

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный технический университет»  
(ТвГТУ)

**САМОРАЗВИВАЮЩАЯСЯ СРЕДА  
ТЕХНИЧЕСКОГО ВУЗА:  
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАЗРАБОТКИ**

**Часть 1**

Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции  
15 мая 2019 г., Тверь

Тверь 2019

УДК 378(082)  
ББК 74.58я43

Саморазвивающаяся среда технического вуза: научные исследования и экспериментальные разработки: материалы IV Всероссийской научно-практической конференции 15 мая 2019 г., Тверь. В 2 ч. Ч. 1 / под общ. ред. Т.Б. Новиченковой. Тверь: Тверской государственный технический университет, 2019. 136 с.

Сборник содержит материалы, отражающие результаты научных исследований и экспериментов, выполненных учеными и преподавателями Тверского государственного технического университета и ряда других вузов и научных организаций. Материалы были представлены на научно-практической конференции, проведенной в Твери 15 мая 2019 г. В докладах и статьях рассмотрены как фундаментальные, так и прикладные аспекты современного технического, естественнонаучного и социально-гуманитарного знания. Часть 1 содержит материалы трех секций конференции: «Проблемы социально-экономического развития региона», «Производство строительных материалов, строительство и строительные технологии», «Химия, химическая и биотехнология».

ISBN 978-5-7995-1055-8  
ISBN 978-5-7995-1056-5

© Тверской государственный  
технический университет, 2019

# СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА

УДК 332.334:631.1

## ХАРАКТЕРИСТИКА ЗЕМЕЛЬ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

А.А. Акимов, И.В. Гусева

© А.А. Акимов, И.В. Гусева, 2019

***Аннотация.** Рассматриваются вопросы, касающиеся использования земель сельскохозяйственного назначения Тверской области. Приводятся данные по состоянию сельскохозяйственных угодий, а также сведения о предоставлении земель юридическим и физическим лицам для производства сельскохозяйственной продукции.*

***Ключевые слова:** сельскохозяйственные угодья, бросовые земли, аграрный сектор, категории земель.*

В настоящее время увеличиваются площади неиспользуемых земель сельскохозяйственного назначения. На этих землях происходит формирование определенных экосистем, свойственных для природно-климатических зон их местоположения. На неиспользуемых сельскохозяйственных землях растет древесная и травянистая растительность, отмечается наличие компонентов, соответствующих искусственно созданным и лесным экосистемам, что подтверждается анализом характеристик экосистем [1].

В настоящее время актуальными направлениями развития Российской Федерации являются повышение уровня жизни населения, развитие демографической политики, сохранение суверенитета государства. При увеличении производства сельскохозяйственных продуктов произойдет повышение эффективности других отраслей экономики России, ведь при возникновении рабочего места в сельском хозяйстве одновременно возникают шесть мест в прочих сферах народного хозяйства [2].

По данным регионального доклада Управления Федеральной службы государственной регистрации, кадастра и картографии по Тверской области, площадь земель региона на 01.01.2018 равна 8 420.1 тыс. га, а земли сельскохозяйственного назначения составляют 30.6 % от всей площади Тверской области. Площади сельскохозяйственных угодий составляют 2 418.5 тыс. га, из них пашня – 1 504.3 тыс. га, залежи – 19.4 тыс. га, многолетние насаждения – 14.7 тыс. га, сенокосы – 379.1 тыс. га, пастбища – 501.0 тыс. га [3].

Значительные площади сельскохозяйственных угодий (261.9 тыс. га, что составляет 63.7 % площади населенных пунктов) учтены на землях населенных пунктов, на землях запаса – 79.7 тыс. га (35.5 % от общей площади категории). Самая большая площадь сельскохозяйственных угодий входит в земли сельскохозяйственного назначения 79.9 % (2 057.3 тыс. га). В связи с тем, что на большей территории Тверской области культурно-технические работы не ведутся, прослеживается динамика ухудшения состояния сельскохозяйственных угодий.

Земли, которые не используются в сельском хозяйстве по назначению, переходят в разряд бросовых, в резервации сорных растений, вредителей, возбудителей болезней. При появлении сорной растительности на сельскохозяйственных землях их фитосанитарное состояние ухудшается. Сначала произрастает бурьянистая растительность с преобладающим количеством однолетних двудольных растений. После увеличивается доля опасных многолетних – осота полевого, бодяка полевого, вьюнка полевого, молокана татарского. В итоге на замену двудольным растениям приходят многолетние злаковые растения с возможным присутствием ядовитых трав. На бросовых землях при обилии разнообразной растительной пищи интенсивно увеличивается число особей мышевидных грызунов, луговых мотыльков, проволочников, листогрызущей совки. Вследствие чего данные земли несут угрозу для засеваемых сельскохозяйственных земель, риск распространения на них вредных организмов, злостных сорняков, вредителей и возбудителей болезней. Для посевов технических культур, картофеля, овощных, кормовых угроза составляет 60–70 %. Для борьбы с сорняками, вредителями, болезнями требуется применение пестицидов, что повышает себестоимость произведенной продукции и увеличивает экологическую нагрузку на окружающую среду [4].

Необходимо отметить наличие на землях сельскохозяйственного назначения эрозийных процессов. Переувлажненность и заболоченность сельскохозяйственных угодий, связанных с подтоплением земель, являются причинами их низкого плодородия.

Все вышеперечисленные факторы негативно сказываются на использовании земель; значительные площади исключены из сельскохозяйственного оборота.

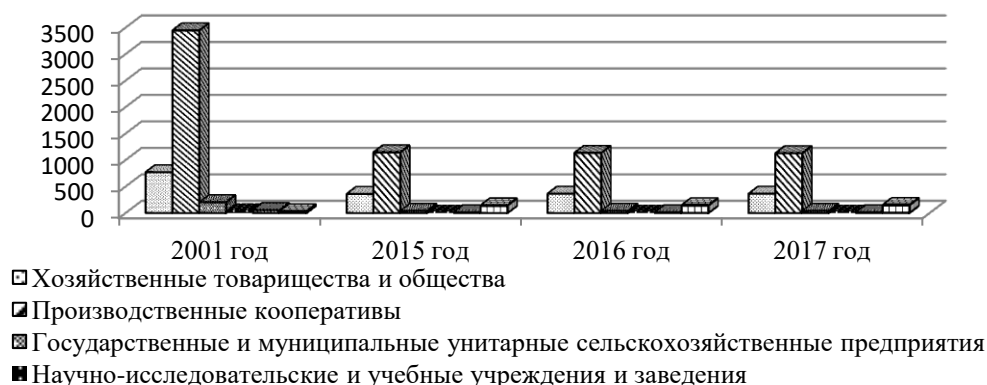
Из земель сельскохозяйственного назначения количество осушаемых составляет 250.8 тыс. га, 5.1 тыс. га – орошаемых мелиорированных земель (сельскохозяйственных угодий). Необходимо улучшать технический уровень мелиоративных систем, так как 190.1 тыс. га осушаемых и 1.5 тыс. га орошаемых земель находятся в неудовлетворительном состоянии. На бросовых землях происходит повышение уровня грунтовых вод, увеличивается травянистая растительность с преобладанием малоценных (относительно кормов) трав. Площадь земель сельскохозяйственного назначения составляет 2 575.3 тыс. га, в том числе фонд перераспределения земель – 250.7 тыс. га. Из земель частной собственности доля земель сельскохозяйственного назначения равна 93.9 % (1 745.9 тыс. га).

По состоянию на 01.01.2018 значительная часть земель сельскохозяйственного назначения находится в собственности граждан – 55.8 % (1 437.1 тыс. га), у юридических лиц – 308.8 тыс. га (12 %), в государственной и муниципальной собственности – 829.4 тыс. га (32.2 %)

В собственности граждан находится 501.7 тыс. га земель, предоставленных для ведения крестьянского (фермерского) хозяйства, личного подсобного хозяйства, садоводства, огородничества, животноводства и других целей; в долевой собственности граждан (собственников земельных долей) – 935.4 тыс. га земель. Площадь земель у собственников по сравнению с 2016 годом уменьшилась на 3.1 тыс. га (равна 418.3 тыс. га). Площадь земельных участков, находящихся в собственности у предприятий и организаций сельского хозяйства, – 297.0 тыс. га; у крестьянских (фермерских) хозяйств, не осуществивших перерегистрацию, – 9.2 тыс. га земель, в ином владении – 2.6 тыс. га.

Общая площадь земель, предоставленных юридическим лицам для производства сельскохозяйственной продукции, отражена на рисунке.

Площадь земель



#### Динамика земельных площадей, тыс. га, предоставленных юридическим лицам для производства сельскохозяйственной продукции

Земли площадью 1 731.8 тыс. га на правах собственности, постоянного (бессрочного) пользования и аренды были выделены для производства сельскохозяйственной продукции как из категории сельскохозяйственного назначения, так и других категорий.

При производстве сельскохозяйственной продукции граждане использовали всего лишь 28 % земель сельскохозяйственного назначения. Ухудшается состояние земель и из-за того, что большие площади не используются предприятием по назначению; иногда недостаточно материально-технической базы для обрабатывания арендуемых площадей. Собственники земельных долей выходят из сельскохозяйственных предприятий для создания крестьянских (фермерских) хозяйств, расширения личных подсобных хозяйств, выделяют земельные участки в счет земельных долей, регистрируют право собственности на эти земельные участки. Работы по внутрихозяйственному землеустройству на землях сельскохозяйственных предприятий на территории Тверской области в 2017 году не проводились.

### Библиографический список

1. Ковалев, Б.И. Количественная и качественная характеристика экосистем неиспользуемых земель сельскохозяйственного назначения / Б.И. Ковалев, Р.Б. Ковалев // Проблемы и перспективы развития России: Молодежный взгляд в будущее: сборник научных статей Всероссийской научной конференции, 17–18 октября 2018 г. В 4 т. Т. 4. Курск: ЮЗГУ, 2018. С. 299–304.

2. Ткач, А.В. Товарная сельхозпродукция России как экспортный ресурс для международного рынка / А.В. Ткач, О.И. Жукова, А.С. Нечитайлов // Научно-теоретический журнал. 2016. № 5. С. 14–16.

3. Региональный доклад о состоянии и использовании земель в Тверской области за 2017 год. Тверь, 2018. 51 с.

4. Ковалев, Н.Г. Агроэкологическое состояние земель, выбывших из сельскохозяйственного оборота / Н.Г. Ковалев, И.Н. Барановский // Инновационные технологии как основа развития аграрного образования и АПК региона: сборник научных статей Международной научно-практической конференции, 01–03 июня 2010 г. Тверь: ТГСХА, 2010. С. 93–95.

#### *Об авторах:*

АКИМОВ Алексей Алексеевич – кандидат сельскохозяйственных наук доцент кафедры геодезии и кадастра ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: akimov-agro@yandex.ru

ГУСЕВА Инна Владимировна – бакалавр инженерно-строительного факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Inna2197@mail.ru

### CHARACTERISTICS OF THE AGRICULTURAL LANDS IN THE TVER REGION AND THEIR USE

**A.A. Akimov, I.V. Guseva**

**Abstract.** *The article deals with the issues related to the use of agricultural land in the Tver region. The data on the state of agricultural land, as well as the provision of land to legal entities and individuals for the production of agricultural products.*

**Keywords:** *agricultural land, waste land, agricultural sector, land categories.*

#### *About the authors:*

AKIMOV Aleksey Alekseevich – ph.d. associate professor of the department geodesy and cadastre of Tver state technical university, Tver. E-mail: akimov-agro@yandex.ru

GUSEVA Inna Vladimirovna – bachelor of civil engineering faculty of Tver state technical university, Tver. E-mail: Inna2197@mail.ru

## УПРАВЛЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТЬЮ ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ СИСТЕМ В КОНТЕКСТЕ ИНТЕРЕСОВ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Ю.А. Воронин

© Ю.А. Воронин, 2019

***Аннотация.** Рассматривается проблема построения модели управления безопасностью техногенных систем в контексте их использования группой субъектов. Цель – объяснить фактически принятые решения по развитию таких систем, так и предсказать возможные варианты. В основу подхода положены идеи субъективно рационального выбора. Субъективно рациональный выбор предполагает целеустремленное поведение субъекта, которое связано с мотивацией. Показано, что для осуществления такого выбора субъект использует оценку текущей ситуации в виде лингвистической переменной «удовлетворенность». Принятие решений при движении к субъективно понимаемому желаемому идеалу определяется ростом удельной ценности ситуации целеустремленного состояния по результату. Правила выбора соответствующих альтернатив в зависимости от понимания субъектом обстановки и структуры своих интересов формируются путем нахождения компромисса между ценностью результата и возможным риском.*

***Ключевые слова:** рефлексивное управление, принятие решений, модель, компромисс.*

### **Введение**

Современный этап развития сложных систем, в состав которых входит человек, породил ряд новых проблем, которые не решаются известными методами, эффективными для технических систем. Дело в том, что в современных условиях стала характерной ситуация возрастания во внешней среде динамики изменений, неопределенности, риска и роли человеческого фактора. Технологические системы создаются для удовлетворения растущих потребностей некоторой группы субъектов, проживающих на определенной территории (регионе). Однако, как показала практика, сохранение приоритетов экономического развития без учета возможностей экологической системы приводит к необратимым изменениям в среде обитания. Дело в том, что субъект потребляет не только продукты техногенных систем, но и то, что производит природа: воду, чистый воздух и т.п. Поэтому в экономической литературе ввели, наряду с понятием «производственный капитал», понятие «экологический капитал».

Для обеспечения роста обоих видов капитала создаются специфичные технологии на основе внедрения инноваций. Их задача состоит в переходе к

устойчивому развитию эколого-экономической системы, обеспечивающей требуемые стандарты качества жизни. Цель – выявление складывающихся новых форм поведения. Следовательно, как показано в [1], экологическую или техногенную безопасность нельзя рассматривать как основную целевую детерминанту. Задача системы управления регионом состоит в обеспечении выживания и повышения качества жизни проживающего населения на контролируемой территории путем использования техногенных систем различного уровня сложности, которые создаются для удовлетворения определенных потребностей, зависящих от интересов. Тогда проблемы безопасности, качества жизни должны рассматриваться в контексте интересов использования техногенных систем. Попытки применения известных методов решения показали [2], что эти проблемы нужно рассматривать как проблему принятия решений в активных самоорганизующихся системах, в которых мотивация людей эндогенно порождает цели функционирования [3]. Для таких систем характерны неоднородность агентов, а значит их интересов, целей и возможных способов достижения, наличие автономии при принятии решений.

Функционирование эколого-экономической системы связано с переходом из состояния в момент  $t_0$  в некоторое другое состояние в момент, в котором удельная ценность по результату для группы субъектов будет максимальна. Достигается это путем решения задач управления. Учет человеческого фактора в этом случае предполагает введение в анализ общих принципов мышления субъекта, которые включают четыре основные фазы. Первая фаза связана с восприятием состояния системы на основе системы сбора и обработки первичной информации. На второй фазе (осознания) осуществляется построение модели – представления о ситуации. На фазе понимания формируется представление о желаемом состоянии и создается сценарий действий субъекта для достижения поставленных целей. Фаза исполнения связана с реализацией намеченного сценария с постоянным сопоставлением ожидаемых и наблюдаемых результатов [1, 3]. Пусть состояние системы в каждый момент времени  $t$  из интервала  $(t_0, t_k]$  характеризуется набором параметров  $\{T_i, K_j, U_{np}\}$  (технологических –  $\{T_i, i = 1 \dots L\}$ ; экологических –  $\{K_j, j = 1 \dots J\}$ ; экономических –  $\{U_{np}, l = 1 \dots L\}$ ). Ограничения  $\bar{\varphi}(\bar{T}, \bar{K}, \bar{U}) \leq 0$ , зависящие от этих параметров, определяют на множестве всех состояний  $n$ -мерную допустимую область  $S$ , в которой находится состояние  $S_p$ , имеющее максимальное значение удельной ценности по результату для субъектов. Очевидно, что  $S_p \subseteq S$ . Это состояние будем называть текущим идеалом для субъекта, а область вокруг нее с радиусом  $\alpha$  – областью желаемых состояний.

### ***Построение множества допустимых состояний***

Построение модели желаемых состояний связано с ограничениями и оценками их подвижности. Для простоты рассмотрим два варианта статических моделей ограничений.



1. Статическая модель с непрерывными управляющими воздействиями  $X = \{x_i, i = \overline{1, n}\}$ :

а) нелинейные ограничения  $G^H = \{x: x \in X \subseteq E^n, x \geq 0, g(x) \leq 0\}$ , где компоненты ограничений  $g(x) = \{g_j(x), j = \overline{1, m}\}$  – непрерывные и нелинейные функции;  $b = \{b_j, j = \overline{1, m}\}$  – вектор-столбец констант ограничений;

б) линейные ограничения  $G^L = \{x: x \in X \subseteq E^n, x \geq 0, Ax \leq b, x_i^{\min} \leq x_i \leq x_i^{\max}, i = \overline{1, n}\}$ , где  $A$  – матрица коэффициентов размерности  $m \times n$ ;  $x_i^{\min}$  и  $x_i^{\max}$  – нижняя и верхняя границы изменения  $i$ -й компоненты вектора  $x$  соответственно;

в) смешанные ограничения:  $G^C = G^H \cap G^L$ .

Для простоты будем считать, что область допустимых значений, определяемая этими ограничениями, является выпуклой.

2. Статическая модель с дискретными значениями для  $x \in X \subseteq E^n$ . Здесь  $X$  определено как  $X = \prod_{i=1}^n X_i, X_i = \{x_i(l_i), l_i = \overline{1, \xi_i}\}$ , где  $\xi_i$  – число элементов множества  $X_i$ . Общее количество элементов множества  $X$  определяется по формуле  $N = \prod_{i=1}^n \xi_i$ . Ограничения пунктов 1 и 2 могут включать и соотношения вида

$D = \{x: x \in X, g_p(x) = \sum_{i=1}^n g_p(x_i(l_i)) \leq b_p, p = \overline{1, m}\}$ , где  $g_p(x_i(l_i)), p = \overline{1, m}$  – функции, заданные таблицей, графиком или алгоритмом вычисления.

Нас будет интересовать ситуация, когда желаемое состояние  $S_p$  находится на границе области допустимых значений  $S$ . При этом производная в этой точке удельной ценности по результату у субъекта показывает ее возможный рост. Основное предположение состоит в том, что субъект обладает необходимым объемом знаний о том, как изменить часть ограничений в этом направлении и определить точку  $S'_p$ , для которой  $S'_p \phi S_p$ , где знак  $\phi$  означает «предпочтительнее».

На основе оценки воспринимаемых свойств ситуации выбора субъект формирует с помощью когнитивных механизмов субъективное представление о ее развитии. Это представление включает в себя область возможных состояний, область желаемых состояний, идеальное состояние, законы поведения системы, оценки риска (рис. 1).

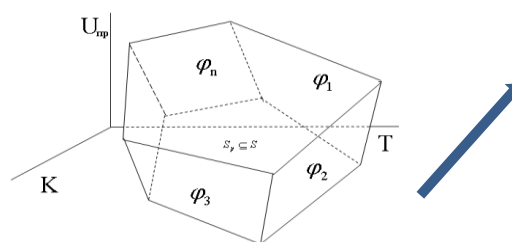


Рис. 1. Область возможных состояний системы

с учетом ограничений различного рода

### Определение субъективного идеала на основе представлений агента

Как показано выше, поведение субъекта определяется его стремлением к желаемым состояниям, в которых степень удовлетворения его потребностей на момент времени  $t$  будет максимальной. Такая точка имеет смысл текущего субъективного идеала, так как ее значение обуславливается смысловыми представлениями субъекта о качестве жизни.

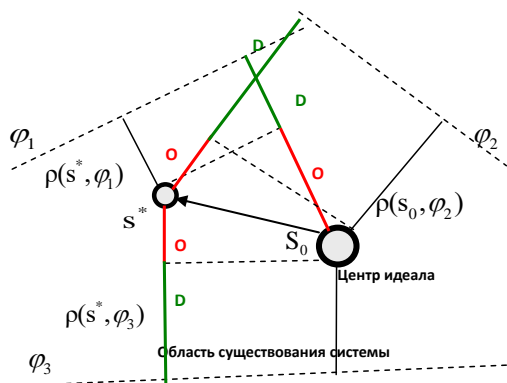


Рис. 2. Оценка идеала

Очевидно, что эта точка является для него доминирующей по своим свойствам над состояниями в области допустимых значений (рис. 2). Если эта точка может находиться внутри множества допустимых состояний, то в любой другой точке удельная ценность ситуации по результату для субъекта будет убывать. Задача выбора способа действия в этом случае понимается как задача перевода и стабилизации свойств системы в точку, как можно более близкую к  $\varepsilon$ -области представлений о субъективном идеале. Семантика обозначений на рис. 2 приведена в таблице.

### Семантический смысл показателей и формулы их расчета

Обозначения и формулы для определения индекса безопасности	Описание
$S$	Множество всевозможных состояний системы
$S_p$	Множество состояний идеала агента
$\varphi_i, i = 1, \dots, n$	Множество границ области состояния идеала агента (вырезает на $S$ множество $S_p$ )
$S_o$	Оценка центра субъективного идеала
$s^*$	Текущая точка
$\Delta_i = \min \rho(s^*, \varphi_i)$	Расстояние от точки $s^*$ до центра субъективного идеала $S_o$ относительно границ
$\delta_i = \min \rho(s_o, \varphi_i)$	Расстояние от центра субъективного идеала $S_o$ до границ области возможных состояний $\varphi_i, i = 1, \dots, n$
$O_i = d_i - l_i$	Степень удаленности данного состояния $s^*$ относительно границ $\varphi_i, i = 1, \dots, n$
$D_i = \delta_i - O_i$	Степень удаленности целевого состояния $s^*$ относительно границ $\varphi_i, i = 1, \dots, n$

Множество состояний (ситуаций), входящих в  $\varepsilon$ -область  $S_p$  определяется агентом на основе своих знаний, ценностей и норм. Тогда задача мониторинга субъектом качества своей жизни будет состоять в том, что текущая ситуация  $^T S_o$  сравнивается с эталонными ситуациями  $S_p \in S_p^\varepsilon$  и определением степени отклонения от эталонной нечеткой ситуации, в некотором смысле наиболее близкой к текущей нечеткой ситуации. Модель операции сравнения можно

построить на основе суждений субъекта, используя операцию нечеткой эквивалентности [4].

**Определение «нечеткой» ситуации методами теории нечетких множеств**

Пусть  $X = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  – множество признаков, которые наблюдает агент. Тогда нечеткие суждения, отражающие отношение агента к их значениям, можно математически описать с помощью соответствующей лингвистической переменной  $\langle \beta_i, E_i, F_i \rangle$ , где  $\beta_i$  – название лингвистической переменной;  $E_i = \{E_i^1, E_i^2, \dots, E_i^{M_i}\}$  – терм-множество лингвистической переменной  $\beta_i$ ;  $F_i$  – базовое множество лингвистической переменной  $\beta_i$  [5].

**Задача мониторинга состояний**

В теории нечетких множеств для оценки степени близости между нечеткими множествами предложены два критерия: *степень нечеткого включения* и *степень нечеткого равенства* [5]. Поскольку ситуации описываются нечеткими множествами, то *степень вхождения* ситуации в эталон на основе суждений субъекта можно определить с помощью выражения

$$[5] \nu(\tilde{S}_{X_i}, \tilde{S}_{X_j}) = \bigotimes_X \nu(\mu_{S_{X_i}}(X), \mu_{S_{X_j}}(X)), \text{ где}$$

$$\begin{aligned} \nu(\mu_{S_{X_i}}(X), \mu_{S_{X_j}}(X)) &= \bigotimes_{E_k} \left( \mu_{\mu_{S_{X_i}}(X)}(E_k) \rightarrow \mu_{\mu_{S_{X_j}}(X)}(E_k) \right) \\ \nu(\mu_{S_{X_i}}(X), \mu_{S_{X_j}}(X)) &= \bigotimes_{E_k} \left( \mu_{\mu_{S_{X_i}}(X)}(E_k) \rightarrow \mu_{\mu_{S_{X_j}}(X)}(E_k) \right) \\ \mu_{\mu_{S_{X_i}}(X)}(E_k) \rightarrow \mu_{\mu_{S_{X_j}}(X)}(E_k) &= \\ &= \max \left\{ 1 - \mu_{\mu_{S_{X_i}}(X)}(E_k), \mu_{\mu_{S_{X_j}}(X)}(E_k) \right\}. \end{aligned}$$

В психологии поведения установлено, что ситуации  $\%S_i$ , имеющие приемлемую для человека степень совпадения признаков, объединяют их в кластер  $\%S_j$ ,  $\%S_i \subseteq \%S_j$ . Величину порога соответствия примем принадлежащей интервалу  $t_{inc} \in [0.6; 1]$ , определяемому условиями управления и оценками субъекта возможных рисков, то есть  $\nu(\%S_i, \%S_j) \geq t_{inc}$ .

Порог соответствия позволяет для множества текущих ситуаций  $\tilde{S}_X$  определить такие ситуации  $\tilde{S}_{X_i}$  и  $\tilde{S}_{X_j}$ , что  $\tilde{S}_{X_i}$  нечетко включается в  $\tilde{S}_{X_j}$ , и если  $\tilde{S}_{X_j}$  нечетко включается в  $\tilde{S}_{X_i}$ , то ситуации  $\tilde{S}_{X_i}$  и  $\tilde{S}_{X_j}$  образуют кластер. Степень сходства ситуаций в кластере характеризуется нечетким равенством, которое определяется как  $\mu(\tilde{S}_{X_i}, \tilde{S}_{X_j}) = \nu(\tilde{S}_{X_i}, \tilde{S}_{X_j}) \& \nu(\tilde{S}_{X_j}, \tilde{S}_{X_i})$ .

Набор  $S_s = \{\%S_1, \%S_2, \dots, \%S_n\}$  ( $n \leq N$ ) представлений об эталонных ситуациях у агента не содержит нечетко равных при заданном пороге равенства

ситуаций (в этом его отличие от набора  ${}^T S_s = \{ {}^T S_1, {}^T S_2, \dots, {}^T S_n \}$  текущих ситуаций). Предполагается, что множество  $S_s$  полно. Это позволяет для любой входной ситуации  $S_0$  поставить в соответствие эталонную ситуацию  $\%S_i$ .

**Способ определения субъективной оценки идеала. Индекс**

Мониторинг субъективной оценки идеала предлагается проводить с помощью показателя «индекс идеала». Его расчет в момент  $t$  предполагает выполнение двух этапов: формирование нечеткой оценки агентом текущего состояния системы и последующего нечеткого сравнения входной нечеткой ситуации с нечеткой ситуацией, которая характеризует центр идеала. При этом степень нечеткого равенства  $in(\tilde{s}_X^*) = v(\tilde{s}_X^*, \tilde{s}_{X_0}) \& v(\tilde{s}_{X_0}, \tilde{s}_X^*)$  и покажет величину, которую можно определить как субъективный индекс идеала агента.

Последовательность этапов расчета субъективного индекса идеала агентом иллюстрируется на рис. 3, 4.

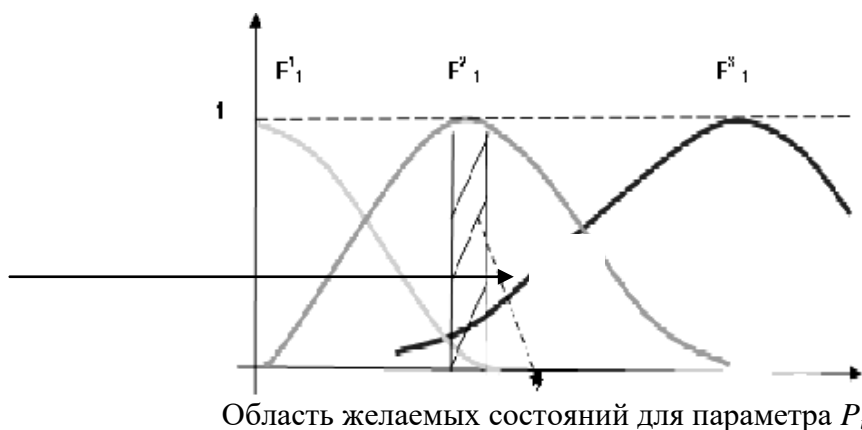


Рис. 3. Определение области желаемых состояний по функциям принадлежности термов лингвистической переменной  $\langle \beta_i, T_i, D_i \rangle$

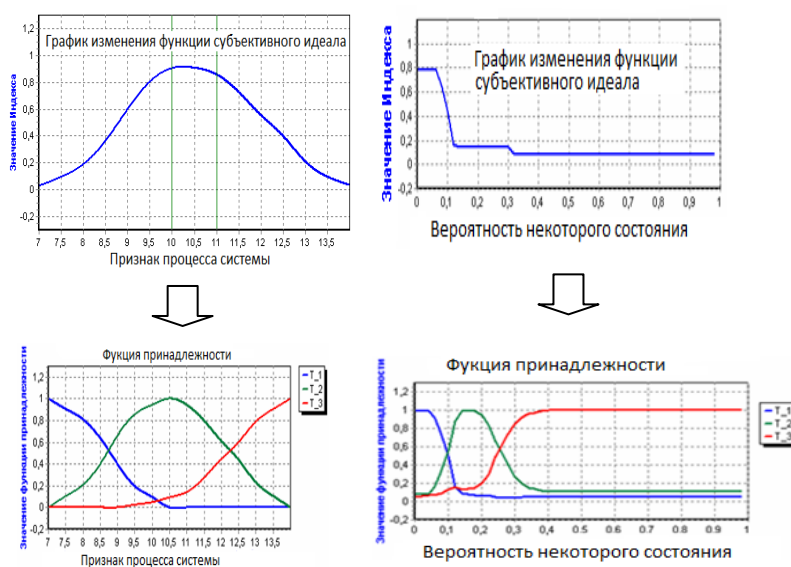


Рис. 4. Иллюстрация последовательности расчета индекса идеального желаемого состояния

В каждый момент времени субъект имеет возможность рассчитывать величину ущербов, которые возникают в текущей ситуации. Это дает возможность агенту устанавливать риски, которые возникают при различных ситуациях.

Формальный аппарат и логика рассуждений при определении идеального субъективного значения индекса риска остаются теми же, как и для индекса субъективной оценки идеала безопасности. Однако оценка риска в виде *индекса субъективной оценки идеальной величины ущерба* должна быть дополнена значением *субъективной оценки желаемого идеального состояния*, то есть окончательная оценка будет иметь вид  $In_{Risk}(\tilde{S}^*) = \{In(\tilde{S}_p^*), In(\tilde{S}_d^*)\}$ .

### **Заключение**

Рассмотрена модель принятия решений агентом, способным формировать представление об идеале как наиболее желаемое состояние в контексте реально существующих или преодолеваемых ограничений, оценки риска ее достижения. Показано, что область желаемых состояний, включающая точку субъективно понимаемого идеала, агент формирует, используя понятие нечеткого равенства; предложен способ расчета приближенного нечеткого вхождения рассматриваемых как эквивалентные ситуации выбора. Эквивалентные ситуации соответствуют кластерам. Показано, что результат выбора множества желаемых состояний и идеальной точки определяется представлениями агента о ситуации выбора и своих интересах. Работа системы предполагает согласование субъективных представлений об обстановке, воспринимаемой субъектами, способов формирования знаковых моделей, способов действия, моделей выбора и алгоритмов рефлексивного управления по их корректировке [3].

**Статья выполнена при финансовой поддержке РФФИ РАН, проекты № 17-01-00728 и № 17-07-01368.**

### **Библиографический список**

1. Мулен, Э. Кооперативное принятие решений: аксиомы и модели / Э. Мулен. М.: Мир. 1990.
2. Баранов, В.В. Модели и методы принятия управляющих решений в интересоориентированных системах по критерию полезности и риска с учетом техногенной безопасности / В.В. Баранов // Моделирование и анализ безопасности и риска в сложных системах: труды международной научной школы МАБР. СПб.: СПбГУАП, 2004. С. 416–423.
3. Виноградов, Г.П. Методы и алгоритмы принятия решений в автоматизированных системах управления производствами с непрерывной технологией на основе субъективных представлений: монография / Г.П. Виноградов. Тверь: ТвГТУ, 2013. 256 с.
4. Тарасов, В.Б. Нечеткие отношения и психологический синтез деятельности / В.Б. Тарасов // Принятие решений (методологические, психологические, математические аспекты). Рига: РВВАИУ, 1986. С. 12–27.

5. Борисов, В.В. Нечеткие модели и сети / В.В. Борисов, В.В. Круглов, А.С. Федулов. М.: Горячая линия – Телеком, 2007. 284 с.

*Об авторе:*

ВОРОНИН Юрий Анатольевич – помощник проректора ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: vutver@mail.ru

## **SECURITY MANAGEMENT OF ECOLOGICAL-ECONOMIC SYSTEMS IN THE CONTEXT OF THEIR USE**

**Yu.A. Voronin**

***Abstract.** The problem of constructing a model of safety management of man-made systems in the context of their use by a group of subjects is considered. The goal is to explain both the actual decisions on the development of such systems and to predict the possible options. The approach is based on the ideas of subjectively rational choice. Subjectively rational choice involves purposeful behavior of the subject. In this case, the motivation of choice is determined by both external and internal factors. Assessment of satisfaction with the current situation of the purposeful state of the subject can lead to a change in the structure of the subject's interests, and he can choose it. It is shown that the agent in the implementation of purposeful behavior forms an idea of the set of desired States, within which he chooses the ideal state. Decision-making when moving to a subjectively understood desired ideal is determined by the growth of the specific value of the situation of the purposeful state by the result. The rules for selecting appropriate alternatives depending on the subject's understanding of the situation and the structure of their interests are formed by finding a compromise between the value of the result and the possible risk.*

***Keywords:** reflexive management, decision – making, model, decision-making, compromise.*

*About the author:*

VORONIN Yuri Anatolyevich – assistant vice-rector of Tver state technical university, Tver. E-mail: vutver@mail.ru

## ЭКОНОМЕТРИЧЕСКИЙ ИНСТРУМЕНТАРИЙ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВАЛОВОГО РЕГИОНАЛЬНОГО ПРОДУКТА ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ

А.С. Коновалова, Н.Ю. Мутовкина

© А.С. Коновалова, Н.Ю. Мутовкина, 2019

***Аннотация.** Рассматривается инструментарий эконометрического моделирования важнейшего показателя региональной экономики. В соответствии с положениями экономической теории и прикладными эконометрическими исследованиями, основными факторами влияния на валовой региональный продукт (ВРП) считаются затраты трудовых и капитальных ресурсов, а также уровень научно-технического развития региона. Представленная в статье прогностическая модель базируется на зависимости уровня ВРП от следующих факторов регионального развития: среднегодовой численности занятых в экономике, инвестиций в основной капитал и фактор времени. Апробация прогностической модели проведена на основе статистических данных Тверской области. Прогнозирование ВРП позволит оптимизировать финансовые потоки для повышения уровня социально-экономического развития региона.*

***Ключевые слова:** валовой региональный продукт, социально-экономическое развитие, эконометрическое моделирование.*

Эффективность региональной экономики традиционно оценивается по уровню макроэкономических показателей, важнейшим из которых считается валовой региональный продукт (ВРП). Поэтому разработка прогностической модели зависимости уровня ВРП от других показателей развития региона является актуальной прикладной задачей регионального управления.

В соответствии с экономической теорией и прикладными эконометрическими исследованиями, зависимость объема ВРП от затрат труда, капитала и научно-технического прогресса целесообразно специфицировать в виде нелинейной множественной модели регрессии на базе производственной функции Кобба – Дугласа, где зависимой переменной  $Y$  является показатель ВРП в млн руб. При этом в качестве факторов регрессионной модели целесообразно использовать следующие: показатель среднегодовой численности занятых в экономике  $L$ , тыс. чел., инвестиции в основной капитал  $K$  в фактически действовавших ценах, млн руб., фактор времени  $t$ , отражающий научно-технический прогресс в формате временного тренда.

Производственная функция Кобба – Дугласа для моделирования ВРП имеет вид  $Y = AK^{\alpha_1}L^{\alpha_2}e^{rt+\varepsilon}$ , где  $A$  – коэффициент нейтрального прогресса;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – коэффициенты эластичности выпуска от затрат капитальных и

трудовых ресурсов соответственно;  $t$  – время;  $r$  – темп прироста, обусловленного научно-техническим прогрессом.

При интерпретации коэффициентов эластичности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в контексте эффективности следует придерживаться типовых правил:

если  $\alpha_1 + \alpha_2 > 1$ , то отдача от масштаба возрастающая (темп увеличения выпуска больше увеличения затрат ресурсов);

если  $\alpha_1 + \alpha_2 < 1$ , то отдача от масштаба убывающая (темп увеличения выпуска меньше увеличения затрат ресурсов);

если  $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ , то отдача от масштаба постоянная (темп увеличения выпуска сопоставим с темпом увеличения затрат ресурсов).

При этом для оценки параметров нелинейной модели необходимо провести линеаризацию путем логарифмирования:  $\ln Y = \ln A + \alpha_1 \ln K + \alpha_2 \ln L + rt + \varepsilon$ .

Информационным обеспечением для апробации прогностической модели являются статистические данные по Тверской области с 2000 по 2017 годы [1] и их расчетные логарифмические значения (таблица).

В результате параметризации и экспресс-верификации оцененная модель  $\ln Y = -17.76 + 0,41 \ln K + 3.76 \ln L + 0.09t + \varepsilon$ , или  $Y = 1.94 \cdot 10^{-8} K^{0.41} L^{3.76} e^{0.09t + \varepsilon}$ , признается статистически значимой с 95%-й надежностью (при уровне значимости  $\alpha = 0.05$ ). Полученные коэффициенты эластичности также признаются статистически значимыми (при  $\alpha = 0.05$ ). Коэффициент детерминации, равный 0.99, показывает, что 99 % поведения ВРП обусловлены вариацией факторных признаков модели, то есть уровень описательного качества полученной модели признается высоким.

Данные для апробации модели

Год	$K$	$L$	$Y$	$\ln K$	$\ln L$	$t$	$\ln Y$
2000	9 555	681	35 341.1	9.165	6.524	1	10.473
2001	10 687	679.7	46 986.4	9.277	6.522	2	10.758
2002	14 353	704	55 732.6	9.572	6.557	3	10.928
2003	22 094	671.2	68 805.3	10.003	6.509	4	11.139
2004	29 791	676.9	88 081.5	10.302	6.518	5	11.386
2005	23 845	693	96 897.4	10.079	6.541	6	11.481
2006	24 326	687.9	127 363.8	10.099	6.534	7	11.755
2007	36 384	705.5	156 034.6	10.502	6.559	8	11.958
2008	50 222	680.8	192 283.0	10.824	6.523	9	12.167
2009	70 047	692	197 687.0	11.157	6.54	10	12.194
2010	82 618	670.4	219 004.9	11.322	6.508	11	12.297
2011	94 276	675.1	255 073.0	11.454	6.515	12	12.449
2012	80 464	686.4	268 063.9	11.296	6.531	13	12.499
2013	80 536	679.7	298 669.2	11.296	6.522	14	12.607
2014	84 039	674.5	316 613.2	11.339	6.514	15	12.665
2015	73 462	665.1	329 616.0	11.205	6.5	16	12.706
2016	93 427	648.6	361 522.2	11.445	6.475	17	12.798
2017	99 966	655.4	384 036.5	11.513	6.485	18	12.858



Значение статистики Дарбина – Уотсона ( $DW = 1.79$ ) подтверждает высокое качество модели и возможность применения ее для прогнозирования в связи с отсутствием автокорреляции остаточной компоненты.

В экономическом аспекте эластичность ВРП по трудовым затратам составляет 3.76 %, а по затратам капитала – 0.41 %, что отражает интенсивное использование факторов-ресурсов ( $\alpha_1 + \alpha_2 > 1$ , возрастающая отдача от масштаба): их совокупная производительность за анализируемый период возросла при снижении средних удельных затрат. При этом темп прироста за счет научно-технического прогресса невысок и равен 0.09 % в год.

Полученные на основе модели прогнозные значения ВРП более адекватные по сравнению с результатами экспоненциального сглаживания, а главное, согласуются с официальным прогнозом социально-экономического развития Тверской области [2], в соответствии с которым объем ВРП будет расти: более 450 млрд руб. – в 2019 году, 478 млрд руб. – в 2020 и 512 млрд руб. в 2021 году. Такая ситуация обусловлена ожидаемым ростом объемов промышленного производства и продукции сельского хозяйства. Также Тверьстатом распространен доклад, в котором приведены обобщающие данные о результатах 2018 года, свидетельствующие об экономическом росте (ВРП за 2018 год будет определен позже) [1, 3].

