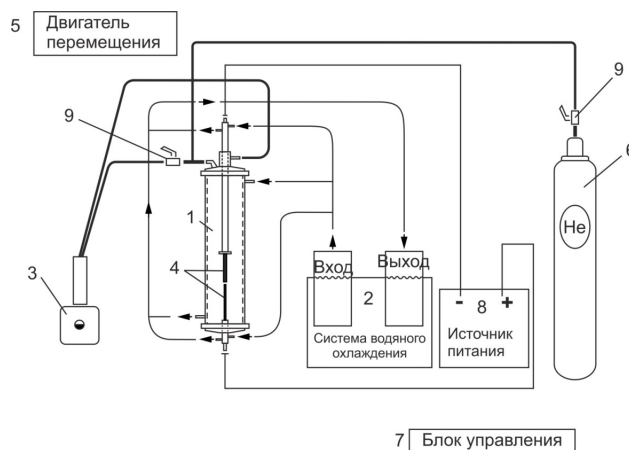
Введение

Фуллерен – одна из аллотропных модификаций углерода, состоящая из сферических молекул из 20 и более атомов углерода, образующих сетчатую оболочку из пяти- и шестиугольных колец. Со времён открытия фуллеренов в конце XX века и последующего изучения их свойств, они приобрели большой интерес для широкого практического применения в различных отраслях экономики. Многообещающие перспективы в применении фуллеренов на сегодняшний день выявлены в медицине для адресной доставки лекарств при использовании в качестве добавок в контрагентные вещества, в косметологии [1-7], в энергетике, для хранения водорода [8-11], в нефтегазовой отрасли, для создания пленкообразующих ингибиторов от водородной коррозии [12-14] и т.д. Одной из актуальных проблем, препятствующих массовому использованию фуллеренов, является достижение удовлетворительного качественного и количественного выхода конечного продукта. До настоящего времени среди существующих технологий синтеза фуллеренов, включая лазерный или ионный методы, наиболее эффективным для решения поставленной задачи по-прежнему остается электродуговой метод [15-16]. Преимуществом данного метода является возможность получения максимального количества не содержащих кислород фуллеренов. Данная работа посвящена оптимизации процесса плазмо-химического синтеза фуллеренов в электродуговом разряде. Определены оптимальные экспериментальные параметры получения качественного и количественного выхода конечного продукта.

Эксперимент

Синтез фуллеренов

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Как видно из рисунка, установка состоит из: реактора (1) в виде двухслойной цилиндрической камеры, изготовленной из нержавеющей стали; системы охлаждения (2), в которой между двумя стенками циркулирует проточная вода, обеспечивающая охлаждение камеры; форвакуумного насоса (3) для непрерывного откачивания реакционной зоны до давления $\leq 10^{-3}$ Торр; графитовых электродов (4); двигателя перемещения (5) для управления межэлектродным расстоянием; баллона гелия (6); блока управления (7) для контроля параметров плазмы; генератора тока (8); вентиля (9) для переключения газа.



- 1 – реактор, 2 – системы охлаждения, 3 – форвакуумный насос, 4 – графитовые электроды, 5 – двухполярный двигатель перемещения, 6 – баллон гелия, 7 – блок управления, 8 – генератор тока, 9 – вентиль для подачи и перекрытия газа

Рис. 1 – Экспериментальная установка для синтеза фуллеренов

Эксперимент проводили в следующем порядке. Графитовые стержни загружают в реакционную камеру 1, далее на специальных креплениях стержни соосно фиксируются. Затем камеру закрывают, герметизируют и откачивают форвакуумным насосом до значения вакуума 10^{-3} Торр. Корпус реактора, а также узлы анода и катода имеют систему водяного охлаждения от перегрева. После откачки системы графитовые стержни замыкают путем опускания катодного электрода и пропускают постоянный ток для десорбции и испарения примесей.

Для десорбции графита электроды отжигают резистивным нагревом с непрерывной откачкой камеры до значения вакуума 10^{-3} Торр. При этом температура испаряемого электрода достигает до 1000К. При такой термической обработке из пор графитового электрода происходит десорбция остаточных газов. Для осуществления резистивного нагрева по графитовым электродам пропускается ток 100А при напряжении 10В в течение 10 минут. С ростом температуры происходят следующие процессы: при 393,15К испаряются молекулы воды; при 433,15К разлагаются кислородсодержащие группы и при 473.15К и выше удаляются остаточные примеси.

После процедуры резистивного нагрева электродов в камеру подается рабочий газ гелий марки ОСЧ до значения давления 200 Торр. Затем электроды размыкают и подают рабочее значение постоянного тока (90-200А) и напряжения (60-80 В). После образования электрической дуги напряжение стабилизируется до значения 20-30 В и поддерживается за счет регулирования межэлектродным расстоянием. Скорость подачи катодного стержня не должна превышать скорости эрозии анодного стержня, так как произойдет замыкание и поломка электродов.

В процессе эксперимента температура воды на выходе составила величину порядка 18°C и не менялась в течение всего процесса. Давление внутри реактора поддерживалось постоянным 200 Тор. Длительность плазмохимического синтеза составляла 15 мин.

После завершения синтеза выдерживалось время порядка 15 мин, необходимое для охлаждения электродов. Затем в камеру напускается воздух для разгерметизации. Далее анодный узел извлекается и образовавшаяся на стенках реактора сажа аккуратно собирается для анализа и дальнейших обработок (рисунок 2).

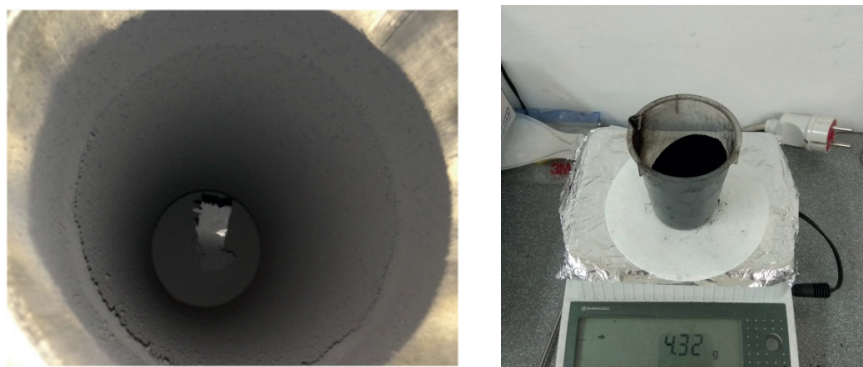


Рис. 2 – Фуллереновая сажа на стенках камеры реактора (а) и ее масса (б)

Экстракция фуллеренов

Содержание аморфного углерода в фуллереновой саже вызывает резкое ухудшение физико-химических свойств фуллеренов. В связи с этим, требуется очистка фуллеренов от побочных продуктов реакции (в основном, от аморфного углерода) после процесса синте-

за. Полученная сажа экстрагируется в растворителях. На рисунке 3 показан раствор фуллереновой сажи в бензоле. Как видно из рисунка 3а, насыщенность экстракта свидетельствует о растворении фуллеренов в растворе бензола [17-18]. Далее экстракт фильтруется через фильтровальную бумагу (рисунок 3б) и

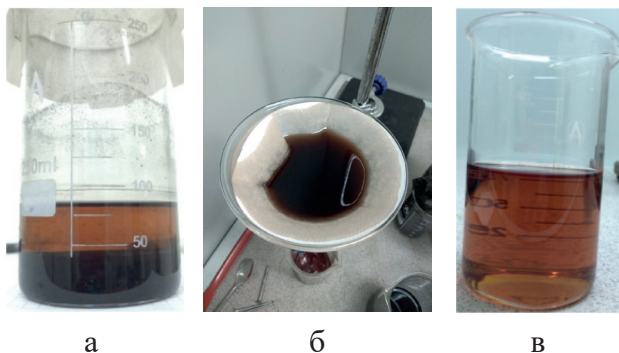


Рис. 3 – Последовательные процессы фильтрации фуллереновой сажи:

- а) раствор фуллереновой сажи в бензоле;
- б) фильтрация растворимой и нерастворимой фракции;
- в) растворенный фуллерен в бензоле

направляется на выпаривание для получения кристаллической смеси фуллеренов.

На рисунке 4 представлены экстракты, соответствующие различным режимам плазмо-химического синтеза с разным содержанием фуллерена в растворе. Как видно из рисунка 4, экстракт, полученный при значении постоянного тока 180А, является наиболее насыщенным и свидетельствует о максимальном количестве фуллеренов в растворе по сравнению с остальными.



Рис. 4 – Ряд цветового изменения насыщенности растворов фуллеренов, полученных при значениях постоянного тока 110 – 200А

Результаты и обсуждение

Кристаллы фуллерита, полученные при постоянном токе 180А, были исследованы различными методами с помощью современного аналитического оборудования, включая двухлучевой сканирующий электронный ми-

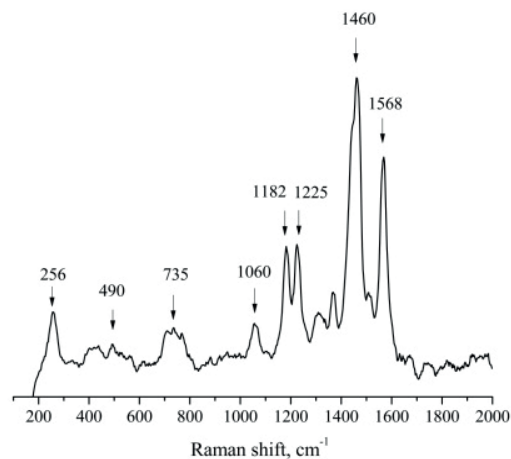


Рис. 5 – Спектр комбинационного рассеяния (КРС) полученного фуллеритового кристалла

кроскоп Quanta 3D (FEI Company, USA), комплекс NThegraSpectra с Рамановским спектрометром, оптический микроскоп Leica (Schweiz).

Результаты комбинационного рассеяния света идентифицируют типичный спектр фуллерена. На рисунке 5 представлен Рамановский спектр смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} . Данный спектр был получен при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм. Для предотвращения разрушения структуры исследуемого материала применялся ND фильтр, который позволил уменьшить интенсивность лазера до значения мощности 0,35 мВт (1% от исходного значения). Анализ наиболее интенсивных пиков показал, что образцы представляют собой комбинированный кристалл, состоящий из C_{60} и C_{70} , с преобладанием C_{70} . Пики при 256, 490, 735 и 1460 cm^{-1} соответствуют характерным рамановским модам молекулы C_{60} . Набор пиков 700, 1060, 1182, 1225, 1568 относятся к фуллерену C_{70} .

На рисунках 6 и 7 представлены оптические снимки и результаты СЭМ анализа, соответственно, от фуллерита, полученного при значении постоянного тока 180 А. Видно, что морфология кристаллов схожа с данными литературных источников [19-21]. Поверхность цветка состоит из пары фуллереновых цветков, выращенных на каждом кончике стебля.

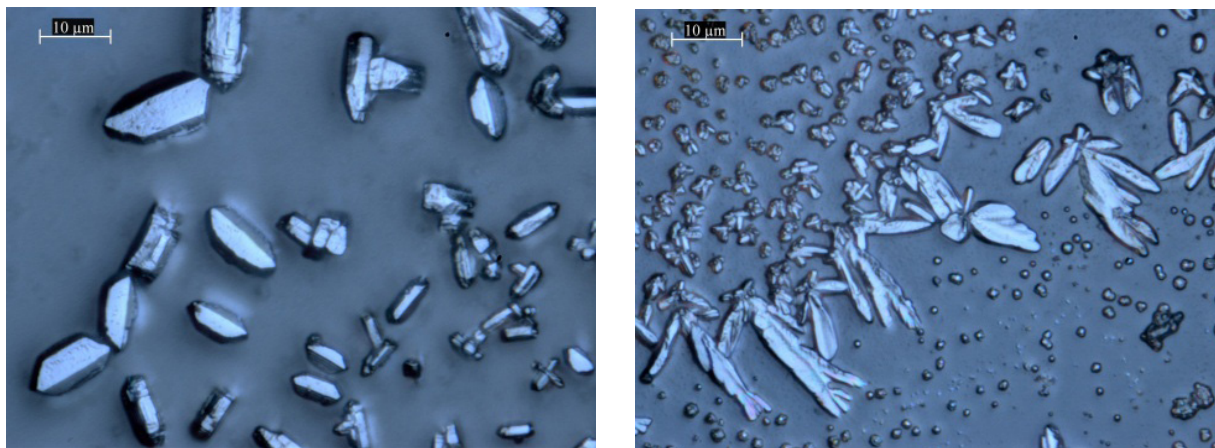


Рис. 6 – Оптические снимки фуллерита

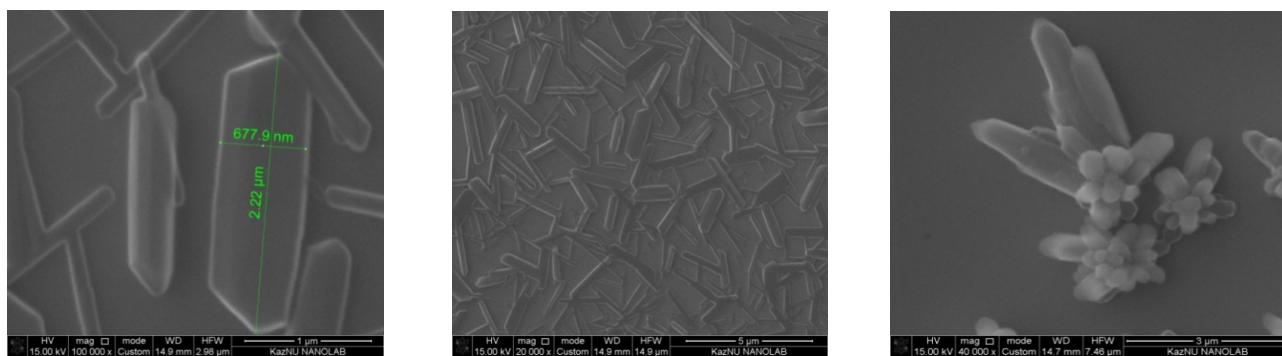


Рис. 7 – СЭМ изображения фуллерита

Заключение

В данной работе была проведена оптимизация процесса плазмо-химического синтеза фуллеренов, в частности, проведена предварительная автоматическая десорбция графитовых электродов, которая упрощает процесс синтеза. Методом рамановской спектроскопии однозначно показано, что кристаллы состоят как из C60, так и C70 типов фуллере-

нов. Использование различных типов режимов синтеза способствовало образованию разной формы кристаллов. Методами оптической микроскопии и СЭМ анализа показано, что поверхность цветка состоит из пары фуллереновых цветков, выращенных на каждом кончике стебля. Таким образом, управляя параметрами синтеза, можно получить различные виды фуллеренов.

REFERENCES

1. Edison Castro, Andrea Hernandez Garcia, Gerardo Zavala, and Luis Echegoye, Fullerenes in biology and medicine. Journal of Materials Chemistry B, 2017, 32, 1-14.
2. H. Kataoka, T. Ohe, K. Takahashi, S. Nakamura and T. Mashino. Bioor. Med. Chem. Lett. 2016, 26, 4565-4567.
3. E. Castro, Z. S. Martinez, C. S. Seong, A. Cabrera-Espinoza, M. Ruiz, G. Hernandez, A, F. Valdez, M. Llano and L. A. Echegoyen. J. Med. Chem. 2016, 59, 10963-10973
4. Y. Zhang, T. Dai, M. Wang, D. Vecchio, L. Y. Chiang and M. R. Hamblin. Nanomedicine. 2015, 10, 603-614

5. M. Guan, J. Ge, J. Wu, G. Zhang, D. Chen, W. Zhang, Y. Zhang, T. Zou, M. Zhen, C. Wang, T. Chu, X. Hao and C. Shu. *Biomaterials*. 2016, 103, 75-85.
6. N. Shershakova, E. Baraboshkina, S. Andreev, D. Purgina, I. Struchkova, O. Kamysnikov, A. Nikonova and M. Khaitov. *J. Nanobiotechnol.* 2016, 14, 8
7. J. Tang, Z. Chen, B. Sun, J. Dong, J. Liu, H. Zhou, L. Wang, R. Bai, Q. Miao, Y. Zhao, C. Chen and Y. Liu. *Nanomedicine: NBM*. 2016, 12, 945-954.
8. Zhang, X. R.; Cao, D. P.; Chen, J. F., Hydrogen adsorption storage on single-walled carbon nanotube arrays by a combination of classical potential and density functional theory. *Journal of Physical Chemistry B* 2003, 107, (21), 4942-4950.
9. A. M. El Mahdy, DFT study of hydrogen storage in Pd-decorated C60 fullerene, *Molecular Physics. An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 113:22, 3531-3544, 2015
10. Jin C., Hettich R., Compton R., Joyce D., Blencoe J., Burch T. Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes// *J. Phys. Chem.* – 1994. – V.98. – P.4215.
11. Otarbay, Zh.E., Gabdullin, M.T., Abdullin, Kh.A., Shur, D.V., Ismailov, D.V., Yerlanuly, Y., Kerimbekov, D.S., Hydrogenization of fullerene as a method of storage of hydrogen// *Journal of Physics: Conference Series* – 2018 – V.987, №1. – P.012025
12. Dan Liu, Wenjie Zhao, Shuan Liu, Qihong Cen, Qunji Xue, Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized fullerene C60 and grapheme// *Surface & Coatings Technology* – 2016 – Vol. 286 – P.354-364
13. Bogumił Eugeniusz Brycki, Iwona H. Kowalczyk, Adrianna Szulc, Olga Kaczerewska and Marta Pakiet, *Organic Corrosion Inhibitors*, December 20th 2017.
14. T.J.Behbahani, A. A. M.Beigi, Z. Taheri, B. Ghanbari, The effect of amino [60] fullerene derivatives on pour point and rheological properties of waxy crude oil// *Journal of Molecular Liquids* - 2015 – Vol. 58, – P. 308–314
15. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. *Nature*, V.347, № 354 (1990)
16. Х.А. Абдуллин, М.Т. Габдуллин, Т.С. Рамазанов, Д.Г. Батрышев, Д.В. Исмаилов, Д.В. Щур. Синтез фуллеренов в дуговом разряде // *Вестник КазНУ, серия физическая*, 2015. – Т. 52. – №1. – С. 40-45.
17. Anabel Ruiz-Espinoza, Estrella Ramos, Roberto Salcedo, Theoretical description of benzene–fullerene and its organometallic derivative // *Computational and Theoretical Chemistry*, Volume 1016, 15 July 2013, Pages 36-41
18. N. Jargalan, T. V. Tropin, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, Investigation of the dissolution kinetics of fullerene C60 in solvents with different polarities by UV-Vis spectroscopy, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, volume 9, pages 12–16, 2015.
19. Saba Goodarzi, Tatiana Da Ros, João Conde, Farshid Sefat, Masoud Mozafari, Fulleren: biomedical engineers get to revisit an old friend, *Materials Today* Volume 20, Number 8 October 2017, 460-480.
20. Kasturi Vimalanathan, Rekha Goswami, Shrestha, Zhi Zhang, Jin Zou, Tomonobu Nakayama, and Colin L. Raston, Surfactant-free Fabrication of Fullerene C60 Nanotubes Under Shear, Published in *Angewandte Chemie* 2017, 1-5.
21. Jahangir Ahmad Rather, Abir Jumaa Al Harthi, Emad A. Khudaish, Ahsanulhaq Qurashi, Abdul Munam, Palanisamy Kannan, An electrochemical sensor based on fullerene nanorods for the detection of paraben, an endocrine disruptor, *Analytical Methods*, 28, 2016.
22. Jungah Kim, Chibeom Park, Intek Song, Minkyung Lee, Hyunki Kim, HeeCheul Choi, Unique Crystallization of Fullerenes: Fullerene Flowers, *Scientific Reports*, volume 6, Article number: 32205, 2016.

УДК 519.633-519.688
МРНТИ 27.35.63

ЧИСЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО РЕШЕНИЯ НАЧАЛЬНО-КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПОРОУПРУГОСТИ

БЛИЕВА Д.Н.¹, ФАРХАДОВ Т.²

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

²Казахский Национальный педагогический университет им. Абая

Аннотация: В данной работе приводятся результаты вычислительного эксперимента для решения исходной начально-краевой динамической задачи пороупругости. Решение получено путем применения численных обратных преобразований Лапласа и Фурье к аналитическому решению соответствующей системы обыкновенных дифференциальных уравнений с граничными условиями. Для вычисления обратного преобразования Лапласа применены параллельные вычисления значений функций методом Талбота, как наиболее устойчивым.

Ключевые слова: пористые среды, гиперболическая система, сейсмические волны, обратное преобразование Фурье-Лапласа

NUMERICAL IMPLEMENTATION OF THE ANALYTICAL SOLUTION OF THE INITIAL BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR A SYSTEM OF DYNAMIC POROELASTICITY EQUATIONS

Abstract: This paper presents the results of a computational experiment for solving the initial initial-boundary dynamic poroelasticity problem. This solution is obtained by applying numerical inverse Laplace and Fourier transformations to the analytical solution of the corresponding system of ordinary differential equations with boundary conditions. To calculate the inverse Laplace transform, parallel calculations of function values using the Talbot method are used, as the most stable method.

Key words: porous media, hyperbolic system, seismic waves, inverse Fourier-Laplace transform

ДИНАМИКАЛЫҚ КЕУЕКСЕРПІМДІЛІК ТЕНДЕУЛЕР ЖҮЙЕСІ ҮШІН БАСТАПҚЫ-ШЕКАРАЛЫҚ ЕСЕПТІҢ АНАЛИТИКАЛЫҚ ШЕШІМІН САНДЫҚ ІСКЕ АСЫРУ

Аңдатпа: Бұл жұмыста кеуексерпімділіктің алғашқы бастапқы-шекаралық динамикалық есептердің шешуі үшін есептеу экспериментінің нәтижелері келтіріледі. Шешім шеттік шарттары бар сәйкес қарапайым дифференциалдық теңдеулер жүйесінің аналитикалық шешіміне Лаплас және Фурье сандық кері түрлендірулерін қолдану арқылы алынған. Лаплас кері түрлендіруін есептеу үшін функциялардың мәндерін Талбот әдісімен параллель есептеу ең орнықты әдіс ретінде қолданылған.

Түйінді сөздер: кеукеті орта, гиперболалық жүйе, сейсмикалық толқындар, Фурье-Лаплас кері түрлендіруі

Исследование процессов, происходящих в пористых средах, насыщенных жидкостью, и моделирование физических свойств пористых сред занимают одно из важных мест среди современных задач математического моделирования и вычислительной математики. В частности такое моделирование широко используется в геологоразведке и нефтедобывающей отрасли для прогнозирования влияния нефтедобычи на окружающую среду и минимизацию возможных негативных последствий. Важность данного направления обусловлена тем, что подавляющее большинство объектов в окружающей среде имеет пористую структуру. Причем как природного так и искусственного происхождения, такие как почва, горные породы, ткани животных, растений и человека, керамические, полимерные и композиционные материалы, вспененные, пористые и порошковые металлы. Сложность как экспериментального, так и теоретического анализа внутренней структуры пористых сред вызывает необходимость дальнейших исследований в этом направлении. Применение математического моделирования, учитывающего такие сложности, позволяет прогнозировать и оценивать эффективность применения новых и модернизированных технологических процессов для работы с пористыми средами и материалами. Разработка моделей пористых сред активно способствует развитию многих направлений научных исследований, в том числе наук о земле и сельском хозяйстве, теории энергии и фильтрации, материаловедения, механики, биологии и медицины.

В данной работе проводится вычислительный эксперимент и визуализация решения начально-краевой задачи для неоднородной системы дифференциальных уравнений в частных производных гиперболического типа, описывающей процесс распространения сейсмических волн в насыщенной жидкостью пористой среде [13]. Данное решение сначала получено в явном виде для соответствующей граничной задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений, полученной в результате применения преобразования

Фурье-Лапласа к исходной двумерной динамической задаче. Рассматривается изотропная и двумерно-неоднородная относительно пространственных координат среда. Исходная модель представляет собой реалистичное представление пористой среды, состоящей из упруго деформируемой матрицы, заполненной жидкостью и позволяет объяснить наблюдаемые эффекты, зависящие от свойств горных пород и насыщающей их поровой жидкостью при сейсмическом процессе. В связи с необходимостью решения практических задач в различных областях геофизики, биомеханики и нефтедобычи в последние десятилетия было разработано численное моделирование процесса распространения сейсмических волн в жидко-насыщенных пористых средах [3, 4, 8-12]. Для численного моделирования таких процессов часто используется модель Френкеля-Био [1, 2], в которой свойства насыщенной пористой среды характеризуются с помощью четырех параметров упругости. В теории Био основным свойством упруго-пористой насыщенной среды является то, что наряду с распространением поперечных и продольных звуковых колебаний в твердом каркасе, наблюдается распространение второй дополнительной продольной волны в жидкости. Основываясь на общих первых физических принципах, В.Н. Доровский построил свою нелинейную математическую модель для пористых сред, в которой также присутствует три типа звуковых колебаний: два типа продольных и один поперечный. Но в отличие от моделей типа Френкеля-Био, линейаризованная модель Доровского [5, 6, 7] описывает среду тремя упругими параметрами. Эти три упругих параметра взаимно однозначно определяются с помощью трех скоростей упругих колебаний. Данные параметры важны для численного моделирования распространения упругих волн в пористых средах, и для их вычисления, в свою очередь, значения параметров пористости, физических плотностей матрицы и насыщающей ее жидкости являются заданными величинами.

Основной целью данной работы является проведение численного эксперимента для по-

лучения решения при конкретных заданных значениях параметров, описывающих пористую среду с помощью трех скоростей упругих колебаний, пористости, физических плотностей матрицы и насыщающей ее жидкости. Данные значения параметров удовлетворяют условиям разрешимости системы уравнений пороупругости в терминах преобразованных компонент скоростей частиц твердого каркаса и насыщающей жидкости в пористой среде, тензоров напряжений и порового давления. Ранее построенное точное аналитическое решение в явном общем виде зависит от значений параметров среды. Условия разрешимости выведены в результате реше-

ния системы обыкновенных дифференциальных уравнений, полученной путем применения интегрального преобразования Фурье-Лапласа и граничных условий в начальной точке и на бесконечности, основываясь на физическом смысле искомых функций, которые угасают на бесконечности.

Работа продолжает исследование, начатое в предыдущих работах [13], где с помощью преобразования Фурье-Лапласа исходная система из восьми дифференциальных уравнений в частных производных была сведена к системе из шести обыкновенных дифференциальных уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\rho_{0,l}}{\rho_0} K - \frac{2}{3} \mu \right) \frac{1}{s} \frac{\partial \hat{u}_2}{\partial x_2} - \frac{\rho_{0,s}}{\rho_0} \frac{1}{s} K \frac{\partial \hat{v}_2}{\partial x_2} - \frac{1}{ik_1} \frac{\partial \hat{\sigma}_{12}}{\partial x_2} + \left(\frac{4}{3} \mu + \frac{\rho_{0,l}}{\rho_0} K - \frac{\rho_{0,s} s^2}{(ik_1)^2} \right) \frac{ik_1}{s} \hat{u}_1 + \\ & + \left(\frac{\rho_{0,s}}{s^2 \rho_0^2} K (ik_1)^2 - \frac{\rho_{0,s}}{\rho_0} \right) \hat{p} = \frac{\rho_{0,s}}{\rho_0} \left(\frac{1}{s^2} K ik_1 - \frac{\rho_0}{ik_1} \right) \hat{F}_1 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\rho_{0,s}} \frac{\partial \hat{\sigma}_{22}}{\partial x_2} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \hat{p}}{\partial x_2} + s \hat{u}_2 + \frac{1}{\rho_{0,s}} ik_1 \hat{\sigma}_{21} = \hat{F}_2 \quad (2)$$

$$\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \hat{p}}{\partial x_2} + s \hat{v}_2 = \hat{F}_2 \quad (3)$$

$$\mu \frac{\partial \hat{u}_1}{\partial x_2} + \mu ik_1 \hat{u}_2 + s \hat{\sigma}_{12} = 0 \quad (4)$$

$$\left(\frac{4}{3} \mu + \frac{\rho_{0,l}}{\rho_0} K \right) \frac{\partial \hat{u}_2}{\partial x_2} - \frac{\rho_{0,s}}{\rho_0} K \frac{\partial \hat{v}_2}{\partial x_2} + \left(\frac{\rho_{0,l}}{\rho_0} K - \frac{2}{3} \mu \right) ik_1 \hat{u}_1 + \frac{\rho_{0,s}}{s \rho_0^2} K (ik_1)^2 \hat{p} + s \hat{\sigma}_{22} = \frac{\rho_{0,s}}{s \rho_0} K ik_1 \hat{F}_1 \quad (5)$$

$$(K - \alpha \rho_0 \rho_{0,s}) \frac{\partial \hat{u}_2}{\partial x_2} - \alpha \rho_0 \rho_{0,s} \frac{\partial \hat{v}_2}{\partial x_2} + (K - \alpha \rho_0 \rho_{0,s}) ik_1 \hat{u}_1 + \left(\frac{\alpha \rho_{0,s} (ik_1)^2}{s} - s \right) \hat{p} = \alpha \rho_0 \rho_{0,s} ik_1 \frac{\hat{F}_1}{s} \quad (6)$$

$$\hat{\sigma}_{22} + \hat{p} \Big|_{x_2=0} = \hat{\sigma}_{12} \Big|_{x_2=0} = \frac{\rho_{0,l}}{\rho_0} \hat{p} \Big|_{x_2=0} = 0 \quad (7)$$

И двух соотношений следующего вида:

$$\hat{v}_1 = -\frac{1}{s \rho_0} ik_1 \hat{p} + \frac{\hat{F}_1}{s} \quad (8)$$

$$\hat{\sigma}_{11} = \left(-\frac{1}{ik_1} \right) \frac{\partial \hat{\sigma}_{12}}{\partial x_2} - \frac{\rho_{0,s}}{\rho_0} \hat{p} + \left(-\frac{s \rho_{0,s}}{ik_1} \right) \hat{u}_1 = \left(-\frac{\rho_{0,s}}{ik_1} \right) \hat{F}_1 \quad (9)$$

Система (1.1) - (1.6) представима в следующем матричном виде:

$$\dot{A}w' + A_2w = \quad_3 \quad (10)$$

где $\hat{w}$ - это вектор $\hat{w} = \hat{w}(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{v}_2, \hat{\sigma}_{12}, \hat{\sigma}_{22}, \hat{p})$. Тогда (10) можно записать в следующем нормальном (каноническом) виде:

$$\hat{w}' = B_1\hat{w} + B_2 \quad (11)$$

где $B_1 = -A_1^{-1}A_2$ и $B_2 = -A_1^{-1}A_3$ при этом неоднородная система (10) является разрешимой, если $\det A \neq 0$.

