

№ 2

ISSN 2541-9811
(online)

декабрь
2025

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

<http://chemsafety.ru>



ФИЦ ХФ РАН

Российская академия наук

Электронный журнал

ХИМИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Chemical Safety Science

Том 9 № 2 декабрь 2025

Рецензируемый журнал основан в декабре
2016 года. Выходит 2 раза в год

ISSN 2541-9811(online)

Учредитель журнала Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Мясоедов Борис Федорович – академик РАН, научный руководитель МЦАИ
РАН, Москва, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Травин Сергей Олегович – кандидат химических наук, доктор экономических
наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алонсо-Ванте Николас – профессор, Университет Пуатье, Пуатье, Франция
(Nicolas Alonso-Vante)

Анисимов Александр Владимирович – доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой химического факультета МГУ, Москва,
Россия

Банеманн Детлеф В. – доктор химических наук, профессор факультета
(Detlef W. Bahnemann) естествознания Ганноверского университета им.
Лейбница. Ганновер, Германия

Берлин Александр Александрович – академик РАН, научный руководитель
ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Колмаков Константин Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры
«Химия», ПГУ, Пенза, Россия

Кондратьев Владимир Борисович – доктор технических наук, генеральный директор,
ГосНИИОХТ, Москва, Россия

Кнез Желько (Željko Knez)	– доктор технических наук, профессор факультета химии и химической технологии Мариборского Университета, член Академии наук Словении, Марибор, Словения
Кулак Анатолий Иосифович	– член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, директор ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
Лобанов Антон Валерьевич	– профессор, доктор химических наук, Московский государственный педагогический университет, Москва, Россия
Морозов Игорь Иллиодорович	– доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Петросян Валерий Самсонович	– доктор химических наук, профессор, эксперт ООН по химической безопасности, заведующий лабораторией, МГУ, Москва, Россия
Печенюк Олег Викторович	– доктор делового администрирования (DBA), член Общественного совета Министерства экономики Кыргызской Республики, директор НПО «Независимая экологическая Экспертиза», Бишкек, Кыргызстан
Савицкая Татьяна Вадимовна	– доктор технических наук, профессор кафедры компьютерно-интегрированных систем в химической технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Саратовских Елена Анатольевна	– доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия
Стороженко Павел Аркадьевич	– академик РАН, доктор химических наук, генеральный директор, ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Москва, Россия
Стрельников Владимир Николаевич	– член-корреспондент Российской академии наук, директор ИТХ УрО РАН, Пермь, Россия
Сычик Сергей Иванович	– кандидат медицинских наук, доцент, директор республиканского унитарного предприятия «Научно-практический центр гигиены», Минск, Республика Беларусь
Сяксте Николас (Nikolajs Sjakste)	– действительный член академии наук Латвии, профессор, доктор биологических наук, Латвийский университет, Рига, Латвия
Тервурт Елена (Elena Tervoort)	– PhD, Швейцарская высшая техническая школа Цюриха, Цюрих, Швейцария
Тихомирова Елена Ивановна	– доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой «Экология и техносферная безопасность», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия
Чая Кристина (Krystyna Czaja)	– профессор, доктор технических наук, заведующая кафедрой «Химическая технология и химия полимеров», Опольский университет, Ополье, Польша
Штамм Елена Валентиновна	– доктор химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

РЕДАКЦИЯ

Ковалева Наталья Юрьевна	– ответственный редактор, заведующая редакцией, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Крашенинников Вадим Геннадьевич	– редактор, администратор сайта издания, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Шаповалова Оксана Вячеславовна	– редактор, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия
Шиянова Ксения Алексеевна	– секретарь редакции, кандидат химических наук, ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия

Адрес редакции:

119991 Москва, ул. Косыгина д. 4, стр. 5, тел. +7 495 939-74-43;

E-mail: info@chemsafety.ru, сайт: <http://chemsafety.ru>

Москва

СОДЕРЖАНИЕ

Химическая безопасность. Том 9, № 2, декабрь 2025

Обзор

- ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРАУН-ЭФИРОВ И КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ В ПРОЦЕССАХ ВЫДЕЛЕНИЯ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Е.В. Гусева, Е.В. Фесик 8

Моделирование химических и экологических процессов

- ТАК ЛИ ЖЕСТКИ “ЖЕСТКИЕ СИСТЕМЫ” ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ?
С.О. Травин 47

- МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ГАЗОВОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ КОМПРЕССОРНОЙ СТАНЦИИ «СЕВЕРНАЯ»
С.Е. Головань, А.В. Степанов, О.В. Шаповалова, Б.В. Ахременков, А.А. Петрова 69

Материалы с новыми функциональными свойствами

- СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГАЗАЦИИ СТРУВИТА
Е.О. Гладких, И.А. Пермякова, Ю.В. Кузнецова, Г.В. Леонтьева 99

- КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ SOFe_2O_4 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО НАПОЛНЕНИЯ
А.М. Жуков, А.В. Семенов, А.Н. Клямкина, А.С. Фионов, Е.А. Овченков, П.М. Недорезова 112

Источники химической опасности. Опасные химические вещества

- ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИНТЕНСИФИКАТОРА ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД И БИОДЕСТРУКТОРА ОТХОДОВ ЖИВОТНОВОДСТВА
Е.С. Юркевич, В.И. Иода, С.Н. Камлюк 127

- ВЛИЯНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ НА РАЗВИТИЕ ОСТРОЙ КИШЕЧНОЙ ИНФЕКЦИИ НЕУСТАНОВЛЕННОЙ ЭТИОЛОГИИ У ДЕТЕЙ, НАХОДЯЩИХСЯ НА ГРУДНОМ ВСКАРМЛИВАНИИ, В УСЛОВИЯХ ЮГА КЫРГЫЗСТАНА
Р.М. Тойчуев, Л.В. Жилова, К.М. Мамашарипов, С.Т. Жолдошев, А.У. Тойчуева, К.Т. Турдубаев, А.Т. Аргынбаева, А.Н. Насиров, Т.Р. Пайзилдаев 141

Технологии ликвидации источников химической опасности

- ОЧИСТКА СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ОЗОНИРОВАНИЯ
Н.А. Иванцова, А.Ю. Шлыкова, А.И. Заричный 151

- ГИДРООЧИСТКА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМОЛИЗНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -USY КАТАЛИЗАТОРА
Богомолова Т.С., Крестьянинова В.С., Дик П.П., Надеина К.А., Мухачева П.П., Саломатина А.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В. 162

Предупреждение аварий

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИСПАРЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ АЦЕТОНА В ЦЕЛЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕДА И ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОПАСНОСТИ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

А.А. Клокова, А.М. Габдуллина, В.В. Богач, В.Ю. Виноградов 172

ТРЕБОВАНИЯ К МЕТАНУ КАК К ТОПЛИВУ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

О.В. Шаповалова, А.А. Петрова, А.В. Степанов, Б.В. Ахременков, С.Е. Головань 178

Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ СОЛЗАНСКОГО ПОЛИГОНА БАЙКАЛЬСКОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО КОМБИНАТА

А.А. Мамонтов, Е.А. Мамонтова, Е.С. Фереферов 207

Административные меры обеспечения химической безопасности

ОТ СТАТИСТИКИ ОШИБОК К РЕГЛАМЕНТУ ЭКСПЕРТИЗЫ: ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПАСПОРТОВ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ В РОССИИ

Д.А. Хмыз, В.О. Боголюбова, А.С. Заикин, О.С. Гераскина, А.Ф. Савина 217

Методы и средства технической защиты

ИЗУЧЕНИЕ ЭКРАНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

И.А. Кожевников, М.К. Торкунов, И.А. Чмутин, В.П. Мельников, К.А. Шиянова 228

Оценка и моделирование риска химической опасности

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ЛОКАЛЬНОЙ ТОКСИЧНОСТИ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ – РЕАЛЬНЫЙ ШАГ ВПЕРЕД ИЛИ КОСМЕТИЧЕСКАЯ МЕРА?

Д.С. Валув 240

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ПОЖАРНОГО РИСКА НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ С УЧЕТОМ РАССЕИВАНИЯ (ДРЕЙФА) ОБЛАКА ТОПЛИВНО-ВОЗДУШНОЙ СМЕСИ

В.С. Гасилов, Ю.И. Сагитдинов, Л.И. Хайруллина, О.А. Тучкова 259

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Оригинал-макет подготовлен редакцией журнала «Химическая безопасность»

CONTENTS

Chemical Safety Science (Khimicheskaya Bezopasnost'). V. 9, Issue 2, December 2025

Review

PROSPECTS FOR THE USE OF CROWN ESTERS AND OF CALIX[4]RESORCINS IN THE PROCESSES OF ISOLATION, CONCENTRATION AND SEPARATION OF PRECIOUS METALS

Elena V. Guseva, and Elena V. Fesik 8

Simulation of chemical and ecological processes

ARE THE "STIFF SYSTEMS" OF DIFFERENTIAL EQUATIONS SO STIFF?

Sergey O. Travin 47

MODELING THE GAS INFRASTRUCTURE DECARBONIZATION PROCESS USING THE EXAMPLE OF THE SEVERNAYA COMPRESSOR STATION

S.E. Golovan, A.V. Stepanov, O.V. Shapovalova, B.V. Akhremenkov, A.A. Petrova 69

Materials with new functional properties

SYNTHESIS OF MESOPOROUS MAGNESIUM PHOSPHATES WITH HIGH SPECIFIC SURFACE AREA BY THERMAL DEGASSING OF STRUVITE

Evgeniya O. Gladkikh, Irina A. Permyakova, Yuliya V. Kuznetsova, and Galina V. Leont'eva 99

COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYPROPYLENE AND COFe₂O₄ NANOPARTICLES OBTAINED BY POLYMERIZATION FILLING

Alexander M. Zhukov, Andrey V. Semenov, Alla N. Klyamkina, Alexander S. Fionov, Evgeniy A. Ovchenkov and Polina M. Nedorezova 112

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

TOXICOLOGICAL EVALUATION OF A WASTEWATER TREATMENT INTENSIFIER AND LIVESTOCK WASTE BIODEGRADER

Elena S. Yurkevich, Victoria I. Ioda, and Svetlana N. Kamliuk 127

THE EFFECT OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES ON THE DEVELOPMENT OF ACUTE INTESTINAL INFECTION OF UNKNOWN ETIOLOGY IN BREASTFED CHILDREN IN SOUTHERN KYRGYZSTAN.