На основании результатов эконометрического моделирования ВРП целесообразно совершенствовать региональное управление в контексте регулирования использования ресурсов и в направлении повышения его эффективности. Проводимое прогнозирование уровня ВРП позволит оптимизировать объемы и соответствующие финансовые потоки.

При управлении ВРП как важнейшим показателем конкурентоспособности региональной экономики целесообразно опираться на эконометрический инструментарий моделирования и прогнозирования, что позволит выявить основные факторы влияния на темпы роста ВРП и предсказать значения темпа в прогнозном периоде при изменении факторов влияния. Такая информационно-аналитическая поддержка необходима для формирования стратегии развития региона.

### **Библиографический список**

1. Официальный сайт Территориального органа Федеральной службы государственной статистики по Тверской области (Тверьстат). URL: <http://tverstat.gks.ru/> (дата обращения: 25.02.2019).

2. Прогноз социально-экономического развития Тверской области // Тверская губерния (tgnews.ru). URL: <https://tgnews.ru/articles/video/prognoz-sotsialnoekonomicheskogo-razvitiya-tverskoy-oblasti/> (дата обращения: 25.02.2019).

3. Шимин, Е. Аналитика. Макроэкономические опоры устояли / Е. Шимин // Тверские ведомости (vedtver.ru). URL: <https://vedtver.ru/news/economy/analitika-makroekonomicheskie-opory-ustoyali/> (дата обращения: 25.02.2019).

*Об авторах:*

КОНОВАЛОВА Александра Сергеевна – кандидат технических наук доцент кафедры бухгалтерского учета и финансов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kas-tstu@yandex.ru

МУТОВКИНА Наталья Юрьевна – кандидат технических наук доцент кафедры бухгалтерский учет и финансы ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: letter-boxnm@yandex.ru

## **ECONOMETRIC MODELING TOOLSET GROSS REGIONAL PRODUCT TVER REGION**

**A.S. Konovalova, N.Yu. Mutovkina**

**Abstract.** *The article studies tools of econometric modeling the most important indicator of regional economy. In accordance with the provisions of economic theory, the main factors influencing the gross regional product (GRP) are labor costs, capital expenditures in the form of investment in the economy and scientific and technological progress. In the econometric context, it is necessary to adapt the Cobb-Douglas production function model to the regional socio-economic specifics. The prognostic model presented in the article is based on the dependence of the level of GRP on the following factors of regional development: the average annual number of employees in the economy, investment in fixed capital and the time factor. Approbation of the prognostic model is carried out on the basis of statistical data of the Tver region. Forecasting GRP will optimize financial flows to improve the level of regional socio-economic development.*

**Keywords:** *gross regional product, socio-economic development, econometric modeling, forecasting.*

*About the authors:*

KONOVALOVA Alexandra Sergeevna – ph.d. (engineering), associate professor of the department of accounting and finance of Tver state technical university, Tver. E-mail: kas-tstu@yandex.ru

MUTOVKINA Natalia Yuryevna – ph.d., associate professor of department of accounting and finance of Tver state technical university, Tver. E-mail: letter-boxnm@yandex.ru

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ГОТОВНОСТИ ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ К ВНЕДРЕНИЮ ЦИФРОВОЙ ЭКОНОМИКИ

Н.Ю. Мутовкина, А.С. Коновалова

© Н.Ю. Мутовкина, А.С. Коновалова, 2019

***Аннотация.** Рассматриваются условия и предпосылки для развития цифровой экономики в Тверской области в контексте государственных программ «Цифровая экономика Российской Федерации» и «Экономическое развитие и инновационная экономика Тверской области». Определены структура и состав цифровой экономики. Оценивание готовности Тверской области к цифровизации экономики проводилось по четырем направлениям: нормативно-правовое регулирование, наличие и уровень подготовки кадров, информационная инфраструктура и информационная безопасность. В каждом из этих направлений оценивания были выделены критерии, частные оценки которых затем сводились в одну оценку. Установлено, что внедрение и развитие цифровой экономики в регионе возможно лишь при нормализации существующей инфраструктуры и удовлетворенности населения условиями проживания на соответствующей территории. Особо проблемными областями здесь выступают состояние жилищно-коммунальной сферы и улично-дорожной сети. Однако у Тверского региона есть хорошие перспективы в цифровизации экономики.*

***Ключевые слова:** цифровая экономика, цифровизация, информационно-коммуникационные технологии, информационная инфраструктура.*

Годом появления термина «цифровая экономика» принято считать 1995 г., когда американский специалист в области информатики и информационных технологий Н. Негропonte (англ. N. Negroponte) сформулировал концепцию цифровизации экономики. В своем докладе он выявил основные недостатки классической модели товарооборота, например вес, сырье, транспортировку. Отдельным преимуществом цифровой экономики является отсутствие веса у многих товаров (музыки, кино, книг и т.д.), почти нет также необходимости в сырье, осуществляется мгновенная доставка.

Появление в 90-х годах XX столетия возможностей к переводу информации с бумажных носителей на электронные, повсеместное внедрение локальных вычислительных сетей и распространение глобальной сети Интернет обусловили становление таких экономических отношений, как поиск информации в сети Интернет, электронная коммерция, интернет-банкинг и др. Так сформировалось классическое определение цифровой экономики: это экономика, основанная на компьютерных технологиях, применяемых для электронной коммерции. По мере развития информационно-коммуникационных

технологий (ИКТ) понятие «цифровая экономика» стало применяться в более широком смысле: производство товаров и оказание услуг с применением цифровых технологий [2]. Определение цифровой экономики также можно найти в [8]. В государственной программе Цифровая экономика Российской Федерации [3] дано следующее определение цифровой экономики: «... Это хозяйственная деятельность, ключевым фактором производства в которой являются данные в цифровой форме, способствующая формированию информационного пространства с учетом потребностей граждан и общества в получении качественных и достоверных сведений, развитию информационной инфраструктуры Российской Федерации, созданию и применению российских ИКТ, а также формированию новой технологической основы для социально-экономической сферы» [3].

Внедрение и развитие цифровой экономики должны способствовать повышению конкурентоспособности страны. В связи с этим в России и ее регионах предпринимаются мероприятия по активизации элементов цифровой экономики. В структуре цифровой экономики можно выделить три взаимосвязанных и взаимодополняющих уровня: рынки и отрасли экономики, цифровые платформы и ИКТ; окружающая среда. Главным объектом цифровой экономики выступают сферы деятельности людей. Цифровизация сфер деятельности осуществляется с помощью цифровых, программно-аппаратных платформ, комплексов и ИКТ, которые выступают своеобразной обеспечивающей подсистемой цифровой экономики. В этой подсистеме формируются компетенции для развития рынков и отраслей экономики. Обеспечивающая подсистема, в свою очередь, создается и подкрепляется за счет согласованного взаимодействия и влияния четырех элементов, объединение которых именуется средой существования цифровой экономики: нормативно-правового регулирования, кадров, информационной инфраструктуры и информационной безопасности.

Среда создает условия для развития платформ и технологий, а также эффективного взаимодействия субъектов рынков и отраслей экономики.

В Тверской области основой нормативно-правового регулирования развития цифровой экономики наряду с [3] выступает государственная программа Тверской области «Экономическое развитие и инновационная экономика Тверской области» [1]. Главным администратором программы является Министерство экономического развития Тверской области. Программа состоит из шести подпрограмм, каждая из которых посвящена отдельной области развития цифровой экономики в Тверском регионе. Объемы финансирования программы по годам ее реализации представлены на рис. 1.

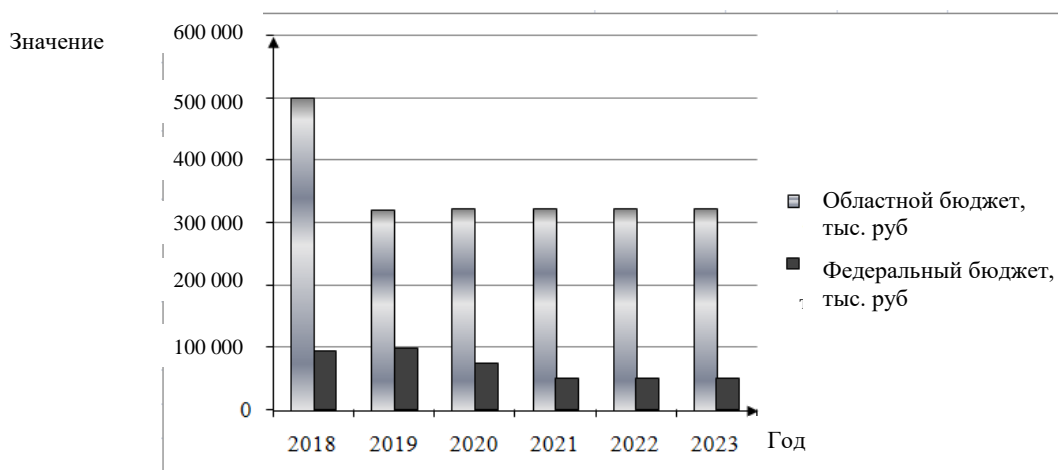


Рис. 1. Финансирование программы «Экономическое развитие и инновационная экономика Тверской области» на 2018–2023 годы

Как видно из рис. 1, бóльшая часть финансирования запланирована из областного бюджета, что указывает на самостоятельность органов исполнительной власти Тверской области в вопросах развития цифровой экономики. В Паспорте программы также приведены обоснованные плановые объемы финансирования подпрограмм по годам реализации.

Для развития цифровой экономики необходимо достаточное количество высококвалифицированных кадров, обладающих профессиональными компетенциями как в области экономики и финансов, так и в области ИКТ. Тверской регион имеет все необходимые условия для подготовки таких кадров. Например, кафедра «Бухгалтерский учет и финансы» ТвГТУ организовала в 2019 году набор на обучение по профилю бакалавриата «Цифровая экономика» в рамках направления 38.03.01 Экономика. Формирование кадров для цифровой экономики также предполагает создание подведомственных вузам научно-производственных кластеров, инновационных предприятий, лабораторий по анализу и подготовке необходимой документации для производства наукоемкой продукции, которая должна не только конкурировать с зарубежными товарами, но и быть пионерской, не имеющей аналогов в мире. Например, в ООО «ИПК Парето-Принт» внедрен клиентский пресс-портал Kodak InSite, позволяющий заказчикам компании размещать, видеть в режиме online, согласовывать свои работы с менеджерами компании. Процесс запуска работы в производство стал еще быстрее, минимизированы затраты ресурсов и влияние человеческого фактора. Акционерное общество (АО) «ДКС» имеет полностью роботизированный склад [5]. Как и многие другие компании Тверского региона, АО «ДКС» разработало мобильное приложение DKS Mobile для iOS и Android, с помощью которого клиенты могут получить оперативный доступ к информации по всей продукции компании, а следовательно, экономят время при решении профессиональных задач.

По существующим данным были рассчитаны показатели, характеризующие активность хозяйствующих субъектов Тверской области в отношении применения ИКТ (таблица).

## Характеристики использования ИКТ в Тверской области

Показатель	Год				
	2013	2014	2015	2016	2017
Доля организаций, применявших ИКТ, в общем числе обследованных организаций, %	93.06	93.82	87.28	89.17	89.56
Доля организаций, использовавших, %:					
сеть Интернет	100.0	99.8	99.4	99.7	99.7
веб-сайты	42.8	41.6	42.4	47.3	51.1
Цепные темпы роста доли работников организаций, применявших ИКТ, %	–	98.2	93.3	101.7	99.6
Базисные темпы роста доли работников организаций, применявших ИКТ, %	–	98.2	91.7	93.2	92.9
Цепные темпы роста доли специалистов по ИКТ, %	–	90.9	88.3	97.8	109.7
Базисные темпы роста доли специалистов по ИКТ, %	–	90.9	80.3	78.5	86.1

При расчетах за базисный период принимался 2013 год.

Как видно из таблицы, хозяйствующие субъекты стали активнее создавать и эксплуатировать собственные веб-сайты; увеличивается число специалистов в области ИКТ.

Активность использования видов ИКТ организациями Тверской области показана на рис. 2.

Разработка, внедрение и применение подсистемы невозможны без хорошо развитых информационных инфраструктур и средств безопасности. И в этом отношении в Тверском регионе также есть как определенные трудности, так и важные прорывы. Так, в 2018 году практически все медицинские организации Тверской области были подключены к высокоскоростному интернету; доступ к нему получили 176 населенных пунктов. Введена первая очередь data-центра, который включает 4 800 серверов. Растет количество станций компаний мобильной связи, позволяющих расширять зону покрытия мобильным интернетом.

Создана сеть многофункциональных центров для населения и бизнеса, действующих по принципу одного окна. Пока что в тестовом режиме работает «Электронная региональная регистратура» – один из этапов внедрения Единой региональной медицинской информационной системы, которая в полном объеме должна заработать к 2024 году. В 2018 году Тверская область стала

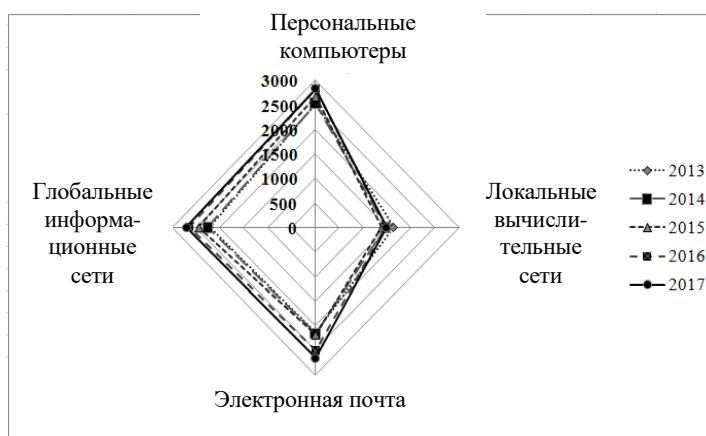


Рис. 2. Численность организаций, применяющих ИКТ в своей деятельности

первым в России регионом, который перешел на цифровое эфирное телевидение с двадцатью каналами. Предварительно была создана сеть из 39 эфирных цифровых телестанций [5].

В Тверском регионе имеются все элементы инфраструктуры цифровой экономики: базовые научные институты, университеты и профильные кафедры для подготовки кадров; компании, уверенно применяющие ИКТ в своей деятельности. Однако основными сдерживающими развитие цифровой экономики факторами были и остаются: высокие тарифы, слабая инвестиционная политика, отсутствие системного подхода к формированию цифровой экономики. Например, высокие цены на электроэнергию в Тверской области не позволяют создавать и эксплуатировать центры по обработке больших данных, майнинг-центры. Нет ясности в операциях с криптовалютой, ее статусом, а ведь именно криптовалюта – один из главных признаков цифровой экономики.

Важным условием развития цифровой экономики и ее стабильной работы является приведение в порядок основополагающих элементов народного хозяйства, объектов общественного пользования: дорог, зданий и сооружений, трубопроводов, линий электропередач, транспорта. Потому как, например, несмотря на завершение проекта по развитию системы вызова экстренных оперативных служб по единому номеру 112, ни одна служба не сможет добраться до адресата вовремя из-за весьма неудовлетворительного состояния большинства дорог Тверской области. В [4] финансирование ИКТ определяется как среднее, оснащенность ИКТ-инфраструктурой средняя, уровень развития электронного правительства – выше среднего.

По результатам проведенного исследования приходится констатировать, что Тверская область занимает срединные позиции в Российской Федерации по развитию информационного общества.

### **Библиографический список**

1. Государственная программа Тверской области «Экономическое развитие и инновационная экономика Тверской области» на 2018–2023 годы (с изменениями на 25.12.2018), утв. Постановлением Правительства Тверской области от 29.12.2017 № 467-пп // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://docs.cntd.ru/document/446630820> (дата обращения: 28.02.2019).

2. Лепеш, Г.В. Экономика цифровая и реальная / Г.В. Лепеш // Техно-технологические проблемы сервиса. 2017. № 4 (42). С. 3–5.

3. Программа «Цифровая экономика Российской Федерации», утв. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 28.07.2017 № 1632-р. URL: <http://static.government.ru/media/files/9gFM4FHj4PsB79I5v7yLVuPgu4bvR7M0.pdf> (дата обращения: 25.02.2019).

4. Развитие информационного общества в Тверской области: статья от 05.04.2018 // ФГБУ «ЦЭКИ». URL: <https://www.цэки.рф/analytics/31> (дата обращения: 27.02.2019).

5. Развитие цифровой экономики в Тверской области. Инфографика: статья от 30.01.2019 // Тверские ведомости. URL: <https://vedtver.ru/news/society/razvitie-tsifrovoy-ekonomiki-v-tverskoj-oblasti/> (дата обращения: 01.03.2019).

*Об авторах:*

МУТОВКИНА Наталья Юрьевна – кандидат технических наук доцент кафедры бухгалтерского учета и финансов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: letter-boxnm@yandex.ru

КОНОВАЛОВА Александра Сергеевна – кандидат технических наук доцент кафедры бухгалтерского учета и финансов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kas-tstu@yandex.ru

## STATISTICAL EVALUATION OF READINESS OF THE TVER REGION TO IMPLEMENT DIGITAL ECONOMY

**N.Yu. Mutovkina, A.S. Konovalova**

***Abstract.** The article discusses the conditions and prerequisites for the development of the digital economy in the Tver region in the context of the state programs «Digital Economy of the Russian Federation» and «Economic Development and Innovative Economy of the Tver Region». The structure and composition of the digital economy has been determined. Evaluation of the readiness of the Tver region to the digitalization of the economy was carried out in four areas: legal regulation, the availability and level of training, information infrastructure and information security. In each of these areas of assessment, criteria were singled out, which private evaluations were then reduced to one assessment. On the basis of the tree of criteria and assessments, it was concluded that the average level of readiness of the Tver region to the introduction of the digital economy. It has been established that the introduction and development of the digital economy in the region is possible only with the normalization of the existing infrastructure and public satisfaction with the living conditions in the relevant territory. Particularly problematic areas here are the state of the housing and utilities sector and the road network. However, the Tver region has good prospects in digitalization of the economy.*

***Keywords:** digital economy, digitalization, information and communication technologies, information infrastructure, information security.*

*About the authors:*

MUTOVKINA Natalia Yuryevna – ph.d. associate professor of the department of accounting and finance of Tver state technical university, Tver. E-mail: letter-boxnm@yandex.ru

KONOVALOVA Alexandra Sergeevna – ph.d. (engineering) associate professor of the department of accounting and finance of Tver state technical university, Tver. E-mail: kas-tstu@yandex.ru



## ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОНОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА

Н.Ю. Мутовкина, А.И. Новожилова

© Н.Ю. Мутовкина, А.И. Новожилова, 2019

***Аннотация.** Статья посвящена изложению информационно-методического обеспечения эконометрического исследования экономического состояния региона. Предложена методика проведения эконометрического исследования, состоящая из следующих этапов: постановки эконометрической задачи исследования, спецификация, параметризации и верификации, сравнительного анализа эконометрических моделей, прогнозирования. Авторами статьи представлен краткий обзор успешно применяемых на практике адаптивных эконометрических моделей прогнозирования, определен алгоритм их построения. Все рассмотренные модели нашли свое применение в прогнозировании основных макроэкономических показателей регионального развития. Совокупность этих показателей представляет собой систему, основными элементами которой выступают доходы и расходы регионального бюджета, валовой региональный продукт.*

***Ключевые слова:** прогнозирование, адаптивные модели, эконометрическое исследование, развитие региона, региональный бюджет, валовой региональный продукт.*

Неотъемлемой частью любой сферы общественной жизни являются анализ ее настоящего и прогнозирование ее будущего состояния (особенно социально-экономического), тех социальных и экономических условий, в которых это общество проживает. Для выработки и обоснования оптимальных направлений экономической политики, в том числе региональной, предсказания с приемлемой степенью достоверности последствий принимаемых решений необходим тщательный предварительный анализ состояния экономики.

Большинство методов прогнозирования содержат в своей основе анализ фактических данных за конкретный период времени, т.е. временной ряд (ВР) значений ключевых показателей экономического развития региона. К таким показателям можно отнести валовой региональный продукт (ВРП), доходы и расходы регионального бюджета. Независимо от географического местоположения, структуры экономики региона, его экономических приоритетов принципы бюджетирования остаются неизменными [1]. Далее строятся модели, вид которых определяется с помощью различных эконометрических методов. Следует также отметить, что для успешности и достоверности работы прогнозной модели недопустим ВР с пропущенными значениями исследуемых

показателей; ВР также должен быть определенной длины. Для рассматриваемых показателей регионального бюджета оптимальная длина ВР составляет 10–12 лет. Именно такая длина, равная 40–48 поквартальным значениям, позволяет настроить адаптивные модели для осуществления качественного прогноза; обеспечивает репрезентативность исходной выборки и повышает вероятность получения наиболее объективных, соответствующих действительности результатов.

Среди всего множества адаптивных моделей прогнозирования авторами статьи были выделены модели, представленные на рис. 1.

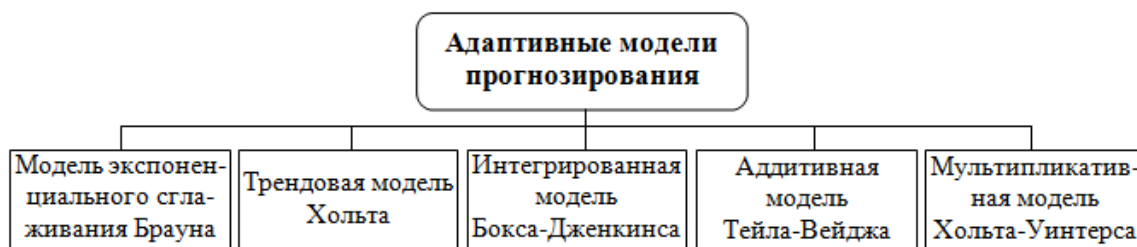


Рис. 1. Основные виды адаптивных моделей прогнозирования

С помощью модели экспоненциального сглаживания Брауна можно спрогнозировать уровень изменения того или иного индикатора экономического развития региона на 1–2 квартала. Эта модель применяется только тогда, когда установлено, что найденные закономерности будут действовать на определенном отрезке времени в будущем.

Достоинством данной модели, кроме простоты применения, является то, что она может отображать развитие процессов, представленных не только в виде линейной тенденции, но и в виде случайного процесса, не имеющего тенденции, а также в виде параболической тенденции [3]. Самой важной и ценной информацией в любых ВР являются данные последнего периода. Для учета ценности данных ВР и применяются адаптивные методы. Ценность уровней ВР в методе экспоненциального сглаживания учитывается с помощью системы весовых коэффициентов.

Двухпараметрическая трендовая модель Хольта является развитием модели Брауна для полинома первой степени. Эта модель дает достаточно точный прогноз при наличии тренда и отсутствии периодических сезонных колебаний. Данная модель используется для прогнозирования ВР, когда есть тенденция к росту или снижению значений ряда; нет данных за полный цикл (например, за неполный год для прогноза по месяцам), и поэтому выявить сезонность не представляется возможным [2, 4].

Модель Бокса – Дженкинса представляет собой модель скользящего среднего и является расширением моделей ARMA для нестационарных ВР, которые можно сделать стационарными путем расчета разностей некоторого порядка от исходного ВР.

Аддитивная модель Тейла – Вейджа представляет собой усложненную модель Хольта, в которой учитываются сезонность и аддитивный тренд. В

качестве параметров в этой модели выступают аддитивный коэффициент роста, аддитивный коэффициент сезонности и белый шум. В отличие от модели Хольта – Уинтерса модель Тейла – Вейджа аддитивно включает линейный тренд, что в некоторых случаях оправдано при исследовании и прогнозировании показателей регионального экономического развития [2].

Мультипликативная модель Хольта – Уинтерса является модификацией модели экспоненциального сглаживания для сезонных рядов. В качестве модели ряда используется его представление в виде комбинации линейного тренда с сезонной составляющей, наложенной мультипликативно [4]. Модель Хольта – Уинтерса отличается от простой модели Хольта в первую очередь тем, что учитывает сезонные колебания, однако она, так же, как и модель Хольта, содержит только линейный тренд, поэтому достоверным можно считать прогноз, составленный лишь на один шаг [4].

Для прогнозирования ВР с помощью адаптивных моделей необходимо выполнить определенную последовательность действий (рис. 2). На рис. 2 приняты следующие условные обозначения:  $y_t$  – фактические уровни ВР;  $\hat{y}_t$  – прогнозные уровни ВР;  $\varepsilon_t$  – ошибки прогноза.

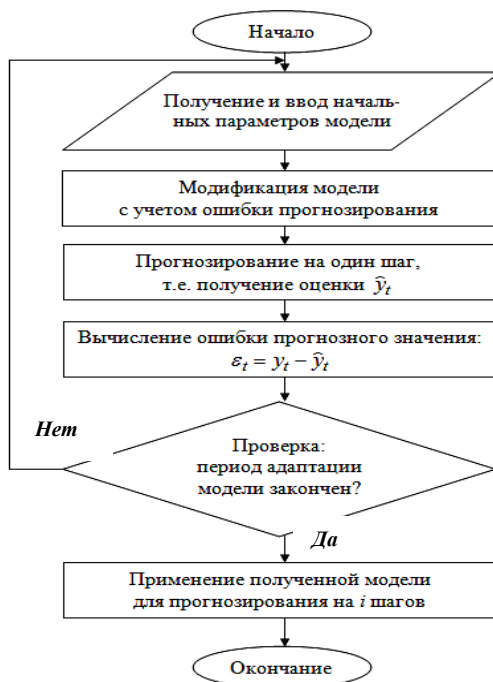


Рис. 2. Алгоритм построения адаптивных моделей прогнозирования

Перед тем, как приступить к построению адаптивной модели, необходимо осуществить постановку эконометрической задачи исследования и спецификацию. Спецификация включает в себя экспресс-анализ данных и формализацию специфицированных моделей. Затем выполняются параметризация и верификация. Параметризация данных предполагает оценку параметров регрессии по исходным данным и их социально-экономическую интерпретацию. Верификация адаптивной модели основана на оценке средней относительной ошибки. По результатам параметризации и верификации делается заключение о

дальнейшем проведении эконометрического исследования фактических данных. Далее проводится графический сравнительный анализ для того, чтобы выбрать наилучшую модель для прогноза. Модель, признанная лучшей, используется для прогнозирования изменения индикаторов экономического развития региона.

Применение адаптивных методов прогнозирования описывается во многих публикациях, например, в работах А.В. Валентинова [2], В.М. Игнатьева, О.О. Комаревцевой, И.Ю. Кузнецовой, Д.Ю. Трофимова и др. Обоснование выбора адаптивных моделей заключается в том, что они достаточно просты в применении на практике, а также обладают возможностью быстрого обновления прогноза при появлении дополнительных данных. К тому же ВР доходов и расходов региональных бюджетов в большинстве случаев являются сезонными и трендовыми моделями; ограничиваются адаптивными моделями сезонных явлений Тейла – Вейджа и Хольта – Уинтерса.

Общим недостатком всех адаптивных моделей является невозможность использования другой информации об исследуемом явлении, кроме значений самого ВР.

Использование электронных таблиц MS Excel для построения адаптивных моделей достаточно трудоемко, и их применение оправдано только для учебных целей – пояснения алгоритмов реализации этих методов. Поэтому в реальных исследованиях применяются специальные компьютерные программы (такие как Statistica, SPSS, Eviews, Stata, Gretl).

### **Библиографический список**

1. Бюджетный кодекс Российской Федерации от 31.07.1998 № 145-ФЗ (ред. от 27.12.2018). URL: [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_19702/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19702/) (дата обращения: 23.02.2019).

2. Валентинов, А.В. Эконометрика: учебник / А.В. Валентинов. М.: Дашков и К°, 2009. 445 с.

3. Дегтярева, Т.Д. Прогнозирование аграрного производства региона с применением адаптивных моделей / Т.Д. Дегтярева, Е.А. Чулкова // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2012. № 1 (1). С. 207–211.

4. Дубовских, К.И. Прогнозирование объемов производства сельского хозяйства РФ на основе модели Хольта – Уинтерса / К.И. Дубовских, А.А. Смирнова, Н.А. Реент // Приложение математики в экономических и технических исследованиях. 2014. № 4. С. 86–89.

#### *Об авторах:*

МУТОВКИНА Наталья Юрьевна – кандидат технических наук доцент кафедры бухгалтерского учета и финансов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: letter-boxnm@yandex.ru

НОВОЖИЛОВА Алина Игоревна – студентка кафедры бухгалтерского учета и финансов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: novozhilova\_lina.98@mail.ru

# INFORMATION AND METHODOLOGICAL SUPPORT OF ECONOMETRIC RESEARCH INDICATORS OF ECONOMIC DEVELOPMENT OF THE REGION

**N.Yu. Mutovkina, A.I. Novozhilova**

***Abstract.** The article is devoted to the presentation of information and methodological support of econometric studies of the economic state of the region. A technique for conducting an econometric study is proposed, consisting of the following stages: setting an econometric study problem, specification, parameterization and verification, comparative analysis of econometric models, forecasting. The authors of the article presented a brief overview of adaptive econometric forecasting models that are being successfully applied in practice, and an algorithm for constructing them has been defined. The combination of these indicators is a system, the main elements of which are the revenues and expenditures of the regional budget, the gross regional product. The topic of the research is quite relevant, since improving the accuracy of forecasts is one of the problems of forecasting the state and development of the regional economy, aggravated by global crisis trends and requiring a speedy solution.*

***Keywords:** forecasting, adaptive models, econometric research, regional development, regional budget, gross regional product.*

*About the authors:*

MUTOVKINA Natalia Yuryevna – ph.d. associate professor of department of accounting and finance of Tver state technical university, Tver. E-mail: letter-boxnm@yandex.ru

NOVOZHILOVA Alina Igorevna – student of the department of accounting and finance of Tver state technical university, Tver. E-mail: novozhilova\_lina.98@mail.ru

УДК 638.1

## ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ АКТИВАМИ ПРЕДПРИЯТИЯ

**П.И. Разиньков, О.П. Разинькова**

© П.И. Разиньков, О.П. Разинькова, 2019

***Аннотация.** Рассматриваются проблемы повышения эффективности управления активами предприятия, а также основные показатели эффективности управления активами предприятия.*

***Ключевые слова:** активы, оборотные активы, рентабельность активов, ликвидность активов.*

С развитием рыночных отношений проблемы осуществления и совершенствования управления активами предприятия приобретают особую значимость и вызывают необходимость определения результатов управленческой деятельности. Управление призвано обеспечить эффективность применения не только активов, но и всей основной деятельности предприятия. Это вызывает необходимость исследования экономической категории «эффективность управления», которую, как считает А.П. Агарков, «можно определить, используя комплексную оценку результатов использования фондов (основных и оборотных), т.е. активов предприятия, финансовых и трудовых ресурсов за определенный период времени» [1].

По определению Н.Л. Зайцева, эффективность управления отражает, «в какой степени орган управления предприятием способен реализовать цели и достигнуть запланированных результатов, т.е. содержание эффективности управления как управленческой категории представляет собой результаты действия, соотнесенные с целью и затратами» [6]. Е.М. Кудрявцев понимает эффективность управления «как возможность оптимального распределения и использования имеющихся ресурсов в целях достижения предприятием целей, определяемых потребностями» [7].

В.Б. Воронин определяет эффективность управления «как результат деятельности предприятия, который характеризует уровень достижения целей и отражает степень соответствия организационной системы требованиям внешней и внутренней среды» [4]. По определению И.М. Бабук, «эффективность управления определяется стоимостными показателями, характеризующими конечные результаты производства на предприятии, такими как повышение производительности труда материалоотдачи, фондоотдачи, рентабельности и прибыли, снижение уровня затрат и т.д.» [2].

По мнению М.И. Бухалкова, «эффективность управления – это относительная характеристика результативности деятельности управляющей системы, которую можно отразить в количественных и качественных показателях объекта и субъекта управления» [3]. Несколько иначе рассматривает эффективность управления А.В. Гукова. Она считает, что это «интегральная и структурная характеристика деятельности организации, комплексно отражающая успешность этой деятельности в соответствии с целями и задачами организации» [5]. Так, М.И. Бухалков в своем определении уточняет, что эффективность управления предприятием можно рассматривать не только как результативность управляемой системы, но и как результативность управляющей системы. Данное определение простое и понятное, однако не достаточно подробно раскрывает содержание понятия «эффективность управления». А.В. Гукова дает более точное и подробное определение. Н.Л. Зайцев добавляет, что эффективность управления показывает, насколько успешно предприятие реализует цели и достигает запланированных результатов, а также отражает, насколько этот результат соответствует затратам.

Е.М. Кудрявцев, в отличие от других исследователей, трактует эффективность управления более узко. Он рассматривает понятие эффективности управления с точки зрения оптимальной эффективности, т.е. насколько эффективно и рационально предприятие использует свои ресурсы. А.П. Агарков и М.И. Корякин определяют понятие эффективности управления очень лаконично и кратко (как оценку результатов использования основных активов предприятия). В этом лежит основной недостаток предлагаемых вышеперечисленных определений, так как необходимо рассматривать сущность эффективности управления оцениваемой стоимости показателями.

По нашему мнению, эффективность управления – это экономическая категория, характеризующая уровень регулирования развития объекта управленческих воздействий по достижению запланированной деятельности предприятия.

Оценка эффективности использования активов заключается в определении их влияния на финансовые результаты предприятия по трем группам (рентабельности, ликвидности и оборачиваемости) на основе расчета соответствующих коэффициентов.

Характерно, что коэффициенты первой группы – рентабельности – позволяют оценить эффективность формирования оборотных активов, поскольку отражают соотношение между затратами предприятия на формирование активов и отдачей от них в виде прибыли и других преференций. Наиболее важной задачей управления активами является повышение рентабельности их использования.

Для обобщающей характеристики эффективности и в определенной мере интенсивности использования основных средств на практике применяется показатель фондорентабельности, также рассчитываемый как отношение прибыли от основной деятельности к среднегодовой стоимости основных средств (или основных производственных фондов).

Оценку эффективности использования оборотных средств предприятия можно провести с использованием показателя рентабельности, рассчитываемого как отношение операционной прибыли предприятия к среднегодовой стоимости оборотных активов.

На практике наиболее часто применяется анализ ликвидности баланса, который заключается в сравнении средств по активам, сгруппированным по степени убывающей ликвидности, с обязательствами предприятия, которые группируются по степени срочности их погашения.

Выделяют четыре группы активов:

первая группа (А1) – включает в себя абсолютно ликвидные активы (это денежные средства и краткосрочные финансовые вложения);

вторая группа (А2) – включает быстро реализуемые активы (дебиторскую задолженность);

третья группа активов (А3) – включает активы, имеющие значительно бóльший срок для превращения их в денежные средства;

четвертая группа активов (А4), для реализации которых необходимо много времени, – включает внеоборотные активы.

Аналогично на четыре группы разбиваются обязательства предприятия: П1 – наиболее срочные обязательства (кредиторская задолженность); П2 – среднесрочные обязательства (краткосрочные заемные обязательства за вычетом П1); П3 – долгосрочные обязательства предприятия; П4 – собственный капитал предприятия. Баланс считается абсолютно ликвидным, если  $A1 \geq П1$ ,  $A2 \geq П2$ ,  $A3 \geq П3$ ,  $A4 \leq П4$ . В случае несовпадения неравенств анализируемое предприятие считается неликвидным.

Для полноты анализа ликвидности активов предприятия рассчитываются следующие показатели:

коэффициент абсолютной ликвидности, определяемый отношением денежных средств и краткосрочных финансовых вложений к краткосрочным заемным обязательствам предприятия (нормативная величина – 0.2–0.25);

коэффициент быстрой ликвидности, обуславливаемый отношением денежных средств, краткосрочных финансовых вложений и дебиторской задолженности к краткосрочным заемным обязательствам предприятия (нормативная величина – 0.7–1.0);

коэффициент текущей ликвидности, рассчитываемый как отношение стоимости оборотных активов к краткосрочным заемным обязательствам предприятия (нормативная величина – 2.0–2.5).

Оценить интенсивность использования активов можно, используя показатель периода их оборота в днях, рассчитываемый как отношение длительности выбранного периода к оборачиваемости активов за данный период. Можно также исчислить частные показатели оборачиваемости: это оборачиваемость оборотных активов, рассчитываемая отношением выручки от реализации к среднему размеру оборотных активов; оборачиваемость дебиторской задолженности, рассчитываемая отношением выручки от реализации к среднему размеру дебиторской задолженности. Период оборота рассчитывается отношением количества дней в периоде к коэффициенту оборачиваемости соответствующего актива.

Анализ комплекса показателей эффективности использования активов предприятия позволяет получить всестороннюю оценку рентабельности активов предприятия, провести сравнение групп активов и пассивов предприятия, рассчитать показатели абсолютной, быстрой и текущей ликвидности, провести оценку оборачиваемости групп активов. Эти расчеты представляют особый интерес для партнеров по бизнесу, поставщиков сырья и материалов, а также инвесторов.



### Библиографический список

1. Агарков, А.П. Экономика и управление на предприятии / А.П. Агарков [и др.]. М.: Дашков и К°, 2013. 400 с.
2. Бабук, И.М. Экономика промышленного предприятия / И.М. Бабук, Т.А. Сахнович. М.: ИНФРА-М, 2013. 439 с
3. Бухалков, М.И. Организация производства и управление предприятием: учебник / М.И. Бухалков. М.: ИНФРА-М, 2013. 506 с.
4. Воронин, В.Б. Стратегический менеджмент / В.Б. Воронин // Молодой ученый. 2014. № 4. Т. 1. С. 142–145.
5. Гукова, А.В. Управление предприятием: финансовые и инвестиционные решения: учебное пособие / А.В. Гукова, И.Д. Аникина, Р.С. Беков. М.: ФиС; ИНФРА-М, 2012. 184 с.
6. Зайцев, Н.Л. Экономика, организация и управление предприятием: учебное пособие / Н.Л. Зайцев. М.: ИНФРА-М, 2012. 455 с.
7. Кудрявцев, Е.М. Организация, планирование и управление предприятием / Е.М. Кудрявцев. М.: АСВ, 2012. 416 с.

#### *Об авторах:*

РАЗИНЬКОВ Павел Иванович – доктор экономических наук, профессор, заведующий кафедрой менеджмента ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: men\_756@mail.ru

РАЗИНЬКОВА Оксана Павловна – кандидат экономических наук доцент кафедры менеджмента ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: razinkovaoksana@mail.ru

### PROBLEMS OF EVALUATION OF MANAGEMENT EFFICIENCY COMPANY ASSETS

**P.I. Razinkov, O.P. Razinkova**

***Abstract.** The article deals with the problems of improving the efficiency of enterprise asset management. The main indicators of enterprise asset management efficiency are considered.*

***Keywords:** assets, current assets, profitability of assets, liquidity of assets.*

#### *About the authors:*

RAZINKOV Pavel Ivanovich – doctor of economic sciences, professor, head of department of management of Tver state technical university, Tver. E-mail: men756@mail.ru

RAZINKOVA Oksana Pavlovna – candidate of economic sciences associate professor of department of management of Tver state technical university, Tver. E-mail: razinkovaoksana@mail.ru

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОММЕРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРЕДПРИЯТИЯ

П.И. Разиньков, О.П. Разинькова

© П.И. Разиньков, О.П. Разинькова, 2019

*Аннотация.* Рассматриваются проблемы повышения эффективности коммерческой деятельности предприятия, а также основные показатели эффективности коммерческой деятельности предприятия.

*Ключевые слова:* коммерческая деятельность, предприятие, эффективность.