Элементы матриц B_1 и B_2 в (11) вычислены с помощью пакета Matlab и B_2 имеет следующий вид:

$$B_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\frac{ik_1}{s}\hat{F}_1 \\ \rho_{0,s}\hat{F} \\ 0 \\ \rho_0\hat{F}_2 \end{pmatrix}$$

Решение данной неоднородной системы (11) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{w}_m(x_2) = & \sum_{k=1}^3 z_{mk} e^{\tau_k x_2} \left(\sum_{j=1}^6 p_{kj} C_j + (ip_{k3}d_3 + p_{k4}d_4) \int_0^{x_2} e^{-\tau_k l} \hat{F}_1(l) dl + p_{k6} \rho_0 \int_0^{x_2} e^{-\tau_k l} \hat{F}_2(l) dl \right) + \\ & + \sum_{k=4}^6 z_{mk} e^{-\tau_{k-3} x_2} \left(\sum_{j=1}^6 p_{kj} C_j + (ip_{k3}d_3 + p_{k4}d_4) \int_0^{x_2} e^{\tau_{k-3} l} \hat{F}_1(l) dl + p_{k6} \rho_0 \int_0^{x_2} e^{\tau_{k-3} l} \hat{F}_2(l) dl \right), \end{aligned}$$

где индекс $m = 1, \dots, 6$. Собственные векторы и спектр матрицы B_1 , состоящий из шести различных собственных чисел $\tau_j, j = 1, 2, \dots, 6$, получены путем вычисления корней характеристического уравнения $|B_1 - \tau E| = 0$ с исполь-

зованием инструментов прикладных математических пакетов MATLAB и Mathematica. Спектр представляет собой три пары взаимно-противоположных чисел.

$$Sp(B_1) = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ -\tau_1 \\ -\tau_2 \\ -\tau_3 \end{pmatrix}$$

После ряда необходимых преобразований, применения граничных условий при $x_2 = 0$, и при $x_2 \rightarrow \infty$, включая обратное преоб-

разование Фурье-Лапласа, получено решение исходной динамической задачи в явном виде:

$$w_m(t, x_1, x_2) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \left\{ - \sum_{k=1}^3 z_{mk} e^{\tau_k x_2} \left[(ip_{k3}d_3 + p_{k4}d_4) \int_{x_2}^\infty e^{-\tau_k l} \hat{F}_1(l) dl + p_{k6} \rho_0 \int_{x_2}^\infty e^{-\tau_k l} \hat{F}_2(l) dl \right] + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{k=4}^6 z_{mk} e^{-\tau_{k-3} x_2} \left[- \sum_{j,q=1}^3 p_{kj} r_{jq} \left((i p_{q3} d_3 + p_{q4} d_4) \int_0^{\infty} e^{-\tau_q l} \hat{F}_1(l) dl + p_{q6} \rho_0 \int_0^{\infty} e^{-\tau_q l} \hat{F}_2(l) dl \right) + \right. \\
 & \left. + (i \dot{u}_{k3} \dot{u}_{k4} \dot{u}_{k5} \dot{u}_{k6}) \int_0^{x_2} e^{\tau_{k-3} l} \hat{F}_1(l) + \rho_0 \int_0^{x_2} e^{\tau_{k-3} l} \hat{F}_2(l) \right] \} \quad (12)
 \end{aligned}$$

В силу сложности полученного выражения, нахождение решения возможно только численно-аналитическим путем с применением численных методов приближенного вычисления интегралов методами обратных дискретных преобразований Фурье и Лапласа. Для целей данной статьи проведены параллельные вычисления обратного преобразования Лапласа методом Талбота с равным количеством узлов сетки $n = 32$ по каждой из пространственных переменных x_1, x_2 . Данный численный эксперимент показал реализуемость предлагаемого алгоритма и в дальнейшем можно увеличивать количество узловых точек для более точной визуализации решения, что выдвигает более высокие требования к вычислительной компьютерной мощности.

Для получения численных результатов с использованием реалистичных данных значений параметров рассмотрены следующие случаи входных данных

$\rho_{0,s}^f$	1400.0	Kg / m^3
$\rho_{0,l}^f$	997.0	Kg / m^3
c_{p_1}	2000.0	m / s
c_{p_2}	1300.0	m / s
c_s	1300.0	m / s
d_0	0.3	

и примеров вида функций F_1 и F_2 :

$$F(t, x_1, x_2) = e^{-t^2 - x_1^2 - x_2^2}, (t, x_1, x_2) \in [0, \infty) \times \mathbb{R} \times [0, \infty).$$

В этом случае:

$$\hat{F}(x_2) \equiv \hat{F}(s, k_1, x_2) = \frac{\pi}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{s}{2}\right) e^{-\frac{k_1^2}{4} - x_2^2} e^{\frac{s^2}{4}}, (s, k_1, x_2) \in [0, \infty) \times \mathbb{R} \times [0, \infty),$$

Пример трехмерной визуализации полученного численного решения для функции $w_l(t, x_1, x_2) = u_l(t, x_1, x_2)$ при количестве узлов $n = 32$ приведена на рис. 1. На графике видно,

что для данного решения выполняются начальные и граничные условия задачи, а также условие угасания на бесконечности при достаточно большом значении x_2 .

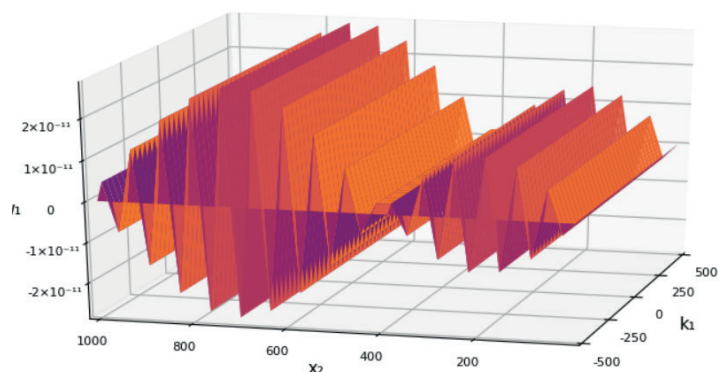


Рис. 1 – Решение для функции $w_l(t, x_1, x_2) = u_l(t, x_1, x_2)$

Данное исследование проводилось при поддержке грантового финансирования проекта АР05131026 на тему «Математическое моделирование динамики упруго-деформируемых пористых сред с учетом частной зависимости коэффициента трения (с памятью)» (2018-2020 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. К теории сейсмических и сейсмoeлектрических явлений во влажной почве // Изв.АН СССР. Сер.геогр. и геофиз. – 1944. – Т.8. – №4. – С.133-150.
2. Biot M.A. Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solids //J. Acoustic. Soc. Amer., - 1956, V. 28. P. 168 - 186.
3. Berdyshev A.S., Imomnazarov Kh. Kh., Jian-Gang Tang, Mikhailov A. The Laguerre spectral method as applied to numerical solution of a two dimensional linear dynamic seismic problem for porous media. //Open Comput.Sci. - 2016, 6, p208-212.
4. Сорокин К.Е., Имомназаров Х.Х. Численное решение линейной двумерной динамической задачи для пористой среды //Журнал Сибирского Федерального университета, серия «Математика и физика» – 2010. – 3(2). – С.256-261.
5. Доровский В.Н., Перепечко Ю.В., Романовский Е.И. Волновые процессы в насыщенных пористых упругодеформируемых средах //Физика горения и взрыва. – 1993. – №1. – С. 100-111.
6. Blokhin A. M., Dorovsky V. N. Mathematical Modelling in the Theory of Multivelocity Continuum Nova Sci., New York, -1995, MathSciNet.
7. Dorovsky V. N. Imomnazarov Kh. Kh. A Mathematical model for the movement of a conducting liquid through a conducting porous medium Mathl. Comput. Modelling, Printed in Great Britain, - 1994, Vol. 20, No. 7, pp. 91-97.
8. Imomnazarov Kh.Kh., Imomnazarov Sh.Kh., Mamatqulov M.M., Chernykh E.G. The fundamental solution of the stationary two-velocity hydrodynamics equation with one pressure. Bull. Of the Novosibirsk Computing Center, series: Mathematical Modeling in Geophysics, Novosibirsk, 2014, No.17, pp.5-12.
9. Meirmanov A. Mathematical Models for Poroelastic Flows. Berlin : Springer, 2014. -- Vol. 1 of Atlantis Studies in distinctial Equations.
10. Бердышев А.С., Имомназаров Х.Х. Прямые и обратные задачи для системы уравнений теории двухскоростного континуума //МОН РК, КазНПУ им Абая, ИИВТ. – Алматы, 2017. – 153 с.
11. Бердышев А.С., Имомназаров Х.Х., Холмурадов А.Е. Оптимизационный метод решения одной одномерной обратной задачи пороупругости //Сибирские электронные математические известия. – Т. 12. – 2015. – С.284-293 <http://semr.math.nsc.ru/v12/html>
12. Berdyshev A.S., Imomnazarov Kh.Kh., Jian-Gang Tang, Tuchieva S. The symmetric form of poroelasticity dynamic equations in terms of velocities, stresses, and pressure. Open Engineering formerly Central European Journal of Engineering. Volume 6(2016), Issue 1. – P322-325.
13. Бердышев А.С., Блиева Д.Н. Применение преобразования Лапласа для сведения системы уравнений пороупругости к эллиптической системе уравнений //Материалы научной конференции ИИВТ МОН РК "Современные проблемы информатики и вычислительных технологий", 2-5 июня 2018. – Алматы. – С.80-81.

УДК 004.622
МРНТИ 28.23.25

ОПТИМИЗАЦИЯ АЛГОРИТМОВ ПОДГОТОВКИ ДАННЫХ ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛЕЙ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ НА ЯЗЫКЕ PYTHON

ДЖИЛИКБАЕВ М., АКЖАЛОВА А.

Казахстанско-Британский технический университет

Абстракт: В данной работе рассмотрена целесообразность применения различных алгоритмов подготовки данных для более качественного обучения модели на языке программирования python3. Рассмотрены способы взаимодействия с отсутствующими значениями в наборе данных и способы их устранения в зависимости от различных факторов. Рассмотрены алгоритмы преобразования номинальных переменных в вид, пригодный для обучения моделей библиотеки Scikit-Learn. Также рассмотрен способ комбинирования алгоритмов преобразования данных для достижения наивысшей предиктивной способности по F1 мере на примере модели бинарной классификации.

Ключевые слова: подготовка данных, python3, one-hot-encoding, предиктивная способность

PYTHON МАШИНАЛЫҚ ОҚУ МОДЕЛЬДЕРІН ОҚЫТУ ЖӘНЕ ҚОЛДАНУ ҮШІН МӘЛІМЕТТЕР ДАЙЫНДАУ АЛГОРИТМДЕРІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ

Аңдатпа: Бұл мақалада, python3 бағдарламалау тіліндегі моделін неғұрлым сапалы үйрету үшін әртүрлі деректер дайындау алгоритмдерін пайдаланудың техникалық-экономикалық негіздемесі саналады. Деректер жиынтығында жетіспейтін шамалармен өзара әрекеттесу әдістері және әрқилы факторларға байланысты оларды жою әдістері қарастырылған. Номиналды айнымалыларды Scikit-Learn код жиынтығындағы модельдерін оқытуға қолайлы формаға түрлендірудің алгоритмдері ұсынылған. Сондай-ақ бинарлық классификация моделінің мысалында F1 өлшеміндегі ең жоғары болжамды қабілетке жету үшін мәліметтерді түрлендіру алгоритмдерін біріктіру әдісі беріледі.

Түйінді сөздер: деректерді дайындау, python3, one-hot-encoding, болжау қабілеті

OPTIMIZATION OF DATA PREPARATION ALGORITHMS FOR TRAINING AND APPLICATION OF MACHINE LEARNING MODELS IN PYTHON

Abstract: In this paper, the feasibility of using various data preparation algorithms for better training of the model in the python3 programming language is considered. We describe how to interact with missing values in the data set and how to eliminate them, depending on various factors. Algorithms for converting nominal variables into a form suitable for teaching models of the Scikit-Learn library are considered. Also, a method of combining data conversion algorithms to achieve the highest predictive ability in F1 measure was applied using the example of a binary classification model.

Key words: data preparation, python3, one-hot-encoding, predictive ability

Введение

Подготовка данных для обучения моделей и их использования является настолько же важным шагом машинного обучения, как и построение самой модели [3-5]. Существует множество моделей и способов их улучшения, в то время как действенных алгоритмов преобразования данных в десятки раз меньше, хотя, стоит заметить, что, имея качественно подготовленный набор данных часто для получения относительно хорошего результата, оказывается достаточным построение даже самой простейшей модели. Большинство открытых к бесплатному использованию python библиотек с моделями машинного обучения, такие как Scikit-Learn, Keras, Theano и др., требуют для работы только числовые входные данные, в которых не должны содержаться отсутствующие значения. Однако наборы данных задач реального мира в подавляющем большинстве содержат как столбцы с отсутствующими значениями, так и столбцы с номинальными или численно зашифрованными данными. В данной статье рассмотрены способы приведения данных к необходимому для обучения модели виду и влияние различных алгоритмов и допущений при подготовке данных на конечный результат (предсказательную способность) модели.

Оптимизация методов подготовки данных для максимизации F1_score

Одним из действенных способов исключения отсутствующих значений из набора данных является удаление строк, в которых встречается хотя бы одно отсутствующее значение. Если строку данных представлять как вектор $X = [x_1, x_2, \dots, x_i]$, то удалению подлежат все строки X , удовлетворяющие условию $\forall x \in X, x = \emptyset$. Этот метод хорошо показывает себя на небольших наборах данных, в которых отсутствующие переменные являются следствием человеческой ошибки или кратковременных и незначительных сбоев в логировании данных. Напротив, применяя этот метод к витрине данных с большим количеством столбцов или со значениями, в которых отсутствие значения как таковое несёт

некий смысл, высока вероятность потерять значимую часть данных и существенно исказить предсказательную способность модели. Следовательно, использовать этот метод необходимо с учётом доли потери данных как в общем так и в разрезе целевой переменной:

$$\min \left(\frac{X_{\text{удалённых}}}{X_{\text{всего}}}, \frac{X_{\text{удалённых}}}{X_{\text{таргетных}}}, \frac{X_{\text{удалённых}}}{X_{\text{нетаргетных}}} \right) \leq M,$$

где M – максимально допустимая доля потери в данных.

В случае, когда удаление строк с отсутствующими значениями невозможно, принято производить замену пустых значений нулями, средним значением по столбцу или изначально согласованным фиксированным значением для каждой переменной [7-8]. Используя этот подход в большинстве случаев удаётся избавиться от пропусков с незначительными потерями информативности. Недостатком данного метода является необходимость изначально указать способ замены пустых значений для каждой переменной. Многие выбирают простой подход и заменяют все пропуски нулями, но это не всегда корректно. Так отсутствующий возраст, заменённый нулём, автоматически запишет всех людей с отсутствующим возрастом в наборе данных в разряд новорожденных в понимании модели и результат расчетов будет irrelevantен данным. Логичнее заменить пропуски возраста средним значением, что в большинстве случаев даст намного меньшее отклонение при обучении модели. Другим используемым методом является создание отдельного столбца, в котором отсутствие значения помечается единицей, а присутствие нулём. Это целесообразно делать в случае, когда пропуск означает что-то конкретное, к примеру отсутствие даты открытия определённого продукта свидетельствует о том, что у клиента отсутствует данный продукт.

Помимо устранения отсутствующих значений набору данных может потребоваться преобразование номинальных переменных. Для этого чаще всего используется one-hot-encoding. Смысл данного метода заключает-

ся в замене признака, принимающего N различных значений, на N признаков, один из которых принимает значение True, тогда как остальные принимают значение False в зависимости от значения преобразуемого признака. Использование данного подхода решает проблему отсутствующих значений т.к. пропуски можно представить, как одно из значений признака. Таким образом признак, имеющий N различных значений и пропуски будет заменён на $N+1$ признак, имеющие значения True или False. Недостатком данного метода является чрезмерное увеличение размерности изначального набора данных при наличии номинальных признаков с большим количеством различных значений N , которые не являются значимыми.

Для описанных методов нет единого эффективного сценария использования. Максимальную эффективность будет показывать определённая комбинация методов, которая будет каждый раз изменяться в зависимости от полноты набора данных, специфики логирования, плотности распределения признаков и других особенностей поставленной задачи. В данной статье рассмотрен алгоритм подготовки данных для задачи бинарной классификации. Эффективность модели оценивается мерой F1, которая вычисляется по формуле [1]

$$\text{precision} = \frac{TP}{TP + FP}$$

$$\text{recall} = \frac{TP}{TP + FN}$$

$$F1 = \frac{2 * \text{precision} * \text{recall}}{\text{precision} + \text{recall}}$$

где TP (True Positive) – правильно распознанные моделью целевые строки;

FP (False Positive) – ошибочно названные целевыми нецелевые строки;

FN (False Negative) – это ошибочно названные нецелевыми целевые строки;

precision (точность) – доля верно определённых целевых строк из всех определённых строк [2];

recall (охват, полнота) – доля верно определённых моделью целевых строк из всех целевых строк в наборе данных.

Набор данных и способ построения модели остаётся неизменным чтобы исключить факт влияния этих составляющих на предсказательную силу модели. Изначальный датасет (ДС) состоит из 200 000 строк и 505 столбцов: 504 признаков из которых 372 численных, 25 бинарных, 107 номинальных и 1 целевая переменная, представленная бинарным значением. Количество строк целевой переменной = 33 456, концентрация целевой переменной 16.7%. Из набора данных выделяется 70% целевых и нецелевых строк для обучения модели. С оставшимися данными алгоритм производит сверку и получает значение F1 метрики.

Для определения эффективности различных комбинаций методов был выбран подход Grid Search [6]. Данный подход позволяет построить дискретное n -мерное пространство по степеням свободы каждого используемого метода (из n методов) и получить значение F1 score модели для каждой комбинации.

Метод замены отсутствующих значений имеет одну бинарную степень свободы – использовать умную замену или нет (*advanced_missing_values_method*). Если было решено не использовать умную замену пропусков, то алгоритм просто заменит все отсутствующие значения нулями. в обратном случае произойдёт преобразование в соответствии со списком со значениями преобразования для каждой переменной:

1. Заменить отсутствие на 0.
2. Заменить на среднее значение по столбцу.
3. Заменить на 0 и создать отдельный столбец.

Метод преобразования номинальных переменных в численные, использующий алгоритм one-hot-encoding, имеет три степени свободы:

1. Минимальная доля неотсутствующих значений в переменной (*not_missing_values_conditions*).

2. Максимальное количество состояний номинальной переменной (`max_value_counts_conditions`).

3. Минимальная учитываемая концентрация состояния (`min_concentration_per_value_conditions`).

Если процент отсутствия значений в переменной превышает порог «минимальной доли неотсутствующих значений», то алгоритм не будет преобразовывать эту номинальную переменную. Это необходимо делать для исключения номинальных строк с большим содержанием отсутствующих значений. Следующая степень свободы метода «максимальное количество состояний номинальной переменной» указывает какое количество значений будет учитываться как отдельное состояние (по убыванию концентрации). Таким образом в переменной останутся только N самых часто встречающихся признаков, а остальные будут преобразованы в состояние «others».

Это сделано для того, чтобы из одной номинальной переменной путём преобразования образовывалось максимум N переменных состояний. Если указать слишком большое значение для N, есть риск образования большого количества переменных и превышения вычислительных мощностей компьютера при обучении модели. Заключительная степень свободы «минимальная учитываемая концентрация состояния» данного метода обозначает порог минимальной концентрации определённого состояния номинальной переменной относительно других состояний, не учитывая состояние «пустое значение». Редко встречающиеся переменные будут преобразованы в состояние «others». Такое преобразование целесообразно делать, чтобы модель не переобучалась на частных случаях.

Для симуляции метода `grid search` использовались следующие состояния для каждой степени свободы:

```
advanced_missing_values_method_conditions = [True, False]
not_missing_values_conditions = [0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5]
max_value_counts_conditions = [1, 5, 10, 15, 20, 25]
min_concentration_per_value_conditions = [0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5]
```

Сам метод `Grid Search` реализован вложенными функциями `for`:

```
for advanced_missing_values_method in advanced_missing_values_method_conditions:
    for not_missing_values in not_missing_values_conditions:
        for max_value_counts in max_value_counts_conditions:
            for min_concentration_per_value in min_concentration_per_value_conditions:
```

В каждую отработку происходит преобразование набора данных, обучение модели, сравнение предсказанных моделью данных с фактическими данными и запись используе-

мых состояний с предсказательной способностью модели. Как видно из рисунка 1, подавляющее большинство комбинаций состояний дало результат **$F1 \approx 0.52$**

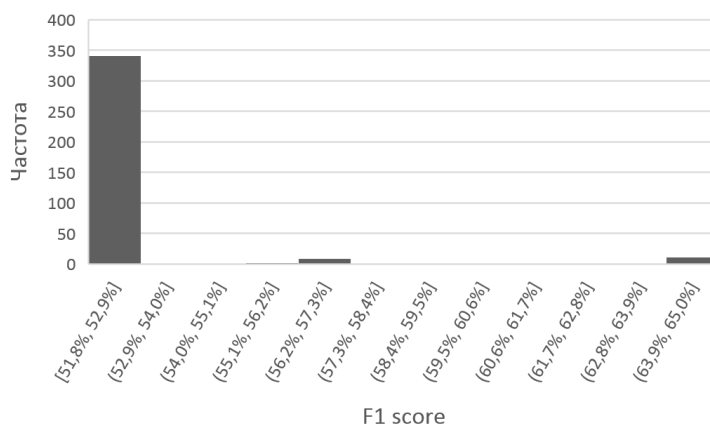


Рис. 1 – Распределение комбинаций состояний по значениям $F1_score$

Однако удалось найти такие комбинации состояний, у которых значение F1 заметно выше - 0.55, 0.57 и даже 0.64. Это говорит о том, что при определённых комбинациях состояний степеней свободы вышеназванных алгоритмов данные удаётся преобразовать более информативным для обучения модели образом.

Результаты и их обсуждение

Как видно из таблицы 1 для достижения прироста предсказательной силы модели необходимо было использовать умную замену

отсутствующих значений (`advanced_missing_values_method = True`), не исключать из рассмотрения номинальные переменные с минимальной долей неотсутствующих значений не более чем в 20% (значения в столбце `not_missing_values_min_prc`), оставить достаточную вариативность значений при преобразовании номинальной переменной в множество числовых (не менее 20 значений, столбец `max_value_counts`) и при этом учитывать даже самые редко встречающиеся значения (`min_concentration_per_value` не более 5%).

Таблица 1 – Комбинация с максимальным F1_score

<code>advanced_missing_values_method</code>	<code>not_missing_values_min_prc</code>	<code>max_value_counts</code>	<code>min_concentration_per_value</code>	F1_score
ИСТИНА	0,01	20	0,05	0,649
ИСТИНА	0,01	25	0,05	0,649
ИСТИНА	0,05	20	0,05	0,649
ИСТИНА	0,1	25	0,05	0,649
ИСТИНА	0,2	20	0,01	0,649
ИСТИНА	0,2	20	0,05	0,649
ИСТИНА	0,2	25	0,01	0,649
ИСТИНА	0,2	25	0,001	0,649

Несмотря на достигнутый результат данная работа имеет потенциал к улучшению. К примеру, используя метод Grid Search, необходимо будет каждый раз проходить по каждой точке n-мерного пространства, исследуя даже заведомо неудачные комбинации состояний. Для сокращения количества итераций до обнаружения хорошей конфигурации существуют адаптивные байесовские методы. Эти

методы выбирают следующее состояние для проверки, учитывая результаты на уже проверенных значениях. Мысль заключается в том, чтобы на каждой итерации найти компромисс между (а) исследованием регионов рядом с самыми удачными точками среди найденных и (б) исследованием регионов с большой неопределенностью, где могут находиться еще более удачные состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Powers, "Evaluation: From Precision, Recall and F-Measure to ROC, Informedness, Markedness & Correlation," J. Mach. Learn. Res., 2, No.1, 37--63 (2011).
2. D. L. Olson and D. Delen, Advanced Data Mining Techniques, Springer, New York (2008).
3. S. E. Whang, "Goods: Organizing google's datasets," SIGMOD, 795—806 (2016).

4. L. Chen and A. Kumar, "Enabling and optimizing nonlinear feature interactions in factorized linear algebra," SIGMOD, 1571–1588 (2019).
5. L. Chen, A. Kumar, J. F. Naughton and J. M. Patel, "Towards linear algebra over normalized data," PVLDB, 10, No.11, 1214–1225 (2017).
6. I. Czogiel, K. Luebke and C. Weihs, "Response surface methodology for optimizing hyper parameters," Technical report, Universitat Dortmund Fachbereich Statistik (2005).
7. I. D. Erhan, Y. Bengio, A. Courville, P. Manzagol, P. Vincent and S. Bengio, "Why does unsupervised pre-training help deep learning?" Journal of Machine Learning Research, 625–660 (2010).
8. G. E. Hinton, "A practical guide to training restricted Boltzmann machines," Technical Report, University of Toronto 1 (2010).

ӨОК 530.1
МРНТИ 29.05.45

СЕЙСМИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЖЕР ҚЫРТЫСЫСЫ АРҚЫЛЫ ӨТІМДІЛІГІ ЖОҒАРЫ ҒАРЫШ НҰРЫНЫҢ ӨТУІНЕ БАЙЛАНЫСТЫ ТУЫНДАЙТЫН АКУСТИКАЛЫҚ СИГНАЛДАР

ЖУКОВ В.В.¹, ИДРИСОВА Т.Қ.², МҰҚАШЕВ Қ.М.³, МҰРАДОВ А.Д.³,
САДЫКОВ Т.Х.², САДУЕВ Н.О.³, УМАРОВ Ф.Ф.⁴, ШЕПЕТОВ А.Л.⁵

¹Ғарыш сәулелерінің Тянь-Шань таулы ғылыми-зерттеу станциясы

²Сәтбаев университеті

³әл-Фараби атындағы ҚазҰУ жанындағы ЭТФҒЗИ

⁴Қазақстан-Британ техникалық университеті

⁵П.Н. Лебедев атындағы Физика институты, РФА, Москва қ., Ресей

Аңдатпа: Терең кеңістікте орналасқан жер қыртысының сейсмикалық құбылыстарға байланысты бүлінуі кезінде дербес түрдегі дараланған акустикалық сигналдардың пайда болатыны анықталған. Табиғаты осы тектес сигналдармен қосарласа туындаған ғарыш сәулесінің энергиясы жоғары мюондары арасында уақытқа байланысты айтарлықтай статистикалық мағынасы бар корреляцияның қалыптасатыны белгілі болды. Бұл жағдай өтімділігі жоғары мюон бөлшектерінің жер асты тереңдігінде әлсіз ионизация арқылы триггерлік әсерді тудызуы туралы болжамды дәлелдеуінің куәсі болса керек. Нәтижесінде сейсмикалық белсенділігі жоғары жер қыртысының бүлінуімен қатар, оның айналасында қордаланған серпінді энергияның босануына, сол арқылы дербес акустикалық сигналдың таралуына мүмкіндік туады. Егер бұл құбылыстар нақты эксперименттермен толық дәлелденетін болса, оның нәтижелері жер сілкінісі туралы болжамдық мағынадағы пікірлерді шешу жолындағы маңызды және құнды еңбектер қатарына қосылары анық.

Түйінді сөздер: ғарыш сәулесінің мюондары, ауқымды атмосфералық нөсер, сейсмология, жер сілкінісі туралы болжам

АКУСТИЧЕСКИЕ СИГНАЛЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОХОЖДЕНИЕМ ПРОНИКАЮЩЕГО КОСМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЧЕРЕЗ СЕЙСМИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННУЮ СРЕДУ

Аннотация: Обнаружены спорадические акустические сигналы, предположительно связанные с процессами сейсмической активности в районе разрушения глубокой земной коры. Была обнаружена статистически значимая временная корреляция между такими сигналами и моментами прохождения мюонов космических лучей высоких энергий. Это обстоятельство подтверждает предположение о возможном триггерном эффекте малой ионизации, создаваемой проникающими частицами глубоко под землей, что может вызвать высвобождение энергии упругой деформации, накопленной на краях сейсмического разлома. В случае подтверждения данный эффект может представлять значительный научный и практический интерес при решении проблем прогноза землетрясения.

Ключевые слова: мюоны космических лучей, широкие атмосферные ливни, сейсмология, прогноз землетрясений

ACOUSTIC SIGNALS ASSOCIATED WITH THE PASSAGE OF PENETRATING COSMIC RADIATION THROUGH A SEISMICALLY STRESSED ENVIRONMENT

Abstract: *We detected the sporadic acoustic pulses presumably connected with the processes of seismic activity in the region of a deep earth's crust fracture near Almaty city. It was found a statistically significant time correlation between such pulses and the passage moments of high energy cosmic ray muons. This observation is in favor of a theoretic supposition about possible trigger effect of small ionization created by penetrative particles deep underground which may provoke releasing the energy of elastic deformation accumulated at the edges of a seismic fault. If confirmed, this effect could be of interest for the earthquake forecast problem.*

Key words: *cosmic rays muons, extensive air shower, seismology, earthquake forecast*

Кіріспе

Сейсмикалық құбылыстарға байланысты жер қыртыстарының өзара ығысуы нәтижесінде туындайтын серпімді деформация литосфералық ортада микрожарықшалардың пайда болуына, соның салдарынан серпімді тербелістердің таралуына негіз болады. Акустикалық эмиссия деп аталатын мұндай вибрациялық қозғалыстар жер қыртысы арқылы дыбыс тербелістері түрінде таралады. Оларды жер бетіне жақын орналасқан микрофон тектес сезімталдығы жоғары датчиктермен тіркеу қиындық туғызбайды [1-3]. Бұл сигналдардың қарқындылығын үздіксіз қадағалау литосфералық тереңдіктегі жер қыртысының күйін дер кезінде анықтауға, сол арқылы жер сілкінісі туралы мағлұматты уақыт оздырмай біліп тұруға мүмкіндік туғызады [4,5]. Сейсмикалық кінаратты аймақта қордаланып қалған энергияны шамалы мөлшердегі сыртқы триггерлік әсер арқылы босатып жіберудің қиыншылығы жоқ. Ресей Ғылым академиясының П.Н. Лебедев атындағы физика институтында (ФИАН) бұған дейін орындалған теориялық зерттеулерде [6,7] өтімділігі жоғары элементар бөлшектердің сол кеңістікте әсерлесуі нәтижесінде орын алатын ионизациялық процестердің литосферада осындай триггерлік әсер туғызуының ықтималдығы дәлелденген еді. Соған сәйкес, [8] жұмыста бірнеше километрлік тереңдікке өту барысында литосфераның затымен әсерлесуге қабілетті мюондарды пайдалану арқылы осы мәселені жүзеге асырудың жолдары мен мүмкіндіктері біршама ойластырылған.