R.M. Toichuev, L.V. Zhilova, K.M. Mamasharipov, S.T. Zholdoshev, A.U. Toichueva, K.T. Turdubaev, A.T. Argynbaeva, A.N. Nasirov, and T.R. Paizildaev 141

Technologies for elimination of chemical hazards

TREATMENT OF SULFUR-ALKALINE WASTEWATER USING OZONATION

Natalya A. Ivantsova, Anastasia Yu. Shlykova, and Alexey I. Zarichny 151

HYDROTREATING OF CHLORINE-CONTAINING THERMOLYSIS OIL USING NiO/Al₂O₃-USY CATALYST

Tatyana S. Bogomolova, Valeriya S. Krestyaninova, Pavel P. Dik, Kseniya A. Nadeina, Polina P. Muchacheva, Anna A. Salomatina, Yulia V. Vatutina, and Oleg V. Klimov 162

Chemical accident/incident prevention

INVESTIGATION OF THE EVAPORATION RATE OF CERTAIN SUBSTANCES IN ORDER TO DETERMINE ENVIRONMENTAL HARM AND OTHER CHARACTERISTICS OF THE POTENTIAL DANGER OF TECHNOLOGICAL FACILITIES

Arina A. Klokova, Albina M. Gabdullina, Vitaly V. Bogach and Vasily Yu. Vinogradov 172

REQUIREMENTS FOR METHANE AS A FUEL FOR LIQUID-PROPELLANT ROCKET ENGINES <i>Oksana V. Shapovalova, Anna A. Petrova, Andrey V. Stepanov, Boris V. Akhremenkov, and Svyatoslav E. Golovan</i>	178
Monitoring soil, air, water status	
PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS OF THE BAIKAL PULP AND PAPER MILL SOLZAN LANDFILL <i>Alexander A. Mamontov, Elena A. Mamontova, and Evgeny S. Fereferov</i>	207
Administrative regulations for ensuring chemical safety	
FROM ERROR STATISTICS TO EXPERT REVIEW PROCEDURES: IMPROVING THE QUALITY OF SAFETY DATA SHEETS IN RUSSIA <i>Daria A. Khmyz, Victoria O. Bogolyubova, Anton S. Zaikin, Olga S. Geraskina, and Anastasia F. Savina</i>	217
Protective methods and materials	
STUDY OF THE SHIELDING PROPERTIES OF POLYVINYL BUTYRAL FILMS FILLED WITH CARBON NANOMATERIALS <i>Ivan A. Kozhevnikov, Mikhail K. Torkunov, Igor A. Chmutin, Valery P. Melnikov, and Kseniya A. Shiyanova</i>	228
Chemical hazard assessment and risk modeling	
ALTERNATIVE METHODS FOR ASSESSING LOCAL TOXICITY OF PERFUME AND COSMETIC PRODUCTS – A REAL STEP FORWARD OR A COSMETIC MEASURE? <i>Dzmitry S. Valuyeu</i>	240
PECULIARITIES OF CALCULATION OF INDIVIDUAL RISK TAKING INTO ACCOUNT SEASONAL FACTOR <i>Vladislav S. Gasilov, Oksana A. Tuchkova, Liaisan I. Khairullina, Yuldash I. Sagitdinov</i>	259

Publisher: N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics,
Russian Academy of Sciences

The original layout was prepared by the editorial office of the Chemical Safety Science



Обзор

УДК 546.9+546.59+546.57 +547.565+547.89: 66.061+66.081.+541.57

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29001

Перспективы использования краун-эфиров и каликс[4]резорцинов в процессах выделения, концентрирования и разделения благородных металлов

Е. В. Гусева¹✉, Е. В. Фесик^{2,3}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: leylaha@mail.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 07.09.2025 г.; после доработки: 16.11.2025 г.; принята в печать: 19.11.2025 г.

Аннотация – В обзоре проведен всесторонний анализ современных данных, представленных в различных литературных источниках, касательно процессов выделения, концентрирования и разделения благородных металлов. Подчеркнута значимость цепочки этапов, включающей прогнозирование добычи, переработку и ценообразование с последующим сбытом. Рассмотрены различные типы химических соединений и методы, обеспечивающие наиболее эффективное выделение, концентрирование и разделение благородных металлов из сложных смесей. Проанализированы преимущества и недостатки таких методов, как осаждение, SX (Solvent Extraction), IX (Ion Exchange) и MRT™ (Molecular Recognition Technology). Особое внимание уделено системам молекулярного распознавания (MRT™), которые позволяют соблюдать принципы «зеленой химии» и «зеленой инженерии». На основе проведенных авторами статьи исследований представлены результаты применения соединений родия и платины с O-, N-, P-содержащими краун-эфирами и каликс[4]резорцинами в неводных средах. Оценены выходы твердых целевых продуктов, что может служить основой для разработки эффективных технологий выделения, концентрирования и разделения благородных металлов.

Ключевые слова: краун-эфиры, каликс[4]резорцины, благородные металлы, выделение, концентрирование, разделение

Review

UDC 546.9+546.59+546.57 +547.565+547.89: 66.061+66.081.+541.57

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29001

Prospects for the use of crown esters and of calix[4]resorcins in the processes of isolation, concentration and separation of precious metals

Elena V. Guseva^{1✉} and *Elena V. Fesik*^{2,3}

¹Kazan National Research Technological University, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Kazan, Russia, e-mail: leylaha@mail.ru

²D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

³«MIREA – Russian Technological University», Federal State Budget Educational Institution of Higher Education, Moscow, Russia

Received: September 7, 2025; Revised: November 16, 2025; Accepted: November 19, 2025

Abstract – The review provides a comprehensive analysis of current data presented in various literature sources on the processes of separation, concentration and separation of precious metals. The importance of the chain of stages, including production forecasting, processing and pricing with subsequent sales, is emphasized. Various types of chemical compounds and methods providing the most effective isolation, concentration and separation of precious metals from complex mixtures are considered. The advantages and disadvantages of such methods as deposition, SX (Solvent Extraction), IX (Ion Exchange) and MRT™ (Molecular Recognition Technology) are analyzed. Special attention is paid to molecular recognition systems (MRT™), which allow us to comply with the principles of «green chemistry» and «green engineering». Based on the research conducted by the authors of the article, the results of the use of rhodium and platinum compounds with O-, N-, and P-containing crown esters and calix[4]resorcins in non-aqueous media are presented. The yields of solid target products have been estimated, which can serve as a basis for the development of effective technologies for the separation, concentration and separation of precious metals.

Keywords: crown esters, calix[4]resorcins, precious metals, isolation, concentration, separation

ВВЕДЕНИЕ

К благородным металлам (БМ) относятся металлы платиновой группы (МПП), золото и серебро. Они являются критически важными стратегическими ресурсами для современной высокотехнологичной промышленности и национальной обороны в связи с их уникальными физическими и химическими характеристиками [1]. Очевидно, что совершенствование технологических процессов переработки БМ [2–13], как и прогнозирование объемов добычи и ценообразования [14–19] на БМ является приоритетной задачей в данной области.

Извлечение БМ из сырья, получаемого из первичной добытой руды, становится все более трудным и на это есть ряд причин. Например, увеличение потребности в БМ в разных сферах народного хозяйства привело к увеличению их добычи, в том числе, на больших глубинах, что приводит к росту затрат. В тоже время активное использование соединений БМ в разных отраслях народного хозяйства ведет к образованию большого числа их вторичных источников. Так, технологические растворы химической промышленности могут содержать как остатки органических веществ, так и остатки БМ или остатки соединений в сплавах с другими металлами. Данный вид отходов образуют, например, отработанные промышленные катализаторы [20–24], различные элементы электронной промышленности [23], промышленные сточные воды [24]. Вторичными источниками МПП, золота и серебра являются,

например, технологические растворы от переработки руд цветных металлов [25] или отвалы переработанной руды цветных металлов [26].

Эффективными и селективными методами выделения, концентрирования и разделения, близких по свойствам элементов, являются экстракция [2–5] и сорбция [6–9], характеризующиеся высокой технологичностью. В настоящее время активно проводятся работы по изучению сорбционного извлечения МПГ на материалах с различными матрицами и структурой, причем перспективным является использование сорбентов с размером частиц, близких к нано- и субмикронному диапазонам (10^{-7} – 10^{-9} , 10^{-5} – 10^{-7} м), обладающих повышенной сорбционной активностью [27]. К таковым можно отнести и супрамолекулы. Так, каликс[4]резорцины в зависимости от используемых в реакциях растворителей могут существовать как в нанодиапазоне, так и в субмикронном диапазоне [28–30], являясь наноструктурированными либо микрогетерогенными соединениями.

Краунсодержащие макроциклы также приобретают все большее значение в технологиях выделения, концентрирования и разделения благородных металлов [31–35].

В отличие от каликс[4]резорцинов, у которых молекула имеет жесткую трехмерную структуру благодаря резорциновым фрагментам, краун-эфиры характеризуются двумерной организацией молекул. Незамещенные краун-эфиры являются конформационно-подвижными молекулами [36]. Из краунсодержащих макроциклов наиболее коммерчески и промышленно доступными являются макроциклические полиэфиры – 18-краун-6 (**18CR6**) и дибензо-18-краун-6 (**DB18CR6**), использование которых значительно удешевляет стоимость процесса [31].

Прорывную инновацию в аффинаже, а именно, в процессах выделения, концентрирования и разделения БМ в середине 1990-х годов ознаменовало внедрение в промышленном масштабе технологии молекулярного распознавания SuperLig® (MRT™) ведущими производителями вторичных и первичных БМ – Танакой Кикинзоку Коге К.К. и «Impala Platinum Limited», соответственно [10]. Технология MRT™ обеспечивает возможность полного извлечения МПГ при рекуперации, что актуально для сохранения запасов этих ценных ресурсов в условиях экономики замкнутого цикла. Смолы SuperLig®, применяемые в MRT™, созданы на основе лигандов, разработанных с использованием принципов супрамолекулярной химии. Эти лиганды обладают высокой селективностью [10–13].

Следует отметить, что разные краунсодержащие макроциклы и функционализированные каликс[4]резорцины могут быть использованы как в технологиях MRT™, так и в качестве уникальных микро- и наногетерогенных сорбентов и/или экстрагентов. Применение селективных полифункциональных соединений, таких как краун-эфиры и каликс[4]резорцины, для изучения процессов в многокомпонентных системах с участием МПГ, золота и серебра, а также для выделения стабильных продуктов, пригодных для последующего извлечения ценных металлов, представляет собой актуальное направление научных исследований.

Научной основой селективного извлечения БМ из объектов сложного состава в твердом виде при помощи краун-эфиров (CR) и каликс[4]резорцинов (К[4]Р) являются реакции комплексообразования.