В настоящий период повсеместно происходит, наряду с разделением труда (особенно на малых предприятиях), концентрация коммерческих операций, охватывающих циклы изготовления и реализации продукции по всем технологическим переходам и операциям. На таком предприятии коммерческая деятельность предполагает не только изготовление, но и организацию товарно-денежного обмена, при котором товары поставщика (производителя) передаются в торговую сеть для последующей перепродажи. В данной ситуации на первый план выдвигается коммерческая деятельность организации, которая состоит в исполнении определенной совокупности торгово-организационных операций и организации управления этими операциями. При этом коммерческие операции предприятия предназначены для обслуживания процесса купли-продажи товаров. В этом случае осуществляемые операции носят экономический характер и оказывают непосредственное влияние на конечные результаты работы предприятия – прибыль и рентабельность [1]. При этом эффективность коммерческой деятельности предприятия характеризуется результативностью всех коммерческих операций, которая определяется как сумма доходов или прибыли, соотносимых с объемами вовлеченных затрат или ресурсов. На практике крайне затруднительно выявить эффективность коммерческих операций, поскольку это вызывает необходимость проведения оценки ряда показателей, которые должны более полно отражать результативность коммерческой деятельности (например, величины и оборачиваемости запасов, продолжительности оборота запасов), тогда как обобщенные показатели (прибыль, рентабельность и др.) показывают лишь суммарную эффективность. В такой ситуации эффективность работы будет значительно выше, если все отделы предприятия выработают единую стратегию и мероприятия по формированию и использованию потенциала предприятия в условиях нестабильного производства или кризиса, и впоследствии будут также осуществлять разработку и согласование новых целей и задач управления производством и трудовыми ресурсами в рамках установленных должностных

обязанностей, составлять реальные планы (графики) достижения поставленных целей, принимать участие в разработке планов и проводить их выполнение путем формирования новых соответствующих организационных структур управления, совершенствования процессов, выбора методов, с помощью которых измеряются и оцениваются результаты труда каждого отдельного работника, подразделения и предприятия [2].

Отлично зарекомендовало себя в такой ситуации «управление по результатам», когда формируется система управления, которая ориентирована на конечные результаты эффективности использования потенциала предприятия и повышение его конкурентоспособности на основе технологического развития.

При разработке стратегии и концепции управления эффективностью формирования и использования потенциала предприятия на основе повышения его конкурентоспособности и мотивационного развития трудовых ресурсов необходимо принимать в расчет то, что любая цель (цели) определяет(ют) направление развития предприятия, характерное лишь для определенного промежутка времени, в течение которого можно ее эффективно реализовать. Вызвано это тем, что цель и задачи определяют только желаемое состояние объекта исследования, которое может быть достигнуто предприятием через конкретный промежуток времени и является тем ключевым результатом, к которому предприятие стремится, и отражает его экономическую эффективность [3].

Экономическая эффективность – это извлечение предельно доступных благ от имеющихся в распоряжении предприятия ресурсов; для расчета эффективности коммерческих операций необходимо не только соотносить доход и издержки (затраты), т.е. рассчитать возможную максимизацию прибыли при минимизации затрат на реализацию всех коммерческих операций (от запуска изделия в производство до его реализации на рынке). В данной ситуации речь идет об организации управления основной целью – эффективностью торговой деятельности предприятия. Это выявление возможностей и направлений развития предприятия, которое определяется посредством полного анализа финансово-хозяйственной деятельности. Проводить такой анализ необходимо путем использования системы показателей и коэффициентов, наиболее полно отражающих состояние и перспективы дальнейшего развития предприятия и позволяющих в полной мере оценить экономическую эффективность системы организации коммерческой деятельности предприятия, на основе использования комплексного подхода, разработанного с учетом позиций всех заинтересованных в нем лиц (владельцев организаций, исполнительных руководителей, поставщиков, кредиторов, органов государственного управления и контроля, надзорных служб и потребителей).

При разработке системы выделяют абсолютную и относительную экономическую эффективность.

Под абсолютной эффективностью понимается экономический эффект, полученный в результате эффективной деятельности на макро- и микроуровне, который определяют за соответствующий период времени при сопоставлении уровня эффективности работы предприятия. Абсолютная экономическая эффективность необходима для анализа и оценки текущей деятельности предприятия.

Относительная экономическая эффективность требуется для обоснования принятых управленческих решений (организационных, производственных, хозяйственных и др.) и выбора возможных оптимальных альтернатив [4].

Работу коммерческой службы можно оценить с использованием различных показателей, однако самым точным из них является показатель прибыли. При этом более высокие показатели результатов, достигнутые за счет одинаковых затрат, отражают более высокую экономическую эффективность управленческого решения. Особое значение отводится рынку продажи товаров, потому что он оказывает непосредственное влияние на эффективность коммерческой деятельности за счет успешной продажи продукции и возможности ее реализации в перспективе. Это вызывает необходимость изучения и прогнозирования покупательского спроса населения. Для этого следует правильно определить ассортимент, структуру спроса и требования к товарам.

Повышение эффективности коммерческой деятельности приводит к эффективной, организованной продаже товаров и прямым образом влияет на увеличение объемов сбыта продукции, способствует более полному удовлетворению спроса потребителей и обеспечению рентабельности работы предприятия, повышению его конкурентоспособности. К ключевым показателям оценки деятельности предприятия можно отнести объемы производства, затраты на производство и реализацию продукции, прибыль, рентабельность, материалоемкость продукции, фондоотдачу, оборачиваемость активов, ликвидность активов, коэффициент автономии, чистый денежный поток и др.

Эффективность коммерческой деятельности предприятия зависит от множества факторов, которые подразделяются на внешние (по отношению к организации) – экономические, организационные, технические, социальные – и внутренние. Для повышения эффективности коммерческой деятельности предприятия необходимо учесть эти факторы, разработав конкурентоспособную стратегию предприятия, в которой следует отразить все вышеперечисленные мероприятия по совершенствованию управления основными ключевыми показателями работы предприятия.

### Библиографический список

1. Разиньков, П.И. Ресурсы предприятия: оценка формирования и анализ использования / П.И. Разиньков, О.П. Разинькова. Тверь: ТвГТУ, 2016. 304 с.
2. Разиньков, П.И. Проблемы формирования производственно-технической базы предприятия в условиях кризиса / П.И. Разиньков // Вестник Тверского государственного технического университета. 2013. № 2. С. 31–35.
3. Разинькова, О.П. Пути совершенствования внутрифирменного планирования на предприятии на основе метода BALANSED SCORECARD / О.П. Разинькова, В.Н. Лялюк // Проблемы управления в социально-гуманитарных, экономических и технических системах: сборник научных трудов преподавателей, аспирантов, магистрантов, студентов факультета управления и социальных коммуникаций. Тверь: ТвГТУ, 2015. С. 118–124.
4. Разинькова, О.П. Потенциал предприятия: теоретические аспекты формирования и повышения конкурентоспособности / О.П. Разинькова. Тверь: ТвГТУ, 2011. 187 с.

#### *Об авторах:*

РАЗИНЬКОВ Павел Иванович – доктор экономических наук, профессор, заведующий кафедрой менеджмента ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: men\_756@mail.ru

РАЗИНЬКОВА Оксана Павловна – кандидат экономических наук доцент кафедры менеджмента ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: razinkovaoksana@mail.ru

### EFFICIENCY MARK COMMERCIAL ACTIVITY OF THE ENTERPRISE

**P.I. Razinkov, O.P. Razinkova**

***Abstract.** The article deals with the problems of increasing the efficiency of the enterprise's commercial activities. The main indicators of efficiency of commercial activity of the enterprise.*

***Keywords:** commercial activity, enterprise, efficiency.*

#### *About the authors:*

RAZINKOV Pavel Ivanovich – doctor of economic sciences, professor, head of the department of management of Tver state technical university, Tver. E-mail: men756@mail.ru

RAZINKOVA Oksana Pavlovna – candidate of economic sciences associate professor of the department of management of Tver state technical university, Tver. E-mail: razinkovaoksana@mail.ru

## МИГРАЦИОННЫЕ УСТАНОВКИ ЖИТЕЛЕЙ ТВЕРСКОГО РЕГИОНА В КОНТЕКСТЕ СОВРЕМЕННОЙ ДЕМОГРАФИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ

Е.В. Симонова, И.Н. Алешина, Г.В. Пономарева

© Е.В. Симонова, И.Н. Алешина, Г.В. Пономарева, 2019

***Аннотация.** Статья посвящена исследованию миграционных установок населения Тверской области. Дан анализ демографической ситуации в России и Тверском регионе в частности. Рассмотрены особенности миграционного движения населения в Тверской области. Исследованы миграционные установки граждан. Представлены данные социологического исследования, проведенного в Тверском регионе в 2018 году.*

***Ключевые слова:** миграционные установки, демографическая ситуация, естественная убыль населения, миграционный отток.*

Одним из важнейших демографических показателей, а также факторов, воздействующих на физическое воспроизводство населения, является миграция. В настоящее время термин «миграция» (лат. *migratio* – «переход, переезд, переселение») широко используется в официальных документах, нормативно-правовых актах, публикациях СМИ, материалах научных исследований и т.д. Однако общепризнанного его определения до сих пор не существует ни в России, ни за рубежом. Российский исследователь Л.Л. Рыбаковский определяет миграцию в широком смысле как территориальные перемещения, совершающиеся между разными населенными пунктами одной или нескольких административно-территориальных единиц, независимо от продолжительности, регулярности и целевой направленности, а в узком смысле – как законченный вид территориального перемещения, т.е. переселение [6].

В научной литературе отмечается, что миграционные процессы могут иметь как позитивные, так и негативные политические, экономические, социальные и культурные эффекты и для стран/регионов-реципиентов, и для стран/регионов-доноров [2; 3]. Устойчивый рост миграционного потока в страну/регион позволяет достичь сбалансированности национального (региональных) рынков труда, содействует хозяйственному освоению перспективных территорий, приводит к росту численности трудовых ресурсов, позволяет оптимизировать структуру населения и, что очень важно, служит механизмом компенсации естественной убыли местного населения [5].

Особое значение это имеет в условиях современной демографической ситуации в России. Для нее характерны низкий уровень рождаемости, рост смертности и сокращение продолжительности жизни, высокий уровень

естественной убыли населения, быстрое старение населения. Современные исследователи отмечают, что с начала 90-х годов XX века Россия (и, в частности, регионы Центрального федерального округа) находится в режиме устойчивой депопуляции [4]. Например, за 10 месяцев 2018 года в России родилось 1 352 000 чел., а умерло 1 533 000 (т.е. «естественная» убыль населения составила 181 000 чел.). В таких условиях миграция становится важнейшим фактором, сдерживающим резкое сокращение численности населения России, и механизмом, компенсирующим уменьшение трудовых ресурсов страны.

Что касается Тверской области, то здесь также идет процесс сокращения численности населения. По данным Тверьстата, за период с 1959 по 2018 годы население региона сократилось более чем на 500 тыс. чел. (что равнозначно условному исчезновению всего населения современных г. Твери, Конаковского и Калязинского районов Тверской области вместе взятых). При этом в 2017 году Тверская область среди регионов России занимала по уровню рождаемости 65–66-е место, по уровню смертности – 3-е (уступая лишь Псковской и Новгородской областям), среди регионов Центрального федерального округа по уровню рождаемости – 7-е место, по уровню смертности – 1-е место.

Сложность демографической ситуации в Тверской области связана еще и с особенностями миграционного движения, которое в настоящее время перестало выполнять компенсирующую роль по отношению к естественной убыли населения. Как отмечают исследователи, Тверская область (ранее губерния) уже более двух столетий является зоной оттока населения, «демографическим донором» двух столичных центров [1]. Это, во-первых, приводит к снижению численности населения региона. По данным Тверьстата, только за 2017 год общий миграционный отток составил 3 908 чел. За пределами региона основные миграционные потоки были направлены в Москву, Санкт-Петербург, Московскую и Ленинградскую области. Во-вторых, «межстоличное» положение региона влияет на ухудшение качественного состава населения: столицы притягивают наиболее активных, квалифицированных, преимущественно молодых жителей области [1]. Приток же мигрантов в последние годы обеспечивается в основном выходцами из Таджикистана, Узбекистана, Азербайджана, Киргизии и других стран СНГ, для значительной части которых характерен более низкий образовательный уровень [1].

Миграционные установки населения Тверской области изучались в ходе проведения социологического исследования, направленного на анализ демографической ситуации в регионе и выявления мер, необходимых для ее улучшения. Исследование проводилось Уполномоченным по правам человека в Тверской области и сотрудниками кафедры социологии и социальных технологий ТвГТУ в апреле 2018 года с использованием метода анкетирования. В качестве генеральной совокупности выступало все население Тверской области (по данным государственной статистики 1 296 799 чел. на 01.01.2017).

Объем выборочной совокупности составил 717 чел. (статистическая погрешность – 4 %). Репрезентативность выборки обеспечивалась методом ее формирования, которое осуществлялось по квотам (тип поселения, пол, возраст). Анкетированием были охвачены жители различных муниципальных образований Тверской области.

Анализ миграционных установок жителей Тверского региона показал, что планы примерно 1/5 опрошенных граждан связаны с изменением места проживания. Около 1/10 респондентов затруднились дать ответ на поставленный вопрос (что свидетельствует о неустойчивости их установок). При этом миграционные установки более выражены у горожан и жителей поселков городского типа, а также у мужского населения. Женщины больше ориентированы на переезд в районный центр или Тверь, а мужчины – в другие регионы, Москву, страны зарубежья. Особенно выраженными миграционные установки оказываются у молодежи (2/3 молодых людей до 18 лет и треть в возрасте 18–35 лет планируют сменить место своего проживания). Если представители старших возрастных групп ориентируются на переезд в районный центр, ближайший город, то молодежь нацелена на переезд в Тверь, Москву и Санкт-Петербург. Сельское население стремится в основном уехать в районный центр, жители поселков городского типа – в Тверь, а жители Твери – в Москву.

Если анализировать миграционные установки граждан исходя из рода деятельности респондентов, то получается следующая картина: среди учащихся и студентов больше всего затруднившихся ответить на вопрос о планах относительно места проживания. У представителей этой категории респондентов более выраженными являются миграционные установки (53.4 % учащихся и студентов планируют переехать на постоянное место проживания в другой населенный пункт). Ориентированы на продолжение проживания в своем городе (поселке городского типа, селе) лишь чуть более четверти этой категории жителей Тверской области. При этом 41.3 % учащихся и студентов планируют переехать в Москву, 34.8 % – в Тверь, а 6,5 % – в другой регион (это прежде всего Санкт-Петербург и Ленинградская область).

В качестве основных причин переезда на новое место жительства респонденты назвали «желание найти хорошую работу» (2/3 граждан), «улучшить свое материальное положение» (чуть более трети населения), «иметь возможность качественного отдыха и развлечений» (треть респондентов), «получить качественное медицинское обслуживание» (более четверти населения региона), «иметь доступ к различным образовательным услугам» (четверть респондентов), а также «жить в более престижном месте» (этот вариант отмечает около четверти респондентов, относящихся к категориям неженатых/незамужних, состоящих в незарегистрированном браке, бездетных и малолетних).

Молодежь ориентирована на изменение места своего проживания исходя из желания получить доступ к различным образовательным услугам, улучшить свое материальное положение, найти хорошую работу. Стремление найти



хорошую работу за пределами места своего проживания характерно также для лиц среднего возраста. Мотивацией миграции семей, имеющих двух детей, является желание получать качественное медицинское обслуживание и иметь доступ к различным образовательным услугам. Учащиеся и студенты ориентированы на изменение места своего проживания исходя из желания найти хорошую работу, улучшить свое материальное положение, иметь возможность качественного отдыха и развлечений, получать доступ к различным образовательным услугам, жить в более престижном месте.

Исследование показывает наличие достаточно большой доли лиц трудоспособного репродуктивного возраста, ориентированных на миграцию из населенных пунктов Тверской области в крупные города, в том числе находящиеся в других регионах.

Изменение миграционных намерений населения, особенно его молодых представителей, требует принятия ряда управленческих решений со стороны региональной и муниципальной власти:

1) формировать условия для открытия новых крупных предприятий, создания привлекательных рабочих мест с достойной оплатой труда;

2) принимать государственные и муниципальные программы по обеспечению граждан жильем;

3) совершенствовать систему социальной поддержки населения;

4) в рамках реализации миграционной политики разработать систему дополнительных льгот для многодетных семей, переселяющихся в Тверскую область из других регионов России.

### **Библиографический список**

1. Богданова, Л.П. Тверская область: информационная база и направления изучения миграционных процессов / Л.П. Богданова, А.С. Щукина // Вестник Тверского государственного университета. Серия «География и геоэкология». 2016. № 2. С. 33–45.

2. Коваль, А.А. Анализ позитивных и негативных последствий иммиграции в фокусе экономического развития принимающих стран / А.А. Коваль // Молодой ученый. 2016. № 24. С. 413–415.

3. Лукьянова, А.Н. Позитивные и негативные последствия международной миграции в условиях глобализации / А.Н. Лукьянова, В.В. Гаспарян // Региональная экономика: теория и практика. 2008. № 9 (66). С. 19–22.

4. Пасовец, Ю.М. Демографический потенциал современной России в региональном измерении / Ю.М. Пасовец // Социологические исследования. 2011. № 12. С. 60–68.

5. Рыбаковский, Л.Л. Динамика населения России и ее компоненты в 2001–2025 гг. / Л.Л. Рыбаковский // Социологические исследования. 2011. № 12. С. 43–50.

6. Трубин, В. Миграция населения в России: тенденции, проблемы, пути решения / В. Трубин, Н. Николаева, С. Мякишева, А. Хусаинова // Социальный бюллетень. 2018. № 11. 54 с.

*Об авторах:*

СИМОНОВА Елена Валерьевна – кандидат социологических наук доцент кафедры социологии и социальных технологий ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Simonova-E-V@yandex.ru

АЛЕШИНА Ирина Николаевна – кандидат исторических наук доцент кафедры социологии и социальных технологий ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: aleshina2@yandex.ru

ПОНОМАРЕВА Галина Валерьяновна – старший преподаватель кафедры социологии и социальных технологий ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: galina.ponoma@yandex.ru

## **MIGRATION ATTITUDES OF THE POPULATION OF THE TVER REGION IN THE CONTEXT OF MODERN DEMOGRAPHIC SITUATION**

**E.V. Simonova, I.N. Aleshina, G.V. Ponomareva**

***Abstract.** This article is devoted to the study of migration attitudes of the population of the Tver region. The analysis of demographic situation in Russia and Tver region in particular is given. The features of the migration movement of the population in the Tver region are considered. Migration attitudes of citizens are investigated. The data of sociological research conducted in the Tver region in 2018 are presented.*

***Keywords:** migration attitudes, demographic situation, natural population decline, migration outflow.*

*About the authors:*

SIMONOVA Elena Valeryevna – candidate of the sociological sciences associate professor of the department of sociology and social technologies of Tver State technical university, Tver. E-mail: Simonova-E-V@yandex.ru

ALESHINA Irina Nikolaevna – candidate of historical sciences associate professor of the department of sociology and social technologies of Tver state technical university, Tver. E-mail: aleshina2@yandex.ru

PONOMAREVA Galina Valeryanovna – senior lecturer of the department of sociology and social technologies of Tver state technical university, Tver. E-mail: galina.ponoma@yandex.ru

## СЕКЦИЯ 2. ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТРОИТЕЛЬСТВО И СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 624.144.55

### ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РОТОРНОГО СКАЛЫВАТЕЛЯ ЛЬДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ДОРОЖНОГО ПОЛОТНА

Д.Г. Масленников, Д.В. Власов

© Д.Г. Масленников, Д.В. Власов

***Аннотация.** Рассматривается проблема повышения эффективности процесса скалывания наледи с целью улучшения условий работы роторного скалывателя льда. Приводятся результаты исследования и возможный способ повышения эффективности роторного скалывателя. В качестве способа повышения эффективности предлагается использование оптимальных значений соотношения длины резца к радиусу ротора.*

***Ключевые слова:** роторный скалыватель, параметры скалывателя, эффективность скалывания, удлиненная циклоида.*

В настоящее время в коммунальном хозяйстве для очистки наледи с дорожного покрытия используют сменные рабочие органы. Среди них имеются роторные снегоскалыватели. Они представляют собой вал, закрепленный в подшипниковых опорах рамы, на котором расположен набор дискообразных сменных барабанов, содержащих несколько рядов резцов. Эффективность таких рабочих органов обоснована тем, что при работе наряду со сжимающими напряжениями в слое льда создаются растягивающие напряжения за счет траектории движения резца, которой является удлиненная циклоида (рис. 1).

Данная траектория описывается уравнениями:

$$x = r * \varphi - h * \sin \varphi, \quad (1)$$

$$y = r - h * \cos \varphi, \quad (2)$$

где  $r = OM$ ;  $h = AM$ ;  $0 \leq \varphi \leq \pi/2$ .

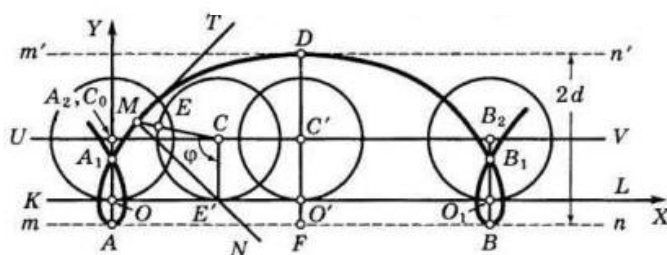


Рис. 1. Удлиненная циклоида

Используя уравнения (1) и (2), можно установить оптимальное соотношение длины резца и радиуса барабана, при котором будут обеспечиваться наилучшие условия процесса скалывания наледи с дорожного покрытия.

Свойства слоя льда при скалывании схожи со свойствами грунта. Согласно Ю.А. Ветрову [см. библиографический список], прочность грунта, а значит и льда, на сжатие и растяжение соотносится как 5:1. Поэтому устройства, которые создают растяжение в теле льда наряду со сжатием, являются наиболее эффективными по сравнению с рядом других устройств.

Варьируя соотношение длины резца к радиусу барабана можно установить их оптимальные величины, которые будут обеспечивать эффективный процесс скалывания.

Проведем графический анализ траектории движения резца. Для этого построим удлиненные циклоиды при различном соотношении длины резца к радиусу барабана, как показано на рис. 2.

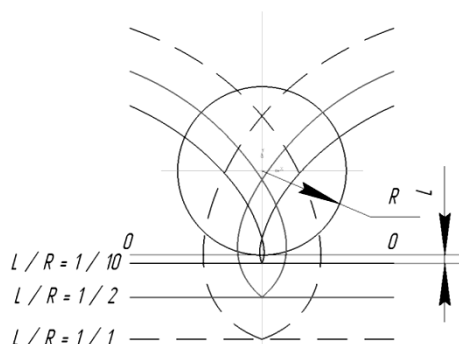


Рис. 2. Виды удлиненных циклоид при различном соотношении  $L/R$

Из рис. 2 установлено, что оптимальное значение соотношения длины резца к радиусу барабана лежит в пределах от  $1/10$  до  $1/2$ . По этому рисунку видно, что при  $L/R < 1/10$  растягивающие напряжения малы и их может не хватить для преодоления предела прочности слоя льда при растяжении. При  $L/R > 1/2$  могут потребоваться значительные затраты энергии.

### Библиографический список

Ветров, Ю.А. Машины для земляных работ / Ю.А. Ветров. Киев: Вища школа, 1976. 366 с.

*Об авторах:*

МАСЛЕННИКОВ Дмитрий Георгиевич – доцент кафедры строительных и дорожных машин и оборудования ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь.

ВЛАСОВ Денис Васильевич – студент 5-го курса кафедры строительных и дорожных машин и оборудования ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: vdv1996wildwolf@yandex.ru

# THE CHOICE OF THE OPTIMAL PARAMETERS OF THE ROTARY ICE CLEAVER FOR CLEANING THE ROADWAY

D.G. Maslennikov, D.V. Vlasov

**Abstract.** *The article deals with the problem of increasing the effectiveness of the process of ice splitting in order to improve the working conditions of the rotary ice cleaver. The results of the study and a possible way to improve the efficiency of the rotary cleaver are given. As a way to increase efficiency, it is proposed to use the optimal values of the ratio of the length of the tool to the radius of the rotor.*

**Keywords:** *rotary cleaver, parameters of the cleaver, splitting efficiency, elongated cycloid.*

*About the authors:*

MASLENNIKOV Dmitry Georgievich – associate professor of the department of construction and road machines and equipment of Tver state technical university, Tver.

VLASOV Denis Vasilievich – a fifth-year student of the department of construction and road machines and equipment of Tver state technical university, Tver. E-mail: vdv1996wildwolf@yandex.ru

УДК 69.07

## ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕХНОЛОГИИ НАПРЯЖЕНИЯ АРМАТУРОЙ БЕЗ СЦЕПЛЕНИЯ

А.В. Гавриленко, Т.Р. Баркая, С.А. Соколов

© А.В. Гавриленко, Т.Р. Баркая, С.А. Соколов, 2019

**Аннотация.** *Приводятся основные сведения из истории развития элементов технологии постнапряжения. Кратко показаны усовершенствования методов производства работ. Прослежен путь от первых версий напрягаемых арматурных элементов до современных монострендов. Даны основные новшества в анкерных устройствах. Сделаны краткие выводы о современном состоянии технологии постнапряжения.*

**Ключевые слова:** *постнапряжение, моностренд, анкерю.*

Застройщиков, проектировщиков и строителей всегда интересовали вопросы рационального использования строительных материалов при возведении объектов различного назначения. Весьма актуальны проблемы сбережения ресурсов и в монолитном гражданском строительстве, в частности при возведении железобетонных плит перекрытий. Данные элементы зданий

зачастую возводятся достаточно большой толщины и со значительным расходом арматуры для обеспечения их достаточной жесткости и трещиностойкости; пролеты плит при этом, как правило, составляют порядка 6 метров.

Одним из эффективных способов снижения ресурсоемкости монолитных плит перекрытий является их предварительное напряжение арматурой без сцепления – постнапряжение.

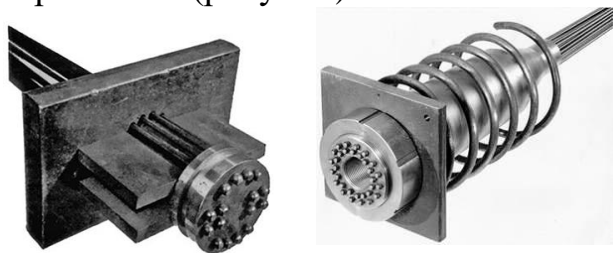
Появление технологии предварительного напряжения железобетонных конструкций вообще и постнапряжения как ее частного случая связывают с именем французского инженера Э. Фрейсине. В ходе своей практической деятельности он одним из первых заметил и подробно изучил явление ползучести бетона. На основании полученных данных он сделал вывод о том, что для достижения позитивного эффекта от преднапряжения необходимо использовать прочный бетон и высокопрочную арматуру, имеющую высокие показатели относительного удлинения. В этом случае после развития потерь преднапряжения сохранялся его существенный эффект, заключающийся в большей жесткости и трещиностойкости конструкций.

Преднапряжение конструкций арматурой, не имеющей сцепления с бетоном, согласно [1], имело место уже во времена Второй мировой войны. В дальнейшем технология была перевезена в США, где получила существенное развитие. Как отмечается в [2], первые плиты перекрытий, напряженные арматурой без сцепления, были возведены в США уже в середине 1950-х годов. Особый интерес данная технология представляла для строительных фирм, возводивших здания методом подъема перекрытий, поскольку она позволяла получить более жесткие и легкие плиты при сохранении их трещиностойкости. Данные обстоятельства также позволяли увеличить пролеты перекрытий, снизив тем самым расходы на вертикальные несущие элементы здания. В те же годы были предприняты и первые шаги по теоретическому и экспериментальному изучению напряженных арматурой без сцепления плит перекрытий.

С ростом популярности постнапряжения развивалась технология возведения конструкций с его применением и основные элементы системы. В частности, как отмечается в [3], была обоснована возможность раскладки напрягаемых элементов преимущественно по линиям, соединяющим колонны, вместо их сплетения в единую сеть в строго определенной последовательности по всей площади конструкции. Существенное развитие получили также напрягаемые высокопрочные арматурные элементы, заключенные в оболочку со смазкой, – моностренды.

В одной из первых систем, используемых в США для возведения тонких плит перекрытий, использовались пучки из нескольких связанных вместе нитей высокопрочной проволоки, покрытых смазкой и обмотанных прочной оберточной бумагой для создания оболочки, препятствующей сцеплению проволоки с бетоном. В торце такого арматурного элемента концы проволок

пропускались через отверстия в натяжной гайке и расплющивались с целью их закрепления (рисунок).



Анкерные устройства системы с высаженными головками

По способу фиксации арматуры в анкерном устройстве данная система получила название «система с высаженными головками». Арматурный элемент системы с высаженными головками устанавливался в конструкцию, после чего производилось ее бетонирование. Когда бетон достигал требуемой прочности, гидравлическим домкратом, захва-

тывающим натяжную гайку, реализовывалось натяжение проволоки. Фиксация арматурного элемента в натянутом состоянии осуществлялась установкой между натяжной гайкой и анкерной пластиной шайб-проставок.

Данная технология имела ряд существенных недостатков [3]. В частности, при некорректной длине арматурного элемента, выполняемого в заводских условиях, требовалась либо полная его замена, либо перемещение бортов опалубки. Кроме того, анкерное устройство в данной системе имело достаточно крупные габариты, что вызывало необходимость создания по торцам возводимой конструкции относительно больших пустот для его размещения. В дальнейшем пустоты было необходимо отдельно бетонировать.

Существенные новшества предложил Э.К. Райс в 1962 году: в его системе использовались высокопрочные семипроволочные арматурные канаты. Фиксация каната на торце конструкции осуществлялась при помощи двух клиньев, устанавливаемых в конус, сформированный витками проволоки. Применение канатов и подобного зажима для их фиксации позволило избавиться технологию постнапряжения от основных недостатков системы с высаженными головками: канат мог быть нарезан с запасом, а после натяжения лишние концы просто отрезались на строительной площадке. Анкерное устройство оказывалось весьма компактным и пустоты в плите после натяжения арматуры могли быть легко заделаны.

Недостатком системы Э.К. Райса являлась малая площадь анкера: в зоне передачи усилия обжатия на конструкцию в бетоне возникали значительные местные напряжения, что могло привести к отказам системы.

В современном варианте анкерное устройство включает опорную пластину и спиральный арматурный элемент, повышающий прочность бетона на смятие в точке передачи усилия обжатия. Фиксация каната в анкере происходит при помощи двух- или трехкулачкового цангового зажима.

Существенное развитие получила также оболочка высокопрочной арматуры. Обертывание первых арматурных элементов плотной бумагой было неиндустриальным и не обеспечивало надлежащей защиты от коррозионных воздействий. Позднее арматурные канаты стали пропускать в полужесткую пластиковую трубку, что существенно ускорило процесс производства

арматурных элементов. Однако в данном случае между стенками оболочки и канатом оставались пустоты, не заполненные смазочным составом, что негативно сказывалось на коррозионной стойкости монострендов.

В 1980-х годах появилась используемая и по сей день технология, в которой пластиковая оболочка экструдируется вокруг покрытого слоем смазки каната. В современном варианте данная технология позволяет изготавливать так называемые «инкапсулированные арматурные элементы», в которых арматура может быть полностью защищена от неблагоприятного воздействия внешней среды.

За годы существования постнапряжения прошло долгий путь поступательного развития и совершенствования как с точки зрения технологии производства работ, так и с точки зрения надежности и индустриальности основных элементов. В настоящее время напряжение монолитных конструкций арматурой без сцепления хорошо отработано, а многочисленные объекты, возведенные с использованием постнапряжения и успешно эксплуатируемые на протяжении десятилетий, свидетельствуют о его достаточной надежности, безопасности и долговечности.

#### **Библиографический список**

1. History of Prestressed Concrete in UK. URL: <http://www.civ.eng.cam.ac.uk/cjb/4d8/public/history.html> (дата обращения: 12.02.2017).

2. Pawan R. Gupta. Post-Tensioning Manual / Pawan R. Gupta // Post-Tensioning Institute. Phoenix, 2006.

3. Bondy, K.V. Post-tensioned concrete in buildings past and future an insider's view / K.V. Bondy // PTI Journal. 2006. P. 91–100.

4. Баркая, Т.Р. Предварительное напряжение монолитных железобетонных конструкций арматурой, не имеющей сцепления с бетоном / Т.Р. Баркая, А.В. Бровкин, А.В. Гавриленко, П.О. Скудалов // Саморазвивающаяся среда технического вуза: научные исследования и экспериментальные разработки: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 15 апреля 2016 г. В 3 ч. Ч. 2. Тверь: ТвГТУ, 2016. С. 41–48.

#### *Об авторах:*

ГАВРИЛЕНКО Алексей Владимирович – ассистент кафедры конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: gawaw@mail.ru

БАРКАЯ Темура Рауфович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: btrs@list.ru

СОКОЛОВ Сергей Александрович – кандидат технических наук доцент кафедры конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: gek.tver@mail.ru



## STAGES OF IMPROVING OF POST-TENSION TECHNOLOGY GENERAL ELEMENTS

**A.V. Gavrilenko, T.R. Barkaya, S.A. Sokolov**

***Abstract.** There are the main information about history of development post-tensioning technology general elements. Improving of construction methods are shown. Way from first wire systems to nowadays strand tendons are traced. Anchors plate improvements are given. Short conclusions about current state of posttensioning technology are made.*

***Keywords:** posttensioning, tendon, anchor.*

*About the authors:*

GAVRILENKO Alexey Vladimirovich – assistant of the department of structures and facilities of Tver state technical university, Tver. E-mail: gawaw@mail.ru

BARKEYA Temur Raufovich – associate professor, candidate of technical sciences, head of the department of constructions and buildings of Tver state technical university, Tver. E-mail: btrs@list.ru

SOKOLOV Sergey Aleksandrovich – ph.d. associate professor of the department of structures and facilities of Tver state technical university, Tver. E-mail: gek.tver@mail.ru

УДК 539.3

## ПРОВЕРКА ФИЗИЧЕСКОЙ ДОСТОВЕРНОСТИ ТРЕХЧЛЕННЫХ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ СООТНОШЕНИЙ ТЕОРИИ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ТРАЕКТОРИЯХ НАГРУЖЕНИЯ

**В.В. Гараников**

© В.В. Гараников, 2019

***Аннотация.** Приведены результаты расчетов по проверке физической достоверности трехчленных определяющих соотношений теории процессов на пространственных траекториях нагружения постоянной кривизны и кручения. Рассмотрена пространственная траектория, реализованная в трехмерном девиаторном пространстве напряжений.*

***Ключевые слова:** сложное нагружение, траектория, векторные свойства, оболочка, пространство напряжений.*

Для описания процессов сложного нагружения в девиаторном пространстве Ильюшина приняты дифференциально-нелинейные соотношения В.Г. Зубчанинова [1; 2; 3]:

$$d\bar{\varepsilon}/d\Sigma = M_{\kappa}^* \hat{q}_{\kappa} + M^* \hat{\Delta}, (\kappa = 1, 2, \dots 5),$$

где  $M_{\kappa}^*$ ,  $M^*$  в общем случае зависят от длины дуги траектории нагружения  $\Sigma$ , кривизны и кручения  $\kappa_m$  ( $m = 1, 2, 3, 4$ ), среднего напряжения  $\sigma_0$ , температуры  $T$  и других параметров  $\beta_m$ .

$$M_{\kappa} = M_{\kappa} \{ \Sigma, \sigma, \kappa_m, T, \beta \}$$

$$M = \{ \Sigma, \sigma, \kappa_m, T, \beta \}$$

Конкретные выражения  $M_{\kappa}$ ,  $M$  даны в работах [1–3].

Расчет произведен для пространственной траектории постоянной кривизны  $\kappa_1 = 4.16 \cdot 10^{-3}$  1/МПа и кручения  $\kappa_2 = 0.182 \cdot 10^{-3}$  1/МПа, реализованной в пространстве напряжений (рис. 1). Образец представлял собой тонкостенную цилиндрическую оболочку, изготовленную из стали 12Х18Н10Т с толщиной стенки  $h = 1$  мм, радиусом срединной поверхности  $r = 15.5$  мм и длиной рабочей части  $l = 110$  мм.

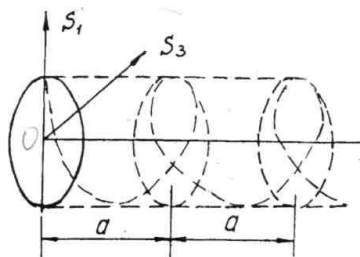


Рис. 1. Пространственная траектория нагружения

Выход на криволинейную часть траектории нагружения был выполнен после простого растяжения до уровня  $S_1 = 240$  МПа. Радиус кривизны траектории  $R$  в плоскости  $S_1$ – $S_3$  был равен 240 МПа, шаг винта в направлении  $S_2$  – 66 МПа. Осевая линия винтовой траектории в координатной плоскости  $S_1$ – $S_3$  совпадает с началом координат. Было рассмотрено три полных витка пространственной траектории.

Решение данной задачи проводилось с учетом вязкопластических свойств материала. В основу решения положены соотношения теории процессов при сложном напряженном состоянии, предложенные в работе [3]. Была принята теория течения для описания деформаций. В первом приближении полагаем скорость деформации ползучести  $V$  постоянной (равной  $4 \cdot 10^{-4}$  1/мин). В рамках этой теории векторные свойства характеризуют зависимости  $\theta_1 \sim \Sigma$ ,  $\theta_2 \sim \Sigma$ , где  $\theta_1$  – угол запаздывания,  $\theta_2$  – угол депланации,  $\Sigma$  – приращение длины траектории нагружения. При расчете данных углов, характеризующих векторные свойства и определяющих функций пластичности, применяемых в рамках данной теории, использованы соотношения [2].

Для координатных углов  $(\theta_1, \theta_2)$  процесса нагружения приняты аппроксимации:

$$\theta_1 = \theta_1^0 [1 + a_1 \sin \varphi],$$

$$\theta_2 = 2 a_1 \theta_1^0 (1 - a_1 \cos \varphi) [1 - \exp(-\gamma \Sigma)],$$

где  $\varphi = k \Sigma$ ;  $a_1 = \text{const}$ , зависящий от параметров  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ . Параметр  $\gamma$  подбирается из условия  $\exp(-\gamma \Sigma) \approx 0$  в момент исчерпания следа запаздывания векторных свойств материала.

На рис. 2–5 сплошными линиями показаны результаты теоретического решения задачи построения образа процесса деформирования для рассматриваемой пространственной траектории. Условными символами на рисунках обозначены экспериментальные точки. Проекция траектории деформаций на координатные оси  $\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2$  и  $\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_3$  показаны на рис. 2.

Наибольшее различие между расчетной траекторией и экспериментальными данными наблюдается для первого витка. Это, на наш взгляд, объясняется тем, что используемая аппроксимация (см. формулы выше) для  $\theta_1$  не учитывает след запаздывания векторных свойств. На последующих витках результаты расчета соответствуют экспериментальным данным.

Диаграмма деформирования материала представлена на рис. 3. Как видно из рис. 3, расчет достаточно достоверно отражает экспериментальную зависимость  $\sigma \sim \mathcal{E}$ . Расчетные значения вектора деформаций на большинстве участков траектории нагружения несколько превышают опытные данные.

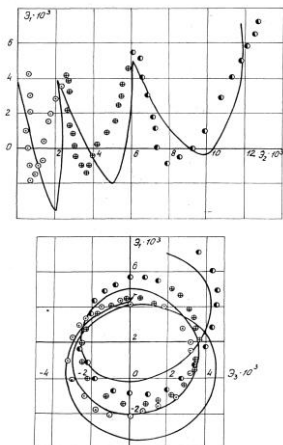


Рис. 2. Проекция траекторий деформаций

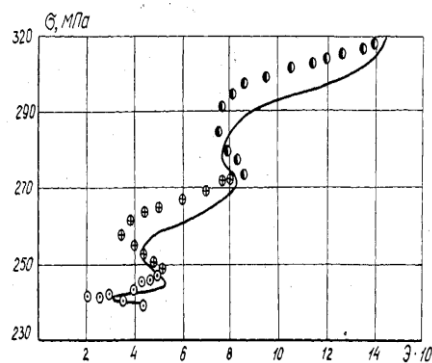


Рис. 3. Диаграмма деформирования

Графики изменения углов  $\theta_1$  и  $\theta_2$  в зависимости от приращения длины дуги траектории нагружения изображены на рис. 4 и 5.

Расчетная кривая  $\theta_1 \sim \Sigma$  в достаточной мере соответствует экспериментальным результатам (кружки с точкой соответствуют первому витку; кружки с внутренними крестиками – второму; полутемные кружки – третьему).