Бұл гипотезаны эксперименталдық жолмен тексеруге қолайлы кеңістік ретінде Алматы қаласының маңында орналасқан, сейсмикалық белсенділігі жоғары, жер қыртысының кінараты жеткілікті Тянь-Шань биік таулы ғарыштық нұрды зерттеу станциясын пайдалануға болады. Бұған дейін [9] жұмыста ғарыш нұрының жоғары энергиялы мюондары өткеннен кейін пайда болатын қысқа мерзімді акустикалық эмиссияның кешігу себебін зерттеу үшін жүргізілген эксперименттердің нәтижелері жарияланған еді. Қазіргі кезеңде станция энергетикалық мюондары бар ауқымды атмосфералық нөсерлерді (ААН) бақылаушы, анықтаушы, тіркеуші және оның тиісті параметрлерін – өлшемін, бастапқы энергиясын, нөсер өсінің координатасына дейін дәл табуға арналған детекторлармен жабдықталған. Акустикалық эмиссия сигналын қадағалау үшін Тянь-Шань станциясының нөсерлер қондырғысының центріне жақын аралыққа, 50 метрлік скважинаға орналастырылған, сезімталдығы өте жоғары микрофон текті датчик қолданылады. Аталмыш кешенді құрылғыны пайдаланып, ААН құбылыстары мен сейсмикалық табиғаты бар кез-келген акустикалық сигналдар арасындағы логикалық байланыстың уақыт ішіндегі статистикалық корреляциясының қаншалықты орынды екенін анықтау жұмыстарын жүргізу арқылы құнды ғылыми нәтижелерге қол жеткізілді. Соған байланысты, жазылып отырған осы жұмыстың мақсаты – 6800 сағаттық уақыт ішінде Тянь-Шань станциясы деңгейінде 2017-2019 жылдар ара-

лығында ААН мен акустикалық сигналды тіркеу үшін үздіксіз жүргізілген эксперименттер нәтижесін корреляциялық тұрғыдан талдау және баяндау.

Зерттеу жұмыстарының эксперименталдық жабдыкталуы

Тянь-Шань тауындағы экспериментте ауқымды атмосфералық нөсерді (ААН), зарядталған бөлшектерді тіркеуге арналған 72 сцинтилляциялық детекторлардан тұратын арнайы жүйе қолданылады. Детекторлар өзара бірдей қашықтықта, 1000 м^2 ауданға орналастырылған, сондықтан «детекторлар кілемі» деп аталады. ААН-дің өткені туралы мағлұмат арнайы құрылған дискриминаторлық схема арқылы өндіріледі. Дискриминатордың міндеті – нөсердің құраушылары барлық детекторлар арқылы өткен кезде тіркелген сцинтилляциялық сигналдың қорытқы мәні алдынала тағайындалған шамадан асқан кезде триггерлік деп аталатын басқарушы импульстық сигналды өндіру. Әдетте дұрыс құрылған жүйе бастапқы энергиясы 10^{15} эВ жоғары болатын, өстері детекторға тура келген барлық ААН-ді тіркеу арқылы минутына 4-5 триггерлік импульстарды өндіруге қабілетті. Әрбір осындай триггерлік оқиға Тянь-Шань станциясының банк қорына жинақталады және оның өту мерзімі жоғары дәлдікпен тіркеледі. Экспериментке қатынасы бар басқа қондырғылардың мағлұматын талдау мәселесі осы триггерлік белгімен салыстыру арқылы жүргізіледі.

Кез-келген ААН нөсер өсінің екі координатасымен (х,у) және нөсердің құрамындағы зарядталған бөлшектердің жалпы санымен N_c бағаланады. Соңғы көрсеткіш кілемдегі детекторлардың жазықтығында эксперименталды түрде өлшенген зарядталған бөлшектердің тығыздығымен бағаланады. Бағалау мәселесі (х,у) кеңістігіндегі бөлшектердің эксперименталдық үлестірілуін Нисимура-Камата-Грайзен (НКГ) үйлесімдігіне қарасты теориялық функциялар жиынтығын аппроксимациялау арқылы орындалады [10]. Тянь-Шань станциясында жүргізілген эксперимент нәтижелерін осы әдіспен бағалау кезінде жоғары-

да көрсетілген 10^{15} эВ шамасындағы энергетикалық табалдырық ААН өлшемінің минималды мәніне сәйкес келетіні белгілі [11,12]. Осындай деңгейдегі әрбір нөсерде энергиясы 0,1-1.0 ТэВ жоғары және бірнеше километрлік тереңдіктегі жер қыртысына өте алатын мюондар кездеседі. Нөсердің бастапқы энергиясы өскен сайын, оның құрамындағы жоғары энергетикалық мюондардың жалпы саны да энергияға ε_0 пропорционал көбейетіні байқалған [13,14].

Кең алқапты ауқымды атмосфералық нөсерден (ААН) басқа, Тянь-Шань станциясында ғарыш нұрының мюондық құраушысы туралы мағлұматты өндіретін тағы бір мүмкіндік бар. Жоғары энергетикалық мюондардың өткені туралы мағлұмат станцияның жер асты детекторының нейтрондарды көптеп өндіруінен байқалады. Нейтрондық детектор ААН-ді тіркеуге арналған детекторлар кілемінің астындағы жер асты бөлмеде, қалыңдығы 2000 г/см^2 топырақ астында орналасқан [10]. Нейтрондарды детектормен өндіру принципі [15] жұмыста толық қарастырылған. Егер жоғары энергетикалық мюондар ($> 5 \text{ ТэВ}$) детектор арқылы өтетін болса, ондай нейтрондар жер асты детектордың ішкі материалымен әсерлесуі кезінде тікелей ядролық реакциялардың орын алуына байланысты, немесе мюондардың тежелуі нәтижесінде туындайтын қатаң гамма-кванттардың фото-ядролық реакцияларға қатынасуына байланысты өндіріледі. Булану нейтрондары (нейтроны испарения) деген атауға ие болған осы нейтрондар жер асты детекторының құрама бөлігі ретінде саналатын, нейтронға сезімтал газоразрядты санауыштармен тіркеледі. Шектеулі уақыт аралығында санауыштармен өндірілген импульстық сигналдардың жалпы саны өткен мюондардың еселік өлшемі ретінде қарастырылады және қорытқы энергиясының мәніне баламалы шама деп бағаланады. Сол үшін қажетті мөлшердегі импульстар қорын құру периодының ұзақтығы детектордың ішкі көлемінде нейтрондардың өмір сүру мерзімі арқылы табылады. Осы шама Тянь-Шань станциясының жер асты детекторы үшін бірнеше мили-

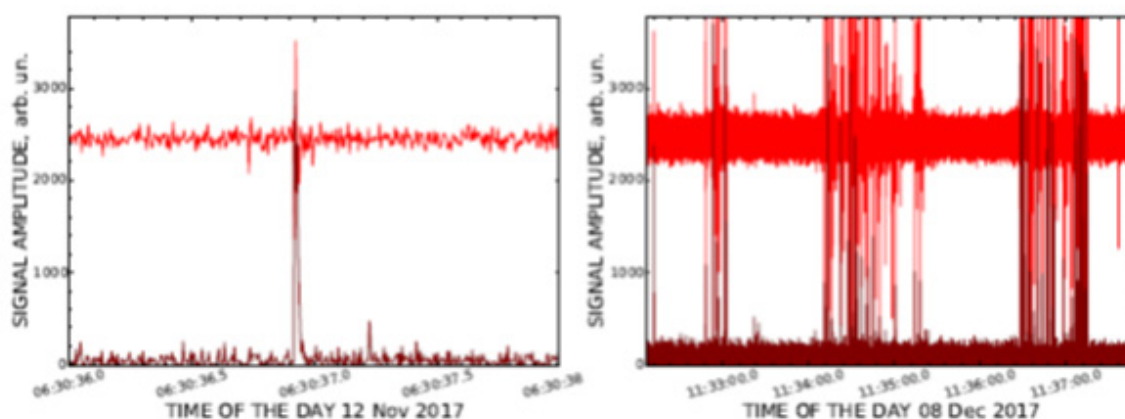
секундты құрайды [10]. Кең ауқымды атмосфералық нөсер секілді, әрбір тіркелген нейтрондық оқиға арнайы мағлұматтар жиынтығында, басқа мәліметтермен салыстыруға қолайлы болу үшін тіркелу мерзімі жоғары дәлдікпен көрсетілген қорда сақталады.

Осы мақсаттағы келесі күрделі де маңызды мәселенің қатарына биік таулы Тянь-Шань ғылыми станциясының акустикалық қондырғысын қолдану арқылы өндірілген мағлұматтар кешенін пайдалану ісін жатқызу қажет. Қондырғының детекторы сезімталдығы ерекше жоғары микрофон блогынан және оның сигналын күшейтуге, түрлендіруге, сақтауға арналған мамандандырылған электроникадан құралады. Акустикалық тербелістің жиілігі 0,5–10 кГц аралығында микрофонның сезімталдығы 20 мВ/Па шамасында сақталады. Микрофон жер бетінен 50 м тереңдікте, 300 метрлік скважинаға орналастырылған. Скважинаның центрі мен ААН детекторлар жүйесі центрінің арақашықтығы 250 м. Тянь-

Шань станциясының акустикалық детекторының құрылысы, жұмысы, қолдану принципі және сигналды өңдеуші электроникалық құрылғы туралы толық мағлұматты [16,17] еңбектерден табуға болады.

Акустикалық оқиғалар және оқиғалар статистикасы

Акустикалық детектордың сигналының өзгерісіне жүргізілген ұзақ мерзімді мониторинг негізгі бірқалыпты орта мәннің төңірегінде аз шамалы кездейсоқ тербелістердің бар екенін көрсетті. Ара - кідік кездесетін қысқа мерзімді қарқынды сигнал осы кездейсоқ сигналдармен қабаттаса келеді. Қарқынды сигналдың ұзақтылығы секундтың ондық бөліктерімен бағаланса, максималды интенсивтілігі дәстүрлі тербелістердің стандарттық ауытқуынан он шақты есе жоғары екендігі анықталды. Сондай сигналдың жиі кездесетін түрі 1-суретте, сол жақтағы графиктен көрінеді.



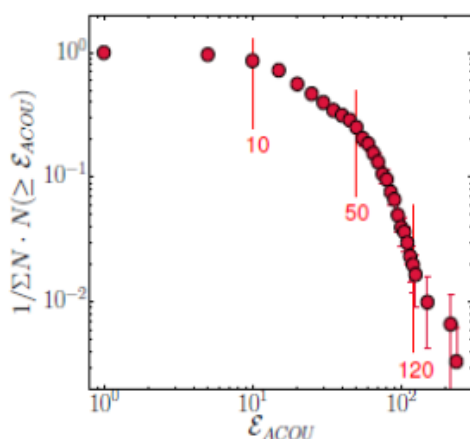
1 сурет – Сол жақта: акустикалық детектордың үздіксіз сигналымен қабаттаса байқалған, ара-кідік кездесетін акустикалық оқиға. Оң жақта: бір күн ішінде сейсмикалық белсенділігі жоғары кеңістікте орын алған акустикалық оқиғалар жиынтығы. Үстіңгі графиктер – тікелей тіркелген микрофондық сигнал, төменгі графиктер – сол сигналдың төменгі жиілікті сыртқы шолушысы

Әдетте, мұндай қарқынды оқиғалардың кездесу аралығында ешбір заңдылық байқалған емес, сондықтан олардың тәулік ішінде кездесу жиілігі жүзден астам процестерді құрауы мүмкін. Сонымен қатар, олардың қарқындылығы мен метеорологиялық құбылыстардың, сыртқы электромагниттік әсерлер мен адами факторлардың арасында да ешқандай байланыстың жоқтығы байқал-

ды. Үздіксіз екі жылдық бақылау барысында тіркелген процестің әрқашанда қысқа мерзім ішінде байқалуын, амплитудасының мейлінше үлкен болуын, уақытқа байланысты сирек кездесуін және сыртқы факторларға тәуелсіздігін ескере отырып, микрофондық сигналдардың осы көріністерін сейсмикалық табиғаты бар акустикалық процестер деп қа-

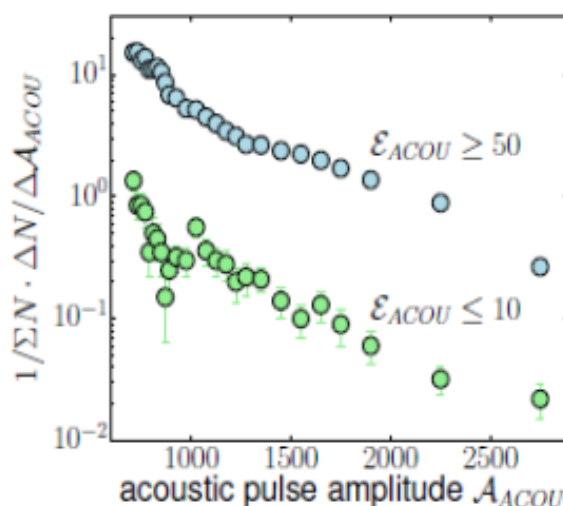
былдауға тура келді. Алдағы уақытта бұл сигналдар акустикалық оқиғалар деп аталды.

Осы оқиғаларды статистикалық және сандық тұрғыдан бағалау үшін арнайы ереже қажет: төменгі жиілікті микрофондық сигналдың сыртқы шолушысы аналогты – цифрлық түрлендіргіштің 12 разрядты кодының минималды мәнінен қысқа мерзім ішінде 700 еседен артық қалыптасса, ондай процестерді акустикалық оқиғалар деп атау келісілді. Дәл сондай талапқа сәйкес келетін процесс 1-суреттегі сол жақтағы графиктен айқын көрінеді. Акустикалық оқиғалардың табиғатын білу үшін олардың кездесу жиілігінің статистикасына талдау жүргізіледі. Осындай оқиғалардың күн сайынғы интегралдық үлестірілуінің сандық сипаты 2-суреттегі графикте келтірілген. Үлестірілудің бұл түрі қуаттың өзгерісін сипаттаушы тәуелділікке ұқсас болғанымен, одан үш түрлі шекаралық мәндер кезінде $\varepsilon_{ACOU} = 10, 50$ және 100 ауытқу арқылы өтеді. Оның себебін акустикалық сигналдардың өндірілу моделіндегі айырмашылықтардан іздеу керек деген болжам бар. Мұндай айырмашылықтың тағы бір көрінісі 1-суреттегі екі графикті салыстырудан байқалады: сол жақтағы график күні бойғы тек бір ғана оқиғамен ($\varepsilon_{ACOU} = 1$) байланысты болса, оң жақтағы график бір күн ішінде қысқа мерзім сайын ε_{ACOU} көрсеткіші жоғары тіркелген импульстар сериясын сипаттайды.



2 сурет – Күнделікті тіркелген оқиғалар санағының интегралдық үлестірілуі $\varepsilon_{ACOУ}$. Үлестірілу тіркелген оқиғалардың толық қосындысына ΣN нормалау арқылы берілген

Акустикалық оқиғалардың шыңы деп аталатын максималды мәндерінің екі бірдей үлестірілуінің күнделікті оқиғалардың арасынан төменгі жиілікті арнадан байқалған, төменгі ($\varepsilon_{ACOU} < 10$) және жоғары ($\varepsilon_{ACOU} > 50$) санды оқиғаларға сәйкес келетін жеке-жеке көріністері 3-суретте берілген. (Графиктерде сигналдың амплитудасы акустикалық мағлұматты тіркеу барысында жүргізілетін аналогты-цифрлы құрылғының кодымен көрсетілген). Үлестірілулердің екеуінің де өзгерісі бір-біріне ұқсас, экспонента түрінде өткенімен, қарқындылығының абсолют мәндері бойынша он есе айырмашылығы бар екенін көру қиын емес. Бұл айырмашылықтың себебін тағы да акустикалық оқиғалардың шығу табиғатының өзгешелігінен іздеу керек.



3 сурет – Акустикалық оқиғалар амплитудасының сандық көрсеткіштерінің екі түрлі – төменгі ($\varepsilon_{ACOУ} < 10$) және жоғары ($\varepsilon_{ACOУ} > 50$) болуына байланысты үлестірілуі. Үлестірулер әрбір топтағы оқиғалардың қосындысына ΣN нормалау арқылы берілген

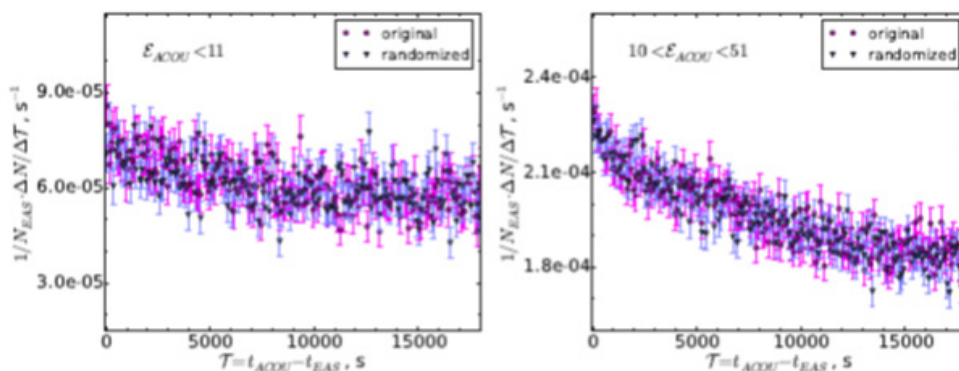
Кең ауқымды атмосфералық нөсер мен акустикалық оқиғалар арасындағы кешігудің үлестірілуі

Акустикалық оқиғалардың сейсмикалық табиғатын және олардың өтімді мюондармен арақатынасы серпімді энергияның бөлінуіне тікелей байланысты екенін ескеру арқылы, мюондардың сейсмикалық белсенді кеңістікпен әсерлесу мерзімі мен акустикалық сигналдың келіп тіркелуі арасында уақыттық корреляция болуы тиіс деп топшы-

лау ешбір логикалық қайшылық туғызбаса керек. Кең ауқымды қуатты атмосфералық нөсердің орталық кеңістігінде жоғары энергетикалық мюондардың, әсіресе энергиясы $(0,1-1,0)$ Тэв жоғары, жер қыртысының бірнеше километрлік тереңдікте жатқан литосферасына дейін өте алатын мюондардың болуы күмәнсыз. Мұндай жағдайда Тянь-Шаньдағы нөсер детекторларының қондырғысында орналасқан ААН триггерінің көмегімен мюондардың өту моменті жоғары дәлдікпен тіркеледі. Сонымен бірге осы қондырғымен өндірілген кез-келген шама, әсіресе, нөсердің негізгі өлшемі ε_0 туралы мағлұмат, алдағы кезеңде жүргізілетін талдау үшін өте маңызды болуы мүмкін. Соңғы талдауды іс жүзінде акустикалық оқиғаның келу уақытымен t_{ACOU} бастапқы энергиясы ε_0 жеткілікті шамадағы оған дейін өткен барлық нөсерлердің тіркелу мерзімдері t_{AAN} арасындағы кешігуді $T = t_{ACOU} - t_{AAN}$ зерттеумен алмастыруға болады. Мұндай зерттеулерді орындау кезінде өзара бір-бірімен себепті-себепсіз байланысы болуы да, болмауы да мүмкін, кездейсоқ өтетін екі түрлі ретсіз құбылыстармен әрекеттесуге тура келеді. Соған байланысты күтіп отырған пайдалы эффектін қапталдаса қатар келетін тәуелсіз оқиғалардың әсерінен тазарту мәселесі туындайды. Сол үшін өндірілген

эксперименталдық мағлұматтарды пайдалану барысында арнайы ережеге сүйенуге тура келеді.

Қабылданған барлық мағлұматтардың ішінде бастапқы энергиясы $\varepsilon_0 > 10^{15}$ эВ жоғары, өстері акустикалық датчик орналасқан скважинадан 150м дейінгі қашықтықтағы ААН сәйкес келетін оқиғалар ғана санаққа алынды. Осындай нөсерлердің интегралды қарқындылығы $\sim (20-30)$ сағ⁻¹ мөлшерінде қалыптасады және олардың әрқайсысының орталық кеңістігінде кем дегенде бірнеше жоғары энергетикалық мюондардың болатыны сөзсіз. Осы шартты басшылыққа алу арқылы литосфералық кеңістікте триггерлік эффект туғыза алмайтын, бірақ кездейсоқ сәйкестік мағлұматтарды көбейту арқылы статистикалық үлестірулерді өзгертуге өзінің үлесін қосатын болғандықтан, төменгі энергетикалық нөсерлерді ескермеудің қажеттігі байқалады. Бұл талаптың орындалуы тіркелетін акустикалық оқиғалардың амплитудасының минималды кодының $A > 700$ жоғары болуын міндеттейді. Сонымен қатар қосалқы шуларды туғызуына байланысты, станцияның территориясында желдің жылдамдығы 11 м/с болған кезеңдер де талдаудан шығарылды. Мұндай шығындардың жалпы үлесі эксперименталдық қондырғының жұмысының 5% құрайды.



4 сурет – Қуатты атмосфералық нөсердің өту мерзімімен одан кейінгі акустикалық оқиғалар арасындағы кешігудің үлестірілуі күнделікті екі түрлі акустикалық сандарға $\varepsilon_{ACOU} < 10$ (сол жақта) және $10 < \varepsilon_{ACOU} < 50$ (оң жақта) байланысты берілген

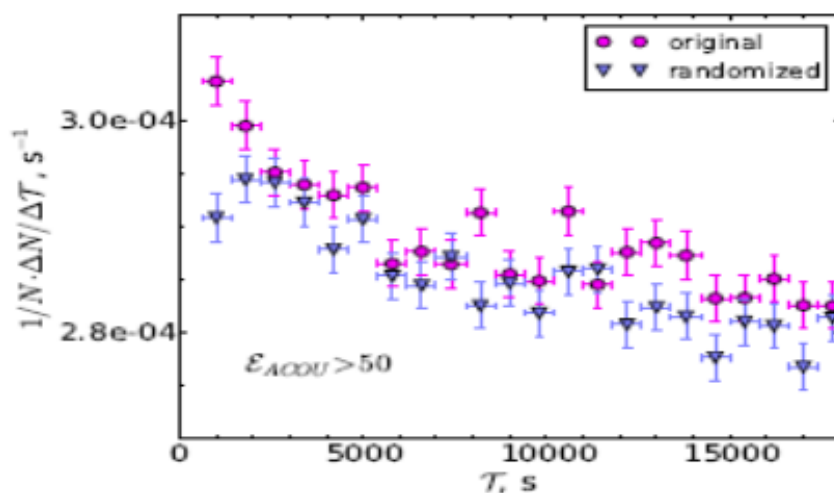
Акустикалық оқиғалар және жер асты детекторының мюондар туралы мағлұматтары

Бастапқыда айтылғандай, Тянь-Шань экспериментінде ғарыш нұрының жоғары энер-

гетикалық мюондарының литосфералық қыртысқа өткені туралы альтернативті мағлұматтар жер асты нейтрондар детекторының қатысуымен өндіріледі. Бұл жерде ғарыш нұрының нейтрондары туралы маркерлік белгі ретінде

детектордың ішкі құрылымында туындайтын «нейтрондық оқиғаның» көрінісі ретінде қолданылатын булану нейтрондарын алуға болады. Нейтрондар оқиғасының маңызды көрсеткіші ретінде детектордың санауышы тіркелген импульстық сигналдардың жалпы санын сипаттаушы еселік коэффициент M қабылданған. Акустикалық мағлұматтар мен нейтрондар арасындағы байланыс корреляциялық талдау кезінде нақты болу үшін нейтрондар оқиғасының еселік коэффициенті кем дегенде $M_{\min} = 10$ немесе одан да жоғары болуы тиіс [15]. Мұндай жағдайда жер қыртысының 5-10 км тереңдігіне өту үшін мюондардың энергиясы 100ТэВ шамасындай болуы тиіс.

Соған сәйкес келетін Тянь-Шань станциясының жер асты детекторымен тіркелетін оқиғалардың жиілігі $(10-15) \text{ сағ}^{-1}$ құрады. Жер асты нейтрондық оқиғаларды мюондардың өтуін анықтаушы маркер ретінде пайдаланудың кең ауқымды атмосфералық нөсер үшін қолдану әдісінен айырмашылығы жоқ: акустикалық оқиғаның әсерінің тіркелу мерзімі мен еселік коэффициенті $M > 10$ артық болатын нейтрондық оқиғалар арасындағы уақыт айырмашылығы $T = t_{M>10} - t_{\text{ACOU}}$ есепке алынады. Осы шаманың мәндері бойынша кешігудің үлестірілуі тұрғызылады. Есептеу процесі осылай келесі шамалар үшін жалғастырыла береді.



5 сурет – Жер асты нейтрондық детектормен тіркелетін, еселік коэффициенті $M > 10$ энергетикалық мюондардың өту мерзімі мен одан кейін туындайтын акустикалық сигналдардың арасындағы кешігудің үлестірілуі

Жер асты нейтрондық оқиғалардың алғашқы және сигналдың тіркелген уақыты мен кешігуі арасындағы үлестірулердің салыстырмалы өзгерістері 5-суретте берілген. Жер асты оқиғалары үшін $M > 10$ сирек кездесетін құбылыс болғандықтан, гистограмманың уақыт өсі бөліктерінің құны 800 секундқа сәйкес келеді. Графикті салу үшін тиісті мағлұматтарды пайдалану кезінде күнделікті қарқындылығы $\epsilon_{\text{ACOU}} > 50$ акустикалық оқиғалар ғана қарастырылды. $T < 800$ сек төменгі кешігулер кезінде эксперименталдық нәтижелер үшін арадағы айырмашылықтың қателігі көбейе түседі. Осы факторлардың барлығы жинала келе, ғарыш нұрының жоғары энергетикалық мюондары мен Жер астында туын-

дайтын қысқа мерзімдік акустикалық эмиссиялар арасында ескерусіз қалдыруға болмайтын, бірақ терең зерделеуді қажет ететін байланыстың бар екендігін білдіреді.

Қорытынды

Зерттеу нәтижелерін қорыта келе төмендегідей топшылауға болады:

- Биік таулы Тянь-Шань станциясында жер асты сейсмикалық белсенді, бүліну мүмкіндігі жоғары кеңістікте пайда болатын акустикалық эмиссияларды пайдаға асырудың алғашқы қадамы жүзеге асырылды.
- Эксперимент барысында белсенділігі әлдеқайда жоғары «акустикалық эмиссиялар» деп аталған қысқа мерзімді қуатты тербеліс-

тердің дәстүрлі, амплитудасы тұрақты және бір текті акустикалық процестердің орташа мәндерімен салыстырғанда ондаған есе айырмашылығы бар екендігі анықталды және олардың әдеттегі ұзақтылығы секундтың ондық бөлігінен де төмен екендігі белгілі болды.

- Акустикалық оқиғалардың сандық көрсеткіші күніне 0-100 оқиғаға дейін болуы ықтимал. Күнделікті оқиғалар саны 50-ден жоғары болатын құбылыстардың статистикалық қасиеттері, одан төмен жағдаймен салыстырғанда мүлдем өзгеше болуы тағы мүмкін.

- Жоғары энергиялы (≥ 100 ТэВ) ғарыш нұрлары мюондарының өту мерзімі мен одан кейінгі кешігу уақыты аралығында (100–1000с) туындайтын акустикалық оқиғалар арасында статистикалық тұрғыдан маңызы жоғары корреляция байқалған. Мұндай корреляция акустикалық оқиғалардың сандық көрсеткіші тек жоғары болған күндері ғана кездесетіні белгілі болды.

Жоғары энергиялы мюондардың жердің терең кеңістігіндегі сейсмикалық құламаға дейін өте алатындығы, оған ілесе акустикалық оқиғалардың туындауы және екі арада уақыт корреляциясының орын алуы ғарыш бөлшектерінің триггерлік әсерімен акустикалық эмиссияны ықпалдандырушы процесс ретінде теориялық болжамның эксперименталдық дәлелі бола алады. Егер осы гипотеза болашақта орындалатын зерттеу нәтижелері арқылы қосымша дәлелденетін болса, байқалған корреляцияларды жүйелі түрде талдау жер қыртысындағы ағымдық құбылыстарды, әсіресе жер сілкінісін болжаудың оперативті зерделеуші басты құралына айналары сөзсіз. Қиыншылығы мен маңыздылығы ажырамас әдіске жататын бұл процестің эксперименталдық базасы ретінде аса бір қолайлы орын – ғарыш сәулелерінің биік таулы Тянь-Шань ғылыми-зерттеу станциясының мүмкіндіктерін пайдаланудың маңызы айрықша.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. O. B. Chavroschkin, A. V. Nikolaev, L. N. Rykunov, and V. V. Tsyplakov. Methods, results and perspectives of the high frequency seismic noise and vibrosignals. In 6th Rep IASPEL Comm. Microseismol. 18 IUGG, Hamburg, Germany, 1983.
2. G. Paparo, G. P. Gregori, R. De Ritis, and A. Taloni. Acoustic emission (AE) as a diagnostic tool in geo-physics. *Ann. Geophys.*, 45(2):401–416, 2002.
3. X. Lei and S. Ma. Laboratory acoustic emission study for earthquake generation process. *Earthq. Sci.*, 27:627–646, 2014.
4. H. Jaspersen, C. Bolton, P. Johnson, et al. Unsuper-vised classification of acoustic emissions from catalogs and fault time-to-failure prediction. *arXiv:1912.06087 [physics.geo-ph]*, 2019.
5. B. Rouet-Leduc, C. Hulbert, N. Lubbers, et al. Machine learning predicts laboratory earthquakes. *Geophys. Res. Lett.*, 44:9276–9282, 2017.
6. V. A. Tsarev. Geophysical applications of neutrino beams. *Soviet Physics Uspekhi*, 28(10):940, 1985.
7. V. A. Tsarev and V. A. Chechin. Atmospheric muons and high-frequency seismic noise. LPI Preprint No. 179, 1988.
8. G. A. Gusev, V. V. Zhukov, G. I. Merzon, et al. Cosmic rays as a new instrument of seismological studies. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 38(12):374–379, 2011.
9. L. I. Vildanova, G. A. Gusev, V. V. Zhukov, et al. The first results of observations of acoustic signals generated by cosmic ray muons in a seismically stressed medium. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, 40(3):74–79, 2013.
10. A. P. Chubenko, A. L. Shepetov, V. P. Antonova, et al. New complex EAS installation of the Tien Shan mountain cosmic ray station. *Nucl. Instrum. Methods A*, 832:158–178, 2016.

11. V. A. Ryabov, A. M. Almenova, V. P. Antonova, et al. Modern status of the Tien-Shan cosmic ray station. EPJ Web of Conf., 145:12001, 2017.
12. D. S. Adamov, B. N. Afanasjev, V. V. Arabkin, et al. Phenomenological characteristics of EAS with $N_e = 2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$ obtained by the modern Tien-Shan installation “Hadron”. In Proceedings of the 20th ICRC, volume 5, pages 460–463, Moscow, USSR, 1987.
13. T. Antoni, W. D. Apel, A. F. Badea, et al. Muon density measurements with the KASCADE central detector. Astropart. Phys., 16:373–386, 2002.
14. T. Pierog and K. Werner. Muon production in extended air shower simulations. Phys. Rev. Lett., 101:171101, 10 2008.
15. A. Shepetov, A. Chubenko, O. Kryakunova, et al. Under-ground neutron events at Tien Shan. J. Phys.: Conf. Ser., 1181:012017, 2019.
16. A. L. Shepetov, T. Kh. Sadykov, K. M. Mukashev, et al. Seismic signal registration with an acoustic detector at the Tien Shan mountain station. 429(3):47–56, 2018.
17. K. M. Mukashev, T. Kh. Sadykov, V. A. Ryabov, et al. Investigation of acoustic signals correlated with the flow of cosmic ray muons in connection with seismic activity of Northern Tien Shan. Acta Geophys., 67(4):1241–1251, 2019.

