



#11 (39), 2018 część 2

Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe
(Warszawa, Polska)

Czasopismo jest zarejestrowane i publikowane w Polsce. W czasopiśmie publikowane są artykuły ze wszystkich dziedzin naukowych. Czasopismo publikowane jest w języku polskim, angielskim, niemieckim i rosyjskim.

Artykuły przyjmowane są do dnia 30 każdego miesiąca.

Częstotliwość: 12 wydań rocznie.

Format - A4, kolorowy druk

Wszystkie artykuły są recenzowane

Każdy autor otrzymuje jeden bezpłatny egzemplarz czasopisma.

Bezpłatny dostęp do wersji elektronicznej czasopisma.

Zespół redakcyjny

Redaktor naczelny - Adam Barczuk

Mikołaj Wiśniewski

Szymon Andrzejewski

Dominik Makowski

Paweł Lewandowski

Rada naukowa

Adam Nowicki (Uniwersytet Warszawski)

Michał Adamczyk (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Peter Cohan (Princeton University)

Mateusz Jabłoński (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Piotr Michalak (Uniwersytet Warszawski)

Jerzy Czarnecki (Uniwersytet Jagielloński)

Kolub Frennen (University of Tübingen)

Bartosz Wysocki (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Patrick O'Connell (Paris IV Sorbonne)

Maciej Kaczmarczyk (Uniwersytet Warszawski)

#11 (39), 2018 part 2

East European Scientific Journal
(Warsaw, Poland)

The journal is registered and published in Poland. The journal is registered and published in Poland. Articles in all spheres of sciences are published in the journal. Journal is published in **English, German, Polish and Russian.**

Articles are accepted till the 30th day of each month.

Periodicity: 12 issues per year.

Format - A4, color printing

All articles are reviewed

Each author receives one free printed copy of the journal

Free access to the electronic version of journal

Editorial

Editor in chief - Adam Barczuk

Mikołaj Wiśniewski

Szymon Andrzejewski

Dominik Makowski

Paweł Lewandowski

The scientific council

Adam Nowicki (Uniwersytet Warszawski)

Michał Adamczyk (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Peter Cohan (Princeton University)

Mateusz Jabłoński (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Piotr Michalak (Uniwersytet Warszawski)

Jerzy Czarnecki (Uniwersytet Jagielloński)

Kolub Frennen (University of Tübingen)

Bartosz Wysocki (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Patrick O'Connell (Paris IV Sorbonne)

Maciej Kaczmarczyk (Uniwersytet Warszawski)

**Dawid Kowalik (Politechnika
Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)**
**Peter Clarkwood(University College
London)**
Igor Dziedzic (Polska Akademia Nauk)
**Alexander Klimek (Polska Akademia
Nauk)**
**Alexander Rogowski (Uniwersytet
Jagielloński)**
Kehan Schreiner(Hebrew University)
**Bartosz Mazurkiewicz (Politechnika
Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)**
Anthony Maverick(Bar-Ilan University)
**Mikołaj Żukowski (Uniwersytet
Warszawski)**
**Mateusz Marszałek (Uniwersytet
Jagielloński)**
**Szymon Matysiak (Polska Akademia
Nauk)**
**Michał Niewiadomski (Instytut
Stosunków Międzynarodowych)**
Redaktor naczelny - Adam Barczuk

1000 kopii.

**Wydrukowano w «Aleje Jerozolimskie
85/21, 02-001 Warszawa, Polska»**

**Wschodnioeuropejskie Czasopismo
Naukowe**

**Aleje Jerozolimskie 85/21, 02-001
Warszawa, Polska**

E-mail: info@eesa-journal.com ,

<http://eesa-journal.com/>

**Dawid Kowalik (Politechnika
Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)**
**Peter Clarkwood(University College
London)**
Igor Dziedzic (Polska Akademia Nauk)
**Alexander Klimek (Polska Akademia
Nauk)**
**Alexander Rogowski (Uniwersytet
Jagielloński)**
Kehan Schreiner(Hebrew University)
**Bartosz Mazurkiewicz (Politechnika
Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)**
Anthony Maverick(Bar-Ilan University)
**Mikołaj Żukowski (Uniwersytet
Warszawski)**
**Mateusz Marszałek (Uniwersytet
Jagielloński)**
**Szymon Matysiak (Polska Akademia
Nauk)**
**Michał Niewiadomski (Instytut
Stosunków Międzynarodowych)**
Editor in chief - Adam Barczuk

1000 copies.

**Printed in the "Jerozolimskie 85/21, 02-
001 Warsaw, Poland»**

East European Scientific Journal

**Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warsaw, Po-
land**

E-mail: info@eesa-journal.com ,

<http://eesa-journal.com/>

СОДЕРЖАНИЕ

ВЕТЕРИНАРНЫЕ НАУКИ

<i>Vakulenko M.U., Milnikova S.B. Ponomareva V.F Dentella N. Ermakov A.M.,</i> THE ESTIMATION OF THE SIZE OF DOMESTIC CAT POPULATION IN ROSTOV REGION	4
--	---

СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ НАУКИ

<i>Завірюха Г. А.</i> МОНІТОРИНГ ЕПІЗООТЧНОЇ СИТУАЦІЇ ЩОДО ЛЕЙКОЗУ ВЕЛИКОЇ РОГАТОЇ ХУДОБИ В УКРАЇНІ ЗА ПЕРІОД 2006 – 2017 РР.....	7
---	---

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Болотов О.Ю.,</i> РОЗРАХУНОК НЕСУЧОЇ ЗДАТНОСТІ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ЕЛЕМЕНТІВ П-ПОДІБНИХ РАМ НА ДІЮ ЗГІНАЛЬНИХ МОМЕНТІВ ТА ПОЗДОВЖНІХ СИЛ НА ОСНОВІ ДЕФОРМАЦІЙНОГО МЕТОДУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ РЕАЛЬНОЇ КРИВИЗНИ.....	12
<i>Гладій І. І., Карабін О. Й.</i> СИСТЕМИ ЗАХИСТУ ВЕБ-СЕРВЕРІВ	15
<i>Ермаков В.Ф., Машнова Е.В., Зайцева И.В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСЧЕТНОЙ МОЩНОСТИ СИЛОВОГО ТРАНСФОРМАТОРА НА РАЙОННОЙ ПОДСТАНЦИИ ПО СУТОЧНОМУ ГРАФИКУ НАГРУЗКИ	18
<i>Нестеренко О.Б.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХРАЗЯДНЫХ ОПЕРАЦИЙ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ КРИТЕРИЮ СТРОГОГО СТОЙКОГО КОДИРОВАНИЯ, ПРИ МНОГОРАЗУНДОВОМ КРИПТОГРАФИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ	20
<i>Промтов М.А., Гатапова Н.Ц., Борщев В.Я.</i> ЭНЕРГО-РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДОМАЗУТНОЙ ЭМУЛЬСИИ С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ	28
<i>Любицкий А.М., Любицкий М.В., Чебанов К.А.</i> АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНХРОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ С ПОСТОЯННЫМИ МАГНИТАМИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЭНЕРГЕТИКИ	33

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Сандраков Г. В.</i> МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ГРАФІТ–АЛМАЗ	37
<i>Timofeev A.M., Malyshev A. V., Stepanov A. A., Kirillin A.R.</i> THE INSTALLATION FOR MEASURING THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE SOLID MATERIALS USING A FLAT PROBE METHOD	42

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Абилова У.М., Гашимова Э. Н., Чырагов Ф.М.</i> СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ	46
<i>Сазонова О.И., Яценко Н.Д., Савванчук Р.В., Попова Л.Д.</i> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МОЛИБДОВАНАДАТОВ ПРИ СООТНОШЕНИИ V:Мо=3:3 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	51

ВЕТЕРИНАРНЫЕ НАУКИ

Vakulenko M.U., Milnikova S.B. Ponomareva V.F Dentella N. Ermakov A.M.,

1. SFU «Southern Federal University».

2. DSTU «Don State Technical University».

3. RSMU «Rostov State Medical University».

THE ESTIMATION OF THE SIZE OF DOMESTIC CAT POPULATION IN ROSTOV REGION

Abstract

We conducted the family census of 973 humans and 352 domestic cats they own. The correlation coefficient for the number of humans and cats in Rostov region was calculated to be about 36%, consequently there are 1.5 million domestic cats in Rostov region. We studied the correlation coefficient for the number of humans and cats in different European countries. It was found that the number of domestic cats is higher in such countries as Russia, Hungary, Slovenia and Latvia. There are less domestic cats in Spain, Greece and Ireland.

Key words:

Domestic cats. Cat population size. Rostov region. Population percentage. Correlation coefficient for the number of humans and cats. The countries with the largest number of cats. The number of cats in European countries.

Introduction

More than 10000 years ago, a man from all wild animals chose to domesticate a dog for its ability to guard the territory and help in hunting and a cat for its ability to protect food from rodents. In modern society, the roles that pets played in the past have become unimportant. So, why the general size of their population hasn't even reduced but keeps increasing all over the world? As Paul Leyhausen said, the relationship between a cat and a man is much closer than it can be between two cats. If the dog guards our house, the cat protects your soul, takes our pain and diseases. According to the official data the estimated size of the population of domestic cats is 600 million around the world. There is official statistics on the size of the population of domestic cats in different European countries, but there is no valid statistical data on the size of the population of domestic cats in Russia. Most official sources cite the data from www.statista.com. It states that the population of domestic cats was 12, 5 million in 2015. The population of Russia is 146880432 people, consequently, the number of domestic cats approximately correlates to 8,5 % of human population. According to the data of Russian Public Opinion Research Center in 2018 there were 33,7 million domestic cats that correlates to 23% of the size of human population. But according to the data of Dalia Research, the census of domestic cats, conducted in February 2017, showed that the number of cats in Russia correlates to 60% of human population, that is 88.1 million cats. The estimation of cat population in Rostov region proved to be highly important because of wide variation and invalidity of published statistical data on cat population in Russia.

Goals and tasks:

The main purpose of this research is to study the size of domestic cat populations in different countries,

estimate the correlation coefficient for the number of humans and cats in these countries and the size of cat population in Rostov region.

To achieve these goals we have performed the following tasks:

1. To propose the size of domestic cat population in different countries the analysis of Russian and foreign sources was made.
2. To establish the correlation for the human and cat populations the graphs of the size of human and cat populations in different countries were designed. Then the correlation coefficient for human and cat population was calculated.
3. To estimate the size of cat population in Rostov region the method of general estimation was used. The questionnaire survey of owners and their animals was performed.

Materials and methods

To assess the number of domestic cats the survey of students and staff members was performed. Students and staff members were asked to fill in the questionnaire and specify the number of cats their acquaintances have. (Fig.1)

The students of Rostov State Medical University and Don State Technical University, who took part in the questionnaire survey, live in different areas of Rostov region. It allowed us to perform a uniform analysis of the number of domestic cats in urban and rural areas. Then the participants of the survey and their cats were listed. Repeated names were removed from the investigation list.

Then after the correlation coefficient for the size of humans and cats of selected group of people was calculated. We know the size of human population in Rostov region and we could calculate the expected number of cats that live in Rostov region.

Name, surname, age of owner of the animal	Cat's name. Owner's name.
1.Igor Popov 20	
2.Ilia Popov 18	
3.Vitaliy Popov 43	
4.Natalia Alekseeva 43	
5.Evgeniy Alekseev 77	
6.Tatiana Alekseeva 79	
7.Nadegida Popova 74	
8.Semen Fursov 19	1.Toscia Fursov
9.Sergey Fursov 48	
10.Galina Fursova 55	
11.Vladimir Miatiashev 20	2.Dimka Miatiashev
12.Sergey Miatiashev 43	3.Masia Miatiashev
13.Tatiana Miatiashev 41	4.Vasia Miatiashev
14.Roman Krivitskiy 19	5.Valensia Krivitskiy
15.Natalia Krivitskaia 43	
16.Maksim Panteleev 20	6. Lastik Panteleev

Figure 1
Questionnaire sample

Results

First, we have estimated the size of domestic cat population in different countries. Official statistics on the number of domestic cats in different European countries is presented on the www.statista.com. We designed the graph that shows the size of human population in European countries, and calculated the percentage of human population that correlates with the number of domestic cats in the country (Fig. 2).

Figure 2 shows, that in most European countries the number of domestic cats is 10-20% of human population. This percentage is only 5-6% in Ireland, Greece and Spain, so there is a small number of domestic cats in these countries. Also, we presented the data on the number of domestic cats in Russia published by Russian Public Opinion Research Center.

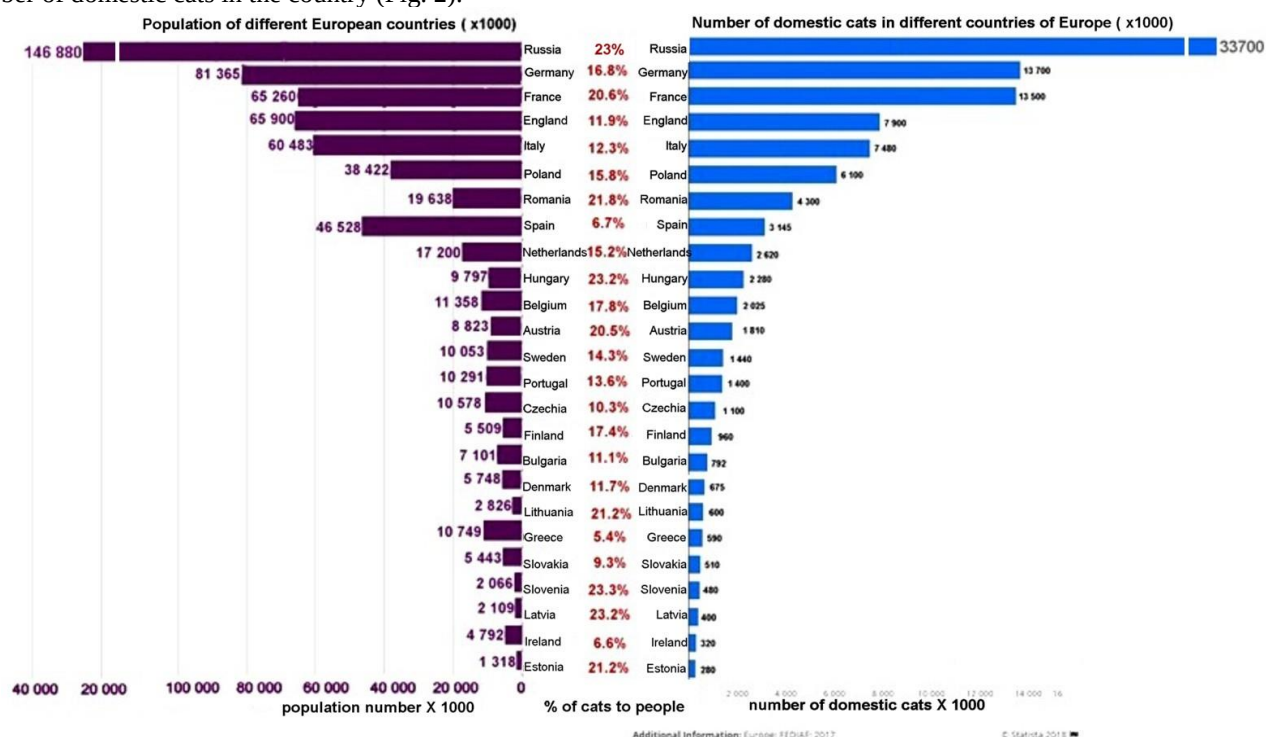


Figure 2.
The correlation coefficient (%) for the number of humans and cats in different European countries.

According to the data presented, Russia is one of the leading countries both in the number of domestic cats and the correlation coefficient for the number of humans and cats. Additionally, we calculated the number of domestic cats in Rostov region being based on the results of the survey performed. The data obtained show that 973 people own 352 cats that is approximately 36% of human population. So, knowing that the number of population in Rostov region is 4 220 452 (The number of population in the Russian Federation by municipalities on January 1, 2018), one can conclude that there are about 1519362 cats in Rostov region.

Conclusions:

1. The size of cat population and the percentage of people who own cats are the largest in Russia in comparison to other European countries.
2. The number of domestic cats in Rostov region is more than 1.5million, that correlates to 36% of the human population.

Literature:

1. Dmitriev S.V. Domestication in China: an attempt to summarize the data / S. V. Dmitriev // Society and the state in China. – 2015. – Vol. 17. – №1. – P. 34 – 49.
2. Grimm D. Animal domestication. The genes that turned wildcats into kitty cats. // Science. – 2014. – Vol. 345. – №6211. – P. 799.
3. Beresina E.S. COMMUNICATION SIGNALS CATS. RVGMDG –2015 –Vol. 4 – P. 22 – 28.
4. Merola I., Lazzaroni M., Marshall-Pescini S., Prato-Previde E. Social referencing and cat-human communication. // Anim Cogn. – 2015. – Vol. 18. – №3. – P. 639 – 648.
5. Davtian E.S. MONITORING OF EPIDEMIC SITUATION OF INFECTIOUS DISEASES OF DOGS AND CATS IN URBAN ECOSYSTEMS. / E. S. Davtyan // international research journal. – 2016. – Vol. 8. – №50. – P. 36 – 39.
6. Montague M.J., Li G., Gandolfi B., Khan R., Aken B.L., Searle S.M., Minx P., Hillier L.W., Koboldt D.C., Davis B.W., Driscoll C.A., Barr C.S., Blackstone K., Quilez J., Lorente-Galdos B., Marques-Bonet T., Alkan C., Thomas G.W., Hahn M.W., Menotti-Raymond M., O'Brien S.J., Wilson R.K., Lyons L.A., Murphy W.J., Warren W.C. Comparative analysis of the domestic cat genome reveals genetic signatures underlying feline biology and domestication. // Proc Natl Acad Sci U S A. – 2014. – Vol. 111. – №48. – P. 17230 – 17235.
7. Kurushima J.D., Lipinski M.J., Gandolfi B., Froenicke L., Grahn J.C., Grahn R.A., Lyons L.A. Variation of cats under domestication: genetic assignment of domestic cats to breeds and worldwide random-bred populations. // Anim Genet. – 2013. – Vol. 44. – №3. – P. 311 – 324.
8. Głażewska I., Kijewski T. A new view on the European feline population from mtDNA analysis in Polish domestic cats. // Forensic Sci Int Genet. – 2017. – Vol. 27. – P. 116 – 122.
9. Driscoll C.A., Menotti-Raymond M., Roca A.L., Hupe K., Johnson W.E., Geffen E., Harley E.H., Delibes M., Pontier D., Kitchener A.C., Yamaguchi N., O'Brien S.J., Macdonald D.W. The Near Eastern origin of cat domestication. // Science. – 2007. – Vol. 317. – №5837. – P. 519 – 523.
10. Downes M.J., Dean R.S., Stavisky J.H., Adams V.J., Grindlay D.J., Brennan M.L. Methods used to estimate the size of the owned cat and dog population: a systematic review. // BMC Vet Res. – 2013. – Vol. 9 – №121. – P. 1 – 12

Authors

1. **Vakoulenko Maia Iurievna** - Associate Professor, Department of Biochemistry, Rostov State Medical University, 29Naxicevanskiy Str., Rostov-on-Don, 344022, Russia, e-mail: nikdentella-22@yandex.ru
2. Mylnikova Svetlana Borisovna - Senior Teacher, Department of English for Sciences, Southern Federal University, 105/42 Bolshaya Sadovaya Str., Rostov-on-Don, 344006, Russia, e-mail: 68svm@mail.ru
3. Ponomareva Veronika Fedorovna- student of Rostov State Medical University, Naxichevanskiy 29, Rostov-on-Don, 344022, Russia, e-mail: ponveronik@mail.ru
4. Dentella Nick - Student, Department of Biochemistry, Rostov State Medical University, 29Naxicevanskiy Str. , Rostov-on-Don, 344022, Russia , e-mail: nikdentella-22@yandex.ru
5. Ermakov Aleksey Mixailovich – Professor, Department of Biology and General Pathology. Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344010, Russia, e-mail: amermakov@ya.ru

СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ НАУКИ

Zaviriyha G. A.

*candidate of agricultural sciences, senior research fellow,
«State Center of Innovative Biotechnologies», Kyiv, Ukraine*

MONITORING OF EPIZOOTIC SITUATION OF BOVINE LEUKEMIA IN UKRAINE DURING 2006 – 2017

Завірюха Г. А.

*кандидат сільськогосподарських наук, старший науковий співробітник
«Державний центр інноваційних біотехнологій», Київ, Україна*

МОНІТОРИНГ ЕПІЗООТЧНОЇ СИТУАЦІЇ ЩОДО ЛЕЙКОЗУ ВЕЛИКОЇ РОГАТОЇ ХУДОБИ В УКРАЇНІ ЗА ПЕРІОД 2006 – 2017 РР.

SUMMARY

The article presents the results of monitoring the epizootic situation of bovine leukemia in Ukraine during the period 2006–2017. An analysis of the epizootic situation indicates that bovine leukemia is recorded in almost all regions of Ukraine except Ivano-Frankivsk, Lviv, Ternopil and Chernivtsi regions. 370 unfavorable points for bovine leukemia and 138261 sick animals were established. Serological monitoring of the disease showed the constant presence of virus carriers in the herds of Ukraine as a source of infection. An effective prophylactic measure against viral infection is active immunization of animals. Creation and implementation of new drugs against leukemia in cattle will significantly improve the epizootic condition of bovine leukemia.

АНОТАЦІЯ

В статті представлені результати моніторингу епізоотичної ситуації щодо лейкозу великої рогатої худоби на території України протягом 2006–2017 років. Аналіз епізоотичної ситуації свідчить, що лейкоз великої рогатої худоби реєструється майже в усіх областях території України окрім Івано-Франківської, Львівської, Тернопільської та Чернівецької областей. Встановлено 370 неблагополучних пунктів щодо лейкозу великої рогатої худоби та 138261 хворих тварин. Серологічний моніторинг захворювання показав постійну наявність в стадах України вірусоносіїв як джерела інфекції. Ефективним профілактичним заходом боротьби з вірусною інфекцією є активна імунізація тварин. Створення і впровадження у практику нових протилейкозних препаратів суттєво покращить епізоотичний стан щодо лейкозу великої рогатої худоби.

Key words: leukemia, cattle, infection, epizootic monitoring.

Ключові слова: лейкоз, велика рогата худоба, зараженість, епізоотичний моніторинг.

Постановка проблеми. У переліку хронічних хвороб вірусної етіології людей і тварин лейкози займають одне із чільних місць в інфекційній патології.

Лейкоз великої рогатої худоби (BLV) — хронічна інфекційна хвороба пухлинної природи, основною причиною якої є злоякісне розростання клітин кровотворних органів з порушенням їх дозрівання, в результаті чого відбувається дифузна інфільтрація органів цими клітинами або з'являються пухлини.

Проблема лейкозу великої рогатої худоби є однією з найбільш актуальних у сучасному тваринництві оскільки серед інфекційних хвороб захворювання лідирує за завданими економічними збитками. Хвороба завдає значних економічних збитків сільськогосподарським підприємствам у зв'язку зі зниженням продуктивності заражених тварин, їх вибраковуванням, обмеженням терміну використання, а також з витратами на проведення протилейкозних заходів [1, с. 64, 2, с. 84-87].

Україна є стаціонарно неблагополучною щодо захворювання впродовж більш ніж 60-и років. На сьогодні, щорічно продовжують реєструватися спо-

радичні випадки інфекції, що вказує на збереженість у країні джерел збудника інфекції та загрозу розвитку нової епізоотії [3].

Стратегічно-практичні напрями роботи у боротьбі з лейкозною інфекцією в державі визначають два основні документи: Інструкція по профілактиці та оздоровленню великої рогатої худоби від лейкозу від 11.01.2008 р. № 12 – 12/14703 та Концепція щодо протиєпізоотичних заходів в Україні на період до 2012 року «Завдання щодо планування та проведення протиєпізоотичних заходів проти лейкозу в сучасних умовах». Проходження оздоровчих і профілактичних заходів контролюється, однак проблема зараженості господарств вірусом існує і на сьогодні. Ця діяльність проводиться у взаємодії з регіональними держадміністраціями та власниками худоби [4, с. 94-96].

Сучасні методи боротьби та профілактики лейкозу великої рогатої худоби не забезпечують належного рівня подолання інфекції в стадах великої рогатої худоби. Систематичне вилучення інфікованих вірусом тварин із стада лише стримує активність розвитку і перебігу епізоотичного процесу і має паліативний вплив на інфекційний процес.

Після чергового дослідження за РІД вибраковуються тварини, сироватки крові яких позитивно

реагують в РІД із стандартним лейкозним антигеном (РІД+). Таким методом стримують поширення хвороби в стадах серед великої рогатої худоби.

Незважаючи на досягнуті успіхи у вивченні лейкозу великої рогатої худоби, необхідність нововведень у систему протилейкозних засобів впровадження нових методів ранньої діагностики, профілактики та лікування лейкозу є особливо актуальними [5, с. 22, 6, с.46].

Значне поширення лейкозу великої рогатої худоби у тваринницькій галузі різних країн світу не залежить від технологічного рівня ведення господарства. Розповсюдженню інфекції сприяє особливість перебігу захворювання – хронічний перебіг та довгий латентний період. Наявність державних програм та чітке дотримання вимог щодо оздоровлення поголів'я є запорукою успіху в боротьбі з захворюванням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Лейкоз великої рогатої худоби (BLV) широко розповсюджений в усьому світі. Всесвітньою організацією охорони здоров'я тварин (МЕБ) включена як хвороба, важлива для міжнародної торгівлі [7, р. 267]. У ряді країн розроблені програми по ліквідації і заходи контролю, які були дуже успішними в Західній Європі, Новій Зеландії, і Західній Австралії [8, р. 729-738, 9, 10, р. 43, 11, р. 201, 12].

Однак в ряді країн Східної Європи, включно з Україною, Болгарію і Хорватію, хвороба все ще реєструється. Високий рівень поширеності BLV все ще зареєстровані в Північній і Південній Америці, а також в деяких країнах Близького Сходу і Південно-Східної Азії. [13].

Аргентина, де захворювання є ендемічним, є південноамериканською країною з найвищою поширеністю BLV – 80% в молочних фермах основних виробничих районів країни [14, р. 209].

Україна впродовж більш ніж 60-и років є стаціонарно неблагополучною щодо захворювання. На сьогодні, епізоотію в країні подолано, однак, щорічно продовжують реєструватися спорадичні випадки інфекції ВЛ ВРХ, що вказує на збереженість у

країні джерел збудника інфекції та загрозу розвитку нової епізоотії [17, с. 84-87].

Не вирішені раніше частини загальної проблеми. Збереження джерел збудника інфекції та загроза розвитку нової епізоотії може бути наслідком як залишення в стадах вірусоносіїв, так і введення до стад закуплених за межами господарства тварин із прихованим, на момент карантинування, перебігом інфекції. Щорічно Україна імпортує значну кількість високопродуктивної худоби. Експортерами тварин часто є країни із значним розповсюдженням лейкозу ВРХ, зокрема, США та Канада, де реєструють не лише інфікованих ВЛ ВРХ тварин, але й зареєстровані випадки клінічного прояву захворювання [18, с. 164-166, 19, с. 167-169, 20, с. 242-255]. Зменшення захворюваності та припинення виділення інфікованих тварин при лейкозі великої рогатої худоби може бути здійснено при проведенні ефективних протиепізоотичних заходів.

Мета дослідження. Метою досліджень було провести моніторинг епізоотичної ситуації щодо лейкозу великої рогатої худоби на Україні з 2006–2017 роки.

Матеріали і методи досліджень. Епізоотологічні дослідження проводили користуючись матеріалами статистичної звітності Державної служби України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів, Департаменту безпечності харчових продуктів та ветеринарної медицини та матеріалів Державної служби статистики України.

Результати дослідження. Використовуючи матеріали офіційної статистики нами проведено аналіз епізоотичної ситуації щодо лейкозу у господарствах України за останні 11 років упродовж періоду з 2006 по 2017 роки, який показав, що за цей час в Україні було 370 неблагополучних пунктів щодо лейкозу великої рогатої худоби. За цей період було виявлено 138261 хворих на лейкоз тварин (Табл. 1).

Таблиця 1.

Епізоотична ситуація у господарствах України упродовж 2006–2017рр.