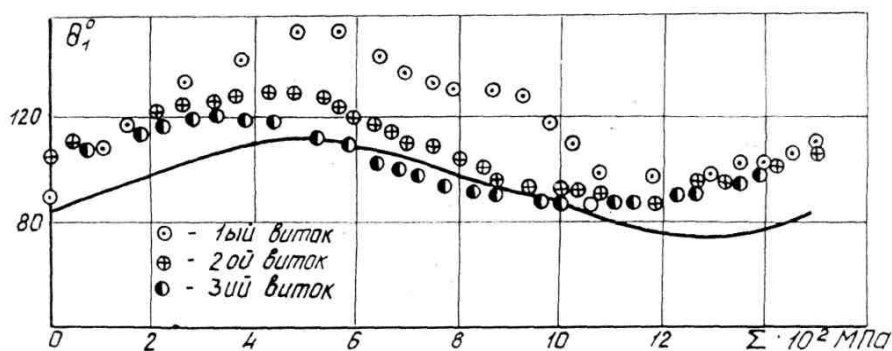


Рис. 4. Зависимость  $\theta_1 \sim \Sigma$

На рис. 5 результаты расчетов  $\theta_2 \sim \Sigma$  представлены кривыми, которые соответствует первому (нижняя кривая), второму (средняя) и третьему (верхняя) виткам. Угол депланации  $\theta_2$  возрастает с каждым витком. Причем его максимальное значение приходится на каждом отдельном витке в середине траектории нагружения. Максимальным этот угол является на третьем витке по результатам расчета составляет  $59^\circ$ , что несколько меньше значения, полученного в эксперименте.

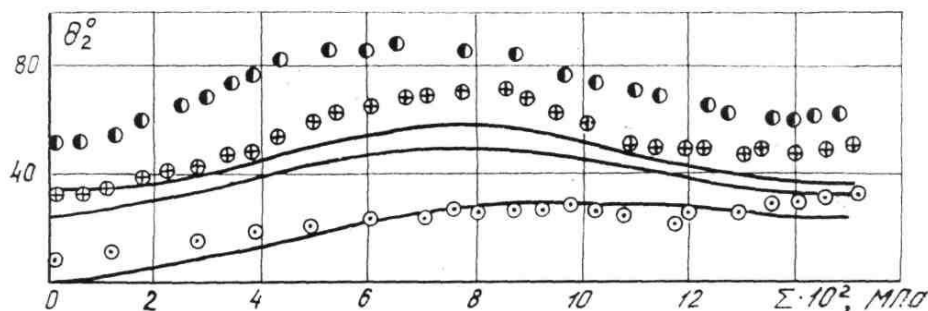


Рис. 5. Зависимость  $\theta_2 \sim \Sigma$

Представленные соотношения теории процессов достаточно достоверно описывают пространственные траектории сложного нагружения. Уточнение решения может быть получено при корректировке аппроксимаций определяющих углов процесса.

### Библиографический список

1. Зубчанинов, В.Г. Определяющие соотношения теории неупругих процессов в пространстве напряжений. Сообщение 1: теоретические основы / В.Г. Зубчанинов // Проблемы прочности. 1992. № 5. С. 3–13.
2. Зубчанинов, В.Г. Определяющие соотношения теории неупругих процессов в пространстве напряжений. Сообщение 2: экспериментальные основы / В.Г. Зубчанинов // Проблемы прочности. 1992. № 6. С. 3–12.
3. Зубчанинов, В.Г. Проблемы математической теории пластичности / В.Г. Зубчанинов // Проблемы прочности. 2000. № 1. С. 22–41.

*Об авторе:*

ГАРАНИКОВ Валерий Владимирович – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой технической механики ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: mehanika06@mail.ru

## **VERIFICATION OF THE PHYSICAL TRINOMIAL DETERMINING RELATIONSHIPS OF THE THEORY OF ELASTOPLASTIC PROCESSES ON THE SPATIAL TRAJECTORIES OF LOADING**

**V.V. Garanikov**

***Abstract.** The article presents of calculations for testing the physical reliability of three-term defining relations of the theory of processes on spatial trajectories of loading of constant and torsion are presented in the article. The spatial trajectory realized in the three-dimensional deviator space of stresses is considered in the article.*

***Keywords:** complex loading, trajectory, vector properties, sheath, stress space, three-dimensional.*

*About the author:*

GARANIKOV Valeriy Vladimirovich – grand ph.d. in engineering sciences, professor, head of the department of technical mechanics of Tver state technical university, Tver. E-mail: mehanika06@mail.ru

УДК 69.058.5

## **АВТОМАТИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ ТЕХНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

**Ю.В. Сизов, А.В. Ивашнев**

© Ю.В. Сизов, А.В. Ивашнев, 2019

***Аннотация.** Рассматриваются вопросы мониторинга напряженно-деформируемого состояния строительных конструкций. Обоснована необходимость создания аппаратно-программных измерительных комплексов, функционирующих в автоматическом режиме. Рассмотрены принцип действия тензометрических датчиков для контроля напряжений в конструктивных элементах; датчики перемещения для контроля смещения по наиболее деформируемым сочленениям и стыкам и перемещения элементов конструкции. Описан принцип действия и основные типы датчиков перемещения. Приведены основные параметры созданной в г. Зеленограде*

*автоматизированной стационарной системы мониторинга инженерных конструкций.*

**Ключевые слова:** *строительные конструкции, напряженно-деформируемое состояние, мониторинг, тензометрические датчики, датчики перемещения, сенсоры, деформация, перемещение.*

В настоящее время в связи с увеличением количества строящихся высотных и большепролетных зданий и сооружений все более актуальной становится задача обеспечения их безопасности.

Проведенные исследования причин аварий показали, что часто аварии являются следствием накапливающихся повреждений несущих конструкций и их износа в ходе эксплуатации под влиянием природно-техногенных факторов. В связи с этим актуальной является задача осуществления мониторинга напряженно-деформируемого состояния (НДС) несущих конструкций сооружения, что позволяет оценить целостность конструкции сооружения. Для осуществления эффективного функционирования системы мониторинга НДС необходимо разработать аппаратно-программный комплекс, включающий в себя как современные технические, так и программные средства проведения инженерных исследований. Этот комплекс должен содержать системы элементов контроля внешних нагрузок и состояния основания, своевременно выявлять и учитывать опасные изменения в техническом состоянии используемой инфраструктуры. Комплекс должен быть снабжен системами обработки, преобразования, передачи и представления информации о результатах исследований в электронном виде. Должно быть разработано программное обеспечение для специализированного блока численного моделирования НДС сооружения. Единый программно-аппаратный комплекс должен позволять отслеживать изменение НДС в автоматическом режиме.

Чтобы постоянно производить контроль и оценку изменения параметров НДС строительной конструкции, необходимо через заданные промежутки времени снимать показания с датчиков контроля деформаций, напряжений и перемещений. Эта информация должна автоматически передаваться в блок обработки и численного моделирования НДС. Используемый комплекс мониторинга даст возможность своевременно принять эффективные меры и технические решения по дальнейшей эксплуатации объекта. Пример практического использования мониторинга НДС комплекса Храма Христа Спасителя описан в работе [2].

Существуют две группы причин, вызывающих изменение НДС строительных конструкций в процессе эксплуатации: обусловленные человеческим фактором и природными явлениями.

По результатам обследования строения должна быть разработана схема и программа мониторинга конструкций, включающая в себя:

- определение и обоснование контролируемых параметров;
- определение мест установки средств контроля и регистрации;

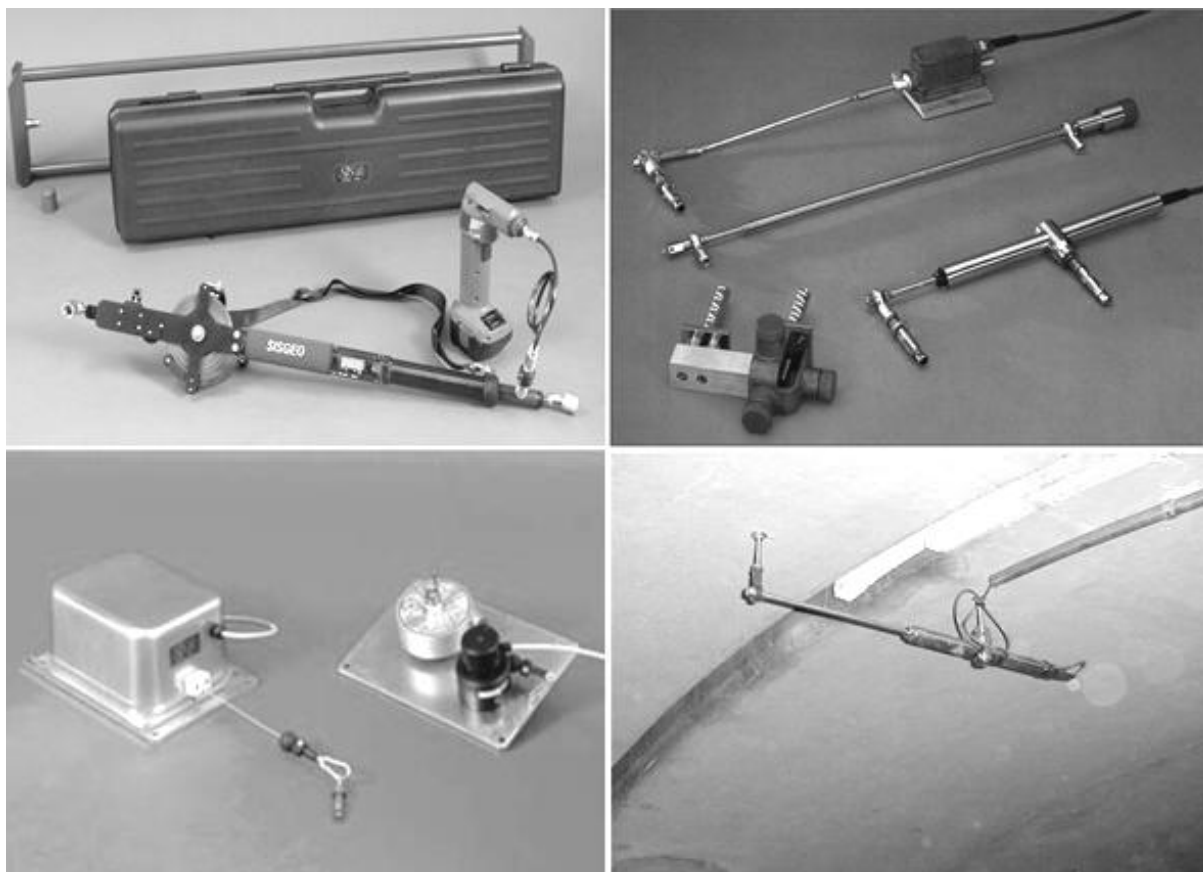
выбор методов и средств контроля и регистрации;  
определение принципов построения схемы мониторинга и управления (приборно-техническое обеспечение и программные средства);  
компоновка системы мониторинга и управления.

Чтобы контролировать величину и изменение напряжений в элементах строительных конструкций, могут быть использованы тензометрические датчики. Тип датчика зависит от вида чувствительного элемента (сенсора) и способа его установки. Сенсоры делятся на резистивные, струнно-акустические, а также оптоволоконные. В стандартном тензометрическом датчике имеется стержень, один конец которого жестко закреплен, а второй («рабочий») конец имеет некоторую величину свободного хода. Деформация сжатия или растяжения элемента строительной конструкции приводит к тому, что свободный конец стержня перемещается, при этом изменяются базовая длина датчика (она может составлять от 10 см до 1 м) и его показания. Следовательно, с помощью тензометрических датчиков можно автоматически контролировать в месте прикрепления датчика реальную величину относительной деформации элемента конструкции в любой момент времени. Используя деформационные параметры материала конструкции (его модуль упругости), становится возможным рассчитать через величину относительной деформации значения механических напряжений и убедиться в надежности работы элементов конструкции во время эксплуатации, обнаружить ее слабые места.

Тензодатчики монтируются на строительные конструкции различными способами (исходя из материала конструкции). Если это железобетон, датчики прикрепляются к арматуре или размещаются внутри каркаса из арматуры на специальных подвесах перед заполнением конструкции бетоном. Чтобы проконтролировать динамику напряжений в арматуре, выбираются датчики, которые устанавливаются в лабораторных условиях на отрезок арматуры требуемого диаметра, а последний встраивается в существующее арматурное поле при помощи сварки. Для контроля НДС стальных конструкций используются накладные тензометрические датчики, имеющие специальные установочные блоки-наконечники, привариваемые к конструкции или прикрепляемые к конструктивному элементу аппаратом точечной сварки или эпоксидной смолой.

На практике, чтобы снизить стоимость системы мониторинга, датчики могут быть установлены в выбранных по результатам теоретических расчетов и компьютерного моделирования конструктивных элементах, испытывающих наибольшую нагрузку.

Для полной картины НДС строительной конструкции требуется еще мониторить смещения элементов конструкции в наиболее нагружаемых сочленениях и стыках и динамику появления трещин, чтобы избежать нарушения целостности конструкции. Эти измерения проводятся с помощью датчиков перемещений (рисунок), различающихся по типу чувствительных элементов: механических, электрических, струнных и др.



Внешний вид датчиков перемещений

Датчики перемещений предназначены для измерения расстояния между двумя контрольными точками, которые располагаются (обычно при помощи анкерного крепления) на обеих сторонах стыка или трещины. Датчики могут быть расположены в разных плоскостях, если мониторинг перемещений необходим в нескольких направлениях. В зависимости от поставленной задачи диапазоны измеряемых перемещений могут варьироваться от первых десятков миллиметров (при контроле раскрытия трещин) до первых десятков метров (при необходимости контролировать перемещения отдельных конструктивных элементов относительно друг друга) [3].

Предприятием ZETLAB (г. Зеленоград) создана автоматизированная стационарная система мониторинга инженерных конструкций (СМИК), которая является подсистемой структурированной системы мониторинга и управления инженерными системами зданий и сооружений (СМИС). Автоматизированная стационарная система мониторинга инженерных конструкций разработана в рамках требований национального стандарта ГОСТ Р 22.1.12-2005 и предназначена для предупреждения перехода объекта мониторинга в ограниченно работоспособное или аварийное состояние, которое может повлечь за собой гибель людей.

Одна из подсистем СМИК позволяет проводить мониторинг НДС и обнаружить на ранней стадии дефекты конструктивных элементов с своевременным



информированием персонала дежурно-диспетчерской службы объекта о критическом изменении параметров состояния несущих конструкций объекта.

Количество точек и вид мониторинга зависят от типа конструкции объекта и выбираются на этапе проектирования каждой подсистемы расчетным способом на основе проектной документации.

Наряду с крупными распределенными системами мониторинга для больших промышленных объектов существует базовый комплект, в состав которого входит цифровой трехкомпонентный акселерометр ZET 7152-N; цифровой трехкомпонентный сейсмометр ZET 7156; цифровой тензодатчик ZET 7110 DS; цифровой инклинометр ZET 7154; преобразователь интерфейса ZET 7176; герметичный корпус для защиты преобразователя интерфейса в промышленных условиях.

В настоящее время существует широкий спектр оборудования и методик мониторинга сложных строительных объектов. При выборе требуемого типа и параметров оборудования необходимо руководствоваться результатами теоретического (с использованием специальных компьютерных программ) и экспериментального моделирования с учетом конструкции исследуемого сооружения и анализа материалов инженерно-геологических изысканий и геолого-геофизической ситуации площадки строительства. Сопоставляя данные измерений, полученных с датчиков различных типов, можно получить достоверную информацию о НДС строительного объекта.

### **Библиографический список**

1. Автоматизированная оценка состояний конструкций зданий и сооружений. URL: <http://geotek.ru/monitoring> (дата обращения: 13.02.2017).

2. Тамаркин, Н.Я. Обследование и мониторинг напряженно-деформируемого состояния уникальных зданий на примере конструкций комплекса Храма Христа Спасителя / Н.Я. Тамаркин, Ю.С. Кунин // Материалы 13-й научно-практической конференции МГСУ. М.: АСВ, 2010.

3. Таракановский В.К. Обзор современных средств мониторинга состояния конструкций и грунтов оснований высотных зданий / В.К. Таракановский // Предотвращение аварий зданий и сооружений: электронный журнал. 2014. № 2. URL: <http://prevdis.ru> (дата обращения: 13.02.2017).

#### *Об авторах:*

СИЗОВ Юрий Владимирович – кандидат технических наук доцент кафедры конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

ИВАШНЕВ Александр Васильевич – магистрант кафедры конструкций и сооружений ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

## AUTOMATIC MONITORING OF TECHNICAL CONDITION IN CONSTRUCTIONS

Y.V. Sizov, A.V. Ivashnev

**Abstract.** *The article deals with the monitoring of stress-deformable state of building structures. The necessity of creating hardware-software measuring systems operating in automatic mode is substantiated. The types of measuring sensors from which source data are obtained are considered. The principle of operation of strain gauges for controlling the stresses in structural elements is considered. The main types of manufactured sensors are given. Displacement sensors are considered to control displacement along the most deformable joints and joints and displacements of structural elements. The principle of operation and the main types of displacement sensors are described. The main parameters of the automated stationary monitoring system for engineering structures created in Zelenograd are given.*

**Keywords:** *building structures, stress-strain state, monitoring, strain gauges, displacement sensors, sensors, deformation, displacement.*

*About the authors:*

SIZOV Yuriy Vladimirovich – candidate of technical sciences associate professor of the department of constructions and buildings of Tver state technical university, Tver.

IVASHNEV Alexander Vasilyevich – undergraduate of department of structures and facilities of Tver state technical university, Tver.

УДК 624.131.5

## ДОРОЖНАЯ ПЛИТА ПОВЫШЕННОЙ НЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

В.И. Трофимов, А.С. Джабаров, В.Ю. Лёушкин

© В.И. Трофимов, А.С. Джабаров, В.Ю. Лёушкин, 2019

**Аннотация.** *Рассматривается вопрос повышения эффективности работы дорожных плит в случае их использования в сложных природно-климатических условиях строительства. Предлагается для усиления нижнего пояса дорожной бетонной плиты изготавливать ее комбинированной двухслойной, где верхний слой бетонный, а нижний – из композитной плиты. Приводятся результаты испытаний модельных образцов – комбинированных балочек на изгиб, которые доказывают эффективность предложенного метода повышения несущей способности дорожных плит.*

**Ключевые слова:** *дорожная плита, несущая способность, композитная плита, строительство, свойства.*

В настоящее время во всем мире расширяется сеть дорог с цементобетонным покрытием. На такие дороги дается гарантия на 30–50 лет в отличие от асфальтобетонных (гарантия – 5–10 лет).

Учитывая важность для экономической безопасности страны состояния дорожного фонда, Распоряжением Правительства Российской Федерации от 10.05.2016 № 868-р утверждена Стратегия развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года и дальнейшую перспективу до 2030 года. Отдельной строкой записано значительное увеличение доли строительства автомобильных дорог с цементобетонным покрытием в общем объеме строительства автомобильных дорог с твердым покрытием. Планируется довести этот показатель до 50 % к 2030 году. При этом в связи с увеличением интенсивности движения и грузоподъемности транспортных средств (особенно при работе в сложных условиях на Севере) требуется и соответствующее повышение жесткости всех слоев дорожной одежды, даже выполненных из цементобетона, во избежание их прогиба под воздействием возникающей нагрузки [1]. Это происходит потому, что традиционная конструкция дорожной одежды с цементобетонным покрытием представляет собой многослойную конструкцию, где каждый конструктивный слой самостоятельно воспринимает нагрузку от автотранспорта. Учитывая, что жесткость плоских монолитных цементобетонных слоев (плит) дорожных покрытий напрямую зависит от их толщины, приходится соответственно увеличивать их толщину, что приводит к возрастанию материалоемкости и стоимости дорожной одежды.

Одним из способов повышения жесткости монолитных цементобетонных дорожных покрытий без увеличения их толщины, предложенным А.В. Веселовым и В.Д. Корниенко, является замена плоской плиты (слоя) на ребристую [2].

В предлагаемой конструкции дорожной одежды нагрузка от автотранспорта через систему вертикальных ребер будет совместно восприниматься как монолитным цементобетонным слоем покрытия, так и нижележащим слоем основания (рис. 1). Использование данного технического предложения позволяет повысить несущую способность многослойного цементобетонного покрытия, однако серьезно усложняется технология его возведения, что снижает эффективность строительства дороги.

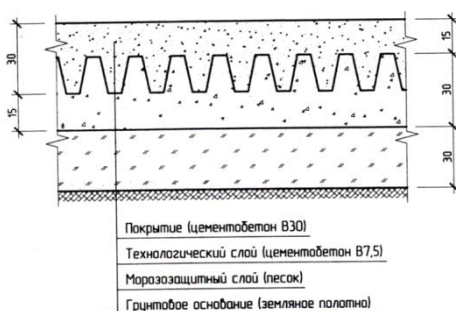


Рис. 1. Конструктивное решение дорожной одежды с ребристой плитой монолитного цементобетонного покрытия

Широко применяемые дорожные плиты типа ПД, ПДП, ПДН и другие с напряженной и ненапряженной арматурой обладают высокой несущей способностью (20–25 тн, 30–50 тн) и могут быть использованы для эксплуатации тяжелой колесной и гусеничной техникой. Однако их работа в сложных природно-климатических условиях показывает большой износ [3]. Так, при обследовании состояния дороги в районе Нового Уренгоя дорожное полотно, выполненное из бетонных плит ПДН (толщиной 140 мм, размером 2 х 6 м), уложенных на насыпи из некондиционного грунта – пылеватого песка, было обнаружено, что верхний слой и торцы плит разрушены. При этом на плитах появились поперечные трещины.

В настоящее время в строительной практике широко используется технология упрочнения матрицы бетона путем ее армирования. Армирование – способ увеличения несущей способности конструкции за счет ее усиления, что приводит к улучшению физико-механических свойств изделия. При этом различают внутреннее и внешнее армирование. Если внутреннее армирование используют для усиления матрицы в объеме изделия (например, фибробетон), то внешнее армирование выполняют, как правило, для усиления нагруженных внешних слоев, например, у балки с наклеенной геосеткой. Однако способ усиления верхних слоев бетона приклеенными геосетками или геополотнищами из-за сложной технологии, а также необходимости повышенных требований к сохранности слоя при транспортировке и монтаже, не нашел широкого распространения в практике строительства.

Известна также практика применения мобильных сборно-разборных композитных плит в дорожном строительстве. Такие быстровозводимые сборно-разборные мобильные дорожные покрытия целесообразно применять на участках для передвижения техники большой грузоподъемности, включая гусеничную, для быстрой подготовки автомобильных дорог на подходах к переправам, на объездах разрушенных участков дорог, а также для преодоления сильно переувлажненной и болотистой местности и участков зыбучих песков. Такие покрытия отличаются повышенной упругостью по сравнению с бетонными плитами, что исключает трещинообразование при нагрузках, соответствующих предельному состоянию бетона.

Учитывая выявленные положительные свойства у мобильных композитных дорожных плит – высокую их несущую способность и хорошую деформативность, была предложена новая конструкция дорожной плиты, состоящая из двух слоев: верхнего бетонного и нижнего из готовой композитной плиты (рис. 2). Было высказано предположение, что такая конструкция дорожной комбинированной плиты позволит снизить ее массу и повысить несущую способность, что даст возможность отказаться в будущем от использования преднапряженных дорожных плит.

Известно, что ниже нейтральной оси  $HO$  находится область растяжения, а выше нее – область сжатия. С целью повышения сопротивляемости нижних бетонных слоев деформациям растяжения  $\varepsilon_{\text{раст}}$  бетонная плита усиливается

готовой композитной плитой, которая имеет повышенную степень деформирования в предельном состоянии.

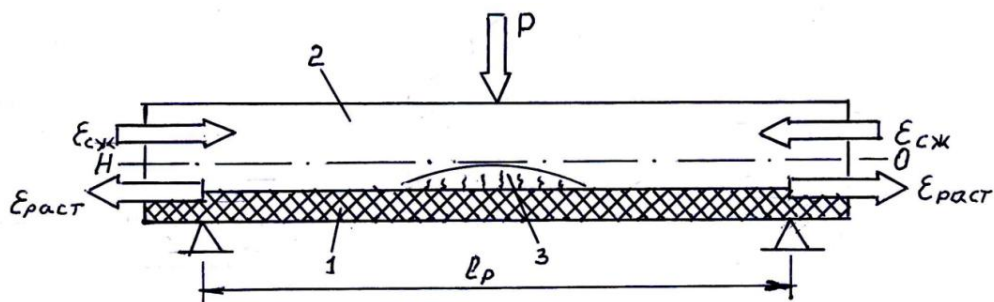


Рис. 2. Схема работы дорожной комбинированной плиты:  
1 – композитная плита; 2 – бетонный слой; 3 – область развития критических деформаций и напряжений

Были выполнены модельные испытания. Для этого изготавливались стандартные балочки (как чисто бетонные, так и комбинированные двухслойные). Нижний композитный слой выполнялся из готовой композитной перфорированной пластины толщиной 3 мм с различным диаметром отверстий – анкеров. В процессе формования отверстия заполняются бетонной смесью и образуют при твердении анкера – бобышки, за счет которых происходит прочное соединение слоев балочки.

В процессе испытаний на изгиб было зафиксировано хрупкое разрушение чисто бетонных балочек. Однако при испытании комбинированных балочек явно хрупкого разрушения не наблюдалось. Это можно объяснить тем, что за счет использования композитной пластины в основании бетонной балочки сокращается длина формируемой трещины и, соответственно, ее ширина раскрытия в нижнем бетонном слое ( $\delta_k \ll \delta_b$ ) (рис. 3). При этом трещины в композитной пластине в запредельном для бетона состоянии не образуются, так как относительное удлинение для композитной плиты может составлять примерно до 2.2 %, а для бетона – в несколько раз меньше.

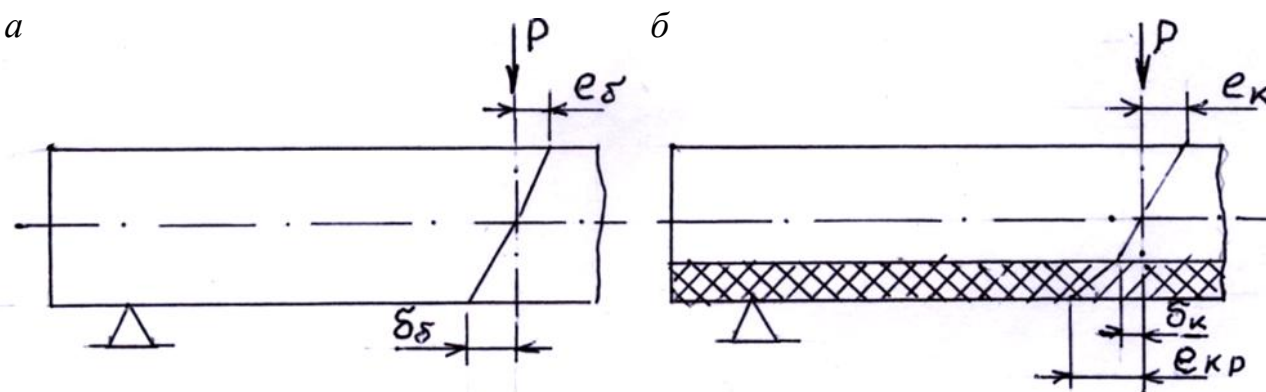


Рис. 3. Схема раскрытия трещин в предельном состоянии:  
а – бетонная плита; б – комбинированная плита

По результатам испытаний были определены зависимости прочности при изгибе и времени нагружения (деформирования) от площади анкеровки. Установлено, что максимальная прочность при изгибе, равная 5.82 МПа, соответствует комбинированной балочке с минимальной площадью анкеровки (2.55 см<sup>2</sup>), что на 27 % больше прочности неусиленной балочки. При этом время нагружения – деформирования до достижения предельного состояния у комбинированных балочек было больше на 17–35 % относительно не усиленной балочки, что косвенно говорит о лучших их деформативных свойствах и, как следствие, о меньшей степени хрупкости.

Использование предлагаемой конструкции комбинированной дорожной плиты (особенно в сложных природно-климатических условиях строительства) позволит снизить нагрузку на основание, предотвратить хрупкое разрушение, повысить прочность на изгиб и коррозионную стойкость дорожной плиты.

В заключение можно сказать, что выполненные лабораторные испытания по обоснованию предложенной конструкции комбинированной дорожной плиты с несущей композитной плитой доказали возможность значительного повышения ее прочности, что позволяет рекомендовать ее к практическому применению.

### **Библиографический список**

1. Ремнев, В.В. Арктическая зона России: перспективы применения новых материалов и технологий для строительства аэродромов и автомобильных дорог / В.В. Ремнев // Транспортная стратегия – XXI век. 2013. № 23 (4). С. 40–42.

2. Веселов, А.В. Новая перспективная конструкция дорожной одежды с монолитным ребристым цементобетонным покрытием / А.В. Веселов, В.Д. Корниенко // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2018. № 5–6. С. 38–41.

3. Ушаков, В.В. Усиление цементобетонных покрытий автомобильных дорог / В.В. Ушаков, В.С. Агеев // Транспортное строительство. № 2. 2007. С. 29–30.

*Об авторах:*

ТРОФИМОВ Валерий Иванович – кандидат технических наук доцент кафедры производства строительных изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: vitrofa@mail.ru

ДЖАБАРОВ Амирджон Султонджонович – магистрант 1-го курса кафедры производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: volnik\_amir@mail.ru

ЛЁУШКИН Виталий Юрьевич – магистрант 1-го курса кафедры производства строительных изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: lyoushckin.vitalik@yandex.ru

## ROAD PLATE EXTRA LOAD

V.I. Trofimov, A.S. Dzhabarov, V.Yu. Leushkin

**Abstract.** *The article deals with the issue of improving the efficiency of road slabs in the case of their use in difficult climatic conditions of construction. It is proposed to strengthen the lower belt of the road concrete slab to make it a combined two-layer, where the top layer of concrete, and the bottom – of the composite plate. The results of tests of model samples – combined beams for bending, which prove the effectiveness of the proposed method of increasing the bearing capacity of road slabs.*

**Keywords:** *road plate, load capacity, composite plate, building, properties.*

*About the authors:*

TROFIMOV Valery Ivanovich – ph.d. of engineering sciences, associate professor of the department building products and constructions of Tver state technical university, Tver. E-mail: vitrofa@mail.ru.

DZHABAROV Amirdzhon Sultondzhonovich – the student, the undergraduate 1 courses of the department building products and constructions of Tver state technical university, Tver. E-mail: volnik\_amir@mail.ru

LEUSHKIN Vitaly Yuryevich – the student, the undergraduate 1 courses of the department of building products and constructions of Tver state technical university, Tver. E-mail: lyoushckin.vitalik@yandex.ru

УДК 691.327.333

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА НЕАВТОКЛАВНОГО ПЕНОБЕТОНА С ДОБАВЛЕНИЕМ КЕРАМЗИТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОБЛЕГЧЕННОЙ СТЯЖКИ ПОЛА

Н.А. Якушев, В.В. Белов

© Н.А. Якушев, В.В. Белов, 2019

**Аннотация.** *Приводится способ нахождения оптимального состава легкой бетонной смеси на основе неавтоклавного пенобетона с добавлением керамзита для производства облегченной стяжки пола, прочностью порядка 5 МПа и плотностью 600–800 кг/м<sup>3</sup>. При изучении подобного рода состава на практике появляется возможность получить недорогой и эффективный материал, который имеет небольшую плотность при высоких тепло- и звукоизоляционных свойствах.*

**Ключевые слова:** *пенобетон, керамзит, стяжка пола, состав смеси, легкий бетон.*

На сегодняшний день существует немало способов выравнивания основания пола под дальнейшую укладку напольных покрытий. Наиболее простым и эффективным является стяжка пола различными смесями [1]. В первую очередь это касается стяжки пола на цементном вяжущем, применяемом для заливки не только черновых, но и финальных слоев. Работа, связанная с получением ровной поверхности пола при помощи цементных вяжущих, должна соответствовать всем требованиям нормативного документа СНиП 2.03.13-88.

В современном гражданском строительстве с каждым днем находят все большее применение легкие бетоны, частью которых является неавтоклавный пенобетон [2]. Стяжка из такого пенобетона плотностью от 300 до 1 200 кг/м<sup>3</sup> является оптимальным решением как для промышленного, так и для жилищного строительства. В сравнении с бетонами плотностью, близкой к 2 000 кг/м<sup>3</sup>, нагрузка на перекрытия и фундамент сокращается до 50–90 % при улучшенных тепло- и звукоизоляционных свойствах [3].

При создании облегченной стяжки пола из неавтоклавного пенобетона с добавлением керамзита требуется учитывать множество факторов, которые в той или иной степени могут повлиять на результат получаемого материала. Пример – суперпластификаторы, которые позволяют не только значительно снизить водоцементное отношение, что приводит к снижению капиллярной пористости бетона, но и уменьшить деформации усадки [4]. Введение 1.0 % от массы цемента также приводит к повышению прочности бетона на 40–50 % при одном и том же расходе цемента [5].

Еще одним фактором в составе выступает микрокремнезем (МК) – побочный продукт взаимодействия ферросилиция, который вводится в сухую смесь в количестве 1–30 % от массы цемента, что увеличивает прочность пенобетона до 5 %. Положительное влияние МК на структуру и физико-механические характеристики бетона обусловлено двумя причинами: пуццоланической активностью МК и высокой дисперсностью его частиц, которая придает ему свойства ультрадисперсного наполнителя, заполняющего пространство между зернами цемента.

На основании этого была разработана научная гипотеза, из которой следует, что для достижения наибольшей легкости бетонной смеси в выбранном составе керамзит должен обеспечивать разряженную упаковку (при наименьшем разбросе фракций), а межзерновое пространство керамзита равномерно заполнено поризованным цементным тестом, состоящим из мельчайших замкнутых пор. Такое сочетание уменьшит усадку смеси при ее твердении, а при полном затвердевании изделия прочность будет составлять порядка 5 МПа, что соответствует СНиП 2.03.13-88.

Для дальнейшего изучения было решено использовать состав неавтоклавного пенобетона, а именно портландцемент ПЦ500 Д0, микронаполнитель – МК, суперпластификатор – «Динамикс», синтетический пенообразователь, с добавлением легкого заполнителя – керамзита, фракции 10–20 мм. При исследовании создаваемого материала и нахождения



оптимального состава было решено построить матрицу планирования эксперимента (табл. 1).

В качестве зависимостей выступали следующие соотношения:

1) отношение массы воды к массе цемента, которое составляет 0.6 и 0.64 (обозначим как переменный фактор  $x_1$ );

2) отношение массы керамзита к массе цемента, которое составляет 0.6 и 0.7 (обозначим как переменный фактор  $x_2$ ).

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента

№ состава	$x_1$	$x_2$
1	0.6	0.6
2	0.64	0.6
3	0.6	0.7
4	0.64	0.7

Исходя из матрицы планирования, в перерасчете были определены 4 состава пенобетона (табл. 2).

Таблица 2

Состав на форму 2ФК-100

№	Цемент, г	МК, г	Керамзит, г	Пенообразователь, г	Суперпластификатор «Линомикс», г	Вода, мл
1	700	75	420	20	3	420
2	700	75	420	20	3	450
3	700	75	490	20	3	420
4	700	75	490	20	3	450

После расчета состава пенобетона с добавлением керамзита, приведенного в табл. 2, на форму, был сделан замес смеси, который описывается ниже.

Керамзит, взвешанный в сухом состоянии и замоченный в воде до полного водонасыщения, оставили на 10 минут на сите, чтобы убрать излишки воды. Далее приготовили сухую смесь, смешав цемент и МК. В воду добавлялся пенообразователь, затем интенсивным перемешиванием при помощи миксера взбивалась пена, после чего в пену постепенно добавлялась смесь цемента, МК и суперпластификатора. Смесь также интенсивно перемешивалась до получения взбитой цементной пеномассы. В полученную «взбитую» смесь добавлялся керамзит и перемешивался до однородного распределения в смеси при помощи миксера.

По истечении 14 суток твердения пенобетона проводился осмотр полученных образцов-кубиков размером 100 x 100 x 100. Полученная структура пенобетона пористая с вкраплениями керамзита. Плотность упаковки зерен керамзита разряженная, но в тоже время керамзит в пенобетоне создает каркасную структуру, которая уменьшает усадку. После осмотра образцы взвешивались и определялась прочность на сжатие на прессе по ГОСТ 10180-2012.

Определялась также средняя плотность образцов кубиков. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Прочность образцов-кубиков на 28-е сутки

№ состава	Прочность $R_{сж}$ средняя, МПа	Средняя плотность $P_0$ , кг/м <sup>3</sup>
1	4.9	700
2	5.9	720
3	4.7	680
4	3.8	640

Из табл. 3 видно, что состав № 2 показал наибольшую прочность, а именно 5.9 МПа, которая соответствует классу прочности В5. Поэтому оптимальным составом для дальнейшего исследования является состав № 2. Были выявлены также зависимости исходя из данных, приведенных в табл. 3, и данных о составе пенобетона, приведенных в табл. 2.

По графику зависимости прочности пенобетона от содержания керамзита (рис. 1) видно, что прочность пенобетона возрастает с уменьшением количества керамзита (показано линией тренда на графике). Это можно объяснить тем, что прочность на сжатие керамзита меньше самого пенобетона.

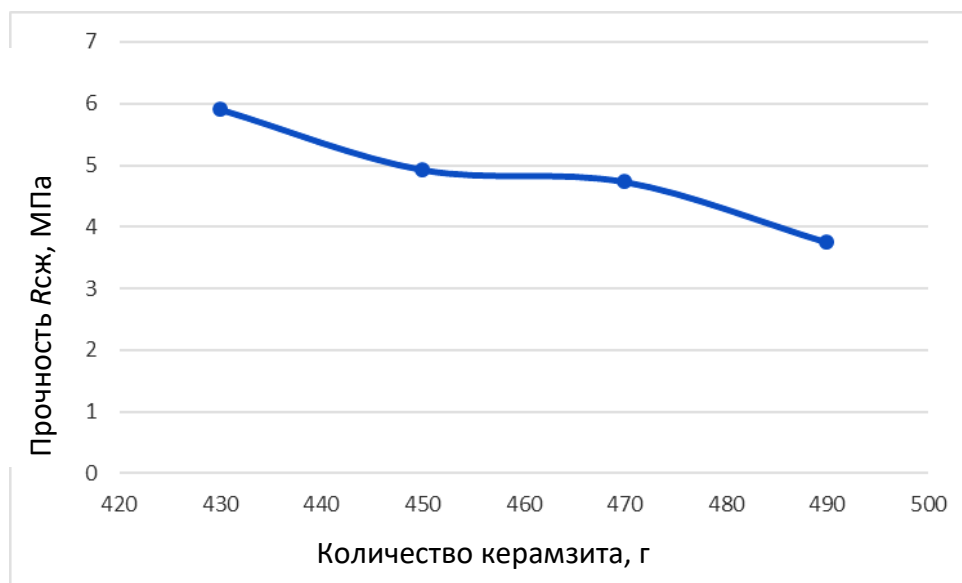


Рис. 1. Зависимость прочности образцов от содержания керамзита

По графику зависимости плотности пенобетона от содержания пены (рис. 2) видно, что при уменьшении объема затворенной пены плотность пенобетона увеличивается (показано линией тренда). Это можно объяснить тем, что с уменьшением пены при затворении бетона снижается количество вовлеченного воздуха, и, соответственно, уменьшается количество пор в бетоне.