УДК 533.9.01; 519.63; 519.684
МРНТИ 50.07.05; 27.35.14

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОГО ПРОРЫВА ПЛОТИНЫ МЕТОДОМ VOF

ИСАХОВ А.А.^{1,2}, ЖАНДАУЛЕТ Е.Ж.^{1,2}

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

²Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: Плотины – это одна из важных сооружений для сбора и хранения воды, выработки электроэнергии, защиты от наводнений и ирригаций. В этой статье представлены численные результаты трехмерного моделирования прорыва плотины. Предложенная численная модель была проверена путем сравнения численных результатов с экспериментальными измерениями и численными результатами других авторов. Численный метод основан на уравнениях Навье-Стокса, описывающих поток несжимаемой вязкой жидкости. Движение поверхности воды захватывается с использованием метода объемной жидкости (VOF), что приводит к строгому сохранению массы. Точность и надежность 3D-модели была испытана с использованием небольшого лабораторного эксперимента по разрушению плотины. Показано, что предложенная модель хорошо предсказывает ударное давление потока прорыва. Также было определено в какой части препятствия возникает максимальное давление после прорыва плотины. При трехмерном моделировании прорыва плотины были рассмотрены разные формы препятствия, с помощью которых можно будет снизить ударное давление. Из представленных численных результатов была определена оптимальная форма препятствия, которую можно использовать в качестве дополнительной страховочной дамбы для основной плотины.

Ключевые слова: трехмерное моделирование, прорыв плотины, уравнение Навье-Стокса, метод VOF

VOF ӘДІСІМЕН 3D ДАМБАНЫҢ БҰЗЫЛУЫН САНДЫҚ ТҮРДЕ МОДЕЛЬДЕУ

Аңдатпа: Плотиналар су жинау және сақтау, электр энергиясын өндіру, су тасқынынан қорғаудың және суарудың маңызды нысандарының бірі болып табылады. Бұл мақалада плотинаның бұзылуын үш өлшемді модельдеудің сандық нәтижелері берілген. Ұсынылған сандық модель сандық нәтижелерді эксперименттік өлшемдермен және басқа авторлардың сандық нәтижелерімен салыстыру арқылы расталды. Сандық әдіс сызылмайтын тұтқыр сұйықтықтың ағынын сипаттайтын Навье-Стокс теңдеуінде негізделген. Су бетінің қозғалысы массаны қатаң сақтауға әкелетін сұйықтық көлемдер әдісі (VOF) арқылы іске асырылады. 3D модельдің нақтылығы мен сенімділігі шағын дамбаның бұзылуына арналған зертханалық тәжірибені қолдана отырып сыналды. Көрсетілген модель ағынның соққы қысымын дәл болжайтыны айқындалған. Дамба бұзылғаннан кейін кедергінің қай бөлігінде максималды қысым болатыны анықталды. Плотинаның бұзылуын үш өлшемді модельдеуде әртүрлі кедергілер қарастырылды, олардың көмегімен соққы қысымын төмендетуге болады. Аталған сандық нәтижелерден кедергінің тиімді түрі екені нақтыланды және оны негізгі плотина үшін қосымша қауіпсіздік дамбасы ретінде пайдалана аламыз.

Түйінді сөздер: үш өлшемді модельдеу, плотина бұзылуы, Навье-Стокс теңдеуі, VOF әдісі

NUMERICAL SIMULATION OF 3D DAM BREAK BY VOF METHOD

Abstract: Dams are one of the important installations for collecting and storing water, generating electricity, and protecting against floods and irrigation. This article presents the numerical results of three-dimensional modeling of a dam break. The proposed numerical model was verified by comparing numerical results with experimental measurements and numerical results of other authors. The numerical method is based on the Navier-Stokes equations describing the flow of an incompressible viscous fluid. The movement of the surface of the water is captured using the volume of fluid method (VOF), which leads to strict conservation of mass. The accuracy and reliability of the 3D model was tested using a small laboratory experiment on the destruction of the dam. The proposed model predicts well the impact pressure of the breakthrough flow. It was also determined in which part of the obstacle the maximum pressure occurs after the dam breaks. In three-dimensional modeling of a dam break, various forms of obstacles were considered, with the help of which it will be possible to reduce the impact pressure. From the presented numerical results, the optimal form of the obstacle was determined, which can be used as an additional safety dam for the main dam.

Key words: three dimensional modeling, dam break, Navier-Stokes equation, VOF method

Введение

Несмотря на все усилия, направленные на продвижение безопасности плотин, прорыв плотин может произойти в результате дефектов фундамента, землетрясения, человеческих ошибок и т.д. Прорыв плотин может привести к потере жизни и имущества и нанести много ущерба окружающей среде. В основном, исследования потока прорыва плотины могут быть классифицированы как теоретический анализ, экспериментальное измерение и численное моделирование. С увеличением вычислительной мощности, численные исследования потока прорывов плотин стали экономически эффективными.

В последние десятилетия большое внимание уделялось разработке численных методов расчета потоков свободной поверхности, которые задействованы в различных областях. Потоки свободной поверхности относятся к проблемам двухфазного или многофазного течения жидкости, которые связаны с двумя или более несмешивающимися жидкостями. Классические прорывы плотины хорошо изучены в последние годы [1-4]. В исследованиях изучалось развитие численных методов [5-10] с учётом влияния отношений плотности жидкостей [9,10], с учётом влияния на структуры [11-14], при наличии препятствий [14], с учётом эффекта наклона слоя [15] и с учётом физики двухфазного потока [16].

Вычислительные методы, разработанные для моделирования потоков прорыва плотины можно разделить на три класса: бессеточные, подвижные сетки и методы фиксированной сетки. Методы бессеточного типа не требуют построения сетки, тем самым облегчая её трудоемкое и сложное генерирование. Однако из-за трудности решения оператора Лапласа, бессеточный метод обычно применяется для потока с малым числом Рейнольдса. В методах подвижной сетки для дискретизации определяющих уравнений в криволинейных координатах, соответствующих физическим границам, включают в себя сетку пересылки на каждом временном шаге. Хорошо известно, что для генерации подвижной сетки требуется значительная вычислительная мощность и время. В методах фиксированной вычислительной сетки [17-19] необходимо учитывать обработку интерфейсов текучей среды и твердых границ при прогнозировании потока интерфейса. Твердые границы и интерфейсы текучей среды могут иметь неограниченные движения по основным фиксированным линиям сетки. Эти методы упрощают требования к построению сетки и применяются к фиксированным криволинейным и неструктурированным сеткам. В этом исследовании метод объема жидкости (VOF), который принадлежит методу фиксированной сетки, вы-

бирается для моделирования потока несжимаемой жидкости.

Вычислительный метод объема жидкости (VOF) впервые был представлен Хёртом и Николсом [20], и данный метод представляет собой один из самых популярных для изучения многофазных задач. Это метод захвата интерфейса, в котором местоположение интерфейса захватывается путем отслеживания объемной доли каждой вычислительной ячейки в сетке по отношению к одной из фаз текучей среды: ячейки, которые имеют объемную долю от нуля до единицы. На основе этих объемных данных восстанавливается свободная поверхность. Однако для этого метода требуется очень мелкая вычислительная сетка для успешного восстановления поверхности жидкости.

В настоящей работе проведены численные вычисления, имитирующие потоки прорыва плотины. Также в работе была оценена точность метода VOF сравнением результатов с экспериментальными данными. Моделью исследуются особенности потока на начальных этапах разрушения плотины и влияние удара потока на стену. Точность настоящей модели для моделирования потоков прорыва оценивается путем сравнения вычисленных результатов с экспериментальными данными. Определяющее уравнение, численные методы и результаты разработанной модели представлены в следующих разделах. Полученные результаты были промоделированы на программном продукте ANSYS Fluent.

Математическая модель

Определяющими уравнениями для моделирования являются трехмерные уравнения Навье-Стокса (RANS), осреднённые по Рейнольдсу, уравнения неразрывности для несжимаемых потоков и уравнения для фаз.

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (\nabla u)u = \frac{1}{\rho} f - \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{1}{\rho} \nabla(\mu \nabla u) \quad (1)$$

$$\nabla u = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + u \nabla \chi = 0 \quad (3)$$

где u – вектор скоростей потока, t – время, p – давление, ρ – плотность, f – внешняя сила ($f = \rho g$, g – гравитация), μ – динамическая вязкость и χ – фазовая характеристика.

В методе объёма жидкости нужно определить границы между фазами (воздух-вода). Основная идея метода, каждая вычислительная ячейка находится в некоторой скалярной величине, представляющая долю данной ячейки фазой воды. В пустой ячейке эта величина равна 0, а заполненная равна 1. Ячейки, где значения находятся между 0 и 1, содержат межфазную границу. Свободная поверхность воды определяется уравнением (4) и (5).

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial(\alpha u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (4)$$

$$\rho = \alpha \rho_1 + (1 - \alpha) \rho_2, \quad \mu = \alpha \mu_1 + (1 - \alpha) \mu_2 \quad (5)$$

где α – объемная доля воды в определенной ячейке, а $1 - \alpha$ – объемная доля воздуха соответственно.

Для численной реализации уравнений (1)-(5) используется модель $k-\omega$. В вычислительной гидродинамике модель турбулентности $k-\omega$ является общей моделью турбулентности двух уравнений, которая используется как замыкание для усредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса (уравнения RANS). Модель пытается предсказать турбулентность двумя дифференциальными уравнениями с частными производными для двух переменных k и ω , причем первая переменная представляет собой кинетическую энергию (k) турбулентности, а вторая (ω) – удельная скорость диссипации.

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - \beta^* \rho k \omega + P_{kb} \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho\omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\omega u_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\omega} \right) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + \alpha \frac{\omega}{k} P_k - \beta \rho k \omega^2 + P_{\omega b} \quad (7)$$

где $P_{\omega b} = \frac{\omega}{k} ((\alpha + 1) C_3 \max(P_{kb}, 0) - P_{kb})$

Константы модели определяются следующим образом: $\sigma_k = 2$, $\sigma_\omega = 2$, $\beta = 0.075$, $\beta^* = 0.09$, $\alpha = 5/9$.

Верификация математической модели

Для верификации предложенной модели был использован эксперимент прорыва плотины, который был проведен в Исследовательском институте морских исследований Нидерландов (MARIN) [13]. Этот эксперимент можно рассматривать как простую модель потока воды. Большой резервуар с размером 3.22x1.0x1.0 м используется с открытой крышей. Правая часть резервуара сначала закрывается дверью, когда дверь мгновенно поднимает за дверью в бак поступает вода с высотой 0.55 м. Геометрия эксперимента изображена на рисунке 1.

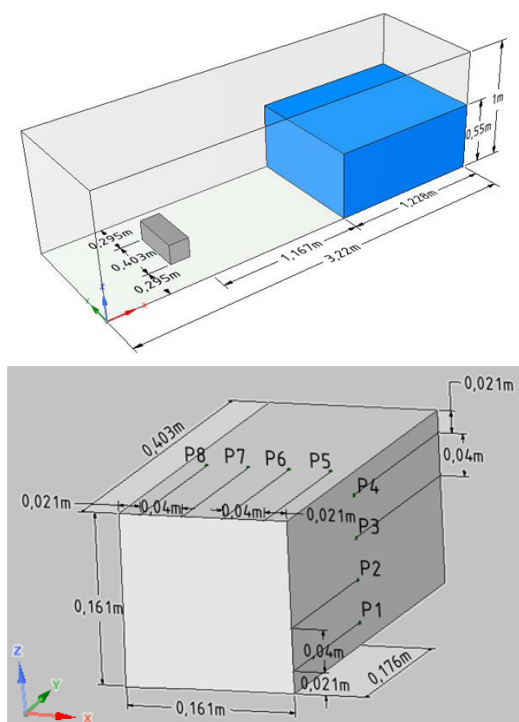


Рис. 1 – Геометрия эксперимента Исследовательского института морских исследований Нидерландов (MARIN) [13]

Также на рисунке 1 видно, что в бак была помещена коробка, представляющая масштабную модель контейнера. Контейнер был покрыт восемью датчиками давления, четыре на передней панели и четыре на верхней части. На рисунке 2 представлены сравнения численных результатов с экспериментальными данными.

Момент, когда волна попадает в ящик, отлично захватывается моделированием, как видно из рисунка 2. Здесь показано распределение давления передней части коробки в точках P1 и P3, а также в верхней части коробки в точках P5 и P7 (рисунок 1). Величина ударного давления одинакова как для результатов моделирования и экспериментальных данных в точке P1 (самая низкая на коробке). В тот момент, когда обратная волна снова попадает в ящик (примерно 4.7 с), снова хорошо отображается на графиках. В нижних графиках рисунка 2, где показаны диаграммы распределения давления по времени в верхней части коробки возникает явная разница между результатами симуляции и эксперимента. Эти аномальные распределения давления появляются несколькими всплесками, которые видны во всех графиках в один и тот же момент (например, на 1.3 с). Эти всплески происходят, потому что маленькие капельки воды после всплеска попадают в пустые клетки, которые полностью окружены клетками с жидкостью, и эти пустые клетки изменяются на клетки с жидкостью за один промежуток времени. Это прерывистое изменение приводит к появлению аномального пика давления во всем поле давления. На рисунке 3 показаны два снимка ранних этапов симуляции вместе с изображениями из эксперимента [13] (в те же моменты времени) для различных временных слоев.

Между моментальными снимками симуляции и эксперимента существует очень хорошее совпадение, когда вода впервые попа-

дает в коробку на 0.4 с. Форма свободной поверхности, изгибающаяся немного вперед, а во втором изображении отображаются экспериментальные данные и результаты моделирования на 0.56 с. Результаты моделирования

находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Глобальное поведение жидкости одинаково, и ударный пик давления хорошо согласуется, особенно в нижней части коробки.

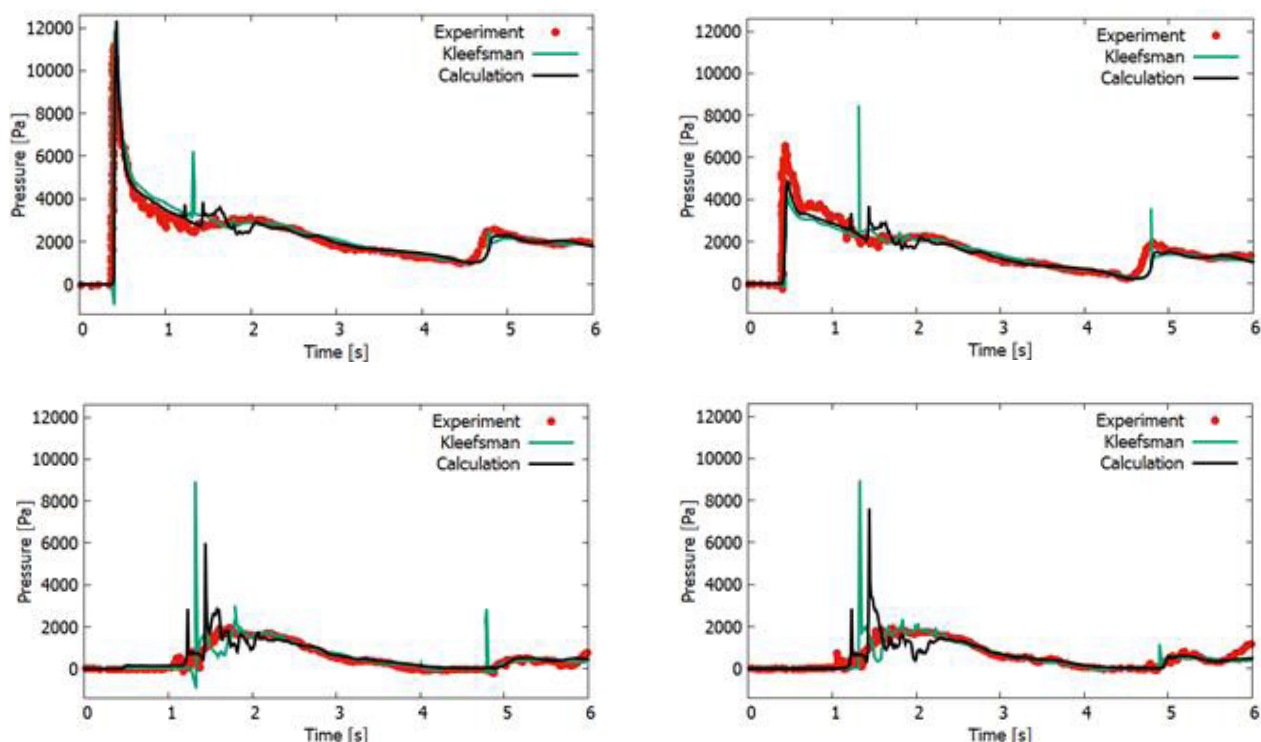


Рис. 2 – Истории давления по времени на P1 (левый верхний), P3 (правый верхний), P5 (левый нижний) и P7 (правый нижний)

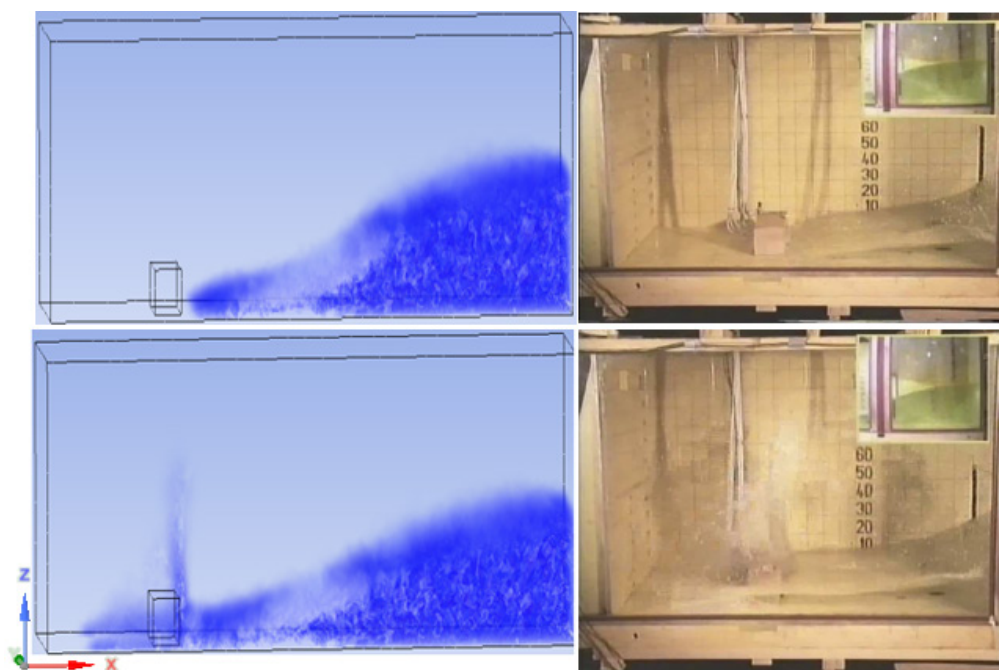


Рис. 3 – Снимки моделирования прорыва плотины с коробкой и снимки эксперимента в момент времени 0.4 и 0.56 с

Численные результаты 3D-моделирования

Максимальное давление на поверхности препятствия эксперимента возникает на самой нижней точке препятствия, распределения давления на этой точке показана на рисунке 4. Из рисунка 4 видно, что максимальное давление 13000 Па возникает при первом ударе потока о препятствия. Для снижения максимального давления при ударе в работе [21] были предложены оптимальные формы. Эти оптимальные формы препятствия с наклоном 30° и арочное препятствие с центральным углом дуги 45° были рассмотрены для 3D-модели как в эксперименте [13]. Эти формы препятствия выглядят как на рисунке 5, также на рисунке 5 показаны точки поверхности, на которых были измерены давления.

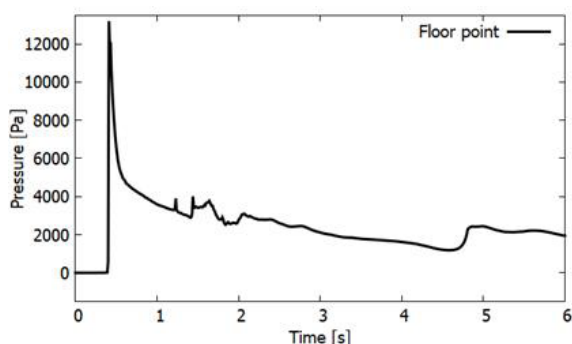


Рис. 4 – График распределения давления на самой нижней точке препятствия эксперимента

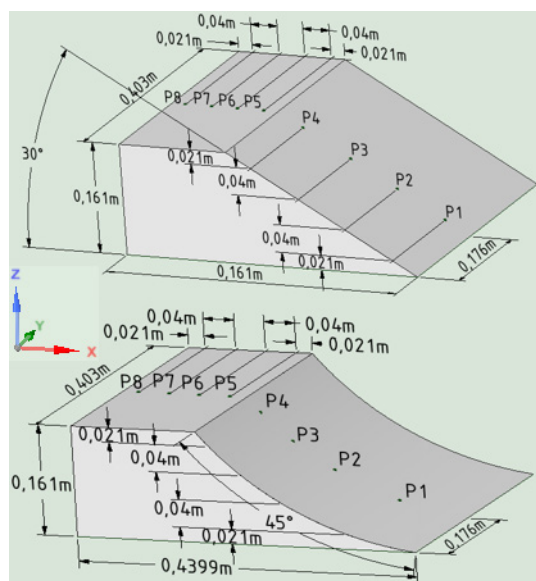


Рис. 5 – Оптимальные 3D-формы препятствия

Графики давления для формы с простым наклоном 30° показаны на рисунке 6 для точек поверхности этого препятствия.

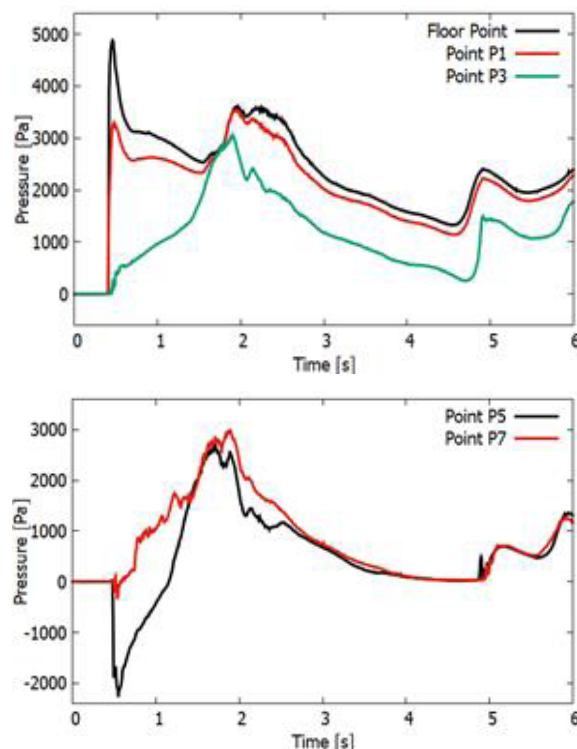


Рис. 6 – Давления на точках поверхности препятствия для простой наклонной формы рисунка 5

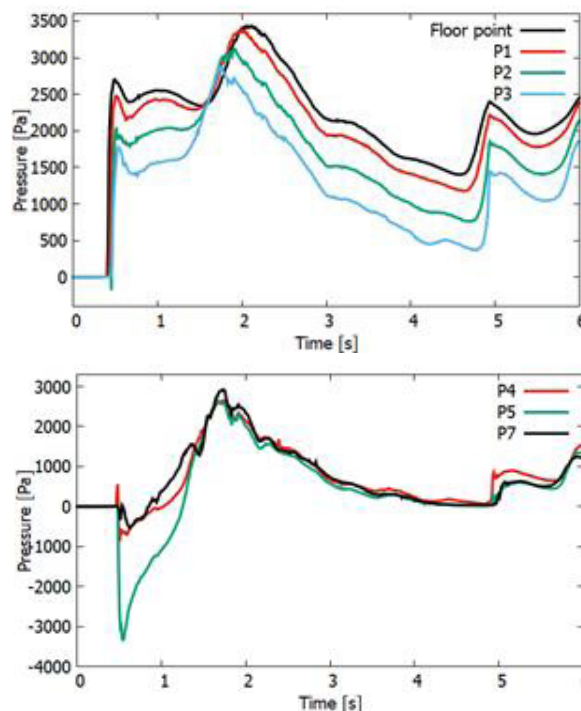


Рис. 7 – Давления на точках поверхности препятствия для арочной формы рисунка 5

Максимальное давление на нижней точке препятствия с наклоном в 30° равно 4900 Па (рисунок 6), это в 2.6 раза меньше максимального давления прямоугольной формы. На рисунке 7 представлены профили давления на точках поверхности арочной формы с центральным углом дуги 45° .

По данным из рисунка 7 максимальное давление для арочной формы (рисунок 5) равно 3500 Па, это в 3,7 раза меньше, чем максимальное давление прямоугольной формы. Поведения потоков при оптимальных формах препятствия описаны на рисунке 8.

На рисунке 8 представлены скриншоты 3D-моделирования прорыва плотины на 0.4 с с формами препятствия из рисунка 5. Из рисунка 8 видно, что вода впервые попадает в коробку, имеющую изгиб, а также скриншот моделирования на 0.56 с., когда вода уже ударила о препятствия.

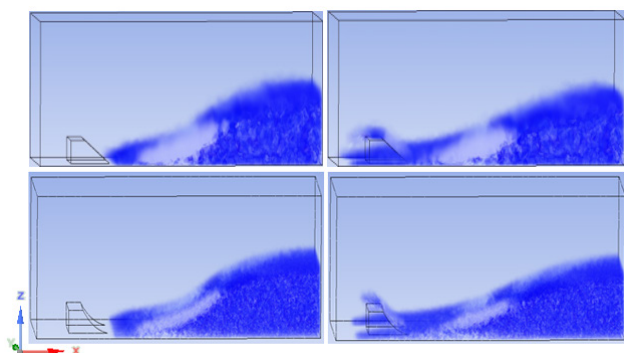


Рис. 8 – Снимки моделирования прорыва плотины с оптимальными формами препятствия из рисунка 5 в момент времени 0.4 и 0.56 с

Заключение

В настоящей работе представлены результаты моделирования прорыва плотины с использованием уравнения Навье-Стокса с перемещением свободной поверхности на основе метода VOF. Связь скорости и давления достигается с использованием численного алгоритма PISO. Метод показал, что он сходится во времени и пространстве, выполняя

регулярные симуляции волн с увеличением разрешения. Была оценена точность метода, сравнивая результаты с экспериментальными данными. Давление воды на препятствие численно рассчитывается для трёхмерного эксперимента. Хотя есть определенная разница, ударное давление может быть предсказано с приемлемой точностью. Выбирая хорошие числовые граничные условия для скоростей на свободной поверхности, метод может точно моделировать крутые волны очень надежно. Численные прогнозы показали хорошее согласие с экспериментом, в частности, было хорошо воспроизведено глобальное поведение жидкости и тенденции давления. Результаты моделирования дают большую уверенность в эффективности метода. Основным преимуществом двухфазной модели является то, что граничные условия для скоростей на свободной поверхности, которые оказывают большое влияние на надежность и точность метода, не нужны. В целом, численные результаты удовлетворительно сравниваются с данными эксперимента.

В ходе моделирования потока прорыва плотины была проведена оценка нескольких турбулентных моделей, такие как Realizable, SST, модели DES и особенно модель LES, которая очень хорошо описывает поведение потока.

Также были рассмотрены оптимальные формы препятствия для снижения давления. Препятствие с наклонами 30° , которое позволило снизить максимальное давление в 2.6 раза. Арочное препятствие с центровым углом дуги 45° снизило максимальное давления в 3.7 раза. Исходя из этих результатов установлено, что метод VOF может эффективно и разумно моделировать трехмерный коллапс воды с препятствием. На следующем шаге будут расширены численные моделирования на другие проблемы со свободной поверхностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brufau P, Vázquez-Cendón ME, García-Navarro P. (2002), "A numerical model for the flooding and drying of irregular domains", *Int J Numer Methods Fluids*, Vol. 39 No. 3, pp. 247–75.
2. Jha A.K., Akiyama J., Ura M. (1995), "First- and second-order flux difference splitting schemes for dam-break problem", *J Hydraul Eng*, Vol. 121 No. 12, pp. 877–84.
3. Zhou J.G., Causon D.M., Mingham C.G., Ingram D.M. (2004), "Numerical prediction of dam-break flows in general geometries with complex bed topography", *J Hydraul Eng*, Vol. 130 No. 4, pp. 332–40.
4. Scardovelli R., Zaleski S. (1999), "Direct numerical simulation of free-surface and interfacial flow", *Ann. Rev. Fluid Mech.*, Vol. 31, pp. 567–603.
5. Shigematsu T., Liu P.L., Oda K. (2004), "Numerical modeling of the initial stages of dam-break waves", *J Hydraul Res*, Vol. 42 No. 2, pp. 183–95.
6. Harlow F.H., Welch J.E. (1965) "Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface", *Phys Fluids*, Vol. 8 No. 12, pp. 2182–9.
7. Koshizuka S., Oka Y. (1996) "Moving-particle semi-implicit method for fragmentation of incompressible fluid", *Nucl Sci Eng*, Vol. 123 No. 3, pp. 421–34.
8. Shao S., Lo E.Y. (2003), "Incompressible SPH method for simulating Newtonian and non-Newtonian flows with a free surface", *Adv Water Resour*, Vol. 26 No. 7, pp. 787–800.
9. Colagrossi A., Landrini M. (2003), "Numerical simulation of interfacial flows by smoothed particle hydrodynamics", *J Comput Phys*, Vol. 191 No. 2, pp. 448–75.
10. Monaghan J.J., Rafiee A. (2013), "A simple SPH algorithm for multi-fluid flow with high density ratio", *Int J Numer Methods Fluid*, Vol. 71 No. 5, pp. 537–61.
11. Abdolmaleki K., Thiagarajan K.P., Morris-Thomas M.T. (2004), "Simulation of the dam break problem and impact flows using a Navier-Stokes solver", 15th Australasian fluid mechanics conference the University of Sydney.
12. Lobovský L., Botia-Vera E., Castellana F., Mas-Soler J., Souto-Iglesias A. (2014), "Experimental investigation of dynamic pressure loads during dam break" *J Fluid Struct*, Vol. 48, pp. 407–34.
13. Kleefsman K.M.T., Fekken G., Veldman A.E.P., Iwanowski B., Buchner B. (2005) "A volume-of-fluid based simulation method for wave impact problems", *J Comput Phy*, Vol. 206 No. 1, pp. 363–93.
14. Ozmen-Cagatay H., Kocaman S. (2011), "Dam-break flow in the presence of obstacle: experiment and CFD simulation", *Eng Appl Comp Fluid*, Vol. 5 No 4, pp. 541–52.
15. Nsom B., Debiante K., Piau J.M. (2000), "Bed slope effect on the dam break problem", *J Hydraul Res*, Vol. 38 No. 6, pp. 459–64.
16. Park I.R., Kim K.S., Kim J., Van S.H. (2012), "Numerical investigation of the effects of turbulence intensity on dam-break flows", *Ocean Eng*, Vol. 42, pp. 176–87.
17. Yang J., Stern F., Sharp J. (2009), "Interface immersed-boundary/level-set method for wave-body interactions", *Comput. Phys*, Vol. 228 No. 17, pp. 6590–6616.
18. Zhang Y., Zou Q., Greaves D., Reeve D., Hunt-Raby A., Graham D., James P., Lv X. (2010), "A level set immersed boundary method for water entry and exit", *Commun. Comput. Phys.*, Vol. 8 No. 2, pp. 265–288.
19. Zhang C., Lin N., Tang Y., Zhao C. (2014), "A sharp interface immersed boundary/VOF model coupled with wave generating and absorbing options for wave-structure interaction", *Comput. Fluids*, Vol. 89, pp. 214–231.
20. Hirt C.W., Nichols B.D. (1981), "Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries", *J Comput Phys*, Vol. 39, pp. 201–25.