Область	Неблагополучні пункти		Хворих тварин	
	всього	%, від загальної кількості	хворих	%, від загальної кількості
АР Крим	19	5,13	11973	8,67
Вінницька	12	3,24	2759	1,99
Волинська	39	10,54	8269	5,98
Дніпропетровська	58	15,67	6829	4,95
Донецька	13	3,51	17342	12,54
Житомирська	42	11,35	3290	2,37
Закарпатська	1	0,27	64	0,05
Запорізька	1	0,27	6012	4,35
Івано-Франківська	-	-	-	-
Київська	19	5,13	29233	21,14
Кіровоградська	3	0,81	2277	1,65
Луганська	1	0,27	1218	0,88
Львівська	-	-	-	-
Миколаївська	15	4,05	566	0,41
Одеська	15	4,05	3413	2,47
Полтавська	9	2,43	6743	4,87
Рівненська	20	5,40	4739	3,43
Сумська	39	10,54	9574	6,93
Тернопільська	-	-	-	-
Харківська	17	4,59	18101	13,9
Херсонська	16	4,32	1651	1,17
Хмельницька	19	5,13	216	0,16
Черкаська	7	1,89	561	0,41
Чернівецька	-	-	-	-
Чернігівська	-	-	3112	2,25
м. Київ	2	0,54	5	0,01
м. Севастополь	3	0,81	314	0,23
всього	370	100	138261	100

Як представлено у таблиці 1, найскладнішою ситуація була у господарствах Дніпропетровської області оскільки за дослідний період було виявлено 58 неблагополучних пунктів щодо лейкозу великої рогатої худоби, що склали 15,67% від усіх неблагополучних пунктів на території України. Досить напруженою була епізоотична ситуація і у інших областях. Так у Житомирській області встановлено 42 неблагополучних пунктів, що складає 11,35 % від усіх неблагополучних пунктів, так у Сумській області виявлено 39 неблагополучних пунктів що склало 10,54% від загальної кількості від усіх неблагополучних пунктів. Проведений нами моніторинг показав, що серед тваринницьких господарств АР Крим було виявлено 19 неблагополучних пунктів, що склало 5,13% від загальної кількості на території держави (статистичні данні з 2009 по 2014 рік), у Хмельницькій області 5,13%, у Харківській області – 4,5% та Херсонській 4,32% відповідно.

Слід відмітити, що у Львівській, Івано-Франківській, Тернопільській та Чернівецькій областях лейкоз великої рогатої худоби не був зареєстрований упродовж дослідного періоду.

Аналіз епізоотичної ситуації щодо лейкозу великої рогатої худоби у господарствах України показав, що за дослідний період з 2006 по 2017 рр. найбільша кількість хворих лейкозом тварин була зареєстрована у Київській області і склала 29233 голів, що склало 21,14% від загальної кількості хворих тварин. Слід відмітити, що у Донецькій області було встановлено за період з 2006 по 2014 рр. 17342 хворих тварини, що склало 12,54% від загальної кількості хворих на лейкоз. За дослідний період було встановлено у Харківській області 18101 хворих тварин, що склало 13,09% від загальної кількості хворих.

Найменша кількість хворих тварин була виявлена за дослідний період у Черкаській – 561, Хмельницькій – 216, Закарпатській – 64 областях, що склало 0,41%, 0,16% та 0,05% від загальної кількості хворих зареєстрованих тварин на території України за дослідний період.

Основним методом прижиттєвої діагностики лейкозу великої рогатої худоби в господарствах на території України є реакція імунодифузії (РІД) та імуноферментний аналіз (ІФА). За період 2006 по 2017 рр. було проведено 54381103 досліджень, з них виявлено (РІД+) – 470834 тварин (Табл. 2.).

Результати досліджень великої рогатої худоби на лейкоз
за РІД у господарствах України упродовж 2006–2017 рр.

Роки	Кількість великої рогатої худоби, тис. голів	Виявлено позитивних на лейкоз великої рогатої худоби (РІД+), % від загальної кількості	Досліджено серологічно на лейкоз великої рогатої худоби (РІД)		
			всього тис. досл.	одержано позитивних результатів (РІД+)	
				всього	%, від досліджених
2006	6514,1	1,76	6946,438	114461	1,67
2007	6175,4	1,60	6410,676	99198	1,54
2008	5490,9	1,23	6119,545	67763	1,11
2009	5079,0	0,81	5235,211	41550	0,79
2010	4826,7	0,72	4815,443	34870	0,72
2011	4494,4	0,64	4450,031	28676	0,64
2012	4425,8	0,46	4152,171	20472	0,49
2013	4645,9	0,32	4072,516	15263	0,37
2014*	4534,0	0,40	3773,754	18378	0,49
2015*	3884,0	0,32	3410,273	12574	0,37
2016*	3750,3	0,24	2537,970	9127	0,36
2017*	3682,3	0,23	2557,075	8602	0,34
всього	57502,8	0,82	54381103	470834	8,89

* Дані наведено без урахування тимчасово окупованої території Автономної Республіки Крим, м. Севастополя та частини тимчасово окупованих територій у Донецькій та Луганській областях.

Як видно з таблиці 2 найбільший відсоток враженої на лейкоз худоби спостерігався у 2006–2008 рр., що відповідно становив від 1,76 до 1,23 % від всього поголів'я великої рогатої худоби. З 2006 по 2017 роки в стадах України встановлено 0,82% хворих тварин за дослідний період.

За даними таблиці 2 видно наявність в стадах України РІД(+) тварин, як джерела інфекції протягом всього дослідного періоду. З таблиці 2 встановлено, що найбільш було виявлено (РІД +) позитивних тварин за період з 2006 по 2008рр., що склало відповідно у 2006р. – 1,67%, 2007р. – 1,54%, 2008р. – 1,11% – позитивних результатів від загальної кількості досліджених тварин на лейкоз. З 2009 по 2017 рр. спостерігається тенденція до зниження % реагуючих позитивно тварин. Слід відмітити що загальна кількість тварин з позитивним результатом в період з 2006 по 2017 рр. становила 8,89% (не враховано з 2014р. АР Крим, м. Севастополь та зона проведення АТО). Данні таблиці 2 підтверджують постійну циркуляцію вірусу лейкозу серед великої рогатої худоби в господарствах України. Це є підставою для удосконалення профілактичних заходів щодо боротьби з лейкозом великої рогатої худоби.

Підсумки дослідження та перспективи. 1. Аналіз епізоотичної ситуації свідчить, що лейкоз великої рогатої худоби реєструється майже в усіх областях України окрім Івано-Франківської, Львівської, Тернопільської та Чернівецької областей. За даними епізоотологічного моніторингу, станом на 2017 рік ці області є вільними від лейкозу. 2. Серологічний моніторинг лейкозу великої рогатої худоби з 2009 по 2017 рр. показав постійну наявність в стадах України вірусоносіїв як джерела інфекції. 3. Існуючи засоби специфічної профілактики і боротьби з лейкозом великої рогатої худоби недоста-

тньо ефективні, це підтверджується захворюваністю тварин у більшості господарств на території України. 4. Ефективним профілактичним заходом боротьби з вірусною інфекцією є знання епізоотичної ситуації та активна імунізація тварин, тому створення і впровадження у практику нових протилейкозних препаратів суттєво покращить епізоотичний стан щодо лейкозу великої рогатої худоби.

Список літератури:

1. Ярчук Б. М. Лейкоз великої рогатої худоби / Б. М. Ярчук, О. Б. Домбровський, Р. В. Тирсін, Л. Є. Корнієнко, О. В. Довгаль – Київ, 2000. – 64 с.
2. Горбатенко С. К. Напрямки запобігання рецидиву епізоотії лейкозу великої рогатої худоби / С. К. Горбатенко, О. В. Шаповалова, О. М. Корнейков, П. П. Зданевич // Ветеринарна медицина. – 2014. – № 98. – С. 84–87.
3. Кровна недуга ВРХ [Електронний ресурс] / М. Приткін // The Ukrainian Farmer. 2011. Грудень. Режим доступу www.agrotimes.net/krovna-neduga-vrh.html.
4. Аранчій С. В. Епізоотологічний моніторинг лейкозу ВРХ в Україні, починаючи з 2000 року по осінь 2012 року / С. В. Аранчій, Д. О. Рудяшко, // Вісник полтавської державної аграрної академії, 2013. – № 1. – С. 94–96.
5. Тонська Т. Г. Розробка імуногенних препаратів та системи їх використання для профілактики лейкозу великої рогатої худоби (експериментальні дослідження): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. вет. наук: спец. 16.00.03 «Ветеринарна мікробіологія, епізоотологія, інфекційні хвороби та імунологія» / Т. Г. Тонська. – Київ, 2012 – 22 с.
6. Валихов А. Ф. Биологические свойства вируса лейкоза крупного рогатого скота: диагностика и профилактика инфекции: дис. ... д-ра биол. наук.

03.00.00 / Валихов Алексей Федорович. – 1992. – 46с.

7. Ruiz V., Porta N. G., Lomónaco M., Trono K., Alvarez I. Bovine Leukemia Virus Infection in Neonatal Calves. Risk Factors and Control Measures / Front Vet Sci. 2018; 5: 267. Retrived from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6209627>.

8. Enzootic Bovine Leukosis In: Manual of Diagnostic Tests and Vaccines for Terrestrial Animals, Paris: OIE, 729–38.

9. Acaite J., Tamosiunas V., Lukauskas K., Milius J., Pieskus J. The eradication experience of enzootic bovine leukosis from Lithuania. Prev Vet Med. 2007. Retrived from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17640751>.

10. Nuotio L., Rusanen H., Sihvonen L., Neuvo-nen E. Eradication of enzootic bovine leukosis from Finland. Prev Vet Med. (2003) 59:43. Retrived from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12719016>

11. Knapen K., Kerkhofs P., Mammerickx M. Eradication of enzootic bovine leukosis in Belgium: results of the mass detection on the national cattle population in 1989, 1990 and 1991. Ann Med Vet. (1993) 137:197–201. Retrived from <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=BE9300994>

12. Chethanond U-S. The Epidemiology of Enzootic Bovine Leukosis in Dairy Cattle in New Zealand (1999). Available online t: https://mro.massey.ac.nz/bitstream/handle/10179/5391/01_front.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

13. Ryan D. Eradication of Enzootic Bovine Leucosis in National Dairy Herd (2013). Available online at: <http://www.flockandherd.net.au/cattle/reader/ebleradication-national-dairy-herd.html>.

14. Polat M., Takeshima S-N., Aida Y. Epidemiology and genetic diversity of bovine leukemia virus. Virol J.(2017) 14:209. Retrived from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29096657>

15. Gutiérrez G., Carignano H., Alvarez I., Martínez C., Porta N., Politzki R. et al. Bovine leukemia virus p24 antibodies reflect blood proviral load. BMC Vet Res. (2012) 8:187. Retrived from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3526540/>

16. Мандигра С. С., Ничик С. А., Бусол В. О., Любар Н. В. Закономірності поширення лейкозу великої рогатої худоби в Україні та фактори, що його обумовлюють / С. С. Мандигра, С. А. Ничик, В. О. Бусол, Н. В. Любар // Ветеринарна біотехнологія. – 2016. – № 28. – С.173–181.

17. С. К. Горбатенко Напрямки запобігання рецидиву епізоотії лейкозу великої рогатої худоби / С. К. Горбатенко, О. В. Шаповалова, О. М. Корнейков, П. П. Зданевич, Ф. Ф. Першегуба, С. В. Лум'яник [та ін.] // Ветеринарна медицина. – 2014. – Вип. 98. – С. 84–87.

18. Горжесєв В. М. Сучасний епізоотичний стан як заключний етап ерадикації лейкозу великої рогатої худоби в Україні / В. М. Горжесєв // Ветеринарна медицина. – 2013. – Вип. 97. – С. 164–166.

19. Горбатенко С. К. До вивчення епізоотичної ситуації з лейкозу ВРХ та генетичних особливостей збудника в різних географічних зонах України / С. К. Горбатенко, А. П. Герілович, О. В. Шаповалова, О. М. Корнейков, Г. Ю. Сулімова // Ветеринарна медицина. – 2013. – Вип. 97. – С. 167–169.

20. Стегний Б. Т. Современные аспекты лейкоза крупного рогатого скота / Б. Т. Стегний, О. В. Шаповалова, С. К. Горбатенко, А. Н. Корнейков, В. М. Горжесєв // Ветеринарна медицина. – 2013. – Вип. 97. – С. 242–255.

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Болотов О.Ю.,

Научный сотрудник,

Государственное предприятие

«Научно-исследовательский институт строительных конструкций»

РОЗРАХУНОК НЕСУЧОЇ ЗДАТНОСТІ ЗАЛІЗОБЕТОННИХ ЕЛЕМЕНТІВ П-ПОДІБНИХ РАМ НА ДІЮ ЗГІНАЛЬНИХ МОМЕНТІВ ТА ПОЗДОВЖНІХ СИЛ НА ОСНОВІ ДЕФОРМАЦІЙНОГО МЕТОДУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ РЕАЛЬНОЇ КРИВИЗНИ.

Bolotov O. U.

Staff scientist,

State Enterprise

«The state research institute of building constructions»

CALCULATION OF BEARING CAPACITY OF REINFORCED CONCRETE ELEMENTS OF P-LIKE FRAMES ON THE ACTION OF BENDING MOMENTS AND LONGITUDINAL FORCES ON THE BASIS OF THE DEFORMATION METHOD USING THE METHOD OF REAL CURVATURE.

SUMMARY.

The purpose of this work is to develop a method for calculating the bearing capacity of flat statically uncertain reinforced concrete frames by a deformation method with variable rigidity of the section, taking into account the time factor based on the use of the method of real curvature using transformable concrete in the time of deformation diagrams. The method is based on the fact that when calculating the deformation method, taking into account the loading time, it is necessary to determine the eccentricity of the second order at each calculation step, taking into account the complete time transformations of concrete deformation diagrams and the definition of complete eccentricity, as the sum of eccentricities of random, first and second order. Calculations by this method make it possible to construct a relationship between the curvature of the cross section and the moment of external forces from the beginning of the application of the load to the moment of fracture breakage at any moment of time with the long duration of the load, taking into account the effects of the second order on the basis of the method of real curvature.

АНОТАЦІЯ. Метою цієї роботи є розробка методики розрахунку несучої здатності плоских статично невизначених залізобетонних рам деформаційним методом зі змінною жорсткістю перерізу з урахуванням фактору часу на основі використання трансформуємих в часі діаграм деформування бетону з використанням методу реальної кривизни. В основу методу покладено те, що при розрахунках деформаційним методом з врахуванням тривалості завантаження, необхідно визначати ексцентриситет другого порядку на кожному кроці розрахунку з врахуванням повних трансформованих в часі діаграм деформування бетону та визначення повного ексцентриситету, як суму випадкового, першого порядку та другого ексцентриситетів. Розрахунки за таким методом дають можливість побудувати залежність між кривизною перерізу та моментом зовнішніх сил від початку прикладення навантаження до моменту руйнування перерізу на будь-який момент часу при тривалій дії навантаження з врахуванням ефектів другого порядку на основі методу реальної кривизни.

Keywords: *calculation of reinforced concrete frames, time factor, long-term load, deformation method, transformed in time concrete deformation diagram, method of real curvature.*

Ключові слова: *розрахунок залізобетонних рам, фактор часу, довготривалі навантаження, деформаційний метод, трансформовані в часі діаграми деформування бетону, метод реальної кривизни.*

Розрахунок залізобетонних елементів деформаційним методом досить добре описаний для варіанту, коли переріз стиснутий. Але в разі коли необхідно виконувати розрахунок згинаних елементів рам з урахуванням поздовжнього згину, тобто елементи є гнучкими, необхідно враховувати ефекти другого порядку для запобігання похибок та недооцінки несучої здатності залізобетонних елементів. Тому, визначення кривизни має першорядне значення, а особливо це впливає на розрахунки при

впливі фактору часу. Як відомо, найбільш поширений вплив тривалих процесів – це урахування повзучості та усадки.

Як показують експериментальні дослідження, ефекти від фактору часу мають значний вплив на несучу здатність гнучких елементів. Зниження несучої здатності може сягати 30%, залежно від гнучкості. Тому необхідно враховувати ефекти фактору часу при розрахунках гнучких елементів залізобетонних рам, які описуються на основі повних трансформованих в часі діаграм деформування бетону.

Розраховуючи конструкції з урахуванням ефектів другого порядку можливо використовувати різні методи серед яких можна виділити метод номінальної кривизни. Розрахунок за цим методом в нелінійній постановці використовують для визначення критичної сили. При розрахунку несучої здатності гнучких елементів і побудови графіка «навантаження-прогин» ми визначаємо, з достатньою точністю, максимальну несучу здатність елемента. Номінальна (гранична) кривизна, як правило, може бути реалізована при втраті стійкості тільки в колонах з гнучкістю близькою до граничної.

Але, метод номінальної кривизни не відображає в повній мірі суть розглядуваного складного фізичного явища, оскільки втрата стійкості гнучкого стиснутого елемента, як правило, настає значно раніше чим досягається величина номінальної кривизни. Вказане може призвести до значних похибок при визначенні критичної сили і не завжди в запас несучої здатності.

Як показано в роботах [1, 2] при використанні реальних криволінійних діаграм деформування бетону, стійкість (порушення рівноваги між внутрішніми зусиллями та зовнішнім навантаженням) можуть втрачати як згинні, так і короткі позакентрово стиснуті залізобетонні елементи. В національних нормах [3, 4] це так званий “екстремальний критерій вичерпання несучої здатності”. Тому, в роботі [7] запропоновано удосконалений метод реальної кривизни для визначення несучої здатності гнучких залізобетонних елементів. Цей метод дозволяє більш точно визначити критичне зусилля в гнучких елементах.

Особливо даний підхід дозволяє точніше оцінювати несучу здатність елементів, що зазнали впливу фактору часу.

При використанні методу реальної кривизни, після початкового аналізу деформованого стану стиснутих елементів в складі каркасу будівлі і визначення приведеної довжини l_0 та граничної гнучкості λ_{lim} виконується порівняння реальної гнучкості λ з граничною. В разі $\lambda > \lambda_{lim}$ в подальшому необхідно виконати розрахунки стиснутого елемента з урахуванням впливу поздовжнього згину за деформацийним методом з використанням трансформованих в часі діаграм деформування бетону.

В основу методу покладено те, що при розрахунках деформацийним методом з врахуванням тривалості завантаження, необхідно визначати ексцентриситет другого порядку $e_{2(i)}$ на кожному кроці розрахунку з врахуванням повних трансформованих в часі діаграм деформування бетону та визначення повного ексцентриситету $e_{tot(i)}$, як суму випадкового, першого порядку та другого ($e_{tot(i)} = e_{oe} + e_0 + e_{2(i)}$).

В системі рівнянь рівноваги прямокутного перерізу при розрахунку деформацийним методом при тривалій дії навантаження при згині $N(t)=0$, а при позакентровому стиску $M(t) = N(t) (x_1 - y + e_0)$.

де: y – відстань від найбільш стиснутої фібри до центра ваги перерізу;

e_0 – ексцентриситет прикладення зовнішньої сили щодо центра ваги перерізу.

Трансформуючи значення повного ексцентриситету $e_{tot(i)}$, для задачі розрахунку деформацийним методом, вираз прийме вигляд:

$$\{e_{tot(i)}\}_{i=0}^n = \{e_{oe} + e_0 + e_{2(i)}\}_{i=0}^n; \quad (1)$$

де: e_{oe} – ексцентриситет від впливу опорних моментів по середині колони, приймається найбільше з двох значень:

$$e_{oe} = 0,6 \cdot e + 0,4 e_{oe1}, e_{oe} = 0,4 \cdot e_{oe2}, \quad (2)$$

$$\text{тут } e_{oe1} = M_{01} / N_{Ed}, e_{oe2} = M_{02} / N_{Ed};$$

e_0 – випадковий ексцентриситет для гнучких колон, приймається найбільше значення з: $e_0 = l_0 / 400$, $e_0 = h / 30$ м, $e_0 = 0,01$ м;

$e_{2(i)}$ – ексцентриситет другого порядку з врахуванням кривизни отриманої на основі розрахунку деформацийним методом з використанням трансформованих в часі діаграм деформування бетону на i -му кроці ітерацій:

$$e_{2(i)} = 0,1 l_0^2 \kappa_i; \quad (3)$$

Використовуючи метод реальної кривизни значення згинального моменту прийме вигляд:

$$M(t) = N(t) (x_1 - y + \{e_{oe} + e_0 + e_{2(i)}\}_{i=0}^n); \quad (4)$$

Запишемо рівняння рівноваги прямокутного перерізу при розрахунку за деформацийним методом, що зазнав вплив стиску та згину з врахуванням повної трансформованої в часі діаграми деформування бетону та методу реальної кривизни в загальному вигляді.

При тривалій дії навантаження зв'язок між напруженнями та деформаціями бетону має однакову форму з короткочасною дією навантаження, рівняння рівноваги прямокутного перерізу при розрахунку деформацийним методом, справедливі і для тривалої дії навантаження з використанням перехідних формул для використання трансформованих діаграм деформування бетону в часі.

На основі аналізу результатів досліджень [8] і даних роботи [5] для інших параметрів діаграми (рис. 2.3) було запропоновано такі залежності:

$$\varepsilon_{c1}(t) = \varepsilon_{c1} [1 + \eta_\varepsilon (0,18 + 0,2734 \ln(t))]; \quad (5)$$

$$\varepsilon_{cu}(t) = \varepsilon_{cu} [1 + \eta_\varepsilon (0,206 + 0,239 \ln(t))]; \quad (6)$$

$$\beta(t) = \beta + \frac{\varepsilon_{cu}(t) - \varepsilon_{cu}}{\varepsilon_{cu}} \cdot \frac{0,93 - \beta}{2}; \quad (7)$$

$$f_{cd}(t) = f_{cd} [0,9488 - 0,0166 \ln(t)] \cdot k(\eta_\varepsilon, t); \quad (8)$$

$$k(\eta_\varepsilon, t) = 1 - 0,152 \ln(t) \cdot [1 - 1,4 \eta_\varepsilon + 0,491 \eta_\varepsilon^2] \quad (9)$$

$$\eta_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{cu}}{\varepsilon_{c1}}; \beta = \frac{\sigma_{cu}(t)}{f_{cd,prism}}. \quad (10)$$

Коефіцієнти полінома a_k визначаються з використанням значень параметрів діаграми деформування бетону при тривалій дії навантаження та за тими ж залежностями, що і при короткочасній дії навантаження.

Згідно передумов, які описані в роботі [5, 6] та наведеного вище для спрощення викладок рівняння стану перерізу при тривалій дії навантаження в розгорнутому вигляді матиме вигляд:

- для першої форми рівноваги в розгорнутому вигляді:

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+1} \frac{\varepsilon_{c(1)}^{k+1}(t) - \varepsilon_{c(2)}^{k+1}(t)}{\varepsilon_{c(1)}^{k+1}(t)} + \sum_{i=1}^n A_{si} E_{si}(\varepsilon_{c(1)}(t) - z_{si} \bar{\kappa} + \varepsilon_{si0}) - N(t) = 0; \quad (11)$$

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}^2} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+2} \frac{\varepsilon_{c(1)}^{k+2}(t) - \varepsilon_{c(2)}^{k+2}(t)}{\varepsilon_{c(1)}^{k+2}(t)} + \sum_{i=1}^n A_{si} \left(\bar{\kappa} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right)^2 + \varepsilon_{si0} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right) \right) - N(t) \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - y + \{e_{oe} + e_o + e_{2(i)}\}_{i=0}^n \right) = 0; \quad (12)$$

- для другої форми рівноваги в розгорнутому вигляді:

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+1} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\varepsilon_{c(1)}(t)} \right)^{k+1} + \sum_{i=1}^n A_{si} E_{si}(\varepsilon_{c(1)}(t) - z_{si} \bar{\kappa} + \varepsilon_{si0}) - N(t) = 0; \quad (13)$$

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}^2} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+2} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\varepsilon_{c(1)}(t)} \right)^{k+2} + \sum_{i=1}^n A_{si} \left(\bar{\kappa} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right)^2 + \varepsilon_{si0} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right) \right) - N(t) \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - y + \{e_{oe} + e_o + e_{2(i)}\}_{i=0}^n \right) = 0; \quad (14)$$

Як видно з рівнянь (12) та (14), значення $\left[\bar{\kappa} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right)^2 + \varepsilon_{si0} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right) \right]$; представлено у вигляді квадратного рівняння. Розраховуючи відносно $\left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right)$ отримаємо єдиний корінь.

$$\text{При } \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right) = \frac{-\varepsilon_{si0} \pm \sqrt{D}}{2\bar{\kappa}}; D = \varepsilon_{si0}^2 - 4\bar{\kappa} \cdot 0 = \varepsilon_{si0}^2; \quad (15)$$

Виконавши підстановку отримаємо значення корня квадратичного рівняння:

$$\left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - z_{si} \right) = \frac{-\varepsilon_{si0} \pm \sqrt{\varepsilon_{si0}^2}}{2\bar{\kappa}} = -\frac{\varepsilon_{si0}}{\bar{\kappa}}; \quad (16)$$

Отже підставляючи отримані дані та виконавши необхідні спрощення отримаємо вираз:

$$\sum_{i=1}^n A_{si} \left(\bar{\kappa} \left(-\frac{\varepsilon_{si0}}{\bar{\kappa}} \right)^2 + \varepsilon_{si0} \left(-\frac{\varepsilon_{si0}}{\bar{\kappa}} \right) \right) = \sum_{i=1}^n A_{si} \left(-2 \frac{\varepsilon_{si0}^2}{\bar{\kappa}} \right); \quad (17)$$

З врахуванням всіх проведених розрахунків та спрощень рівняння рівноваги прямокутного перерізу при розрахунку за деформаційним методом приймуть наступний вигляд:

- для першої форми рівноваги в розгорнутому вигляді:

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+1} \frac{\varepsilon_{c(1)}^{k+1}(t) - \varepsilon_{c(2)}^{k+1}(t)}{\varepsilon_{c(1)}^{k+1}(t)} + \sum_{i=1}^n A_{si} E_{si}(\varepsilon_{c(1)}(t) - z_{si} \bar{\kappa} + \varepsilon_{si0}) - N(t) = 0; \quad (18)$$

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}^2} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+2} \frac{\varepsilon_{c(1)}^{k+2}(t) - \varepsilon_{c(2)}^{k+2}(t)}{\varepsilon_{c(1)}^{k+2}(t)} - 2 \sum_{i=1}^n A_{si} \left(\frac{\varepsilon_{si0}^2}{\bar{\kappa}} \right) - N(t) \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - y + \{e_{oe} + e_o + e_{2(i)}\}_{i=0}^n \right) = 0; \quad (19)$$

- для другої форми рівноваги в розгорнутому вигляді:

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+1} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\varepsilon_{c(1)}(t)} \right)^{k+1} + \sum_{i=1}^n A_{si} E_{si}(\varepsilon_{c(1)}(t) - z_{si} \bar{\kappa} + \varepsilon_{si0}) - N(t) = 0; \quad (20)$$

$$\frac{b f_{cd}(t)}{\bar{\kappa}^2} \sum_{k=1}^5 \frac{a_k}{k+2} \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\varepsilon_{c(1)}(t)} \right)^{k+2} - 2 \sum_{i=1}^n A_{si} \left(\frac{\varepsilon_{si0}^2}{\bar{\kappa}} \right) - N(t) \left(\frac{\varepsilon_{c(1)}(t)}{\bar{\kappa}} - y + \{e_{oe} + e_o + e_{2(i)}\}_{i=0}^n \right) = 0; \quad (21)$$

Для отримання результатів більше ніж задана точність в ході розрахунку рекомендується виконувати декілька ітерацій по уточненню кривизни на кожному кроці розрахунку.

Рівняння (18)–(21) дають можливість побудувати залежність між кривизною перерізу та моментом зовнішніх сил $M(t)$ від початку прикладення навантаження до моменту руйнування перерізу на будь-який момент часу при тривалій дії навантаження з врахуванням ефектів другого порядку на основі методу реальної кривизни.

Запропонований підхід дозволяє виконувати розрахунки конструкцій п-подібних рам з врахуванням реальної нелінійної роботи, що дозволяє з досить високою точністю отримувати результати для впровадження в проектуванні чи дослідженні поведінки конструкцій позацентрово стиснутих елементів при довготривалому навантаженні з використанням трансформованих в часі діаграм деформування бетону та впливів ефектів другого порядку на основі методу реальної кривизни. Даний алгоритм являє собою як самостійну частину для оцінки несучої здатності перерізу залізобетонних

рам, так і в рамках глобального розрахунку статично невизначених П-подібних залізобетонних рамних конструкцій під впливом фактору часу з перемінною жорсткістю елементів рам. Алгоритм реалізований в табличному процесорі Microsoft Office Excel алгоритмічною мовою Basic та може бути використаний в складі програмних комплексів для розрахунку просторових стержневих систем.