Цель настоящего обзора:

- Систематизировать и проанализировать данные, представленные в современной литературе по разделению, концентрированию и выделению благородных металлов, рассмотреть используемые методы и соединения.
- Дать сравнительную характеристику по выходу твердых целевых продуктов соединений родия и платины с О-, N-, Р-содержащими краун-эфирами и каликс[4]резорцинами в неводных средах на примере результатов наших исследований, которые могут быть положены в основу процессов выделения, концентрирования и разделения благородных металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поиск источников информации проводился в различных наукометрических базах данных (ACS Pub, Science Direct, ResearchGates, PubMed, Google Scholar и т.д.). Также учитывались релевантные данные из информационно-коммуникационной сети Интернет. В работе упоминаются лиганды (функционализированные каликс[4]резорцины, рис. 6, 7, 12), синтезированные группами проф. Бурилова А. Р., проф. Гавриловой Е. Л. и проф. Красильниковой Е. А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Технологические аспекты разделения и выделения благородных металлов

Для аффинажа благородных металлов в коммерческих технологических процессах в Российской Федерации и за рубежом предлагаются разные схемы [32, 10, 31, 20–24]. Некоторые из них приведены ниже.

Жидкофазное хлорирование. В настоящее время в компаниях, занимающихся вскрытием аффинажного сырья, первичный этап начинается с операции хлорирования в растворе соляной кислоты (HCl/Cl₂), для которого не требуется дорогих реагентов и оборудования. Осуществляется он в периодическом или непрерывном режимах в титановых реакторах. Процесс интенсивный и переход в раствор платины, палладия на 99% и металлов-спутников на 96% достигается примерно за 2 ч [32].

Хлорирование в расплавах. Перспективным направлением вскрытия концентратов БМ является хлорирование в расплавах хлоридов натрия или калия. При 400–600°C благородные и цветные металлы переходят в хлориды, которые при выщелачивании могут быть переведены в раствор [32, 31]. Преимущество процесса заключается в возгонке вредных летучих примесей селена, теллура, свинца, цинка с отделением на первичном этапе аффинажа.

Таким образом, на первичном этапе все МПГ, а также золото переходят в раствор в виде комплексных хлоридов (серебро остается в твердом остатке). Далее для конкретных схем потоков и для различных этапов разделения МПГ используются различные вещества и методы. Например, компании «Anglo American Platinum», «Johnson Matthey», «Vale (Acton)», «Inco» используют

экстракцию растворителями (технологии SX); «Impala Platinum Limited» использует ионный обмен (технологии IX). Компания «Lonmin» (ранее «Lonrho») для серебра и золота использует осаждение, для палладия, платины, иридия и рутения – технологии SX, для родия – технологии IX. Осмий разделяется с помощью дистилляции. Компания «Красцветмет» использует осаждение [31, 36].

Процессы выделения, концентрирования и разделения благородных металлов

Выделение, концентрирование и разделение МПГ, золота и серебра базируется в основном на четырех процессах – осаждение, экстракция, сорбция и молекулярное распознавание.

При осаждении используются разные типы химических реакций, связанные с выделением вещества в твердую фазу с использованием различных химических реагентов. Например, осаждение с помощью реакций комплексообразования либо с помощью введения металла-восстановителя. БМ также получают с помощью вытеснения более активным металлом из растворимых соединений либо используют электролитическое осаждение.

При экстракции вещество из одной фазы переходит в другую. При этом используется жидкий растворитель для извлечения целевого вещества из смеси, где происходит разделение веществ, а не избирательное связывание.

При сорбции сорбент поглощает сорбат. Сорбент может быть твердым (адсорбция) или жидким (абсорбция). При адсорбции сорбат аккумулируется на поверхности сорбента; при абсорбции сорбат распределяется в объеме сорбента.

При молекулярном распознавании молекула-хозяин (лиганд) избирательно связывается с молекулой-гостем (ионом металла, нейтральной молекулой, анионом) благодаря комплементарности их структур, термодинамических и кинетических характеристик и направлена на селективное связывание. Молекулярное распознавание использует принципы, схожие с сорбцией, но в прямом смысле не является ни экстракцией, ни сорбцией.

1. Разделение, концентрирование и выделение БМ с помощью растворителей (метод SX)

В [2] проанализированы результаты использования экстракции (SX) для разделения, концентрирования и выделения МПГ. Авторы делают вывод, что SX является эффективным и селективным методом выделения МПГ из многокомпонентных растворов, благодаря чему этот метод на протяжении многих лет является постоянным элементом технологических схем заводов по переработке БМ по всему миру. При этом очень важным является чистота получаемых металлов и соединений, относительно короткое время рафинирования, возможность вторичной переработки, а также регенерация экстрагентов и небольшое количество образующихся отходов. В настоящее время работы по экстракции сосредоточены на исследованиях с

использованием ионных жидкостей и жидкостей глубокой эвтектики для эффективного извлечения МПГ из водных растворов.

Например, в [3] изучалось разделение Pt^{IV} , Pd^{II} , Ru^{III} и Rh^{III} из модельных многокомпонентных хлоридных растворов *методом SX* с помощью ионных жидкостей фосфония, полученных из четвертичных фосфониевых солей – Cyphos IL 101 (тригексил(тетрадецил)фосфония хлорид), Cyphos IL 102 (тригексил (тетрадецил)фосфония бромид) и Cyphos IL 104 (тригексил (тетрадецил)фосфония бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат). Состав модельных жидкостей основан на реальных растворах после выщелачивания отходов, содержащих МПГ (например, автомобильных каталитических нейтрализаторов). Отмечено, что отделение Pt^{IV} от Pd^{II} возможно путем отгонки 0,1 М раствором тиомочевины в 0,5 М HCl. Выделение Rh^{III} из четырехкомпонентного раствора практически не происходило. Поэтому для разделения Pt^{IV} , Pd^{II} , Ru^{III} и Rh^{III} использовали двухстадийную экстракцию ионным жидким раствором на основе хлорида тригексил(тетрадецил)-фосфония и двухэтапной очистки.

В [4] предлагается способ полного выделения Pt^{IV} , Pd^{II} , Rh^{III} и Ir^{IV} из концентрированных растворов соляной кислоты также *методом SX*. Отмечено, что в диапазоне $C_{HCl} = 1-6$ М с помощью экстрагента LIX 63 (5,8-диэтил-7-гидроксидодекан-6-оксим) извлекается Pd^{II} и затем Pd^{II} удаляется с помощью тиомочевины. Селективная экстракция Pt^{IV} из раствора, содержащего Rh^{III} , Ir^{IV} и Pt^{IV} , осуществлялась разбавленным раствором HCl. Экстракция иридия с помощью трибутилфосфата (ТВР) и четвертичной аммонийной соли (Аликват 336) показала возможность восстановления Ir^{IV} до Ir^{III} при экстракции с помощью LIX 63. После добавления $NaClO_3$ в качестве окислителя к свободному от Pd^{II} и Pt^{IV} рафинату, экстракция полученного раствора Аликват 336 привела к селективному выделению Ir^{IV} по сравнению с Rh^{III} . Использование раствора $HClO_4$ приводит к удалению Ir^{IV} из раствора Аликват 336. Этот процесс предлагается использоваться в качестве технологической схемы для извлечения четырех МПГ высокой чистоты из различных источников.

В [5] проанализированы различные процессы экстракции, отмывки и удаления платины растворителем с использованием экстрагентов на основе аминов в различных растворах. Для извлечения Pt^{IV} из хлоридного раствора использовались анионные экстрагенты, при этом отработаны способы выделения Pt^{IV} из растворов, содержащих Pd^{II} , Rh^{III} , Fe^{III} и другие сопутствующие металлы.

2. Разделение, концентрирование и выделение БМ на различных смолах и волокнах (метод IX)

В работе [6] для отделения Pt^{IV} от Pd^{II} предлагают использовать **углеродный композит**. Его свойства изучены в сравнении с активированным углем марки ВСК (карбонизированный сорбент из кокосовой скорлупы), являющимся основой этого углеродного композита, и гранулированным карбонизированным микропористым адсорбентом марки Lewatit AF-5

(микропористый адсорбент, подобный активированному углю и состоящий из сферических частиц, полученных из сополимера стирола и дивинилбензола). Среднее значение коэффициентов концентрирования платины и палладия при десорбции их царской водкой с углеродного композита и активированного угля марки ВСК составило 3,0, в отличие от значений для адсорбента марки АF-5, при десорбции с которого значение коэффициента концентрирования для платины составило 2,0; для палладия значение коэффициента концентрирования практически не изменяется и составляет 2,9. Авторы делают вывод о возможности сорбционного извлечения платины и палладия выбранным углеродным композитом из сложных по составу растворов аффинажного производства с последующим элюированием раствором царской водки.

В [7] для концентрирования и разделения Pd^{II} , Pt^{IV} и Rh^{III} изучен **адсорбент марки Lewatit AF-5**, сорбционная емкость которого составила соответственно 1,24 ммоль/л, 1,16 ммоль/л и 0,57 ммоль/л для изучаемых МПГ. Авторы отмечают, что высокие значения сорбционной емкости и короткое время достижения сорбционного равновесия (4 часа) без применения средств ускорения в совокупности с механическими характеристиками сорбента указывают на перспективность его использования при концентрировании МПГ.

В [25] для сорбции МПГ из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов в модельных реакциях успешно опробованы **полиакрилонитрильные волокна** ФИБАН АК-22 и ФИБАН А-5, содержащие первичные, вторичные и третичные аминогруппы и отличающиеся по структуре. Волокна ФИБАН АК-22 имеют более развитую поверхность и более высокую сорбционную ёмкость по сравнению с ФИБАН А-5. Все МПГ количественно извлекаются из кислых хлоридно-сульфатных растворов волокном ФИБАН АК-22 и независимо от концентраций C_{Cl^-} , $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ и температуры. Извлечение всех МПГ (кроме осмия) превышает 96% при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 3 М и C_{Cl^-} до 1 М, но для осмия извлечение максимально при $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3$ М и $\text{C}_{\text{Cl}^-} = 3$ М. На волокнах ФИБАН А-5 степень извлечения МПГ составляет 50÷85%, имея максимальное значение при повышенной температуре, C_{Cl^-} и $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ до 1 М и снижаясь с увеличением концентрации H_2SO_4 . Эффективность ФИБАН АК-22 показана также при извлечении МПГ из производственных сульфатных растворов сложного состава с высоким содержанием макрокомпонентов (Ni, Cu, Fe, Te и Se). Отмечены преимущества волокон ФИБАН АК-22 по сравнению с ФИБАН А-5.

В [9] для разделения и предварительного концентрирования БМ из растворов соляной кислоты при $\text{C}_{\text{HCl}} = 0,5\div 4$ М авторами предложены **кремнийорганические соединения, модифицированные серосодержащими группами** (меркаптопропил, меркаптофенил, дипропилдисульфид, триадиазолтиол, дитиокарбамат и производные тиомочевины), позволяющие эффективно отделять их от сопутствующих металлов. Диапазон количественного извлечения зависит от природы функциональной группы адсорбента и природы иона металла. Адсорбенты с функциональными группами, содержащими тионовую серу, отделяют кинетически лабильные

хлорокомплексы Ag^{I} , Au^{III} , Pd^{II} , Pt^{IV} в реакциях замещения лиганда от кинетически инертных хлоркомплексов Rh^{III} , Ir^{IV} , Ru^{IV} , Os^{IV} при комнатной температуре. Твердофазная экстракция при 95°C в присутствии SnCl_2 концентрирует все БМ одновременно. Переход от адсорбентов с функциональными группами, содержащими тионовую серу, к адсорбентам с группами, содержащими тиольную серу, а затем к дисульфидным группам приводит к повышению селективности внутригруппового разделения благородных металлов.