УДК 541.64:547.458
МРНТИ 31.25.19

ДИЗАЙН ПРОТИВООПУХОЛЕВОГО ПРЕПАРАТА МЕТОТРЕКСАТ С ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ДЕЙСТВИЕМ

МУСАБЕКОВ К.Б., ЕЛЕМЕСОВА К.Ж., МУСАБЕКОВ Н.К.,
РАХЫМБАЕВА П.М., ТАЖИБАЕВА С.М.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

Аннотация: В работе изучено влияние хитозана (ХТН) и желатина (GEL) на pH-чувствительность кальцийальгинатных микрочастиц (МЧ Ca-Alg).

Показана возможность регулирования скорости набухания МЧ Ca-Alg и высвобождения из них противоопухолевого препарата метотрексата (MTX) путём введения ХТН и GEL в состав МЧ, а также изменением pH-среды. Установленные закономерности позволяют прогнозировать выход препаратов и создавать полимерные материалы с необходимой скоростью поступления противоопухолевого препарата в организм.

Ключевые слова: иммобилизация, альгинат кальция, противоопухолевый препарат, метотрексат, альгинат натрия, микрочастицы

DESIGN OF ANITUMOR DRUG METHOTREXATE WITH PLOLONGED ACTION

Abstract: In the work the influence of chitosan (CHT) and gelatinous (GEL) on the pH-sensitivity of calcium alginate microparticles (Ca-Alg MP) is investigated.

The possibility of regulation of swelling and methotrexate realizing rates of Ca-Alg MP's by introducing of CHT and GEL in this microparticles also by changing of pH is shown. The established laws allow to predict a yield of drugs and create new polymeric stuffs with necessary speed of receipt antitumor materials in an organism.

Key words: immobilization, calcium alginate, antitumor drug, methotrexate, sodium alginate, microparticles

ПРОЛОНГАЦИЯЛЫҚ ӘСЕРІ БАР ІСІККЕ ҚАРСЫ МЕТОТРЕКСАТ ПРЕПАРАТЫНЫҢ ДИЗАЙНЫ

Аңдатпа: Бұл жұмыста құрамында хитозан (CHT) және желатин (GEL) бар кальций альгинаты (Ca-Alg) микробөлшектерінің pH – сезімталдығын зерттеу нәтижелері талқыланды. Ca-Alg микробөлшектерінің құрамына ХТН және GEL енгізу барысында оның ісіну жылдамдығын реттеу мүмкіндіктерін және ортаның pH-ын өзгерту арқылы ісікке қарсы метотрексат (MTX) препаратының босап шығу мүмкіндігі көрсетілген. Бұл заңдылықтар MTX препаратының ағзаға түсу жылдамдығы мен жаңа полимер материалдарын жасауға және одан дәрілік заттың босап шығуын алдын ала болжауға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: иммобилизация, кальций альгинаты, ісікке қарсы дәрілік зат, метотрексат, натрий альгинаты, микробөлшектер

Введение

В последние годы особое внимание уделяется созданию полимерных препаратов с пролонгированным лечебным действием [1]. Это связано с необходимостью устранения существенного недостатка большинства используемых лекарственных средств – кратковременный период фармакологического действия. Обычно улучшение лечебного действия лекарственного препарата (ЛП) достигается за счет увеличения частоты приема [2]. Однако при этом усиливаются нежелательные побочные эффекты.

В последнее время было разработано множество новых методов лечения опухолевых заболеваний. Тем не менее Метотрексат (МТХ) остается “якорным препаратом” для большинства пациентов с конца 1980-х годов [3]. Среди других цитостатиков (МТХ) используется очень часто по своим некоторым положительным характеристикам. Препарат МТХ (4-Амино-N10-метилптероилглутаминовая кислота или дезокси-4 амино – N10 – метилфолиеиновая кислота) цитостатическое лекарственное средство, относящееся к группе метаболитов, антагонистов фолиевой кислоты.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является использование т.н. макромолекулярных терапевтических средств (МТХ), представляющих собой композицию ЛП с водорастворимыми и водонабухающими полимерами [4]. Преимущества МТХ перед традиционными способами применения ЛП состоят в обеспечении пролонгированной, т.е. длительной подачи лекарства по заданной программе, существенном уменьшении дозы вводимых в организм ЛП и соответственно, в ослаблении побочных действий последних [5-8].

Разработка МТХ зависит от его назначения – для создания инъекционных форм МТХ необходимо использовать водорастворимые полимеры (ВРП); при разработке трансдермальных форм, а также МТХ для приема *in vitro* и *in vivo* желателен использование нерастворимых, водонабухающих форм природных и синтетических полимеров [4].

Разработка пероральных форм МТХ требует учета влияния рН-среды желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), который варьирует от кислого в желудке до слабощелочного в кишечнике [9].

В качестве полимерной основы при создании пероральных форм МТХ довольно часто используются нетоксичные, биосовместимые и биоразлагаемые, а также сравнительно дешевые полисахариды, в частности, хитозан (ХТН) и альгинат натрия (Na-ALG). Они способны образовывать водонабухающие гидрогели при формировании интерполимерного комплекса или в присутствии противоположно заряженных минеральных ионов [10].

Иммобилизованные в такие гидрогели ЛП, медленно высвобождаясь, создают длительно действующий лекарственный фон.

Ранее было показано, что кинетика высвобождения в физиологическом растворе противотуберкулезного препарата циклофосфида (ЦФА), иммобилизованного в микрочастицах (МЧ) альгината кальция (Ca-ALG), определяется структурой микрочастицы, концентрацией ЦФА, а также толщиной хитозанового покрытия на этих микрочастицах [11].

Настоящая работа посвящена иммобилизации противоопухолевого препарата метотрексата (МТХ) в микрочастицах бионаноконструкта ХТН/Ca-ALG.

Экспериментальная часть

В работе использовали натриевую соль альгиновой кислоты (Na-ALG), содержащую маннуриновую и гулуриновую кислоты в соотношении 1,85, со среднечисленной молекулярной массой $1,08 \cdot 10^5$ (“Sigma”, США). Соотношение маннуринованных и гулуриновых звеньев в Na-ALG определяли на основании прикладываемых к ним фирмой ИК – с Фурье преобразованием спектров по известной методике [12].

Хлорид кальция (CaCl_2), гранулированный по ГОСТ 4460 – 77, соляная кислота (HCl) и гидроксид натрия (NaOH) квалификации “х.ч.” получены от “Реахим”, Россия. Триполифосфат натрия (Na - ТПФ) и другие

реагенты имели квалификацию «ч.д.а.», использовали без дополнительной очистки.

2.2. Двойная иммобилизация МТХ в микрочастицах ХТН/Са – ALG.

Хитозан (0,5 г) растворяют в 39,5 мл 2,5% (W/v) уксусной кислоты. Затем в раствор при интенсивном перемешивании добавляют МТХ (0,5 г) до получения однородной суспензии. 10 мл полученного раствора капельно через шприц с иглой с внутренним диаметром 0,45 мм вводили в 4% (W/v) раствор Na–ТПФ (100 мл) при комнатной температуре. Образовавшиеся сферы хитозана размером 0,98 мм оставили в растворе Na–ТПФ для затвердевания в течение 15 мин, затем промыли дистиллированной водой. Далее микрочастицы измельчали три раза по 1 минуте в кофемолке со скоростью 22000 об/мин (модель JYL -350, 350W, Jiu – Yang Corp., Китай), отцентрифугировали и трижды промывали дистиллированной водой. На следующем этапе порошкообразные МЧ ХТН с иммобилизованным МТХ повторно иммобилизовали в микрочастицах Са–ALG. Для этого альгинат натрия (0,8 г) и желатин (0,2 г) растворяли в дистиллированной воде (49 мл). Затем в раствор добавляли порошок МЧ ХТН с иммобилизованными МТХ и перемешивали в течение 30 минут до образования однородной суспензии. Затем 10 мл этой суспензии капельно через шприц вводили в 6%-ный раствор CaCl_2 (100 мл) при комнатной температуре. Сформировавшиеся шарообразные МЧ МТХ/ХТН/Са–ALG/Gel (МЧ-2) с диаметром 1,80 мм выдерживали 15 мин в растворе, отфильтровали и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов.

Результаты и их обсуждение

Для выбора оптимальных условий с точки зрения pH-чувствительности получения лекарственной формы МТХ исследовали влияние pH среды физиологического раствора на набухаемость МЧ-2 и высвобождение из них иммобилизованного МТХ. Изучение набухаемости МЧ показало, что в кислой среде (pH=1,2) они обладают незначительной набухаемостью $K_{\text{наб}}$ для МЧ-1 (МТХ/Са–ALG/

Gel) при продолжительности процесса 24 часа составляет всего лишь 1,22, а для МЧ-2 – 1,77. При повышении pH среды до 7,4 значения $K_{\text{наб}}$ для МЧ-1 и МЧ-2 за тот же самый период составляют 7,15 и 4,42, соответственно, демонстрируя существенную pH-чувствительность рассматриваемых микрочастиц. Обращает на себя внимание большая чувствительность к уменьшению pH среды МЧ-1 по сравнению МЧ-2. Этот эффект может быть связан с содержащимся в МЧ-2 гидрофильным ХТН.

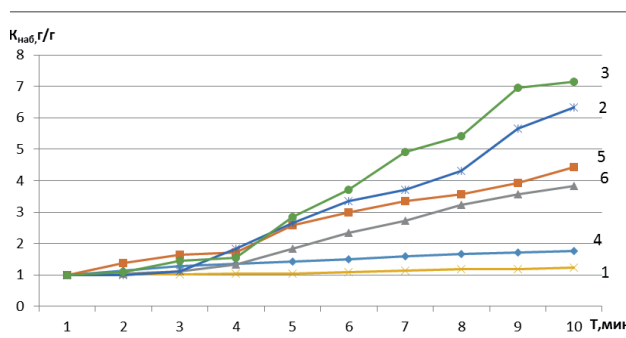


Рис. 1 – Кинетика набухания микрочастиц МТХ/ХТН/Са-ALG/GEL(1-3) и МТХ/Са-ALG/GEL(4-6) при pH:1.2(1,4),5.0(2,5) и 7.4(3,6). T=293K

В работе [10] было показано, что улучшение набухаемости микрочастиц Са-ALG/GEL способствует ускорению высвобождения иммобилизованного в этих микрочастицах Рихлокаина в физиологический раствор.

Результаты исследования кинетики высвобождения МТХ из микрочастиц М-1 и М-2 также свидетельствуют об ускорении этого процесса с ростом $K_{\text{наб}}$ микрочастиц. О кинетике высвобождения ЛП из микрочастиц судили по кинетике изменению оптической плотности физиологического раствора, находящегося в контакте с иммобилизованным в этих частицах МТХ.

Как видно из рисунка 2, с ростом pH среды в пределах от 1,2 до 7,4 значения А для МЧ-1 увеличивается в 2,5-5,3 раза соответственно. Аналогичное явление наблюдается при высвобождении МТХ из МЧ-2 в физиологический раствор.

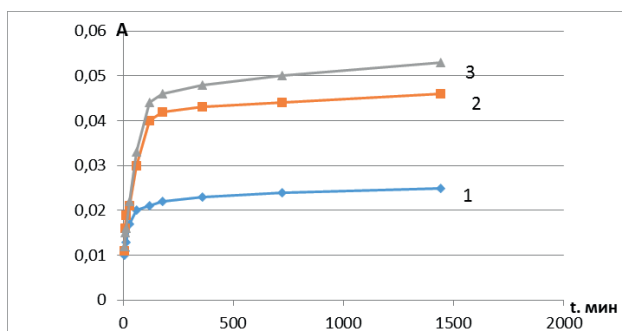


Рис. 2 – Кинетика высвобождения метотрексата из микрочастиц Ca – ALG/GEL в 0,9%-ный раствор NaCl при pH = 1.2(1), 5.0(2) и 7.4(3). Содержание метотрексата в микрочастицах 100 мг/г. T=293K

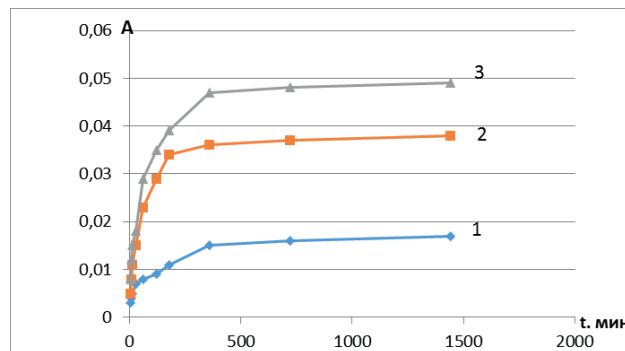


Рис. 3 – Кинетика высвобождения метотрексата из микрочастиц CHI/ALG/GEL в 0,9%-ный раствор NaCl при pH = 1.2(1), 5.0(2) и 7.4(3). Содержание метотрексата в микрочастицах 100 мг/г. T=293K

Удельные изменения значения А при pH=1,2 и 7,4 составляют 5,7 и 6,2 соответственно. Для получения дополнительной информации о свойствах МЧ-1 и МЧ-2 представляется целесообразным сравнение предельных значений А для МЧ. (рис. 3) Такое сравнение показывает, что при pH=1,2 МЧ-1 в 1,47 раза (0,025/0,017=1,47), а при pH=7,4 всего лишь в 1,08 раза (0,053/0,049=1,08) дольше чем МЧ-2 высвобождает МТХ.

Таким образом результаты исследования показывают перспективность иммобилизации

противоопухолевого препарата Метотрексата в модифицированных с помощью хитозана и желатина микрочастицах альгината кальция для создания полимерной формы этого препарата с пролонгированным высвобождением. Обнаружено, что ХТН усиливает pH-чувствительность МЧ на основе Ca-ALG, проявляющаяся в улучшении набухаемости микрочастиц и ускорении высвобождения из них МТХ при увеличении pH физиологического раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н.А., Васильева А.И. Физиологически-активные полимеры. – М.: Химия, 1986. – 296 с.
2. Батырбеков Е.О., Н.К. Мусабеков, Б.А. Жубанов, К.Б. Мусабеков. Дизайн гипотензивного и местно-анестезирующего препаратов с пролонгированным действием//Вестник КазНУ, серия химическая, №3(35), 2004. – С. 233-239.
3. ME Weinblatt, JS Coblyn, DA Fox, et al.Efficacy of low-dose methotrexate in rheumatoid arthritis N Engl J Med, 312 (1985), pp. 818-822
4. Жубанов Б.А., Батырбеков Е.О., Исаков Р.М. Полимерные материалы с лечебным действием. – Алматы: Комплекс, 2000. – 220 с.
5. Васильева А.Е., Фельдштейн М.М. Полимерные материалы. Макромолекулярные терапевтические средства. – М.: ВНИИЦ, 1983. – 77 с.
6. Триханова Г.А., Григорьянц И.К. Полимерные материалы и устройства для контролируемого дозирования лекарственных препаратов //Пластич. массы, 1998. – №3. – С.35-49.
7. Молигевич И.М., Мейя Н.В. Полимерные системы для регулируемого выделения лекарственных веществ// Хим.-фарм. журнал, 1989. – №3. – С.361-372.
8. Hsien D.S. Controlled Release Systems: Fabrication Technology-CRC Press, Boca Raton: Florida, 1988. 196 p.

9. M. George, T.E. Abraham, J. Controlled Release//4 (2006), 1.
10. Р.М. Искаков, Е.О. Батырбеков, И.Э. Сулейменов, Е.А. Бектуров, Б. А. Жубанов. Полимерные биоматериалы. – Алматы: ТОО “Print-SS”, 2006. – С.273.
11. Д. Григорьев, К.Б. Мусабеков, Н.К. Мусабеков, Ж.Ж. Кусаинов. Иммобилизация противоопухолевого препарата циклофамида в альгинате кальция. //Высокомолекулярные изделия. Серия А, 2017. – Т. 59. – С. 341-349.
12. P.L. Kashyapa, X. Xiang, P. Heiden. Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture//International Journal of Biological Macromolecules, 2014, V-77, p 36-51.

УДК 681.3.048

МРНТИ 50.09.53; 49.38.49

ӘЛЕУМЕТТІК ЖЕЛІЛЕРДІҢ БАҒДАРЛАМАЛЫҚ ҚАМТАМАСЫЗ ЕТІЛУІН ТАЛДАУ

НҮРҒҰЛЖАНОВА А.Н., СЕЙТБЕКОВА А.М., АХМЕДОВА А.

М. Тынышбаев атындағы Қазақ көлік және коммуникациялар академиясы

Аңдатпа: Соңғы жылдары әлеуметтік желілерді талдау мәселесі әлеуметтанулық зерттеулердің формальды теориясы саласынан әлеуметтік құрылымдарды зерттеудің қазіргі заманғы стратегиясына ауысады.

Ұсынылып отырған жұмыста әлеуметтік желілердің эволюциясы мен талдауының мәселелеріне арналған теориялық және қолданбалы зерттеулерге шолу жасалды. Кейбір танымал әлеуметтік желілердің қысқаша сипаттамасы келтірілген, оларды талдау үшін жеке веб-сервистер мен бағдарламалық қосымшалар көрсетілген. Әлеуметтік желілерді пайдалану арқылы енгізілген бағдарламалық өнім үшін пайдаланушылар тобын іздеу міндеті қарастырылады. Оны шешу үшін әлеуметтік желілерді зерттеудің негізгі әдістері мен тәсілдері талданады. Кластерлеу әдісінің нәтижелері бойынша алынған жиындарды тексеруді көздейді. Нәтижеге келе, бағдарламалық өнімді пайдаланушылар өте көп. Таңдалынған әдіс әлеуметтік желі контентін талдау негізінде бағдарламалық өнімді пайдаланушыларды анықтау мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Түйінді сөздер: әлеуметтік желілерді талдау, әлеуметтік бірлік, бағдарламалық өнім, пайдаланушыларды іздеу, әлеуметтік желі, желі бағандары

АНАЛИЗ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СОЦИАЛЬНЫХ СЕТЕЙ

Аннотация: В последние годы проблематика анализа социальных сетей переходит из сферы формальной теории социологических исследований в современную стратегию исследования социальных структур.

В работе представлен обзор теоретических и прикладных исследований, посвященных проблемам эволюции и анализа социальных сетей. Приведено краткое описание некоторых популярных социальных сетей, перечислены отдельные веб-сервисы и программные приложения для их анализа. Рассматривается задача поиска групп пользователей для внедряемого программного продукта с использованием социальных сетей. Для ее решения анализируются основные методы и подходы к исследованию социальных сетей. Метод предусматривает проверку множества, полученного по результатам кластеризации. Результирующее множество отображается на множестве пользователей программного продукта. Разработанный метод обеспечивает возможность выявления пользователей программного продукта на основе анализа контента социальной сети.

Ключевые слова: анализ социальных сетей, социальная единица, программный продукт, поиск пользователей, социальная сеть, граф сети

SOCIAL NETWORK SOFTWARE ANALYSIS

Abstract: In recent years, the problem of social network analysis has moved from the formal theory of sociological research to the modern strategy of social structure research. Social network analysis can be used

to predict the behavior of social elements-network participants, determine the specifics of their interaction, and classify social network participants.

Due to the rapid development of information, as well as mobile technologies, modern people have the opportunity to virtual communication using various social networks. Getting information about the behavior of actors in such social networks opens up opportunities for quick and convenient analysis of social structures. Often, for a software developer, the task of introducing a ready-made software product to the market, as well as the prospects for its development, is complicated by a lack of understanding of the current market situation. The ability to identify a group of target users, consider their advantages and disadvantages in the context of competing products, as well as user opinions based on information obtained through the analysis of social units, is very valuable for software developers and distributors. Therefore, the use of social network analysis to identify groups of target users of the software product is relevant.

This paper presents a review of theoretical and applied research on the evolution and analysis of social networks. A brief description of some popular social networks is provided, as well as individual web services and software applications for their analysis. The problem of finding user groups for the implemented software product using social networks is considered. To solve this problem, we analyze the main methods and approaches to the study of social networks. The method involves checking the set obtained from clustering results. The resulting set is displayed on the set of users of the software product. The developed method makes it possible to identify users of the software product based on the analysis of social network content.

Key words: *social network analysis, social unit, software product, user search, social network, network graph*

Кіріспе

Қазіргі таңда әлеуметтік желілер ғаламтордағы ең көп қолданылатын ресурстардың бірі болып табылады. Бірқатар ғалымдардың пікірінше (1) ХХІ ғасырдың білім беру парадигмасы ірі іргелі мәселелердің триада-сынан, яғни үздіксіздікті, жалпылықты және сапаны қамтиды. Технологиялық инновациялар жаппай және үздіксіз оқытуды жаңаша ұйымдастыруға мүмкіндік берді. Бұл тұрғыда кәсіби үздіксіз дайындықтың ерекше маңызы бар, ол өзін-өзі тану эволюциясының және ақпараттық мәдениеттің өзін-өзі қалыптастыруының жаңа кезеңін қамтамасыз етеді.

Ғалымдар мен оқытушылар «компьютерлік оқыту» технологияларын құрудың ғылыми-негізделген және тиімді механизмін өңдеуге алғашқы қадамдар жасалса да, білім беру саласындағы «ақпараттық қызмет көрсету нарығында» үстемдік үшін бәсекелестік толық қарқынмен дамиды.

Осының аясында оқуға қолдау көрсетудің жаңа қызметтерін жүзеге асыру бойынша мәселелер шешіледі (мысалы, бейне-дәрістерде көптілді интерактивті субтитрлерді пайдалану), жаңа әлеуметтік қызметтер үздіксіз іске қосылады, қашықтықтан оқыту-

дың мазмұнын психологиялық қамтамасыз ету үлгілері өңделген, АКТ негізінде оқытудың конвергенциясы жүреді (2).

Әлеуметтік желілер қатысушыларының бір-біріне әсерін өзара күшейту циклі түрінде көрсетуге болады, онда адамдар өзара байланысқан деректер репозиториясында орналастырылатын ақпараттың үздіксіз ағынын жасайды; индивидуумдар немесе ұйымдар бұл деректерді орталықсыздандырылған бұлттар мен өзара байланысты компьютерлердің көмегімен талдайды; ал талдаудың нәтижесі кейіннен адамдарға берілетін білім болады. 1-суреттен көрініп тұрғандай өзара әсердің нәтижесінде пайда болатын жүйе білім сияқты үздіксіз дамиды.

Е.Д. Патаркин (1) әлеуметтік желілердің екі категориясын ұсынады: 1) негізгі байланыс тораптары қатысушылармен және олардың профайлдарымен немесе қатысушылардың беттерімен байланысты желілер;

2) тораптарының анағұрлым көп мәні цифрлық объектіні көрсететін желілер – мақалалар, бағдарламалар, видеожазбалар, қосымшалар.



1 сурет – Өзара күшейту циклі

Қазіргі таңда ТМД елдерінде, әсіресе жасөспірімдер арасында кеңінен таралған желілер «В контакте», «Одноклассники», «Мир тесен», «Мой круг» және басқалары болып табылады. Білім саласы үшін қызығушылық танытатын әлеуметтік желілерді қарастырайық.

1. Ning – қолданушылардың өздеріне әлеуметтік желі құруға мүмкіндік беретін платформа. Статистикаға сәйкес Ning платформасының сайтында ол әлем бойынша айына 65 миллион бірегей келушілерге ие. Әлеуметтік тақырыптық желілерді құру үшін ұқсас платформалар taba.ru, SocialGO, Elgg, WackWall.

2. Sophia – әлеуметтік білім беруші тегін платформа. Оның негізін қалаушы Дон Смитмиер білім саласындағы әуесқойларды сол кезде орыс тілді интерфейсі болмаған Facebook әлеуметтік желісіне біріктіруді ойлады.

3. Twitter – қолданушыларға веб-интерфейсті, SMS немесе басқа да сыртқы бағдарлама-клиенттерді пайдалана отырып 140 символға дейін мәтіндік хабарламаларды жариялауға мүмкіндік беретін микроблоктардың халықаралық әлеуметтік желісі. Хабарлама құрамында сурет, видео-, аудио-, аудиоқосымшалар және ғаламтор сілтемелері болуы мүмкін.

4. Facebook – әлемдегі ең ауқымды әлеуметтік желі. Әлеуметтік желілердегі (соның ішінде Facebook) көптеген адамдар өздеріне қызықты тақырыптарды басқалармен талқылағысы келеді, сол себепті олар қы-

зығушылықтары бойынша әртүрлі топтарға бірігеді, олардың арасында тақырыптық білім беру топтарының саны көп. Facebook желісінде келесі топтар ашық: Biology, Matematika, Science Group, Theoretical Physics, Popular Science, CCK11, #UkrEl11, электронды оқыту мен қашықтықтан оқытуды дамытуды жақтаушылар және т.б.

5. LinkedIn – іздеу мен іскерлік байланыстарды орнату үшін арналған әлеуметтік желі. LinkedIn қатысушылары желіні әрқилы мақсатта пайдалана алады: а) бар байланыстар арқылы көріну және байланыстарды кеңейту; б) қызығушылықтары бойынша топтарды, адамдарды іздеуді жүзеге асыру; в) кәсіби түйіндемелерді жариялау және жұмыс іздеуді жүзеге асыру; г) ұсыну және ұсынылған болу; д) бос орындар туралы ақпаратты жариялау; е) қызығушылығы бойынша топтар құру.

6. Вконтакте – 2006 жылы Санкт-Петербург мемлекеттік университетінің бітірушісі Павел Дуров және оның командасы негізін қалаған ТМД елдеріндегі танымал әлеуметтік желі. Оның негізі ретінде сол уақытта орыс тілді интерфейсі болмаған америкалық әлеуметтік желі алынды.

7. Одноклассники – бұрынғы сыныптастар, курстастар, бітірушілер, мектеп және студент кезіндегі достар, таныстар арасындағы қатынасты қалпына келтіру мақсатында құрылған әлеуметтік желі. Оның негізін 2006 жылы Альберт Попков қалаған.

8. Scireople – ғалымдар, аспиранттар және ғылыммен айналысатын студенттерге арналған әлеуметтік желі. Желінің мүмкіндіктері келесідей: а) жеке парақша құру; ә) жеке ғылыми мақалаларды, сонымен қатар басқа да деректерді (жеке «кітапхана») ұйымдастыру; б) қолданушы жүргізетін курстар туралы және оларға қатысты ақпаратты қосу; в) әріптестермен байланысу; г) бірігіп ғылыми жобалар жүргізу; д) біріккен ғылыми жұмыс туралы бос орындар мен ұсыныстарды орналастыру және алу; е) жаңалық қорында ғылыми жаңалықтар орналастыру және алу; ж) өткізілетін конференциялар мен семинарлар туралы ақпаратты орналастыру және ақпарат

алу; 3) өздерінің ғылыми тақырыптары бойынша жаңа мақалалар туралы ақпарат алу.

9. e-Learning PRO – осы бағытты дамыту үшін электронды оқыту саласында жұмыс істейтін кәсіби мамандарды біріктіретін әлеуметтік желі. Ұйымның әр қатысушы білім мен жоба тәжірибесімен алмасу, электронды оқытуды ұйымдастыру мен өңдеу және сәтті жобаның дамуы мен жеке білімін, дағдысы мен тәжірибесін дамыту үшін қажет деректерге мүмкіндік туады. Генерацияланатын деректердің үлкен көлемі және оларды үнемді тұтыну мен өңдеу осы тапсырмалар үшін ұйымға көлденең масштабталатын жүйелерді қолдануды мәжбүрлейді – TCP/IP хаттамалары арқылы байланысқан және параллель есептеулер моделін, мысалы MapReduce қолданатын пайдаланушы қорсыз стандартты архитектураның сервер кластерлері (3).

Соңғы жылдары көлденең масштабталатын NoSQL жүйесінің негізіндегі деректер қоры ірі масштабты интернет қосымшаларға қызмет көрсету үшін кең танымалдыққа ие болуда. Мұндай қорлардың ішінде коммерциялық жүйелер (Amazon DynamoDB, Google BigTable және PNUTS пен Yahoo), ашық кілтті жүйелер (Cassandra, HBase және MongoDB) бар.

Жоғары жылдамдықпен үлкен көлемді деректерді өңдеу талаптарын орындау оңай емес – жүйеге үлкен көлемді деректер саны келіп түседі және сол қарқынмен талдау мен интерпретация жүргізілуі керек. Ұлттық бизнес-талдауда транзакциялы деректер баспасында транзакцияны жедел өңдеу жүйесінде (OnLine Transaction Processing, OLTP) өңделеді, содан кейін пакеттік режимде алып тастау механизміне, түрлендіру мен жүктеу режимдеріне (Extract - Transform - Load, ETL) беріледі. Соңғы есепте деректер жедел аналитикалық өңдеу (OnLine Analytical Processing, OLAP) үшін қорға жүктеледі, онда бизнес үшін құнды білімдерді алу орындалады. OLTP-ETL-OLAP тізбегін пайдалану кезінде жеделдік дәлдік құрбанына түседі және деректердің келіп түсуі мен білім алу арасында көп уақыт өтеді.

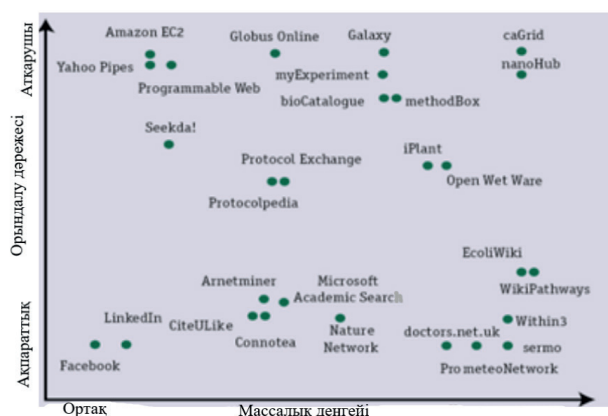
Біріктірілген бұлтты әлеуметтік желілер кезінде қауіпсіздік мәселесін қарастыру міндетті болады. Бұлттық қорларға қатынасты реттеу үшін 2 пайдаланушы топтар, рөлдер, саясаткерлер қажет. 2-суретте қауіпсіздік саясаткерлерімен әлеуметтік граф түрінде осыған ұқсас желі бейнеленген – жаңа қолданушылар желіге қосылуы бойынша автоматты түрде өздерінің әлеуметтік байланыстарына қатысты топтарға жіктеледі.