Література

1. Конструкції будинків і споруд. Бетонні та залізобетонні конструкції з важкого бетону. Правила проектування : ДСТУ Б В.2.6-156:2010. – [Чинний від 2011-06-01]. – К., Мінрегіонбуд України, 2011. – 118 с.
2. Бамбура А.М. Про втрату стійкості позацентрово стиснутих елементів з пружно-пластичного матеріалу // Механіка і фізика руйнування буд. матер. та конструкцій: Зб. наук. пр. – Львів: Каменяр, 2002. – Вип.5 – С. 213-218.
3. Щелкунов В.Г. Напряженно-деформированное состояние сжатого бетона и железобетона. – Киев – Одесса: Вища шк., 1983. – 156 с.

4. Бамбура А.Н., Бачинский В.Я., Журавлева Н.В., Пешкова И.Н. Методические рекомендации по уточненному расчету железобетонных элементов с учетом погонной диаграммы сжатия бетона / НИИСК Госстроя СССР, -К., 1987, - 25 с.

5. Гурківський О. Б. Міцність, жорсткість та тріщиностійкість згинаних залізобетонних елементів при режимних: дис. канд. техн. наук : 05.23.01 / Гурківський Олександр Борисович. – К., 2004. – 143 с.

6. Бамбура А.М. Експериментальні основи прикладної деформаційної теорії залізобетону:

дис... доктора техн. наук : 05.23.01 / Бамбура Андрій Миколайович. – К., 2005. – 328 с

7. Бамбура А.М., Сазонова І.Р., Дорогова О.В., Войцехівський О.В. // Проектування залізобетонних конструкцій. Посібник. Під ред. д-ра техн. наук, професора Бамбури А.М., Київ -2018, - С. 239

8. Бамбура А.Н., Безбожная М.С. Результаты экспериментальных исследований связи «напряжения – деформации» при длительном действии нагрузки // Перша Всеукр. наук.-техн. конф. «Науково-практичні проблеми сучасного залізобетону» – К.: НДІБК, 1996. – С. 43-44.

Hladii I. I.,

*graduate student of specialty «Secondary education. Computer Science»,
Volodymyr Hnatiuk National pedagogical University of Ternopil*

Karabin O. Y.

*PhD, department of computer science and methods of its teaching,
Volodymyr Hnatiuk National pedagogical University of Ternopil*

WEB SERVER PROTECTION SYSTEMS

Гладій І. І.,

*магістрант спеціальності «Середня освіта. Інформатика»,
Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка*

Карабін О. Й.

*кандидат педагогічних наук,
доцент кафедри інформатики та методики її навчання
Тернопільський національний педагогічний університет
імені Володимира Гнатюка*

СИСТЕМИ ЗАХИСТУ ВЕБ-СЕРВЕРІВ

SUMMARY

The theoretical bases of approach to organizational and technical means of web-servers are considered; technical means of protecting web servers with the help of software, hardware or software-hardware; the technical means of protection of web services are outlined; An integrated complex that includes antivirus protection subsystems, integrity control, access delimitation, interference detection, security analysis, cryptographic protection of information, control subsystem is considered.

АНОТАЦІЯ

Розглянуто теоретичні основи підходу до організаційних і технічних засобів веб-серверів; з'ясовано технічні засоби захисту веб-серверів за допомогою програмних, апаратних або програмно-апаратних засобів; виокремлено технічні засоби захисту веб-сервісів; розглянуто інтегрований комплекс, що включає підсистеми антивірусного захисту, контролю цілісності, розмежування доступу, виявлення втручань, аналізу захищеності, криптографічного захисту інформації, підсистему управління.

Key words: information technology, web server, web portal, DDoS attack, network services, web-admin.

Ключові слова: інформаційні технології, веб-сервер, веб-портал, DDoS-атака, мережеві сервіси, веб-адміністратор.

Постановка проблеми: Веб-сервери постійно піддаються атакам як хакерів так і різноманітним вірусам. Перші можуть отримати доступ до конфіденційної інформації, розміщеної на сервері (зламати сайти, підмінити вміст, вивести з ладу сервер за допомогою розподіленої DDoS-атаки). Віруси потрапляючи на веб-сервери перетворюють їх у джерело зараження та істотно сповільнюють їх роботу, а також займають Інтернет-канал.

Аналіз останніх досліджень і публікацій: Теоретичні засади захисту веб-серверів розкрива-

ються у наукових джерелах науковців – Д. Ю. Гамаюнов, Ю. Г. Ємельянова, А. А. Талалаєв, І. П. Тищенко, М. П. Комарта ін; концептуальні основи захисту веб-серверів та веб-порталів – М. М. Безруков, В. М. Богуш, А. В. Лукацький, А. Ю. Щеглов, С. Е. Остапів, С. П. Євсєєв, О. Г. Король та ін;

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Сьогодні багато повідомлень присвячених виявленню нових вразливостей в програмному забезпеченні веб-серверів (повідомлення належать як і фахівцям із захисту даних, так і хакерам). Хакери при виявленні нової недоречностей

можуть замовчати про них і спробувати використувати її у своїх цілях. Особливістю виробничих вразливостей є певна прихильність до ряду версій програмного забезпечення [2].

Захист від вразливостей програмного забезпечення можливий своєчасним встановленням всіх розроблених виробниками оновлень та патчів. Оскільки розробники програмного забезпечення регулярно викладають на офіційних сайтах оновлення для своїх продуктів. При виявленні критичної для безпеки недоречності патч випускається швидко. Якщо ж знову знайдені вразливості несуть швидше теоретичну, ніж реальну загрозу, то в міру їх накопичення випускаються кумулятивні оновлення. Важливо, що вразливості можуть виникати через некоректне налаштування програмного забезпечення веб-сервера.

Мета статті полягає у з'ясуванні теоретичних положень систем захисту веб-серверів.

Виклад основного матеріалу. Безпека веб-серверів залежить від налаштування програмного забезпечення. Веб-серверів мають досить великий набір параметрів, що стосуються практично всіх аспектів їхньої діяльності. Відтак їх безпека залежить від адміністраторів, що займаються їх обслуговуванням, через неухильність, недостатню кваліфікацію тощо. І ці помилки можуть відкрити дорогу до веб-сервера хакеру або вірусу [4]. Щодо вразливостей в програмному забезпеченні веб-серверів відносять недоречності в самих програм-серверів, таких як Apache, Microsoft Internet Information Server тощо. Програмне забезпечення є досить об'ємним і складним, так що ряд недоречностей в ньому є обов'язково. Крім того, не можна забувати, що сучасний веб-сервер обов'язково містить велику кількість додаткових функцій, наприклад підтримку мов програмування Perl, PHP тощо, а також системи управління базами даних. Все це стає можливим завдяки установці на веб-сервер додаткового програмного забезпечення, яке теж може містити свої вразливості. Надійним способом захисту від таких вразливостей – використання спеціальних сканерів безпеки. Ці програми за допомогою спеціальних методів досліджують захист веб-серверів і знаходять всі потенційно небезпечні місця [4].

Першим кроком в забезпеченні безпеки веб-сервера є забезпечення безпеки операційної системи.

Безпеку веб-сервера підсилює заборона ряду сервісів:

- непотрібні сервіси не можуть бути скомпіювані і використані для атаки на хост або для пошкодження сервісів веб-сервера. Кожен сервіс, що є в наявності, збільшує ризик компрометації хоста, тому що кожен сервіс потенційно відкриває вхід для доступу того, що атакує;
- зазвичай різні сервіси можуть адмініструвати різні користувачі. Слід ізолювати сервіси так, щоб кожен хост мав одного адміністратора при мінімально можливих конфліктах між адміністраторами.

Наявність одного адміністратора, що відповідає за хост, приводить до кращого розподілу обов'язків;

- хост може бути краще конфігурований для задоволення вимог конкретного сервісу. Різні сервіси можуть вимагати наявності різної апаратури і конфігурацій програмного забезпечення, які приводять до виникнення вразливостей або обмеженню сервісу;
- при зменшенні числа сервісів зменшується кількість логів і записів.

Велику кількість проблем безпеки можна уникнути, якщо операційна система відповідним чином конфігурована. Відтак веб-адміністратор повинен конфігурувати нові сервери відповідно до вимог безпеки своєї організації.

Вибір застосування веб-сервера може визначатися вибором операційної системи, яка буде забезпечувати:

- обмеження діяльності адміністративного рівня або рівня root тільки авторизованими користувачами;
- можливість управління доступом до даних на сервері;
- можливість заборонити мережевих сервісів, що не є необхідними, які вбудовані в програмне забезпечення операційної системи або сервера;
- можливість управління доступом до різних форм виконуваних програм (CGI-скрипти, plugins) на сервері;
- можливість записувати в журнали відповідну діяльність сервера для визначення проникнення і спробу проникнення [4].

Для адекватного визначення і коректування вразливостей веб-адміністратор повинен:

- ідентифікувати вразливості і застосувати patches;
- пом'якшити вразливості, для яких patches не є доступним тощо;
- проводити регулярну інсталяцію fixes (patches, hotfixes, service packs або updates) [1].

Встановлення заборони ряду сервісів веб-адміністратором:

- NETBIOS;
- NFS;
- FTP;
- Berkley (rlogin, rsh, rcp);
- Telnet;
- NIS;
- SMTP;
- Компілятори;
- Інструментальні засоби розробки програмного забезпечення, за винятком того випадку, коли HTML сторінки створюються яким-небудь інтерпретатором [2].

При конфігурації операційної системи необхідно заборонити і видалити всі сервіси і програми та вибірково дозволити лише ті які потрібні веб-серверу. Необхідно встановити мінімальну конфігурацію операційної системи для застосування веб-сервера [4]. Також для забезпечення політики безпеки

веб-адміністратор повинен конфігурувати систему для аутентифікації користувачів, яким дозволений вхід. Конфігурація комп'ютера для аутентифікації зазвичай включає конфігурацію операційної системи, firmware і програм на сервері, які реалізує мережевий сервіс. Використання аутентифікаційних механізмів, в яких аутентифікаційна інформація передається в явному вигляді по мережі є не рекомендованою, тому що ця інформація може бути перехопленою. Слід використовувати менш уразливі технології аутентифікації і шифрування, такі як SSH і SSL/TLS [3].

Тенденція зростання практичного використання державними і комерційними організаціями публічних веб-порталів на сьогоднішній день представлено декількома готовими промисловими рішеннями. В їх основі є побудова повнофункціональних веб-порталів (сімейство продуктів «Internet Information Services» компанії Microsoft, «Sun ONE Portal» компанії Sun Microsystems і «WebSphere» компанії IBM). Типова архітектура веб-порталу, як правило, включає наступні основні компоненти:

- публічні веб-сервери, які забезпечують доступ користувачів мережі Інтернет до інформаційних ресурсів порталу;
- кеш-сервери, що забезпечують тимчасове зберігання копії ресурсів, до яких діставали доступ Інтернет-користувачі. (при зверненні до ресурсів веб-порталу спочатку проводиться спроба витягання ресурсу з пам'яті кеша-серверів, і лише якщо ресурс там відсутній, то тоді запит передається публічним веб-серверам. Використання кеш-серверів дозволяє понизити навантаження на основні публічні сервери, а також зменшити час доступу користувачів до кешованих ресурсів);
- DNS-сервери, що забезпечують можливість перетворення символьних імен серверів веб-порталу у відповідні ним IP-адреси;
- сервери програм, на яких встановлено спеціалізоване програмне забезпечення, призначене для управління інформаційним вмістом веб-порталу;
- сервери баз даних, які забезпечують централізоване зберігання інформаційних ресурсів веб-порталу;
- комунікаційне устаткування, що забезпечує взаємодію між різними серверами веб-порталу.

Сервери веб-порталів розміщуються на ресурсах Інтернет-провайдерів та забезпечують необхідний канал для підключення до мережі Інтернет. Уп-

равління веб-порталом в цьому випадку здійснюється віддалено через Інтернет з автоматизованих робочих місць адміністраторів. Ресурси публічного веб-порталу відкриті користувачам мережі Інтернет і стають потенційною мішенню для атак. Атаки можуть бути направлені на конфіденційність, цілісність або доступність до інформаційних ресурсів, що зберігаються на серверах веб-порталу [4].

Висновки з проведеного дослідження та перспективи. Для захисту веб-порталу найдоцільніше застосовувати комплексний підхід, що поєднує організаційні і технічні засоби захисту. Організаційні засоби захисту пов'язані з розробкою і впровадженням нормативно-правових документів, таких як політика і концепція забезпечення інформаційної безпеки веб-порталу, посадові інструкції по роботі персоналу з автоматизованою системою порталу і так далі. Технічні ж засоби захисту реалізуються за допомогою відповідних програмних, апаратних або програмно-апаратних засобів, які забезпечують виконання цілей і завдань, визначених у відповідних нормативно-правових документах. Використання комплексного підходу припускає об'єднання технічних засобів захисту веб-порталу в інтегрований комплекс, що включає підсистеми антивірусного захисту, контролю цілісності, розмежування доступу, виявлення вторгнень, аналізу захищеності, криптографічного захисту інформації, а також підсистему управління.

Список літератури:

1. Гамаюнов Д.Ю. Обнаружение компьютерных атак на основе анализа поведения сетевых объектов - Режим доступа: <http://www.dslib.net/mat-obespechenie/obnaruzhenie-kompjuternyh-atak-na-osnove-analiza-povedenija-setevyh-obektov.html>. (дата звернення 10.10.2018)
2. Емельянова Ю.Г., Талалаев А.А., Тищенко И.П. Нейросетевая технология обнаружения сетевых атак на информационные ресурсы - Режим доступа: http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=ps&paperid=38&option_lang=rus. (дата звернення 10.10.2018)
3. Комар М.П. Методы искусственных иммунных систем и нейронных сетей для обнаружения компьютерных атак - Режим доступа: <https://scholar.google.com.ua/citations?user=faLy6YUAAAAJ&hl=uk>. (дата звернення 10.10.2018)
4. Олифер В. Г., Олифер Н.А. Компьютерные сети. Принципы, технологии, протоколы / В. Г. Олифер, Олифер Н.А. // 4 издание, 2010, 943с.

Ермаков В.Ф.,
Машинова Е.В.,
Зайцева И.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСЧЕТНОЙ МОЩНОСТИ СИЛОВОГО ТРАНСФОРМАТОРА НА РАЙОННОЙ ПОДСТАНЦИИ ПО СУТОЧНОМУ ГРАФИКУ НАГРУЗКИ

Аннотация

В статье рассмотрена задача выбора мощности силового трансформатора и исследование тепловых процессов трансформатора в процессе его эксплуатации при известном графике нагрузки предприятия.

Ключевые слова: трансформатор, температура, максимальная температура, наиболее нагретая точка обмотки трансформатора.

Актуальность темы статьи обусловлена значительными погрешностями используемых в настоящее время методов определения расчетной мощности нагрузки [1 – 11], разнообразием конструкций силовых трансформаторов [12], а также протекающих в них тепловых процессов [13, 14].

Расчетная математическая модель, позволяющая исследовать тепловые процессы в кабеле, разработана профессором Брагиным С.М. [15], она описывается дифференциальным уравнением нагрева первого порядка. Используем эту модель для исследования тепловых процессов в обмотке трансформатора (возможность такого применения проверена экспериментально [16])

$$\tau \frac{d\Theta}{dt} + \Theta = (\Theta_{ном} - \Theta_0) \cdot \left[\frac{I(t)}{I_{ном}} \right]^2 + \Theta_{окр}; (1)$$

где Θ – температура наиболее нагретой точки обмотки трансформатора;

$\Theta_{ном}$ – номинальная длительно допустимая температура изоляции;

$\Theta_{окр}$ – температура окружающей среды;

τ – постоянная времени нагрева обмотки;

$I(t)$ – ток нагрузки в момент времени t ;

$I_{ном}$ – номинальный ток трансформатора.

В качестве исходных данных может служить суточный график нагрузки районной подстанции.

Таблица 1

Суточный график нагрузки районной подстанции

Дата	Время	Полная мощность S, МВА
16.10.2018	0:00:00	57,00877125
16.10.2018	1:00:00	57,00877125
16.10.2018	2:00:00	51,4781507
16.10.2018	3:00:00	47,16990566
16.10.2018	4:00:00	47,16990566
16.10.2018	5:00:00	47,16990566
16.10.2018	6:00:00	47,16990566
16.10.2018	7:00:00	47,16990566
16.10.2018	8:00:00	60,20797289
16.10.2018	9:00:00	67,26812024
16.10.2018	10:00:00	75
16.10.2018	11:00:00	78,10249676
16.10.2018	12:00:00	71,06335202
16.10.2018	13:00:00	78,10249676
16.10.2018	14:00:00	74,33034374
16.10.2018	15:00:00	74,33034374
16.10.2018	16:00:00	71,06335202
16.10.2018	17:00:00	78,10249676
16.10.2018	18:00:00	75
16.10.2018	19:00:00	75
16.10.2018	20:00:00	75
16.10.2018	21:00:00	75
16.10.2018	22:00:00	75
16.10.2018	23:00:00	72,11102551
16.10.2018	0:00:00	57,00877125

Графически суточный график полной мощности нагрузки, заданный с почасовой точностью, может быть представлен следующим образом:

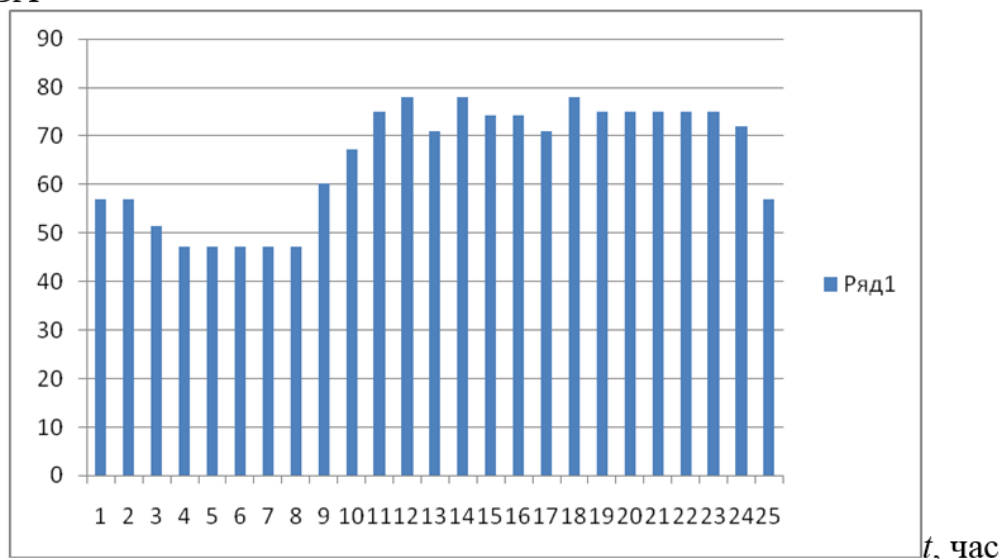
S , МВА

Рис. 1. Суточный график изменения полной мощности $S(t)$ районной подстанции: $S_{ср} = 65,6678$ МВА за сутки $S_p = 70,784$ МВА

По суточному графику нагрузки методами, изложенным в [17], были определены средняя $S_{ср}$ и расчетная S_p мощность нагрузки. Расчетная S_p мощность нагрузки определялась при условии номинальной интенсивности износа изоляции обмотки трансформатора.

В том случае, если бы номинальная мощность выбранного силового трансформатора равнялась расчетной $S_{ном} = S_p = 70,784$ МВА, то процесс изменения температуры наиболее нагретой точки обмотки трансформатора $\Theta_{обм}$ выглядел бы следующим образом

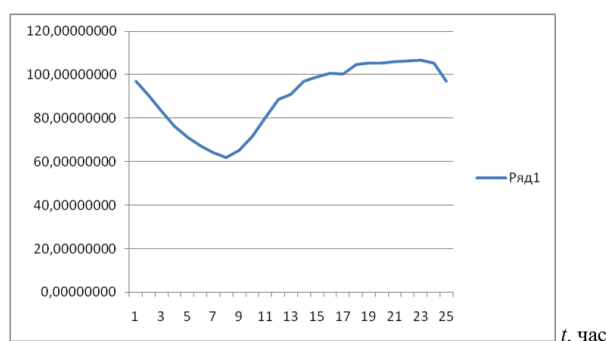
 $\Theta_{обм}$, °C

Рис. 2. Суточный график изменения температуры наиболее нагретой точки обмотки трансформатора $\Theta_{обм}$ номинальной мощности 70,784 МВА при температуре окружающей среды $\Theta_{окр} = 20$ °C; $\Theta_{обм, макс} = 106,63$ °C

Следует отметить, что номинальная длительно допустимая температура наиболее нагретой точки обмотки трансформатора, согласно ГОСТ 14209-97 [18], составляет $\Theta_{обм ном} = 98$ °C; кратковременно допустимая температура нагрева жил проводников при перегрузках согласно [18] составляет 125 °C.

Процесс изменения температуры наиболее нагретой точки обмотки трансформатора $\Theta_{обм}$ (см. рис. 2) получены путем решения дифференциального уравнения (1), в котором вместо отношения $I(t)/I_{ном}$ использовано отношение $S(t)/S_{ном}$; постоянная времени нагрева обмотки трансформаторов равна $\tau = 3,6$ часа.

Вывод: После выбора номинальной мощности трансформатора целесообразно выполнить расчет переходного процесса температуры наиболее

нагретой точки обмотки трансформатора по уравнению (1).

Список использованной литературы

1. Электрические нагрузки промышленных предприятий /С.Д. Волобровский, Г.М. Каялов, П.Н. Клейн и др. – Л.: Энергия, 1971. – 264 с.
2. Волобровский С.Д. Электрические нагрузки и балансы промышленных предприятий. – Л.: Энергия, 1976. – 128 с.
3. Расчет электрических нагрузок промышленных предприятий и задачи его осуществления //Инструктивные указания по проектированию электро-технических промышленных установок. – 1978. – № 3. – С. 13 – 18.

4. Фокин Ю.А. Вероятностно-статистические методы в расчетах систем электроснабжения. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 240 с.
5. Шидловский А.К., Вагин Г.Я., Куренный Э.Г. Расчеты электрических нагрузок систем электроснабжения промышленных предприятий. – М.: Энергоатомиздат, 1992. – 224 с.
6. Кудрин Б.И. О комплексном методе расчета электрических нагрузок //Изв. вузов. Электромеханика. – 1981. – № 2. – С. 209 – 210.
7. Дроздов В.А., Фридман С.А. О точности расчетов электрических нагрузок промышленных предприятий //Промышленная энергетика. – 1978. – № 2. – С. 29 – 32.
8. Кудрин Б.И., Лосев Э.А. О необходимой точности методов расчета электрических нагрузок и оценки надежности систем электроснабжения промышленных предприятий //Изв. вузов. Электромеханика. – 1981. – № 12. – С. 1448 – 1451.
9. Вагин Г.Я. О причинах завышения расчетных нагрузок по нагреву //Промышленная энергетика. – 1980. – № 3. – С. 28 – 29.
10. Ермаков В.Ф. Анализ составляющих погрешности определения расчетной электрической нагрузки /Электрические нагрузки и электропотребление в новых условиях хозяйствования: Материалы семинара. – М.: МДНТП, 1989. – С. 93 – 96.
11. Ермаков В.Ф. Исследование процессов в электрических сетях: методы, средства, детерминированные и вероятностные модели. – Ростов н/Д: Изд-во Ростовского ун-та, 2003. – 288 с.
12. Силовые трансформаторы: Справочная книга /Под ред. С.Д. Лизунова, А.Е. Лоханина. – М.: Энергоиздат, 2004.
13. Киш Л. Нагрев и охлаждение трансформаторов /Пер. с венг. Под ред. Г.Е. Тарле. – М.: Энергия, 1980. – 208 с.
14. Быстрицкий Г.Ф., Кудрин Б.И. Выбор и эксплуатация силовых трансформаторов: Учеб. пособие для вузов. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 176 с.
15. Брагин С.М. Электрический и тепловой расчет кабеля. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1960. – 328с.
16. Ермаков В.Ф., Балыкин Е.С., Еволенко Н.А. и др. Опытное определение постоянной времени нагрева электрооборудования // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2012. – № 1. – С. 66 – 68.
17. Ермаков В.Ф., Зайцева И.В. Выбор электрооборудования по нагреву. – Ростов н/Д: ЗАО «Книга», 2018. – 176 с. – В печати.
18. ГОСТ 14209-97 (МЭК 354-91) Руководство по нагрузке силовых масляных трансформаторов. – Минск: Межгосуд. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 80 с.

Nesterenko O. B.,

specialist of the personnel department,

*Cherkasy Institute of Fire Safety named after Chornobyl Heroes
of National University of Civil Protection of Ukraine*

STUDY 2-BIT OPERATIONS, WHICH SATISFY THE CRITERION OF STRICT SUSTAINABLE CODING, FOR MULTIPLE CRYPTOGRAPHIC TRANSFORMATION

Нестеренко Оксана Борисовна

специалист отдела персонала,

*Черкасский институт пожарной безопасности
имени Героев Чернобыля НУГО Украины*

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХРАЗЯДНЫХ ОПЕРАЦИЙ, УДОВЛЕТВОРЯЮЩИХ КРИТЕРИЮ СТРОГОГО СТОЙКОГО КОДИРОВАНИЯ, ПРИ МНОГОРАУНДОВОМ КРИПТОГРАФИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАНИИ

SUMMARY

The article proposes the use of two-bit operations of cryptographic transformation, which satisfy the criterion of strict sustainable coding, for multi-round encryption. The application of these operations for 2- and 3-round encryption was investigated with the purpose of determining the correspondence of the results of encryption to the requirements of the criterion of strict sustainable coding.

АННОТАЦИЯ

В статье предложено применение двухразрядных операций криптографического преобразования, удовлетворяющих критерию строгого стойкого кодирования, для многораундового шифрования. Исследовано применение данных операций при 2- и 3-раундовом шифровании с целью определения соответствия результатов шифрования требованиям критерия строгого стойкого кодирования. Проведена оценка эффективности применения двухразрядных операций с ССК на основе определения их вероятностей при многораундовом шифровании в зависимости от количества раундов.

Keywords: 2-bit operations, the criterion of strict sustainable coding, cryptographic transformation, multi-round encryption, probability. The effectiveness of two-bit operations with strict sustainable coding is estimated on the basis of determining their probabilities for multi-round encryption depending on the number of rounds.

Ключевые слова: двухразрядные операции, критерий строгого стойкого кодирования, криптографическое преобразование, многораундовое шифрование, вероятность.

Постановка проблемы. Реализация быстродействующих программно-аппаратных средств защиты информации на основе криптоалгоритмов непосредственно связана с разработкой новых и усовершенствованием распространенных методов шифрования, обязательным требованием которых является обеспечение достаточно высокого уровня криптографической стойкости. Криптостойкость алгоритма шифрования, используемого непосредственно определяет степень защиты данных, и, в свою очередь, зависит от набора и последовательности выполнения операций или преобразований, на основе которых данный алгоритм реализован. В то же время одним из известных способов повышения криптостойкости является многопроходный режим применения алгоритма шифрования [1, с. 107]. Кроме этого высокой криптостойкостью могут обладать шифры, процедуры которых используют операции, зависящие от входного сообщения [1, с. 110].

Таким образом задача повышения криптографической стойкости переносится непосредственно на операции, которые участвуют в криптографическом преобразовании. А это значит, что поиск и исследование криптографических операций на соответствие требованиям к криптографической стойкости остается актуальной задачей научных исследований.

Анализ последних исследований и публикаций. Среди последних исследований особое внимание привлекают публикации посвященные построению криптографических примитивов и синтеза операций для многораундового шифрования, а также синтеза криптостойких алгоритмов. Так использование предлагаемой методологии исследования и синтеза операций криптографического преобразования [2, с. 90, рис. 1] позволяет выявить новые операции криптографического преобразования, применение которых на этапе алгоритмического синтеза создает условия для повышения эффективности криптографических криптоалгоритмов. А на основе анализа полученных результатов исследования в работе [3, с. 85] доказано, что одна и та же матричная операция криптографического преобразования может быть использована для реализации как линейного так и нелинейного преобразования, обеспечивает упрощение алгоритма шифрования за счет уменьшения количества используемых операций для шифрования и расшифровки информации, а также усложняет криптоанализ результатов преобразования.

В научной статье [4, с. 72] описано обобщенную модель рекуррентной последовательности многократного криптопримитива скользящего шифрования с переменной раундовой операцией и

сменными операциями в раунде. Причем изменяющиеся операции являются двухоперандными, а обеспечение возможности их случайного изменения позволяет повысить практическую и теоретическую криптостойкость примитивов скользящего шифрования.