В [26] для извлечения редких платиноидов (Pt , Pd , Au , Ir) из шлакопылевых отходов сульфидных руд авторами предложено **флотоадгезионное концентрирование** ценных компонентов с использованием солярового масла. Суммарное содержание редких платиноидов в полученном концентрате составляет ~ 250 г/т после четырехкратного контакта с адгезивом. в солевом растворе хлорида кальция. Разделение цветных и благородных металлов осуществлялось с помощью рафинирования и последующей сульфатизацией полученного сплава. При этом получены концентраты с суммарным содержанием Pt , Pd и Au до 1,5 %. Для извлечения иридия после сульфатизации предложено извлечение с помощью сорбентов. Отмечен высокий выход иридия на сорбенте «АМП» (95,5 %) при предварительном введенном в раствор окислителе ($C_{\text{Cr(VI)}} = 5$ г/л) для перевода инертных низкозарядных комплексных соединений иридия в активные высокозарядные. Существенное влияние на показатели сорбционного извлечения иридия из сульфатных растворов оказывает расход сорбента и температура.

В [20–24] описываются способы извлечения БМ из различных вторичных отходов с использованием метода IX. Например, в [21, 38–42] отмечается, что при рекуперации различных вторичных отходов ионный обмен (**метод IX**) как метод разделения, демонстрирует удовлетворительную эффективность с точки зрения экологической безопасности и совместимости с широким спектром других методов разделения. Обладая стабильностью в различных растворителях, ионообменные смолы обеспечивают экономичную переработку вторичных отходов и превосходный контроль при эксплуатации. Например, установлено [43–45], что кислые растворы хлоридов в сочетании с окислителями служат эффективными выщелачивателями, поскольку хлоридные среды создают условия, при которых снижается окислительно-восстановительный потенциал. При этом образуются устойчивые и стабильные формы аквахлорокомплексов, играющие решающую роль в поддержании равновесия между окисленными формами хлорокомплексов и восстановленными металлами [46], например, для Pt^{IV} , Pd^{II} , Rh^{III} при выщелачивании из автомобильных нейтрализаторов.

При этом различия в кинетике замещения хлорид-ионов используется для выделения и отделения металлов [43, 47, 48]. Так, для $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ характерно интенсивное обменное поведение в широком диапазоне концентраций хлоридов с образованием устойчивых продуктов [43]. Эффективный анионообмен у Pd^{II} происходит при низких концентрациях хлорид-ионов в растворе, что объясняется стабильностью комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, легче

связывающегося с обменной смолой [47, 48]. В растворах с $C_{Cl^-} > 0,1$ М ионы Rh^{III} образуют свой преобладающий комплекс $[RhCl_6]^{3-}$. При этом склонность к гидролизу в водных растворах приводит к образованию различных разновидностей, например, сосуществующих в растворе $[RhCl_5(OH_2)]^{2-}$ и $[RhCl_4(OH_2)_2]^-$. Склонность родия к окислению приводит к образованию стабильного нерастворимого в кислоте Rh_2O_3 , в отличие от мелкодисперсного металлического родия, что обусловлено защитным слоем оксида родия на поверхности частиц, который препятствует полному растворению металла. На образование хлоро- и аквахлорокомплексов МПГ влияют такие факторы, как старение раствора и температура [43, 44, 49, 50]. При элюции положительный эффект показало использование растворов перхлората и аммиака под постоянным контролем концентрации аммиака для достижения оптимальной эффективности или использование соляной кислоты и тиомочевины, которые демонстрируют более высокую эффективность при элюировании Pt^{IV} и Pd^{II} по сравнению с Rh^{III} [21].

3. Разделение, концентрирование и выделение БМ с помощью технологии молекулярного распознавания (MRT™)

Сведения о технологии молекулярного распознавания (MRT™), основанной на принципах «зеленой химии» и «зеленой инженерии», представлены в [10, 11, 12, 13]. MRT™ обеспечивает наиболее полное извлечение МПГ, золота и серебра при рекуперации, что актуально и перспективно для сохранения запасов этих металлов в условиях экономики замкнутого цикла, обеспечивая низкие капитальные и операционные расходы.

Смолы SuperLig®, применяемые в MRT™, созданы с использованием принципов супрамолекулярной химии. Они содержат лиганд, избирательно связывающийся с целевым БМ. Этот лиганд ковалентно связан с силикагелем или другим твердым материалом [10]. Высокая избирательность смол SuperLig® к конкретному металлу и минимальное применение органических растворителей позволяют создавать простые в управлении системы.

Механизм экстракции в системах MRT™ в отличие от систем SX основан на избирательном молекулярном распознавании иона металла-мишени лигандом, связанным с твердым носителем (SuperLig®смола).

Важную роль играет термодинамика и кинетика в создании эффективных процессов разделения. Эффективность процесса разделения металлов напрямую зависит от относительных величин кажущихся констант связывания (K), зависящих от взаимодействия целевого металла и примесей-металлов с различными компонентами системы разделения. Например, в системе MRT™ эти компоненты включают лигандный компонент смолы SuperLig®, элюент и промывочный реагент. В системах SX и IX задействованы молекулы экстрагента и смолы соответственно.

Ключевым преимуществом разработки технологической схемы на основе MRT™ является гибкость в выборе конкретных коммерчески важных БМ [10]. Например, в технологической схеме (рис. 1) родий на ранней стадии

избирательно отделяется от входного потока, содержащего все БМ и неблагородные металлы в колонне, загруженной соответствующим SuperLig®.

Смолы SuperLig® обеспечивают очень высокий эффект. Так на заводе Tanaka Kikinzoku Kogyo К.К. (ТКК) процесс MRT™ для извлечения и очистки родия из отработанного каталитического нейтрализатора и других материалов [10], изображенный на рисунке 1, используется с середины 1990-х годов. Высокая селективность по родию достигается за счет использования SuperLig® 190, который распознает родий в виде хлороаниона, что делает его высокоселективным по отношению к родию по сравнению с другими металлами, присутствующими в виде катионов. Присутствие платины в концентрациях, превышающих относительные, может привести к образованию примеси платины в виде аниона в концентрированном продукте родия. Примеси платины удаляются с помощью другой смолы SuperLig®. В результате получают чистые продукты родия и платины. Рекуперация родия достигается за один проход в промышленных масштабах.

Возможность эффективного избирательного разделения отдельных БМ имеет решающее значение, поскольку проведение нескольких этапов устраняется, потери при переработке сводятся к минимуму, исключается использование загрязняющих химических веществ и сводится к минимуму образование отходов.

Например, компания «Impala Platinum Limited» использует технологию MRT™ также с середины 1990-х годов для переработки больших количеств Pd в промышленных масштабах [10, 13]. В процессе палладий (~30–40 г/л) сразу отделяется от исходного потока БМ и неблагородных металлов. Состав (г/л) типичного исходного потока составляет золото Au (<0,001), платина Pt (50–60), палладий Pd (30–40), родий Rh (8–10), рутений Ru (10–15), иридий Ir (4–5), железо Fe (8–12), медь Cu (2–4) и никель Ni (4–7). SuperLig® 2 обладает высокой селективностью по отношению к палладию Pd по сравнению с другими присутствующими металлами и может эффективно использоваться для выделения и концентрирования металлов (рис. 2). На рисунке 2 показан элемент технологической схемы выделения палладия.

Таким образом, БМ отделяется в колоннах, загруженных соответствующим SuperLig® для селективного отделения данного БМ. При этом реагенты для промывки колонок SuperLig® и элюирования связанного с SuperLig® БМ просты и совместимы с получением конечного продукта. Смолы SuperLig®, срок годности которых истек, не содержат БМ и просты в обращении в соответствии с политикой компаний по утилизации отработанных материалов.

Процессы выделения, концентрирования и разделения с помощью краун-эфиров и каликс[4]резорцинов

Научной основой селективного извлечения БМ из объектов многокомпонентного состава с помощью краун-эфиров и каликс[4]резорцинов, являются реакции комплексообразования. Работы в области выделения и

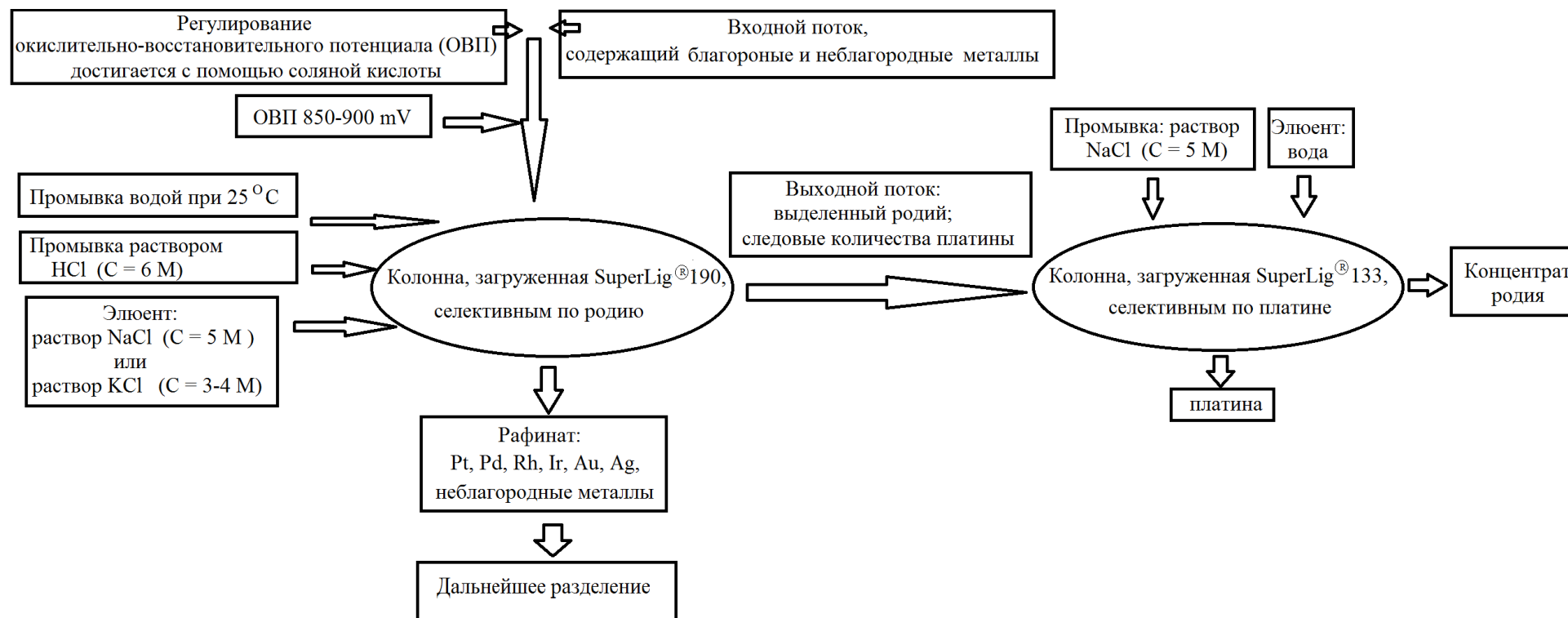


Рис. 1. Технологическая схема для селективного отделения родия от благородных и неблагородных металлов [33].