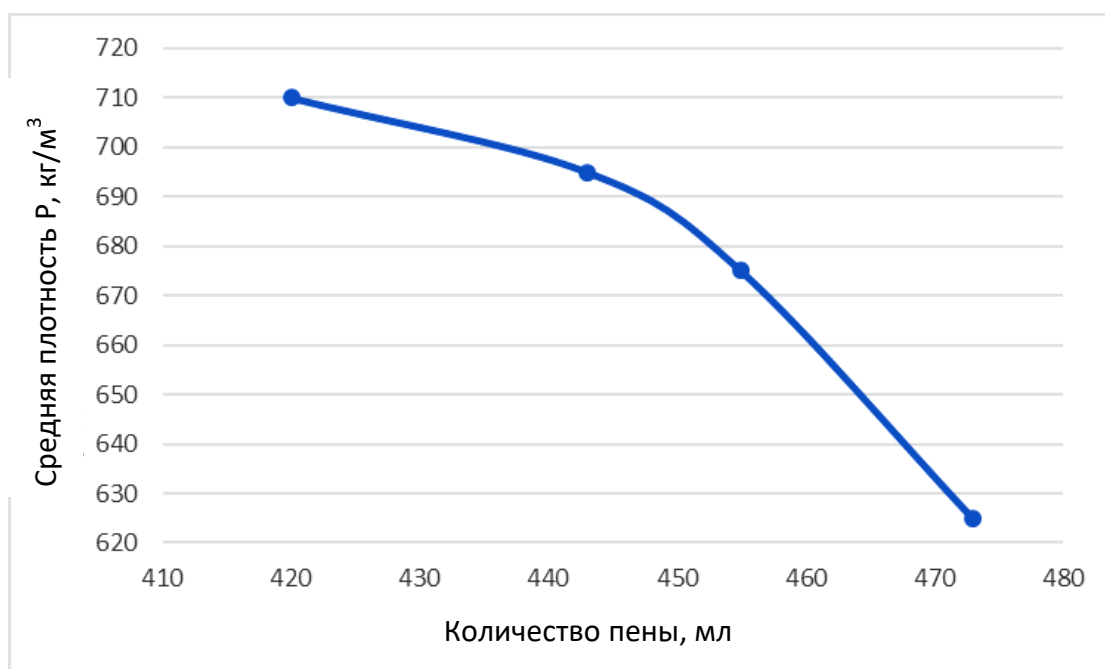


Рис. 2. Зависимость средней плотности образцов от содержания пены

Кроме того, при применении указанного состава для изготовления стяжки пола в жилых помещениях толщина слоя, согласно СНиП 2.03.13-88, должна быть не менее 30 мм. Легкий бетон для стяжек по прочности на сжатие должен соответствовать классу В5. Прочность легкого бетона на изгиб для стяжек, укладываемых по слою из сжимаемых тепло- или звукоизоляционных материалов, должна быть не менее 2,5 МПа (25 кгс/см<sup>2</sup>).

В результате исследований были выявлены зависимости прочности от содержания керамзита в составе и средней плотности от содержания пены для затворения цементной пеномассы. По этим данным был получен оптимальный состав пенобетона с добавлением керамзита для производства облегченной стяжки пола, который имеет плотность порядка 700 кг/м<sup>3</sup> и прочность на сжатие порядка 5 МПа и более, что соответствует СНиП 2.03.13-88. Такой материал будет хорошей альтернативой стяжке пола на цементно-песчаном вяжущем, так как обладает меньшей плотностью и повышенными тепло- и звукоизоляционными свойствами.

### Библиографический список

1. Ушеров-Маршак, А.В. Терминология современных сухих строительных смесей / А.В. Ушеров-Маршак, В.П. Ложкин, Е.В. Латорец // Вестник науки и образования Северо-Запада России. 2016. № 1. С. 1–9.
2. Черноусенко, Г.И. Технологии применения поризованных бетонов / Г.И. Черноусенко // Технологии бетонов. 2015. № 1–2. С. 56–59.
3. Славчева, Г.С. Теплоэффективные бетоны нового поколения для малоэтажного строительства / Г.С. Славчева, Е.М. Чернышов, М.В. Новиков // Строительные материалы. 2017. № 7. С. 20–24.

4. Красникова, Н.М. Керамзитопенобетон из сухой смеси для пенобетона / Н.М. Красникова, Э.В. Ерусланова, В.Г. Хозин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. № 4. С. 312–318.

5. Кудряшова, Р.А. Применение суперпластификаторов в тяжелом и легком бетонах / Р.А. Кудряшова, Н.В. Самаркина, Я.В. Шеймухова // Вестник Ульяновского государственного технического университета. 2016. № 1. С. 60.

*Об авторах:*

ЯКУШЕВ Никита Артемович – магистрант 2-го курса кафедры производства строительных изделий и конструкций ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

БЕЛОВ Владимир Владимирович – профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

## **DEVELOPMENT OF COMPOSITION OF NON-REPLACEMENT FOAM CONCRETE WITH ADDITION OF CERAMSITE FOR MANUFACTURE OF LIGHTED FLOOR TIE**

**N.A. Yakushev, V.V. Belov**

***Annotation.** The paper presents the way of finding the optimal composition of light concrete mix based on non-autoclaved foam concrete with the addition of expanded clay, for the production of a lightweight floor screed with a strength of about 5 MPa and a density of 600–800 kg/m<sup>3</sup>. When studying this kind of composition, in practice it is possible to obtain an inexpensive and effective material that has a low density with high heat and sound insulation properties.*

***Keywords:** foamed concrete, concrete, screed, composition.*

*About the authors:*

YAKUSHEV Nikita Artemovich – 2st year graduate student of the department of production of building products and constructions of Tver state technical university, Tver.

BELOV Vladimir Vladimirovich – professor, ph.d. of technical sciences, head of the department production of building products and constructions of Tver state technical university, Tver.

## СЕКЦИЯ 3. ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.422.52

### ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ СИСТЕМЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ КОНТАКТНОГО ФОРМОВАНИЯ

А.А. Бондарь, Д.А. Бондарь, Е.И. Лагусева

© А.А. Бондарь, Д.А. Бондарь, Е.И. Лагусева, 2019

*Аннотация.* Рассмотрены преимущества и недостатки применения различных полимерных связующих для изготовления крупногабаритных изделий со стеклянным наполнителем. Показано, что наиболее технологичны эпоксивинилэфирные смолы. Выявлено, что оптимальным при изготовлении крупногабаритных изделий для нанесения одного слоя композита количество перекиси метилэтилкетона в пропиточном составе должно составлять 1.2 м. ч. при температуре окружающей среды 24 °С.

**Ключевые слова:** композиты, контактное формование, крупногабаритные изделия, эпоксивинилэфирные смолы.

К композитам, или композиционным материалам, относят также стеклопластики – конструкционный материал, состоящий из полимерной матрицы (связующего) и стеклянного (армирующего) наполнителя, отличительная особенность которого – наличие границы раздела между фазами.

Основным компонентом является связующее вещество. В качестве полимерного связующего применяют как термопласты, так и реактопласты. В промышленности для изготовления изделий широкого спектра назначения из стеклопластиков с использованием в качестве связующего термореактивных олигомеров в основном применяют следующие конструкционные смолы: ненасыщенные полиэфирные, эпоксидные, эпоксивинилэфирные.

Связующим пропитывают стеклянный наполнитель, и после отверждения образуется монолитная структура, представляющая собой стеклянные волокна и (или) слои наполнителя, обеспечивающая их совместную работу в пластике. Для выполнения этой функции связующие должны удовлетворять ряду требований, среди которых наиболее важными являются:

- хорошая смачивающая способность и адгезия к стеклянному волокну;
- усадка при отверждении в пределах, не вызывающих образования микротрещин;

- высокая когезионная прочность смолы, входящей в состав стеклопластика;

- устойчивость вязкостных свойств приготовленных композиций в течение длительного времени (тиксотропность);

быстрое отверждение (по возможности без выделения летучих продуктов) [1].

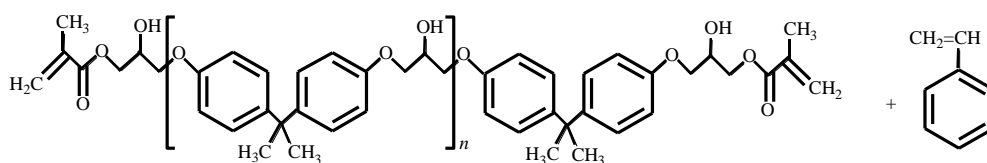
Лучшими физико-механическими свойствами (по сравнению с ненасыщенными полиэфирными смолами) обладают эпоксидные олигомеры, однако ненасыщенные полиэфирные смолы более дешевы и технологически более удобны, поэтому они чаще используются для композитов (свыше 70 % всех термореактивных смол) [2].

Ненасыщенные полиэфирные смолы хорошо совмещаются с различными компонентами: пигментами, красителями, пластификаторами и сухими сыпучими наполнителями (мелом, тальком, песком, каолином и т.д.) [1].

Применение эпоксиакрилатных (эпоксивинилэфирных) смол обусловлено высокими физико-механическими характеристиками, хим- и атмосферостойкостью. В некоторых случаях использование эпоксидных смол технологически невозможно или затруднено, поэтому применение эпоксиакрилатных смол является решением данной проблемы [3].

Синтез эпоксиакрилатных олигомеров осуществляется с помощью различных классов соединений. Их можно получить реакцией олигомеров, содержащих концевые эпоксидные группы с наиболее доступными непредельными кислотами (метакриловой или акриловой).

Винилэфирная смола представляет собой раствор олиговинилэфира в стироле [2]



Отверждение эпоксивинилэфирной смолы – это процесс необратимого превращения реакционноспособных олигомеров в нерастворимые и неплавкие полимеры трехмерного строения. Процесс связан в основном с активированием и раскрытием кратных (двойных) связей, приводящим к полимеризации, причем олигомеры, содержащие в среднем не менее двух двойных связей на молекулу, образуют трехмерные полимеры за счет возникновения поперечных связей [2].

В данной работе изучили влияние времени гелеобразования на степень полимеризации стеклопластика и связующего (винилэфирной смолы) для подбора оптимального состава композиции для отверждения системы.

Практическая ценность проведенных исследований заключается в том, что полученные в результате проведенной работы экспериментальные данные позволят получать крупногабаритные изделия с улучшенными физико-механическими характеристиками, хим- и атмосферостойкостью.

Рецептура композиции для определения степени полимеризации:

смола винилэфирная Aropol M604TB – 100 м. ч.;

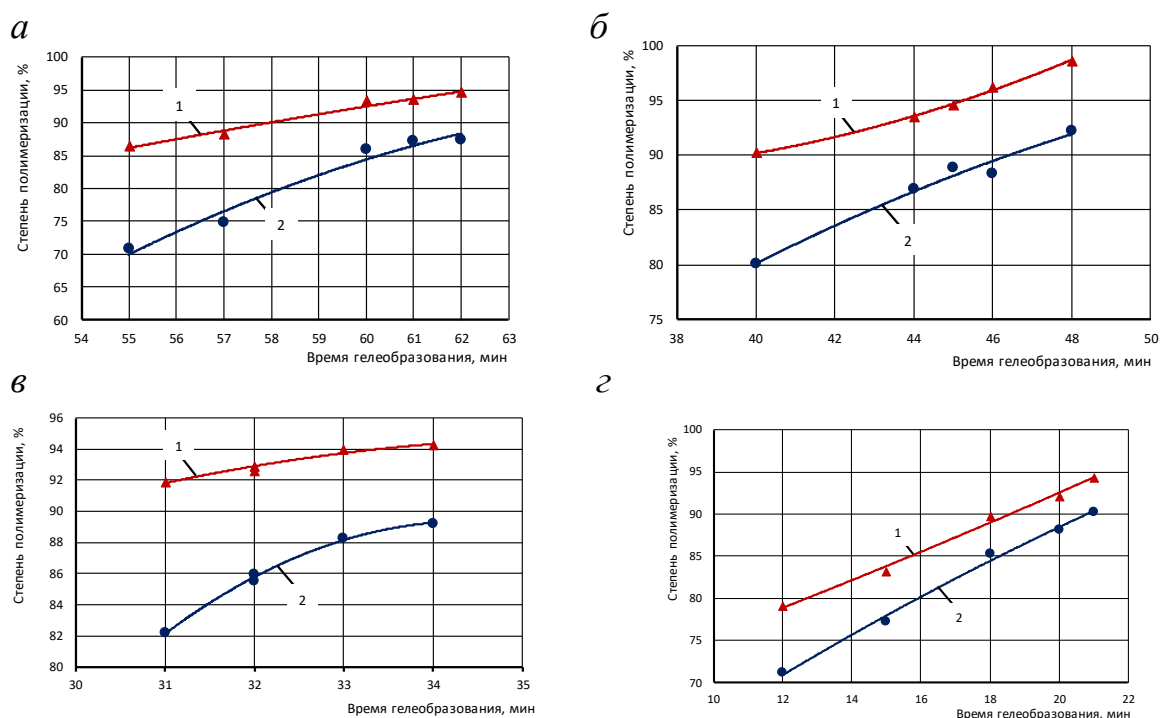
NLC-10 – 0.3 м. ч.;

перекись метилэтилкетона (ПМЭК) – варьируемый компонент (1–1.6 м. ч.).

Зависимость степени полимеризации стеклопластика и связующего от времени гелеобразования изучали при различном содержании ПМЭК в композиции при температуре окружающей среды 24 °С (рисунок).

Проведенные исследования показали, что оптимальным при изготовлении крупногабаритных изделий для нанесения одного слоя композита количество ПМЭК в пропиточном составе должно составлять 1.2 м. ч. при температуре окружающей среды 24 °С.

Полученные в результате проведенной работы экспериментальные данные позволят получать крупногабаритные изделия с улучшенными физико-механическими характеристиками, хим- и атмосферостойкостью.



Зависимость степени полимеризации стеклопластика (1) и связующего (2) от времени гелеобразования: а – 1 м. ч ПМЭК; б – 1,2 ПМЭК; в – 1,4 ПМЭК; г – 1,6 ПМЭК; 1 – степень полимеризации стеклопластика; 2 – связующего

В настоящее время крупногабаритные изделия на основе стекло-наполненных композиционных материалов применяются в машино-, кораблестроении, возведении пешеходных мостов и пролетов, лопастей ветряных электростанций, плит мобильного дорожного покрытия и др.

### Библиографический список

1. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.

2. Спиридонов, И.И. Механизм холодного отверждения винилэфирных смол и значимость процесса постотверждения / И.И. Спиридонов, Е.И. Лагусева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2015. № 1. С. 93–98.

3. Ворт, О. Введение в проблему антикоррозионных смол Ashland: материалы семинара «Рынок композитных материалов», 27 ноября 2013 г. / О. Ворт. М.: диск CD-ROM.

*Об авторах:*

БОНДАРЬ Александра Александровна – аспирант кафедры технологии полимерных материалов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: aleksa.karaseva2010@yandex.ru

БОНДАРЬ Дмитрий Алексеевич – магистрант кафедры технологии полимерных материалов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Litvinki69@rambler.ru

ЛАГУСЕВА Елена Ивановна – кандидат технических наук доцент кафедры технологии полимерных материалов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

## **OPTIMIZATION OF COMPOSITION COMPOSITION FOR THE CURING OF THE SYSTEM IN THE PRODUCTION OF LARGE-SIZED PRODUCTS BY THE METHOD OF CONTACT FORMING**

**A.A. Bondar, D.A. Bondar, E.I. Laguseva**

***Abstract.** The advantages and disadvantages of using various polymeric binders for the manufacture of large-sized products with glass filler are considered. It has been shown that epoxy vinyl ester resins are the most technological. It was revealed that the amount of methyl ethyl ketone in the impregnating composition should be 1.2 masspart optimal in the manufacture of large-sized products for applying one layer of the composite. at an ambient temperature of 24 °C.*

***Keywords:** composites, contact molding, large-sized products, epoxy vinyl ester resins.*

*About the authors:*

BONDAR Alexandra Alexandrovna – postgraduate of the department of technology of polymer materials of Tver state technical university, Tver. E-mail: aleksa.karaseva2010@yandex.ru

BONDAR Dmitry Alekseevich – undergraduate of the department of technology of polymer materials of Tver state technical university, Tver. E-mail: Litvinki69@rambler.ru

LAGUSEVA Elena Ivanovna – Ph.d., associate professor of the department of technology of polymer materials of Tver state technical university, Tver.



## ГИДРИРОВАНИЕ D-МАННОЗЫ И D-ЛАКТОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУТЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА Ru/СПС MN 100

М.Е. Григорьев, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева

© М.Е. Григорьев, О.В. Манаенков, В.Г. Матвеева, 2019

***Аннотация.** В данной работе для проведения процесса гидрирования D-маннозы и D-лактозы до соответствующих полиолов (D-маннита и D-лактита) был использован рутениевый катализатор Ru/СПС MN 100. Обосновано применение СПС в качестве подложки для каталитически активного металла – Ru. Приведены данные по влиянию рутениевого катализатора на конверсию и селективность процесса гидрирования D-маннозы и D-лактозы. Приведено сравнение катализатора Ru/СПС MN 100 с рутениевым катализатором, где в качестве подложки для активного металла был использован TiO<sub>2</sub> модифицированной NiO в процессе гидрирования D-маннозы. Показана высокая активность синтезированного катализатора Ru/СПС MN 100, а так же достигнута высокая селективность процесса гидрирования D-маннозы и D-лактозы при его использовании (97.9 % и 99.6 % соответственно).*

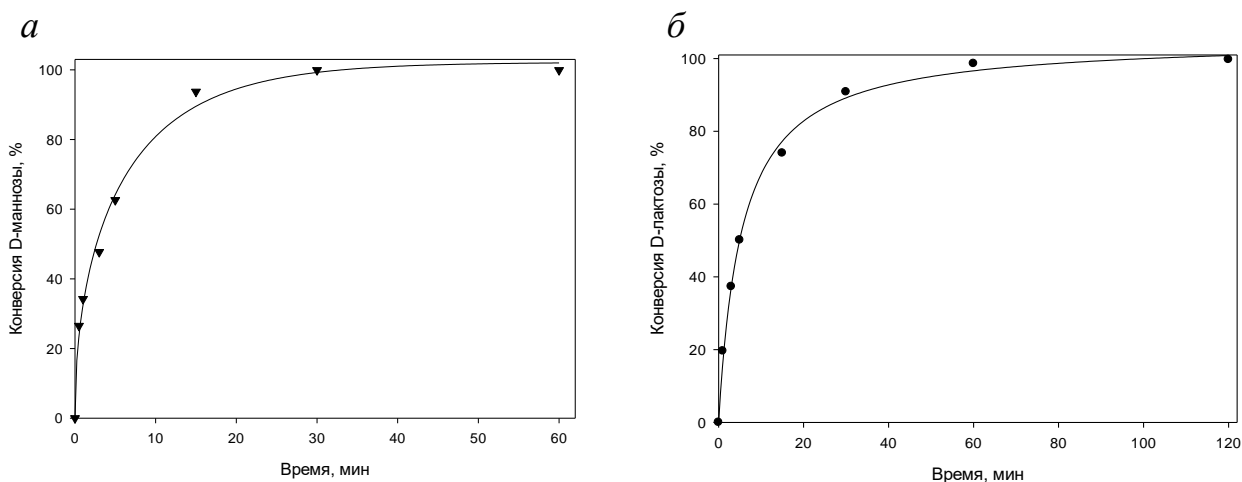
***Ключевые слова:** D-манноза, D-лактоза, рутениевый катализатор, гидрирование.*

Полиолы находят широкое применение в химической, фармацевтической и пищевой промышленности [1–3]. Получают полиолы в основном гидрированием углеводов с использованием гетерогенных каталитических систем. Так, гидрирование D-лактозы и D-маннозы проводят чаще всего с использованием рутениевых и никелевых катализаторов [4; 5]. Однако никелевые катализаторы имеют главный недостаток – выщелачивание активного металла; это уменьшает активность такого катализатора и способствует загрязнению целевого продукта ионами никеля [6], что требует введение в технологический процесс дополнительной стадии очистки катализата. Для повышения активности катализаторов на основе Ni используют различные промоторы (олово, бор, железо, хром, молибден, фосфор) [7; 8]. Следует сказать, что металлы-промоторы могут так же переходить в раствор. Например, Fe вымывается легко, а Cr – незначительно, Mo практически не выщелачивается [7]. Альтернативой применению никелевых катализаторов могут быть рутениевые катализаторы, которые в условиях проведения процесса гидрирования практически не вымываются; это дает возможность для их многократного использования. Кроме того, катализаторы на основе рутения обладают высокой каталитической активностью (по сравнению с никелевыми).

Важную роль в синтезе рутениевых катализаторов играет выбор носителя. В сравнение с неорганическими оксидами (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) углеродные носители являются более стабильными в слабокислой и хелатирующей реакционной среде. Они способны увеличивать активность катализатора посредством перераспределения электронной плотности между атомами углерода и атомами Ru. В данной работе был использован рутениевый катализатор Ru/СПС MN 100 с содержанием активного металла 3 % (вес.). В качестве носителя активного металла служил сверхсшитый полистирол, содержащий аминогруппы. СПС с успехом применяется как органический носитель для частиц металлов: он способен контролировать их размер, обеспечивать их стабилизацию. Сверхсшитый полистирол – это полимерная сеть, в которой в ходе синтеза полимера поры формируются спонтанно. В связи с большой степенью сшивки (более 100 %), он содержит наноразмерные жесткие пустоты, размер которых – порядка 4 нм. СПС способен к набуханию в различных растворителях, в том числе и в осадителях для исходного полимера. Это обеспечивает включение в структурированную матрицу СПС различных органометаллических соединений.

Процесс гидрирования D-лактозы и D-маннозы осуществлялся в периодическом реакторе высокого давления. В течение часа происходило насыщение катализатора водородом в воде при рабочей температуре и рабочем давлении. После насыщения катализатора водородом, раствор субстрата подавался в реакционную камеру. Отобранные через пробоотборник пробы анализировались методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

В ходе проведенных экспериментов по гидрированию D-маннозы и D-лактозы до D-маннита и D-лактита соответственно были получены зависимости конверсии субстратов от времени проведения процесса гидрирования (рисунок).



Влияние катализатора Ru/СПС MN 100 на конверсию: *a* – D-маннозы; *б* – D-лактозы (масса катализатора – 0.4 г., температура – 413 К, парциальное давление водорода – 40 атм, начальная концентрация  $C_{\text{d-манноза}} = 0.200$  моль/л и  $C_{\text{d-лактоза}} = 0.159$  моль/л)

Как видно из рисунка, при использовании катализатора Ru/СПС MN 100 достигается практически полная конверсия субстратов. Кроме того, используемый катализатор влияет на селективность процесса гидрирования. Это особенно важно для получения D-лактита, так как при гидрировании D-лактозы может образовываться много побочных продуктов. Так, при использовании рутения, нанесенного на различные оксиды металлов (MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) процесс гидрирования D-лактозы характеризуется высоким выходом побочных продуктов (лактоулозы, лактобионовой кислоты), что может привести к снижению селективности процесса на 20–80 %.

Данные по конверсии и селективности процесса гидрирования D-маннозы и D-лактозы представлены в таблице.

Данные по конверсии и селективности процесса гидрирования D-маннозы и D-лактозы

Субстрат	Начальная C <sub>субстрата</sub> , моль/л	Время, мин	Конверсия, %	Селективность, %
D-манноза	0.600	60	89.3	99.3
	0.200		99.4	97.1
	0.100		99.9	98.2
	0.600	120	99.1	97.9
D-лактоза	0.159	60	98.6	98.6
		120	99.7	99.6

Как видно из таблицы, при практически полной конверсии субстратов селективность процесса гидрирования D-маннозы меньше, чем при гидрировании D-лактозы. Это можно объяснить высокой концентрацией раствора D-маннозы. Увеличение начальной концентрации D-маннозы приводит к снижению конверсии субстрата и незначительному понижению селективности процесса.

Использование катализатора Ru/СПС MN 100 позволяет проводить процесс гидрирования D-маннозы и D-лактозы до D-маннита и D-лактита соответственно до почти полной конверсии субстрата и с высокой селективностью. Максимальная селективность процесса при гидрировании D-лактозы 99.6 % при конверсии 99.7 %, а при гидрировании D-маннозы 97.9 % при конверсии 99.1 %.

В проведенных экспериментах с катализатором Ru/СПС MN 100 в следующих условиях: масса катализатора – 0.4 г с содержанием рутения 3 % (вес.), концентрация субстрата – 0.6 моль/л, температура – 413 К, парциальное давление водорода – 40 атм, конверсия D-маннозы на 120 минутах составила 99 %.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00419 А.**

#### Библиографический список

1. Toukoniitty, B. Effect of Ultrasound on Catalytic Hydrogenation of d-Fructose to d-Mannitol / B. Toukoniitty, J. Kuusisto, J.P. Mikkola, T. Salmi, D.Yu. Murzin // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. № 44. P. 9370–9375.

2. Roelfsema, W.A. Lactose and derivatives / W.A. Roelfsema [et al.] // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th ed.; VCH: Weinheim, Germany. 2003. Vol. 19.

3. Wisselink, H.W. Mannitol production by lactic acid bacteria: a review / H.W. Wisselink, R.A. Weusthuis, G. Eggink, J. Hugenholtz, G.J. Grobбен // Int. Dairy J. 2002. № 12. P. 151–161.

4. Kuusisto, J. Hydrogenation of Lactose over Sponge Nickel Catalysts-Kinetics and Modeling / J. Kuusisto, J.P. Mikkola, M. Sparv, J. Warna // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 5900–5910.

5. Kuusisto, J. Kinetics of the catalytic hydrogenation of D-lactose on a carbon supported ruthenium catalyst / J. Kuusisto [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2008. Vol. 139. P. 69–77.

6. Hoffer, B.W. Supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of d-glucose / B.W. Hoffer // Catal. Today, 2003. № 79–80. P. 35–41.

7. Castoldi, M.C.M. Kinetic modeling of sucrose hydrogenation in the production of sorbitol and mannitol with ruthenium and nickel-Raney catalysts / M.C.M. Castoldi, L.D.T. Câmara, D.A.G. Aranda // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. Vol. 98. P. 83–89.

*Об авторах:*

ГРИГОРЬЕВ Максим Евгеньевич – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: GE.Max2015@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: matveeva@science.tver.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: ovman@yandex.ru

## **HYDROGENATION OF D-MANNOSE AND D-LOCTOSE USING Ru/HPS MN 100**

**M.E. Grigorjev, O.V. Manaenkov, V.G. Matveeva**

***Abstract.** In this work, a ruthenium Ru/HPS MN 100 catalyst was used to carry out the hydrogenation of D-mannose and D-lactose to the corresponding polyols (D-mannitol and D-lactitol). The use of hypercrosslinked polystyrene as a catalyst support for Ru is justified. The data on the effect of the ruthenium catalyst on the conversion and selectivity of the hydrogenation process for D-mannose and D-lactose are given. A comparison of the Ru/HPS MN 100 catalyst with a ruthenium catalyst based on TiO<sub>2</sub> modified with NiO was used as a support for the active metal in the hydrogenation of D-mannose is given. The high activity of the*

*synthesized Ru/HPS MN 100 catalyst was shown, and a high selectivity of the hydrogenation process (for D-mannose – 97.9 % and D-lactose – 99.6 %) was achieved.*

**Keywords:** *D-mannose, D-lactose, ruthenium catalyst, hydrogenation.*

*About the authors:*

GRIGOREV Maxim Evgenievich – ph.d. (chemical sciences), associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: GE.Max2015@yandex.ru

MATVEEVA Valentina Gennadievna – doctor chemical sciences, professor of department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: Valen-matveeva@yandex.ru

MANAENKOV Oleg Viktorovich – ph.d. (chemical sciences), associate professor of the department of biotechnology and chemistry Tver state technical university, Tver. E-mail: ovman@yandex.ru

УДК 66.094.3.098

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ СПОСОБОВ ИММОБИЛИЗАЦИИ ФЕРМЕНТОВ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ БИОСЕНСОРОВ И БИОТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**М.Е. Лакина, Е.О. Долуда, Л.С. Кузнецова, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда**

© М.Е. Лакина, Е.О. Долуда, Л.С. Кузнецова,  
Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, 2019

***Аннотация.** Разработка новых ферментативных систем, позволяющих усовершенствовать старые и предложить новые варианты анализа для целей здравоохранения и охраны окружающей среды, является одним из важнейших и перспективных направлений современной биотехнологии и химии. В результате проведенного теоретического обзора были выбраны наиболее эффективные методики иммобилизации пероксидазы на неорганические носители, которые заключаются в предварительном прокаливании и обработке аминирующими агентами. Показано, что применение в качестве сшивающего агента глутарового диальдегида приводит к увеличению стабильности и активности иммобилизованной пероксидазы. Из изученных в качестве носителей трех видов стекловолокна наибольшую эффективность и стабильность показал материал на основе  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .*

**Ключевые слова:** *биосенсоры, биотопливные элементы, иммобилизованные ферменты, сшивающие агенты.*

Одним из самых перспективных процессов в сфере энерго- и ресурсосберегающих технологий является создание эффективных биосенсоров и биотопливных элементов с использованием ферментов.

Биотопливные элементы представляют собой электробиохимические устройства, способные непрерывно трансформировать энергию биотоплива в электрическую, при этом в качестве активной фазы топливного элемента могут использоваться ферменты или их каскады, катализирующие химические превращения, а также микроорганизмы или отдельные органеллы. Подобные свойства биотопливных элементов позволяют рассчитывать на их широкое применение в будущем в качестве источников питания как в электронных устройствах, так и различных биоимплантируемых устройствах, таких как кардиостимуляторы, инсулиновые помпы и т.п. [1].

Создание биосенсоров и биотопливных элементов основано на свойствах оксидазы катализировать окисление различных веществ с образованием пероксида водорода. Этот подход реализован в биосенсорах на основе сопряженных ферментных систем с участием пероксидазы. Такие биосенсоры перспективны для создания систем контроля различных метаболитов и проведения мониторинга организма [2].

На основе сопряженных полиферментных систем разработан ряд биосенсорных устройств для определения L-аминокислот, глюкозы, лактата, оксалата и множества других соединений, показаны преимущества электродов, работающих при наложении отрицательного потенциала [3; 4].

Пероксидаза применяется в качестве метки одного из биоконпонентов в биосенсорах, основанных на принципах иммунохимического распознавания. Благодаря относительно невысокой стоимости пероксидазы в сравнении с флуоресцентными или радиоактивными метками, биосенсоры с пероксидазой в качестве метки получили широкое распространение [5; 6].

В данной работе в качестве неорганической основы биосенсора было выбрано стекловолокно, так как оно обладает высокой механической прочностью и химической стабильностью, наличием высокореакционно-способных ионогенных групп (ОН), что делает возможным модификацию носителя различными функциональными группами.

#### *Методика подготовки носителя для иммобилизации*

Для чистоты эксперимента стекловолокно отмывали гексаном (ч.д.а.) от пыли и других веществ, загрязняющих носитель; промывали дистиллированной водой и сушили при 30 °С.

Образец 1 получен прокаливанием в муфельной печи в течение суток при следующих температурах, °С: 120, 300, 600.

Образец 2 получен высушиванием стекловолокна в муфельной печи в течение суток при следующих температурах, °С: 120, 300, 600 совместно с  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Образец 3 получен высушиванием стекловолокна в муфельной печи в течение суток при следующих температурах, °С: 120, 300, 600 совместно с силаном.

Химическая структура неорганических носителей схематично представлена на рис. 1.

Носитель заливают 1 мл раствора хитозана в уксусной кислоте (1 г/л), оставляют на 1 час, фильтруют, промывают дистиллированной водой и высушивают при температуре 30 °С. Затем модифицированный носитель заливают 1 мл полифункционального реагента – карбодиимида (1 г/л). Выдерживают в течение 60 минут, промывают и высушивают при комнатной температуре. Активность фермента исследовали фотометрически.

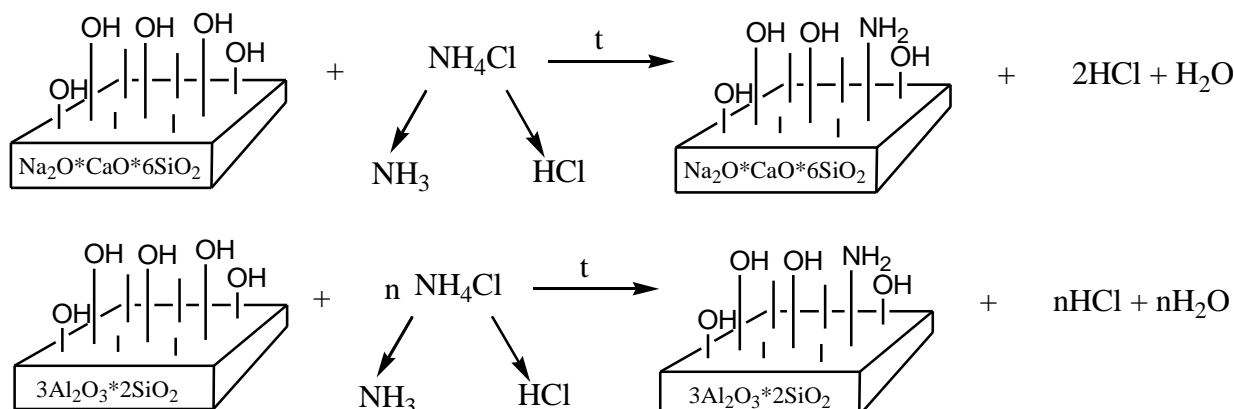


Рис. 1. Взаимодействие носителей с линкером  $\text{NH}_4\text{Cl}$

### Модификация полученных образцов

Полученные данные представлены на рис. 2.

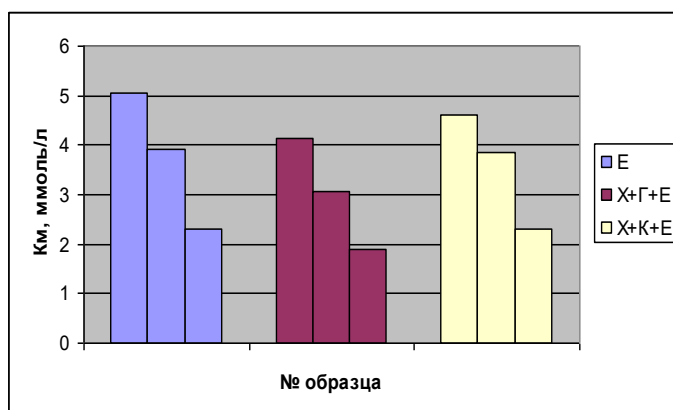


Рис. 2. Значения кинетического параметра  $K_m$  иммобилизованных ферментных систем, полученных методом обработки образцов растворами сшивающих (активирующих) агентов: E – нативный фермент; X – хитозан, Г – глутаровый альдегид; K – карбодиимид

Наибольшее сродство к субстрату пирокатехину наблюдается у иммобилизованных систем, приготовленных с применением в качестве сшивающего агента глутарового диальдегида, так как это приводит к

получению максимального количества свободных альдегидных групп, способных к взаимодействию с аминокетонами фермента пероксидазы.

Хитозан известен как хороший активатор пероксидазы из-за наличия большого количества свободных аминокетонных групп, и они могут активировать карбоксильные группы активного фермента за счет их вандерваальсового взаимодействия.

Применение карбодиимида, вероятно, приводит к перекрестной сшивке между карбоксильными и аминокетонами пероксидазы и является следствием снижения работы активных центров пероксидазы.

Таким образом, была доказана эффективность приготовленных биосенсоров, работа которых была испытана в реакции окисления модельных растворов пирокатехина, что делает возможным их перспективное использование в медицинской практике и промышленности как в непрерывных, так и периодических процессах.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №19-08-00186.**

### **Библиографический список**

1. Понаморева, О.Н. Биосенсоры и биотопливные элементы на основе целых клеток микроорганизмов и выделенных из них ферментов: обзор / О.Н. Понаморева // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2009. Вып. 1. С. 138–157.

2. Чигринова, Е.Ю. Микробные сенсоры на основе производных ферроцена и бензохинона, применяемые в качестве медиаторов / Е.Ю. Чигринова // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2018. Вып. 1. 2007. Т. 21. С. 263–269.

3. Тривен, М. Имобилизованные ферменты / М. Тривен. М.: Мир, 1988. 213 с.

4. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Т.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.

5. Кильдеева, Н.Р. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана / Н.Р. Кильдеева, Г.А. Вихорева, Е.Н., Ефременко. М.: ВНИРОС, 2003. 395 с.

6. Shleev, S. [et al.]. Biosens. / S. Shleev, J. Tkac, A. Christenson, T. Ruzgas, A.I. Yaropolov, J.W. Whittaker, L. Gorton // Bioelectron. 2005. Vol. 20. P. 2517–2554.

#### *Об авторах:*

ЛАКИНА Наталия Валерьевна – кандидат химических наук доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: lakina@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: doludav@yandex.ru



ДОЛУДА Евгений Олегович – студент ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: evgenydoluda@yandex.ru

ЛАКИНА Маргарита Евгеньевна – студентка ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: lakinamargarita@yandex.ru

КУЗНЕЦОВА Любовь Сергеевна – студентка ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kuznetsova.luba1998@yandex.ru

## **THE STUDY OF EFFECTIVE METHODS OF IMMOBILIZATION OF ENZYMES TO CREATE BIOSENSORS AND BIOFUEL ITEMS**

**M.E. Lakina, E.O. Doluda, L.S. Kuznetsova, N.V. Lakina, V.Yu. Doluda**

***Abstract.** The development of new enzymatic systems to improve the old and offer new analysis options for health and environmental protection is one of the most important and promising areas of modern biotechnology and chemistry. As a result of the theoretical review, the most effective methods of immobilization of peroxidase on inorganic carriers were chosen, which consist in preliminary calcination and treatment with aminating agents. It is shown that the use of glutar dialdehyde as a crosslinking agent leads to an increase in the stability and activity of immobilized peroxidase. Of the three types of glass fibers studied as carriers, the material based on  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  showed the greatest efficiency and stability.*

***Keywords:** biosensors, biofuel elements, immobilized enzymes, crosslinking agents.*

*About the authors:*

LAKINA Natalia Valerievna – candidate of chemical sciences of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: lakina@yandex.ru

DOLUDA Valentin Yur'evich – candidate of chemical sciences, professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: doludav@yandex.ru

DOLUDA Evgeniy Olegovich – the student of Tver state technical university, Tver. E-mail: evgenydoluda@yandex.ru

LUKINA Margarita Evgen'evna – the student of Tver state technical university, Tver. E-mail: lakinamargarita@yandex.ru

KUZNETSOVA Lyubov Sergeevna – the student of Tver state technical university, Tver. E-mail: kuznetsova.luba1998@yandex.ru

## СИНТЕЗ ФИШЕРА – ТРОПША НА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.Е. Маркова, И.Д. Петухова, Е.Е. Куприянова, А.О. Игнатенко,  
А.В. Гавриленко, А.А. Степачева, М.Г. Сульман

© М.Е. Маркова, И.Д. Петухова, Е.Е. Куприянова, А.О. Игнатенко,  
А.В. Гавриленко, А.А. Степачева, М.Г. Сульман, 2019

***Аннотация.** Проведено исследование структуры и каталитических свойств кобальт- и железосодержащих катализаторов, синтезированных методом субкритического осаждения в водной среде. Синтез катализатора осуществлялся при температуре 200 °С и общем давлении 7.5 МПа с использованием оксида кремния в качестве носителя. Изучена каталитическая активность синтезированных материалов в жидкофазном синтезе Фишера – Тропша. Изучение структуры и состава катализатора показало, что использование оксида кремния в качестве носителя позволяет формировать Со- и Fe-содержащие частицы, состоящие из металлов и их оксидов. Испытания синтезированных катализаторов в жидкофазном синтезе Фишера–Тропша показали, что катализатор на основе Со позволяет получать углеводороды бензинового ряда. Со/SiO<sub>2</sub> показал более высокую селективность к образованию линейных углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>. В случае Fe-содержащего катализатора обнаружено образование значительного количества оксигенатов (спиртов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>).*

***Ключевые слова:** гидротермальный синтез, углеводороды, синтез Фишера – Тропша, кобальт, железо.*

Современные тенденции в промышленности требуют разработки высокоактивных и стабильных катализаторов для различных процессов. Нанесенные наночастицы металлов являются одними из наиболее перспективных катализаторов большинства реакций (гидрирования, окисления, гидроформилирования и др.) [5]. Такие нанокатализаторы характеризуются уникальными свойствами (высокой площадью поверхности, высокой поверхностной энергией) и повышенной реакционной способностью. Однако основной проблемой металлических наночастиц является быстрая агрегация. Для решения этой задачи используются два основных направления: (поиск высокоэффективных стабилизаторов и разработка новых методов синтеза.

Широко используются такие методы синтеза катализаторов, как соосаждение, пропитка по влагоемкости [2], сиоохимический синтез [1], полиольный метод и т.д. Эти методы имеют многочисленные недостатки, в том числе полученные наночастицы характеризуются широким распределением частиц по размерам, неоднородностью каталитически активной фазы, низкой

дисперсностью. Более того, применение таких методов требует использования больших объемов растворителей, высоких температур, токсичных соединений или ПАВ.