2 сурет – Әлеуметтік графтағы топтар, рөлдер және қауіпсіздік саясаты

Желіге қосылған жаңа қолданушыларды автоматты түрде олардың әлеуметтік байланысына қатысты топтарға жіктеуге болады.

3-суретте ғалымдарға арналған әлеуметтік желілер көрсетілген. Әрқайсысы өзінің салыстырмалы массивтік деңгейіне (ось x) және орындалу қабілетіне (ось y) байланысты орналасқан.



3 сурет – Ғалымдарға арналған әлеуметтік желі

Әрбір желі өзіне қатысты массалығы мен орындаушылық деңгейіне бөлінген. Кейбір онлайн сервистер өздігінен әлеуметтік желілер бола алмайды, бірақ олар өзара әсерге бағытталған, әлеуметтік желілерге өте жақын және оған түрлендіруге қабілетті ортаны ұсынады. Пайдаланушы топтарды анықтаудың ұсынылатын әдісі кластерлеу алгоритмін бірнеше рет пайдалануға негізделген. Қарастырылған кластерлеу алгоритмінің ішінде DBSCAN тығыздық алгоритмі таңдалды (4). Берілген алгоритм бастапқы кеңістік деректерді еркін нысаны бар кластерге бөлу мәселесін шешу болып саналады және 4-су-

ретте келтірілген сан түрлі формадағы кластерлерді тануды орындауға қабілетті.

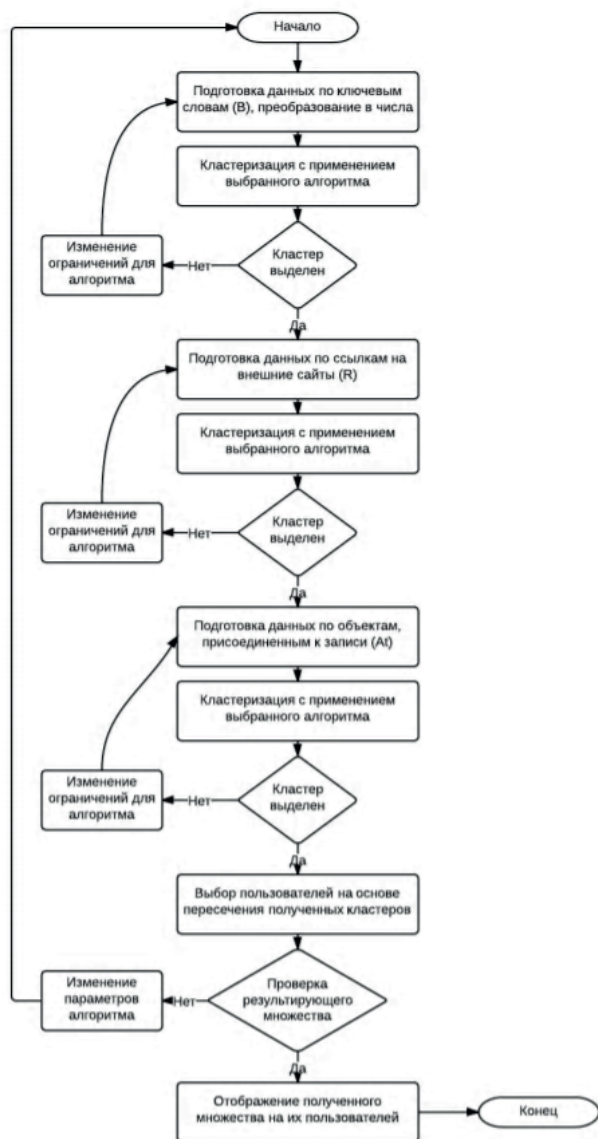
Берілген алгоритм бастапқы кеңістіктік деректерді кластерлерге бөлу мәселесін бөлу болып табылады және олар еркін формада болады, 4-суретте көрсетілгендей әрқилы формадағы кластерлерді тануды орындай алады. Оның күрделілігі $O(n \cdot \log n)$.

Зерттеу. Бұл алгоритм кластер ішінде кластер сыртының тығыздығымен салыстырғанда (объектілердің, әлеуметтік бірліктердің) тығыздығы едәуір артқаны туралы идеяға негізделеді. Осы алгоритм үшін бастапқыда кеңістіктік деректер шығыс деректері болады, ол бастапқы қарастырылған кіріс ақпаратты түрлендіру үшін метрикаларды таңдауды талап етеді. Бұл тәсіл төменде ұсынылған 6 кезеңнен тұрады. Алгоритм 4-суретте көрсетілген. Әлеуметтік желілерді талдау негізінде қолданушылар топтарын анықтаудың ұсынылатын әдістерінің негізгі кезеңдері: 1. Кілттік сөздер, сілтемелер және енгізілген объектілер бойынша деректерді дайындау; 2. Әр типтің деректерін кластерлеу; 3. Нәтижелерді бағалау және шығыс деректерінің әр түрі бойынша параметрлерді түзету; 4. Кластерлердің қиылысу негізінде нәтижелік жиындарды алу; 5. Қорытынды жиындарды тексеру және қажет болған кезде бастапқы деректерді түзету; 6. Олардың пайдаланушыларына алынған көптеген объектілерді көрсету.

Қорытынды

Педагогикалық тәжірибеде әлеуметтік желілер құрылымын талдаудың бағдарламалық қосымшаларын пайдалану студенттер мен оқытушыларды бірлескен ашық желілік зерттеулерге тарту үшін жаңа мүмкіндіктер ашады. Ары қарай зерттеулердің маңызды бағыты білім алушының жеке оқу желісінің графын мониторингілеу, оның теориялық модельдеу, қалыптастыру алғышарттарын және даму механизмдерін талдау болып табылады.

Осыған байланысты өзекті мәселе желі эволюциясының құрылымы мен динамикасын түсінуді жақсартуға арналған талдау және визуализация әдістерін үйлестіретін алгоритмдерді өңдеу болып есептеледі.



4 сурет – Әлеуметтік желілер контентін талдау негізінде бағдарламалық өнімді пайдаланушылар топтарын бөлу

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. Прохоров А., Ларичев Н. Компьютерная визуализация социальных сетей // КомпьютерПресс. – URL: <http://www.compress.ru/article.aspx?id=16593>.
2. Манако А.Ф., Синица К.М. Электронные научно-образовательные пространства и перспективы их развития в контексте поддержки массовости и непрерывности // Басқарушы жүйелер және машиналар. – 2012. – №4. – 83–92 б.
3. Батура Т.В. Модели и методы анализа компьютерных социальных сетей. Программные продукты и системы. 2013. N 3. 130-137 б.
4. Большакова Е.И. Автоматическая обработка текстов на естественном языке и компьютерная лингвистика. М.: МИЭМ, 2011. 272 б.

УДК 004.9
МРНТИ 20.51.19

DATA INTEGRATION METHODS IN INFORMATION SYSTEMS

SADIRMEKOVA ZH.¹, TUSSUPOV J.¹, SAMBETBAYEVA M.¹,
ALTYNBEKOVA ZH.²

¹Eurasian National University named after L.N. Gumilev

²Taraz innovation and Humanities University

Annotation: In accordance with the purpose of the study, the first task is to analyze the existing solutions in the field of data integration into a single information space. It is also necessary to note the features, advantages and disadvantages of the integration system architectures used. This will allow us to identify problems related to the structural and semantic heterogeneity of data in information systems, as well as formulate an approach to combining information systems. Currently, world leaders in software development are presenting their ready-made solutions for data integration. Their consideration will complement the study of theoretical approaches and will identify the areas that should be developed and used in the construction of integrated systems. To solve the problem of semantic heterogeneity of information in the integration of information systems, it is proposed to use ontologies of the subject area. The problem of integration of information systems data in this paper is considered as a problem of integration of information from heterogeneous information systems and resources (repositories) in order to ensure a unified representation of data. In order to correctly integrate heterogeneous information systems, it is necessary to find out the commonality and differences of the ontologies underlying them, as well as to agree on heterogeneous ontological specifications and further implement information transformation. As a result, heterogeneous information systems work together in the context of the subject area of the problem at a semantically significant level. Analysis of the state of research on the harmonization of ontologies shows that the existing methods are mostly informal and based on the subjective opinion of a human expert. So far, this has not been studied in sufficient depth, mainly for special cases.

Key words: information systems, repository, data integration, ontology

МЕТОДЫ ИНТЕГРАЦИИ ДАННЫХ В ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

Аннотация: В соответствии с целью исследования первоочередной задачей является аналитический обзор существующих решений в области интеграции данных в единое информационное пространство, также необходимо отметить особенности, преимущества и недостатки применяемых архитектур интегрирующих систем. Это позволит выделить проблемы, связанные со структурной и семантической неоднородностью данных информационных систем, а также сформулировать подход к объединению информационных систем. В настоящее время мировые лидеры по разработке программного обеспечения представляют свои готовые решения по интеграции данных. Их рассмотрение дополнит исследование теоретических подходов и позволит выявить те направления, которые следует развивать и использовать при построении интегрируемых систем. Для решения проблемы семантической неоднородности информации при интеграции информационных систем предлагается использовать онтологии предметной области. Задача интеграции данных информационных систем в настоящей работе рассматривается как задача интеграции информации из разнородных информационных систем и ресурсов (репозиториях) с целью обеспечения единого представления данных. С целью корректной интеграции неоднородных информационных систем необходимо выяснить общность и различия

онтологий, лежащих в их основе, а также согласовать неоднородные онтологические спецификации и далее осуществлять преобразование информации. Как следствие, обеспечивается совместная работа неоднородных информационных систем в контексте предметной области задачи на семантически значимом уровне. Анализ состояния исследования по согласованию онтологий показывает, что существующие методы, в основном, неформальны и основываются на субъективном мнении человека эксперта. До сих пор это исследовано недостаточно глубоко, преимущественно для частных случаев.

Ключевые слова: информационные системы, репозиторий, интеграция данных, онтология

АҚПАРАТТЫҚ ЖҮЙЕЛЕРДЕ ДЕРЕКТЕРДІ БІРІКТІРУ ӘДІСТЕРІ

Аңдатпа: Зерттеу мақсатына сәйкес бірінші кезектегі міндет деректерді бірыңғай ақпараттық кеңістікке біріктіру саласындағы қолданыстағы шешімдерді талдамалы шолу болып табылады, яғни интеграциялайтын жүйелердің қолданылатын архитектураларының ерекшеліктерін, артықшылықтары мен кемшіліктерін атап өту қажет. Бұл Ақпараттық жүйелер деректерінің құрылымдық және семантикалық біртекті еместігімен байланысты проблемаларды бөліп көрсетуге, сондай-ақ ақпараттық жүйелерді біріктіруге көзқарасты қалыптастыруға мүмкіндік береді. Қазіргі уақытта бағдарламалық қамтамасыз етуді әзірлеу бойынша әлемдік көшбасшылар деректерді интеграциялау бойынша өздерінің дайын шешімдерін ұсынады. Оларды қарау теориялық тәсілдерді зерттеуді толықтырады және интеграцияланатын жүйелерді құру кезінде дамыту және пайдалану қажет бағыттарды анықтайды. Ақпараттық жүйелерді интеграциялау кезінде ақпараттың семантикалық біркелкі емес проблемасын шешу үшін пәндік саланың онтологиясын қолдану ұсынылады. Осы жұмыста ақпараттық жүйелердің деректерін интеграциялау міндеті деректерді бірыңғай ұсынуды қамтамасыз ету мақсатында әр текті Ақпараттық жүйелер мен ресурстардан (репозиторийлерден) ақпаратты интеграциялау міндеті ретінде қарастырылады. Біртекті емес Ақпараттық жүйелерді дұрыс интеграциялау мақсатында олардың негізінде жатқан онтологиялардың ортақтығы мен айырмашылықтарын анықтау, сонымен қатар біртекті емес онтологиялық ерекшеліктерді келісу және одан әрі ақпаратты түрлендіруді жүзеге асыру қажет. Нәтижесінде семантикалық мәнді деңгейде тапсырманың пәндік саласы контекстінде біртекті емес ақпараттық жүйелердің бірлескен жұмысы қамтамасыз етіледі. Онтологиялардың келісімі бойынша зерттеудің жай-күйін талдау қолданыстағы әдістер негізінен бейресми және сарапшының адамның субъективті пікіріне негізделгенін көрсетеді. Жеке жағдайлар үшін бұл әлі күнге дейін тереңірек зерттелмегенін байқадық.

Түйінді сөздер: ақпараттық жүйелер, репозитория, интеграциялық деректер, онтология

Introduction

Data integration in information systems is understood as providing a single unified interface for accessing a certain set of, generally speaking, heterogeneous independent data sources [1, 2], thus, for the user, the information resources of the entire set of integrated sources are represented by: as a new single source. The system that provides the user with these features is called a data integration system.

The data integration system frees users from the need to know which data sources they use other than the integrated one, what

the properties of these sources are, and how to access them. Integrated data sources can be traditional database systems that support various data models (relational, object, object-relational, graph, etc.), a variety of legacy systems, repositories, websites, and structured data files. Providing access to data from multiple sources through a single interface means that it actually supports the representation of a set of data from multiple independent sources in terms of a single data model. Finally, it is important to note that the composition of multiple sources may be pre-

defined or dynamically updated, and data sources may have unchanged or updated content.

The development of methods for integrating information resources is one of the most pressing problems in the field of information systems (is). It has attracted particular attention in recent years. However, the problem of data integration is not new. The first steps in this area date back to the mid-70s, when the development of distributed database systems began and when, thanks largely to the ANSI/X3/SPARC report [3], a clearer understanding of the multi-level architecture of database systems, data models as a tool for modeling reality, and the display of data models was formed. This was mainly about supporting the global schema for a set of local databases operating in different nodes of the network under DBMS management, which support the same or, in General, different data models. Later, a somewhat more General form of this task was associated with the creation of multibases and federated databases, data warehouses, various repositories of information resources, as well as web applications. In recent years, the development of electronic libraries (Digital Libraries) has been widely developed in many countries) [4-7] problems of integration of heterogeneous data have become a key role, and there is also a problem of integration of text information resources from various independent sources.

The multidimensional nature of the problem

The problem of data integration is extremely multidimensional and diverse. The complexity and nature of the methods used to solve it significantly depend on the level of integration that needs to be provided, the properties of individual data sources and the entire set of sources as a whole, and the required integration methods.

Data integration systems can integrate data at the physical, logical, and semantic levels. Integrating data at the physical level is theoretically the simplest task and is reduced to converting data from various sources into the required unified format for their physical

representation. Data integration at the logical level allows access to data contained in different sources in terms of a single global schema that describes their joint representation, taking into account the structural and possibly behavioral (when using object models) properties of the data. Semantic properties of data are not taken into account. Data integration at the semantic level provides support for a unified representation of data taking into account their semantic properties in the context of a single domain ontology. Data sources can have various properties that are essential for choosing data integration methods – they can support the representation of data in terms of a particular data model, they can be static or dynamic, and so on. The set of integrated data sources can be homogeneous or heterogeneous with respect to the characteristics corresponding to the integration level used. As for how to integrate data, there are two possible approaches – virtual or actual (materialized) representation of integrated data. The first approach creates an access mechanism that generates data in the required view directly from data sources when processing a user request. The full materialized representation of integrated data in terms of a single user interface is not supported. The virtual approach is most often used when using frequently updated data sources. On the contrary, the second approach creates a complete materialized representation of integrated data at the integration stage, which is alienated from the original sources and coexists with them. This is the data representation that is used for processing user requests. This approach is used, in particular, in data warehouses.

Basic tools

The main tools used to ensure the integration of information resources include data converters that integrate data models, data model display mechanisms, object adapters (Wrappers), intermediaries (Mediators), ontological specifications, tools for integrating schemas and integrating ontological specifications [8, 9], as well as an architecture that provides interaction of tools used in a specific resource integration system. An example of a developed infrastructure

that provides semantic integration of data using a set of these tools is discussed in [10].

Semantic data integration tools

The most common approach to semantic data integration is based on the use of semantic intermediaries [11]. Intermediaries support unified meta descriptions of integrated data sources. As a rule, semantic intermediaries are developed for a specific narrow subject area. Intermediary mechanisms are based on ontological specifications of sources. An integrated ontology of used sources is created for the intermediary. Such systems also require an integrating data model with advanced data semantics modeling capabilities. Research methods of semantic data integration are devoted, in particular, to the work [5, 7, 12, 13, 14]. In recent years, there have been a number of publications devoted to solving the problem of semantic integration of data from multiple sources, in which it is proposed to use the descriptive logic apparatus, embodied in the OWL ontology description language, to represent the global schema in the data integration system. Many works are devoted to this topic, in particular [15-16].

To ensure semantic integration, it is necessary to analyze not only the data and its structure, but also the analysis of semantic information about the subject area. Semantic integration means that it is possible to establish a correspondence between the meanings of information system units.

Unfortunately, at the moment, there are no clearly defined methods for solving the problem of semantic integration, but there are some projects that try to implement this approach in one way or another.

Examples of some of these projects:

- eCulture – a search engine that allows you to simultaneously search in several collections of cultural heritage institutions. Working by the transference of the collections in the metadata, linking collection objects as instances of classes using publicly available dictionaries, thereby creating a large graph;
- IPISAR – the project explores the dissemination, study and rational use of cultural heritage.

The project offers a number of ideas that may simplify the integration of information. The project has developed an application "Pescador", which will store cataloged data in stable repositories;

- SWHi – an ontology developed for an electronic library from the point of view when the main data sources in the repository are described by metadata. This metadata is displayed and stored in an ontology that is based on the schema ontology. To enrich the ontology, they also add new, related information from selected web documents.

Using the ontological approach as a basis for data integration

In the works [17- 26] ontologies were used to solve the problem of data integration.

As noted in [27-28], the ontology – based approach is used in various problem areas, from knowledge representation to information integration. Ontology is used in knowledge management systems to formally describe the simulated part of the world in the form of a dictionary of terms shared by specialists in the selected subject area. Based on this common dictionary, various sources of knowledge can be integrated. Thus, using a common dictionary, it is possible to understand and compare different information systems [23].

The ontology can be used at the stages of development and operation of an information system.

Ontology is defined both as a specification for the conceptualization of a subject area and as a means of representing the semantics of information units [29, 30]. As noted in [31], "domain ontology can be used to describe information objects, their properties, and relationships." Information about these objects can be stored in different sources, and to see the full picture, it is necessary to build an information model [32-33].

One of the advantages of using ontology for IP integration is the availability of software that supports ontological analysis. There are a number of tools (Ontolingua, OntoEdit, OilEd, WebOnto, ODE) that support editing, documenting, visualizing, importing and exporting ontologies,

as well as combining and comparing them [34-38]. Such tools are used for both designing and analyzing the ontology, performing typical operations.

Data integration is an information support system for scientific and educational activities.

In our case, the ontology of the subject area is used as a conceptual scheme of the information system for supporting scientific and educational activities (ISNOD). The advantage of this approach is not only that the user interface is based on a high-level semantic data model, but also the possibility of reasoning in terms of ontology, which serves as a conceptual model.

The information system for supporting research and educational activities stores information about employees and their publications, conferences and projects that were attended by researchers, as well as information about organizations associated with specific scientific projects, various types of scientific publications, and so on.

Information objects describe the main classes of entities scientific information space,

such as Organization, Person, Scientific activity, Publication, Research activities, Training course, division of science, Expertise, Geographic location, conference proceedings, etc., as well as the relationships between them.

A repository of digital objects was created for the rapid dissemination of research results and providing access to them. Which was implemented based on the well-known DSpace system using the PostgreSQL DBMS and the Apache Tomcat server. Repository data is structured in hierarchical sections and collections. To date, 4 sections have been created ("Publication", "Collection of conference materials", "Working programs of training courses", "Competence") and more than 400 collections. To collect information, repositories use the OAI-PMH metadata exchange Protocol, the Dublin Core metadata representation format, and the XML file format. For processing metadata from XML format, there is an import parser to external information systems (Fig. 1). In our case, the domain ontology was used to solve the problem of data integration. An important advantage of this approach is the ability to use existing top-level ontologies to describe extracted metadata.

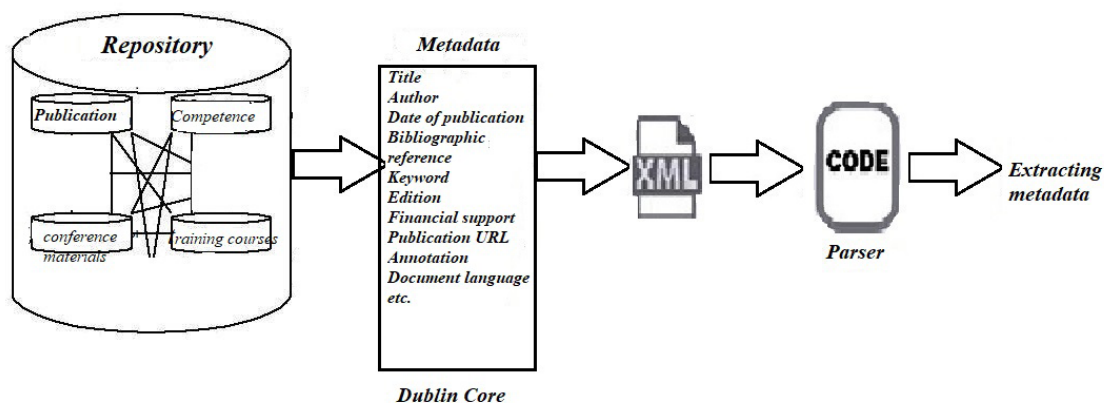


Fig.1 – The process of extracting metadata

One of the promising methods for solving the problem of semantic integration is the method based on the use of metadata [39]. Metadata is a secondary information resource. And despite the fact that the integration of resources within information systems is possible, as a rule, only at the metadata level, the main interest is undoubtedly the primary resource. Therefore,

any schemas must contain links to the primary resource. If there is such a link in the metadata record, extracting the primary information becomes a technical task for the organization of user interfaces.

Thus, the scenario for accessing primary information in the ISNOD looks like this:

1. The user makes metadata search.

2. the User views the found entries and selects the ones that are needed.

3. In the selected records, the user clicks a link to view the primary source

Conclusion

A study of data integration problems has been conducted, and it is shown that finding new solutions to these problems is an urgent task. The analysis of modern tools and technologies for ensuring structural and semantic interoperability is carried out. A method for ensuring semantic interoperability based on the use of metadata and the ontology of the subject area is considered. It is

concluded that to create a new integrating system within the framework of this dissertation work, it is necessary to use this approach based on the ontology of the subject area. This will support a unified representation of data, taking into account their semantic properties. Integration of data based on ontologies, adequately describes their semantic features. The on-demand integration approach using ontologies solves the problem of information integration, it lacks some of the disadvantages that are inherent in other technical methods, and provides the ability to develop applications that work with information at the semantic level.

REFERENCES

1. Levy A.Y. Logic-Based Techniques in Data Integration. Logic-based Techniques in Data Integration. In: Logic Based Artificial Intelligence. Edited by J. Minker. Kluwer Publishers, 2000.
2. Manolescu I., Florescu D., Kossman D. Answering XML Queries over Heterogeneous Data Sources. Proc. Of the 27th VLDB Conference, Roma, Italy, 2001.
3. ANSI/X3/SPARC Study Group on Data Base Management Systems Interim Report. FDT Bulletin, 7 (2), 1975, pp. 1-140.
4. Bezduchny A.N., Zhizhchenko A.B., Kulagin M.V., Serebryakov V.A. An integrated system of information resources of the Russian Academy of Sciences and technology for developing digital libraries. Programming, 2000, 4, p. 3-14.
5. Kalinichenko L.A., Kolchanov N.A., Podkolodny N.L. Problems of creating a subject intermediary for the integration of molecular genetic information resources. The Second All-Russian Scientific Conference "Digital Libraries: Advanced Methods and Technologies, Electronic Collections", Protvino, 2000, p. 174-184.
6. Digital Libraries Initiative. NSF. <http://www.dli2.nsf.gov/>.
7. Kalinichenko L.A., Briukhov D.O., Skvortsov N.A., Zakharov V.N. Infrastructure of the subject mediating environment aiming at semantic interoperability of heterogeneous digital library collections. The Second All-Russian Scientific Conference "Digital Libraries: Advanced Methods and Technologies, Electronic Collections", Protvino, 2000, p. 78-90.
8. [8] Briukhov D.O., Shumilov S.S. Ontology Specification and Integration Facilities in a Semantic Interoperation Framework. Proc. of the Second Intern. Workshop ADBIS'95. Moscow, 1995. - P. 195-200.
9. Jean-Christophe R. Pazzagli, Suzanne M. Embury. Bottom-up Integration of Ontologies in Database Context. KRDB, 1998, 7.1-7.7.
10. Zh.B. Sadirmekova, O.L.Zhizhimov, D.A. Tussupov, M.A. Sambetbayeva//Requirements for information system to support scientific and educational activities// CEUR Workshop Proceedings (DICR-2019), //Novosibirsk, Russia, 2019. 44-47pp.
11. Wiederhold G. Mediators in the Architecture of Future Information Systems. IEEE Computer 25:3, pp. 38-49, 1992.

12. Kalinichenko L.A. SYNTHESIS: the language for description, design and programming of the heterogeneous interoperable information resource environment. Institute for Problems of Informatics, Russian Academy of Sciences. Moscow, 1993.
13. Wen-Syan Li, Chris Clifton. Semantic Integration in Heterogeneous Databases Using Neural Networks. Int. Conf. on VLDB, 1994, pp. 1-12.
14. Wiederhold G. Mediators in the Architecture of Future Information Systems. IEEE Computer 25:3, pp. 38-49, 1992.
15. Calvanese D., Giacomo G., Lembo D., Lenzerini M., Rosati R. Conceptual Modeling for Data Integration. <http://www.inf.unibz.it/~calvanese/papers/calv-et-al-book-mylopoulos-2009.pdf>
16. Calvanese D., Giacomo G., Lembo D., Lenzerini M., Rosati R., Ruzzi M. Using OWL in Data Integration. Chapter 14. <http://www.dis.uniroma1.it/~rosati/publications/Calvanese-et-alSWIMBook-09.pdf>
17. Adzhiev, A.S. Integration and loading of structured data in IS based on the ISIR platform / A.S. Adzhiev // Information support of science. New technologies: collection of scientific papers. - M., 2005. - p. 199–224.
18. Batrin, V.K. Development of a conceptual scheme (ontology) to ensure a unified semantics in an open system for integrating heterogeneous data / V.K. Batrovrin, M.R. Kogalovsky, A.S. Korolev, A.B. Petrov // Telematics'2006: materials of the All-Russian Scientific and Methodological Conference. St. Petersburg, June 2006 - St. Petersburg: because of St. Petersburg State University ITMO, 2006. - p. 90–91.
19. Heartless, A.N. The place of ontologies in a single integrated system of the RAS / A.N. Souless, E.A. Gavrilova, V.A. Serebryakov, A.V. Shkotin // Modern technologies in the information support of science. URL: http://www.benran.ru/Magazin/cgi-bin/Sb_03/pr03.exe?!15 (accessed: 08/20/2011).
20. Volkova T.V. Improving the processes of information formation for university management on the basis of an integrated automated system: dissertation can. those. Sciences, Orenburg State University. Orenburg, .2008.
21. Gavrilova, T.A. Ontological approach to knowledge management in the development of corporate information systems / T.A. Gavrilova // News of artificial intelligence. - 2003. - No. 1 (55). - p. 24–30. [22] Gavrilova, T.A. Knowledge Base of Intelligent Systems / T.A. Gavrilova, V.F. Khoroshevsky //.- SPb .: Peter, 2002 .- p. 382
22. [23] Gladun, A.Ya. Ontologies in corporate systems / A.Ya. Gladun, Yu.V. Rogushina // Corporate systems. - 2006. - No. 1. - Part II.
23. Gribova, V.V. Automation of design, implementation and maintenance of the user interface based on the ontological approach: author. dis. Cand. those. Sciences / Gribova V.V. - Vladivostok, 2007.
24. Kleshev, A.S. Classification of properties of ontologies. Ontologies and their classification / A.S. Kleshev, E.A. Shalfeeva // Preprint. - Vladivostok: IAPU FEB RAS, 2005. - 19 p.
25. Lomov, P. A. Integration of semantically related information resources based on ontologies for effective information support of rational nature management / P. A. Lomov, M. G. Shishaev // Deep processing of mineral resources: a collection of materials from the IV school of young scientists and specialists "Balanced nature management." - Apatity: Publishing House of KSC RAS, 2008. - p. 243–247.
26. Guarino N. Formal ontology, conceptual analysis and knowledge presentation//International Journal of Human and Computer Studies, 43(5/6), pp. 625–640.
27. Guarino N. Formal Ontology in Information Systems, Proceedings of FOIS'98, Trento, Italy, 6–8 June 1998. Amsterdam, IOS Press, pp. 3–15.

28. Lande, D.V. Fundamentals of the integration of information flows: monograph / D.V. Lande // . – Kiev: Engineering, 2006 .- 240 p.
29. Gruber T.R. A Translation Approach to portable ontology specification//Knowledge Systems 92–7, Laboratory, Stanford University, Technical Report KSL.–1993.
30. Mikhailov I.S. Mathematical and software structural and semantic interoperability of information -odonic systems based on metamodels: dis. can those. sciences. MPEI, Moscow, 2008.
31. Travis, B. XML and SOAP: Programming for BizTalk Servers. The latest technology: transl. From English. / B. Travis. - M .: Publishing and trading house "Russian Edition", 2001. - 496 p.
32. Naykhanova, L.V. The use of fuzzy regulation methods in the combination of ontologies of the subject area [Text] / L.V. Naihanova // Software Products and Systems: Int. journal - Tver: NII TsPS. - 2008. - No. 2. - p. 41–44.
33. Nikonenko, A.A. Review of ontological knowledge bases / A.A. Nikonenko // Artificial Intelligence. - 2002. - No. 4. - p. 157–163.
34. Ontolingua [Электронныйресурс] URL: <http://www.ksl.stanford.edu/software/ontolingua/> (date of the application: 14.05.2011).
35. OntoEdit: Collaborative ontology development for the Semantic Web. Y. Sure, M. Erdmann, J. Angele, S. Staab, R. Studer, D. Wenke // In Proc. of the Inter. Semantic Web Conference (ISWC 2002), Sardinia, Italia, June 2002.
36. Bechhofer, S. OilEd: A Reason-able Ontology Editor for the Semantic Web / S. Bechhofer, I. Horrocks, C. Goble, R. Stevens // Joint German/Austrian conf. on Artificial Intelligence. Lecture Notes in Artificial Intelligence LNAI 2174, Springer-Verlag, Berlin, 2001. – P.396–408.
37. WebOnto [Electronic resource] URL: <http://webonto.open.ac.uk> (accessed: 05/14/2011).
38. ODE, WebODE [Electronic resource] URL: delicias.dia.fi.upm.es/webODE/ (date of access: 05/14/2011).