Fig. 1. Technological scheme for selective separation of rhodium from noble and base metals [33].

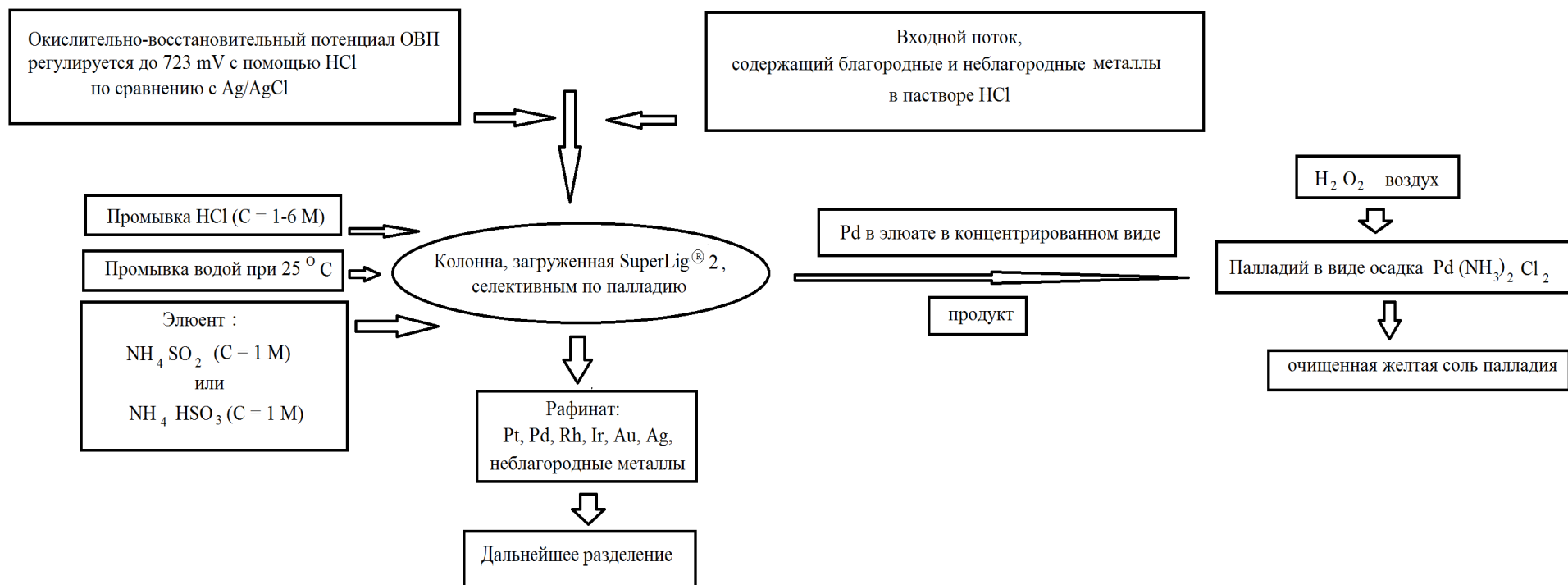


Рис. 2. Элемент технологической схемы селективного отделения палладия от благородных и неблагородных металлов [33].

Fig. 2. An element of the technological scheme for the selective separation of palladium from noble and base metals [33].

разделения БМ макроциклическими соединениями отличаются разнообразием исследовательских задач и условий проведения экспериментов.

1. О-содержащие краун-эфиры и каликс[4]резорцины

Краун-эфиры относят к числу простейших макрогетероциклов двухмерной организации, содержащих полидентатную систему эфирных атомов кислорода и связанных между собой мостиками (спейсерами), условно подразделяющимися на гибкие — метиленовые группы $[-(\text{CH}_2)_n-]$ (рис. 3а) и жёсткие — ароматические фрагменты $[-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-]$ (рис. 3б).

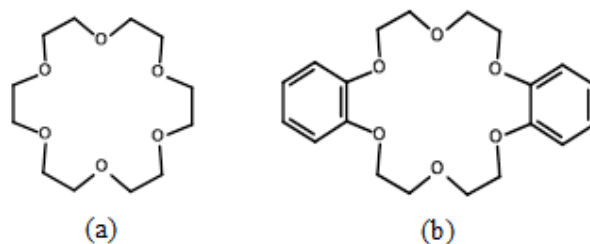


Рис. 3. Структурные формулы: (а) 18-краун-6 или **18CR6**; (б) дибензо-18-краун-6 или **DB18CR6**.

Fig. 3. Structural formulas: (a) 18-crown-6 or **18CR6**; (b) dibenzo-18-crown-6 or **DB18CR6**.

В реакциях **CR** ведут себя аналогично природным ионофорам, для которых образование комплексов обусловлено кооперативным эффектом электростатических взаимодействий и/или водородных связей, отдавая предпочтение жестким кислотам Льюиса [51, 36]. Так, в [52, 53] нами показано, что взаимодействие **18CR6** и **DB18CR6** с $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ осуществляется с образованием ионных соединений разного состава, в которых ионы K^1 и Na^1 входят в полость макроцикла с образованием катионного комплекса. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ входит в состав в качестве анионного комплекса. Выход и состав продуктов представляет собой сложную зависимость от конформационной гибкости **CR**, мольного соотношения исходных реагентов, радиуса катионов (K^1 и Na^1) и природы используемых растворителей.

В [36] авторами отмечено, что геометрическое соответствие размеров катиона и полости **CR** для оценки устойчивости комплексов срабатывает не всегда. Одной из причин многообразия образуемых одним **CR** разных по составу и строению соединений является его конформационная гибкость. Так, **18CR6** образует комплексы с Na^1 , размер, которого меньше образуемой **CR** полости [52]. Введение спейсера, одного или двух ароматических фрагментов $[-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-]$ уменьшает гибкость молекулы **CR** и приводит к большей жесткости макроцикла (рис. 3б). Поэтому в молекулах бензозамещенных **CR** уменьшается число возможных конформеров в растворе и, как следствие, наблюдаются проблемы либо с образованием соединений в растворе, либо с их выделением в твердую фазу. В [30] отмечено, что введение заместителей в бензольные кольца (*ди-трет-бутил-DB18CR6*, *дибензил-DB18CR6*) способствует усилению липофильности **CR** и его комплекса, что усиливает прочность образуемых соединений.

В [33, 32] изучалась и сравнивалась экстракция Pd^{II} , Pt^{IV} , Ir^{IV} с участием краун-эфиров **DB18CR6** и **DCH18CR6** (дициклогексил-18-краун-6). Отмечены незначительные коэффициенты экстракции в присутствии **DB18CR6** в хлороформе (CHCl_3) для Pd^{II} и Pt^{IV} ($<0,01$) при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М. Для Ir^{IV} (0,086–0,14) при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М в CHCl_3 и для Pt^{IV} (0,081–0,23), Pd^{II} (0,044–0,29), Ir^{IV} (0,58–0,57) при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М в дихлорэтане ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) в присутствии **DB18CR6** коэффициенты экстракции незначительно, но увеличиваются.

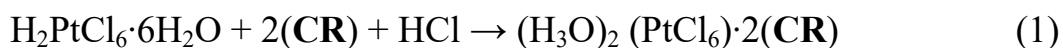
Аналогичная картина с незначительными коэффициентами экстракции наблюдается также в присутствии **DCH18CR6** для Pd^{II} ($<0,01$), Pt^{IV} (0,047–0,057), Ir^{IV} (0,01–0,05) в CHCl_3 и Pd^{II} ($<0,01$) в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М [33, 32]. Увеличение коэффициента экстракции фиксируется для Pt^{IV} до 13.000 и Ir^{IV} до 5,1 при $C_{\text{HCl}} = 3-9$ М в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Однако в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ коэффициенты экстракции усиливаются в присутствии тиоцианата калия **KNCS** и **DCH18CR6** для Ir^{IV} и в присутствии хлорной воды и **DCH18CR6** для Pd^{II} соответственно: при $C_{\text{HCl}} = 3$ М – 81 и 4,5; при $C_{\text{HCl}} = 7$ М – 40 и 17,5; при $C_{\text{HCl}} = 9$ М – 4,8 и 5,1. Усиление экстракционных возможностей связано с возможностями комплексообразования в присутствии **KNCS** с присутствием ионных пар, например, следующего вида $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{K}]_2^+[\text{Ir}(\text{NCS})_4]^{2-}$ [33, 32].

Авторы работы [54], изучая процессы экстракции для определения следовых количеств ионов БМ, также отмечают, что использование солянокислого раствора **DCH18CR6** в присутствие ионов Au^{III} в $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ способствует образованию продукта $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{AuCl}_4]^-$. Усилением кислотности среды (до 10М HCl) в присутствии ионов Pt^{IV} получен продукт с составом $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Для получения соединений Pd^{II} или Ag^{I} был добавлен **KSCN** и выделены комплексы с составом $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ или $[\text{DCH18CR6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$.

В [55] показано, что процесс экстракции Pd^{II} из различных солевых сред с использованием **DB18C6** является эндотермическим и самопроизвольным при более высокой температуре (283–313К). Лучшими растворителями являются 1,2-дихлорэтан и толуол. В присутствии металлов $\text{M} = \text{NH}_4^{\text{I}}$, K^{I} , Na^{I} выделенные комплексы имеют состав $[\text{M}\cdot\text{DB18C6}]_2 [\text{PdCl}_4]$ и их структура многослойна. Однако только в солянокислом растворе тетрагидрофурана (ТГФ) Pd^{II} с **18CR6** образует биядерный комплекс $\{[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^{2-}\cdot 2[(\text{H}_3\text{O})(18\text{CR6})]^+\}$ [56].

При экстракции МПГ среди исследованных краун-эфиров наилучшие результаты показал **DCH18CR6**. Так, в [57] его предлагают в качестве экстрагента для извлечения Pd^{II} из солянокислых и тиоцианатных растворов, содержащих Pt^{IV} и Rh^{III} .