В последние годы повышается интерес к применению сверх- и субкритических жидкостей для синтеза нанесенных наночастиц. Образование частиц металла в сверх- и субкритических жидкостях классифицируется как физико-химическое осаждение и включает взаимодействие между прекурсором металла и растворителем путем гидролиза или восстановления [4]. Этот метод интересен с точки зрения достижения высоких дисперсий наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами.

Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в каталитическом синтезе (так называемый гидротермальный синтез) позволяет получать из неорганических солей сверхтонкие пленки оксидов металлов или наночастицы металлов [6]. Прекурсор металла подвергается гидролизу, в результате чего образуется гидроксид металла, который затем преобразуется в оксид металла или частицы металла [3]. Использование сверх- и субкритических условий для синтеза осажденных катализаторов показывает, что несмотря на то, достигается ли критическая область, полученные каталитические системы характеризуются высокой кристалличностью, наноразмерностью и равномерным распределением активной фазы.

В данной работе представлены результаты исследования структуры и каталитических характеристик Co- и Fe-содержащих катализаторов, синтезированных в субкритической воде. Для определения процессов, протекающих в процессе гидротермального синтеза, исследованы как пористая структура, так и состав активной фазы. Каталитическая активность полученных материалов изучена в жидкофазном синтезе Фишера–Тропша, направленном на получение углеводородов бензинового ряда.

Синтез металлосодержащих катализаторов в субкритических условиях осуществлялся в реакторе высокого давления. В реактор вносили 1 г носителя, прекурсор металла в расчете на 10 % металла и 0.1 г бикарбоната натрия, растворенных в 30 мл дистиллированной воды. Реактор герметизировали и продували азотом для удаления кислорода воздуха. Затем устанавливали рабочее давление азота (6.0 МПа), контролируемое манометром, и температуру ( $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Общее давление в реакторе после нагрева составило 7.5 МПа. Процесс проводили при непрерывном перемешивании со скоростью 750 об/мин. Время синтеза составляло 15 минут. После синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, промывали 15–20 мл дистиллированной воды до отсутствия реакции на нитрат- и карбонат-ионы, высушивали на воздухе, прокаливали при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов и восстанавливали в токе водорода при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов.

Полученные катализаторы были протестированы в жидкофазном синтезе Фишера – Тропша в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, США) с использованием додекана в качестве растворителя. В качестве синтез-газа применялась смесь CO и  $\text{H}_2$  в объемном соотношении 1 : 4. Высокое

содержание водорода в газовой смеси обусловлено необходимостью дополнительного гидрирования олефинов и кислородсодержащих соединений, образующихся в присутствии кобальт- и железосодержащего катализатора. Температура процесса составляла 200 °С, общее давление в реакторе – 2.0 МПа, масса катализатора – 0.1 г, объем растворителя – 30 мл.

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота (рис. 1) показал, что изотермы исходного образца оксида кремния относятся к изотермам I типа, характерным для микропористых веществ со слабым взаимодействием адсорбат – адсорбент. Использование SiO<sub>2</sub> в гидротермальных условиях приводит к изменению структуры носителя. Установлено, что изотермы обработанного носителя и катализаторов относятся к IV типу с петлей гистерезиса формы H<sub>2</sub>. Такие изотермы характерны для мезомезопористых веществ, имеющих цилиндрические поры с широким распределением по размерам, сильным взаимодействием адсорбат – адсорбент. Появление мезопор со средним диаметром 20–50 нм для образцов, полученных в субкритической воде, хорошо видно на рис. 2. Интересно отметить, что при осаждении металла в субкритической воде не наблюдалось изменений в структуре и пористости кремнезема по сравнению с обработанным носителем.

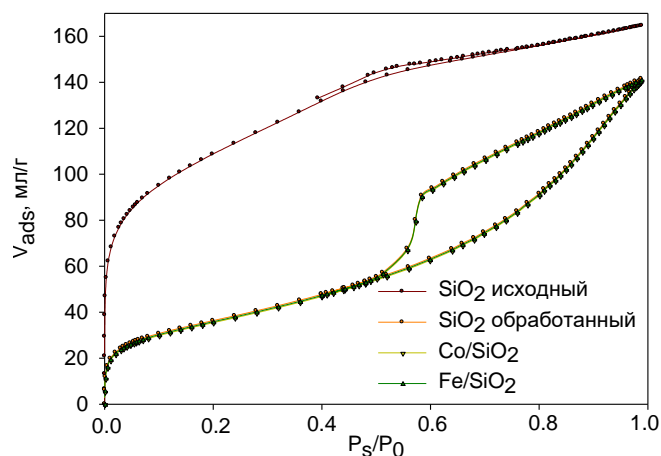


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции для образцов

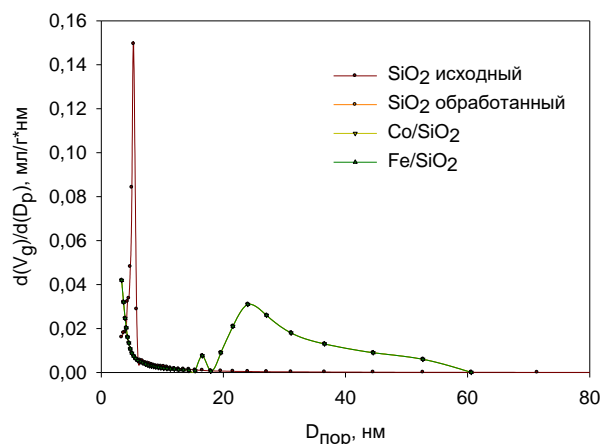


Рис. 2. Распределение пор по размерам

Удельная площадь поверхности и общий объем пор синтезированных катализаторов представлены в таблице. Полученные данные показывают, что площадь поверхности металлосодержащих катализаторов аналогична площади поверхности обработанного оксида кремния.

Тестирование полученных катализаторов проводилось в жидкофазном синтезе Фишера – Тропша. В жидкой среде высококипящего инертного растворителя появляется возможность управления стадией роста цепи за счет снижения растворимости СО и предотвращения реакции конверсии водяного пара.

### Результаты анализа катализаторов

Образец	Объем пор, дм <sup>3</sup> /г	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Площадь поверхности микропор, м <sup>2</sup> /г	Концентрация металла, ат. %	Состояние металла
SiO <sub>2</sub>	0.25	391.0	121.0	—	—
SiO <sub>2</sub> обработанный	0.22	128.0	5.5	—	—
Co/SiO <sub>2</sub>	0.22	127.5	5.0	2.8	Co <sup>2+</sup>
Fe/SiO <sub>2</sub>	0.22	127.0	5.0	2.3	Fe <sup>2+</sup>

Тестирование синтезированных катализаторов показало высокую селективность катализатора на основе Co (около 45 %) к образованию линейных углеводородов бензинового ряда C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>. В случае Fe-содержащего катализатора обнаружено образование значительного количества оксигенатов (спиртов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) (более 30 %). Кроме того, для обоих катализаторов наблюдается образование циклических и ароматических соединений (в основном циклогексана и бензола) с общим выходом 30 %. Анализ фазового состава газа показал наличие углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> для всех синтезированных образцов, причем пропан и бутан в газовой фазе находятся в следовых количествах.

**Авторы благодарят Российский научный фонд (грант 17-79-10089) и Российский фонд фундаментальных исследований (гранты 17-08-00609 и 18-29-06004) за финансовую поддержку.**

### Библиографический список

1. Angelucci, C.A. Preparation of platinum-ruthenium alloys supported on carbon by a sonochemical method / C.A. Angelucci, Silva M. D'Villa, F.C. Nart // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52 (25). P. 7293–7299.
2. Antolini, E. Carbon-supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells // E. Antolini [et al.] / *Journal of Applied Electrochemistry*. 2005. Vol. 36. P. 355–362.
3. Byrappa, K. Handbook of Hydrothermal Technology / K. Byrappa, M. Yoshimura // Noyes Publications Park Ridge. 2001. P. 1–39.
4. Cansell, F. Design of functional nanostructured materials using supercritical fluids / F. Cansell, C. Aymonier // *Journal of Supercritical Fluids*. 2009. Vol. 47. P. 508–516.
5. Erkey, C. Supercritical Fluids & Organometallic Compounds / C. Erkey // Elsevier, Amsterdam, Netherlands. 2011.
6. Lester, E. Reaction engineering: the supercritical water hydrothermal synthesis of nanoparticles / E. Lester [et al.] // *Journal of Supercritical Fluids*. 2006. Vol. 37. P. 209–214.

*Об авторах:*

МАРКОВА Мария Евгеньевна – аспирантка 3-го курса, специалист по учебно-методической работе кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: mashulikmarkova@gmail.com

ПЕТУХОВА Ирина Дмитриевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: science@science.tver.ru

КУПРИЯНОВА Елена Евгеньевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: science@science.tver.ru

ИГНАТЕНКО Артур Олегович – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: science@science.tver.ru

ГАВРИЛЕНКО Александра Васильевна – кандидат химических наук доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: schuric-al@yandex.ru

СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой стандартизации, сертификации и управления качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

## **FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS OVER HYDROTHERMAL CATALYSTS**

**M.E. Markova, I.D. Petukhova, E.E. Kupriyanova, A.O. Ignatenko,  
A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva, M.G. Sulman**

***Abstract.** In this paper, the structure and catalytic properties of cobalt – and iron- containing catalysts synthesized by subcritical deposition in an aqueous medium were studied. The catalysts were synthesized at a temperature of 200 °C and a total pressure of 7.5 MPa using silica as a support. The catalytic activity of the synthesized materials in the liquid-phase Fischer-Tropsch synthesis was studied. The study of the structure and composition of the catalyst showed that the use of silica as a support allows the formation of Co- and Fe-containing particles consisting of metals and their oxides. Tests of the synthesized catalysts in the liquid-phase Fischer-Tropsch synthesis showed that the catalyst based on Co allows obtaining hydrocarbons of the gasoline range. Co/SiO<sub>2</sub> showed higher selectivity to the formation of C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> linear hydrocarbons. In the case of Fe-containing catalyst, the formation of a significant amount of oxygenates (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alcohols) was found.*

**Keywords:** *hydrothermal synthesis, hydrocarbons, Fischer-Tropsch synthesis, cobalt, iron.*

*About the authors:*

MARKOVA Mariya Evgenevna – graduate student of the 3 course, specialist in educational and methodical work of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: mashulikmarkova@gmail.com

PETUKHOVA Irina Dmitrievna – master's student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: science@science.tver.ru

KUPRIYANOVA Elena Evgenevna – master's student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: science@science.tver.ru

IGNATENKO Artur Olegovich – master's student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: science@science.tver.ru

GAVRILENKO Alexandra Vasilievna – ph.d., associate professor of the department of standartization, certification and quality management of Tver state technical university, Tver. E-mail: schuric-al@yandex.ru

STEPACHEVA Antonina Anatolievna – ph.d., associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

SULMAN Mikhail Gennadievich – doctor of science, professor, head of the department of standartization, certification and quality management of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

УДК 631.17

## **РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА**

**М.М. Мельничук, Е.А. Прутенская**

© М.М. Мельничук, Е.А. Прутенская, 2019

**Аннотация.** *Представлен возможный вариант переработки лузги подсолнечника – отхода маслоэкстракционного производства, с целью получения пигмента меланина и пеллет, используемых в качестве биотоплива. В качестве фактора, позволяющего уменьшить время и улучшить выделение меланиновых веществ, предлагается применение ультразвука. Оно позволяет достичь большей эффективности экстракции меланиновых веществ из растительного сырья за счет более полного выхода веществ в раствор. В настоящее время меланин применяется в производстве антимикробных*

препаратов, а также для производства косметических средств и солнцезащитных кремов. Источником данного пигмента могут служить растения, насекомые и микроорганизмы.

**Ключевые слова:** лужга подсолнечника, меланиновые вещества, ультразвук, биотопливо.

Меланины являются уникальными природными соединениями, характеризующиеся высокой УФ-, радио-, гастро-, гепатопротекторной, антиоксидантной активностью и нашедшие широкое применение в качестве лечебно-профилактических препаратов и биологически активных добавок [1].

Меланин возможно применять с целью профилактики и лечения болезней людей, а также в пищевой, парфюмерной промышленности. Простейшим является вариант использования меланина в качестве добавок к солнцезащитным кремам. Присутствие меланина в пищевых продуктах и изделиях способствует их длительному хранению. В процессе пищеварения меланин частично усваивается при участии микрофлоры кишечника, частично исполняет роль энтеросорбента, регулятора перистальтики, нормализует состав кишечной микрофлоры. Является активным антидотом при острых отравлениях, эффективно выводит токсины на ранней стадии отравления из пищеварительного тракта до их всасывания в кровь. Меланин применяют при лечении и профилактике заболеваний печени, нейрозаболеваниях (стрессе, синдроме хронической усталости), онкологических заболеваний, заболеваний неясной этиологии. Использование меланина оказывает омолаживающее воздействие на организм [2].

Обычно в качестве сырья для получения меланинов с помощью методов биотехнологии используют грибы и бактерии. Однако в настоящее время актуальны исследования, направленные на поиск альтернативных источников меланинов.

На данный момент в качестве сырья для выделения меланинов рассматривается лужга подсолнечника. Это обусловлено большим производством данного сырья ежегодно и простотой утилизации всех отходов маслоэкстракционного производства. Кроме того, посевные площади основной масличной культуры с каждым годом растут. Поэтому необходима быстрая и эффективная технология переработки отходов маслоэкстракционного производства. По данным Минсельхоза РФ, в 2018 году в России сев подсолнечника был проведен на площади 7.7 млн га, в 2017 году – на 7.2 млн га.

Целью данной работы является разработка комплексной переработки лужги подсолнечника с целью получения меланиновых веществ и биотоплива, обладающего высокой теплотворной способностью. Выделение меланиновых веществ производится с помощью ультразвука.

В качестве объекта исследований была использована лужга подсолнечника – отход маслоэкстракционного производства. Лужгу предварительно измельчали до размера не более 1 мм. Экстрагируемый

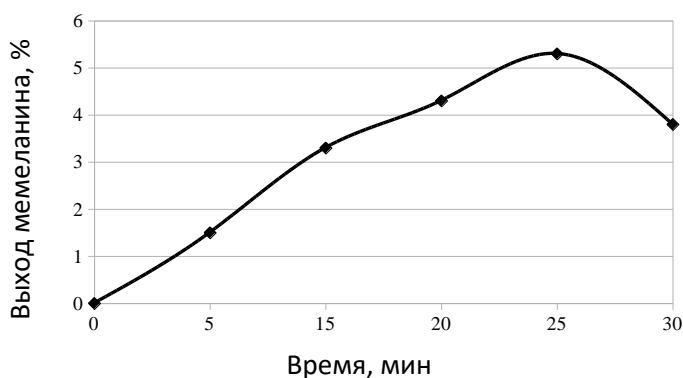


меланин содержится на внешней стороне лозги, а при сильном помоле увеличивается площадь поверхности лозги, не содержащей пигменты. Следовательно, мелкий помол способствует снижению выхода целевого продукта по отношению к лозге с более крупным помолом.

Выделение пигмента проводилось с помощью ультразвуковой экстракции в присутствии 0.1 Н гидроксида натрия. Соотношение количества экстрагирующего раствора к количеству сырья подбиралось экспериментально и составило 1 : 40. Осаждение экстрагированного меланина осуществлялось с помощью подкисления раствора концентрированной соляной кислотой до образования хлопьевидного осадка. Затем осадок отделяли с помощью центрифугирования и лиофильно сушили.

Использование ультразвука позволяет достичь большей эффективности экстракции меланиновых веществ из растительного сырья за счет более полного выхода веществ в раствор. Частота ультразвуковой обработки  $37 \pm 1$  кГц. Интенсивность ( $414 \text{ Вт/см}^2$ ) определена экспериментально. Причинами повышенного воздействия ультразвука в щелочной среде на растительный материал являются микрорасслоение ткани и увеличение поглощения растворителя, что приводит к усилению эффекта кавитации; в результате происходят разрушение клеточной стенки и высвобождение меланиновых веществ. Использование ультразвукового воздействия позволяет увеличить выход меланиновых веществ.

Опытным путем установлено, что оптимальное соотношение соляной кислоты к раствору – 1 : 70. Меньшего количества кислоты недостаточно для вытеснения натрия из образованных меланиновых агломератов. Большее же количество кислоты способствует гидролизу пигментов, что приводит к снижению выхода целевого продукта.



Влияние времени экстракции на выход меланиновых веществ

Максимальный выход меланиновых веществ при ультразвуковой экстракции составил 5.4 % к весу лозги (рисунок).

Чтобы полностью утилизировать растительные отходы (лозгу подсолнечника) в полезные продукты, производили смешивание влажного отработанного жмыха подсолнечника с низинным торфом. Таким образом, в ходе работы были получены брикеты из предварительно обработанной лозги. Уда-

ление веществ фенольной природы из сырья позволило уменьшить зольность брикет по сравнению с традиционным способом производства. Влажность получаемых брикет также уменьшается, поэтому брикеты стали более удобными для транспортировки.

Кроме того, использование торфа в качестве связывающего агента позволяет увеличить теплотворность получаемых брикетов. Теплота сгорания данных топливных элементов, согласно экспериментальным данным, составила порядка 19.5 МДж/кг. Несмотря на увеличение теплотворной способности, зольность обработанной лузги остается на том же уровне.

Таким образом, предлагаемый способ переработки лузги подсолнечника позволяет достичь максимальной эффективности переработки растительного сырья. В результате процесса получается биологически активное вещество – меланин, а при дальнейшей обработке лузги подсолнечника – биотопливо с высокой теплотворной способностью.

### Библиографический список

1. Грачева, Н.В. Способ получения меланина из лузги подсолнечника и исследование его антиоксидантной активности / Н.В. Грачева, В.Ф. Желтобрюхов // Вестник технологического университета. 2016. № 15. С. 154–157.

2. Картушина, Ю.Н. Получение меланина на основе отходов масло-экстракционного производства / Ю.Н. Картушина, М.А. Кириченко, Г.А. Севрюкова // Вестник технологического университета. 2016. № 16. С. 124–126.

*Об авторах:*

МЕЛЬНИЧУК Мария Дмитриевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: melnytop@yandex.ru

ПРУТЕНСКАЯ Екатерина Анатольевна – кандидат биологических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь

## DEVELOPMENT OF COMPLEX PROCESSING OF SUNFLOWER HUSKS

**M.M. Melnichuk, E.A. Prutenskaya**

***Annotation.** The article presents a possible option for processing husk of sunflower – waste oil extraction production, in order to obtain the pigment melanin and pellets used as biofuels. The use of ultrasound is suggested as a factor allowing to reduce the time and improve the release of melanin substances. The use of ultrasound allows to achieve greater efficiency in the extraction of melanin substances from plant materials due to a more complete release of substances into the solution. Currently, melanin is used in the production of antimicrobial agents, as well as for the production of cosmetics and sunscreens. The source of this pigment can be plants, insects and microorganisms.*

***Keywords:** sunflower husk, melanin substances, ultrasound, biofuel.*

*About the authors:*

MELNICHUK Maria Dmitrievna – undergraduate of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: melnytop@yandex.ru

PRUTENSKAYA Ekaterina Anatolievna – ph.d. associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver.

УДК 664.2.037

## **КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА БОБОВЫХ КУЛЬТУР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И БИОТОПЛИВ**

**Е.В. Ожимкова, Е.В. Смирнова**

© Е.В. Ожимкова, Е.В. Смирнова, 2019

***Аннотация.** Рассмотрены современные аспекты комплексной переработки различных бобовых культур в востребованные промышленностью вещества, а также проведен анализ возможности использования шрота растительного сырья, остающегося после экстракции ценных компонентов, для получения биоэтанола. Описаны методики получения крахмалов из бобовых культур и физико-химические методы анализа полученных образцов крахмалов.*

***Ключевые слова:** ресурсосбережение, бобовые, экстракция, крахмал, биотопливо.*

Бобовые и продукты их переработки являются одними из основных источников пищи и играют важную роль в рационе питания людей во многих странах мира. Бобовые (фасоль, бобы, горох и т.д.) характеризуются высокой биологической ценностью; их можно рассматривать в качестве источника крахмала и белков. Кроме того, бобовые содержат пищевые волокна, минеральные вещества, витамины и полиненасыщенные жирные кислоты [1]. Ряд исследований указывает на прямую связь между регулярным употреблением в пищу бобовых культур и снижением риска возникновения диабета, сердечно-сосудистых заболеваний и злокачественных опухолей. Все вышеперечисленное способствовало включению бобовых в списки диетических компонентов, рекомендуемых многими медицинскими организациями к включению в рацион питания современного человека [2].

Крахмалы, полученные из бобовых культур, таких как горох, фасоль, чечевица и другие, обладают более высокими показателями вязкости, способностью к ретроградации, растворимостью по сравнению с картофельным крахмалом. В последние годы крахмалы бобовых культур довольно широко используют в качестве добавок к картофельному, кукурузному и другим крахмалам для улучшения качества и свойств последних [3].

Для белковых комплексов бобовых культур с помощью исследований *in vitro* и *in vivo* доказаны антиканцерогенные, антиоксидантные и антибактериальные свойства, а также клинически подтверждена их способность снижать уровень холестерина и глюкозы в крови [4]. Особого внимания заслуживают именно белки бобовых, обладающих противораковым потенциалом. Рак желудочно-кишечного тракта является одним из наиболее распространенных видов этого заболевания и его возникновение во многом тесно связано с пищевыми привычками. Молекулярные механизмы, посредством которых пептиды из бобовых культур оказывают свое противоопухолевое действие, на сегодняшний день выяснены лишь частично и включают взаимодействие с матриксными металлопротеазами, изменение потенциала митохондриальной мембраны и т.д. [5; 6; 7].

Шелуху бобовых культур можно рассматривать как доступный источник природных антиоксидантов. Реакции окисления представляют собой серьезную проблему для пищевой, фармацевтической и косметической отраслей промышленности, следовательно, антиоксиданты необходимы для предотвращения нежелательных окислительных изменений в целевых продуктах. Поэтому актуальными становятся исследования, направленные на поиск доступных ресурсов для получения антиоксидантов. Шелуха бобовых содержит соединения с высокой антиоксидантной активностью, поэтому может рассматриваться в качестве перспективного сырья для получения данных компонентов.

Целями представленной работы были последовательное получение из семян бобовых белковых изолятов и крахмалов, а также использование остающегося шрота растительного сырья для получения биоэтанола.

Для проведения исследований использовались торговые образцы семян зеленого и желтого гороха, белой и красной фасоли, красных бобов и чечевицы. Метод экстрагирования белковых компонентов заключался в следующем: бобовые культуры измельчали до образования муки с диаметром частиц не более 150 мкм и диспергировали в дистиллированной воде (гидромодуль – 1 : 5). Процесс вели при pH 8.5. Полученный белковый экстракт отделяли от нерастворимого остатка растительного сырья центрифугированием. Затем добавлением с помощью раствора соляной кислоты pH экстракта доводили до 4.3, выпавший осадок отделяли центрифугированием. Концентрацию белка в полученных образцах определяли бицинхонатным методом. Методики экстракции и анализа крахмалов представлены в работе [3].

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что максимальный выход крахмала можно получить, используя в качестве сырья чечевицу, а минимальный выход крахмала отмечен при использовании желтого гороха. Вероятно, разница между количеством общего и изолированного растворимого белка обусловлена наличием сложных комплексов с участием белков, в частности гликано-протеиновых компонентов. Растительное сырье, остающееся после экстракции ценных компонентов целесообразно использовать для получения биоэтанола. К сожалению, массовое

использование нефти как одного из основных ресурсов для получения топлива привело к таким проблемам, как истощение ее запасов, существенные колебания цен на энергоносители, негативное воздействие на окружающую среду при ее переработке. Кроме того, экспертов тревожит уровень зависимости промышленных процессов от запасов ископаемого топлива особенно с учетом того факта, что большая часть энергии производится из ископаемых видов топлива, в то время как только примерно 10 % энергии производится из возобновляемых источников. Следовательно, важнейшей задачей современного мира является поиск новых возобновляемых источников энергии, которые могут решить эти проблемы устойчивого развития энергетики [10]. Предлагаемый в работе комплексный подход позволит последовательно получать из сырья бобовых культур белковые комплексы, крахмалы, а оставшийся растительный шрот использовать для культивирования *Saccharomyces cerevisiae* и получения кормовых белковых продуктов и биотоплив.

#### **Библиографический список:**

1. Shuang-Kui Du. Physicochemical properties and digestibility of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) starches / Shuang-Kui Du, Hongxin Jiang, Yongfeng Ai, Jay-Lin Jane // Carbohydrate Polymers. 2014. Vol. 108. P. 200–205.
2. Pieczyk, M. Chemical composition and starch digestibility in flours from Polish processed legume seeds / M. Pieczyk, R. Wołosiak, B. Drużynska, E. Worobiej // Food Chemistry. 2012. Vol. 108. P. 1057–1064.
3. Жвирбле, К.В. Экстракция и физико-химический анализ крахмалов / К.В. Жвирбле, Е.В. Ожимкова, В.В. Орлов, Р.Н. Тарасова // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2016. № 1. С. 127–132.
4. Carbonaro, M. Structural aspects of legume proteins and nutraceutical properties / M. Carbonaro, P. Maselli, A. Nucara // Food Research International. 2015. Vol. 76. P. 19–30.
5. Luna-Vital, D. Peptides from legumes with antigastrointestinal cancer potential: current evidence for their molecular mechanisms / D. Luna-Vital, E. Gonzalez de Mejia // Current Opinion in Food Science. 2018. Vol. 20. P. 13–18.
6. Zhu, B. Dietary legume consumption reduces risk of colorectal cancer: evidence from a meta-analysis of cohort studies / B. Zhu, Y. Sun, L. Qi, R. Zhong, X. Miao // Sci Rep. 2015. Vol. 5. P. 8797.
7. Arvelo, F. Biology of colorectal cancer / F. Arvelo, F. Sojo, C. Cotte // Ecancermedical science. 2015. Vol. 9. P. 520.

#### *Об авторах:*

ОЖИМКОВА Елена Владимировна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: eozhimkova@mail.ru

СМИРНОВА Екатерина Витальевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: katyasmirnova1996@mail.ru

## **INTEGRATED PROCESSING OF LEGUME CROPS FOR THE OBTAINING OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES AND BIOFUELS**

**E.V. Ozhimkova, E.V. Smirnova**

***Abstract.** The article discusses the modern aspects of the complex processing of various leguminous crops into substances demanded by the industry, and also analyzed the possibility of using the meal of vegetable raw materials remaining after the extraction of valuable components to obtain bioethanol. Methods for obtaining starch from legumes and physico-chemical methods for analyzing the samples of starch are described.*

***Keywords:** resource conservation, fabaceae, extraction, starch, biofuels.*

*About the authors:*

OZHIMKOVA Elena Vladimirovna – candidate of chemical sciences associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: eozhimkova@mail.ru

SMIRNOVA Ekaterina Vital'evna – undergraduate of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: katyasmirnova1996@mail.ru

УДК 662.756.3+544.478

## **СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В УГЛЕВОДОРОДЫ**

**А.М. Семенова, Н.С. Яблокова, Д.В. Рудь, А.А. Степачева,  
М.Г. Сульман, Э.М. Сульман**

© А.М. Семенова, Н.С. Яблокова, Д.В. Рудь, А.А. Степачева,  
М.Г. Сульман, Э.М. Сульман, 2019

***Аннотация.** Рассмотрен новый метод конверсии жирных кислот в углеводородное топливо. Деоксигенирование стеариновой кислоты проводили в среде сверхкритического гексана в присутствии Ni-содержащих катализаторов, синтезированных методом гидротермального нанесения. Изучено влияние носителя на выход целевых продуктов процесса. Установлено, что катализатор 10%-Ni/СПС наиболее активен в процессе деоксигенирования*

*стеариновой кислоты в сверхкритическом гексане для получения высокого выхода углеводородов C16-C17.*

**Ключевые слова:** *деоксигенирование, сверхсшитый полистирол, гидро-термальный метод.*

Ограниченность ископаемых источников энергии приводит к росту интереса к возобновляемым видам топлива. Биомасса – наиболее распространенным ресурсом для производства энергии. Внимание исследователей привлекают различные соединения растительной биомассы, (такие как целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, растительные масла). В настоящее время триглицериды являются одним из наиболее доступных возобновляемых источников сырья для производства биотоплива. Переэтерификация растительных масел – один из наиболее часто применяемых способов производства биодизеля. Однако его стоимость сильно зависит от стоимости исходного сырья. С этой точки зрения наиболее перспективным является использование непищевых или отработанных масел. Несмотря на многочисленные исследования, проблемы переэтерификации таких дешевых масел являются самой большой проблемой для химической технологии. Такие параметры, как содержание воды и свободных жирных кислот в исходном сырье, а также наличие различных загрязняющих веществ, сильно влияют на конечное топливо, а также на степень конверсии.

Одной из альтернатив переэтерификации является деоксигенирование растительных масел и их компонентов. Этот процесс позволяет решать основные задачи классической переэтерификации, приводящей к получению топлив с более низкой кислотностью, меньшей вязкостью и более высоким цетановым числом (до 99) [2]. Удаление кислорода из триглицеридов путем деоксигенирования проводится на традиционных катализаторах (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или в присутствии благородных металлов (Pt/C, Pd/C) [2]. Однако для получения насыщенных бескислородных соединений требуется использование достаточно большого количества водорода. Высокий расход водорода приводит к достаточному увеличению себестоимости деоксигенирования, что делает полученное топливо неконкурентоспособным [5]. С этой точки зрения процесс декарбоксилирования, состоящий в удалении кислорода в виде CO<sub>2</sub>, более предпочтителен, чем деоксигенирование. Этот способ требует использования высокоселективного катализатора, позволяющего получать высокий выход целевого продукта. Как правило, катализаторы благородных металлов (такие как Pd/C [6], Pt/C [8], Pt/zeolite, Pt/TiO<sub>2</sub> и тому подобные) применяются для декарбоксилирования. Однако эти катализаторы часто обладают высокой селективностью к образованию алкенов. Это приводит к необходимости дополнительного гидрирования. Кроме того, процесс декарбоксилирования осуществляется в присутствии углеводородов C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub>, которые имеют высокую вязкость. Для того чтобы сделать процесс декарбоксилирования недорогим, многочисленные исследователи предложили использовать суб- и сверхкритические растворители. Такой подход позволяет

снизить температуру процесса (в зависимости от используемого растворителя). Кроме того, сверхкритические условия дают возможность существенно сократить время процесса. Некоторые растворители в суб- или сверхкритических условиях могут быть донорами водорода, что позволяет дополнительно модернизировать продукты. Гексан является наиболее подходящим растворителем для сверхкритического деоксигенирования [7], так как образует однородную фазу с маслом при комнатной температуре и обеспечивает как высокую конверсию исходного сырья, так и выход целевого продукта [3]. К тому же использование сверхкритического гексана позволяет проводить процесс в более мягких условиях.

Еще одним направлением снижения себестоимости процесса является использование более дешевых катализаторов. Некоторые работы посвящены применению Ni-содержащих катализаторов, которые показали высокую активность и селективность в деоксигенировании масел [1] и жиров [4].

В настоящей работе синтезированы Ni-содержащие катализаторы на неорганических (кремнеземе, глиноземе) и полимерных (сверхсшитом полистироле) носителях гидротермальным методом. Катализаторы изучались в процессе деоксигенирования стеариновой кислоты в среде сверхкритического гексана с целью получения углеводородного топлива с высоким цетановым числом.

Ni-содержащие катализаторы синтезировали путем гидротермального нанесения прекурсора металла (нитрата никеля) в поры носителя по методике, описанной в нашей предыдущей работе. В качестве носителя использовали микропористый кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а также нефункционализированный сверхсшитый полистирол.

Процесс деоксигенирования стеариновой кислоты в среде сверхкритического гексана осуществлялся в реакторе Multiple Reactor System Parr 5000. В эксперименте в реактор помещали 30 мл 0.2 М раствора стеариновой кислоты в гексане с 0.05 г катализатора. Затем реактор герметизировали и нагревали до 250 °С в атмосфере азота (парциальное давление азота – 3.0 МПа). Общее давление в реакторе после нагрева составило 6.8 МПа. Образцы реакционной смеси, полученные после реакции, были проанализированы с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S.

Для оценки влияния носителя были выбраны три типа пористых материалов: микропористый кремнезем, глинозем и СПС.

Данные о влиянии носителя на деоксигенирование стеариновой кислоты в сверхкритическом гексане представлены на рис. 1. Хорошо видно, что катализатор на основе СПС обеспечивает более высокую скорость конверсии стеариновой кислоты. Катализаторы на основе кремнезема и глинозема показали практически равные показатели расхода субстрата. Интересно отметить некоторое снижение коэффициента конверсии стеариновой кислоты для катализатора на основе кремнезема. Для лучшего понимания полученных результатов проведен физико-химический анализ катализаторов (таблица).



Показано, что гидротермальный синтез катализаторов приводит к снижению площади поверхности микропор, образуя мезопоры диаметром более 10 нм. Катализатор на основе СПС имеет самую высокую площадь поверхности, что способствует лучшей адсорбции молекул субстрата и, таким образом, более высокой его конверсии.

Резкое уменьшение общей площади поверхности катализатора на основе кремнезема, вызванное рекристаллизацией носителя в перегретой воде, позволяет предположить полное насыщение поверхности катализатора и снижение скорости реакции в конце деоксигенирования. Высокая кислотность глинозема и кремнезема (таблица) также приводит к ускорению реакций крекинга и образованию углеводородов C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> (рис. 2). Наибольшая селективность к гептадекану (свыше 90 масс. %) наблюдалась при использовании Ni/СПС катализатора.

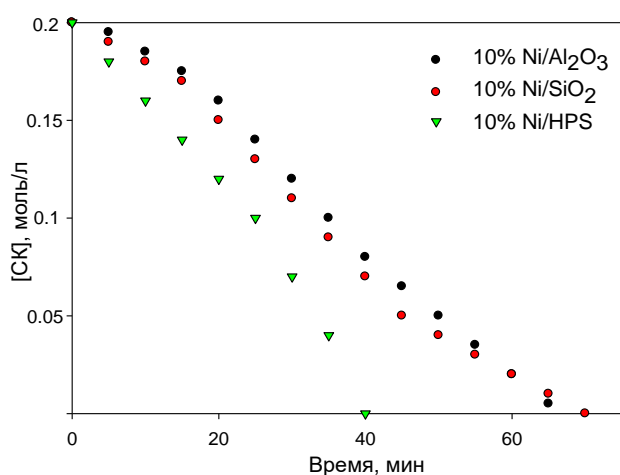


Рис. 1. Влияние носителя на расход стеариновой кислоты

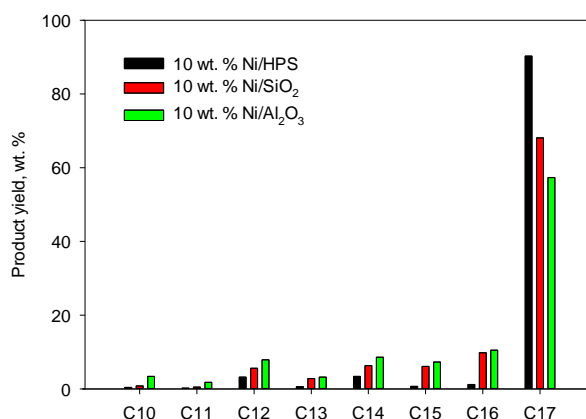


Рис. 2. Влияние носителя на распределение продуктов деоксигенирования

### Результаты анализа катализаторов

Катализатор	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Площадь поверхности микропор, м <sup>2</sup> /г	Диаметр пор, нм	Кислотность, ммоль/г	Содержание металла, масс. %	Состояние металла
SiO <sub>2</sub>	390	121.0	5.0	0.53	—	—
Ni/SiO <sub>2</sub>	125	5.5	20–30	0.45	5.8	γ-NiOOH
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420	95.0	8.5	0.34	—	—
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240	10.0	15–20	0.25	6.3	γ-NiOOH
HPS	1 370	900.0	4.5	—	—	—
Ni/HPS	1 220	650.0	10–20	—	6.1	γ-NiOOH

### Библиографический список

1. Chen, H. Effect of support on the NiMo phase and its catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides / H. Chen, Q. Wang, X. Zhang, L. Wang // Fuel. 2015. Vol. 159. P. 430–435.

2. De Sousa, F.P. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C / F.P. De Sousa, C.C. Cardoso, V.M.D. Pasa // Fuel Processing Technology. 2016. Vol. 143. P. 35–42.

3. Fang, X. Upgrading of palmitic acid over MOF catalysts in the supercritical fluid of n-hexane // X. Fang [et al.] // RSC Advances. 2017. Vol. 7. P. 40581–40590.

4. Hachemi, I. Comparative study of sulfur-free nickel and palladium catalysts in hydrodeoxygenation of different fatty acids feedstock for production of biofuels / I. Hachemi [et al.] / Catalysis Science and Technology. 2016. Vol. 6. P. 1476–1487.

5. Hermida, L. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism / L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed // Ren. Sust. Energy Reviews. 2015. Vol. 42. P. 1223–1233.

6. Hollak, S.A.W. Hydrothermal Deoxygenation of Triglycerides over Pd/C aided by In Situ Hydrogen Production from Glycerol Reforming // S.A.W. Hollak, M.A. Ariens, K.P. de Jong, D.S. van Es / ChemSusChem. 2014. Vol. 7. P. 1057–1060.

7. Kim, S.K. Low-temperature, selective catalytic deoxygenation of vegetable oil in supercritical fluid media // S.K. Kim [et al.] / ChemSusChem, 2014. Vol. 7. P. 492–500.

8. Kon, K. Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt-loaded Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts // K. Kon, W. Onodera, S. Takakusagia, K. Shimizu / Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 4. P. 3705–3712.

*Об авторах:*

СЕМЕНОВА Акси́нья Михайловна – студентка 4-го курса кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: science@science.tver.ru

ЯБЛОКОВА Наталья Сергеевна – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: science@science.tver.ru

РУДЬ Дарья Викторовна – студентка 3-го курса кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: science@science.tver.ru

СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой стандартизации, сертификации и управления качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

## SUPERCRITICAL CONVERSION OF FATTY ACIDS INTO HYDROCARBONS

**A.M. Semenova, N.S. Yablokova, D.V. Rud', A.A. Stepacheva,  
M.G. Sulman, E.M. Sulman**

***Abstract.** The paper considers a new method of conversion of fatty acids into hydrocarbon fuel. Deoxygenation of stearic acid was carried out in supercritical hexane in the presence of Ni-containing catalysts synthesized by hydrothermal application. The influence of the support and the metal content on the yield of the target products of the process is studied. It was found that the catalyst 10 % – Ni/HPS is the most active in the process of deoxygenation of stearic acid in supercritical hexane to obtain a high yield of C16-C17 hydrocarbons.*

***Keywords:** deoxygenation, hypercrosslinked polystyrene, hydrothermal method.*

### *About the authors:*

SEMENOVA Aksinia Mikhailovna – 4th year student of Tver state technical university, Tver. E-mail: science@science.tver.ru

YABLOKOVA Natalia Sergeevna – master's student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver E-mail: science@science.tver.ru

RUD' Daria Viktorovna – 3th year student of Tver state technical university, Tver.

STEPACHEVA Antonina Anatolievna – ph.d. associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

SULMAN Mikhail Gennadievich – doctor of science, professor, head of the department of standartization, sertification and quality management of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

SULMAN Esther Mikhailovna – doctor of science, professor, head of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulman@online.tver.ru

## ПОЛИМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ГИДРИРОВАНИИ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

М.А. Монжаренко, А.Ю. Симанова, А.А. Степачева,  
В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман

© М.А. Монжаренко, А.Ю. Симанова, А.А. Степачева,  
В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман, 2019

***Аннотация.** Изучено селективное гидрирование карбоновой группы стеариновой кислоты. Новые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола, синтезированные в среде субкритической воды, использовались для получения кислородсодержащих соединений (стеариновый альдегид, стеариловый спирт). Были получены катализаторы на основе палладия (1 %), платины (1 %), рутения (1 %) и никеля (10 %). Наиболее высокий выход стеарилового спирта был получен при использовании Ru и Pd катализаторов. Синтезированные системы на основе полимеров показали хорошую эффективность в превращении стеариновой кислоты в ценные соединения путем гидроочистки.*

***Ключевые слова:** гидрирование, жирные спирты, благородные металлы, сверхсшитый полистирол.*

Жирные спирты являются важнейшими полупродуктами тонкого органического синтеза. Около 95 % жирных спиртов используется для дальнейшей переработки; только 5 % применяется непосредственно [6]. Наличие неполярного гидрофобного углеводородного радикала и полярной гидрофильной -ОН группы характеризует жирные спирты как амфифильные соединения, обеспечивая их поверхностную активность. Около 75 % высших алифатических спиртов используется в производстве ПАВ [9]. Амфифильный характер этих соединений позволяет их использовать в производстве эмульсий и микроэмульсий [2].