В работе [5, с. 21] к основным показателям криптографического качества шифров подстановки обозначен и строгий лавинный критерий, который определяется через коэффициент распространения ошибки. В наведенной классификационной схеме методов построения S-блоков подстановки [5, с. 23, рис. 1.2] выделены методы, приоритетным критерием которых есть лавинный эффект.

Таким образом проблемы нахождения криптографических операций, отвечающих требованию строгого лавинного критерия, являются открытыми и недостаточно исследованными на сегодняшний день. А использование таких операций в криптографических алгоритмах при многораундовом шифровании остается достаточно актуальной задачей.

Цель статьи. Провести исследование многораундового применения двухразрядных операций криптографического преобразования, которые соответствуют требованиям критерия строгого стойкого кодирования. Оценить эффективность их использования для многораундового шифрования, а также внести предложения для реализации криптографического преобразования данных с многораундовым применением данных операций.

Изложение основного материала. В работе [6, с. 106, табл. 1] установлено, что среди 24 2-разрядных операций криптографического преобразования всего 4 операции соответствуют требованиям критерия строгого стойкого кодирования (ССК) [7, с. 6]:

$$F_{3,10} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$F_{5,12} = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$F_{12,5} = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

$$F_{10,3} = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Рассмотрим 3-раундное применение операций криптографического преобразования, которые соответствуют требованиям ССК. Для этого обобщим

результаты исследования 2-раундного применения операций с ССК и введем их в таблицу моделей (табл. 1).

Таблица 1

Операция первого раунда шифрования	Операция второго раунда шифрования			
	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$
$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$
$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$

Как видно из табл. 1 результаты 2-раундового шифрования будут совпадать с результатами одно-раундового шифрования с помощью четырех операций:

$$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

$$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Если в криптоалгоритме операции (1 - 4) применяются равномерно, а также последовательности выбора данных операций на каждом раунде шифрования не зависят друг от друга, то результирующие операции (5 - 8) будут распределены равномерно с вероятностью 1/4.

Вероятности результатов 2-раундного применения операций криптопреобразования с ССК на финальной стадии шифрования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вероятности результатов 2-раундного применения операций криптопреобразования с ССК на финальной стадии шифрования

Первый раунд	операция	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
	вероятность	1/4	1/4	1/4	1/4
Второй раунд	операция	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
	вероятность	1/4	1/4	1/4	1/4
Результат преобразования	операция	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
	вероятность	1/4	1/4	1/4	1/4

Для определения соответствия результатов 3-раундного применения операций криптографического преобразования с ССК требованиям критерия ССК, достаточно исследовать результаты преобразования моделей 2-раундного применения операций с ССК на последнем раунде шифрования.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде

будет использована операция $F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет иметь вид

$$F_{3,10}(F_{3,5}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{3,10}(x)$$

Операция $F_{3,10}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде

будет операция $F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет иметь вид

$$F_{12,5}(F_{3,5}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix} = F_{12,5}(x)$$

Операция $F_{12,5}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде

будет операция $F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет

$$F_{10,3}(F_{3,5}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix} = F_{10,3}(x)$$

Операция $F_{10,3}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет операция $F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{5,12}(F_{3,5}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{5,12}(x)$.

Операция $F_{5,12}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{3,10}(F_{12,10}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix} = F_{12,5}(x)$.

Операция $F_{12,5}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет операция $F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{12,5}(F_{12,10}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{3,10}(x)$.

Операция $F_{3,10}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{10,3}(F_{12,10}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{5,12}(x)$.

Операция $F_{5,12}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет операция $F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{5,12}(F_{12,10}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix} = F_{10,3}(x)$.

Операция $F_{10,3}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{3,10}(F_{5,3}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{5,12}(x)$.

Операция $F_{5,12}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{12,5}(F_{5,3}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix} = F_{10,3}(x)$.

Операция $F_{10,3}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет операция $F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{10,3}(F_{5,3}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix} = F_{12,5}(x)$.

Операция $F_{12,5}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{5,12}(F_{5,3}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{3,10}(x)$.

Операция $F_{3,10}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет операция $F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{3,10}(F_{10,12}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{5,3}(x)$.

Операция $F_{5,3}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{12,5}(F_{10,12}(x)) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{5,12}(x)$.

Операция $F_{5,12}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет операция $F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{10,3}(F_{10,12}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix} = F_{3,10}(x)$.

Операция $F_{3,10}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Если модель операции реализации 2-раундного шифрования будет $F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, а в третьем раунде будет применена операция $F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$, тогда результирующая модель операции будет $F_{5,12}(F_{10,12}(x)) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix} = F_{12,5}(x)$.

Операция $F_{12,5}(x)$, и как следствие, результат шифрования будет отвечать требованиям критерия ССК.

Сведем результаты исследований 3-раундного применения операций с ССК к таблице моделей применения операций с ССК (табл. 3).

Таблица 3

Модели 3-раундного применения операций с ССК

Операция третьего раунда шифрования	Модель 2-раундного применения операций			
	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$
$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$
$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$

На основе проведенных исследований можно утверждать, что при 3-раундном применении операций с ССК на финальной стадии криптографиче-

ского преобразования, результаты шифрования будут отвечать требованиям критерия ССК. Подтверждением этого служат модели 3-раундного применения операций, которые совпадают с операциями

(1 - 4). Это значит, что снова будет достигнута максимальная неопределенность результатов при использовании 2-разрядных операций которые отвечают критерию ССК.

Рассчитаем вероятности результатов 3-раундного применения операций криптопреобразования с ССК на финальной стадии шифрования.

Для расчета вероятностей сделаем следующие предположения, которым соответствуют высококачественные криптографические алгоритмы:

- в третьем раунде криптопреобразования операции (1 - 4) применяются равномерно;

- последовательность выбора данных операций в данном раунде, не зависит от последовательности выбора операций для первых двух раундов, и, как следствие, не зависит от последовательностей моделей 2-раундного шифрования.

Результаты расчета вероятностей приведены в табл. 4.

Таблица 4

Вероятности результатов 3-раундного применения операций криптопреобразования с ССК на финальной стадии шифрования

2-раундная модель	операция	$F_{3,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{12,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{5,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{10,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
	вероятность	1/4	1/4	1/4	1/4
Третий раунд	м	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$
	вероятность	1/4	1/4	1/4	1/4
Результат преобразования	операция	$F_{12,5}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \oplus 1 \\ x_2 \end{bmatrix}$	$F_{10,3}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \oplus 1 \\ x_1 \end{bmatrix}$	$F_{5,12}(x) = \begin{bmatrix} x_2 \\ x_1 \oplus 1 \end{bmatrix}$	$F_{3,10}(x) = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \oplus 1 \end{bmatrix}$
	вероятность	1/4	1/4	1/4	1/4

Как видно из табл. 4 результирующие операции (1 - 4) будут распределены равномерно с вероятностью 1/4.

Используя табл. 1 и табл. 2 можно доказать, что при нечетном количестве раундов применения 2-разрядных операций с ССК на финальной стадии криптографического преобразования, результаты шифрования будут отвечать требованиям критерия ССК, а при четном количестве раундов не будут соответствовать требованиям данного критерия.

Выводы. Проведено исследование применения 2-разрядных операций с ССК на финальной стадии криптографического преобразования при реализации 2- и 3-раундового шифрования с целью определения соответствия результатов шифрования требованиям критерия ССК. В статье определены особенности применения 2-разрядных операций криптографического преобразования, которые отвечают требованиям критерия ССК, для многораундового шифрования с целью расчета вероятностей результирующих операций при 3-раундовом шифровании. На основе анализа полученных значений вероятностей результатов 3-раундного применения 2-разрядных операций криптопреобразования с ССК на финальной стадии шифрования определена зависимость соответствия требованиям критерия ССК от количества раундов шифрования. Показано, что именно четность раундов однозначно определяет соответствие критерию ССК. А

именно, нечетное количество раундов обеспечивает требования критерия ССК, а при четном количестве раундов требования данного критерия не удовлетворяются.

Список литературы:

1. Молдовян А.А., Молдовян Н.А., Гуц Н.Д., Изотов Б.В. Криптография: скоростные шифры. – СПб.: БХВ-Петербург, 2002. – 496 с., ил.
2. Бабенко В.Г. Складності та особливості побудови ефективних криптоалгоритмів / Вісник ЧДТУ, №3, 2014.- С.87-91.
3. Бабенко В.Г. Особливості використання матричних операцій криптографічного перетворення інформації / В.Г. Бабенко, С.Г. Козловська // Системи обробки інформації: зб. наук. пр. – Харків: ХУПС ім. І. Кожедуба. – 2015. – Вип. 3(128). – С. 84-87. <http://www.hups.mil.gov.ua/periodic-app/article/12124>
4. Бабенко В.Г. Мультиопераційне багаторазове ковзне шифрування / В.Г. Бабенко, О.Г. Мельник, Р.П. Мельник // Системи озброєння і військова техніка. – Харків: ХУПС ім. І. Кожедуба. – 2015. – Вип. 3(43). – С. 70-72. <http://www.hups.mil.gov.ua/periodic-app/article/15045>
5. Артём Соколов. Новые методы синтеза нелинейных преобразований современных шифров. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 100 с.

6. Рудницький В.М. Синтез операцій криптографічного перетворення за критерієм строгого стійкого кодування / В.М. Рудницький, Л.А. Шувалова, Нестеренко // Вісник інженерної академії України. – Київ, 2016. – Вип. 3. – С.105-108.

7. Рудницький В.М. Метод синтезу операцій криптографічного перетворення за критерієм строгого стійкого кодування / В.М. Рудницький, Л.А. Шувалова, О.Б. Нестеренко // Вісник ЧДТУ. – Черкаси, 2017. – Вип. 1. – С.5-10.

Promptov M.A.

*doctor of technical science, professor
Tambov State Technical University*

Gatapova N.C.,

*doctor of technical science, professor
Tambov State Technical University*

Borshchev V. Ya.

*doctor of technical science, professor
Tambov State Technical University*

ENERGY-SAVING TECHNOLOGY FOR PREPARING WATER-OIL EMULSIONS WITH THE AIM OF REDUCING HARMFUL EMISSIONS

Промтов Максим Александрович,

*доктор технических наук, профессор
Тамбовский государственный технический университет*

Гатапова Наталья Цибиковна,

*доктор технических наук, профессор,
Тамбовский государственный технический университет,*

Борщев Вячеслав Яковлевич

*доктор технических наук, профессор,
Тамбовский государственный технический университет*

ЭНЕРГО-РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДОМАЗУТНОЙ ЭМУЛЬСИИ С ЦЕЛЬЮ СНИЖЕНИЯ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ

SUMMARY

The technology of improving the properties of water fuel oil emulsions (WFOE) based on fuel oil IFO-380 by hydroimpulse cavitation treatment in a rotor-stator device has been studied. It was found that the viscosity and density of WFOE are almost identical with the viscosity and density of fuel oil, and the parameters of sulfur, vanadium and coking WFOE lower than for fuel oil. Reduction of the parameter of coking ability of WFOE, with an increase in water concentration, suggests that the operation of the fuel equipment on the WFOE will reduce the formation of carbon deposits. With an increase in the concentration of water in the WFOE decreases the content of sulfur and vanadium. The use of WFOE as a fuel will increase the durability of the equipment and reduce harmful emissions into the atmosphere.

АННОТАЦИЯ

Исследована технология улучшения свойств водомазутной эмульсии (ВМЭ) на основе мазута ИФО-380 методом гидроимпульсной кавитационной обработки в роторном импульсном аппарате. Установлено, что вязкость и плотность ВМЭ практически одинаковы с вязкостью и плотностью мазута, а параметры содержания серы, ванадия и коксования ВМЭ ниже, чем для мазута. Уменьшение параметра коксуемости ВМЭ, при увеличении концентрации воды, позволяет предполагать, что при работе топливного оборудования на ВМЭ уменьшится образование нагара. С повышением концентрации воды в ВМЭ уменьшается содержание серы и ванадия. Применение ВМЭ в качестве топлива позволит увеличить долговечность оборудования и снизить вредные выбросы в атмосферу.

Keywords: *water fuel oil emulsion, rotor-stator device, coking characteristics; corrosive activity; sculpture; vanadium; viscosity.*

Ключевые слова: *водомазутная эмульсия, роторный импульсный аппарат, сера, ванадий, вязкость, коррозионная активность, коксуемость,*

Введение

При использовании мазута на котельных и тепловых электрических станциях существуют проблемы обводнения и «старения» мазута, низкотемпературной сернокислотной коррозии металлических поверхностей дымовых трактов, загрязнения

окружающей среды продуктами сгорания (оксиды азота, сажа, бензапирен) и сбросными водами, содержащими нефтепродукты [1-3]. Одним из эффективных и малозатратных методов решения указанных проблем является предварительная обработка исходного мазута с целью получения водомазутной

эмульсии (ВМЭ) и использование ее в качестве топлива [4, 5].

Использование ВМЭ позволяет повысить коэффициент сжигания топлива, увеличить на 3...5% КПД топливных установок и уменьшить вредные выбросы CO, CO₂, сажи, окислов азота, бензапирена и других канцерогенных полициклических ароматических углеводородов в атмосферу при их сжигании. Еще одним важным фактором, характеризующим эффективность использования ВМЭ, является повышение эффективности и долговечности топочного оборудования. Перерасход топлива из-за загрязнения поверхностей нагрева в котлах сажи-стыми и коксовыми частицами составляет 30...35%. При сжигании ВМЭ часть капель долетает до поверхностей нагрева и взрывается на них, что способствует не только предотвращению отложений, но и очистке этих поверхностей от старых сажи-стых образований.

Одним из перспективных методов получения мелкодисперсных эмульсий является способ, основанный на использовании явлений гидродинамической кавитации и ударных волн в двухфазных жидких средах. В процессе кавитационной обработки топлива происходит частичный разрыв химических связей с образованием высокоактивных радикалов и углеводородов меньшей молекулярной массы. Гидроимпульсная, кавитационная обработка ВМЭ обеспечивает средний размер частиц эмульсии 3...10 мкм.

При распыливании ВМЭ в камере сгорания размер образующихся капелек эмульсии меньше на 30...50% по сравнению с распылом чистого топлива. Капля эмульсии содержит мелкие капли воды, что в процессе нагрева капля приводит к их «взрывному» дроблению за счет мгновенного испарения воды. Благодаря этому, значительно интенсифицируется массообмен между топливом и окислителем.

Роторные импульсные аппараты (РИА) являются эффективным оборудованием для многофакторного импульсного воздействия на гетерогенную жидкость с целью получения стабильных, высокодисперсных эмульсий и суспензий, интенсификации процессов растворения и экстрагирования веществ, изменения физико-химических параметров жидкости, деструкции молекулярных соединений [6]. Концентрация значительного количества энергии и ее рациональное использование в рабочем

объеме РИА, через который протекает поток обрабатываемой среды, высокая гомогенизирующая способность являются основными достоинствами РИА, а недостатками - большие энергозатраты.

Материалы и методы

Получение ВМЭ производилось методом циклического смешивания в РИА, схема которого показана на рис.1. Принципиальная технологическая схема станда на базе РИА представлена на рис. 2.

Принцип работы РИА заключается в следующем. Обрабатываемая жидкость подается под давлением через входной патрубок 7 в полость ротора 1, проходит через каналы ротора 2 и каналы статора 4, попадает в рабочую камеру 5 и выходит из аппарата через выходной патрубок 8 (рис. 1). При вращении ротора его каналы периодически совмещаются с каналами статора. Выходя из каналов статора, жидкость собирается в рабочей камере и выводится через выходной патрубок. В период времени, когда каналы ротора перекрыты стенкой статора, в полости ротора давление возрастает, а при совмещении канала ротора с каналом статора давление за короткий промежуток времени сбрасывается и в результате этого в канал статора распространяется импульс давления.

Объем жидкости, вошедший в канал статора, стремится к выходу из канала, и инерционные силы создают растягивающие напряжения в жидкости, что вызывает кавитацию. Кавитационные пузырьки растут при понижении давления до давления насыщенных паров обрабатываемой жидкости при данной температуре, и схлопываются или пульсируют при увеличении давления в канале статора.

В связи с тем, что скорость потока жидкости в канале статора велика и имеет флуктуации, поток имеет развитую турбулентность. При вращении ротора в зазоре между ротором и статором возникают большие сдвиговые напряжения. Рабочие поверхности ротора и статора воздействуют на жидкую гетерогенную среду за счет механического контакта, создавая большие срезывающие и сдвиговые усилия.

Компоненты ВМЭ (рис. 2) подаются через краны 1, 2 в емкость 3. При закрытых кранах 1, 2, 5, 7, 10, 13, 14 и включённом шестеренном насосе 8 производится предварительное перемешивание компонентов и удаление из эмульсии воздуха через воздухоотводчик 4.

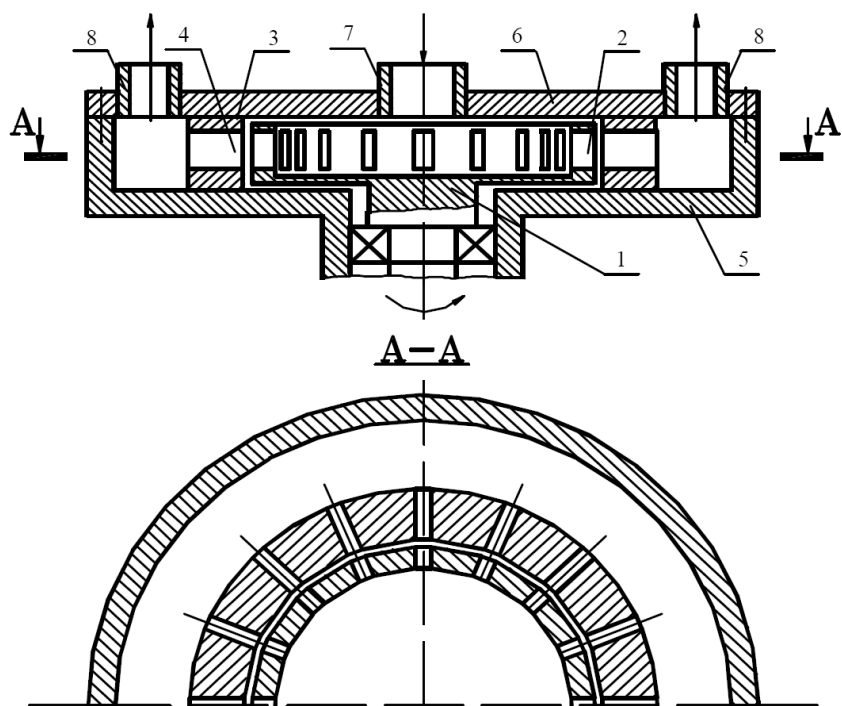


Рис. 1. Схема роторного импульсного аппарата:

1 - ротор; 2 - каналы ротора; 3 - статор; 4 - каналы статора; 5 - корпус; 6 - крышка;
7 - входной патрубок; 8 - выходной патрубок.

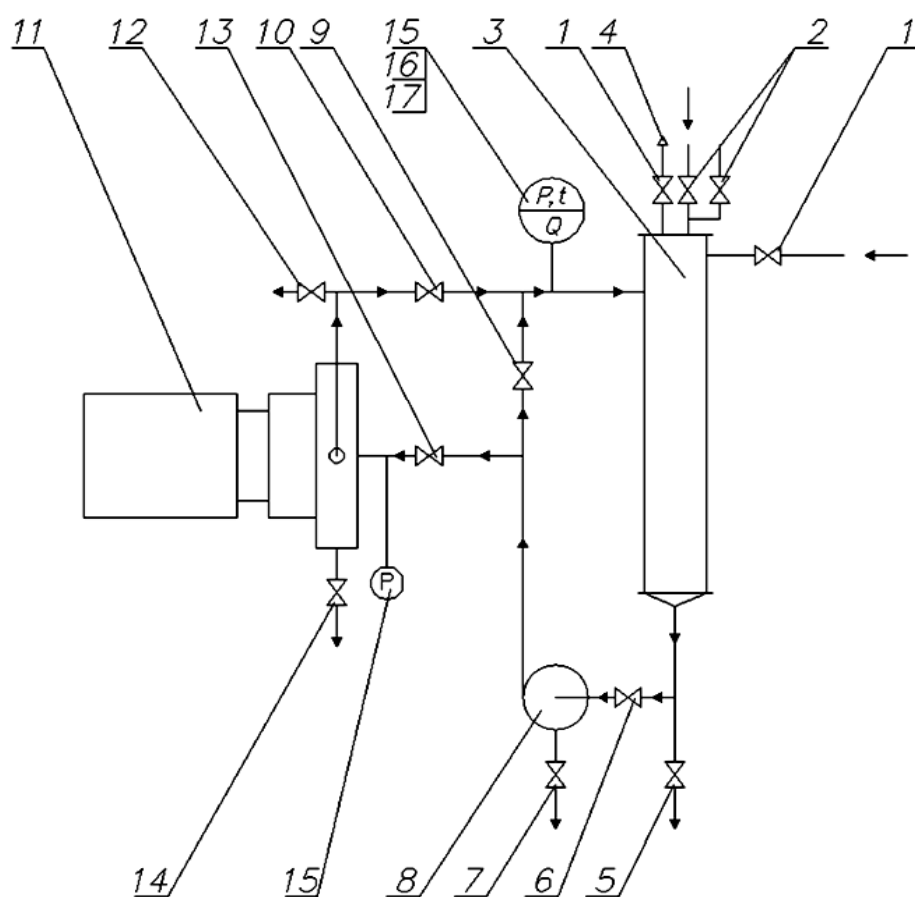


Рис. 2. Технологическая схема установки для приготовления эмульсии на базе роторного импульсного аппарата: 1, 2, 5, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14 – краны шаровые; 3 – емкость; 4 – воздухоотводчик; 8 – насос; 11 – роторный импульсный аппарат; 15 – манометр; 16 – датчик температуры; 17 – счетчик жидкости.

ВМЭ при открытых кранах 6, 10, 13 (остальные краны при этом закрыты) с помощью насоса 8 подается в РИА 11, где происходит основная обработка компонентов. Обработка компонентов может осуществляться в циклическом режиме по замкнутому контуру перекачиванием их из емкости 3 насосом 8 через РИА 11 обратно в емкость 3.

После прохождения эмульсии необходимого для обработки числа циклов производится удаление суспензии через кран 12. Через кран 14 может производиться отбор проб. С помощью приборов 15-17 производится измерение давления, температуры и расхода компонентов во время технологического процесса обработки эмульсии или других вспомогательных операций.

Акустическое воздействие включает в себя макропульсации давления в потоке жидкости и ударные сферические волны при пульсациях кавитационных пузырьков. Хаотические турбулентные флуктуации скорости различных слоев жидкости создают большие сдвиговые усилия на поверхности частицы, что способствует ее дроблению. Пульсационное воздействие на частицы воды в мазуте при пульсациях близлежащих кавитационных пузырьков

заключается в создании высокоскоростных потоков жидкости у поверхности частицы. Тепловое воздействие на эмульсию происходит в локальном объеме зазора между ротором и статором за счет сдвиговых течений.

Дискретное, сконцентрированное и локализованное многофакторное воздействие существенно интенсифицирует процесс диспергирования эмульсии за счет большой удельной диссипации энергии в малом объеме за малый интервал времени. После необходимого количества циклов обработки в РИА готовая эмульсия сливается в емкость.

Среднее давление на входе в РИА составляло 0,5 МПа, средний расход ВМЭ через РИА – 15 м³/ч, средняя температура ВМЭ в начале обработки – 60°C, средняя температура ВМЭ после 10 циклов обработки – 68°C.

В экспериментальных исследованиях изучались характеристики ВМЭ с различным содержанием воды по объему после обработки в РИА.

Результаты и их обсуждение

Результаты анализов ВМЭ после обработки в РИА представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики мазута и ВМЭ

Наименование показателя	Мазут ИФО-380	ВМЭ 2%	ВМЭ 5%	ВМЭ 10%	ВМЭ 15%	ВМЭ 20%
Кинематическая вязкость		Кинематическая вязкость через 7 суток после обработки				
при 80 °C, сСт	30,5	31,2	28,9	32,0	34,1	32,2
при 50 °C, сСт	106,0	110,6	104,7	105,5	120,4	115,1
Кинематическая вязкость		Кинематическая вязкость через 1 час после обработки				
при 80 °C, сСт	30,5	27,8	31,1	29,4	31,0	29,5
при 50 °C, сСт	106	94	116	108	111	109
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	95	101	104 (слабая)	нет	нет	нет
Плотность при 20 °C, кг/см ³	981	981	971	971	973	976
Зольность, %	0,1	0,35	0,35	0,22	0,37	0,35
Осадок горячего фильтрования, %	0,03	0,12	0,13	0,1	0,14	0,14
Температура застывания, °C	24	27	24	27	27	27
Содержание серы, %	1,76	1,61	1,55	1,44	1,16	0,996
Коксуемость	6,45	6,73	6,38	6,24	5,62	5,39
Содержание ванадия, мг/кг	72	50	39	44	37	26

Вязкость и плотность чистого мазута и мазута с добавлением воды практически одинакова. Разница значений вязкости и плотности ВМЭ и чистого мазута мала и находится в пределах погрешности измерений.

Повышение температуры вспышки в закрытом тигле для 2%-ой ВМЭ и 5%-ой ВМЭ объясняется тем, что к парам топлива подмешиваются пары воды, которые препятствуют контакту паров топлива с воздухом и их окислению (вспышке). Чем больше концентрация воды в мазуте, тем больше паров воды в тигле. Высокая температура вспышки снижает пожароопасность ВМЭ как топлива.

С повышением концентрации воды в ВМЭ уменьшилось содержание серы и ванадия. Предположительно эти химические элементы образовали соединения, которые не активны. При сжигании ВМЭ можно прогнозировать уменьшение выбросов SO₂. Кроме снижения выбросов вредных веществ, при уменьшении содержания серы и ванадия в топливе, уменьшается его коррозионная активность. При работе на топливе с низким содержанием ванадия и серы топливное оборудование будет меньше изнашиваться и подвергаться коррозии.

Наличие ванадия приводит к образованию золы с высокой температурой плавления, которая вызывает интенсивную высокотемпературную коррозию выпускных клапанов и седел двигателей, а

также труб пароперегревателей котлов. Топливо даже с небольшим содержанием солей ванадия и натрия при сгорании образует соли и соединения (например, $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{17}$), имеющие температуру плавления, близкую к значению температуры уходящих газов, что приводит к быстрому износу топливного оборудования. Возникающие при сгорании окислы ванадия вместе с соединениями железа играют роль катализаторов при окислении сернистого газа SO_2 в SO_3 . Последний компонент, соединяясь с парами воды, образует серную кислоту.

Сульфиты, дисульфиты, тиофены и другие сернистые соединения, находящиеся в нефти, менее агрессивны. Все соединения серы являются коррозионноактивными по отношению к металлу деталей оборудования, поскольку в процессе сгорания топлива они превращаются в окислы SO_2 и SO_3 , обуславливающие электрохимическую коррозию. Кроме того, окислы серы ускоряют процесс полимеризации углеводородов топлива и смазочного масла, вызывая, по мере возрастания содержания в топливе, пропорциональное увеличение нагара- и лакоотложения.

Уменьшение параметра коксуемости ВМЭ, при увеличении концентрации воды, позволяет предполагать, что при работе топливного оборудования на ВМЭ уменьшится образование нагара. Увеличение зольности и осадка горячего фильтрования можно объяснить попаданием механических частиц из оборудования при обработке ВМЭ и выпадением солей ванадия и серы.

Анализ образцов ВМЭ под микроскопом с 125-кратным увеличением позволяет сделать вывод, что смолистые молекулы мазута инкапсулируют глобулы воды, образуя развитую межфазную поверхность. Толщина смолистой оболочки соизмерима с размером водных глобул. Смолистые пленки асфальто-смолистых и твердо-смолистых структур также образуют оболочку вокруг водных глобул и механических частиц (твердых частиц).

Наиболее однородная и мелкодисперсная эмульсионная структура получена в 5%-ой ВМЭ и 10%-ой ВМЭ. Средний размер частиц воды составил 1 мкм в 5%-ой ВМЭ и 3 мкм в 10%-ой ВМЭ. Средний размер частиц воды в 15%-ой и 20%-ой ВМЭ был больше и составлял соответственно 3 и 5 мкм. В двух последних образцах эмульсии наблюдаются неравномерно распределенные водные глобулы. В 15%-ой ВМЭ и 20%-ой ВМЭ размер частиц был еще больше и составлял 12 и 13 мкм соответственно.