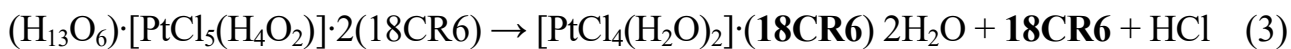
В [58] изучены условия взаимодействий шестиводного гексахлороплатината водорода $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с **15CR5** (15-краун-5), **18CR6**, **DCH18CR6**. С добавлением небольших количеств HCl формируются продукты состава:



Образование сложного продукта, содержащего гидратированный протон $(\text{H}_{13}\text{O}_6)^+$ наблюдается с усилением кислотности среды (на примере **18CR6**):



Однако продукт нестабилен и с течением времени гидратированный протонный комплекс переходит в соединение, не содержащее гидратированные протоны, а только молекулы воды:



Образование всех вышеперечисленных соединений регулируется кислотностью среды с помощью соляной кислоты HCl и выступающей в качестве среды.

Таким образом, при использовании неводных растворителей кислотность будет влиять на процессы взаимодействия катионов и нейтральных молекул с **CR**. В [59] подробно обсуждается возможность образования соединений **CR** с молекулами различных растворителей. В частности, **CR** связываются с ацетонитрилом (MeCN), нитрометаном (MeNO_2), хлороформом (CHCl_3), водой (H_2O) за счет групп, способных образовывать водородные связи, о чем свидетельствуют характерные изменения в ИК спектрах. В продуктах с MeCN и MeNO_2 атомы водорода метильной группы направлены внутрь полости макроцикла, но разориентированы по отношению к атомам кислорода, входящих в состав **CR**. Как полагают авторы, взаимодействие в этих продуктах представляет собой комбинацию водородных связей и электростатического взаимодействия. Для соединений с молекулами H_2O характерно образование кооперативных водородных связей [60].

Очевидно, что значительную роль в процессах взаимодействия ионов металлов с **CR** играют эффекты среды вследствие существования взаимодействий молекул растворителя (разбавителя) как с молекулами «хозяина» и «гостя», так и последних друг с другом. При этом к конформационной перестройке краун-лигандов при комплексообразовании приводит не только комплексообразование, но и замена в комплексах анионов или молекул сольватированных растворителей [31, 36].

Благоприятное извлечение металла при помощи комплексообразования с краун-эфирами определяется совокупностью таких факторов, как [61]:

- структурная полость краун-эфира,
- природа атомов-доноров,
- распределение лигандов в водной фазе,
- размер катиона,
- заряд катиона,
- природа разбавителя (растворителя),
- природа противоиона.

Поэтому нельзя провести извлечение металла при помощи комплексообразования, не рассматривая эти факторы в совокупности. Например, при значительном заряде катиона наблюдается его небольшой размер, приводящий к возрастанию энергии электростатической стабилизации, поэтому диэлектрическая проницаемость растворителя (разбавителя) и растворимость краун-эфира в органической фазе важны для экстрагируемости и

селективности при экстракции (комплексобразовании) растворителем. Соотношение распределения металлов в процессе экстракции зависит как от термодинамической движущей силы комплексобразования катиона краун-эфиром, так и от сольватации катиона и противоиона органическим растворителем [62].

Так, в работе [63] исследованы экстракционные и сорбционные возможности ряда галогенпроизводных бензо- и дибензокраун-эфиров (рис. 4) – бензо-12-краун-4 (**B12CR4**) и **DB18CR6** – по отношению к ряду ионов металлов, в том числе золоту, из солянокислых растворов.

Установлено, что введение атомов брома в **DB18CR6** приводит к резкому увеличению его сорбционных свойств при извлечении золота из солянокислых водных растворов. Поскольку он образует в растворе металлокислоту, это указывает на анионообменный механизм выделения [63, 33, 64] бромпроизводными **DB18CR6**. На начальных стадиях процесса **CR** гидратируется, и молекула воды располагается в его полости. В присутствии сильных кислот ион гидроксония вытесняет воду с образованием устойчивого аддукта, стабилизированного водородными связями. В [64] показано, что неорганические катионы, способные к вытеснению иона гидроксония из полости **CR** формируют комплексы типа «гость-хозяин» и переходят из водной фазы в органическую фазу по катионообменному механизму.

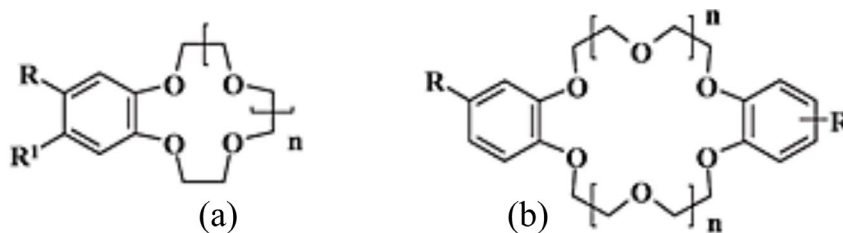


Рис. 4. Галогенпроизводные **B12CR4** (a) и **DB18CR6** (b), где **n**-выделенное этиленгликолевое (–OCCO–) звеньев. Для галогенпроизводного **B12CR4** (a): 1a) R=Br, R¹=H, n=1, 2; 2a) R=R¹=H, n=2, 3; 3a) R=Br, R¹=H, n= 2; 4a) R=R¹=Br, n=2; 5a) R=Br, R¹=H, n=3. Для галогенпроизводного **DB18CR6** (b): 1b) R=H, n=1; 2b) R=Br, n=1; 3b) R= H, n= 2; 4b) R= Br, n=2; 5b) R=I, n= 2; краун-эфиры 2b, 4b, 5b – смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

Fig. 4. Halogen derivatives of **B12CR4** (a) and **DB18CR6** (b), where **n** is the isolated ethylene glycol (–OCCO–) units. For the halogen derivative **B12CR4** (a): 1a) R=Br, R¹=H, n=1.2; 2a) R=R¹=H, n=2.3; 3a) R=Br, R¹=H, n= 2; 4a) R=R¹=Br, n=2; 5a) R=Br, R¹=H, n=3. For the halogen derivative **DB18CR6** (b): 1b) R=H, n=1; 2b) R=Br, n=1; 3b) R= H, n= 2; 4b) R= Br, n=2; 5b) R= I, n= 2; crown esters 2b, 4b, 5b – mixture of *cis*- and *trans*-isomers.

Элементы, образующие в растворах минеральных кислот ацидокомплексы, входят в анионную часть комплекса краун-эфира с ионом гидроксония и выделяются по анионообменному механизму. Аналогичные процессы протекают и в присутствии ряда изомеров **DCH18CR6**.

Таким образом, **CR**, являясь жесткими основаниями Льюиса, в реакциях отдают предпочтение жестким кислотам Льюиса. Например, Pt^{II} взаимодействует с краун-кольцом только через атом азота молекул аммиака или амина в комплексах Pt^{II} с **18CR6** [65] (рис. 5).

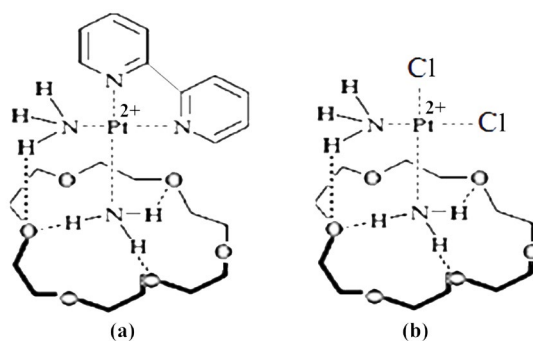


Рис. 5. Организация и характер связей в амминных (а) и аминных (б) комплексах Pt^{II} с **18CR6**.

Fig. 5. Organization and nature of bonds in Pt^{II} с **18CR6** ammine (a) and amine (b) complexes.

Однако тенденция к прямому взаимодействию может сохраняться в случае использования промежуточных кислот, к которым относится Rh^{III} [66]. Большой положительный заряд на Pt^{IV} приближает его к акцепторам класса «а» [67] по сравнению с Pt^{II} , и для Pt^{IV} является возможным вступление в реакцию с соединениями или группами, относящимися к жестким основаниям, либо занимающим промежуточное положение, например, NR_3 ($R=H, Alk, Ar$), $R-NO_2$ ($R= Alk, Ar$), RO^- ($R=H, Alk, Ar$), $\equiv P=O$ и т.п.

Ранее, в работе [68] методами кондуктометрии и электронной спектроскопии нами показано, что **18CR6** и **DB18CR6** в присутствии $RhCl_3 \cdot nH_2O$ в ацетоне (Me_2CO), $MeCN$, бутаноле (*n*-BuOH), этаноле (EtOH) образует в растворе соединения, состоящие предположительно из анионных хлорокомплексов родия и комплексов **CR** с ионами гидроксония либо молекулами растворителей. В случае повышения температуры (при температуре кипения используемого растворителя) в твердую фазу выделяются многокомпонентные трудноразделимые смеси, указывая на глубокое расщепление **CR**. Аналогичные процессы зафиксированы также при использовании $RhCl_3$. Одной из причин, на наш взгляд, является способность родия катализировать процессы расщепления простых эфирных связей [69].

Для выделения в твердую фазу стехиометрического соединения Rh^{III} нами использовался окта-2-гидроксиэтилированный каликс[4]резорцин **K[4]P¹** (рис. 6).

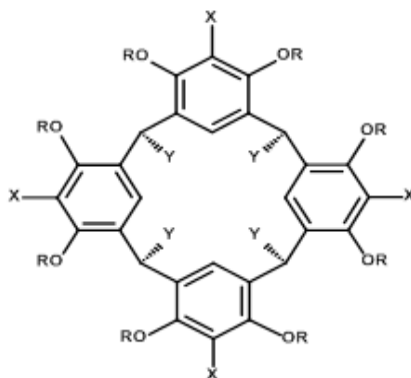


Рис. 6. Структурная формула каликс[4]резорцина **K[4]P¹** (конформация конус, *cis*-изомер): $X = H, Y = C_5H_{11}, R = CH_2CH_2OH$.

Fig. 6. Structural formula of calix[4]resorcin **C[4]R¹** (cone conformation, *cis* isomer): $X = H, Y = C_5H_{11}, R = CH_2CH_2OH$.

Нам удалось выделить тетраядерный симметричный диамагнитный металлокавитанд, образуемый внешнесферными по отношению к каликсрезорциновой матрице хелатными дихлородиоксогидроксоэтильными комплексами Rh^{III} [28], в котором гидроксоэтильные фрагменты верхнего обода молекулы закреплены шестикоординационными моноядерными хлорокомплексами Rh^{III} за счет связей с атомами кислорода; структура закреплена также с помощью системы водородных связей. Показано, что на выход продукта влияют природа растворителя и его состав.