Селективное гидрирование органических соединений является одним из наиболее широко изучаемых процессов. Наибольшее распространение получило селективное гидрирование веществ, содержащих тройную или несколько двойных связей.

Гидрирование карбонильных или карбоксильных групп альдегидов, эфиров или жирных кислот проводится в среде газообразного водорода в присутствии гетерогенных катализаторов или гомогенных восстанавливающих агентов (гидриды и боргидриды активных металлов). Основная проблема селективного восстановления карбонильных групп кислот и эфиров заключается в конкуренции между карбонильной группой и двойными связями

в пределах одной молекулы (как известно, гидрирование двойной связи является приоритетным). Диссоциативный механизм активации водорода и правильная ориентация молекулы субстрата на поверхности катализатора также являются ключевыми вопросами в гидрировании. Контроль над хемоселективностью, как показывают экспериментальные данные, зависит от таких факторов состава и строения катализаторов, как композиция, метод синтеза, тип носителя, размер частиц, условия активации [4].

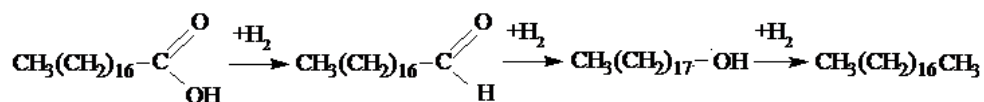
Металлы (такие как никель и медь) наиболее часто используются в качестве катализаторов гидрирования в связи с дешевизной. Однако эти катализаторы подвержены вымыванию активной фазы и дезактивации поверхности; кроме того, они не обладают высокой селективностью по отношению к определенным реакциям [2; 3; 6].

Одной из альтернатив использования оксидных катализаторов является применение активных металлов VIII группы, нанесенных на различные подложки (оксиды алюминия, кремния, титана), промотированные такими металлами, как олово, германий, рений, галлий. Работы, посвященные данным катализаторам, включают изучение гидрирования карбонильной группы альдегидов, эфиров жирных кислот и свободных жирных кислот [1; 5; 7; 8; 10].

В данной работе проводилось изучение влияния металлов платиновой группы на процесс гидрирования карбоксильной группы стеариновой кислоты. Синтез катализаторов проводился в реакторе из нержавеющей стали PARR-4307 (Parr Instrument, США) согласно известной методике. Сверхсшитый полистирол MN-270 (Purolite Inc., UK) использовался в качестве носителя катализатора. В качестве прекурсоров металлов применялись  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{H}_4\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Были получены катализаторы на основе Pd (1 %), Pt (1 %), Ru (1 %) и Ni (10 %).

В качестве модельного соединения выбрана стеариновая кислота (99.9 %, «ХимМедСервис», Россия). В качестве растворителя использовался химический чистый гексан («Купавнареактив», Россия). Процесс гидрирования осуществлялся в реакторной системе серии Parr 5000 Multiple (Parr Instrument, США), оснащенной магнитной мешалкой, при следующих условиях: температура – 150 °С, парциальное давление водорода – 3.0 МПа, концентрация стеариновой кислоты в гексане – 0.2 моль/л, масса катализатора – 0.05 г. Анализ проб жидкой фазы проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Анализ жидкой фазы показал, что продуктами гидрирования стеариновой кислоты оказались стеариновый альдегид, стеариловый спирт и октадекан. Таким образом, реакцию восстановления карбоксильной группы можно позиционировать как последовательную реакцию по схеме



В таблице приведены результаты активности катализаторов в гидрировании стеариновой кислоты, рассчитанные как относительная скорость расхода субстрата при 30 % степени конверсии:

$$W_{30\%} = \frac{n_{SA}}{n_{Me} \cdot t}$$

**Активность и селективность катализаторов  
в гидрировании стеариновой кислоты**

Катализатор	$W_{30\%},$ моль·моль <sub>Me</sub> <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	Основной продукт	Выход продукта при 100 % конверсии, %
1%-Pd/СПС	18.7	Стеариловый спирт	98.9
1%-Pt/СПС	21.3	Стеариновый альдегид	98.3
1%-Ru/СПС	16.7	Стеариловый спирт	96.7
10%-Ni/СПС	14.2	Октадекан	99.4

Как видно из таблицы, синтезированные катализаторы проявляют высокую активность в гидрировании стеариновой кислоты. Наибольшая скорость конверсии стеариновой кислоты составила 21.3 моль/(моль Me · мин) для Pt-содержащего катализатора. Однако этот катализатор показал более высокую селективность к образованию стеаринового альдегида, между тем выход стеарилового спирта был только 1.7 %. Ni-содержащий катализатор показал наименьшую скорость расходования стеариновой кислоты (14.2 моль/(моль Me · мин)). Необходимо отметить, что 10%-Ni/СПС приводит к образованию октадекана, катализирующего полное гидрирование субстрата. При использовании этого катализатора было получено более 99 % селективности по октадекану. Pd- и Ru-содержащие катализаторы показали высокую селективность к образованию стеарилового спирта. Активность этих катализаторов составила 18.7 и 16.7 моль/(моль Me · мин) соответственно.

**Авторы благодарят Российский научный фонд (грант 17-79-10089) и Российский фонд фундаментальных исследований (грант 19-08-00318) за финансовую поддержку.**

### Библиографический список

1. Demmering, G. Oxidic aluminium/zinc catalysts and a process of producing unsaturated fatty alcohols / Патент США № US6683225. Дата публикации: 27-06-2004.
2. Kluson, P. Ru-Sn catalyst – a new promising system for selective hydrogenation of a carbonyl group / P. Kluson, L. Cerveny // Chem. Listy. 1997. Vol. 91. P. 100–104.
3. Lee, D. Efficient and Selective Hydrogenation of Carboxylic Acid Catalyzed by Ni or Pd on ZSM-5 // D. Lee [et al.] / J. Ind. Eng. Chem, 2007. Vol. 13. №. 7. P. 1067–1075.
4. Lurgi Life Science Fatty Alcohol technology. URL: [www.lurgi.de/english/nbsp/main/information\\_material/fatty\\_alcohol.pdf](http://www.lurgi.de/english/nbsp/main/information_material/fatty_alcohol.pdf)
5. Maki, P. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts / P. Maki., J. Hajek, T. Salmi, D. Murzin // Appl. Catal A: General. 2005. Vol. 292. P. 1–49.
6. Manyar, H.G. Highly Selective and Efficient Hydrogenation of Fatty acids to Alcohols using Pt supported over TiO<sub>2</sub> catalysts // H.G. Manyar [et al.] / Chem. Commun. 2010. Vol. 46. P. 6279–6281.
7. Mendes, M.J. Hydrogenation of citral over ruthenium–tin catalysts / M.J. Mendes // Appl. Catal. A: General. 2003. Vol. 241. P. 155–165.
8. Mizukami, F. Selective hydrogenation of oleic acid to 9-octadecen-1-ol: Catalysts preparation and optimum reaction conditions / F. Mizukami // JAOCS. 1992. Vol. 69. P. 410–416.
9. Mudge, S.M. Fatty Alcohols – a review of their natural synthesis and environmental distribution / S.M. Mudge // School of Ocean Sciences, University of Wales – Bangor. 2005.
10. Narasimhan, C.S. Mixed ruthenium-tin boride catalysts for selective hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols / C.S. Narasimhan, V.M. Deshpande, K. Ramnarayan // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. Vol. 28. P. 1110–1112.

#### *Об авторах:*

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – магистрант кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

СИМАНОВА Алена Юрьевна – студентка 4-го курса ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь.

СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: matveeva@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

## **POLIMERIC CATALYSTS IN THE HYDROGENATION OF CARBOXYLIC GROUP OF FATTY ACIDS**

**M.A. Monzharenko, A.Yu. Simanova, A.A. Stepacheva,  
V.G. Matveeva, E.M. Sulman**

***Abstract.** Selective hydrogenation of the carboxylic group of stearic acid was studied. New catalysts based on hypercrosslinked polystyrene synthesized in subcritical water were used to produce compounds such as stearic aldehyde and stearyl alcohol. Catalysts based on Pd (1 %), Pt (1 %), Ru (1 %) and Ni (10 %) were synthesized. The highest yield of stearyl alcohol was obtained using Ru and Pd catalysts. The synthesized polymer-based systems have shown good efficiency in the conversion of stearic acid into valuable compounds by hydrotreating.*

***Keywords:** hydrogenation, fatty alcohols, noble metals, super-crosslinked polystyrene.*

*About the authors:*

MONZHARENKO Margarita Aleksandrovna – undergraduate of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver.

SIMANOVA Alena Yuryevna – 4th year student of Tver State Technical University, Tver.

STEPACHEVA Antonina Anatolievna – ph.d. associate professor of the department biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

MATVEEVA Valentina Genadevna – doctor of science professor of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: valen-mateeva@yandex.ru

SULMAN Esther Mikhailovna – doctor of science, professor, head of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulman@online.tver.ru



## СИНТЕЗ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ И ПЕРОКСИДАЗЫ, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЯХ

А.М. Сульман, Л.С. Мушинский, Н.В. Лакина, О.В. Гребенникова,  
Е.П. Голикова, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман

© А.М. Сульман, Л.С. Мушинский, Н.В. Лакина, О.В. Гребенникова,  
Е.П. Голикова, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман, 2019

***Аннотация.** Представлен целевой синтез высокоэффективных каталитических систем нового поколения путем иммобилизации ферментов класса оксидоредуктаз на функционализированные неорганические носители, в том числе магнитноотделяемые. Каталитически активные участки, образующиеся на поверхности носителя, сочетают в себе преимущества как ферментов (по активности и селективности), так и гетерогенных катализаторов (простота разделения, особенно в случае магнитного разделения, и возможность модификации). Искусственные мультиэнзимные системы, которые катализируют различные каскадные многоступенчатые или соединительные реакции с помощью комбинации ферментов, могут быть использованы для разработки многочисленных применений в биодиагностике, биоанализе и биосинтезе.*

***Ключевые слова:** биокатализатор, глюкозооксидаза, пероксидаза хрена, мультиэнзимные системы, магнитные наночастицы.*

Ферменты являются биологическими катализаторами, которые способствуют осуществлению химических реакций в живых системах. Эти молекулы, состоящие из тысяч атомов в точной комбинации, способны катализировать множество различных химических реакций, происходящих в биологических клетках. Их роль в биологических процессах, а также в области здоровья и болезней была широко исследована. Они были ключевым компонентом во многих древних человеческих действиях (особенно в пищевой промышленности) задолго до того, как их природа или функция были известны. Ферменты обладают способностью катализировать реакции в очень мягких условиях с очень высокой степенью субстратной специфичности, что уменьшает образование побочных продуктов [1].

Искусственные мультиэнзимные системы, которые катализируют различные каскадные многоступенчатые или соединительные реакции с помощью комбинации ферментов, были использованы для разработки многочисленных применений в биодиагностике, биоанализе и биосинтезе. Для создания мультиэнзимной системы, содержащей два или более ферментов, работающих вместе в каскадной или соединительной реакции, необходимо

оптимальное стехиометрическое соотношение ферментов для обеспечения наилучшей общей активности. Со-иммобилизация – это относительно простой синтез, который также обеспечивает удобное восстановление и стабильность иммобилизованных ферментов [2]. Многие виды материалов использовались в качестве носителей для иммобилизации ферментов (GOx/HRP), включая синтетические полимеры, материалы на основе кремнезема, акриловые смолы и активные мембраны [3]. Среди различных носителей для иммобилизации ферментов можно использовать магнитоотделяемый диоксид кремния ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ) и оксид алюминия ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), что обусловлено такими преимуществами, как легкость разделения и высокая стабильность полученного иммобилизованного фермента [4]. Полученный катализатор должен обладать следующими техническими характеристиками: размер частиц носителя 0.5–0.6 мкм, биокатализаторы сохраняют не менее 90 % активности нативного фермента.

В качестве подходящего со-фермента глюкозооксидазы (GOx) для мультиэнзимного катализатора может быть использована пероксидаза хрена (HRP). GOx катализирует окисление D-глюкозы с образованием D-глюконо-1,5-лактона пероксида водорода, с последующим его превращением в воду под действием HRP (рис. 1) [5].

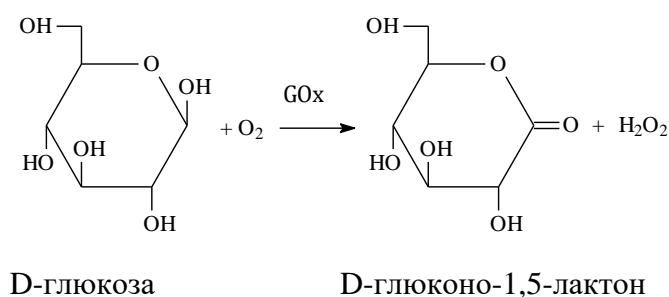


Рис. 1. Схема окисления D-глюкозы до пероксида водорода и D-глюконо-1,5-лактона

В данной работе разработаны и оптимизированы методы иммобилизации ферментов класса оксидоредуктаз (пероксидазы КФ 1.11 и глюкозооксидазы КФ 1.1.3.4) на неорганических (в том числе магнитоотделяемых) носителях ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Гидроксильные группы на поверхности неорганических опор способны взаимодействовать с различными модификаторами (в частности, с коммерчески доступными силанами, например аминопропилтриэтоксисиланом, АРТЕS), которые, в свою очередь, модифицируют поверхность реактивными аминогруппами  $-\text{NH}_2$ . Энзимы класса оксидоредуктаз можно ковалентно связывать на поверхности носителя, используя связующий агент (например, глутаровый альдегид, GA). Схема синтеза биокатализатора путем модификации поверхности носителя и ковалентным связыванием двух ферментов GOx и HRP представлена на рис. 2.

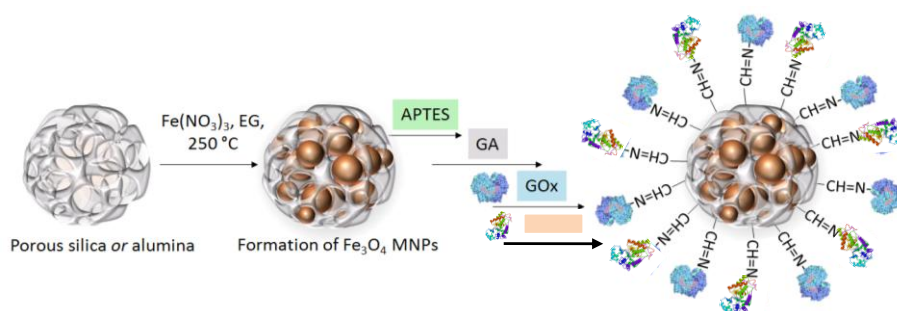


Рис. 2. Схема синтеза биокатализатора

В данной работе усовершенствованы способы иммобилизации ферментов с использованием модификаторов и связующих агентов. Для оптимизации условий синтеза биокатализаторов варьировали такие параметры, как тип носителя, природу модификатора и связующего агента, растворитель, температуру, pH, время синтеза и соотношение носитель / модификатор / связующий агент / фермент.

**Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант 18-38-00159) за финансовую поддержку.**

#### Библиографический список

1. Guisan, J.M. Immobilization of Enzymes as the 21st Century Begins / J.M. Guisan // *Methods in Biotechnology*. 2006. Vol. 22.
2. Jaquish, R. Immobilized glucose oxidase on magnetic silica and alumina: beyond magnetic separation / R. Jaquish [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 120. P. 896–905.
3. Razzaghi, M. Nanoliter scale microloop reactor with rapid mixing ability for biochemical reaction // M. Razzaghi [et al.] // *Korean J. Chem. Eng.* 2017. № 34. P. 2870.
4. Chung, Y. Kwon Effects of the gold nanoparticles including different thiol functional groups on the performances of glucose-oxidase-based glucose sensing devices / Y. Chung, M. Christwardana, D.C. Tannia, K.J. Kim // *Journal of Power Sources*. 2017. № 360. P. 172–179.
5. Yang, Ye. High Activity and Convenient Ratio Control: DNA-Directed Coimmobilization of Multiple Enzymes on Multifunctionalized Magnetic Nanoparticles / Y. Yang [et al.] // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017. № 9 (42). P. 37254–37263.

*Об авторах:*

СУЛЬМАН Александрина Михайловна – аспирантка кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: alexsulman@mail.ru

МИШУНКСКИЙ Лев Сергеевич – студент 3-го курса химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

ЛАКИНА Наталья Валерьевна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: lakina@yandex.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

ГОЛИКОВА Екатерина Павловна – аспирантка кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

МАТВЕЕВА Валентина Генадевна – доктор химических наук профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: valen-mateeva@yandex.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

## **THE SYNTHESIS OF BIOCATALYSTS BASED ON GLUCOSE OXIDASE AND HORSE RADISH PEROXIDASE IMMOBILIZED ON INORGANIC SUPPORTS**

**A.M. Sulman, L.S. Mushinsky, N.V. Lakina, O.V. Grebennikova,  
E.P. Golikova, V.G. Matveeva, E.M. Sulman**

***Abstract.** This article presents a targeted synthesis of high-performance catalytic systems of a new generation by immobilization of enzymes of the class of oxidoreductases on functionalized inorganic supports, including magneto-separable. Catalytically active areas formed on the surface of the carrier combine the advantages of both enzymes (in activity and selectivity) and heterogeneous catalysts (ease of separation, especially in the case of magnetic separation, and the possibility of modification). Artificial multi-enzyme systems that catalyze various cascading multi-stage or connective reactions through a combination of enzymes can be used to develop numerous applications in biondiagnosis, bioanalysis and biosynthesis.*

***Keywords:** biocatalyst, glucose oxidase, horseradish peroxidase, multi-enzyme systems, magnetic nanoparticles.*

*About the authors:*

SULMAN Aleksandrina Mikhailovna – post-graduate student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: alexsulman@mail.ru

MUSHINSKIY Lev Sergeevich – 3rd year student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulman@online.tver.ru

LAKINA Natalia Valerevna – ph.d. associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: lakina@yandex.ru

GREBENNIKOVA Olga Valentiovna – ph.d. associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

GOLIKOVA Ekaterina Pavlovna – post-graduate student of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulman@online.tver.ru

MATVEEVA Valentina Genadevna – doctor of science professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: valen-mateeva@yandex.ru

SULMAN Esther Mikhailovna – doctor of science, professor, head of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: sulman@online.tver.ru

УДК 577.151

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЕРАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННОГО БИОКАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ПЕРОКСИДАЗЫ ХРЕНА**

**Б.Б. Тихонов, П.Ю. Стадольникова**

© Б.Б. Тихонов, П.Ю. Стадольникова, 2019

***Аннотация.** Показано, как был синтезирован гетерогенный биокатализатор на основе пероксидазы хрена, иммобилизованной на модифицированной хитозаном и глутаровым диальдегидом катионообменной смоле Amberlite IR-120, и исследована устойчивость синтезированного биокатализатора при многократном использовании в реакции окисления фенола, а также утойчивость к воздействию ингибитора (азида натрия). Эксперименты показали, что активность биокатализатора несущественно снизилась за 10 циклов (теряется около 20 % активности); при этом иммобилизация не привела к снижению устойчивости фермента к ингибирующему действию. Синтезированный биокатализатор может быть использован в промышленности для очистки сточных вод от токсичных фенольных загрязнителей и в органическом синтезе для получения полупродуктов синтеза биологически активных веществ.*

***Ключевые слова:** пероксидаза хрена, иммобилизация, ингибирование, многократное использование, операционная стабильность.*

Пероксидаза хрена (К.Ф. 1.11.1.7) – фермент, катализирующий окисление органических соединений пероксидом водорода [4]. Биокатализаторы на основе иммобилизованной пероксидазы хрена широко используются в последние десятилетия в различных отраслях промышленности (прежде всего в очистке сточных вод от токсичных фенольных и других органических загрязнителей), а также в органическом синтезе для получения полупродуктов синтеза биологически активных веществ [3]. Однако при практическом использовании иммобилизованных препаратов пероксидазы возникают несколько проблем, которые существенно снижают их эффективность. Во-первых, большинство синтезируемых систем существенно снижают свою каталитическую активность с каждым последующим использованием вследствие недостаточно прочного закрепления фермента на поверхности носителя [2]. Во-вторых, отрицательную роль может сыграть ингибирование (обратимое или необратимое, конкурентное или неконкурентное) фермента субстратом, продуктами реакции, а также посторонними компонентами, присутствующими в реакционной среде [1].

В данной работе проведена иммобилизация пероксидазы хрена на модифицированной хитозаном и глутаровым диальдегидом катионообменной смоле Amberlite IR-120 и исследована устойчивость синтезированного биокатализатора при многократном использовании в реакции окисления фенола, а также к воздействию ингибитора (азидата натрия).

Для выделения пероксидазы из корня хрена (*Armoracia rusticana*) свежая сердцевина корня хрена измельчалась, после чего навеска сырья экстрагировалась фосфатным буферным раствором с  $\text{pH} = 6.5$  в течение 1 часа при непрерывном перемешивании. Полученную смесь центрифугировали при 5 000 об/мин в течение 10 минут, после чего центрифугат фильтровали через микропористый фильтр. Полученный экстракт обладает пероксидазной активностью.

Для синтеза иммобилизованного биокатализатора катионит Amberlite IR-120 предварительно выдерживали в 1 н. растворе  $\text{HCl}$  для перевода его в  $\text{H}^+$ -форму, после чего выдерживали его последовательно в 0,1%-м растворе хитозана в 0,005 н.  $\text{HCl}$  (1 час), 2,5%-м растворе глутарового диальдегида (24 часа) и в ферментативном экстракте (1 час) с промежуточной отмывкой дистиллированной водой на фильтре Шотта от неспецифически связанных компонентов.

Иммобилизация основана на взаимодействии  $\text{SO}_3^-$  групп носителя с аминогруппами хитозана. При этом далее свободные аминогруппы хитозана на поверхности носителя сшиваются с аминогруппами пероксидазы хрена с помощью глутарового диальдегида, альдегидные группы которого образуют с аминогруппами основания Шиффа [1]. В результате образуется прочная ковалентная связь фермента с твердым носителем (наличие связей подтверждено результатами инфракрасной Фурье-спектроскопии), что существенно повышает его устойчивость к ингибирующим воздействиям и снижает его потери в ходе реакции.

Активность и стабильность растворимой и иммобилизованной форм фермента исследовались в реакции окисления фенола пероксидом водорода до о-хинона в термостатируемом реакторе периодического действия с возвратно-поступательным качанием по изменению оптической плотности реакционной среды при длине волны 440 нм.

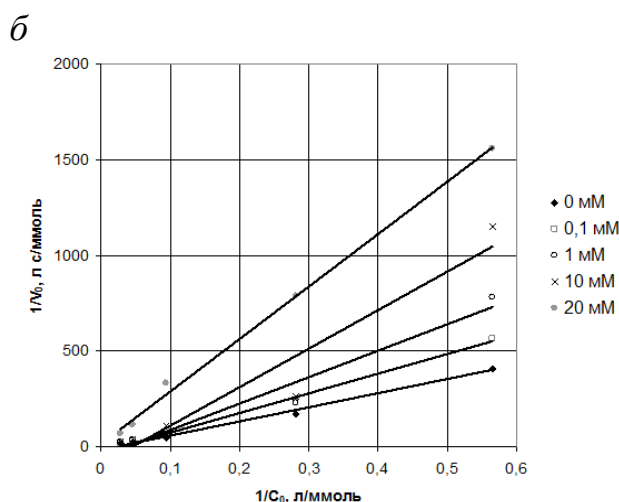
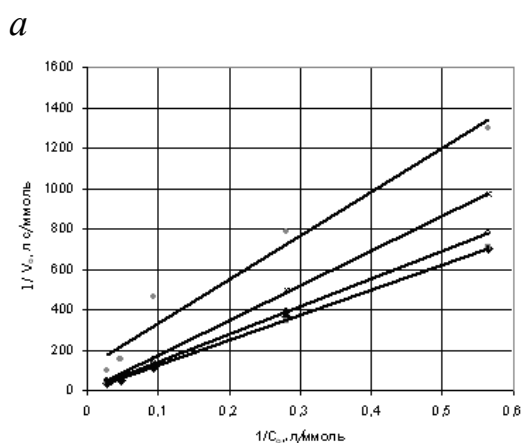
Стабильность биокатализатора является одной из важнейших характеристик для дальнейшего использования его в промышленности. Результаты исследования операционной стабильности синтезированного биокатализатора на основе пероксидазы хрена, иммобилизованной на модифицированной хитозаном и глутаровым диальдегидом катионообменной смоле Amberlite IR-120, в 10 последовательных циклах использования в реакции окисления фенола приведены в таблице ( $V_m$  – максимальная скорость реакции;  $K_m$  – константа Михаэлиса).

Кинетические параметры синтезированного биокатализатора  
в 10 последовательных циклах использования

Параметр	Номер цикла									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_m$ , ммоль/л·с	0.075	0.072	0.07	0.07	0.068	0.067	0.066	0.064	0.064	0.062
$K_m$ , ммоль/л	3.54	3.67	3.77	3.88	3.91	4.08	4.12	4.15	4.18	4.2
Активность, ед. ак./г	0.74	0.73	0.73	0.71	0.7	0.68	0.65	0.63	0.62	0.6

Эксперименты показали, что активность биокатализатора несущественно снижается за 10 циклов (теряется около 20 % активности), скорость реакции также несколько уменьшается от цикла к циклу, что связано как со смывом фермента с поверхности носителя, так и с частичным блокированием активного центра фермента во время процесса окисления. В связи с этим выбранный метод иммобилизации пероксидазы хрена следует признать эффективным, так как он позволяет достаточно прочно закрепить фермент на поверхности носителя и минимизировать необратимое инактивирование (ингибирование) активных центров пероксидазы. Это дает возможность использовать синтезированный биокатализатор как в непрерывных, так и периодических процессах.

Исследование устойчивости биокатализатора к действию ингибиторов было проведено с использованием одного из самых распространенных ингибиторов пероксидазы хрена – азидата натрия ( $\text{NaN}_3$ ), который в некоторых количествах содержится в водных ресурсах, так как входит в состав покрытия водопроводных труб. Результаты проведенных экспериментов в виде зависимости обратной начальной скорости реакции от обратной начальной концентрации фенола ( $1/V_0$  от  $1/C_0$ ) при различных концентрациях азидата натрия приведены на рисунке.



Исследование ингибирования пероксидазы хрена азидом натрия:  
*а* – растворимая форма фермента; *б* – иммобилизованный биокатализатор

Как видно из рисунка, устойчивость растворимой формы фермента и иммобилизованного биокатализатора к ингибирующему воздействию азид натрия практически одинакова, то есть иммобилизация не привела к снижению устойчивости фермента к ингибирующему действию. При этом в обоих случаях наблюдается смешанный тип ингибирования [1]. И растворимая, и иммобилизованная формы пероксидазы хрена необратимо инактивируются при концентрации азид натрия более 30 ммоль/л, что значительно выше обычного содержания азид натрия в водопроводной воде (не более 1 ммоль/л).

Был синтезирован гетерогенный биокатализатор на основе пероксидазы хрена, иммобилизованной на модифицированной хитозаном и глутаровым диальдегидом катионообменной смоле Amberlite IR-120 и исследована устойчивость синтезированного биокатализатора при многократном использовании в реакции окисления фенола, а также к воздействию ингибитора – азид натрия. Эксперименты показали, что активность биокатализатора несущественно снижается за 10 циклов (теряется около 20 % активности), при этом иммобилизация не привела к снижению устойчивости фермента к ингибирующему действию.

**Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 18-08-00424) за финансовую поддержку.**

#### Библиографический список

1. Варфоломеев, С.Д. Химическая энзимология / С.Д. Варфоломеев. М.: Academia, 2005. 480 с.
2. Nys, P.S. Optimization of heterogeneous biocatalytic processes with the repeated use of an enzyme/ P.S. Nys, I.E. Erdman, V.V. Biryukov // Pharmaceutical Chemistry Journal. 1984. Vol. 18. Iss. 1. P. 52–55.
3. Hamid, M. Khalil-ur-Rehman. Potential applications of peroxidases / M. Hamid // Food Chemistry. 2009. Vol. 115. P. 1177–1186.



4. Veitch, N.C. Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme / N.C. Veitch // Phytochem. 2004. Vol. 65. P. 249–259.

*Об авторах:*

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: tiboris@yandex.ru

СТАДОЛЬНИКОВА Полина Юрьевна – аспирантка ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: p.stadolnikova@mail.ru

## **INVESTIGATION OF OPERATIONAL STABILITY OF THE IMMOBILIZED BIOCATALYST ON THE BASIS OF HORSERADISH PEROXIDASE**

**B.B. Tikhonov, P.Yu. Stadolnikova**

***Abstract.** In article the heterogeneous biocatalyst on the basis of the horseradish peroxidase immobilized on the cationite Amberlite IR-120 modified by chitosan and glutaric dialdehyde was synthesized and stability of the synthesized biocatalyst at repeated use in phenol oxidation and also to inhibitor influence (sodium azide) is investigated. Experiments showed that the activity of the biocatalyst insignificantly decreases for 10 cycles (about 20 % of activity are lost), at the same time the immobilization did not lead to decrease in resistance of enzyme to the inhibiting action. The synthesized biocatalyst can be used in the industry for sewage treatment from toxic phenolic pollutants and in organic synthesis for receiving semi-products of synthesis of biologically active agents.*

***Keywords:** horseradish peroxidase, immobilization, inhibition, repeated use, operational stability.*

*About the authors:*

TIKHONOV Boris Borisovich – ph.d. (chemical sciences), associate professor of the department of standardizing, certification and quality management of Tver state technical university, Tver. E-mail: tiboris@yandex.ru

STADOLNIKOVA Polina Yurievna – graduate student of Tver state technical university, Tver. E-mail: p.stadolnikova@mail.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ТУРКЕВИЧА

Б.Б. Тихонов, Т.А. Горбунова, И.Д. Раклистов

© Б.Б. Тихонов, Т.А. Горбунова, И.Д. Раклистов, 2019

**Аннотация.** Синтезированы стабильные наночастицы золота методом Туркевича, основанном на восстановлении золотохлористоводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ) цитратом натрия. Получены спектры образцов наночастиц в области 300–800 нм, подтверждено наличие пиков поверхностного плазмонного резонанса. Определены размеры наночастиц методом динамического рассеяния света (40,3 нм – наночастицы 1-го поколения, 63,1 нм – 2-го поколения). Исследования показали, что метод позволяет получить наночастицы золота, устойчивые к внешним воздействиям и способные сохранять свои свойства в течение длительного времени. Синтезированные наночастицы могут быть использованы в аналитической химии для определения концентраций серосодержащих компонентов, вступающих во взаимодействие с наночастицами и изменяющих их оптические свойства.

**Ключевые слова:** наночастицы золота, метод Туркевича, цитрат натрия.

В последние десятилетия внимание исследователей привлекают наночастицы золота (так называемое коллоидное золото), уникальные свойства которых основаны на явлении поверхностного плазмонного резонанса, проявляющегося в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра (520–530 нм) [1]. Оптические свойства наночастиц золота зависят от степени их агрегации [2]. Возможность модификации наночастиц различными по своей природе и химическим свойствам модификаторами позволяет широко применять данные наночастицы в различных областях науки, прежде всего в аналитической химии, для определения компонентов, вступающих во взаимодействие с частицами и меняющих их оптические свойства (например, серосодержащих) [2].

Цели данной работы – синтез наночастиц методом Туркевича и исследование их стабильности и свойств с использованием оптических методов анализа.

### **Методики проведения экспериментов**

Синтез наночастиц золота (коллоидного золота) проводился по методу Туркевича [5], основанному на восстановлении золотохлористоводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ) цитратом натрия, в стеклянном реакторе с водяной рубашкой при температуре  $90.0 \pm 0.1$  °С при перемешивании с помощью магнитной

мешалки. Для синтеза зародышевых частиц (1-е поколение наночастиц) 150 мл раствора, содержащего 2.2 ммоль цитрата натрия, нагревали в химическом стакане при интенсивном перемешивании до кипения. К кипящему раствору был добавлен 1 мл 25 ммоль/л раствора  $\text{HAuCl}_4$ . Через 3–5 минут реакционная масса окрашивалась в красный цвет. Для синтеза наночастиц золота 2-го поколения 150 мл свежеприготовленной суспензии зародышевых частиц помещали в стеклянный термостатируемый реактор. После стабилизации температуры реактора на уровне 90 °С в реакционный объем по каплям добавляли 1 мл 25 ммоль/л раствора  $\text{HAuCl}_4$ . Для наночастиц 1-го и 2-го поколений были сняты спектры поглощения на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 200–800 нм (для доказательства проявления поверхностного плазмонного резонанса) и определены размеры частиц и дзета-потенциал методом динамического рассеяния света с помощью спектрометра фотон-корреляционной спектроскопии 90Plus. Были проведены исследования свойств наночастиц после хранения в холодильнике при температуре  $4 \pm 1$  °С в течение 1, 2, 3, 6 и 10 дней, а также их устойчивости при добавлении 1 н. растворов стабилизаторов (хитозана и поливинилпирролидона (ПВП)) в объемном соотношении 1 : 1.

### ***Результаты и обсуждение***

Проведение процесса синтеза наночастиц золота методом Туркевича в соответствии с методикой привело к последовательному изменению окраски смеси, что свидетельствует о последовательном увеличении размера наночастиц. При достижении зародышами определенного критического размера образуется устойчивый золь, имеющий красную окраску [2]. Результаты исследований синтезированных наночастиц методом динамического светорассеяния представлены в табл. 1.

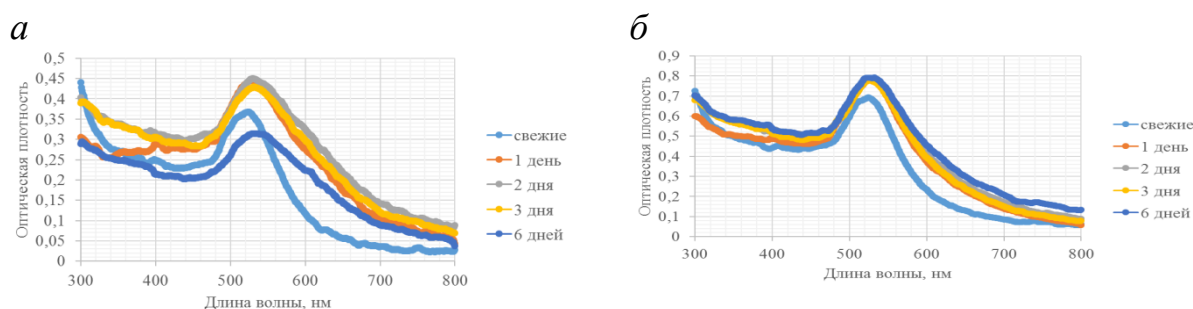
Таблица 1

Результаты исследований синтезированных наночастиц  
методом динамического рассеяния света

Хранение, дней	Поколение	Средний диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал
0	1	40.3	-2.87
	2	63.1	-15.71
1	1	1 781.5	-1.34
	2	728.8	-13.63
2	1	2 785.0	-1.23
	2	866.9	-12.75
3	1	3 474.0	-1.08
	2	1 112.3	-9.43
6	1	3 295.6	-1.03
	2	2 584.6	-4.56
10	1	Выпал осадок	
	2	Выпал осадок	

Диаметр наночастиц 2-го поколения несколько выше, чем диаметр наночастиц 1-го поколения. При этом наночастицы 2-го поколения обладают более сильным отрицательным дзета-потенциалом, что делает их более устойчивыми. На 10-й день хранения оба поколения наночастиц выпали в осадок, что стало результатом последовательного увеличения размера частиц и их агрегирования вплоть до критического относительного размера по сравнению с молекулами цитрата, стабилизирующими их в смеси.

Спектры поглощения синтезированных наночастиц в диапазоне 300–800 нм представлены на рисунке. Из рисунка видно, что спектры имеют характерный пик при длине волны около 520–530 нм, свидетельствующий о проявлении поверхностного плазмонного резонанса. При этом пик 2-го поколения наночастиц в 2 раза выше, что связано с двукратным увеличением концентрации частиц в растворе. Кроме того, пик свежих наночастиц 2-го поколения немного сдвинут вправо (для 1-го поколения – 523 нм, для 2-го – 527 нм), что указывает на увеличение размеров частиц. Наночастицы 1-го поколения уже к 6-му дню снижают свою стабильность, что отражается на существенном сдвиге спектра вправо (увеличение размера частиц) и снижении его высоты (выпадение части частиц в осадок).



Спектры поглощения синтезированных наночастиц при различных сроках хранения: *а* – для наночастиц 1-го поколения;  
*б* – для наночастиц 2-го поколения

Наночастицы 2-го поколения в первые 6 дней имеют достаточно стабильный спектр, немного сдвигающийся вправо вследствие увеличения размера частиц (это увеличение менее заметно, чем для частиц 1-го поколения). Результаты исследования влияния стабилизаторов на свойства наночастиц приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние стабилизаторов на стабильность наночастиц

Хранение, дней	Стабилизатор	Средний диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал
0	–	63.1	–15.71
	ПВП	94.6	–7.80
	Хитозан	110.4	48.76
6	–	607.8	–26.31
	ПВП	493.0	–18.05
	Хитозан	1 138.1	52.66

Как видно из табл. 2, добавление хитозана ухудшило стабильность наночастиц (снизилась устойчивость к агрегации). Это связано прежде всего с тем, что хитозан является поликатионом и существенно изменяет изначально отрицательный дзета-потенциал наночастиц. При этом добавление ПВП несколько улучшило устойчивость частиц при хранении (размер частиц и дзета-потенциал при добавлении ПВП изменились меньше, чем без него).

Были синтезированы стабильные наночастицы золота методом Туркевича, основанном на восстановлении золотохлористоводородной кислоты ( $\text{HAuCl}_4$ ) цитратом натрия, получены спектры образцов наночастиц в области 300–800 нм, подтверждено наличие пиков поверхностного плазмонного резонанса, определены размеры наночастиц методом динамического рассеяния света (40.3 нм – наночастицы 1-го поколения, 63.1 нм – 2-го поколения). Исследована динамика изменения свойств наночастиц при хранении в течение 10 дней и влияние стабилизаторов (хитозана и поливинилпирролидона) на свойства наночастиц.

### Библиографический список

1. Хлебцов, Н.Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом / Н.Г. Хлебцов // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 6. С. 504–529.

2. Архипова, В.В. Новые варианты использования наночастиц золота в спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / Архипова В.В. М., 2015. 156 с.