При использовании ВМЭ в качестве топлива находящаяся в составе ВМЭ водная фаза может быть частично диссоциирована в ходе окисления топлива в предпламенных процессах. Затем, по мере повышения температуры в фазе активного сгорания, реакция диссоциации воды ускоряется. Образующийся при диссоциации избыток атомов водорода быстро диффундирует в область с избытком кислорода, где их реакция компенсирует затраты энергии на диссоциацию воды. Участие в ре-

акции горения дополнительного количества водорода приводит к увеличению количества продуктов сгорания. Молекулы воды ускоряют ход реакций в окислительных процессах и вследствие возникновения полярного эффекта, существенно улучшающего ориентацию частиц активных радикалов топлива.

Выводы

1. Анализ характеристик водамазутной эмульсии показал, что вязкость и плотность чистого мазута ИФО-380 и ВМЭ практически одинакова. При использовании ВМЭ не потребуется дополнительная энергия на перекачку топлива.

2. С повышением концентрации воды в ВМЭ уменьшается содержание серы и ванадия. При сжигании ВМЭ можно прогнозировать существенное уменьшение выбросов SO_2 . Кроме снижения выбросов вредных веществ, при уменьшении содержания серы и ванадия в топливе, уменьшается его коррозионная активность.

3. Температура вспышки в закрытом тигле с увеличением концентрации воды в ВМЭ увеличивается. Высокая температура вспышки снижает пожароопасность ВМЭ как топлива.

4. Уменьшение параметра коксуемости ВМЭ, при увеличении концентрации воды, позволяет предполагать, что при работе на ВМЭ уменьшится образование нагара при сжигании. Использование ВМЭ позволит уменьшить вредные выбросы в атмосферу при сгорании топлива.

5. Наиболее однородная и мелкодисперсная структура эмульсии наблюдается в 5%-ой и 10%-ой ВМЭ. Средний размер частиц воды, равный 1 мкм и 3 мкм, был получен в 5 %-ой и 10 %-ой ВМЭ, соответственно.

Список литературы:

1. Митягин, В. Г., Окунев В. Н., Мартынов В. Проблемы эксплуатации судовых дизелей на различных видах топлива // Журнал Университета водных коммуникаций. 2011, вып. 3. С. 49-53.
2. Кормилицын, В.И., Лысков М.Г., Румынский А.А. Подготовка мазута к сжиганию для улучшения технико-экономических и экологических характеристик котельных установок // Новости теплоснабжения. 2000, №4. С. 19 □ 21.
3. Патров, Ф.В., Вахромеев, О.С. Использование водотопливной эмульсии в эксплуатации судовых ДВС // Вестник Астраханского государственного технического университета. Сер. Морская техника и технология. 2009, №1. С. 223-225.
4. Пигарев Е.С., Промтов М.А., Киташов Ю.Н., Пигарев С.Е. Улучшение характеристик водамазутной эмульсии для судовых двигателей // Технология нефти и газа. 2014. №4. С. 25-28.
5. Promtov, M., Pigarev S. Technology for Improving Water-Fuel Oil Emulsions Properties Using Polycarboxylic Acids // Advanced Materials & Technologies. No. 3, 2016. PP. 69–80. DOI: 10.17277/amt.2016.03.pp.069-080.

6. Промтов, М.А., Степанов А.Ю., Алешин А.В. Методы расчета характеристик роторного импульсного аппарата: монография // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 148 с.

Любицкий Андрей Михайлович,
начальник отдела технического перевооружения и реконструкции объектов электросетевого хозяйства ПАО «Кубаньэнерго» г. Краснодар, Россия

Любицкий Михаил Владимирович,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Информационных систем, электропривода и автоматизации» Невинномысского технологического института филиала ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», г. Невинномысск, Россия

Чебанов Константин Александрович
кандидат педагогических наук, доцент, заведующий кафедрой Электроэнергетики ГАОУ ВО «Невинномысский государственный гуманитарно-технический институт», г. Невинномысск, Россия

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНХРОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ С ПОСТОЯННЫМИ МАГНИТАМИ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЭНЕРГЕТИКИ

Lyubyts'ke A.M.,
head of the technical Department of the treas-armaments and reconstruction of electric grid facilities of JSC "Kubanenergo" Krasnodar, Russia

Lyubitsky M.V.,
candidate of technical Sciences, associate Professor, Department of Information systems, electric drive and automation, Nevinnomyssk technological Institute, branch of Severo-Caucasian Federal University, Nevinnomyssk, Russia

Chebanov K.A.
candidate of pedagogical Sciences, associate Professor, head of the Department of electric Power engineering OF gaou VO "Nevinnomys - state humanitarian technical Institute", Nevino-mysk, Russia

ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF USING SYNCHRONOUS MOTORS WITH PERMANENT MAGNETS IN POWER PLANTS

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены вопросы ресурсосбережения за счет применения электродвигателей с улучшенными технико-экономическими показателями и повышенной надежностью. Для этого проведен сравнительный анализ использования двигателей с постоянными магнитами в системах электроприводов центробежных насосов, компрессоров, вентиляторов, конвейеров и др. на объектах собственных нужд предприятий энергетики. А также возможности их использования на других службах.

ABSTRACT

The article deals with the issues of resource saving through the use of electric motors with improved technical and economic performance and increased reliability. For this purpose, a comparative analysis of the use of motors with permanent magnets in electric drive systems of centrifugal pumps, compressors, fans, conveyors, etc. on the objects of own needs of energy enterprises is conducted. As well as the possibility of their use in other services.

Ключевые слова: электродвигатели, асинхронные двигатели с короткозамкнутым ротором, синхронный двигатель на постоянных магнитах

Keywords: electric motors, asynchronous motors with a co-closed rotor, synchronous motor with permanent magnets

Целью работы является рассмотрение вопросов ресурсосбережения за счет применения электродвигателей с улучшенными технико-экономическими показателями и повышенной надежностью. Для этого проведен сравнительный анализ использования двигателей с постоянными магнитами (СДПМ) в системах электроприводов центробежных насосов, компрессоров, вентиляторов, конвейеров и др. на объектах собственных нужд предприятий энергетики. А также возможности их использования на других службах. В качестве электродвигателей переменного тока в настоящее время

широко применяются асинхронные двигатели с короткозамкнутым ротором (АДКР). На сегодняшний день начали внедряться механизмы с использованием электродвигателей на постоянных магнитах. СДПМ имеет ряд преимуществ перед классическими электродвигателями, к которым относятся асинхронные с короткозамкнутым и фазным ротором, и синхронные электродвигатели с питанием обмотки ротора постоянным током. Асинхронные двигатели с короткозамкнутым ротором в настоящее время являются достаточно массовым электродвигателем переменного тока.

Достоинствами, которые сыграли роль в их популярности, являются следующее: простота конструкции и производства, высокая надёжность, не нуждаются в преобразователях для включения в сеть, небольшие расходы при эксплуатации. Ко всему этому, можно добавить незначительную относительную стоимость асинхронных двигателей. Но АДКР также имеют и недостатки: невысокий коэффициент мощности и коэффициент полезного действия, трудность в точной регулировке скорости, маленький пусковой момент, зависимость электромагнитного момента от напряжения сети ($M \sim U^2$), значительные пусковые токи (6-7 кратность по отношению к номинальному). Но благодаря питанию электродвигателя с помощью частотного преобразователя (ПЧ), некоторые недостатки АДКР устраняются.

Синхронные двигатели на постоянных магнитах это попытка, прежде всего, избавиться от этих недостатков или снизить их уровень: уменьшить вес и габаритные размеры электрической машины, упростить ее конструкцию, повысить надежность и простоту эксплуатации за счет большего воздушного зазора, уменьшить зависимость от колебания напряжения сети, т.к. $M \sim U$. Например, в [6] в разделе «Расчет асинхронных двигателей» на рис.6-21

величина воздушного зазора АДКР с высотой оси вращения $h \leq 250$ мм и числом полюсов $2p > 12$, составляет величину δ менее 0.6 мм. В [5] приводится расчет СДПМ с номинальной мощностью $P_n = 20$ кВт, $h = 250$ мм. Для скорости $n = 214$ об/мин, величина воздушного зазора 1 мм. В [4] для АД модели 4АН180М8УЗ номинальной мощностью $P_n = 18.5$ кВт величина воздушного зазора составляет $\delta = 0.45$ мм.

СДПМ на сегодняшний день имеют самые высокие эксплуатационные показатели (КПД - коэффициент полезного действия и коэффициент мощности - $\cos \phi$) и быстро набирают популярность в устройствах, где требуются высокие удельные характеристики: большое отношение номинальной мощности развиваемой двигателем к его массе и отношение крутящего момента, создаваемого двигателем к его массе. Рынок СДПМ достаточно обширный и представлен моделями для приводов малой, средней и большой мощности, от 0.75 до 650 кВт, с номинальными скоростями от 375 об/мин до 5500 об/мин, рабочим напряжением 220/380/440/660 В. В представленной работе приведены некоторые из них, например, в [1-3]. Для сравнения в табл.1 и 2 помещены паспортные данные АДКР и СДПМ мощностью $P_n = 55$ кВт.

Таблица 1

Асинхронный двигатель с короткозамкнутой обмоткой [4]

Тип АДКР	От сети						От п.ч.		
	n, об/мин	$\eta, \%$	$\cos \phi$	$\frac{\dot{I}}{\dot{I}_l} \frac{\ddot{I}}{\dot{I}_l}$	P, кВт	$\frac{I_{\ddot{I}}}{I_{\dot{I}}}$	$\frac{\dot{I}}{\dot{I}_l} \frac{\ddot{I}}{\dot{I}_l}$	$\frac{I_{\ddot{I}}}{I_{\dot{I}}}$	$\eta, \%$
4A225M4Y3	1480	92,5	0,9	1,3	55.0	7,0	0,6	5,46	91

Таблица 2

Синхронный двигатель с постоянными магнитами [1]

Тип СДПМ	n, об/мин	$\eta, \%$	$\cos \phi$	$\frac{\dot{I}}{\dot{I}_l} \frac{\ddot{I}}{\dot{I}_l}$	$\frac{\dot{I}_{\max}}{\dot{I}_l}$	P, кВт	$\frac{I_{\ddot{I}}}{I_{\dot{I}}}$
LSPRM 200 LU с преобразователем частоты типа Unidrive M600 08401340A (N)	1500	95,5	0,96	0,6	1,2	55.0	1,3

В табл.1 и 2: M_n / M_n - кратность пускового момента; I_n / I_n - кратность пускового тока; $M_{\max} / M_n$ - кратность максимального момента

В табл.1 в графе «Тип электродвигателя» – «От пч» значения пусковых токов перечислены для пускового момента в относительных единицах 0.6, как у двигателя СДПМ. Таким образом, пусковые токи для АД остаются значительными даже при таком уменьшении пускового момента.

Следует заметить, что АД в настоящее время, как правило, снабжаются преобразователями частоты. Проведенный анализ электрооборудования многих гидроэлектростанций (ГЭС) показал, что большинство асинхронных электроприводов собственных нужд работают в системах «ПЧ-АД».

В режиме регулируемой скорости К.П.Д. для АДКР при питании от ПЧ снижается и определяется следующей формулой [1].

$$\eta_2 = \eta_1 / (1.2 - 0.2 \cdot \eta_1)$$

η_2 - К.П.Д. асинхронного электродвигателя при питании от преобразователя частоты; η_1 - К.П.Д. асинхронного электродвигателя при питании от сети.

СДПМ с дополнительной короткозамкнутой обмоткой ротора, например LSPM, используются для пуска под нагрузкой. Такая конструкция позволяет двигателям запускаться в асинхронном режиме при питании напрямую от сети (с устройством плавного пуска - УПП), или с частотным преобразователем в разомкнутых и замкнутых системах электроприводов насосов, компрессоров,

вентиляторов, конвейеров и др. Практически СДПМ работают от ПЧ и, за некоторым исключением, не могут правильно функционировать прямо от сети. СДПМ в сочетании с энкодерами применяются для регулируемых электроприводов управления движением механизмов с большим диапазоном регулирования скорости и в системах числового программного управления (ЧПУ). Трехфазный

СДПМ серии YGT является вентильным двигателем, принцип работы которого основан на том, что контролер (датчик положения ротора и датчик частоты вращения) устройства начинает коммутировать обмотки статора.

На рис. 1 представлены графики энергетических показателей электроприводов переменного тока «ПЧ-АД» и «ПЧ-СДПМ» в зависимости от скорости.

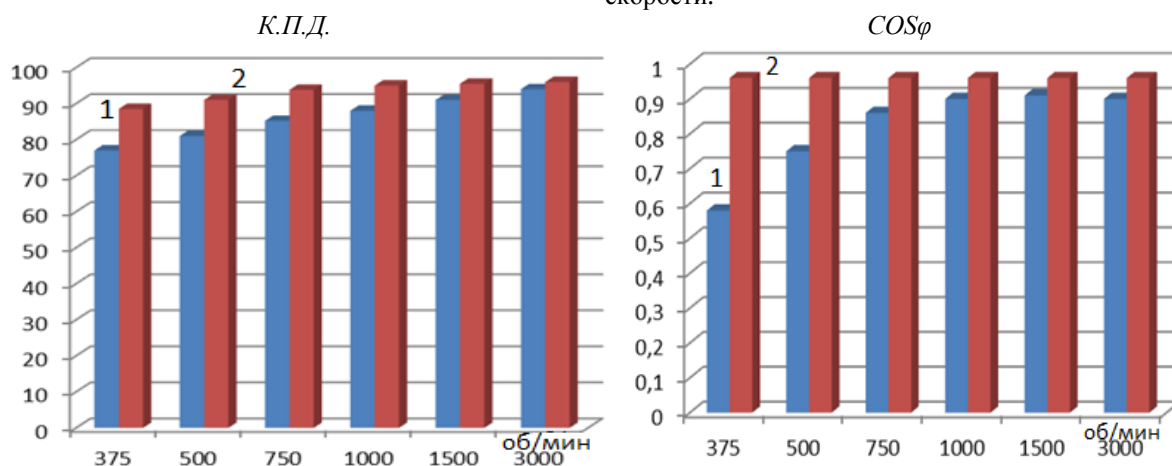


Рисунок 1 К.П.Д. и $\cos\varphi$ систем «ПЧ-АД» (1) и «ПЧ-СДПМ» (2)

В рассматриваемой работе произведен расчет снижения потребления активной и реактивной мощностей при замене системы «ПЧ-АД» на «ПЧ-СДПМ» электропривода центробежного насоса мощностью $P_n = 75 \text{ кВт}$ и скоростью $n_n = 1500 \text{ об/мин}$, используемого в системе собственных нужд одной из ГЭС, в течение месяца ($t = 720 \text{ час.}$)

Энергетические показатели:

«ПЧ-АД»: $\eta_1 = 91.6$; $\cos\varphi_1 = 0.9$; «ПЧ-СДПМ»: $\eta_2 = 95.6$; $\cos\varphi_2 = 0.96$

Уменьшение потребления активной и реактивной мощностей: $\Delta W_A = 2.467 \text{ МВт} \cdot \text{ч.}$; $\Delta W_P = 12.08 \text{ МВАр} \cdot \text{ч.}$ Графики снижения этих мощностей за тот же период в зависимости от скорости показаны на рис. 2.

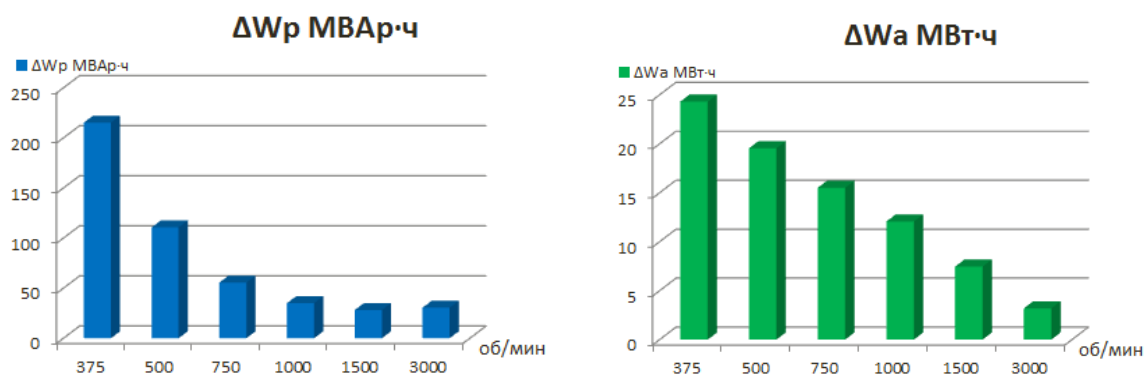


Рисунок 2—Графики уменьшения потребления активной и реактивной энергии в течение месяца ($t = 720 \text{ час.}$) в зависимости от скорости

Обоснование выбора СДПМ производится на основании технико-экономического сравнения вариантов «ПЧ-АД» и «ПЧ-СДПМ» или «УПП-СДПМ» для электроприводов служб энергетики (конвейеры, насосы, компрессоры) по эксплуатационным показателям. Рассмотренное сравнение дает преимущества для систем с СДПМ:

1. Упрощение агрегата за счет возможности обеспечения прямого привода без промежуточных шкивов, ремней, редукторов и мультипликаторов

2. Более длительный срок службы: за счет снижения температуры подшипников и ротора; повышение надежности за счет большего воздушного зазора

3. Снижение потребляемой электроэнергии

4. Снижение объема технического обслуживания: меньше ударных нагрузок на механизм

5. Меньшая чувствительность к колебаниям напряжения, так как максимальный момент пропорционален напряжению в первой степени, а не квадрату напряжения как в АД.

6. Использование СДПМ с КЗ обмоткой на роторе с устройствами плавного пуска для механизмов непрерывного действия — конвейеры, насосы, компрессоры

7. Использование СДПМ с КЗ обмоткой на роторе с частотным преобразователем при регулировании производительности для тех же механизмов

8. Использование СДПМ с КЗ обмоткой на роторе в случае (6) и (7) также в установках с индивидуальными источниками питания (ГПУ, установки ветряные или с использованием солнечной энергии)

9. СДПМ без КЗ обмотки должен снабжаться соответствующей системой управления или контроллером (оптимально адаптировать магнитное поле и генерировать вращение). Де-факто СДПМ в сочетании с резольверами и энкодерами являются вентильными двигателями, например СДПМ серии YGT [4].

10. Недостатки: риск размагничивания при высоких значениях тока и температуры, что, однако, редко встречается на практике; проблема, связанная с ремонтом двигателя — из-за наличия сильных магнитов в роторе процесс извлечения ротора из статора является сложным и требует применения специальных инструментов; относительно высокая цена устройства из-за применения в его конструкции ротора, который имеет дорогостоящие постоянные магниты.

Ссылки

1. Каталог моделей Dyneo — UnidriveM - LSRPM - LSPM [Электронный ресурс]. —

http://www.leroy-somer.com/_popup/en/downloads/catalogues/?id=3909

2. Описание продукции электродвигателей типа ФЭДС [Электронный ресурс]. — http://izhdrill.ru/assets/files/production/tehopisanie_elektrodvigateli.pdf

3. Официальный сайт «Leroy-Somer» — <http://acim.nidec.com/motors/leroy-somer/products/permanent-magnet-synchronous-motors/lrpm-dyneo>

4. Характеристики двигателей серии YGT [Электронный ресурс] — <http://huadong-motor.ru/2-1-three-phase-synchronous-motor/174502>

5. Асинхронные двигатели серии 4А: Справочник / А.А. Кравчик, М.М. Шлаф, В.И. Афонин, Е.А. Соболенская. — М.: Энергоиздат, 1982. — 504 с., ил.

6. Расчет и проектирование синхронного двигателя с постоянными магнитами: диссертация на соискание степени магистра / А.С. Бондин. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2016 год.

7. Достоинства и недостатки существующей системы нормирования потерь электроэнергии на предприятиях электросетевого комплекса. Чебанов К.А., Гринь А.И., Куролесов Д.О. В сборнике: Актуальные научные исследования материалы национальной конференции. 2018. С. 154-163.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Sandrakov G. V.

*Doctor of Physical and Mathematical Sciences,
Senior Scientific Researcher,*

*Faculty of Computer Science and Cybernetics
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

MODELING OF PROCESSES WITH GRAPHITE–DIAMOND PHASE TRANSITIONS

Сандраков Г. В.

*доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник,*

*Факультет комп'ютерних наук та кібернетики,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
gsandrako@gmail.com*

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ГРАФІТ–АЛМАЗ

Summary

A new modification of modeling method for dynamic processes in heterogeneous medium with phase transitions will be presented in the paper. The numerical method is destined for the modeling of phase transition graphite-diamond dynamics in heterogeneous medium. The algorithm modification is based on a digitization of conservation laws for masses, momentums, and energies in integral and differential forms. The combination of Harlow's particle-in-cell conservative method and Belotserkovskii's method of large particles is used for computing by the simulation modification. Computing realization of the method is proposed and dynamic distributed value graphics for pressures and densities is presented.

Анотація

Запропоновано нову модифікацію методу моделювання процесів динаміки неоднорідних речовин з урахуванням фазових перетворень. Чисельний метод був розроблений для моделювання динаміки фазових перетворень графіт-алмаз в неоднорідних речовинах. Обчислювальний алгоритми методу базуються на дискретизації законів збереження маси, моментів і енергії у інтегральній та диференціальній формі. При чисельній реалізації цього нового методу використовується комбінування відомих методу Харлоу часток в комірках і методу Белоцерківського великих часток. Запропонована комп'ютерна реалізація методу та презентовані графіки динамічного розподілу величин тиску та щільності.

Keywords: *modeling, phase transitions, graphite, diamond, hydrodynamics equations, numerical methods.*

Ключові слова: *моделювання, фазові перетворення, графіт, алмаз, рівняння гідродинаміки, чисельна реалізація.*

Постановка проблеми. Вивчення та оптимізація фізико-хімічних і фізичних процесів, що відбуваються в неоднорідних речовинах при великих швидкостях, високих тисках і енергіях в області фазових перетворень, вимагають досить точного чисельного визначення значень тисків, енергій і швидкостей, що виникають у різних точках цих речовин у відповідні моменти часу. Визначення значень таких величин, можливо на основі чисельного та комп'ютерного моделювання нелінійних гідродинамічних процесів, що враховує основні положення теорії фазових перетворень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Один з підходів до розробки таких моделей представлений в [1] і заснований на концепції багатофазних суцільних середовищ. Однак, загальні багатофазні рівняння, що характеризують такі багатофазні суцільні середовища й представлені в [1], не є замкнутими і містять невизначені доданки. Таким чином, на даний момент в літературі практично не представлені замкнуті математичні моделі, що

описують процеси з урахуванням фазових перетворень. Задача про побудову таких моделей, що враховують фазові перетворення, поставлена В.І.Юдовічем як одна з основних задач математичної фізики [2]. Чисельна реалізація методу моделювання динаміки речовин в області високих тисків, швидкостей та енергій з урахуванням фазових перетворень була представлена у роботах [3, 4], де використовуються розрахункові формули, які базуються на дискретизації законів збереження маси, моментів і енергії. Однак, комп'ютерна реалізація такого методу не була стійкою і потребувала значних технічних та часових ресурсів при розрахунках.

Мета статті – представити нову модифікацію методу моделювання динаміки речовин в області високих тисків, швидкостей та енергій з урахуванням фазових перетворень. Розрахунки за такою модифікацією виявляються більш зручними та стійкими при комп'ютерній реалізації.

Виклад основного матеріалу. Задача моделювання динаміки неоднорідних речовин і матеріалів в області високих тисків, швидкостей та енергій

з урахуванням фазових перетворень буде розв'язана на підставі припущення про локальний збіг тисків у кожній з фаз матеріалів та дискретизації законів збереження. Таким чином, розглядається метод моделювання, для якого чисельна дискретизація є природною, і алгоритми розрахунків реалізуються як комп'ютерне моделювання динаміки несучої речовини, що містить частки, які можуть зазнавати фазові перетворення графіт-алмаз. Ці перетворення моделюються з урахуванням основних положень теорії фазових перетворень та законів термодинаміки. Такий підхід є адекватним фізичній та математичній сутності розглянутих динамічних процесів, оскільки закони збереження та термодинаміки залишаються виконаними і на дискретному рівні в рамках прийнятої точності розрахунків.

При чисельній реалізації цього нового методу використовується комбінування відомих методу часток в комітках [5, 6] і методу великих часток [6, 7], та враховані основні положення теорії фазових перетворень та закони термодинаміки [2, 8, 9, 10]. Буде наведено результати розрахунків, які засновані на розробленій чисельній модифікації, та графіки динамічного розподілу величин тиску і щільності, які добре узгоджуються з відомими експериментальними даними [11, 12, 13].

Чисельна реалізація моделювання динаміки речовин в області високих тисків, швидкостей та енергій з урахуванням фазових перетворень буде представлена надалі, де передбачається, що речовини, які розглядаються, є стисливими, неоднорідними та нев'язкими. Неоднорідності речовини розглядаються як малі частки однієї речовини розподіленої в іншій (несучій) речовини. Загальне число таких часток може бути досить великим, і ці частки можуть зазнавати фазові перетворення. При проведенні розрахунків використовується комбінування методу часток в комітках та методу великих часток. У цих алгоритмах використовуються ейлерів і лагранжів підходи одночасно і розрахунки засновані на дискретизації законів збереження маси, моментів і енергії, представлених у наступній інтегральній формі

$$\begin{aligned} \int_{V(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau &= - \int_{S(t)} (\rho W) \cdot \eta ds, \\ \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho W d\tau &= - \int_{S(t)} p \eta ds, \\ \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho E d\tau &= - \int_{S(t)} (pW) \cdot \eta ds, \end{aligned} \quad (1)$$

де $V(t)$ і $S(t)$ позначають об'єм і поверхню деякої лагранжевої області в речовині, η є зовнішньою нормаллю для такої області, $p = p(\rho, E)$ і ρ, W, E позначають шукані невідомі щільність, швидкість і повну енергію, відповідно. У випадку розгляду тривимірної лагранжевої області, швидкість може бути представлена у вигляді $W = (u, v, w)$. Як відомо [6, 7] закони збереження (1) є еквівалентними законам збереження маси,

моментів і енергії, що представлені у наступній диференціальній формі

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho W) &= 0, \\ \frac{\partial \rho W}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho W \otimes W) + \nabla p &= 0, \\ \frac{\partial \rho E}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho W E) + \operatorname{div}(pW) &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

де $W \otimes W$ позначає тензорний квадрат вектора-функції $W = W(t, x, y, z)$, заданої в точці (x, y, z) деякої ейлерової області $\Omega \subset R^3$ в момент часу $t \in [0, T]$ для деякого додатного T .

Конкретні типи розглянутих речовин (твердих тіл або матеріалів) визначаються в цих рівняннях через визначення форми рівняння стану, який представлений у вигляді $p = p(\rho, J)$, де $J = E - W^2/2$ позначає внутрішню питому енергію. Надалі, для конкретизації розрахункових формул припускається, що рівняння стану розглянутих речовин мають вигляд

$$p = P(\rho) + \rho \Gamma(\rho) J, \quad (3)$$

де $P(\rho)$ і $\Gamma(\rho)$ позначають пружну складову рівняння стану і коефіцієнт Грюнайзена для відповідної речовини, що визначені в [2]. Коефіцієнт Грюнайзена з (3) задається формулою

$$\Gamma(\rho) = \Gamma_0 - \Gamma_1 (\rho / \rho_0), \quad (4)$$

що справедлива для багатьох металів і продуктів детонації вибухових речовин у широкому діапазоні зміни щільностей [2, 8], де ρ_0 позначає початкову щільність, а Γ_0 і Γ_1 постійні матеріалу. Припускаємо, що

$$P(\rho) = \rho_0 c_0 \gamma^{-1} ((\rho / \rho_0)^\gamma - 1), \quad (5)$$

де ρ_0, c_0 і γ постійні матеріалу, наприклад, для графіту $\rho_0 = 2,25 \text{ г/см}^3$, алмазу $\rho_0 = 3,51 \text{ г/см}^3$ та інші постійні визначені, наприклад, в [2, 8].

Для просторової дискретизації в чисельних розрахунках, область $\Omega \subset R^3$, займана речовиною, розбивається на комірки малого розміру з рівномірними кроками $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ за просторовими змінними. Кожній такій комірці, як звичайно, приписується номер i, j, k і середні значення щільності, швидкості, тиску і енергії, які відносяться до центру комірки і позначаються

$$\rho_{ijk}^n, u_{ijk}^n, v_{ijk}^n, w_{ijk}^n, p_{ijk}^n, E_{ijk}^n. \quad (6)$$

Індекс n у цих позначеннях вказує на номер часового кроку, оскільки розрахунки проводяться крок за кроком з малим часовим інтервалом Δt , починаючи із заданої початкової конфігурації розглянутої речовини.