При добавлении ацетона $K[4]P^I$ переходит в суспензию. Методами ИК спектроскопии и динамического светорассеяния [28] показано, что $K[4]P^I$ находится в этом растворителе в микрогетерогенном состоянии. Очевидно, взаимодействуя с $RhCl_3 \cdot nH_2O$, лиганд может действовать как сорбент либо как один из возможных компонентов системы молекулярного распознавания. Выход продукта (1) состава $\{KP[4]^I \cdot 4[RhCl_2]\}$ при этом составляет около 40% (табл. 1).

Таблица 1. Состав продуктов 2–11

Table 1. Product composition 2-11

Растворитель: ε; μ; исходные вещества	Состав продукта; т. пл./ т. разл, °С; выход, %; цвет
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, KP[4]^I	$\{KP[4]^I \cdot 4[RhCl_2]\}$ (1); 195/236, 40, темно-розовый
MeCN: 36,02; 3,44; H ₂ [PtCl ₆]·nH ₂ O, 18CR6	$\{[2(H_3O) \cdot 4(18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (2); -174°C; 70%; оранжевый
C ₂ H ₄ Cl ₂ : 10,36; 1,86; H ₂ [PtCl ₆]·nH ₂ O, 18CR6	$\{[2(18CR6) \cdot 6(H_2O) \cdot 2(C_2H_4Cl_2)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (3); 80/161°C; 36%; желтый
CHCl ₃ : 4,72; 1,15; H ₂ [PtCl ₆]·nH ₂ O, 18CR6	$\{[2(H_3O) \cdot 4(18CR6) \cdot 4(H_2O) \cdot (CHCl_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (4); 51/130°C; 60%; оранжевый
MeCN: 36,02; 3,44; H ₂ [PtCl ₆]·nH ₂ O, DB18CR6	$\{[2(H_3O) \cdot 4(DB18CR6) \cdot 2(H_2O) \cdot 2(NH_3)]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (5); -178°C; 71%; желтый
C ₂ H ₄ Cl ₂ : 10,36; 1,86; H ₂ [PtCl ₆]·nH ₂ O, DB18CR6	$\{[(DB18CR6) \cdot 6(H_2O)] \cdot [Pt(C_2H_4)]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\}$ (6); -180°C; 22%; цвет зеленый
MeNO ₂ : 37,78; 3,56; PtCl ₄ , 18CR6	$\{2[PtCl_3 \cdot MeNH_2 \cdot C_6H_{12}O_4]^+ \cdot [Pt_2Cl_6]^{2-}\} \cdot H_2O$ (7); 159/183°C; 25%; черный
	$\{2[H_2Cl \cdot 18CR6]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot 2(OH_3Cl)$ (8); -160°C; 31%; горчичный
MeCN: 36,02; 3,44; PtCl ₄ , 18CR6	$\{[PtCl_2 \cdot 2(MeCN) \cdot C_{10}H_{20}O_6]^{2+} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot 2(MeCN) \cdot (H_2O)$ (9); -160°C; 47%; желтый
	$\{3[H_3O \cdot 18CR6]^+ \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-} \cdot [PtCl_3 \cdot MeCN] \cdot 2(MeCN)\} \cdot 3(MeCN)$ (10); 152/169°C; 33%; оранжевый
MeNO ₂ : 37,78; 3,56; PtCl ₄ , DB18CR6	$\{[4((MeNH_3) \cdot (DB18CR6-CH_2CH_2Cl))]^+ \cdot [PtCl_3(OH)]^{2-} \cdot [Pt_2Cl_{10}]^{2-}\} \cdot H_2O$ (11), 154/173°C; 31%; горчичный

При проведении реакции в хлороформно-ацетоновой среде, используемый $\mathbf{K[4]P^1}$ растворяется в хлороформе полностью и, взаимодействуя с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, растворенным в ацетоне, при нагревании ($t = 50\text{--}54^\circ\text{C}$, перемешивание 1,5 ч.; нахождение в реакционной среде 60 ч), образует только 17% продукта виде высокодисперсного осадка. Остальные 25% продукта выделяются при t ниже 0°C из бензола. Таким образом, использование $\mathbf{K[4]P^1}$ как предполагаемого сорбента либо компонента системы молекулярного распознавания, наилучшим образом проходит в ацетоновой среде. При этом продукты реакции с RhCl_3 , PtCl_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой только многокомпонентные трудноразделимые смеси.

Роль иона металла и воды в составе исходного неорганического соединения при взаимодействиях с $\mathbf{18CR6}$ или $\mathbf{DB18CR6}$ мы изучили [70–72] (табл. 1) на хлоридных системах Pt^{IV} .

Нами было показано, что при взаимодействиях PtCl_4 и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $\mathbf{18CR6}$ и $\mathbf{DB18CR6}$ наблюдается тенденция к разрыву простых эфирных связей. Однако в твердую фазу выделяются продукты со стехиометрическим составом в зависимости от свойств используемых растворителей и лигандов. Процессы изучались в инертной атмосфере с использованием апротонных безводных растворителей (MeNO_2 , MeCN , $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3), выбранных в качестве модельных для проведения исследований вследствие их различий по значениям диэлектрической проницаемости (ϵ), дипольного момента (μ) и разной устойчивостью к кислотам. Выделен ряд аддуктов (продукты **2–11**) со стехиометрическим составом (табл. 1). Выход целевых продуктов составляет от 25 до 70%.

В работе [70] нами показано, что при взаимодействиях $\mathbf{18CR6}$ и $\mathbf{DB18CR6}$ с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также в CHCl_3 с $\mathbf{18CR6}$ наблюдается образование катионных комплексов краун-эфиров с ониевыми ионами или молекулами воды (продукты **2–6**) в присутствии безводных MeCN и $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (табл. 1). При этом нами отмечено, что взаимодействие PtCl_4 с $\mathbf{18CR6}$ в безводных MeNO_2 или MeCN сопровождается параллельным образованием двух типов продуктов [71–72] (табл. 1).

В первый тип продуктов входят катионные комплексы $\mathbf{18CR6}$ с ониевыми ионами (соединения **7**, **9**); во второй тип продуктов входят катионные комплексы платины с подандами, представляющими продукты частичного расщепления $\mathbf{18CR6}$ (соединения **8**, **10**).

Для второго типа комплексов наблюдается бидентатная координация подандов $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ и $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ к Pt^{IV} с образованием катионного *металлоцикла* за счет связей $\text{O} \rightarrow \text{Pt}$ с концевыми атомами кислорода. PtCl_4 с $\mathbf{DB18CR6}$ образует продукт (**11**) стехиометрического состава только в MeNO_2 (табл. 1) [71–72]. Анионная часть выделенных продуктов (**2–11**) представлена моно-и/или полиядерными хлорокомплексами платины. Выход продуктов **2–11** определяется природой и свойствами растворителей и исходных соединений. Например, в MeNO_2 для продуктов **7**, **8**, **11** выход не превышает 25–30%, в MeCN для продуктов **9**, **10** выход неравномерный (25 и 47%), косвенно указывая на расщепление макроциклов (табл. 1).

В случае продуктов **2–4** (табл. 1) на выход влияет конформационная подвижность **18CR6**. При этом сольватирующая способность растворителя не является определяющей. Однако при участии **DB18CR6** в реакциях с $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ высокая сольватирующая способность ацетонитрила способствует высокому выходу продукта **5**. При этом отмечено образование многокомпонентных трудноразделимых смесей с отсутствием молекул **CR** (по данным ИК спектроскопии) при взаимодействиях: $PtCl_4$ с **18CR6** в $1,2-C_2H_4Cl_2$ и с **DB18CR6** в MeCN и $1,2-C_2H_4Cl_2$; $H_2[PtCl_6] \cdot nH_2O$ с **DB18CR6** в $CHCl_3$ [70–72]. Таким образом, мы показали, что **18CR6** и **DB18CR6** могут быть использованы для выделения Pt^{IV} из многокомпонентных растворов. Для выделения Rh^{III} может быть использован **K[4]P¹**. Это хорошо согласуется с данными [70–71].

2. Краун-эфиры и каликс[4]резорцины, функционализированные аминокфрагментами.

В процессах выделения, концентрирования и разделения при использовании различных методов (SX, IX и MRT™) большое значение придается соединениям, содержащим аминокгруппы. Поскольку даже при низких концентрациях хлоридов в растворах БМ аминоксодержащие соединения могут эффективно участвовать в реакциях замещения лигандов, образуя ионные пары [73, 2, 5, 21, 39–42, 10–13].

В [74] сообщается о тестировании экстракции синтетических растворов Pd^{II} и Pt^{IV} из водного раствора на основе HCl с использованием краун-эфира с включенным в его состав производным хитозана в $CHCl_3$. Аминофункциональная часть хитозана является эффективной для поглощения ионов БМ путем образования ионных пар. Увеличение концентрации HCl ведет к снижению извлечения из-за конкуренции катионов обоих металлов за ионы гидроксония. Отмечено, что кинетика поглощения катионов очень медленная (~2 часа) в отличие от обычной экстракции. Наблюдалась повышенная селективность в отношении Pd^{II} по сравнению с Pt^{IV} .

В работе [75] авторами показана эффективность использования синергической технологии SX для разделения Pd, Pt и Rh при совместном действии аминоксодержащих экстрагентов (Аламин 304 и Аламин 336) и **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR618**, **B15CR5**. Отмечено, что коэффициент синергического усиления (SEF) для платины при использовании смесей Аламин 336 с **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR6**, **B15CR5** показал быструю кинетику (достижение равновесия экстракции в течение одной минуты). Самое высокое значение SEF (~3) получено в смеси (Аламин 336 + **18CR6**) и при высоком уровне кислотности (10 М HCl). Последовательность SEF для исследуемых смесей следующая: (Аламин 336 + **18CR6**) > (Аламин 336 + **DCH18CR6**) > (Аламин 336 + **DB18CR6**) > (Аламин 336 + **B15C5**). Для родия самые высокие значения SEF (соответственно 4,3 и 3,44) дает смесь (Аламин 336 + **B15C5**) и (Аламин 336 + **DB18CR6**) при 0,1 М HCl, что указывает на низкий потенциал данных систем для разделения платины и родия.

При этом авторы в [75] отмечают, что для **18CR6**, **DCH18CR6**, **DB18CR6**, **B15CR5** (бензо-15-краун-5) эффективность извлечения родия и платины при использовании только **CR** определяется соответственно следующими рядами: **DC18CR6 > B15CR6 > 18CR6 > DB18CR6** и **18CR6 > DC18CR6 > B15CR6 > DB18CR6**. Извлечение платины увеличивается с увеличением кислотности до 5,0 М HCl (~96%) для **18CR6** и 7 М HCl (77%) для **DC18CR6**; **B15CR6** и **DB18CR6** обеспечивают низкую степень извлечения (0÷25%). **DC18CR6** показывает самый высокий процент извлечения родия (~56%) при кислотности 10 М HCl. В **B15CR6**, **18CR6** и **DB18CR6** степень извлечения увеличивается с повышением кислотности, но она ниже 50%.