#### Об авторах:

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук доцент кафедры стандартизации, сертификации и управления качеством ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет», Тверь. E-mail: tiboris@yandex.ru

ГОРБУНОВА Татьяна Анатольевна – учитель химии МБОУ «Средняя школа № 45», Тверь. E-mail: tatanat45@yandex.ru

РАКЛИСТОВ Иван Дмитриевич – ученик 10-го класса МБОУ «Средняя школа № 45», Тверь. E-mail: raklistov.joker@yandex.ru

### INVESTIGATION OF PROPERTIES OF THE GOLD NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY TURKEVICH'S METHOD

**V.B. Tikhonov, T.A. Gorbunova, I.D. Raklistov**

*Abstract. In article stable gold nanoparticles by Turkevich's method, based on reduction of chloroauric acid ( $\text{HAuCl}_4$ ) by sodium citrate are synthesized. Ranges of the samples of nanoparticles in the field of 300–800 nanometers are received, existence of peaks of a surface plasmon resonance is confirmed. The sizes of nanoparticles are determined by method of dynamic dispersion of light*

*(40.3 nanometers – nanoparticles of the 1st generation, 63.1 nanometers – the 2nd generation). Dynamics of change of properties of nanoparticles at storage within 10 days and influence of stabilizers (chitosan and polyvinylpyrrolidone) on properties of nanoparticles is investigated. The synthesized nanoparticles can be used in analytical chemistry for definition of concentration the sulfureous compounds entering interaction with nanoparticles and changing their optical properties.*

**Keywords:** gold nanoparticles, Turkevich's method, sodium citrate, stabilization.

*About the authors:*

TIKHONOV Boris Borisovich – ph.d. (chemical sciences) associate professor of the department of standardizing, certification and quality management of Tver state technical university, Tver. E-mail: tiboris@yandex.ru

GORBUNOVA Tatyana Anatolyevna – teacher of chemistry of School № 45, Tver. E-mail: tatanat45@yandex.ru

RAKLISTOV Ivan Dmitrievich – 10th grade student of School № 45, Tver. E-mail: raklistov.joker@yandex.ru

УДК 678; 66-978

## **НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман**

© К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, Ю.Ю. Косивцов, Э.М. Сульман, 2019

***Аннотация.** Проблема переработки отходов сшитого полиэтилена с каждым годом становится все более актуальной. Это связано с увеличением доли использования сшитого полиэтилена для производства изоляционных материалов, способных в ряде областей заменить традиционные материалы, применяемые для данных целей – поливинилхлорид и полиэтилен. Проблемы переработки устойчивых к воздействию окружающей среды отходов пластиков имеют прежде всего экологический характер, но нельзя исключать и экономические факторы производства полимеров и ограниченность природных ресурсов. Сложность переработки сшитого полиэтилена заключается в наличии сетчатой структуры, не позволяющей осуществить рециклинг отходов методом экструзии. В статье рассмотрены существующие способы переработки сшитых полимеров и возможности использования продуктов переработки в энергетической и химической промышленности. Рассмотрены технологии термической переработки полиэтилена и перспективы их развития.*

*Ключевые слова:* термокаталитическая переработка, сшитый полиэтилен, газообразные продукты, углеводороды, топливо.

В настоящее время сшитый полиэтилен применяется при производстве деталей, способных выдерживать воздействие достаточно высоких температур без существенного изменения его прочностных и эксплуатационных характеристик. Поэтому сшитый полиэтилен применяют при производстве изоляции кабелей, сантехнических труб и фитингов для горячего водоснабжения [1; 2].

Сшитый полиэтилен обладает рядом преимуществ (термической устойчивостью, износостойкостью, химической устойчивостью, устойчивостью к разрушению под напряжением) и множеством физических и химических свойств [1–2]. Эти свойства обуславливают использование сшитого полиэтилена в производстве пластиковых труб для горячего водоснабжения. Объемы образования отходов сшитого полиэтилена, по данным на 2003 год, в одной только Японии составляют более 10 000 т/год [3]. В настоящее время мировой объем выпуска труб из сшитого полиэтилена постоянно растет и в настоящий момент превышает 260 тыс. т [4].

Однако термическая и химическая стабильность сшитого полиэтилена создает сложности при переработке его отходов. Сшитая структура полиэтилена препятствует возможности экструзионной переработки данных отходов (в отличие от отходов термопластов). Поэтому большинство отходов сшитого полиэтилена сжигается в качестве топлива или подвергается захоронению [5; 6].

Существует несколько подходов, реализуемых при осуществлении попыток разработки эффективного промышленного метода переработки отходов сшитого полиэтилена. Основой всех существующих направлений переработки сшитого полиэтилена является воздействие различных факторов на сшивки в сшитом полиэтилене, способных разрушить трехмерную сетчатую структуру и тем самым изменить физико-химические свойства полимера, придав ему некую термопластичность, свойственную исходному полиэтилену.

Термическое воздействие на сшивки в полимере осуществляется в процессах термического или термокаталитического крекинга сшитого полиэтилена, что приводит к образованию жидких продуктов, однако следует отметить селективное влияние на сшивки в полиэтилене посредством данных подходов труднодостижимо в силу наличия различных конкурирующих между собой реакций разрыва полимерной цепи [2].

По данным ученых, использование сверхкритического этилового/метилового спирта или воды позволяет достаточно селективно разрушать силановые сшивки полимерной цепи в сверхсшитом полиэтилене, используемом для изготовления электрической изоляции кабеля, без значимой потери молекулярной массы полимера.

Однако данный метод имеет относительно низкую производительность; к тому же использование сверхкритических условий требует наличия

высокотехнологического оборудования и энергетических затрат, что лимитирует использование данной технологии с экономической точки зрения.

После того, как сшитый полиэтилен был обработан и потерял свою трехмерную структуру, применяется несколько стратегий, касающихся его дальнейшего использования. По данным некоторых научных коллективов сшитый полиэтилен, утративший свою структуру, обладает рядом изоэлектрических свойств, сходных со сшитым полиэтиленом, поэтому его можно применять при производстве электроизоляции. Это вызывает ряд определенных опасений по поводу того, как полимер, утративший трехмерную структуру, будет выдерживать воздействия высоких температур, если сам был переработан с помощью экструзии или горячего формования.

Другим подходом использования вторичного сшитого полиэтилена является получение связующих материалов посредством его термической переработки. По мнению исследователей [1], полученные связующие материалы могут найти применение в качестве связующих для асфальтных смесей и асфальтных покрытий, модифицированных резиновой крошкой. Учитывая технологическую сложность, а также множество технологических стадий, промышленное внедрение данных технологий скорее всего будет ограничено экономическими факторами.

Несколько иным направлением исследований процесса утилизации отходов сшитого полиэтилена является его дробление и смешивание с различными термопластами для дальнейшего формования с целью изготовления полимерных деталей различного назначения. Этот метод не нашел применения на практике из-за существенных различий в характеристиках получаемых изделий.

По данным исследования, состав жидких продуктов, полученных при пиролизе сшитого полиэтилена, по своим качественным характеристикам существенно превосходит другие виды пластиков (таблица). Жидкие продукты пиролиза сшитого полиэтилена, согласно представленным данным, могут найти применение в качестве замены жидких топлив или в качестве сырья для получения химических веществ.

Состав пиролизного легкого масла, полученного на установке в Эбенхаузене, в сравнении с пиролизом бензола (процесс проводился в реакторе с псевдооживленным слоем при  $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Компонент жидкой фракции пиролиза	Бензол	Сшитый полиэтилен	Отходы полипропиленовых ковров	Смесь различных пластиковых отходов
Бензол	40	43.7	18.6	17.5
Толуол	20	15.9	14.6	12.5
Ксилол	8	2.9	12.2	9.0
Стирол	0	8.1	16.3	15.0
БТК (бензол, толуол, ксилолы)	68	70.6	71.7	54.0
Прочие	32	29.4	28.3	46.0



Несмотря на множество работ по каталитическому пиролизу пластиковых отходов, процесс термокаталитической переработки отходов сшитого полиэтилена изучен слабо. Это связано с тем, что при методе внесения катализатора *in situ* возникают сложности применения каталитических систем, а также отмечается низкая эффективность катализаторов. Наличие трехмерной структуры у полимера не позволяет осуществить достаточно активное взаимодействие системы катализатор – полимер. На более поздних этапах термодеструкции происходят разрушение трехмерной структуры сшитого полиэтилена и его размягчение, что впоследствии является причинами поверхностного загрязнения катализатора и приводит к потере его активности.

Таким образом, в качестве перспективного способа утилизации сшитых полимеров может быть предложен метод с предварительной обработкой отходов сшитого этилена с целью разрушения сетчатой структуры и дальнейшей термической переработкой с использованием катализаторов, вынесенных из зоны прямого взаимодействия. Благодаря такому подходу может быть успешно решена задача контроля за степенью превращения сшитого полиэтилена в газообразные и жидкие продукты, а также задача повышения качества жидких и газообразных продуктов, упрощен процесс регенерации каталитических систем.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (19-08-00188).**

#### **Библиографический список**

1. Shan-Jun, M. Study on pyrolysis characteristics of cross-linked polyethylene material cable / Mo Shan-Jun, Zhang Jun, Liang Dong, Chen Hong-Yin // *Procedia Engineering*. 2013. № 52. P. 588–592.
2. Tamboli, S.M. Crosslinked polyethylene / S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale // *Journal of Chemical Technology*. 2004. № 11. P. 853–864.
3. Tokuda, S. Thermoplasticizing Technology for the Recycling of Crosslinked Polyethylene / S. Tokuda [et al.] // *Furukawa Review*. 2003. № 23. P. 88–93.
4. Характеристика мирового рынка труб PEX. URL: [http://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=167](http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=167) (дата обращения: 26.02.2019).
5. Goto, T. Selective decomposition of the siloxane bond constituting the crosslinking element of silane-crosslinked polyethylene by supercritical alcohol / T. Goto [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. № 109 (1). P. 144–151.
6. Marcilla, A. Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene / A. Marcilla, R. Ruiz-Femenia, J. Herna'ndez, J.C. Garcí'a-Quesada // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2006. № 76 (1–2). P. 254–259.

*Об авторах:*

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук доцент кафедры технологии полимерных материалов ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: tschalov\_k@mail.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: pn-just@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна – доктор химических наук профессор кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: sulman@online.tver.ru

## TRENDS AND PROSPECTS OF PROCESSING CROSSLINKED POLYMERS

**K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoy, Yu.Yu. Kosivtsov, E.M. Sulman**

***Abstract.** The problem of recycling cross-linked polyethylene is becoming more urgent every year. This is due to the increase in the use of cross-linked polyethylene for the production of insulating materials capable in some areas to replace traditional materials used for these purposes – polyvinyl chloride and polyethylene. The problem of processing environmentally resistant waste plastics is primarily an environmental prerequisite, but economic factors for the production of polymers and limited natural resources cannot be excluded. The complexity of the processing of cross-linked polyethylene is the presence of a mesh structure that does not allow recycling of waste by extrusion. This article discusses the existing methods of processing cross-linked polymers and the possibility of using processed products in the energy and chemical industries. The technologies of thermal processing of polyethylene and the prospects for their development are considered.*

***Keywords:** thermocatalytic processing, cross-linked polyethylene, gaseous products, hydrocarbons, fuel.*

*About the authors:*

CHALOV Kirill Vyacheclavovich – ph.d. associate professor of the department of polymer materials technology of Tver state technical university, Tver. E-mail: tschalov\_k@mail.ru

LUGOVOY Yuri Vladimirovich – ph.d. associate professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: pn-just@yandex.ru

KOSIVTSOV Yury Yurievich – doctor of technical sciences professor of the department of biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

SULMAN Esfir Mikhailovna – doctor of chemistry professor of the department of biotechnology and chemistry Tver state technical university, Tver. E-mail: sulman@online.tver.ru

## КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ТИОСУЛЬФАТА И ТИОЦИАНАТА С ОБРАЗОВАНИЕМ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ю.В. Чурсанов, А.В. Старовойтов, О.О. Михайлова

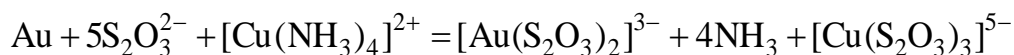
© Ю.В. Чурсанов, А.В. Старовойтов, О.О. Михайлова, 2019

***Аннотация.** Изучена кинетика растворения металлического серебра в системе тиоцианат – тиосульфат – комплекс железа(III) и ЭДТА. Процесс контролирует диффузия продуктов реакции от границы раздела фаз в объем раствора. В результате реакции окисления образуются смешанные комплексы серебра, скорость растворения максимальна при отношении мольных долей тиоцианата и тиосульфата 2 : 3. Многокомпонентные системы, содержащие тиоцианат, тиосульфат и комплекс железа(III) с ЭДТА могут быть использованы для выщелачивания серебра в гидрометаллургических технологиях.*

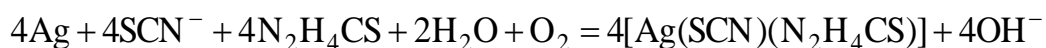
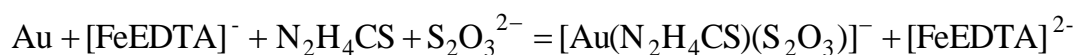
***Ключевые слова:** кинетика растворения, серебро, тиосульфат, тиоцианат, смешанные комплексы серебра.*

Растворение металлического серебра и золота – важнейшая стадия гидрометаллургического процесса переработки руд и концентратов благородных металлов. В промышленности основной технологии является цианирование, что связано с большим количеством экологических проблем из-за острой токсичности реагентов. Например, в 2000 году в Бая-Маре (Румыния) произошла утечка цианида в реку Сомеш из хранилища хвостов золотодобывающей компании «Аурул» (совместное предприятие австралийской компании Esmeralda Exploration и румынского правительства). Загрязненные воды достигли Тисы и затем Дуная, убив большое количество рыбы в Венгрии и Югославии.

Разработка реагентов, альтернативных цианиду, – одна из актуальных проблем гидрометаллургии, которой посвящены многие обзоры [1]. Подходящей заменой цианида может быть использование растворов тиосульфата в присутствии ионов меди(II) и аммиака [2]:



В присутствии разнородных лигандов ионы серебра способны образовывать разнолигандные комплексы, более прочные, чем однолигандные [3]. Системы «тиосульфат – тиомочевина» и «тиоцианат – тиомочевина» использованы в качестве многокомпонентных реагентов при растворении сульфида серебра, серебра [4] и золота [5]:



Показано, что образование разнолигандных комплексов приводит к возрастанию скорости растворения и изменению гидродинамического режима процесса растворения.

В данной работе изучена кинетика растворения серебра в растворах, содержащих тиоцианат калия KNCS (Tcy), тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Ts) и окислитель комплекс железа(III) и ЭДТА  $[\text{FeEDTA}]^-$ . Константы образования однолигандных и разнолигандных комплексов серебра (таблица) свидетельствуют о повышенной прочности тиоцианатно-тиосульфатных комплексов  $[\text{AgTcyTs}_2]^{4-}$ .

**Методика эксперимента.** Скорость растворения серебра определяли в условиях контролируемой конвективной диффузии с использованием техники вращающегося диска. Конструкция установки и методика эксперимента описаны в [4; 5]. Образцы серебра представляли собой диски из металла чистотой 99.99 %, диаметром 1.60 см в оправках из фторопласта.

Термодинамические параметры образования комплексов типа  $[\text{AgTs}_m\text{Tcy}_n]^{1-2m-n}$  при ионной силе 1.0 [3]

Формула	$\log \beta$	$-\Delta G^0$ , кДж/моль
$[\text{AgTs}]^-$	9.81	13.34
$[\text{AgTs}_2]^{3-}$	12.5	17.00
$[\text{AgTcy}]$	7.21	9.80
$[\text{AgTcyTs}]^{2-}$	10.38	14.11
$[\text{AgTcyTs}_2]^{4-}$	13.94	18.95
$[\text{AgTcy}_2]^-$	8.60	11.69
$[\text{AgTcy}_2\text{Ts}]^{3-}$	11.81	16.06
$[\text{AgTcy}_3]^{2-}$	10.31	13.66
$[\text{AgTcy}_4]^{3-}$	10.94	14.88

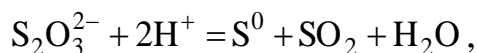
Скорость растворения рассчитывали по концентрации металла, переходящего в раствор в моль/(дм<sup>2</sup>·с). Концентрацию серебра в растворе определяли спектрофотометрическим методом с 4,4'-бис(диметиламино)-тиобензофеноном (тиокетоном Михлера). Аналитическую пробу помещали в мерные колбы на 25 мл, добавляли 1 мл ацетатного буфера рН = 3.3 мл  $1.0 \times 10^{-3}$  М тиокетона (в изопропанол), 9 мл изопропанола и доводили до метки водой. После выдержки 60 минут измеряли оптическую плотность при 520 нм.

**Реактивы.** Приготовление многокомпонентного раствора: расчетное количество окислителя – комплекса ЭДТА и Fe(III) – помещали в ячейку рН-метра, и с помощью 10 % раствора NaOH устанавливали заданное значение рН. К полученному раствору добавляли навески  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и KNCS, после растворения доводили дистиллированной водой до необходимого объема. В кинетических экспериментах концентрацию лигандов изменяли от 0 до 0.5 моль/дм<sup>3</sup>, окислителя от 0.001 до 0.05 моль/дм<sup>3</sup>.

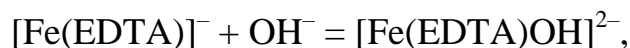
Во всех опытах по изучению кинетики растворения в качестве реагентов использовали многокомпонентную систему KNCS –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  –  $[\text{FeEDTA}]^-$ . В данной системе при окислении металлического серебра возможно образование

как гомолигандных так и гетеролигандных комплексов (см. таблицу). В [5] предложено в качестве окислителя использовать комплекс Fe(III) и ЭДТА.

**Влияние pH на скорость растворения.** Важным фактором, влияющим на кинетику процесса, является кислотность раствора. При низких значениях pH происходит разложение тиосульфата:



а в щелочной среде – гидролиз соединений железа(III):



и далее, вплоть до образования нерастворимого осадка Fe(OH)<sub>3</sub>. Зависимость скорости от pH приведена на рис. 1. При pH меньше 5 происходит быстрое разложение тиосульфата, при pH = 6 растворы устойчивы.

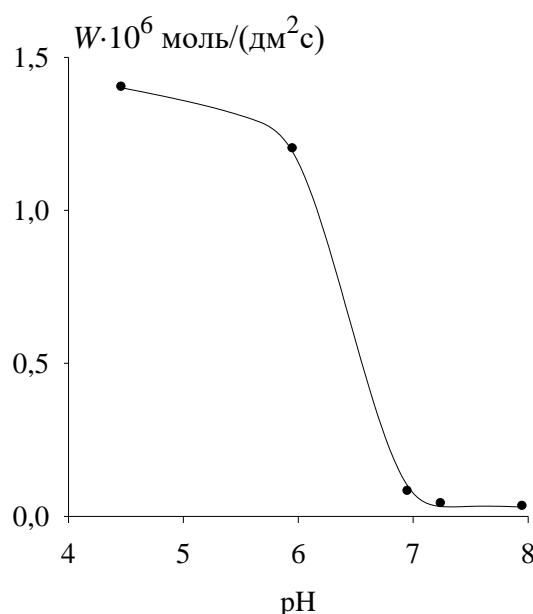
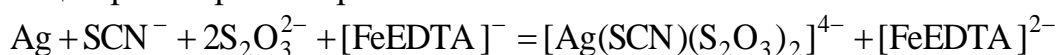


Рис. 1. Зависимость скорости растворения серебра от pH раствора:  $C_{Tcy} = 0.25$  М;  $C_{Ts} = 0.25$  М;  $C_{Fe(III)} = 0.01$  М;  $T = 298$  К

Оптимальным является значение pH в интервале 5–6, далее все кинетические эксперименты проводили при pH = 6.

**Зависимость скорости растворения от отношения концентраций тиоцианата и тиосульфата.** Определены скорости растворения в серии опытов при постоянной суммарной концентрации лигандов 0.5 М и переменном их молярном отношении (изомолярная серия). Результаты, приведенные на рис. 2 показывают наличие экстремума в области отношений мольных долей Tcy и Ts 2 : 3. Экстремум в отклонении скорости растворения от аддитивности соответствует составу образующегося разнолигандного комплекса  $[Ag(SCN)(S_2O_3)_2]^{4-}$ . В этой области скорость растворения возрастает в 1.5 раза относительно чистого тиосульфата и 1.9 раза относительно тиоцианата. При этом реакция растворения протекает по схеме



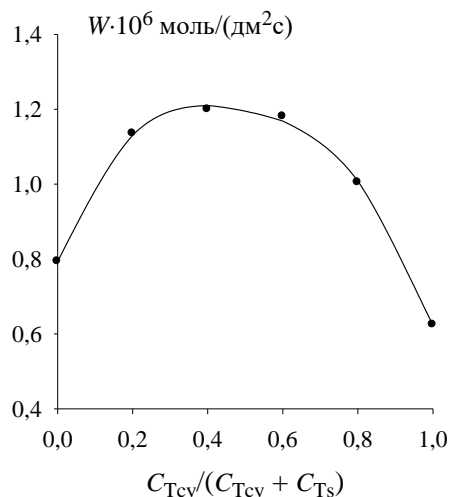


Рис. 2. Зависимость скорости растворения от молярного отношения концентраций тиоцианата и тиосульфата при постоянной суммарной концентрации ( $C_{Tcy} + C_{Ts}$ ) = 0.5 М,  $C_{Fe(III)} = 0.01$ , pH = 6,  $T = 298$  К

**Математическая модель кинетики растворения серебра.** Методом планирования кинетических экспериментов получена математическая модель процесса, рассчитаны кинетические параметры реакции. Область варьирования факторов: по концентрации – 0.005–0.5 М (суммарная концентрация  $C_{Tcy} + C_{Ts}$  при молярном отношении 2 : 3); 0.001–0.1 М Fe(III) и ЭДТА; температура – 298–308 К; частота вращения диска 1.6–10 с<sup>-1</sup>.

Частные порядки реакции составляют по концентрации лигандов  $0.34 \pm 0.13$ ; окислителя –  $0.87 \pm 0.13$ ; частоты вращения диска –  $0.41 \pm 0.17$ . Экспериментальная энергия активации –  $54 \pm 9$  кДж/моль; константа скорости реакции при 298 К –  $3.08 \times 10^{-5}$  моль<sup>-0.21</sup> дм<sup>1.63</sup> с<sup>-0.59</sup>. Процесс контролируется диффузией продуктов реакции от границы раздела фаз в объем раствора. Многокомпонентные системы, содержащие тиоцианат, тиосульфат и комплекс железа(III) с ЭДТА, могут быть использованы для выщелачивания серебра в гидрометаллургических технологиях.

### Библиографический список

1. Aylmore, M.G. Thiosulfate leaching of gold – a review / M.G. Aylmore, D.M. Muir // Minerals Engineering. 2001. Vol. 14. № 2. Pp. 135–174.
2. Perera, W.N. Interaction of gold(I) with thiosulfate–sulfite mixed ligand systems / W.N. Perera, G. Senanayake, M.J. Nicol // Inorganica Chimica Acta. 2005. V. 358. P. 2183–2190.
3. Marco D. Formation and thermodynamic properties of Ag(I) complexes with  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SCN_2H_4$  and  $SCN^-$  as ligands / D. Marco, A. Bellomo, A. DeRobertis // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1980. V. 42. № 4. P. 599–609.

4. Поташников, Ю.М. Кинетика растворения сульфида серебра в присутствии разнородных лигандов / Ю.М. Поташников, Ю.В. Чурсанов, С.Л.Горцевич // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 9. С. 1593–1598.

5. Чурсанов, Ю.В. Кинетика растворения золота в системе «тио-мочевина – тиосульфат» с окислителем Fe(III)ЭДТА / Ю.В. Чурсанов, В.И. Луцк, А.В. Старовойтов // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 53–60.

*Об авторах:*

ЧУРСАНОВ Юрий Валентнович – кандидат химических наук доцент кафедры химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru

СТАРОВОЙТОВ Анатолий Владимирович – аспирант кафедры химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: hoplit7@yandex.ru

МИХАЙЛОВА Ольга Олеговна – магистрант 2-го курса кафедры химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: skygirl\_angel@mail.ru

## KINETICS OF SILVER DISSOLUTION AT THE PRESENCE OF THIOSULPHATE AND THIOCYANATE WITH THE FORMATION OF MIXED COMPLEXES

**Yu.V. Chursanov, A.V. Starovoytov, O.O. Mikhailova**

**Abstract.** *The kinetics of dissolution of metallic silver in the thiocyanate – thiosulfate – iron(III) complex and EDTA was studied. The process is controlled by diffusion of the reaction products from the phase boundary to the solution. Mixed silver complexes are formed as a result of oxidation. The dissolution rate has maximum value when the molar ratio of thiocyanate to thiosulfate is 2 : 3. Multicomponent systems containing thiocyanate, thiosulfate and iron(III) complex with EDTA can be used to leach silver in various hydrometallurgic technologies.*

**Keywords:** *dissolution kinetics, silver, thiosulfate, thiocyanate, mixed complexes of silver.*

*About the authors:*

CHURSANOV Yury Valentinovich – ph.d. in chemical sciences associate professor of the department of chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: Yury.Chursanov@yandex.ru

STAROVOYTOV Anatoly Vladimirovich – ph.d. student of the department of chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: hoplit7@yandex.ru

MIKHAYLOVA Olga Olegovna – undergraduate of the department of chemistry of Tver state technical university, Tver. E-mail: skygirl\_angel@mail.ru

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК ХВОЙНЫХ ПОРОД

Е.И. Шиманская, О.В. Гребенникова, А.Е. Филатова

© Е.И. Шиманская, О.В. Гребенникова, А.Е. Филатова, 2019

***Аннотация.** Представлены результаты процесса гидрогенолиза лигнина, полученного из опилок хвойных пород, с использованием катализаторов Pt/MN270 и Pd/MN270. Полимерные катализаторы, содержащие Pt, обеспечивают более высокую конверсию субстрата по сравнению с катализаторами с Pd. Примечательно также, что Pt-содержащий катализатор приводит к наименьшему образованию кислородсодержащих продуктов. Наибольшая конверсия (90 %) и селективность по отношению к бескислородным углеводородам (92 %) достигнуты при использовании 5 % Pt катализатора на основе СПС.*

***Ключевые слова:** катализ, лигнин, сверхсшитый полистирол, гидрогенолиз, биотопливо.*

Одна из основных проблем для исследователей в настоящее время – переработка отходов промышленности. Лигнин является наиболее сложным для утилизации отходом, который образуется в процессе химической переработки древесины на целлюлозно-бумажных и гидролизных заводах. Пищевые отходы, такие как шелуха риса и гречихи, шелуха подсолнечника и т.д., также богаты лигнином [10]. Благодаря своему составу, лигнин может быть использован в качестве потенциального источника важных химических соединений, которые в свою очередь можно использовать в качестве биотоплива [5]. Эта особенность лигнина позволяет решить вторую важную проблему – истощение ископаемых источников энергии [8]. Использование биотоплива значительно снижает количество вредных выбросов и позволяет решить проблему экологической и энергетической безопасности в современном технологическом обществе [1]. Лигноцеллюлозная биомасса является сырьем для производства [4] и биодизеля [7].

В настоящее время основным процессом получения биотоплива является его производство на основе гидроочистки эфиров и жирных кислот, но этот процесс имеет недостатки [11]. Из-за ограниченного количества используемых масел и жиров и отсутствия большого количества непищевых масел их нецелесообразно применять в качестве сырья. Менее развитым направлением, но более привлекательным с экономической и экологической точки зрения является превращение лигнина биомасла методом пиролиза, который приводит к образованию преимущественно высококипящих продуктов с высоким содержанием кислорода [2] для получения топлива, из которого необходимо



подвергнуть его каталитическому крекингу и гидроочистке. Однако сам пиролиз требует довольно больших затрат энергии.

Огромный интерес представляют процессы прямого каталитического гидрогенолиза лигноцеллюлозной биомассы [6]. Данный метод позволяет получать ценные химические продукты в относительно мягких условиях в результате разрыва  $\beta$ -о-4-связи между единицами расщепления лигнина полимера, а также снизить энергетические и экономические затраты на синтез биотоплива за счет уменьшения продолжительности и температуры процесса [9]. Используя данный метод, можно проводить разложение лигнина с применением различных растворителей (воды, изопропанола, этанола, ацетона и т.д.). Реакцию проводят в присутствии каталитических систем, состоящих из благородных и переходных, закрепленных на различных материалах (алюмосиликатах, углеродных материалах) [3]. Главным препятствием для применения процессов гидрогенолиза для деполимеризации лигнина являются процессы образования кокса и процессы конденсации, что может привести к дезактивации катализаторов.

В настоящей работе катализаторы, состоящие из металлов платиновой группы, нанесенных на сверхсшитый полистирол (СПС), были исследованы в процессе гидрогенолиза лигнина, выделенного из хвойных опилок.

#### **Извлечение лигнина из древесных опилок хвойных пород**

Лигнин выделяли после гидролиза целлюлозы с использованием раствора следующего состава: 24.7 масс. %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 5.3 масс. %  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 2 масс. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в стандартных условиях в течение 3 часов. Затем лигнин фильтровали на воронке Бюхнера и сушили. Выход лигнина составил  $15 \pm 1.5$  масс. %.

#### **Способ получения катализаторов**

Катализаторы были синтезированы из 3 г предварительно измельченного, промытого и высушенного СПС марки MN270 (Purolite, США), который затем был пропитан раствором прекурсора по влагоемкости. Таким образом, были синтезированы следующие каталитические системы: 3 % Pd/MN270, 5 % Pd/MN270 (прекурсор – гексахлороплатиновая кислота), 3 % Pt/MN270, 5 % Pt/MN270 (прекурсор – хлорпалладат натрия).

#### **Процесс гидрогенолиза лигнина и анализ продуктов реакции**

Процесс гидрогенолиза проводили следующим образом: 1 г субстрата, 0.1 г катализатора переносили в реактор в 30 мл изопропилового спирта, который сначала продувался азотом, затем подавался водород и реактор нагревали до температуры 300 °С и устанавливалось рабочее значение давления водорода (2 МПа). Реакцию проводили в течение 4 часов. Каждые 30 минут происходил отбор проб, анализ которых осуществлялся с использованием газового хроматографа, оснащенного масс-спектрометром. Длительность анализа – 25 минут.

## Результаты и обсуждения

### *Некаталитический гидрогенолиз лигнина*

Процесс гидрогенолиза выделенного лигнина сначала проводили в отсутствие катализаторов. В этом исследовании были обнаружены следы ароматических углеводородов. Влияние давления на некаталитический процесс отсутствует. Аналогичные условия были созданы при отсутствии водорода (в атмосфере азота). Нет большой разницы в результате.

### *Каталитический гидрогенолиз лигнина*

В процессе гидролиза лигнина были получены фенол, бензол и их производные, циклогексан, кетоны, карбоновые кислоты и др. Наиболее важными являются бескислородные соединения.

Наибольший выход был получен с использованием катализатора 5 % Pt/MN 270 (таблица).

Результаты исследования каталитических систем  
в процессе гидрогенолиза лигнина

Катализатор	Скорость*, С <sup>-1</sup>	Селективность по бескислородным соединениям, %	Конверсия**, %
3 % Pt/MN270	3.53	92	91
3 % Pd/MN270	3.40	87	89.6
5 % Pt/MN270	3.55	92	90
5 % Pd/MN270	3.45	87	89

\* относительная, при 30 % конверсии

\*\* при максимальной селективности

Количество металла не влияет на селективность процесса, а влияет на относительную скорость процесса, поэтому максимальная селективность достигается при более низкой конверсии.

Среди продуктов, получаемых при гидрогенолизе лигнинсодержащего сырья, наиболее перспективными являются топливоподобные ароматические и циклические соединения. Фенольные соединения могут использоваться в качестве добавок к обычным видам топлива, а некоторые углеводороды могут быть использованы в различных областях производства тонких химических веществ в качестве растворителей и реагентов.

Катализатор на основе полимера Pt обеспечивает высокую конверсию субстрата (по сравнению с катализаторами Pd). Примечательно также, что Pt-содержащий катализатор приводит к наименьшему образованию кислородсодержащих продуктов (фенолов и метилциклогексана). Наибольшая конверсия (90 %) и наибольшая селективность по отношению к бескислородным углеводородам (92 %) были достигнуты при использовании 5 % Pt катализатора на основе СПС.

### Библиографический список

1. Anwar, Z. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review / Z. Anwar; M. Gulfraz, M. Irshad // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. 2014. Vol. 7. № 2. P. 163–173.
2. Bridgwater, A.V. Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilization / A.V. Bridgwater, G. Grassi // Elsevier applied science. 1990. P. 377.
3. Deepa, A.K. Lignin depolymerization into aromatic monomers over solid acid catalysts / A.K. Deepa, P.L. Dhepe // ACS Catal. 2015. Vol. 5. P. 365–379.
4. Farrell, A.E. Ethanol can contribute to energy and environmental goals / A.E. Farrell [et al.] // Science. 2006. Vol. 311. P. 506–508.
5. Gallezot, P. Alternative value chains for biomass conversion to chemicals / P. Gallezot // Topics in catalysis. 2010. Vol. 53. P. 15–18.
6. Karkas, M.D. Lignin Hydrogenolysis: Improving Lignin Disassembly through Formaldehyde Stabilization / M.D. Karkas // ChemSusChem. 2017. Vol. 10. P. 2111–2115.
7. Kuznetsov, B.N. The study of different methods of bio-liquids production from wood biomass and from biomass/polyolefine mixtures / B.N. Kuznetsov [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 7051–7056.
8. Lomovsky, O. Mechanochemical production of lignin-containing powder fuels from biotechnology industry waste / O. Lomovsky [et al.] // Thermal Science. 2015. Vol. 19. P. 219–229.
9. Shimanskaya, E.I. Catalytic hydrogenolysis of different types of lignin obtained from sawdust softwood / E.I. Shimanskaya [et al.] // Chemical Engineering Transactions. 2018. Vol. 70. P. 361–366.
11. Stepacheva, A.A. Fatty acid hydrotreatment using hypercrosslinked polystyrene-supported Pd catalysts to produce biofuels / A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, V.N. Sapunov // Chemical Engineering Transactions. 2016. Vol. 52. P. 625–630.

#### *Об авторах:*

ШИМАНСКАЯ Елена Игоревна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

ГРЕБЕННИКОВА Ольга Валентиновна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: omatveevatstu@mail.ru

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна – кандидат химических наук доцент кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь. E-mail: afilatowa@mail.ru

## CATALYTIC HYDROGENOLYSIS OF SOFTWOOD SAWDUST

**E.I. Shimanskaya, O.V. Grebennikova, A.E. Filatova**

**Abstract.** *The article presents the results of the process of hydrogenolysis of lignin obtained from softwood sawdust with the use of catalysts Pt/MN270 and Pd/MN270. Polymer catalysts containing Pt provide higher substrate conversion compared to catalysts with Pd. It is also noteworthy that Pt-containing catalyst leads to the least formation of oxygen-containing products. The highest conversion rate (90 %) and the highest selectivity to oxygen-free hydrocarbons (92 %) were achieved using a 5 % Pt HPS-based catalyst.*

**Keywords:** *hydrogenolysis, lignin, biofuel, hypercrosslinked polystyrene.*

*About the authors:*

SHIMANSKAYA Elena Igorevna – ph.d. associate professor of the department biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver.  
E-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

GREBENNIKOVA Olga Valentinovna – ph.d. associate professor of the department biotechnology and chemistry of Tver state technical university, Tver.  
E-mail: omatveevatstu@mail.ru

FILATOVA Anastasiya Evgenevna – ph.d. associate professor of the department of biotechnology and chemistry Tver state technical university, Tver.  
E-mail: afilatowa@mail.ru

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СЕКЦИЯ 1. ПРОБЛЕМЫ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РЕГИОНА.....</b>	<b>3</b>
<b>Акимов А.А., Гусева И.В.</b> Характеристика земель сельскохозяйственного назначения Тверской области и их использование.....	3
<b>Воронин Ю.А.</b> Управление безопасностью эколого-экономических систем в контексте интересов их использования.....	7
<b>Коновалова А.С., Мутовкина Н.Ю.</b> Эконометрический инструментарий моделирования валового регионального продукта Тверской области.....	15
<b>Мутовкина Н.Ю., Коновалова А.С.</b> Статистическая оценка готовности Тверской области к внедрению цифровой экономики.....	19
<b>Мутовкина Н.Ю., Новожилова А.И.</b> Информационно-методическое обеспечение эконометрического исследования показателей экономического развития региона.....	25
<b>Разиньков П.И., Разинькова О.П.</b> Проблемы оценки эффективности управления активами предприятия.....	29
<b>Разиньков П.И., Разинькова О.П.</b> Оценка эффективности коммерческой деятельности предприятия.....	34
<b>Симонова Е.В., Алешина И.Н., Пономарева Г.В.</b> Миграционные установки жителей Тверского региона в контексте современной демографической ситуации.....	38
<b>СЕКЦИЯ 2. ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТРОИТЕЛЬСТВО И СТРОИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.....</b>	<b>43</b>
<b>Масленников Д.Г., Власов Д.В.</b> Выбор оптимальных параметров роторного скалывателя льда для очистки дорожного полотна.....	43
<b>Гавриленко А.В., Баркая Т.Р., Соколов С.А.</b> Этапы развития основных элементов технологии напряжения арматурой без сцепления.....	45

<b>Гараников В.В.</b> Проверка физической достоверности трехчленных определяющих соотношений теории упругопластических процессов на пространственных траекториях нагружения.....	49
<b>Сизов Ю.В., Ивашнев А.В.</b> Автоматический мониторинг технического состояния строительных сооружений.....	53
<b>Трофимов В.И., Джабаров А.С., Лёушкин В.Ю.</b> Дорожная плита повышенной несущей способности.....	58
<b>Якушев Н.А., Белов В.В.</b> Разработка состава неавтоклавного пенобетона с добавлением керамзита для производства облегченной стяжки пола.....	63
<b>СЕКЦИЯ 3. ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ И БИОТЕХНОЛОГИЯ.....</b>	<b>69</b>
<b>Бондарь А.А., Бондарь Д.А., Лагусева Е.И.</b> Оптимизация состава композиции для отверждения системы при производстве крупногабаритных изделий методом контактного формования.....	69
<b>Григорьев М.Е., Манаенков О.В., Матвеева В.Г.</b> Гидрирование D-маннозы и D-лактозы с использованием рутениевого катализатора Ru/СПС MN 100.....	73
<b>Лакина М.Е., Долуда Е.О., Кузнецова Л.С., Лакина Н.В., Долуда В.Ю.</b> Исследование эффективных способов иммобилизации ферментов с целью создания биосенсоров и биотопливных элементов.....	77
<b>Маркова М.Е., Петухова И.Д., Куприянова Е.Е., Игнатенко А.О., Гавриленко А.В., Степачева А.А., Сульман М.Г.</b> Синтез Фишера – Тропша на гидротермальных катализаторах.....	82
<b>Мельничук М.М., Прутенская Е.А.</b> Разработка комплексной переработки лузги подсолнечника.....	87
<b>Ожимкова Е.В., Смирнова Е.В.</b> Комплексная переработка бобовых культур для получения биологически активных веществ и биотоплив.....	91

<b>Семенова А.М., Яблокова Н.С., Рудь Д.В., Степачева А.А., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Сверхкритическая конверсия жирных кислот в углеводороды.....</b>	<b>94</b>
<b>Монжаренко М.А., Симанова А.Ю., Степачева А.А., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Полимерные катализаторы в гидрировании карбоксильной группы жирных кислот.....</b>	<b>100</b>
<b>Сульман А.М., Мушинский Л.С., Лакина Н.В., Гребенникова О.В., Голикова Е.П., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Синтез биокатализаторов на основе глюкозооксидазы и пероксидазы, иммобилизованных на неорганических носителях.....</b>	<b>105</b>
<b>Тихонов Б.Б., Стадольникова П.Ю. Исследование операционной стабильности иммобилизованного биокатализатора на основе пероксидазы хрена.....</b>	<b>109</b>
<b>Тихонов Б.Б., Горбунова Т.А., Раклистов И.Д. Исследование свойств наночастиц золота, синтезированных методом Туркевича.....</b>	<b>114</b>
<b>Чалов К.В., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Направления и перспективы переработки сшитых полимеров.....</b>	<b>118</b>
<b>Чурсанов Ю.В., Старовойтов А.В., Михайлова О.О. Кинетика растворения серебра в присутствии тиосульфата и тиоцианата с образованием разнолигандных комплексов.....</b>	<b>123</b>
<b>Шиманская Е.И., Гребенникова О.В., Филатова А.Е. Каталитический гидрогенолиз древесных опилок хвойных пород.....</b>	<b>128</b>

**Саморазвивающаяся среда технического вуза:  
научные исследования и экспериментальные разработки**

***Часть 1***

*Материалы Всероссийской научно-практической конференции  
15 мая 2019 г., Тверь*

Редактор А.Ю. Соколова  
Корректор Ю.А. Якушева  
Технический редактор Ю.Ф. Воробьева

---

Подписано в печать 15.11.2019

Формат 60x84/16

Физ. печ. л. 8,5

Тираж экз. 100

Усл.-печ.л. 7,91

Заказ № 69

Бумага писчая

Уч.-изд.л. 7,31

С – 69

---

Редакционно-издательский центр  
Тверского государственного технического университета  
170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22