Речовина, що заповнює кожну з таких комірок i, j, k , розглядається як сукупність декількох часток. При цьому, частки, що відповідають несучій речовині, що заповнює комірку з номером i, j, k , розглядаються як об'єднана "велика" частка (як у методі великих часток [7]), а включення, що

відповідають вкрапленням графіту, розглядаються як сукупність "малих" часток, розташованих в комірці i, j, k (як у методі часток в комірках [5, 6]).

Значення щільності, швидкості, тиску і енергії, що приписуються таким великим часткам, належать до центра комірки й позначаються

$$\rho_{ijk}^{bn}, u_{ijk}^{bn}, v_{ijk}^{bn}, w_{ijk}^{bn}, p_{ijk}^{bn}, E_{ijk}^{bn}. \quad (7)$$

Система включень графіту перенумеровується та моделюється малими частками. Малим часткам приписуються просторові координати, щільність, тиск, об'єм і внутрішня енергія

$$x_s^n, y_s^n, z_s^n, \rho_s^n, p_s^n, O_s^n, J_s^n, \quad (8)$$

Індекс s у цих позначеннях відповідає номеру частки й змінюється від одиниці до S , де S позначає число всіх часток, що заповнюють розглянуту область Ω . Крім того, кожній частці (у якій може виникнути і алмазна фаза з перебігом часу) на часовому кроці n приписуються щільність графітової складової, її внутрішня енергія й об'єм і масова частка вмісту графіту

$$\rho_{gs}^n, J_{gs}^n, O_{gs}^n, W_{gs}^n. \quad (9)$$

За цими величинами для кожної частки з номером s на часовому кроці n обчислюються об'єм алмазної складової O_{as}^n і її щільність ρ_{as}^n та внутрішня енергія J_{as}^n . Щільність графітової складової визначається з рівності

$$\rho_{gs}^n O_{gs}^n = \rho_s^n O_s^n W_{gs}^n \quad (10)$$

через масову частку графіту W_{gs}^n .

Передбачається, що графітова й алмазна складові кожної частки мають однакові температуру та тиск. Останнє із цих припущень виражається рівністю

$$P_g(\rho_{gs}^n) + \rho_{gs}^n \Gamma_g(\rho_{gs}^n) J_{gs}^n = P_a(\rho_{as}^n) + \rho_{as}^n \Gamma_a(\rho_{as}^n) J_{as}^n, \quad (11)$$

а припущення про збіг температур складові частки з номером s має вигляд

$$c_g^{-1}(J_{gs}^n - J_g^p(\rho_{gs}^n)) = c_a^{-1}(J_{as}^n - J_a^p(\rho_{as}^n)), \quad (12)$$

де c_g і c_a позначають сталі, обумовлені питомою теплоємністю при постійному об'ємі, для графіту і алмазу.

За умови, що O_{gs}^n, ρ_{gs}^n і J_{gs}^n задані для частки з номером s на часовому кроці $n-1$, рівняння (10)-(12) розглядаються як система рівнянь для визначення невідомих O_{as}^n, ρ_{as}^n і J_{as}^n . Тобто, всі значення з (9) та значення тиску для частки з номером s на часовому кроці n є визначеними та можна визначити об'єм і щільність графітових та алмазних складових малих часток, що перебувають в комірці з номером i, j, k як середні значення.

На цьому кроці виникає суттєва різниця з методом робіт [3, 4], де система рівнянь (10)-(12) доповнювалось до системи із шістьох рівнянь для визначення об'єму і щільності графітових і алмазних складових малих часток. Тут використовується тільки три рівняння (10)-(12) для

знаходження трьох невідомих O_{as}^n, ρ_{as}^n і J_{as}^n . Розрахунки за такою модифікацією методу виявляються більш зручними та стійкими при комп'ютерної реалізації.

У якості щільності і внутрішньої енергії для комірки i, j, k як у [3, 4] вибираються середні за складовими цієї комірки компонентами значення

$$\rho_{ijk}^n = \frac{\rho_{ijk}^{bn} O_{ijk}^{bn} + \rho_{ijk}^{sn} O_{ijk}^{sn}}{O_{ijk}^n}, \quad J_{ijk}^n = \frac{\rho_{ijk}^{bn} J_{ijk}^{bn} O_{ijk}^{bn} + \rho_{ijk}^{sn} J_{ijk}^{sn} O_{ijk}^{sn}}{\rho_{ijk}^n O_{ijk}^n},$$

де, наприклад, $J_{ijk}^{bn}, J_{ijk}^{sn}$ позначає внутрішню

енергію великої та малої часток у розглянутий момент часу, що завершує опис основних співвідношень для обчислення середніх значень і значень із (6)-(9), що відносяться до великих і малих часток.

Нарешті, для врахування граничних умов при дискретизації задач (1) і (2), область Ω , займана розглянутою неоднорідною речовиною, оточується системою фіктивних комірок [7], у яких значення параметрів з (6)-(9) визначаються так, щоб на границі $\partial\Omega$ виконувалися відповідні граничні умови в рамках прийнятої точності розрахунків, обумовленої величинами $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta t$ і загальним числом часток S .

Чисельні розрахунки проводяться крок за кроком з досить малим часовим інтервалом Δt , починаючи із заданої початкової конфігурації розглянутої неоднорідної речовини, що визначає значення параметрів з (6)-(9) при $n=0$. Відповідний часовий крок переходу з часового шару з номером $n-1$ на часовий шар з номером n для моделювання руху розглянутої неоднорідної речовини із включеннями графіту розбивається на чотири етапи: підготовчий, ейлерів, лагранжев і заключний етапи. Такі етапи співпадають з відповідними етапами робіт [3, 4] з урахуванням, що використовується тільки три рівняння (10)-(12) для знаходження трьох невідомих O_{as}^n, ρ_{as}^n і J_{as}^n .

Таким чином, можливо стисло тільки відмити, що на ейлеровому етапі при переході з часового шару з номером $n-1$ обчислюються проміжні значення швидкостей і енергії, де припускається відсутність потоку маси часток через границі ейлерових комірок, що відповідає переносу моментів і енергії в кожній комірці, обумовленому силами тиску відповідно до рівнянь моментів і енергії. При цьому на першому попередньому етапі, внутрішня енергія великих і малих часток, що знаходяться у кожній комірці, розподіляється між цими частками так, щоб тиск і температура в цій комірці були рівними у відповідності із (10)-(12).

На третьому етапі обчислень представленої модифікації, приймається в розрахунок рух розглянутих часток під дією обчислених моментів, що відповідає лагранжевому етапу розглянутої апроксимації рівняння збереження маси. На цьому етапі моделюється переміщення часток за час Δt і

обчислюються потоки маси і енергії через границі ейлерових комірок.

Нові координати частки з номером s обчислюються за формулами

$$x_s^n = x_s^{n-1} + u_s^n \Delta t, \quad y_s^n = y_s^{n-1} + v_s^n \Delta t, \quad z_s^n = z_s^{n-1} + w_s^n \Delta t, \quad (13)$$

де швидкість u_s^n, v_s^n, w_s^n розглянутої частки обчислюється за проміжним значенням швидкостей із використанням лінійної інтерполяції по комірках, що лежить поблизу комірки з номером i, j, k . Після порівняння нових координат часток (13) з координатами ейлерових комірок визначається, чи залишилася конкретна частка в колишній комірці або перейшла в сусідню і у яку саме. На основі такого порівняння моделюється перенос маси з деякої конкретної комірки в сусідні комірки, обумовлений рухом малих і великих часток. Для моделювання переносу маси обчислюються попередньо потоки маси через відповідні границі сітки. Крім того, на цьому етапі моделюється перенос енергії з деякої конкретної комірки в сусідні комірки, який обумовлений рухом малих часток через границі комірок. На цьому етапі за проміжними значеннями обчислюються також потоки маси через границі комірки з номером i, j, k , обумовлені рухом великих часток.

На четвертому заключному етапі, потоки маси і відповідні потоки швидкості використовуються для обчислення значень параметрів $\rho_{ijk}^n, u_{ijk}^n, v_{ijk}^n, w_{ijk}^n$, які визначають динаміку речовини, на n часовому

шарі для комірки з номером i, j, k . Наведені співвідношення завершують опис алгоритму обчислення всіх значень параметрів з (6)-(9), що описують динаміку розглянутої неоднорідної речовини із включеннями графіту на новому часовому шарі з номером n .

Представлений чисельний алгоритм був розроблений для моделювання наступного фізичного процесу. Припустимо, наприклад, що частки графіту розподілені рівномірно з концентрацією 20% у металевому циліндрі діаметром два сантиметри та довжиною десять сантиметрів, який розміщений симетрично вздовж осі циліндру вибухової речовини (наприклад, гексогену) діаметром шість сантиметрів та довжиною десять сантиметрів. Такі пристрої є типовими для синтезу штучних алмазів [10]-[13].

Детонація вибухової речовини з одного з торців циліндра призводить до горіння цієї речовини і поширенню детонаційної хвилі вздовж осі циліндра. Графіки розподілу тисків та щільностей на центральному перерізі циліндра, що змінюються динамічно в процесі горіння наведені на рисунках 1-4. Розглянутий процес горіння досить швидкоплинний і завершується практично через 20 мікросекунд, що дорівнює одній п'ятдесятій частки секунди. Наведені графіки нагадують слід, сформований на початку руху ракети, що цілком природно, оскільки і в процесі руху ракети і при детонації вибухової речовини відбуваються ідентичні процеси горіння.

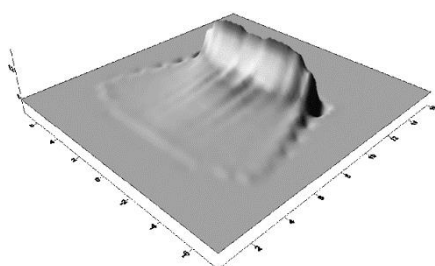


Рисунок 1.

Розподіл тисків в момент часу 10 мікросекунд.

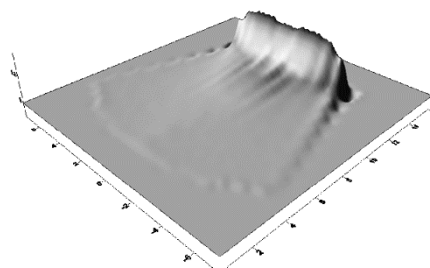


Рисунок 2.

Розподіл тисків в момент часу 14 мікросекунд

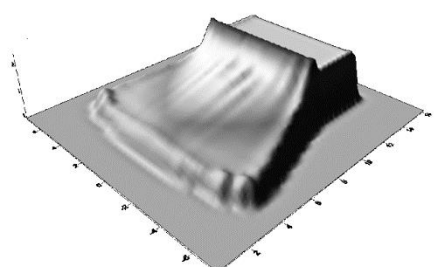


Рисунок 3.

Розподіл щільності в момент часу 10 мікросекунд

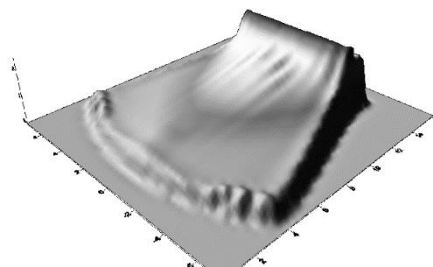


Рисунок 4.

Розподіл щільності в момент часу 14 мікросекунд

Процес горіння вибухової речовини індукує хвилю обтиснення в циліндрі з графітовим порошком. Ця хвиля в свою чергу ініціює конічну хвилю

в самому циліндрі з порошком. Зародження і розвиток цієї хвилі, добре ілюструються рисунками 5 та 6. Теоретичні побудови форми таких хвиль проведені, наприклад, в роботі [13] за допомогою методу

ударних адиабат. Тут слід зазначити, що метод ударних адиабат має сенс тільки для одновимірних ударних хвиль і використання цього методу для конічних хвиль не цілком коректно. Конічні хвилі, що сходять з зовнішніх меж циліндра з порошком і зображені на рисунках 5 та 6, перетинаються через деякий час уздовж осі цього циліндра та формують кумулятивний (концентрований) сплеск або горб, що поширюється уздовж осі циліндра, що ясно представлено на рисунках 5-8. Формування такого

кумулятивного горба типово при зародженні та розвитку динаміки сильних хвиль цунамі. Теоретичні побудови в роботі [13] не вказують на виникнення кумулятивного ефекту, що знижує практично в три рази максимальні значення температур і тисків передбачені в цієї роботі в порівнянні зі значеннями, представленими на рисунках 5-8. Однак, виникнення кумулятивного ефекту в конічних хвилях відомо та представлено, наприклад, в роботі [14], де замість циліндрів розглядаються розрахунки для циліндричних конусів.

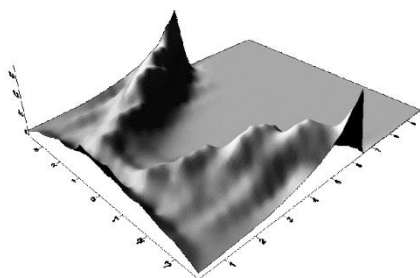


Рисунок 5.

Розподіл тисків в момент часу 10 мікросекунд

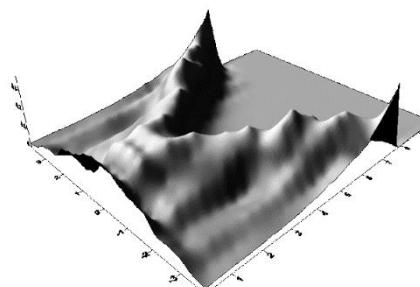


Рисунок 6.

Розподіл тисків в момент часу 12 мікросекунд

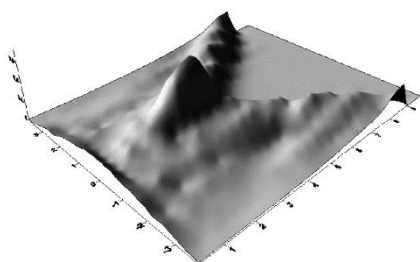


Рисунок 7.

Розподіл тисків в момент часу 14 мікросекунд

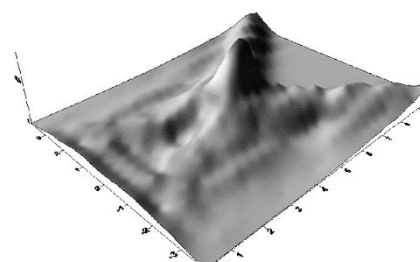


Рисунок 8.

Розподіл тисків в момент часу 16 мікросекунд

Максимальні значення тисків, розподіл яких представлено на останніх рисунках 5-8, змінюються з часом від $p = 40$ ГПа до $p = 85$ ГПа (з максимумом в момент часу 16 мікросекунд). Аналогічно в цих розрахунках, максимальні значення температур змінюються з часом від $T = 1800^\circ \text{K}$ до $T = 3300^\circ \text{K}$. Таких значень достатньо для фазового переходу частинок, розташованих поблизу осі циліндра, оскільки типові тиск і температура $p = 20$ ГПа та $T = 1500^\circ \text{K}$, характерні для прямого переходу графіту в алмаз [10]-[14]. Теоретичне обґрунтування таких процесів прямих та зворотних фазових переходів наведено, наприклад, в роботі [10].

У результаті проведених розрахунків та комп'ютерних експериментів встановлено, що близько 20% частинок графіту розташованого поблизу осі циліндра переходять в частинки алмазу, що добре узгоджується з відомими експериментальними даними, наведеними в [10]-[14].

Висновки. Розроблено нову модифікацію методу чисельного моделювання динаміки неоднорідних речовин та матеріалів в області високих тисків, швидкостей та енергій з урахуванням фазових перетворень на підставі припущення про локальний

збіг тисків у кожній з фаз матеріалів та дискретизації законів збереження. Алгоритми розрахунків цього методу реалізуються як комп'ютерне моделювання динаміки несучої речовини, що містить частки, які можуть зазнавати фазові перетворення графіт-алмаз. Таки перетворення моделюються з урахуванням основних положень теорії фазових перетворень та законів термодинаміки. Наведено результати розрахунків, що засновані на розробленій чисельній реалізації, та графіки динамічного розподілу шуканих величин тисків, швидкостей і енергій, які добре узгоджуються з відомими експериментальними даними.

Список литературы

1. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. Москва: Наука, 1987. 464 с.
2. Юдович В.И. Одиннадцать великих проблем математической гидродинамики. Вестник молодых ученых. Серия: прикладная математика и механика. 2003. № 2. С. 3-18.
3. Бойко С.Б., Сандраков Г.В. Математическое моделирование динамики фазовых превращений графит-алмаз. Журнал вычислительной и прикладной математики. 2012. № 2. С. 88 - 108.

4. Бойко С.Б., Сандраков Г.В. Моделирование процессов с учетом фазовых переходов. Международная конференция «Современные проблемы механики сплошной среды», посвященная 80-летию со дня рождения В. И. Юдовича. Труды конференции. Т. 1. Ростов-на-Дону, 2014. С. 89-94.
5. Харлоу Ф. Численный метод частиц в ячейках. Вычислительные методы в гидродинамике. Москва: Мир, 1967. С. 316 – 342.
6. Григорьев Ю.Н., Вшивков В.А., Федорук М.П. Численное моделирование методами частиц в ячейках. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2004. 361 с.
7. Белоцерковский О.М., Давыдов Ю.М. Метод крупных частиц в газовой динамике. Москва: Наука, 1982. 392 с.
8. Баум, В. И. Физика взрыва. М. : Наука, 1975. 704 с.
9. Мейер, К. Физико-механическая кристаллография. М. : Металлургия, 1972. 480 с.
10. Бельхеева, Р. К. Моделирование прямых и обратных фазовых переходов при ударно-волновом нагружении графита. Сибирский журнал индустриальной математики. 2007. Том 10, № 1 (29). С. 25-32.
11. Новиков С. А. Искусственные алмазы, образующиеся при детонации взрывчатых веществ. Соросовский образовательный журнал. 1999. № 2. С. 104-109.
12. Даниленко В. В. Из истории открытия синтеза наноалмазов. Физика твердого тела. – 2006. – Том 46, № 4. – С. 581-584.
13. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Оценка Р,Т-условий, реализуемых при высокотемпературном ударном сжатии нитрида бора в цилиндрической ампуле сохранения. Порошковая металлургия. 2007. № 1. С. 3-10.
14. Ломоносов И. В., Фортон В. Е., Фролова А. А., Хищенко К. В., Чарахчян А. А., Шуршалов Л. В. Численное исследование ударного сжатия графита и его превращения в алмаз в конических мишенях. Журнал технической физики. 2003. Том 73, № 6. С. 66-75

Timofeev A.M.,

Doctor of technical sciences, chief researcher

Malyshev A. V.,

Candidate of technical sciences, researcher

Stepanov A. A.,

Candidate of technical sciences, researcher

Institute of Physical and Technical Problems of the North,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Yakutsk

Kirillin A.R.

Leading engineer

Melnikov Permafrost Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Russian Federation, Yakutsk

THE INSTALLATION FOR MEASURING THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE SOLID MATERIALS USING A FLAT PROBE METHOD

ABSTRACT

The paper considers the method of a round flat probe of the constant power used to determine the thermal characteristics of the solids. The formulae for the calculation of thermal conductivity and thermal diffusivity are given. The measuring equipment is described and the results of the experiment are presented.

Keywords: thermal conductivity, thermal diffusivity, non-stationary method, flat probe method.

Nowadays, methods for measuring thermophysical characteristics of various solid materials, which do not require complicated technical equipment, are widely used. When using such methods it is sufficient to perform temperature measurements at certain points of the studied body and to register the power of the heater. To measure the thermophysical characteristics of solid materials, it is possible to apply the method of a round flat constant-power probe in various versions presented in the works [1-4].

This method belongs to non-stationary relative methods of monitoring thermophysical characteristics. The backbone of the method is a constant heat flux which is supplied through a round flat heater to the surfaces of two semi-bounded in the thermal sense bodies,

one of which is the researched one. This heat flow consists of two flows directed to each of the bodies, while they depend on the radial coordinate - r.

The solution of this problem was obtained in [1] and is as follows for the center of the heater (points $z = 0$ and $r = 0$):

$$\bar{\vartheta}_\tau(0, 0, \tau) = \frac{8}{3\pi} \frac{qR}{(\lambda_1 + \lambda_2)} - \frac{qR^2}{2\sqrt{\pi}(\lambda_1\sqrt{a_1} + \lambda_2\sqrt{a_2})\sqrt{\tau}} \cdot (1)$$

$\bar{\vartheta}_\tau(0, 0, \tau) = \bar{\bar{\epsilon}}_\tau(0, 0, \tau) - t_0$, $\bar{\bar{\epsilon}}_\tau(0, 0, \tau)$ is the average integral temperature of the heating contact patch; t_0 is the initial constant temperature of the sample; q is the specific heat flux; $\lambda_1, a_1, \lambda_2, a_2$ are the thermal conductivity and thermal diffusivity of the researched substance and the substance with known properties, respectively; R is the radius of the heating element; τ is the heating time.

From (1), it is possible to find the thermal conductivity and thermal diffusivity of the researched substance according to the $\bar{\vartheta}_\tau(1/\sqrt{\tau})$ thermogram, obtained from the experiment. The calculation of the thermal conductivity is carried out according to the formula

$$\lambda_1 = \frac{8}{3\pi} \frac{qR}{\bar{\vartheta}_{ct}} - \lambda_2, \quad (2)$$

$\bar{\vartheta}_{ct}$ is the steady-state difference between the average integral temperature of the heat source and the constant temperature of the substance. The formula for calculating the thermal diffusivity is as follows:

$$a_1 = \left[\frac{3\sqrt{\pi}R(1 + \lambda_2/\lambda_1)}{16} \frac{1}{\sqrt{\tau_1}} - \frac{\lambda_2\sqrt{a_2}}{\lambda_1} \right]^2, \quad (3)$$

Here the registered parameters are the excess average integral temperature of the contact spot of the heater surface depending on the time and power of the heater. According to the data obtained, the dependence of the excess average integral temperature of the contact spot on the reverse square root of the current heating time of the researched sample is plotted.

The measuring installation that implements the constant power flat probe method is shown in Fig. 1.

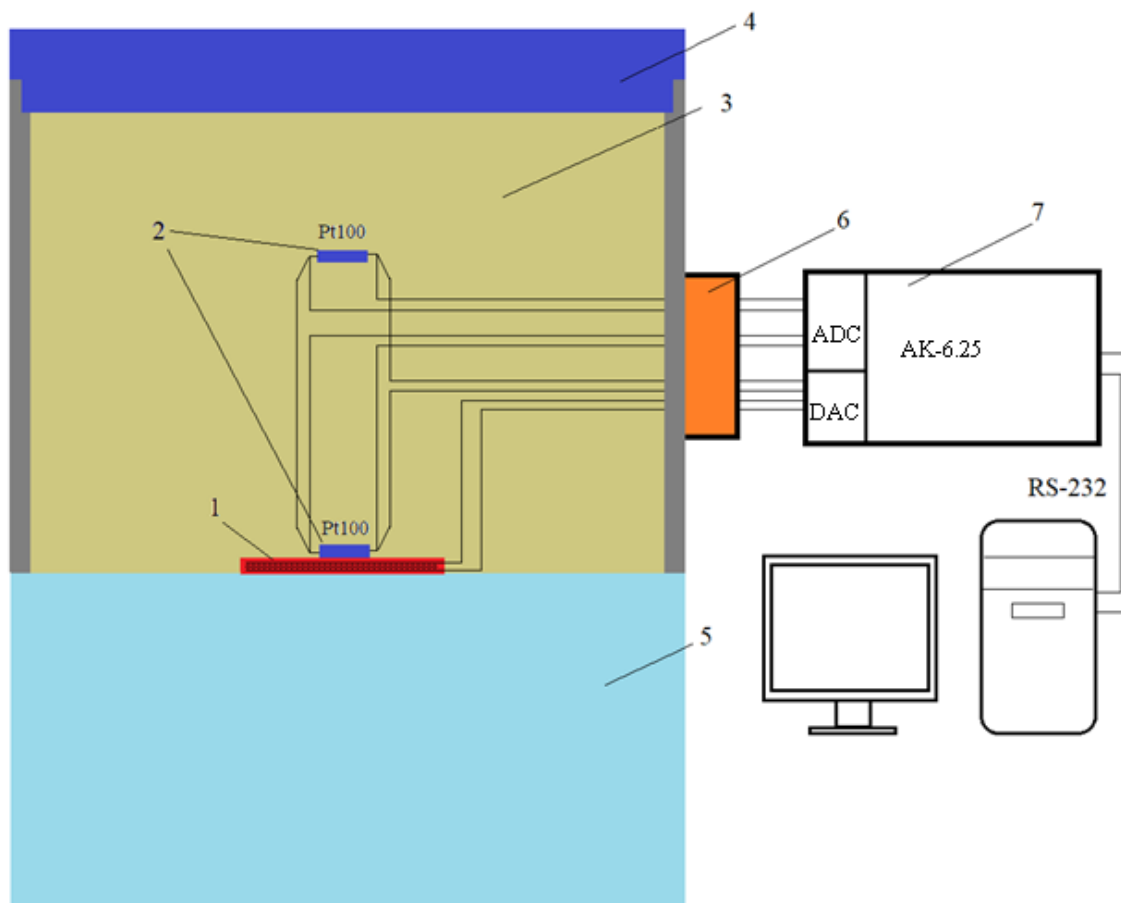


Fig.1. Measuring equipment.

The equipment includes a heating element - 1, two temperature sensors - 2, body with known thermal properties - 3, loading cover - 4, a test sample - 5, a connector - 6 and a computer-measuring system - 7. The heating element consists of two round plates made of copper sheets with a thickness of 0.15 mm. The manganin wire with a diameter of 0.1 mm is used as a heating wire. The length of the wire with a copper plate diameter of 0.03 m is 1.7 m. The wire is folded in half and glued to one of the plates, with a pre-applied thin layer of the glue. The wire is layed in a spiral of Archimedes starting from the center of the round plate. A temperature sensor is mounted on one of the surfaces of the heating element, and the other sensor is installed at a considerable distance from it, inside the body of the material with known thermal properties. Differential copper-constantan thermocouple or a pair of miniature thermistors can be used as temperature sensors. The only requirement for a thermistor is low thermal inertia.

The choice of a thermistor as a temperature sensor is also justified by the fact that it is much more accurate than a thermocouple. The instrumental error of temperature measurement by platinum thermistors is $\pm 0.01^\circ\text{C}$ without taking into account the error of the measuring system. In our case, we used a Pt100 thin film thermometer with $W_{100}=1,385$. The contact area of the thermistor is $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$. The thermistor was mounted on the heater surface by applying a thin layer of the glue on a pre-degreased surface. The connector is used to communicate with the computer-measuring system (CMS). The AK-6.25 was used as a CMS. We have compiled the measurement algorithm and made a program for it using the Turbo Pascal v7.0 language for MS DOS v.6.22.

Results

The results of measuring the thermal characteristics of solid materials were obtained using the reference optical glass. The experimental data were processed in

MS Excel 2016, the experiment showed the average value of the electric current of $54.6 \cdot 10^{-3}$ A passing through a heater with a resistance of 86.9 Ohms. The heat flux density in experiments with a reference optical glass was 366 W/m^2 .

The figure 2 shows a thermogram of the dependence of the excess mean integral temperature of the

heater on the reverse root of the heating time of the observed sample.

On this thermogram, points with a straight section through which the line is drawn are selected. The points of intersection of the line with the axes of the ordinates and the abscissas, respectively, give the desired $\overline{\vartheta}_{ct}$ and $\frac{1}{\sqrt{\tau_1}}$ values.