УДК 004.89
МРНТИ 28.23.33

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ SMART-ТЕХНОЛОГИИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНАЛИЗА БАЗ ДАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ПРОГРАММНЫХ СРЕДСТВ

САМИГУЛИНА Г.А.¹, САМИГУЛИНА З.И.²

¹Институт информационных и вычислительных технологий

²Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: В настоящее время перспективным является разработка инновационных методик для создания новых лекарственных препаратов с заданными свойствами с целью снижения временных и финансовых затрат. Поиск эффективных лекарственных соединений является сложным, много-стадийным процессом, при котором необходимо обрабатывать огромный объем химических данных. Актуально применение современных методов искусственного интеллекта для прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений. В статье представлена разработанная Smart-технология прогнозирования на основе модифицированных алгоритмов искусственных иммунных систем. Оценка эффективности Smart-технологии осуществляется с помощью методологии FMEA (Failure Mode and Effects Analysis) для анализа причин и последствий возникновения дефектов. Разработана модель FMEA для оценки рисков функционирования этапов Smart-технологии. В качестве примера рассматриваются лекарственные соединения сульфаниламидной группы.

Ключевые слова: лекарственные соединения, прогнозирование зависимости «структура-свойство», Smart-технология, выделение информативных дескрипторов, модифицированные алгоритмы искусственных иммунных систем, сульфаниламиды, модель FMEA для оценки рисков

ЗАМАНАУИ БАҒДАРЛАМАЛЫҚ ҚҰРАЛДАРЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП МӘЛІМЕТТЕР ҚОРЫН ТАЛДАУ ЖӘНЕ ДӘРІЛІК ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН БОЛЖАУДЫҢ SMART-ТЕХНОЛОГИЯСЫНЫҢ ТИІМДІЛІГІН БАҒАЛАУ ӘДІСІН ӨЗІРЛЕУ

Андатпа: Қазіргі таңда уақытты және қаржылық шығынды азайту мақсатында белгіленген қасиеттер бойынша жаңа дәрілік препараттарды жасауға арналған инновациялық әдістерді әзірлеудің келешегі зор. Тиімді дәрілік қосылыстарды іздеу өте үлкен көлемдегі химиялық мәліметтерді өңдеуге тура келетін күрделі, көп сатылы үдеріс болып табылады. Дәрілік қосылыстардың «құрылым-қасиет» тәуелділігін болжау үшін жасанды интеллекттің заманауи әдістерін қолдану өзекті болып келеді. Мақалада жасанды иммунды жүйелердің модификацияланған алгоритмдерінің негізінде жасалған болжаудың Smart-технологиясы ұсынылған. Smart-технологиясының тиімділігін бағалау ақаудың туындау салдары мен себептерін талдауға арналған FMEA (Failure Mode and Effects Analysis) әдіс-төмесінің көмегімен жүзеге асырылады. Зерттеу жасалған FMEA моделі Smart-технологиясының этаптарының жұмыс істеуінің тәуекелін бағалауға арналған.

Түйінді сөздер: дәрілік қосылыстар, «құрылым-қасиет» тәуелділігін болжау, Smart-технология, ақпараттық сипаттауыштарды бөліп алу, жасанды иммунды жүйелердің модификацияланған алгоритмдері, сульфаниламидтер, тәуекелді бағалауға арналған FMEA моделі

DEVELOPMENT OF A METHOD OF SMART-TECHNOLOGY EFFICIENCY ASSESSMENT FOR PREDICTING MEDICINAL COMPOUNDS PROPERTIES AND ANALYSIS OF DATABASES USING MODERN SOFTWARE

Abstract: Nowadays, it is promising to develop innovative methods for creating new drugs with desired properties in order to reduce time and financial costs. The search for effective drug compounds is a complex, multi-stage process, in which it is necessary to process a huge amount of chemical data. The application of modern artificial intelligence methods to predict the structure-property dependence of drug compounds is relevant. The article presents the developed Smart-technology for prediction based on modified algorithms of artificial immune systems. Smart-technology effectiveness assessment is carried out using the FMEA (Failure Mode and Effects Analysis) methodology in order to analyze the causes and consequences of defects. An FMEA model has been developed for assessing the risks of the functioning of Smart technology stages. As an example, there are considered medicinal compounds of the sulfanilamide group.

Key words: medicinal compounds, prediction of the “structure-property” dependence, Smart-technology, selection of informative descriptors, modified algorithms of artificial immune systems, sulfonamides, FMEA risk assessment model

Введение

В связи с распространением опасных вирусов и ростом заболеваемости среди населения актуальна разработка отечественных технологий по созданию новых лекарственных соединений. Создание лекарственных препаратов является сложным процессом, сопряжённым с анализом большого объёма химической информации. В связи с чем ведущие фармакологические компании сотрудничают с организациями, занимающимися исследованиями в области искусственного интеллекта. Крупнейшие научные издательства, такие как Springer Nature, BMC, Elsevier, Scientific American, Apress и др. также занимаются поддержкой исследований в области искусственного интеллекта в медицине и здравоохранении.

Методы искусственного интеллекта широко применяются для решения задач выделения информативных дескрипторов, описывающих структуру химического соединения, распознавания образов и прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений (Quantitative Structure Activity Relationship, QSAR). Перспективными являются алгоритмы роевого интеллекта (ПИ) [1], метод оптимизации серых волков (Grey wolf optimization, GWO) [2], метод опыления

цветов (Flower pollination algorithm, FPA) [3], генетические алгоритмы (Genetic algorithms, GA) [4] и т.д.

Особый интерес вызывает подход искусственных иммунных систем (ИИС) и модифицированные алгоритмы на его основе. Алгоритмы ИИС имитируют механизмы иммунной системы живого организма и обладают свойствами самоорганизации, памяти, возможности распознавания образов на границе классов. В настоящее время существует множество разновидностей ИИС и модифицированных алгоритмов на их основе. Например, в работе [5] представлен улучшенный алгоритм распознавания образов искусственной иммунной системой (Artificial Immune Recognition Systems, AIRS). Модификация названа AIRS3. В статье [6] рассматривается искусственная иммунная система для ассоциативной классификации при диагностике рака молочной железы. Работа [7] посвящена разработке гибридного алгоритма клональной селекции с модифицированной комбинаторной рекомбинацией и адаптивной мутацией для решения задач численной оптимизации.

По мере возникновения модифицированных алгоритмов искусственного интеллекта и

новых технологий анализа данных на их основе актуально применение современных методов оценки рисков для обеспечения точности прогнозов. В настоящее время существует множество эффективных методологий оценки рисков, таких как: FMEA (Failure Mode and Effects Analysis), PFMEA (Process Failure Mode and Effects Analysis), FTA (Fault Tree Analysis) и т.д. Данные методологии получили широкое распространение не только при оценке производственных рисков, но и в области здравоохранения.

Активно применяется в области фармакологии, медицины и производства лекарственных препаратов подход FMEA. Например, в работе [8] рассматривается методология FMEA при оценке рисков программного обеспечения для медицинских устройств. В работе предложена модификация классического подхода FMEA на основе подхода нечёткой логики и проведён сравнительный анализ полученных результатов. Исследования [9] посвящены использованию модели FMEA для снижения медицинских рисков. В работе [10] представлено приложение методологии FMEA при разработке новых лекарственных препаратов. Данный подход позволяет визуализировать сложные процессы в фармацевтических исследованиях, выявлять технологические дефекты и осуществлять количественную оценку нежелательных эффектов, напрямую влияющих на качество и эффективность.

Таким образом, анализ литературы доказывает актуальность разработки новых инновационных технологий для разработки лекарственных препаратов на основе подхода искусственных иммунных систем с применением современных методов оценки рисков.

1. Постановка задачи

В настоящее время разработка эффективных технологий для создания новых лекарственных соединений с заранее заданными свойствами является сложной задачей, находящейся на стыке нескольких дисциплин: фармакологии, биоинформатики, хеометрики и IT-технологий. При разработке подоб-

ных систем необходимо учитывать следующие требования:

- 1) возможность обработки баз данных дескрипторов лекарственных соединений высокой размерности;
- 2) объединение последних достижений в области фармакологии и искусственного интеллекта;
- 3) наличие модульной структуры и возможности расширения системы;
- 4) интеграция с современными программными продуктами по интеллектуальному анализу данных;
- 5) простота реализации;
- 6) оценка рисков возникновения дефектов при функционировании разработанной технологии поиска новых лекарственных соединений.

Постановка задачи исследований формулируется следующим образом: необходимо разработать методику оценки эффективности Smart-технологий прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений на основе модифицированных алгоритмов ИИС для анализа баз данных дескрипторов лекарственных соединений с помощью подхода FMEA с использованием современных программных средств.

2. Методология FMEA

Рассмотрим подход FMEA для анализа видов и последствий дефектов. Данная методология впервые была разработана в США (NASA) и применялась в следующих областях: аэрокосмической, автомобильной промышленности, в области разработки стандартов (Германия), в медицине и фармакологической отрасли [9-10]. На рисунке 1 представлена таблица оценки рисков с помощью FMEA (Failure Mode and Effects Analysis).

В таблице описываются потенциальные сбои (рис. 1, столбцы 1-3) или дефекты системы и причины их возникновения для предупреждения ошибок (например, оценка работы информационной системы, оценка этапов технологического процесса или лабораторных исследований и т.д.) вводятся следующие определения (рис. 1, столбцы 4-6).

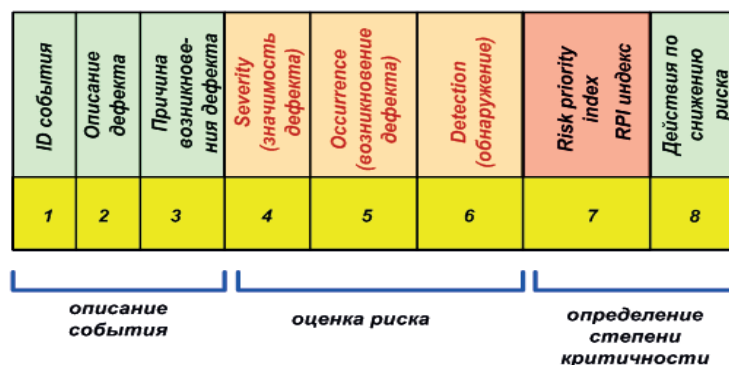


Рис. 1 – Методология FMEA

Определение 1. Значимостью дефекта (Severity) считается степень последствий отказа (степень значимости ранжируется в диапазоне).

Определение 2. Возникновение дефекта (Occurrence) это оценка, представляющая собой вероятность возникновения причины дефекта (критерий устанавливается в диапазоне).

Определение 3. Обнаружение дефекта (Detection) – это вероятность обнаружения дефектов, причин их возникновения и их последствий на всю систему (критерий ранжируется в диапазоне).

Определение 4. Индекс приоритета рисков (Risk priority index) представляет собой количественную оценку комплексного риска. В случае, если значение риска для нескольких отказов будет иметь одинаковое значение, наиболее серьёзным считается риск, у которого критерий Severity имеет наибольшее значение.

Данный коэффициент рассчитывается по формуле.

Определение 5. Матрица рисков (Risk Matrix) представляет собой механизм оценки степени критичности отказа. Данная оценка эффективна в случае неверной расстановки экспертами классов приоритетов рисков (рис.1, графы 4-6) и позволяет оценить критичность дефектов с разных точек зрения.

На рисунке 2 представлена визуализация матрицы рисков с учётом ранжирования критериев в диапазоне от 1 до 10. Матрица поделена на три зоны:

- «ЗОНА А» – низкая степень риска;
- «ЗОНА Б» – средняя степень риска;
- «ЗОНА В» – высокая степень риска.

Методология FMEA может успешно применяться для оценки разработанной Smart-технологии прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений на основе подхода искусственных иммунных систем.

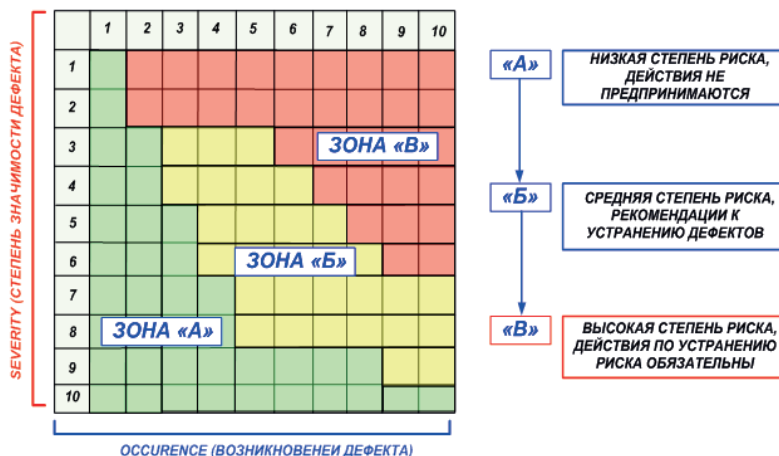


Рис. 2 – Матрица рисков методологии FMEA

3. Этапы Smart-технологии прогнозирования лекарственных соединений на основе

модифицированных алгоритмов ИИС

Разработана Smart-технология прогнозирования зависимости «структура-свойство» новых лекарственных соединений [11] с заданными свойствами. Так как в настоящее время эффективность результатов моделирования во многом зависит от качества исходной выборки данных, то необходима обработка баз данных дескрипторов лекарственных соединений для построения оптимального набора. Рассмотрим основные этапы функционирования Smart-технологии на примере лекарственных соединений сульфаниламидной группы.

1 этап. Формирование базы данных дескрипторов сульфаниламидов (Mol-Instincts, PubChem, ChemSynthesis, ABC chemistry и т.д.).

2 этап. Классификация сульфаниламидов по продолжительности действия:

1 класс – сульфаниламиды короткой продолжительности действия (менее 10 часов);

2 класс – сульфаниламиды средней продолжительности действия (10-24 часов);

3 класс – сульфаниламиды длительного действия (24-48 часов);

4 класс – сульфаниламиды сверхдлительного действия (более 48 часов).

Выбор целевых классов для решения задачи распознавания образов.

3 этап. Формирование оптимального набора дескрипторов сульфаниламидов.

3.1 Предварительная обработка данных (заполнение пропущенных данных, нормирование и т.д.).

3.2 Выделение информативных дескрипторов на основе современных оптимизационных алгоритмов: метода оптимизации серых волков (GWO), метода опыления цветов (FPA), генетического алгоритма (GA).

3.2 Оценка эффективности алгоритмов выделения информативных дескрипторов.

3.3 Построение оптимального набора данных по результатам анализа оптимизационных алгоритмов.

4 этап. Прогнозирование свойств лекарственных соединений сульфаниламидов на основе модифицированных алгоритмов ИИС.

5 этап. Оценка эффективности прогноза.

5.1 Расчёт оценки: Accuracy, %.

5.2 Расчёт оценки: Classification error, %.

5.3 Получение оценок по каждому классу: Precision, Recall, Sensitivity, Specify, f-measure.

5.4 Расчёт AUC характеристики.

5.5 ROC-анализ.

5.6 Получение оценки: confusion matrix.

6 этап. Отбор лекарственных соединений кандидатов с заданными свойствами.

Моделирование обработки данных на основе алгоритмов искусственного интеллекта осуществляется на базе современного пакета прикладных программ WEKA.

4. Оценка рисков функционирования Smart-технологии прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений на основе методологии FMEA

Рассмотрим пример оценки рисков функционирования этапов Smart-технологии с помощью методологии FMEA. На рисунке 3 представлен фрагмент таблицы FMEA. Таблица содержит сведения об этапе функционирования Smart-технологии и потенциальном дефекте. Этапы кодируются по следующему шаблону (где – «step» этап, на котором возник дефект; порядковый номер этапа; порядковый номер дефекта, например – этап первый, дефект второй). Далее описывается наименование сбоя и возможная причина его возникновения.

Согласно критериям оценки, рассмотренным в разделе 3, экспертами осуществляется оценка степени критичности дефекта. Заполняются значения граф «Severity», «Occurrence» и «Detection». Рассчитывается значение индекса приоритета рисков RPI. Максимальное значение коэффициента:

$$RPI = 10 \times 10 \times 10 = 100$$

В случае, если несколько этапов имеют одинаковое значение RPI выбирается риск, у которого показатель «Severity» наибольший. Чем меньше значение коэффициента RPI, тем

менее опасен риск для функционирования Smart-технологии.

Последовательная структура оценки рисков на основе FMEA представлена на рисунке 4.

Таким образом, методология FMEA позволяет выявить потенциальные дефекты Smart-технологии, выявить их причину и осуществить оценку степени их критичности и влияния на весь процесс в целом.

№ Этапа	Описание дефекта	Причина возникновения дефекта	Severity (значимость дефекта)	Occurrence (возникновение дефекта)	Detection (обнаружение)	RPI индекс	ДЕЙСТВИЯ ПО СНИЖЕНИЮ РИСКА
S1.1	Отсутствие соединения по сети	Ошибка сети	5 высокая степень значимости	10 критическая степень	10 высокая степень	500	1. Проверка подключения к сети интернет. 2. Настройка и конфигурация сети. 3. Проверка провайдера.
S1.2	Падение сервера	Большая нагрузка	6 высокая степень значимости	10 критическая степень	10 высокая степень	600	1. Проведение профилактических работ на сервере. 2. Оптимальное распределение нагрузки.
S1.3	Сбой компьютера	Ошибка конфигурации	5 высокая степень значимости	3 низкая степень	3 низкая степень	45	1. Перезагрузка ПК. 2. Переустановка системных конфигураций. 3. Техническое обслуживание.
S1.4	Вирусная атака	Низкий уровень защиты ПК	5 высокая степень значимости	3 низкая степень	1 низкая степень	15	1. Установка антивирусной программы. 2. Настройка брандмауэра ПК.
S2.1	Ошибка ввода данных	Человеческий фактор	6 высокая степень значимости	5 средняя степень	3 низкая степень	90	1. Техническая проверка данных. 2. Уведомления об отсутствии записей.
S2.2	Отказ программы	Окончание лицензии	7 высокая степень	5 средняя степень	10 высокая степень	350	1. Мониторинг лицензионного соглашения.
...	...	...	...	...	...	...	...

Рис. 3 – Таблица оценки рисков FMEA для Smart-технологии прогнозирования зависимости «структура-свойство» сульфаниламидов

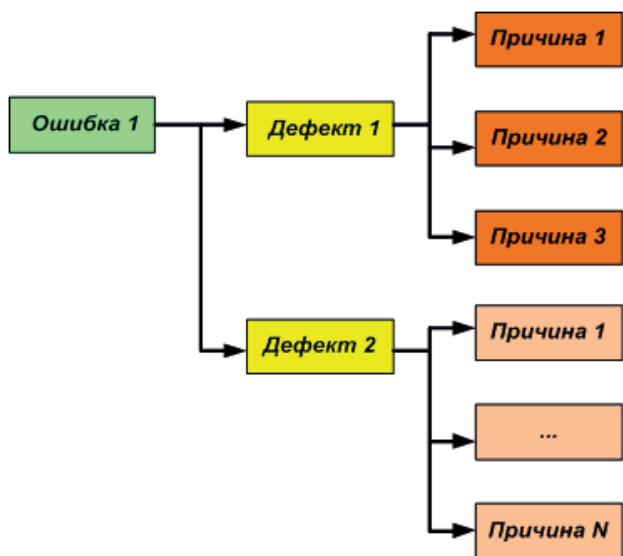


Рис. 4 – Структура оценки рисков на основе FMEA

6. Заключение

Разработанная Smart-технология для прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений сочетает в себе последние достижения в области искусственного интеллекта и включает в себя современные оптимизационные алгоритмы, а также перспективное направление искусственных иммунных систем для поиска соединений кандидатов с заданными свойствами. Моделирование интеллектуальных алгоритмов на основе современных программных средств, таких как WEKA позволяет обрабатывать большие массивы химической информации, осуществлять визуализацию и архивирование данных. Оценка эффективности

разработанной Smart-технологии на основе методологии FMEA позволяет исключить потенциальные риски возникновения ошибок и повысить качество прогноза.

Работа выполнена по гранту КН МОН РК на тему: «Разработка и анализ баз данных для информационной системы прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений на основе алгоритмов искусственного интеллекта» (2018-2020 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chenye Qiu. A novel multi-swarm particle swarm optimization for feature selection // Genetic programming and evolvable machines. – Springer, 2019. - №20. – P. 503-529.
2. Zheng-Ming Gao, Juan Zhao. An Improved Grey Wolf Optimization Algorithm with Variable Weights // Computational Intelligence and Neuroscience. – 2019. – Vol.1. - №3. – P.1-13.
3. Mohamed Abdel-Basset, Laila A. Shawky. Flower pollination algorithm: a comprehensive review // Artificial Intelligence Review. – 2019. – Vol. 52. – P. 2533-2557.
4. Xi Wang. The Application of Genetic Algorithms in the Biological Medical Diagnostic Research // International journal of BIO automation. – 2016. – Vol.20. - №4. – P. 493 – 504.
5. Ilyes Jenhani, Zied Elouedi. Re-visiting the artificial immune recognition system: a survey and an improved version // Artificial Intelligence Review. – 2014. – Vol. 42. – P. 821–833.
6. David González-Patiño, Yenny Villuendas-Rey, Amadeo José Argüelles-Cruz, Oscar Camacho-Nieto, Cornelio Yáñez-Márquez. AISAC: An Artificial Immune System for Associative Classification Applied to Breast Cancer Detection // Applied science. – 2020. – Vol.10.- №2. – P. 515.
7. Weiwei Zhang, Kui Gao, Weizheng Zhang, Xiao Wang, Qiuwen Zhang & Hua Wang. A hybrid clonal selection algorithm with modified combinatorial recombination and success-history based adaptive mutation for numerical optimization // A hybrid clonal selection algorithm with modified combinatorial recombination and success-history based adaptive mutation for numerical optimization. – Applied Intelligence, 2018. – Vol.49. – P.819-836.
8. Khulan Batbayar, Márta Takács, Miklos Kozlovsky. Medical device software risk assessment using FMEA and fuzzy linguistic approach: case study // 11th IEEE International Symposium on Applied Computational Intelligence and Informatics. – 2016. – P.197-202.
9. Chiozza M.L., Ponzetti C. FMEA: a model for reducing medical errors // Clinica Chimica Acta; International Journal of Clinical Chemistry. – 2009. – Vol. 404 (1). – P. 75-78.
10. Hirotaka Inoue, Shu Yamada. Failure mode and effects analysis in pharmaceutical research // International Journal of Quality and Service Sciences. – 2010.- Vol. 2(3). – P. 369-382.
11. Samigulina G.A., Samigulina Z.I. Development of multi-agent technology for prediction of the «structure-property» dependence of drugs on the basis of modified algorithms of artificial immune systems // Proceedings of International Work Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, IWBBIO 2018, April 25-27. –Spain, Granada. – 2018. – P. 1-2.
12. Самигулина Г.А., Самигулина З.И. Информационная система ведения научных исследований для прогнозирования зависимости «структура-свойство» лекарственных соединений на основе модифицированных алгоритмов искусственных иммунных систем // Проблемы информатики. – 2019. – № 3(44). – С. 31-46.

УДК 004.089

МРНТИ 27.47.23+50.53.17

БАЙЕС ЖЕЛІЛЕРМЕН ЖҰМЫС ІСТЕУДІҢ КЕЙБІР МӘСЕЛЕЛЕРІ

ШАЯХМЕТОВА А.С., ЛИТВИНЕНКО Н., МАМЫРБАЕВ О.Ж., КАСЫМОВА Д.Т.

ҚР БҒМ ҒК Ақпараттық және есептеуіш технологиялар институты

Аңдатпа: Ғылымның түрлі салаларында және қолданбалы зерттеулерде байес желілері себеп-салдарлық ықтимал байланыстарға ие күрделі процестерді зерттеуге арналған қуатты құрал болып табылады. Байес желілерінің аппаратына негізделген модельдерді іске асыруды қамтамасыз ететін бағдарламалық құралдарға қажеттілік туындады. Бағдарламалық өнімдер нарығы осы қажеттілікке тез жауап берді. Байес желілерімен жұмыс істеу үшін көптеген нақты бағдарламалық өнімдер пайда болды. Мақалада байес желілерімен жұмыс істеудің кейбір мәселелері қарастырылады.

Түйінді сөздер: Байес желілері, жасанды интеллект, программалық өнім

ON THE ISSUE OF WORKING WITH BAYESIAN NETWORKS

Abstract: In various fields of science and applied research, Bayesian networks are a powerful tool for studying complex processes with causal probabilistic relationships. There is a need for software tools that provide implementation of models based on Bayesian network hardware. The software market quickly responded to this need. There are many excellent software products for working with Bayesian networks. The article discusses some issues related to working with Bayesian networks.

Key word: Bayesian networks, artificial intelligence, software product

К ВОПРОСУ РАБОТЫ С БАЙЕСОВСКИМИ СЕТЯМИ

Аннотация: В различных областях науки и прикладных исследованиях байесовские сети являются мощным инструментом для изучения сложных процессов, обладающих причинно-следственными вероятностными связями. Возникла потребность в программных инструментах, обеспечивающих реализацию моделей, основанных на аппарате байесовских сетей. Рынок программных продуктов быстро отреагировал на данную потребность. Появилось много прекрасных программных продуктов для работы с байесовскими сетями. В статье рассматриваются некоторые вопросы, связанные работой с байесовскими сетями.

Ключевые слова: Байесовские сети, искусственный интеллект, программный продукт

Кіріспе

Жасанды интеллект ғылымның, экономиканың, қоғамдық өмірдің және өндірістің әртүрлі салаларына берік орнықты. Жасанды интеллект әртүрлі мәселелерді шешуде кеңінен қолданылады. 2000 жылдың басына қарай жасанды интеллектті қолданудың ең танымал бағыты байес желілерінің аппаратын

зерттеуде пайдалану болды [1]. Көп жағдайда бұл зерттелетін мәселелердің көпшілігінде белгісіздіктің болуымен, зерттеушілердің зерттелетін процестердің әртүрлі факторларының ықтималдық бағаларын алу, әрқелкі зерттелетін факторлар арасындағы тәуелділікті түсіну ниетімен байланысты. Байес

желілері осы және басқа да көптеген мәселелерді шешуге мүмкіндік береді [2].

Сараптамалық жүйелердің ішінде ең жиі қолданатын үш түрі бар:

- Rule-Based жүйелері
- Нейрондық жүйелер
- Байес желілері

Өмірде жиі толық емес немесе жеткіліксіз ақпарат бар жағдайларды бағалауға тура келеді. Нақты бағалауды жүргізу күрделі немесе мүмкін емес. Дегенмен, мұндай жағдайларда да біз ақылға қонымды шешімдер қабылдаймыз. Оны логикалық тұжырым процедуралары іске асыра алуы қажет [3]. Мұндай жағдайларда әрдайым қате нәтиже беру ықтималдығы бар екені түсінікті. Логикалық тұжырым процедурасы қателік ықтималдығын минимизациялау қажет. Қосымша ақпаратты ескере отырып, жаңа қосымша ақпарат келген кезде зерттеліп отырған үдеріс процедурасы қателік ықтималдығын төмендететін болады [4].

Кейде дәл бағалауды жасау қиын, бірақ белгісіздікке қарамастан, біз ақылға қонымды шешімдер қабылдаймыз. Сараптамалық жүйесі пайдалы болуы үшін, олар да мұны істей алуы керек [5].

Соңғы уақытта ең танымал сараптамалық жүйелерге нейрондық және байес желілері көмегімен құрылған жүйелер жатады [6].

Жұмыстың мақсаты Байес желілерімен жұмыс істеу кезіндегі негізгі мәселелерді қарастыру болып табылады.

Осы мақсатты шешу үшін келесі міндеттер алынды:

- Байес желілерін құру, сақтау, түзетумен жұмыс істеу үшін модульдерді құру.
 - Байес желілерін интерактивті құру үшін графикалық модульдерді құру.
- Әрі қарай әр бөлікті жеке талдайық.

Байес желілерін түзету, сақтау, құрумен жұмыс істеуге арналған модульдерді құру

Байес желісінің дұрыстығын тексеру. Бұған ең алдымен бағдарланған циклдердің болуын тексеру кіреді. Ациклдылықты тексеру "ұрпақ" ұғымын пайдалану арқылы жү-

зеге асырылады. Бағанда бағдарлы циклдың бар-жоғын көрсетпеу керек, сондай-ақ пайдаланушы түзетулері бар доғаларды да көрсету қажет. Байес желілерінде жүргізілетін есептерді бірнеше топқа бөліп қарастыруға болады:

– Байес желісінің дұрыстығын тексеру. Мұнда ең алдымен бағдарланған циклдердің болуын тексеру кіреді. Циклдік тексеру "Ұрпақ" ұғымын пайдалану арқылы жүзеге асырылады». Бағанда бағдарлы циклдың бар-жоғын көрсету жеткіліксіз, сондай-ақ пайдаланушы түзетуге қолданатын доғаларды көрсету керек.

– Байес желісін түпкі түйін мен ұрпақтарға бөлу. Түйіндерді ұрпақ буындарына бөлу алгоритмі келесідей:

1-ші қадам. Алдымен түпкі түйіні жоқ төбелерді іздейміз және таңдаймыз. Мұндай төбелер нөлдік ұрпаққа жатқызамыз, таңдалған төбелерді атап өтеміз.

2-ші қадам. Әрі қарай, біз белгіленбеген қалған төбелерді қарастырамыз, осы төбелердің түпкі түйінін анықтаймыз және түпкі түйін тек нөлдік ұрпаққа жататын төбелерді ғана көрсетеміз.

3-ші қадам. Ұрпақтардың бірінші буынын аламыз, сондай-ақ бірінші буынын жаңадан таңдалған төбелерін атап өтеміз.

4-ші қадам. Түпкі түйіні тек нөлдік немесе бірінші буынға жататын төбелерді ғана таңдаймыз.

5-ші қадам. Ұрпақтардың екінші буынын аламыз, сондай-ақ таңдалған төбелерді де атап өтеміз. Сондықтан біз барлық төбелер белгіленгенге дейін жалғастырамыз.

– Байес желісін инициализациялау. Түпкі түйіні жоқ Шартты Ықтималдықтар кестесі бойынша және түпкі түйіні жоқ тораптардың деректері жөнінде түпкі түйіні бар тораптарды есептеу.

– Қатаң куәліктер тапсырмасының дұрыстығын тексеру.

– Жұмсақ куәліктер тапсырмасының дұрыстығын түзету.

– Қатаң куәліктер болған кезде графтарды деңгейлерге бөлу модулін құру. Қатаң куәлік-

тер болған кезде есептесу деңгейінде бөлу талап етіледі. Алгоритм келесідей:

1-ші қадам. Белгілі бір уақытта қандай да бір сәтте байес желісінің кейбір төбелері куәлік алады.