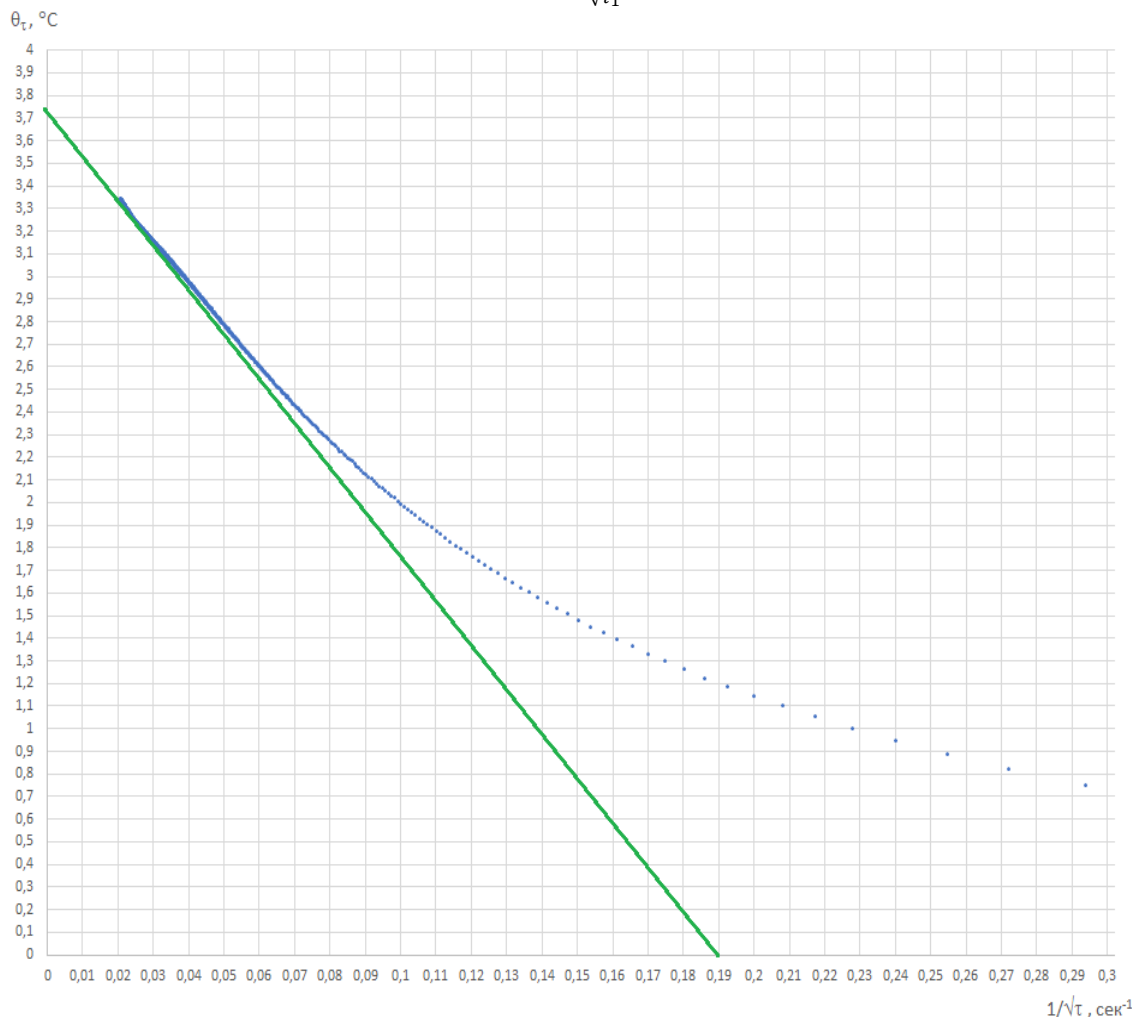


Fig.2. The reference optical glass heating thermogram.

Placing the known values of the thermal characteristics of the second body, which is extruded polystyrene foam, in the formulae (2) and (3), the value of the heat flux density, the heater radius, and the $\overline{\vartheta}_{ct}$ and $\frac{1}{\sqrt{\tau_1}}$ points determined from the thermogram, we can find the desired thermal characteristics of the investigated optical glass. The values of the thermal conductivity and thermal diffusivity of the reference glass calculated using the experimental thermogram were $1.22 \text{ W/(m}\cdot\text{°C)}$ and $8.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, respectively.

Comparison of the obtained thermal characteristics of the reference glass with the data taken from [5] shows that the relative errors in the determination of the thermal diffusivity and thermal conductivity using this experimental equipment are 14% and 3%, respectively.

Conclusion

This paper considers measuring equipment that implements the flat probe method, its automation is carried out using the AK-6.25 computer measuring system. A measurement algorithm was developed and a computer program was written. The relative error in the determination of the thermal conductivity using this equipment falls within the range of $\pm 5\%$, and the thermal diffusivity in $\pm 15\%$, which is satisfactory for most measurements used in practice. This installation allows to determine the thermal characteristics of solid materials with $\lambda > 0.2 \text{ W/(m}\cdot\text{°C)}$ such as optical glasses, natural hard rocks, soils in a frozen state, constructional materials. And as for heat insulation materials, which have $\lambda < 0.15 \text{ W/(m}\cdot\text{°C)}$ as noted in [4], it is necessary to take into account the heat capacity of the heater itself, especially for the materials with $\lambda < 0.05 \text{ W/(m}\cdot\text{°C)}$.

References

1. Gavrilyev R.I. Metod ploskogo zonda dlya opredeleniya teplofizicheskikh svoystv massiva materialov [The flat probe method for determining the thermal properties of an array of materials] // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. -1993. – Vol.64. - № 2. – p.221-227 (in Russian).
2. Sviridenko V.I., Ushakov S.I. Issledovaniye teplofizicheskikh kharakteristik kvartsevogo stekla nestatsionarnym metodom [Investigation of the thermophysical characteristics of quartz glass by non-stationary method] // *Metrological assurance of thermal measurements at low temperatures*. - Khabarovsk, 1988. – p. 36-37 (in Russian).
3. Serykh G.M., Gergesov B.A. Novyy skorostnoy metod issledovaniya teplofizicheskikh svoystv sypuchikh pishchevykh produktov [New high-speed method for studying the thermophysical properties of bulk food products] // *Food Technology*. – 1976. – № 2. - p.162-164 (in Russian).
4. Shashkov A.G., Kozlov V.L., Stankevich A.V. Korrektsiya pogreshnosti opredeleniya teplofizicheskikh kharakteristik, obuslovennoy teployemkost'yu nagrevatelya [Correction of the error due to the heat capacity of the heater in determining the thermophysical characteristics] // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 1986. – vol.50. – № 6. - p. 1007-1013 (in Russian).
5. Golubev M.P., Pavlov A.A., Pavlov A.I., Shiplyuk A.N. Opticheskiy metod registratsii teplovykh potokov [Optical method of heat flux recording] // *PMTF - Novosibirsk: Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2003. - vol.44. - № 4. - p. 174-184 (in Russian).

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Abilova U.M.,

Ph.D., researcher of scientific laboratory

"Ecological chemistry and environmental protection", Baku State University

Hashimova E.N.,

The post-graduate student, faculty of chemical engineering Azerbaijan State Oil and Industrial University

Chiragov F.M.

doctor of chemistry, professor of analytical chemistry,

Baku State University

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) IONS WITH POLYMERIC SORBENT

Абилова У.М.

кандидат химических наук, научный сотрудник НИЛ

«Экологическая химия и охрана окружающей среды»,

Бакинский Государственный Университет

Гашимова Э. Н.

аспирант, факультет химической инженерии

Азербайджанский государственный нефтяной и промышленный университет

Чырагов Ф.М.

доктор химических наук, профессор кафедры Аналитическая химия,

Бакинский Государственный Университет

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ

SUMMARY

Copolymer of styrene with maleic anhydride, modified in the presence of m-aminophenol and formaldehyde, was synthesized. The resulting polymer sorbent was identified by ir spectroscopy. The total static sorption capacity of the sorbent for the k⁺ ion was studied. Potentiometric titration studied the acid-base properties of the resulting sorbent. The sorption and desorption of palladium (II) on the obtained sorbent were studied and the optimal conditions for concentration were determined.

АННОТАЦИЯ

Синтезирован сополимер стирола с малеиновым ангидридом, модифицированный в присутствии м-аминофенола и формальдегида. Полученный новый полимерный сорбент идентифицирован методом ИК-спектроскопии. Изучена полная статическая сорбционная емкость сорбента по иону К⁺. Потенциометрическое титрованием изучено кислотно-основных свойств полученного сорбента. Исследованы сорбция и десорбция палладия(II) на полученном сорбенте и определены оптимальные условия концентрирования.

Key words: sorption, palladium, concentration, chelate sorbents, m-aminophenol.

Ключевые слова: сорбция, палладия, концентрирования, хелатные сорбенты, м-аминофенол.

ВВЕДЕНИЕ

При определении малых количеств благородных металлов в различных объектах часто возникает необходимость предварительного концентрирования. Перспективны сорбционные методы концентрирования с использованием хелатных сорбентов. Определение микроколичеств палладия в объектах окружающей среды возможно только после его предварительного концентрирования [1-4].

Селективность хелатных сорбентов, обусловленная наличием в их составе комплексообразующих групп, в значительной степени зависит от условий эксперимента: pH, солевого фона, присутствия маскирующих реагентов. Из литературы известно, что хелатный сорбент – сополимер малеинового ангидрида со стиролом, модифицированный

в присутствии полифункциональных аминов и формальдегида, эффективно сорбирует в кислых и щелочных средах ионы Cu, Fe, Cd, U, Pb и некоторые другие [5-6].

Основная цель представленной работы – исследование сорбции и десорбции палладия(II) полученным сорбентом на основе малеинового ангидрида содержащего фрагменты м-аминофенола и определение оптимальных условий концентрирования.

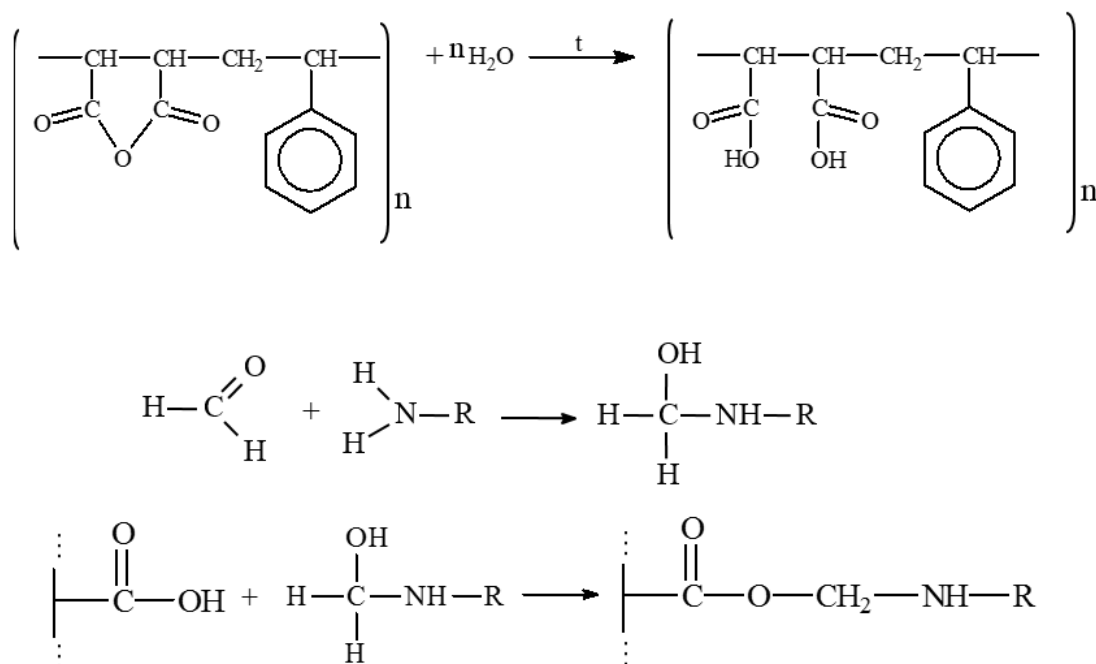
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исходный 0.1М раствор палладия(II) готовили растворением точной навески PdCl₂ х.ч. в воде [7]. Рабочие растворы с необходимой концентрацией палладия(II) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Для поддержания

постоянной ионной силы растворов использовали KCl. Для потенциометрического титрования раствор гидроксида калия готовили растворением KOH х.ч. в бидистиллированной воде, концентрацию раствора устанавливали титрованием стандартным раствором HCl. Для создания необходимых значений pH использовали фиксаналы HCl (pH 1–2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3–11).

Аппаратура. Величину pH растворов контролировали иономером pH-25 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-3 в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. ИК-спектр сорбента изучали на приборе Varian 3600 FI-IR.

Методика синтеза сорбента. Радикальную сополимеризацию малеинового ангидрида х.ч. со стиролом х.ч. проводили по методике [6]. К полученному сополимеру добавляли рассчитанные количества формалина и м-аминофенола.



Реакция продолжается 30–60 мин. при 45 °C. Для удаления остатка продукта реакции сорбент несколько раз промывали дистиллированной водой. Далее сорбент высушивали до постоянной массы, в вакуумно-сушильном шкафу при 50 °C. Перед применением гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито с размером пор 0.14 мм.

Методика концентрирования и определения палладия. Сорбционную способность сорбента исследовали в статических условиях. К 20 мл раствора палладия с концентрацией 200 мг/л и определенным значением pH прибавляли 0.1 г сорбента, встряхивали в течение определенного времени. Смесь отфильтровывали и определяли остаточную концентрацию ионов палладия(II) в растворе фотометрическим методом. Для этого

использовали реагент ТСХАБ (2,2',3,4-тетраокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол (H₄L).) и измеряли оптическую плотность при 490 нм. Количество оставшегося металла в растворе находили на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывали количество сорбированных ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе синтезировали сополимер стирола с малеиновым ангидридом, модифицированный в присутствии м-аминофенола и формальдегида, и получили новый полимерный сорбент. Полученный сорбент идентифицировали методом ИК-спектроскопии (рис. 1) [8, 9].

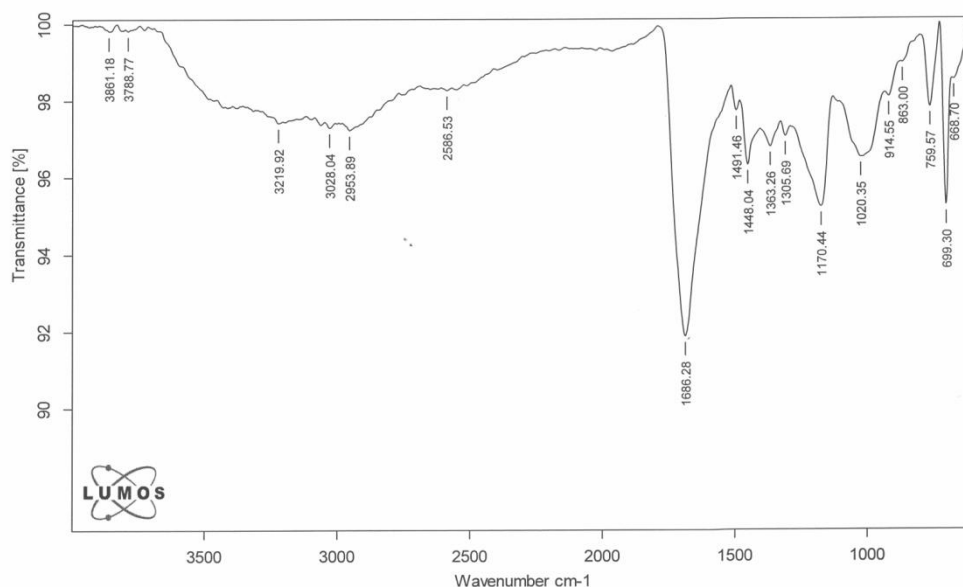


Рис. 1. ИК-спектр сорбента.

В ИК-спектре сорбента имеются следующие полосы поглощения: 3778–3219 и 3200–3000 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп в карбоксильных группах и валентным колебаниям NH-групп соответственно; 1750–1667 cm^{-1} – валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ групп в карбоксильных группах; 1570–1550 cm^{-1} – валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ -групп и деформационным колебаниям NH-групп; 1610–1510 cm^{-1} – валентным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ -групп в бензольном кольце; 710–680 cm^{-1} – деформационным колебаниям $\text{C}-\text{C}$ -групп в бензольном кольце. Таким образом, ИК-спектр сорбента подтверждает предполагаемую структуру.

Термическая устойчивость сорбента. Термическая устойчивость сорбента была изучена термогравиметрическим методом. Из термограммы сорбента (рис.2) становится ясным, что имеющий место при 160 $^{\circ}\text{C}$ эндотермический эффект связан с отделением воды и прочих примесей, наблюдаемый слабый эндотермический эффект в интервале температур 160–365 $^{\circ}\text{C}$ – связан с деструкцией макромолекул и окислением (или горением), образующихся в ходе деструкции фрагментов, и приводящих к уменьшению массы (потеря массы – 42,67%), а сильный экзотермический эффект в интервале температур 400–610 $^{\circ}\text{C}$ вызвано полным сгоранием исследуемого полимера (уменьшение массы – 35%).

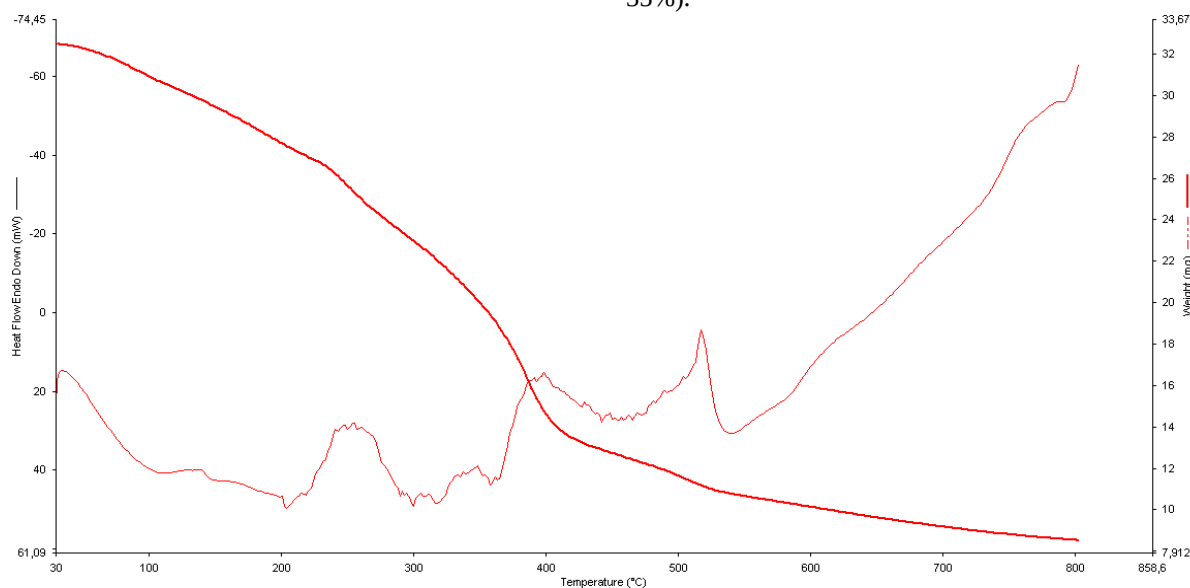


Рис. 2. Термограмма сорбента.

Каждый ионит способен поглощать определенное количество ионов, т. е. обладает определен-

ной емкостью. Изучена полная статическая сорбционная емкость сорбента по иону

K^+ (ПССЕ $_{K^+}$ =11 ммоль/г). Константы кислотно-основной ионизации – одни из основных характеристик полимерных сорбентов. Для изучения кислотно-основных свойств полученного сорбента использовали потенциметрическое титрование [10].

На основе полученных результатов построили дифференциальную кривую титрования в координатах $(\Delta pH/\Delta V)-f(V_{кон})$. Кривая потенциметрического титрования м-аминофенола представлена на рис.3.

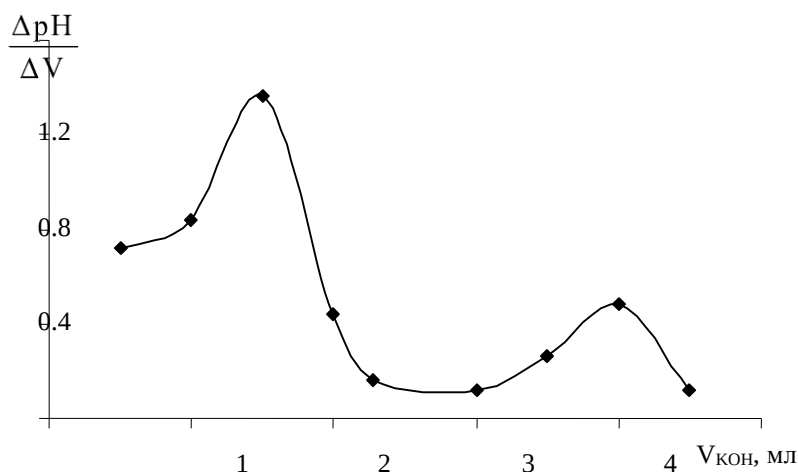
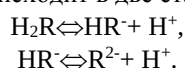


Рис. 3. Дифференциальная кривая титрования сорбента.

Как видно, полученный сорбент содержит две разные ионогенные группы. Следовательно, ионизация сорбента происходит в две стадии:



Для того, чтобы определить константы ионизации сорбента, использовали данные дифференциальной кривой титрования. На основании этой кривой, характеризующейся двумя точками перегиба, рассчитали степени нейтрализации (α) отдельных кислотных групп и величины $\lg \alpha/(1 - \alpha)$ как функции pH.

Из полученных данных с использованием модифицированного уравнения Гандерсона–Гассельбаха $pK_a = pH - n \lg \alpha/(1 - \alpha)$ рассчитали константы диссоциации ($pK_1 = 3.76$ и $pK_2 = 6.30$) групп NH_2^- и карбоксильных групп соответственно [11].

Влияние pH на сорбцию. Изучено влияние pH на предварительное концентрирование ионов палладия(II) в статических условиях на хелатообразующем сорбенте в диапазоне pH 1–8 (рис. 4).

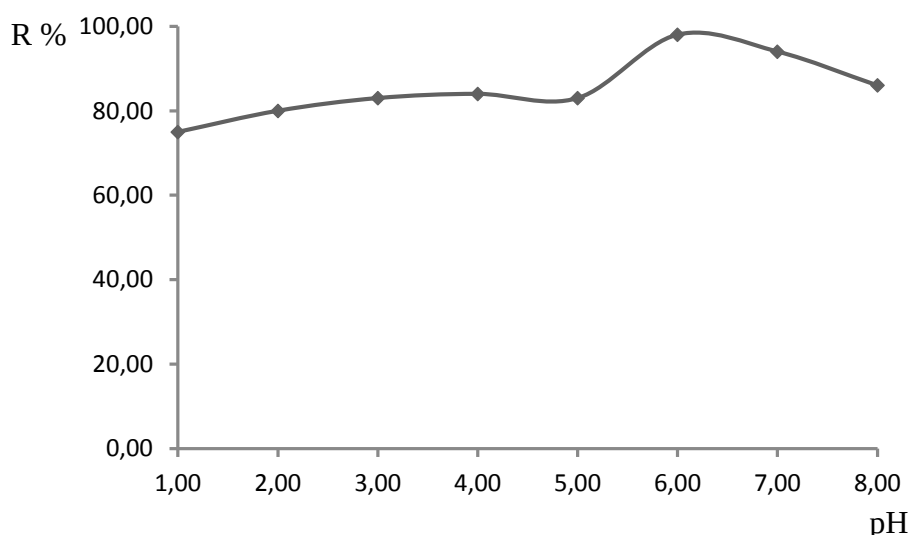


Рис. 4. Влияние pH на степень извлечения (R, %) ионов палладия(II) (концентрация палладия 200 мг/л, объем раствора 20 мл, тсорб.=100 мг).

Как видно, количественное извлечение палладия(II) достигается в интервале pH 4–7.

При значениях pH 1–3 жидкой фазы низкую степень извлечения палладия(II) можно объяснить

протонизацией функциональных групп, находящихся в фазе сорбента, и малой степенью набухаемости полимера. При увеличении pH жидкой фазы

до 5–6 степень набухаемости полимерного сорбента увеличивается. В водных растворах при $\text{pH} > 4$ палладия может присутствовать в форме $\text{Pd}(\text{OH})_2$ [11]. Для сорбционного выделения палладия рационально использовать слабокислую область, так как при $\text{pH} > 7$ ионы цветных металлов гидролизуются с образованием малорастворимых форм. Дальнейшие исследования проводили при $\text{pH} 4$.

Зависимость сорбции от времени. Как видно, что достижение сорбционного равновесия занимает 1 ч, после чего увеличение степени сорбции палладия(II) происходит с гораздо меньшей скоростью. Время контакта, выбранное для дальнейшей работы, составило 30 мин (табл.1).

Таблица 1.

зависимость сорбционной емкости от времени ($m_{\text{сорб.}}=50\text{мг}$, $V_{\text{ж.ф.}}=20\text{мл}$, $\text{pH}_{\text{опт.}}=6$, $\mu=1\text{М}$):							
t , мин	5	10	30	60	90	120	150
C_e , мг/г	427	430	470	480	480	490	490

Влияние ионной силы на сорбцию. Увеличение ионной силы до 0.8М мало влияет на сорбцию. Дальнейшее увеличение ионной силы приводит к значительному уменьшению сорбции. Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования палладия(II).

Влияние концентрации палладия(II). Изотерма сорбции палладия представлена на рис.5., из

которого видно, что комплекс имеет достаточно высокое сродство к сорбенту. Величина удельной адсорбции с увеличением концентрации палладия(II) в растворе увеличивается и при концентрации $8 \times 10^{-3}\text{М}$ становится максимальной ($\text{pH} 6$, $c_{\text{Pd}^{2+}} = 8 \times 10^{-3}\text{М}$, $v_{\text{об.}}=20\text{мл}$, $m_{\text{сорб.}}=0.1\text{г}$, статическая емкость 500 мг/г)

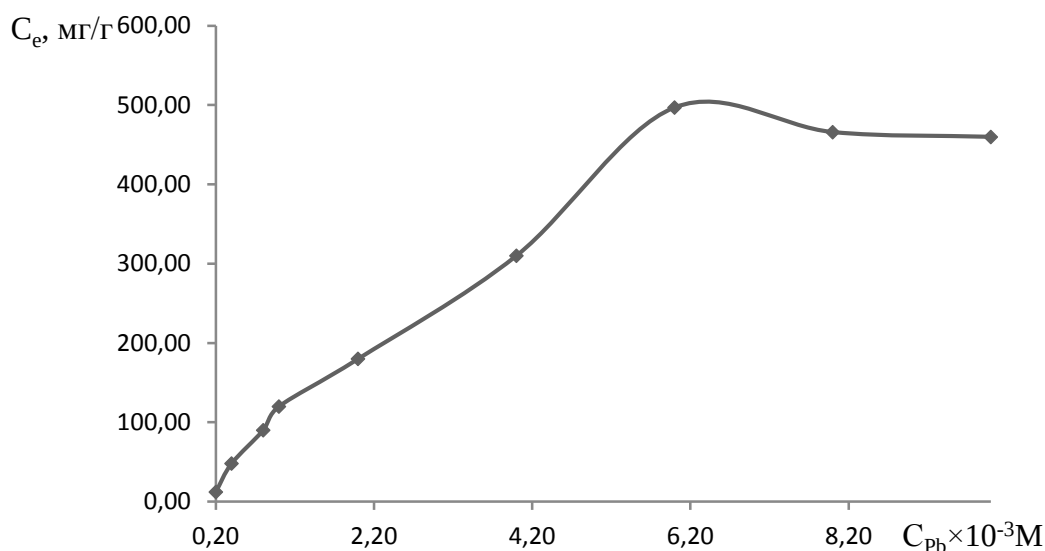


Рис. 5. Влияние концентрации палладия на сорбционной емкости (C_e , мг/г) в статических условиях ($\text{pH} 6$, $c_{\text{pb}^{2+}} = 8 \times 10^{-3}\text{М}$, $V_{\text{об.}}=20\text{мл}$, $m_{\text{сорб.}}=0.1\text{г}$, статическая емкость 500 мг/г).

Влияние элюента. Для выбора подходящего элюента испытывали различные кислоты – HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Наибольшее влияние на степень десорбции свинца оказывает HCl . Испытали концентрацию, HClO_4 в диапазоне 0.2–1.5М. В дальнейших экспериментах в качестве элюента использовали 5 мл 1 М HClO_4 .

Матричные влияния. Изучено мешающее влияние посторонних ионов – макро- и микрокомпонентов матрицы – Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} при концентрировании микроколичеств $\text{Pd}(\text{II})$. Для этого добавляли по отдельности их различные количества к 50 мл раствора, содержащего 15мкг $\text{Pd}(\text{II})$. Затем выполняли концентрирование и анализ. Из табл. 3 видно, что основные макро- и микрокомпоненты заметно не

влияют на извлечение иона палладия (II) разработанным методом.

Вывод. Полученные данные показали, что синтезированный сорбент может быть использован для концентрирования палладия. После регенерации адсорбент не теряет свои сорбционные свойства и может быть вновь использован.