2-ші қадам. Алынған куәліктерді ескере отырып, желі түйіндерінің мәнін қайта есептеу керек. Бұл тапсырма бастапқы тапсырмадан әлдеқайда күрделі. Күрделі мәселелердің бірі байес желісінің түйіндерін есептеу тәртібін анықтау болып табылады. Есептеу жүргізуді қажет етпейтін барлық түйіндерді бір жиынға жинау қызықты болар еді. Бұл жиынды байес желілерінің нөлдік деңгейлі түйіндері деп атаймыз.

3-ші қадам. Есептеу жүргізу үшін жеткілікті болатын нөлдік деңгейдегі түйіндерден алынған ақпараттан келесі жиынға барлық түйіндерді жинаймыз. Бұл жиынды байес желісінің бірінші деңгейіндегі түйін деп атаймыз.

4-ші қадам. Келесі жиынға барлық түйіндерді жинаймыз, олардың мәнін есептеу үшін нөлдік және бірінші деңгейлі түйіндердегі ақпараттар жеткілікті. Бұл жиынды байес желісінің екінші деңгейіндегі түйін деп атаймыз.

5-ші қадам. Келесі жиынға барлық түйіндерді жинаймыз, олардың мәнін есептеу үшін нөлдік, бірінші және екінші деңгейлі түйіндердегі ақпарат жеткілікті. Бұл жиынды байес желісінің үшінші деңгейіндегі және т.с.с. түйін деп атаймыз.

Байес желісінің сан түрлі деңгейлерінің құрылысын егжей-тегжейлі талдайық. Есептеулерді талап етпейтін түйіндерге (нөлдік деңгейдегі түйіндер) жатқызуға болады. Байес желісінің әркілі деңгейлерінің құрылымын егжей-тегжейлі қарастырайық. Есептеулерді қажет етпейтін түйіндерге (нөлдік деңгейдегі түйіндерді) жатқызуға болады:

1) Куәлік алған түйіндер

2) Куәлік алған түйіндердің барлық ұрпақтары мен түпкі түйіндерін қайта санау қажет. Сондай-ақ куәлік алған барлық түйіндердің түпкі түйіндері болып табылатын барлық түйіндерді қайта есептейміз. Ол түйіндер нөлдік деңгейге жатпайды. Бұл түйіндерді

байес желісінен жоямыз куәлік алған түйіндерді де алып тастаймыз. Байес желісінің қалған түйіндерін қарастырамыз. Бұл түйіндер доғалармен бірге зерттелетін желінің кейбір түйіндерін құрайды. Осы кіші желіден түпкі түйіні жоқ түйіндерді тандаймыз. Бұл түйіндер де нөлдік деңгейге кіреді.

Бірінші, екінші және одан кейінгі деңгейлерді анықтау үшін байес желісінің көптеген түйіндерін екі ішкі жиынға (екі ішкі желі): BS1 және BS2 бөлеміз. BS1 ішкі жүйесіне куәлік алған түйіндерді, олардың ұрпақтарын, олардың түпкі түйіндерін, сондай-ақ олардың түпкі түйіндерінің ұрпақтарын жатқызамыз. Қалған түйіндерді BS2 ішкі желісіне жатқызамыз. BS2 ішкі желісінде "буындарды" анықтаймыз. Егер түйін белгілі бір ұрпаққа тиесілі болса, онда бұл түйін сол деңгейге тиісті деп есептейміз. Қандай да бір буынды түйінді есептеу үшін осы буынды, одан да үлкен буынды басқа түйін, сондай-ақ BS1 ішкі түйін туралы ақпарат талап етілмейтінін түсіну қиын емес. Алдыңғы деңгейлердің түйіндері туралы деректер ғана қажет (барлығы мүмкін емес).

Түйіндердің бір бөлігі (BS2 желісі) деңгейлерге бөлінген. BS1 желісінің көптеген түйіндерін деңгейлерге таратыңыз. Алдымен куәлік алған түйіндердің түпкі түйіндері болып табылатын барлық BS1 түйіндерін, ұрпақ түйіндерін ауыстырамыз. Ол үшін тиісті доға бағытын өзгертеміз. BS1A арқылы жаңа ішкі желіні белгілейміз. Бұл желі BS1 ішкі желісінен тек кейбір доғалар бағытымен ерекшеленеді. BS1A ішкі желісінде куәлік алған түйіндердің түпкі түйіні болмайды – барлық түйіндер куәлік алған түйіндердің ұрпақтары болады. BS1A ішкі желісін буындарға бөлеміз. Әрбір түйінге ұрпақ нөміріне тең деңгей нөмірін береміз.

Бастапқы байес желісінің түйіндері BS1A және BS2 қосалқы желілеріндегі осы түйіндер жататын деңгейлер бойынша үлестіріледі.

Осылайша, байес желісінің барлық топтаптары деңгейлер бойынша бөлінеді (нөлдік, бірінші, екінші және т. б.). Нөлдік деңгейге тиісті түйіндер есептеуді керек етпейді. Бірінші деңгейдегі түйіндерді есептеу үшін

нөлдік деңгейдегі кейбір түйіндердің деректері ғана қажет. Бірінші деңгейдегі түйіндерді есептеу үшін нөлдік деңгейдегі кейбір түйіндердің деректері ғана қажет және с.с. Есептеу кезінде, негізінен, толық ықтималдық формуласы және Байес формуласы қолданылады [7].

Байес желілерін құру, сақтау, түзету жұмыстары үшін модульдер құру

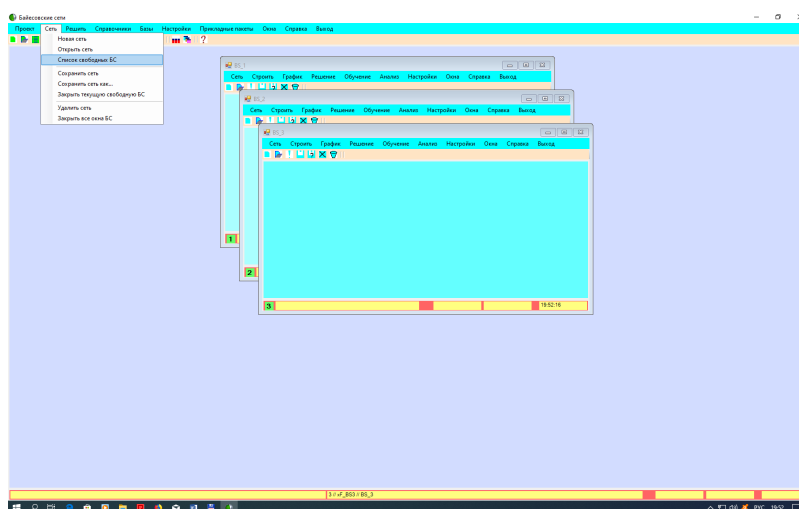
Құрылып жатқан программалық кешеннің негізінде байес желілерін құру, сақтау, түзету жұмыстары үшін модульдер құру мысалынан үзінді келтірейік. Бұл программалық кешенде Байес желілері екі парадигмада әрекет ете алады:

- Бірнеше байес желілері бір жобаның бөлігі болып табылады. Әрбір байес желісі тәуелсіз зерттеуге жататын тәуелсіз блок болып табылады. Көбінесе бұл блоктарды қандай-да бір жолмен жаңа желінің блоктары болып саналатын Байес желісіне біріктіру-

ге болады. Бұл жағдайда желілер жоба терезесінің ішінде жасалады. Байес желілерінің терезесі кез келген жоба терезесінің ішкі терезелері болып есептеледі. Бір желі жобаның екі терезесіне бір уақытта бірдей тиісті бола алмайды. Бір жобаның желісін басқа жобаға көшіруге болады, болашақта ол әртүрлі желілер болады. Бір жобаның ішінде желі атауы әртүрлі болуы керек. Әркелкі жобаларда желілер бірдей атауға ие болуы мүмкін.

– Зерттеліп отырған үдеріс жалғыз байес желісімен сипатталады. Бұл желіні бірнеше тәуелсіз желілерге бөлу мүмкін емес немесе қандай да бір себептермен орынсыз. Мысалы, зерттелетін үдерістің күрделілігі күрт қиындайды. Байес желілерінің атауы әртүрлі болуы керек. Кез келген желіні басқа жобаға көшіруге болады.

«Желі» жобасының негізгі мәзірінің негізгі терезесін қарастырайық (1 сурет).

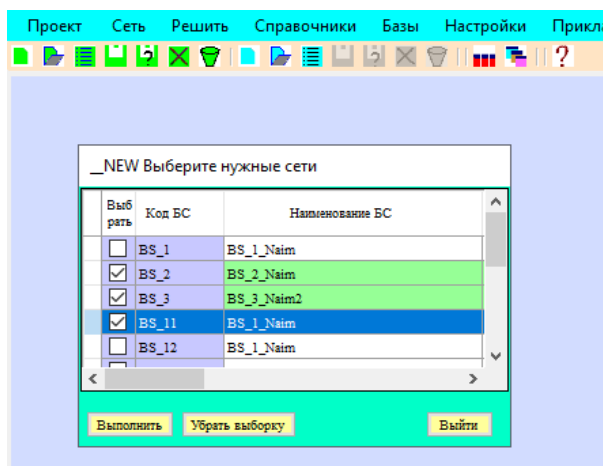


1 сурет – «Желі» жобасының негізгі мәзірінің негізгі терезесі

Басты терезеде де, жоба терезесінде де бір уақытта бес байес желілеріне дейін ашуға болады. «Желі» мәзірі негізгі терезеде келесі әрекеттер жасауға мүмкіндік береді:

– Жаңа желі. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталанады. Осы тармақты шақырған кезде, болашақ Байес желісінің кейбір атрибуттарын көрсету қажет модальды терезе пайда болады. Басты терезеде байес желілерінің барлық атаулары бірегей болуы тиіс.

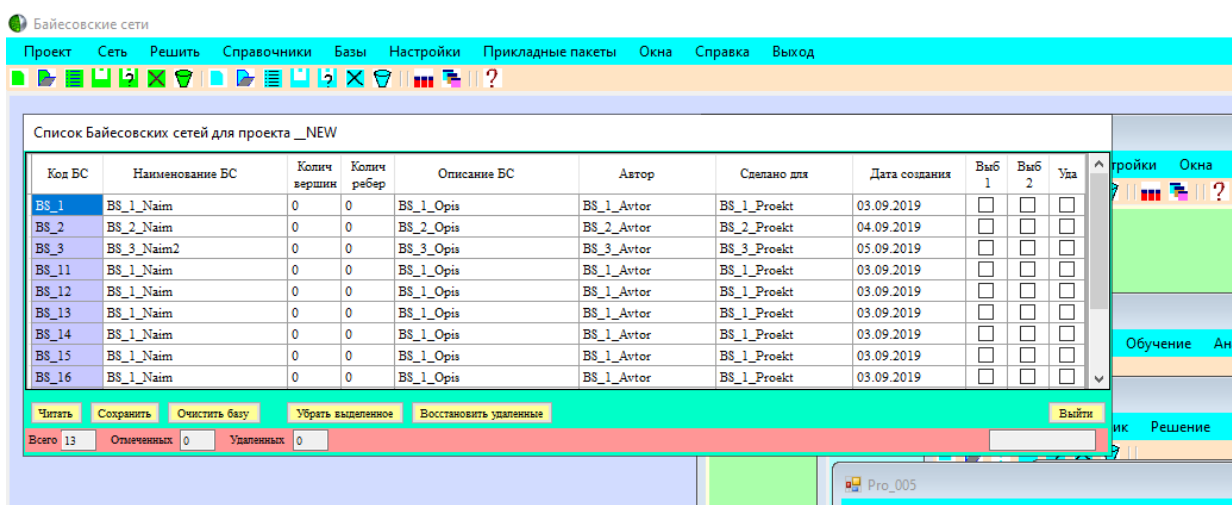
Желіні ашу. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталанады. Осы тармақты шақырған кезде модальды терезе пайда болады (2 сурет). Басты терезеде бір уақытта 5 байес желісіне дейін ашуға болады. Қажетті желілерді белгілеу қажет. Тиісті жолдар жасыл түспен белгіленеді. Егер басты терезеде ашылған желі таңдалса, екінші рет бұл желі ашылмайды.



2 сурет – «Желіні ашу» мәзірінің терезесі

– Бос байес желілерінің тізімі. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталаынады. Осы тармақты шақырған кезде модальды терезе пайда болады (3 сурет). Бұл терезеде пайдаланушы бар еркін Байес

желілерін түзете алады, сондай-ақ қажетсіз желілерді жоя алады. Желілерді жою екі кезеңде жүргізіледі. Бірінші кезеңде қажетсіз желілер қашықтағы ретінде белгіленеді, бірақ физикалық түрде бұл желілер сақталады. Одан әрі желідегі деректер қалпына келтірілуі мүмкін. Екінші кезеңде қашықтағы желілер физикалық түрде жойылады және осы желілерді қалпына келтіру одан әрі мүмкін емес. Терезеде 6 командалық түймесі бар: "шығу", "жойылғанды қалпына келтіру", "белгілеуді алып тастау", "Оқу", "сақтау", "қорды тазарту". Сондай-ақ терезе 4 мәтіндік өрістен тұрады. Бірінші жолда қордағы желілердің жалпы саны көрсетіледі. Екінші жолда белгіленген жазбалардың саны көрсетіледі. Үшінші өріс жойылған деп белгіленген жазбалардың санын көрсетеді. Төртінші өріс дерекқорға өзгерістерді сақтау кезінде енгізілген өзгертулердің санын көрсетеді.



3 сурет – «Бос Байес желілері тізімі» терезесі

Желіні сақтау. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталаынады. Осы тармақты шақырған кезде модальдык терезе пайда болады. Бұл терезеде байес желісінің кейбір параметрлерін түзетуге және осы желі қорында сақтауға болады. Егер басты терезеде бірнеше желі ашылса, айтылған нәрсе ағымдағы желіге қатысты (түспен бөлінген) болады.

– Ағымдағы бос БЖ жабу. Ағымдағы бос байес желісін жабады. Негізгі терезе-

де басқа ашық желілер бар болса, олардың бірі болады. Желі жабылған кезде пайдаланушы өзгерістерді сақтауға мүмкіндігі бар. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталаынады.

– Желіні жою. Басты терезенің ағымдағы желісін алыстан деп белгілейді. Егер басқа ашық желілер болса, олардың бірі болады. Желіні жойғанда, пайдаланушы өзгерістерді сақтауға мүмкіндігі бар. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталаынады.

– Барлық БЖ терезелерін жабу. Басты терезеде барлық ашық байес желілерін жабады. Әрбір желіні жапқан кезде пайдаланушы өзгерістерді сақтауға мүмкіндігі бар.

"Желі" мәзірі жоба терезесінде көп жағдайда басты терезенің "желі" мәзірінің функциясын қайталайды, бірақ нақты жобаның байес желілеріне жатады және келесілерді жасауға мүмкіндік береді:

– Жаңа желі. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталанады. Бұл тармақты шақырғанда, болашақ байес желісінің кейбір атрибуттарын көрсету қажет модальды терезе пайда болады.

– Желіні ашу. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталанады. Осы тармақты шақырғанда, ағымдағы жобада модальдық терезе пайда болады. Әрбір жобада бір уақытта 5 байес желісіне дейін ашуға болады. Қажет желілерді белгілеу арқылы жүзеге асады. Тиісті жолдар жасыл түспен белгіленеді. Егер ағымдағы жобада бірнеше желі ашылса, ашық желілердің жалпы саны 5-тен артық болмайды.

– Желілер тізімі. Мәзірдің бұл тармағы командалық батырмамен қайталанады. Осы тармақты шақырған кезде модальдық терезе пайда болады. Негізгі терезедегі сияқты бұл терезеде пайдаланушы байес желілерін түзете алады, сондай-ақ осы жобаға тиесілі қажетсіз желілерді жоя алады. Желілерді жою екі кезеңде жүргізіледі. Бірінші кезеңде қажетсіз желілер қашықтағы ретінде белгіленеді, бірақ физикалық түрде бұл желілер сақталады. Одан әрі деректер желісін қалпына келтірілуі мүмкін. Екінші кезеңде қашықтағы желілер физикалық түрде жойылады және осы желілерді қалпына келтіру одан әрі мүмкін емес. Терезе 6 командалық батырмалардан тұрады. Осы батырмалардың қызметі негізгі терезе үшін сипатталған батырмалардың қызметіне ұқсас. Сондай-ақ терезе 4 мәтін өрісінен тұрады. Бірінші өрісте қорда осы жобаға тиісті желілердің жалпы саны көрсетіледі. Екінші өрісте белгіленген жазбалардың саны көрсетіледі. Үшінші өрісте жойылған жазбалардың саны көрсетіледі. Төртінші өрісте

қордағы өзгерістерді сақтау кезінде жасалған өзгерістердің саны көрсетіледі.

– Желіні сақтау. Бұл мәзір тармағы негізгі терезе мәзірінің тиісті тармағына ұқсас жұмыс істейді. Негізгі терезедегі сияқты меню тармағы командалық батырмамен қайталанады.

– Желіні сақтау. Бұл мәзір тармағы негізгі терезе мәзірінің тиісті тармағына ұқсас жұмыс істейді. Негізгі терезедегі сияқты меню тармағы командалық батырмамен қайталанады.

– Ағымдағы байес желісін жабу. Бұл мәзір тармағы негізгі терезе мәзірінің тиісті тармағына ұқсас жұмыс істейді. Негізгі терезедегі сияқты меню тармағы командалық батырмамен қайталанады.

– Желіні жою. Бұл мәзір тармағы негізгі терезе мәзірінің тиісті тармағына ұқсас жұмыс істейді. Негізгі терезедегі сияқты меню тармағы командалық батырмамен қайталанады.

Байес желісінің терезесінде, желі қай жерде орналасқанына қарамастан, негізгі терезеде немесе жоба терезесінде, қолданушыға келесі қызметтері қолжетімді:

– Қолданушы Байес желісінің графикалық кескіні үшін терезені шақыра алады. Бұл терезеде қолданушы жаңа желі құрып, бұрыннан бар байес желісіне түзету жүргізе алады.

– Қолданушы қарастырылып отырған байестік желі үшін шартты ықтималдықтар кестесін түзету үшін терезені шақыра алады.

– Қолданушы қарастырылып отырған желіні есептеудің әртүрлі параметрлерін көрсету үшін терезені шақыра алады.

– Қолданушы алынып отырған желінің шешімін талдау үшін терезені шақыруы мүмкін.

– Пайдаланушы қарастырылып отырған желінің әркілы баптауларын белгілеу үшін терезені шақыра алады (түйін бейнесі, түйіндегі жазбалар, доға бейнесі, доғадағы жазбалар, әркілкі қаріптер, түстер және т.б.)

Қорытынды және болашақ жұмыс

Сонымен, соңғы уақытта Байес желілері зерттеудің сан түрлі саласында белсенді қолданыс табуда. Әсіресе анық емес мәліметтермен жұмыс жасағанда қолдануда жақсы нәти-

же береді. Құрылған байес желісі жекелеген объектілер арасындағы себептік қатынастарды көрсетеді [8-10].

Болашақ жұмыс қолданбалы ғылым саласын зерттеушіге бағытталған байестік желілермен жұмыс істеуге арналған қолданбалы программалар пакетін құруға бағыт-

талған. Пакетпен жұмыс қолданушыдан программалау мен математикадан ерекше дағдыны қажет етпеу керек. Қолданушының пакетпен жұмысы интерактивті режимде жүруі және математика мен программалаудағы ерекше терминология минималды пайдаланылуы керек.

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің № АР 05131293 (2018–2020 жж.) Гранты бойынша «Байестік желі тапсырмаларын шешуге арналған қолданбалы бағдарламалар пакетін құру және бағдарламалық жүзеге асыру» тақырыбы аясында жүргізілді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

1. F.V. Jensen, T.D. Nielsen, Bayesian Networks and Decision Graphs. Springer. – 2007. – 447 p.
2. K.P. Murphy, An introduction to graphical models. – 2001. - 19 p. <http://www.stat.yale.edu/~jtc5/BioinformaticsCourse2001/MurphyBayesNetIntro.pdf>
3. D. Barber, Bayesian Reasoning and Machine Learning. – 2017. – 686 p. <http://web4.cs.ucl.ac.uk/staff/D.Barber/textbook/020217.pdf>
4. D. Barber, Machine Learning. A probabilistic Approach. – 343 p. <https://pdfs.semanticscholar.org/7bc7/54bc548f32b9ac53df67e3171e8e4df66d15.pdf>
5. K.P. Murphy, Machine Learning A Probabilistic Perspective. The MIT Press. – 1067 p.
6. П.И. Бидюк, А.Н. Терентьев, Построение и методы обучения Байесовских сетей // Таврический вестник информатики и математики. – 2004. – №2. - с.139-154.
7. Литвиненко Н.Г., Литвиненко А.Г., Шаяхметова А.С., Мамырбаев О.Ж. К вопросу о классификации типов свидетельств в байесовских сетях // Матер.научн. конф. ИИВТ МОН РК «Современные проблемы информатики и вычислительных технологий». – Алматы. – С. – 2018.
8. S. Conrady, L. Jouffe, Bayesian Networks & BayesiaLab. A Practical Introduction for Researches. ISBN: 978-0-9965333-0-0.
9. Литвиненко Н.Г., Литвиненко А.Г., Мамырбаев О.Ж., Шаяхметова А.С. Работа с Байесовскими сетями в BAYESIALAB. – Алматы: ИИВТ, 2018. – 311 с.
10. Литвиненко Н.Г., Литвиненко А.Г., Шаяхметова А.С., Мамырбаев О.Ж., Сатымбеков М., Турдалыулы М. Использование байесовских сетей при исследовании соответствия претендента вакантной должности // Матер. III Международ. научн. конф. «Информатика и прикладная математика». – 2018. – Алматы. – С.324-332.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- | | | |
|----|-------------------|--|
| 1 | Абдухаликова Ш.А. | магистрант, Международный Казахско-Турецкий университет им. Ходжа Ахмеда Ясави |
| 2 | Ажидинов А.С. | к.т.н., доцент, Международный гуманитарно-технический университет |
| 3 | Азиханова Д.К. | НС НИИ "Экология", магистр, Международный Казахско-Турецкий университет им. Ходжа Ахмеда Ясави |
| 4 | Акжалова А. | профессор, Казахстанско-Британский технический университет |
| 5 | Акрамов Х.А. | д.т.н., профессор, Ташкентский архитектурно-строительный институт |
| 6 | Алдияров Ж. | к.т.н., доцент, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова |
| 7 | Алтынбекова Д.Т. | докторант, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати |
| 8 | Алтынбекова Ж.Т. | ст. преподаватель, Таразский инновационно-гуманитарный университет |
| 9 | Анарбекова Г.Д. | к.б.н., Казахский Национальный аграрный университет |
| 10 | Артыкова Ж. | PhD-докторант, Южно-Казахстанский Государственный университет им. М. Ауэзова |
| 11 | Асанов А. | к.х.н., профессор, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати |
| 12 | Аубакиров Е.А. | д.х.н., профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 13 | Ахажанов С.Б. | академик, PhD доктор, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова |
| 14 | Аханова Н.Е. | PhD-докторант, Казахстанско-Британский технический университет |
| 15 | Ахмедова А. | магистрант, Казахская академия транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева |
| 16 | Ахметова Ф.Ж. | PhD-докторант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 17 | Байхамурова М.О. | докторант, НС, Международный Казахско-Турецкий университет им. Ходжа Ахмета Ясави |
| 18 | Бакранова Д.И. | СНС, PhD, Казахстанско-Британский технический университет |

- 19 Бакыт А.Е. магистрант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 20 Бейсенбаев О. д.т.н., профессор, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова
- 21 Бейсенханов Н.Б. д.ф.-м.н., профессор, ГНС, Казахстанско-Британский технический университет
- 22 Беспалко Ю.Н. кандидат наук, Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия
- 23 Бидайбай Ж.М. магистрант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 24 Билашев Б.А. к.т.н., профессор, Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет
- 25 Блиева Д.Н. докторант PhD, инженер, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Институт информационных и вычислительных технологий КН МОН РК
- 26 Бурханбеков К.Е. PhD, Назарбаевская Интеллектуальная школа
- 27 Валеев К.Р. кандидат наук, институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия
- 28 Габдуллин М.Т. первый проректор, к.ф.-м.н., PhD, Казахстанско-Британский технический университет
- 29 Дәріханова А.П. магистрант, Международный Казахско-Турецкий университет им. Ходжа Ахмеда Ясави
- 30 Дәулетбай А. PhD-доктор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 31 Жетписбаева Г.Д. докторант, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
- 32 Жиликбаев М. магистрант, Казахстанско-Британский технический университет
- 33 Елемесова К.Ж. магистрант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 34 Ергалиева А.О. магистрант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 35 Жакып Б.М. докторант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 36 Жандаулет Е.Ж. докторант, Казахстанско-Британский технический университет

- 37 Жанабаев О.У. магистрант, Западно-Казахстанский технологический университет
- 38 Жаңабай Н.Ж. к.т.н., доцент, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова
- 39 Жуков В.В. к.ф.-м.н., начальник высокогорной научной станции космических лучей
- 40 Жумагазиева К.А. магистрант, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
- 41 Идрисова Т.К. магистр, МНС, Физико-технический институт при Сәт-баев университеті
- 42 Исахов А.А. доктор PhD, профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 43 Ихсанов К.Н. к.т.н., доцент, Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет
- 44 Кадыров А. д.т.н., профессор, Ташкентский Национальный университет им. М. Улугбека
- 45 Калешева Г.Е. ст. преподаватель, Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет
- 46 Калмаханова М.С. д.х.н., доцент, доктор PhD, ст. преподаватель, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
- 47 Камысбаев Д.Х. д.х.н., профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 48 Касымова Д.Т. МНС, Институт информационных и вычислительных технологий КН МОН РК
- 49 Кубашева Ж.Б. PhD-докторант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 50 Кулбаева Д.А. магистр, ст. преподаватель, Региональный университет им. М.Х. Дулати
- 51 Қантарбаева С.М. магистр, ст. преподаватель, Региональный университет им. М.Х. Дулати
- 52 Құлмаханбетова А.Ш. магистрант, Региональный университет им. М.Х. Дулати
- 53 Литвиненко Н. МНС, Институт информационных и вычислительных технологий КН МОН РК
- 54 Мақаева Н.М. магистрант, МНС, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

- 55 Мамырбаев О.Ж. PhD, Институт информационных и вычислительных технологий КН МОН РК
- 56 Масалимова Б.К. к.х.н., доцент, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
- 57 Матниязова Г.К. доктор PhD, и.о. доцента, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
- 58 Мукашев К.М. д.ф.-м.н., профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 59 Мурадов А.Д. к.ф.-м.н., и.о. профессора, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 60 Мусабекова А.А. к.х.н., доцент, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 61 Мусабеков К.Б. д.х.н., профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 62 Мусабеков Н.К. СНС, Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа
- 63 Мырзабек Д.В. магистрант, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
- 64 Наурызбекова Ш.А. магистрант, Казахстанско-Британский технический университет
- 65 Нургулжанова А.Н. к.т.н., ассоц. профессор, Казахская академия транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева
- 66 Нурлыбаева А.Н. PhD, д.х.н., доцент, Региональный университет им. М.Х. Дулати
- 67 Нусупов К.Х. д.ф.-м.н., профессор, ГНС, Казахстанско-Британский технический университет
- 68 Оспанова А.К. д.х.н, профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 69 Рахымбаева П.М. магистрант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 70 Савденбекова Б.Е. PhD, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби
- 71 Садирмекова Ж.Б. докторант, Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева
- 72 Садуев Н.О. PhD, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

- | | | |
|----|---------------------|--|
| 73 | Садыков В.А. | к.х.н., профессор, Институт катализа им. Борескова, Новосибирск, Россия |
| 74 | Садыков Т.Х. | д.ф.-м.н., профессор, Физико-технический институт при Сәтбаев университеті |
| 75 | Самбетбаева М.А. | доктор PhD, доцент, Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева |
| 76 | Самигуллина Г.А. | д.т.н., зав. лаб. «Интеллектуальные системы управления и прогнозирования», Институт информационных и вычислительных технологий |
| 77 | Самигуллина З.И. | PhD, ассоц.профессор, Казахстанско-Британский технический университет |
| 78 | Сасыкова Л.Р. | к.х.н., доцент, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 79 | Сейтбекова А.М. | лектор, Казахская академия транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева |
| 80 | Сейтбекова Г.А. | к.т.н., доцент, Региональный университет им. М.Х. Дулати |
| 81 | Серикбаев Б.А. | к.х.н., НС, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 82 | Султанов А.Т. | инженер, магистрант, Казахстанско-Британский технический университет |
| 83 | Тажибаева С.М. | д.х.н., профессор, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 84 | Тажиева Ж.З. | магистрант, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати |
| 85 | Ташмухамбетова Ж.Х. | д.х.н., доцент, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 86 | Тілдан Ж.Ж. | магистрант, Казахский Национальный университет им. аль-Фараби |
| 87 | Тусупов Д.А. | зав. кафедрой, Евразийский Национальный университет им. Л.Н. Гумилева |
| 88 | Умаров Ф.Ф. | д.ф.-м.н., профессор, Казахстанско-Британский технический университет |
| 89 | Утелбаева А.Б. | д.х.н., доцент, Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова |

- 90 Фархадов Т. к.ф.-м.н., доцент, ВНС, Казахский Национальный педагогический университет им. Абая, Институт информационных и вычислительных технологий КН МОН РК
- 91 Худайбергенова Т.А. студент, Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
- 92 Шаповалов Г.В. магистрант, Западно-Казахстанский инновационно-технологический университет
- 93 Шаяхметова А.С. руководитель проекта, Институт информационных и вычислительных технологий КН МОН РК
- 94 Шепетов А.Л. к.ф.-м.н., ВНС, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
- 95 Шолақ Ә. к.т.н., профессор, Региональный университет им. М.Х. Дулати
- 96 Щур Д.В. СНС, к.х.н., Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина

**ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

**HERALD
OF THE KAZAKH-BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY**

**ВЕСТНИК
КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Ответственный за выпуск	Есбергенов Досым Бектенович
Редакторы	Далабаева Айсара Касымбековна Садганова Эльмира Абуовна
Компьютерный дизайн	Аязбаева Зарина Козубековна
Компьютерная верстка	Елеманова Дана Каиркельдыевна

Подписано в печать 29.09.2020 г.
Тираж 300 экз. Формат 60х84 1/16.
Бумага тип.
Уч.-изд.л. 15 Заказ №149.

Редакция журнала «Вестник КБТУ» не несет ответственность за содержание публикуемых статей. Содержания статей целиком принадлежат авторам, и размещаются в журнале исключительно под их ответственность.

Издание Казахстанско-Британского технического университета
Издательский центр КБТУ, Алматы, ул. Толе би, 59

Казахстанско-Британский технический университет

- Факультет энергетики и нефтегазовой индустрии
- Факультет геологии и геологоразведки
- Факультет информационных технологий
- Бизнес школа
- Международная Школа Экономики
- Казахстанская Морская Академия
- НОЦ «Математика и кибернетика»
- НОЦ «Химическая инженерия»
- НОЦ «Альтернативной энергетики»
- НОЦ «Материаловедение и проблемы коррозии»



Наши контакты:
+7 (727) 357 42 42
www.kbtu.kz