Список литературы

1. Лосев В.Н., Бараш А.Н., Волкова Г.В., Бахвалова И.П., Жарова Л.А. Сорбция палладия(II) из хлоридных растворов волокнистыми сорбентами // Химия и химическая технология. 1999. Т 42. № 2. С. 41
2. Алиева Р.А., У.М. Абилова, С.З. Гамидов, Чырагов Ф.М. Сорбционно-фотометрическое определения палладия в полиметаллической руде //

Journal baku Engineering University "chemistry və biology" 2013, №2, on p.132-138

3. Алиева Р.А., Абилова У.М., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Определение палладия в полиметаллической руде с полимерными сорбентами // Международная научно-техническая конференция устойчивое развитие и охрана окружающей среды. Труды Тбилиси-2010, с.305-307

4. Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. Спектрофотометрическое определение палладия в висмута-полиметаллической руде // Аналитика и контроль 2011. Т. 15. № 4, с. 457-462

5. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование молибдена(VI) с новым хелатообразующий сорбентом и фотометрический определение с бис-(2,3,4-тригидроксифенилазо) бензидином // Журн. хим. проблем. 2006. № 3. С.496

6. Aliyeva R.A., Huseynova N.S., Abilova U.M., Iskandarov G.B., Chiragov F.M. Determination of lead(II) in liver corpse of a slaughtered cattle with

preconcentration on a chelating sorbent // Am. J. Anal.Chem. 2016. V. 7. № 8.P. 617.

7. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.

8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 214 с.

9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.:Иностр. лит., 1963. 590с.

10. Басаргин Н.Н., Исаев Э.И. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. М.: Наука, 1986. 199 с.

11. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.:Атомиздат, 1979.192с.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «50-50», БГУ, Азербайджан.

Sazonova O.I.,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Shakhty road Institute (branch) YURGPU (NPI) they M.I. Platov

Yatsenko N.D.,

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of Department
Shakhty road Institute (branch) YURGPU (NPI) they M.I. Platov

Savanchuk R.V.,

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Shakhty road Institute (branch) YURGPU (NPI) they M.I. Platov

Popova L.D.

Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer
Shakhty road Institute (branch) YURGPU (NPI) they M.I. Platov

MATHEMATICAL MODELING OF THE CONDITIONS OF THE SYNTHESIS OF MOLYBDOVANADATES AT THE RATIO V:Mo=3:3 IN AQUEOUS SOLUTIONS

Сазонова Ольга Ивановна,

кандидат химических наук, доцент кафедры

Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства
Шахтинский автодорожный институт (филиал) ЮРГПУ (НПИ)

имени М.И. Платова

Яценко Наталья Дмитриевна,

доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой

Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства
Шахтинский автодорожный институт (филиал) ЮРГПУ (НПИ)

имени М.И. Платова

Савванчук Римма Васильевна,

кандидат технических наук, доцент кафедры

Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства
Шахтинский автодорожный институт (филиал) ЮРГПУ (НПИ)

имени modeling М.И. Платова

Попова Лилия Дмитриевна

кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры

Материалы, технологии и техническое регулирование дорожного строительства
Шахтинский автодорожный институт (филиал) ЮРГПУ (НПИ)

имени М.И. Платова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МОЛИБДОВАНАДАТОВ ПРИ СООТНОШЕНИИ V:Mo=3:3 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

АННОТАЦИЯ

Изучено взаимодействие в системе VO_4^{3-} - MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O при $C_{\text{V+Mo}}^0 = 2 \cdot 10^{-2}$ М и $\text{V:Mo} = 3:3$ по данным рН-потенциометрического титрования. Путем математического моделирования с помощью программы CLINP 2.1 определены области существования молибдованадатов в водном растворе. Показано, что образование смешанных форм анионов $\text{H}_a\text{V}_3\text{Mo}_3\text{O}_{19}^{(5-a)-}$ ($a=1-5$) идет через образование индивидуальных изополиванадат- и изополимолибдат-анионов. Рассчитаны концентрационные константы образования полианионов. Представлена диаграмма распределения комплексов в растворе.

SUMMARY

The interaction of the system VO_4^{3-} - MoO_4^{2-} - H^+ - H_2O at $C_{\text{V+Mo}}^0 = 2 \cdot 10^{-2}$ M and $\text{V:Mo} = 3:3$ was studied by the potentiometric titration. The areas of existence of molybdovanadates in an aqueous solution were determined by of mathematical modeling using the CLINP 2.1 program. The formation of mixed forms $\text{H}_a\text{V}_3\text{Mo}_3\text{O}_{19}^{(5-a)-}$ ($a=1-5$) is through the formation of individual isopolyvanadat- and isopolymolybdat-anions. The concentration's constants of polyanions were calculated. The diagram of the distribution of complexes in solution was presented.

Ключевые слова: анионы, изополиванадаты, изополимолибдаты, молибдованадаты, комплексы, математическое моделирование, рН-потенциометрическое титрование.

Keywords: anions, isopolyvanadates, isopolymolybdates, molybdovanadates, complexes, mathematical modeling, potentiometric titration.

Постановка проблемы. Диапазон использования молибдованадиевых соединений может быть достаточно широк в таких областях как промышленный органический синтез, медицина, электроника и т.д. Наличие в их структуре активных кислородных центров позволяет получать их комплексы с различными органическими лигандами, которые интенсивно изучаются с целью поиска новых катализаторов органического синтеза. Такое широкое применение подобных соединений в составе различных новых материалов, предъявляет к ним высокие требования по стехиометрическому составу. В настоящее время свойства и состояние в растворах молибдованадиевых комплексов изучены недостаточно. Поэтому исследования состояния анионов этих соединений и определения соответствия их состава в твердом состоянии и анионов в растворах является весьма актуальным.

Анализ последних исследований и публикаций. Предполагается, что все изополианионы молибдованадатов имеют строение типа M_6O_{19} или $\text{M}'\text{M}_{12}\text{O}_{40}$ [1, 2]. Анализ литературных данных показал, что о смешанных ванадатомолибдатах шестого ряда состава $\text{H}_a\text{V}_x\text{Mo}_{6-x}\text{O}_{19}^{(2+x-a)-}$ ($x=3$, $a=1-5$) практически ничего неизвестно. Известно лишь о синтезе гетерополисоединений молибдена двенадцатого ряда с такими металлами как галлий, алюминий, хром и другими [3-5].

Синтезированы соединения типа $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{GaMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, состав которых изучен различными физико-химическими методами. Такие соединения имеют уникальную структуру и физико-химические свойства, находят широкое применение в различных областях науки и техники, например, в качестве катализаторов органического синтеза [3, 4]. В последнее время синтезирован гетерополианион состава $[\text{PMo}_{11}(\text{TiO})\text{O}_{39}]^{5-}$ [5]. Причем, соединения с подобными анионами используются как гомогенные катализаторы реакций окисления, так как они устойчивы к действию окислительной среды. Кроме того металламешенные

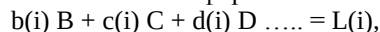
гетерополианионы и их производные со структурами Кеггина и Доусона являются моделями каталитических центров и с помощью гетероатома фосфора методом ЯМР контролируют состояние катализатора на всех стадиях каталитического процесса. Титаносодержащие гетерополисоединения устойчивы при кислотном гидролизе, поэтому их используют как аналитические формы определения фосфора и титана или как ингибиторы коррозии титана [5]. Электроактивным композитом является также кремниймолибденовая кислота $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ [6], а также высокой проводимостью характеризуются системы с ванадием $\text{Bi}_{0,5}\text{V}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}\text{O}_4$ при низких температурах и высоком давлении [7].

Цель статьи. Однако до сих пор остается нерешенным вопрос о зонах образования молибдованадиевых анионов при различных концентрациях и соотношениях ванадия(V) и молибдена(VI) в растворах, о степени их поликонденсации и количественных характеристиках. Неясно, из каких форм (мономерных или полимерных) ванадия(V) и молибдена(VI) происходит образование смешанных форм, а также возможно ли одновременное существование в растворах индивидуальных и смешанных форм анионов. Поэтому, целью работы было изучение состояния анионов молибдованадатов при соотношении $\text{V:Mo} = 3:3$ и $C_{\text{V+Mo}}^0 = 2 \cdot 10^{-2}$ М в водных растворах.

Изложение основного материала. Изучение состояния индивидуальных и смешанных молибдованадатов в водном растворе проводили методом рН-потенциометрического титрования при $25 \pm 2,0$ °С на рН-метре рН410. Количество кислоты при титровании отвечало величине кислотности $Z = C^\circ(\text{H}^+)/C^\circ(x)$, где $C^\circ(\text{H}^+)$ – общая концентрация H^+ в растворе $C^\circ(x) = C_{\text{V+Mo}}^0 = 2 \cdot 10^{-2}$ М – исходная концентрация, которая была выбрана на основании того, что в наше время можно считать установленным, что в разбавленных растворах молибдена(VI) при подкислении наблюдается только протониро-

вание ионов, причем разные авторы отмечают разную верхнюю концентрационную границу начала процессов поликонденсации ($10^{-3} - 10^{-2}$ M).

Полученные данные использовали для математического моделирования поведения ионов в растворе с помощью программы CLINP 2.1, предусмотренной для расчета констант равновесия и физико-химических параметров реагентов по зависимости состав-свойство [8, 9], а также для построения графических зависимостей и определения количественных характеристик анионов, которые образуются в растворах. Реакции в системе записывали в канонической форме:



где A, B, C – независимые компоненты, общие для всех реакций (общее обозначение – R(j)); b(i), c(i), d(i) – стехиометрические коэффициенты при компонентах в i-й реакции (среди них могут быть и отрицательные величины), L(i) – реагенты. Количество компонентов равно m, количеств реагентов равно s. Стехиометрические коэффициенты образуют матрицу N размером sxm.

В число реакций включали тривиальные – получения компонентов из самих себя: R(j) = R(j) с константой равновесия 1. Также учитывали диссоциацию воды, при этом константу рассчитывали с учетом ионной силы раствора.

Условия равновесия для реакций записывали в виде закона действия масс: $\lg[L(i)] = \lg(K_i) + b(i)\lg[B] + c(i)\lg[C] + d(i)\lg[D]$, где величины в квадратных скобках – равновесные концентрации, K_i – константа равновесия реакции (константа устойчивости продукта L(i)). Математической моделью, описывающей кривую pH-потенциометрических измерений, являлась система уравнений материального баланса и закон действия масс. Условия материального баланса компонентов имеют вид:

$$C_j = \sum_{i=1}^s N_{ij} K_i \prod_{k=1}^m R_k^{N_{ik}} \quad j = 1, 2, \dots, m$$

где C_j – общая концентрация j-го компонента; i – количество комплексов ($i = 1, 2, \dots, s$); R_k – рав-

новесные концентрации независимых компонентов, в исследуемой системе; $\|N_{ij}\|$ – матрица стехиометрических коэффициентов; K_i – константа равновесия. Для расчёта констант программа использует зависимость состав-свойство. При этом выбираются результаты измерения таких свойств равновесной системы, которые можно представить как линейную комбинацию равновесных концентраций:

$$A(k) = e(1)[L1]_k + e(2)[L2]_k + \dots + e(s)[L(s)]_k, \quad k = 1, 2, \dots, V,$$

где A – измеряемое свойство (pH), k – номер экспериментальной точки, e(i) – фактор интенсивности частиц L(i), $[Li]_k$ – равновесная концентрация частиц L(i) в k-м растворе. Мерой качества модели служила критериальная функция вида:

$$U = \sum_{k=1}^V \omega_k \Delta A_k^2,$$

где V – количество экспериментальных точек; $\omega_k = \alpha_k^{-2}$ – статистический вес k-го измерения; α_k – оценка среднеквадратического отклонения разности $\Delta A_k = A_k^B - A_k^E$, индексы B и E означают соответственно «вычислено по модели» и «эксперимент». Для минимизации критериальной функции использовали метод Гауса-Ньютона [8, 9]. Особенностью входных данных в методе pH-потенциометрии является то, что этим методом измеряется $pH = -\lg[H^+]$. Фактор интенсивности частицы H^+ считаем равным 1, а факторы интенсивности всех остальных частиц – 0. В основе алгоритма лежит нелинейный метод наименьших квадратов, сводящийся к поиску неизвестных параметров ($\lg K_i$), обращающих в минимум взвешенную сумму квадратов невязок между вычисленной и измеренной величинами pH. При обработке данных методом потенциометрии статистические веса одинаковы для всех измерений и равны $1/\sigma^2$, где σ^2 – квадрат S – среднеквадратического отклонения pH (разумные значения $S = 0,01 - 0,10$).

Экспериментальные данные для исследуемой системы представлены на рис. 1.

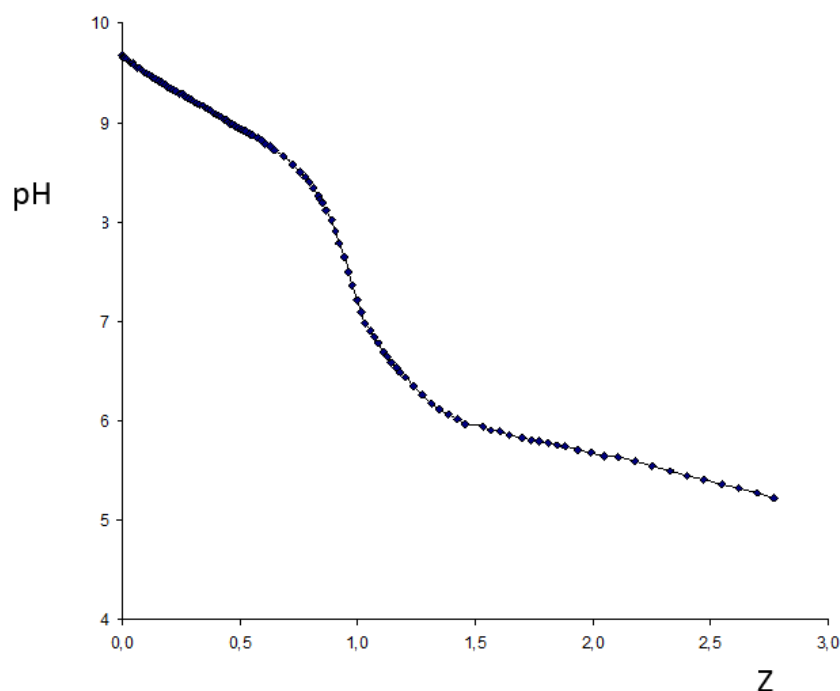
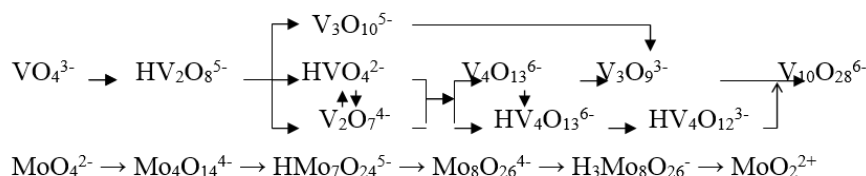


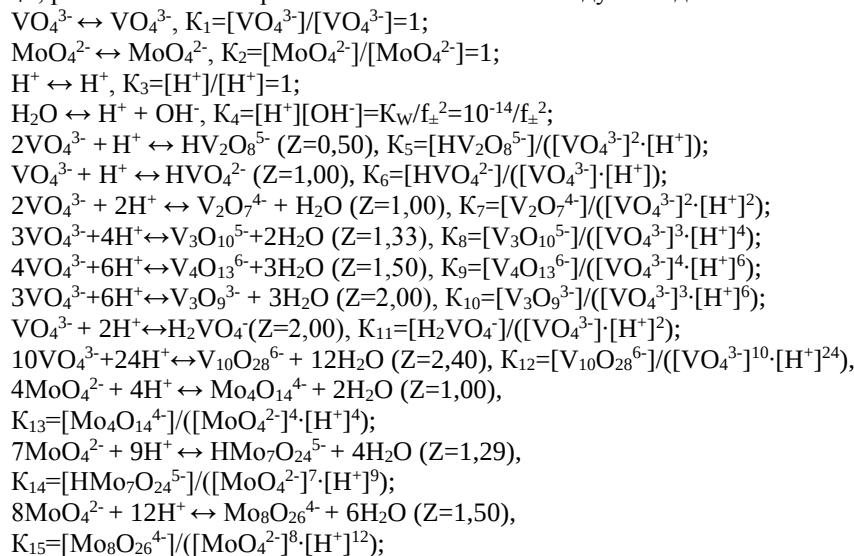
Рис. 1 – Кривая pH-потенциометрического титрования при $C_{V+Mo} = 2 \cdot 10^{-2} M$.

Присутствие на кривой титрования скачков связано как с образованием индивидуальных изополимолибдатов и изополиванадатов, так и с возможностью образования смешанных изополиванадатополимолибдатов общей формулы $H_aV_3Mo_3O_{19}^{(5-a)-}$ ($a=1-5$). При математическом моделировании процессов базировались на результатах, полученных ранее для индивидуальных ванадатных, молибдатных

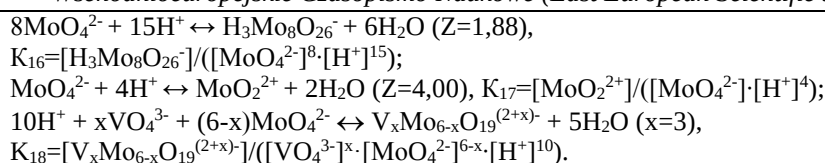
и смешанных ванадатовольфраматных растворов при таком же соотношении ванадия(V) и вольфрама(VI) [10-12]. В индивидуальных растворах ванадия(V) и молибдена(VI) при одинаковой концентрации $C=1 \cdot 10^{-1} M$ по результатам математического моделирования протекают следующие процессы поликонденсации:



Для изучения состояния полианионов в водных растворах были рассмотрены возможные реакции их образования из исходных ионов VO_4^{3-} и MoO_4^{2-} , рассчитаны их теоретические кислотности.



Математическое моделирование в смешанных растворах и последующие расчеты проводили по следующим схемам гипотетических реакций в исследуемом диапазоне $Z = 0-3,0$:



Были использованы различные варианты возможных равновесий, которые позволили после вы-

браковки моделей представить полную картину состояния ионов в данных растворах. Результаты моделирования представлены на рис. 2.

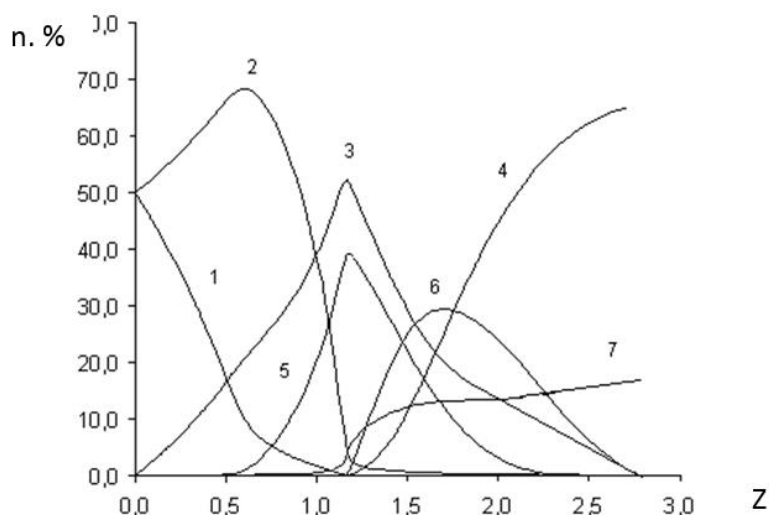
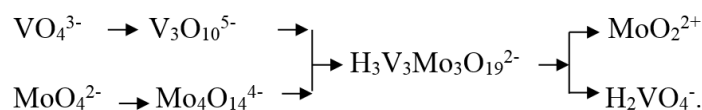


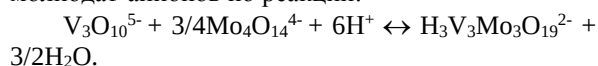
Рис. 2 – Зависимость доли анионных форм ($C_{V+Mo}=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) при $V:Mo=3:3$ от Z : 1- VO_4^{3-} , 2- MoO_4^{2-} , 3- $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, 4- MoO_2^{2+} , 5- $\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}$, 6- $\text{H}_3\text{V}_3\text{Mo}_3\text{O}_{19}^{2-}$, 7 – H_2VO_4^- .

Рассчитаны концентрационные константы образования индивидуальных и смешанной форм изополианионов: $\lg K(\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}) = 51,02 (0,08)$; $\lg K(\text{Mo}_4\text{O}_{14}^{4-}) = 29,32 (0,15)$; $\lg K(\text{MoO}_2^{2+}) = 14,05 (0,09)$; $\lg K(\text{H}_3\text{V}_3\text{Mo}_3\text{O}_{19}^{2-}) = 90,70 (0,19)$; $\lg K(\text{H}_2\text{VO}_4^-) = 15,24 (0,11)$. Достоверность полученных данных подтверждается значениями величин среднеквадратичных отклонений логарифмов констант (указаны в скобках), значением остаточной дисперсии 0,85 и оценками разницы между рассчитанными и измеренными значениями pH менее 0,15 единиц.

Выводы и предложения. Скорее всего, при низких значениях кислотности идет образование индивидуальных изополианионов, формы которых в результате поликонденсации при увеличении Z превращаются в соответствующие смешанные изополианионы. Безусловно, что в составе такой модели сохраняются только те молибдатные и ванадатные изополианионы, взаимодействие между которыми должно приводить к образованию более вероятных смешанных гексамерных форм изополианионов.



Основные процессы в изученной системе связаны с образованием смешанного изополианиона 6-го ряда, который сохраняет заданное соотношение между ванадием(V) и молибденом(VI). Кроме того, в условиях эксперимента в результате процессов поликонденсации при соотношении $V:Mo=3:3$ образуются не только изополиванадат-анионы, но и изополимолибдат-анионы, а также смешанное изополисоединение образуется из триванадат- и тетрамолибдат-анионов по реакции:



Таким образом, синтез ванадатомолибдат-аниона при $V:Mo=3:3$ и заданной концентрации

$C_{V+Mo}=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ с различными катионами возможно проводить только в интервале кислотности среды $Z=1,50-2,00$. В процессе дальнейшего подкисления раствора ванадатомолибдат-анион распадается с образованием катиона молибдена и дигидрованадат-аниона.

Список литературы:

1. Порай-Кошиц М.А., Автомян Л.О. Стереохимия изополи- и гетерополисоединений. Часть I. Изополисоединения // Итоги науки и техники: Сер. Кристаллохимия. – М.: Изд-во АН СССР, 1984. – Т. 18. – С. 3-63.
2. Поуп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты: Пер. с англ. / Под ред. Э.Н.

Юрченко. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. – 232 с.

3. Орешкина А.В., Казиев Г.З., Глазунова Т.Ю. Синтез и исследование кислых гексамолибденометаллатов(III) с никельаммиачным катионом // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, №10. – С. 1662-1666.

4. Орешкина А.В., Казиев Г.З., S. Holguin Quinones, Глазунова Т.Ю., Трипольская Т.А. Синтез и исследование гексамолибденохромата(III) с никельаммиачным катионом состава $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}[\text{CrMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, №9. – С. 1487-1490.

5. Свинаренко Т.Е., Вишник А.Б., Тимофеева М.Н. Синтез и физико-химическое исследование гетерополианиона $[\text{PMo}_{11}(\text{TiO})\text{O}_{39}]^{5-}$ // Журн. неорг. химии. – 2008. – Т. 53, №9. – С. 1457-1463.

6. Гольдшлегер Н.Ф., Овсянников Е.В., Шульга Ю.М., Алпатова Н.М. Самособирающиеся ансамбли кремнемолибденовая кислота – диамины // Журн. общей химии. – 2012. – Т. 82, №3. – С. 405-410.

7. Гартманова М., Ле М.Т., Йергель М., Шматко В., Кудрачик Ф. Строение и электропроводность многокомпонентных оксидов металлов со

структурой шеелита // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 659-667.

8. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.

9. Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Коняев Д.С. Расчет констант комплексообразования по данным спектроскопии на персональных ЭВМ // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 350-356.

10. Розанцев Г.М., Сазонова О.И. Состояние ионов и синтез изополисоединений из ванадатовольфраматных растворов при $\text{V}:\text{W}=3:3$ // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 12. – С. 2100-2106.

11. Сазонова О.И., Белоусова Е.Е., Розанцев Г.М., Щепина Н.Д. Некоторые уточнения состояния анионов Молибдена(VI) в подкисленных водных растворах // Научные труды ДонНТУ. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Вып. 19 (119). – С. 48-56.

12. Розанцев Г.М., Сазонова О.И., Холин Ю.В. Некоторые уточнения состояния ионов ванадия (V) в водном растворе // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, № 12. – С. 1992-1997.

#11 (39), 2018 część 2
Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe
(Warszawa, Polska)
Czasopismo jest zarejestrowane i publikowane w Polsce. W czasopiśmie publikowane są artykuły ze wszystkich dziedzin naukowych. Czasopismo publikowane jest w języku polskim, angielskim, niemieckim i rosyjskim.

Artykuły przyjmowane są do dnia 30 każdego miesiąca.

Częstotliwość: 12 wydań rocznie.

Format - A4, kolorowy druk

Wszystkie artykuły są recenzowane

Każdy autor otrzymuje jeden bezpłatny egzemplarz czasopisma.

Bezpłatny dostęp do wersji elektronicznej czasopisma.

Zespół redakcyjny

Redaktor naczelny - Adam Barczuk

Mikołaj Wiśniewski

Szymon Andrzejewski

Dominik Makowski

Paweł Lewandowski

Rada naukowa

Adam Nowicki (Uniwersytet Warszawski)

Michał Adamczyk (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Peter Cohan (Princeton University)

Mateusz Jabłoński (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Piotr Michalak (Uniwersytet Warszawski)

Jerzy Czarnecki (Uniwersytet Jagielloński)

Kolub Frennen (University of Tübingen)

Bartosz Wysocki (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Patrick O'Connell (Paris IV Sorbonne)

Maciej Kaczmarczyk (Uniwersytet Warszawski)

Dawid Kowalik (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Peter Clarkwood (University College London)

#11 (39), 2018 part 2
East European Scientific Journal
(Warsaw, Poland)
The journal is registered and published in Poland. The journal is registered and published in Poland. Articles in all spheres of sciences are published in the journal. Journal is published in **English, German, Polish and Russian.**

Articles are accepted till the 30th day of each month.

Periodicity: 12 issues per year.

Format - A4, color printing

All articles are reviewed

Each author receives one free printed copy of the journal

Free access to the electronic version of journal

Editorial

Editor in chief - Adam Barczuk

Mikołaj Wiśniewski

Szymon Andrzejewski

Dominik Makowski

Paweł Lewandowski

The scientific council

Adam Nowicki (Uniwersytet Warszawski)

Michał Adamczyk (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Peter Cohan (Princeton University)

Mateusz Jabłoński (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Piotr Michalak (Uniwersytet Warszawski)

Jerzy Czarnecki (Uniwersytet Jagielloński)

Kolub Frennen (University of Tübingen)

Bartosz Wysocki (Instytut Stosunków Międzynarodowych)

Patrick O'Connell (Paris IV Sorbonne)

Maciej Kaczmarczyk (Uniwersytet Warszawski)

Dawid Kowalik (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)

Peter Clarkwood (University College London)

Igor Dzedzic (Polska Akademia Nauk)
Alexander Klimek (Polska Akademia Nauk)
Alexander Rogowski (Uniwersytet Jagielloński)
Kehan Schreiner(Hebrew University)
Bartosz Mazurkiewicz (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)
Anthony Maverick(Bar-Ilan University)
Mikołaj Żukowski (Uniwersytet Warszawski)
Mateusz Marszałek (Uniwersytet Jagielloński)
Szymon Matysiak (Polska Akademia Nauk)
Michał Niewiadomski (Instytut Stosunków Międzynarodowych)
Redaktor naczelny - Adam Barczuk

1000 kopii.

Wydrukowano w «Aleje Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warszawa, Polska»

Wschodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe

Aleje Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warszawa, Polska

E-mail: info@eesa-journal.com ,

<http://eesa-journal.com/>

Igor Dzedzic (Polska Akademia Nauk)
Alexander Klimek (Polska Akademia Nauk)
Alexander Rogowski (Uniwersytet Jagielloński)
Kehan Schreiner(Hebrew University)
Bartosz Mazurkiewicz (Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki)
Anthony Maverick(Bar-Ilan University)
Mikołaj Żukowski (Uniwersytet Warszawski)
Mateusz Marszałek (Uniwersytet Jagielloński)
Szymon Matysiak (Polska Akademia Nauk)
Michał Niewiadomski (Instytut Stosunków Międzynarodowych)
Editor in chief - Adam Barczuk

1000 copies.

Printed in the "Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warsaw, Poland»

East European Scientific Journal

Jerozolimskie 85/21, 02-001 Warsaw, Poland

E-mail: info@eesa-journal.com ,

<http://eesa-journal.com>