В работе [28] мы показали, что аминифункционализированные **K[4]P** (рис. 7) в присутствии $RhCl_3 \cdot nH_2O$ и $[Rh_2(AcO)_4 \cdot 2H_2O]$ в ацетоне и этаноле образуют продукты со стехиометрическим составом с относительно высокими выходами (табл. 2), что может быть использовано для выделения родия в методиках SX, IX и MRT™.

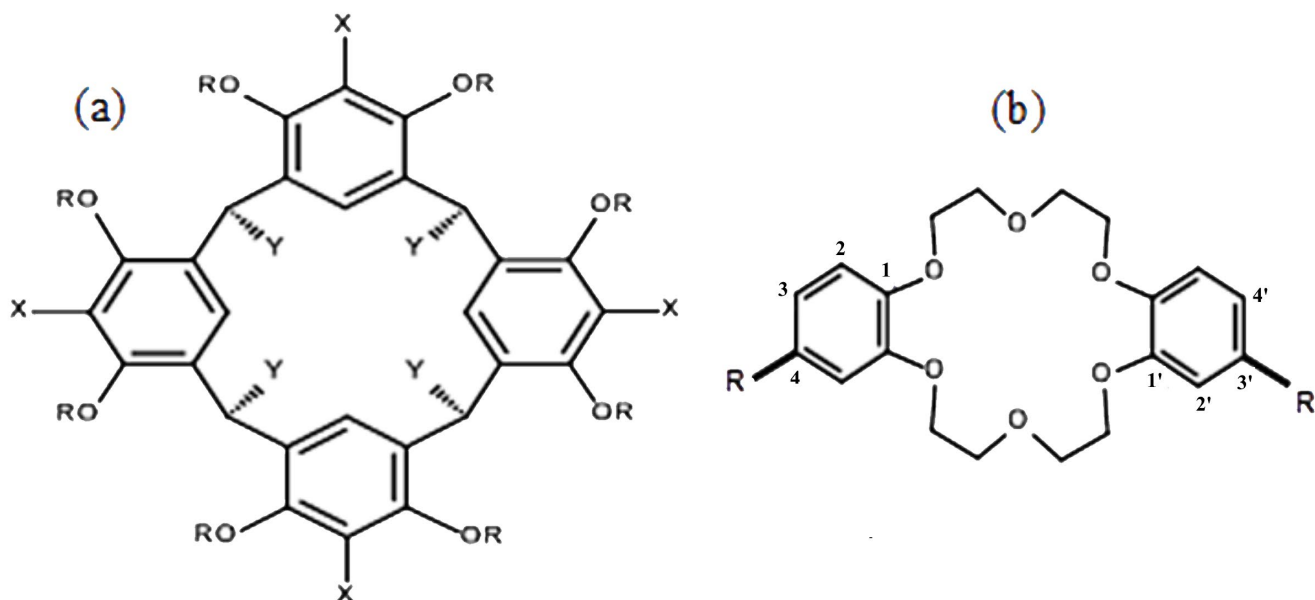


Рис. 7. Структурные формулы: (а) **K[4]P²** – X = CH₂N(Me)₂, Y = Ar или Ar–(Me), R = H; **K[4]P³** – X = CH₂N(Et)₂, Y = Ar или Ar–(Me), R = H; **K[4]P⁴** – X = H, Y = Ar–N(Me)₂, R = H; (конформация конус, *cis*-изомер); (б) *cis*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6} или **CR¹** {R = NH₂}.

Fig. 7. Structural formulas: (a) **C[4]R²** – X = CH₂N(Me)₂, Y = Ar or Ar–(Me), R = H; **C[4]R³** – X = CH₂N(Et)₂, Y = Ar or Ar–(Me), R = H; **C[4]R⁴** – X = H, Y = Ar–N(Me)₂, R = H; (cone conformation, *cis*-isomer); (b) *cis*-4,3'-bis(diamino)biphenyl-18-crown-6 or **CR¹** {R = NH₂}.

Одной из причин разного состава и строения соединений **15–25** является разные свойства растворителей: Me₂CO в отличие от EtOH образует с молекулами **K[4]P** как «эндокомплексы», так и «экзокомплексы» [76]. Следовательно, в процессе образования продуктов внутренняя полость лигандов в растворе может быть ассоциирована с молекулами Me₂CO и недоступна для комплексообразования. Однако молекулы Me₂CO могут не входить в состав конечного продукта, т.к. растворитель имеет низкую температуру кипения и в процессе выделения и сушки вещества испаряется.

Донорные свойства аминов по отношению к протону и ионам металлов симбатны, что в конечном итоге влияет на ход реакции и на состав выделенных в ходе реакции продуктов.

Таблица 2. Состав продуктов 12–19

Table 2. Product composition 12–19

Растворитель: ε; μ; исходные вещества	Состав и № продукта,	T _{пл} /T _{разл} (°C), выход (%), цвет
EtOH: 24,55; 1, 68; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ²	{К[4]P ² ·[Rh ₄ Cl ₁₂ (OH ₂) ₄]} (12)	200/212, 50, бордово- коричневый
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ²	{К[4]P ² ·4[Rh ^{III} (O ₂) ⁻ 2(Cl ⁻)]} (13)	218/243, 46, бордовый
Me ₂ CO, 23,9; 1,47; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ²	{4Me ₂ CO·К[4]P ² ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (14)	– / 250, 58, малиновый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ²	{К[4]P ² ·4[Rh ₂ (AcO) ₄]·4EtOH} (15)	– /230, 55, бордово- малиновый
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ³	{4Me ₂ CO·К[4]P ³ ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (16)	– /235, 70, фиолетовый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ³	{К[4]P ³ ·4[Rh ₂ (AcO) ₄]·4EtOH} (17)	– /265, 60, лиловый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁴	{К[4]P ⁴ ·4[Rh ₂ (AcO) ₄]} (18)	275/330, 75, черный
EtOH + CHCl ₃ : –; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], CR ¹ .	{CR ¹ ·[Rh ₂ (AcO) ₄]CR ¹ } _n ·(n+2)H ₂ O·nEtOH (19)	237°С, 30, красно- фиолетовый

Проведенные нами исследования по распределению размеров частиц осадков аминсодержащих К[4]P² и К[4]P³ в используемых растворителях методом динамического светорассеяния (рис. 8–9) позволяют объяснить состав полученных нами продуктов 12-18. В частности, К[4]P² в EtOH образует в основном частицы со средними размерами от 600 до 900 нм (рис. 8а–8б), характерными для микрогетерогенных систем.

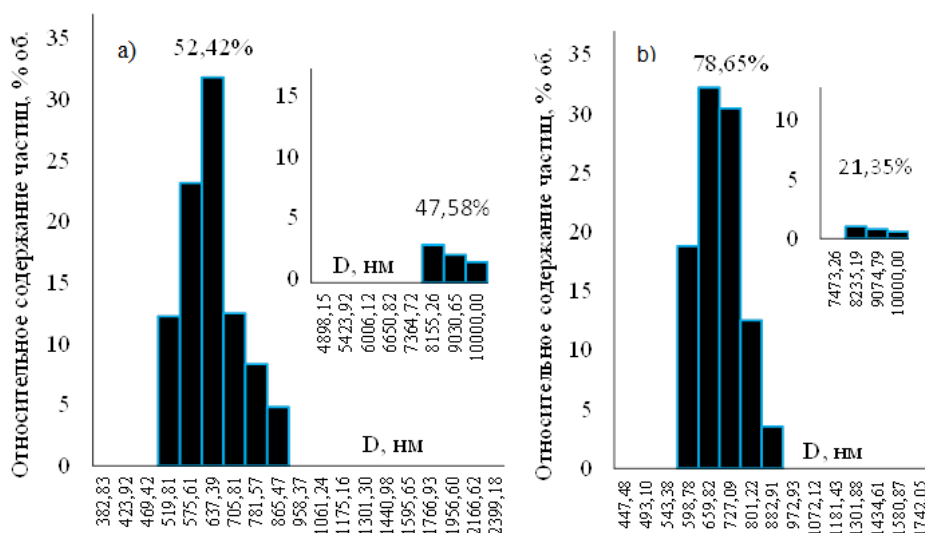


Рис. 8. Гистограммы распределения частиц по размерам в системе «К[4]P² – EtOH» до перемешивания (а) и после перемешивания (б) ультразвуком.

Fig. 8. Histograms of particle size distribution in the «C[4]R² – EtOH» system before mixing (a) and after mixing (b) with ultrasound.

Из-за низкой растворимости К[4]P² в Me₂CO исследования проводились в смешанной системе «H₂O–Me₂CO» (80 об.%) и без перемешивания ультразвуком (рис. 9а) в растворе наблюдаются в основном частицы с D~512 нм (89%). После обработки ультразвуком (рис. 9б) наблюдается укрупнение частиц до D ~ (1059–1514 нм). С увеличением в системе содержания Me₂CO до 95 об. % поведение К[4]P² аналогичное. Таким образом, сильные ионизирующие свойства Me₂CO способствует образованию сложных ассоциатов и агрегатов.

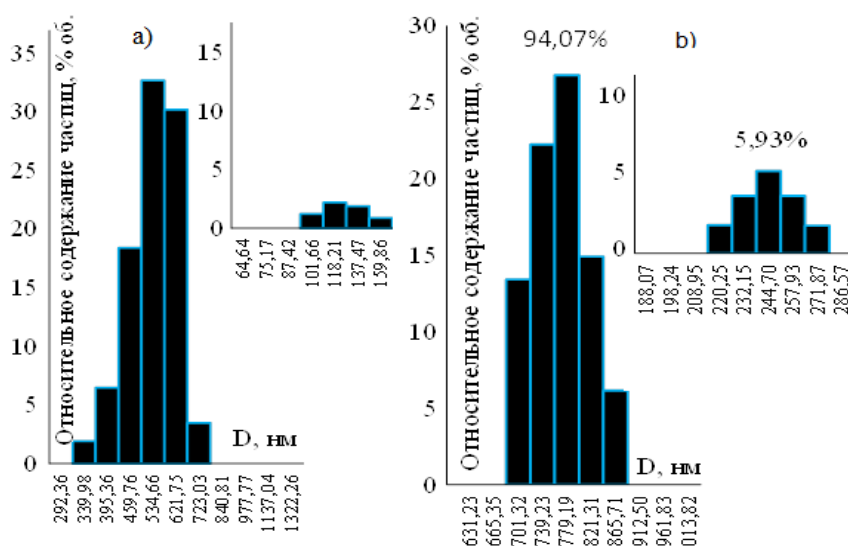


Рис. 9. Гистограммы распределения частиц по размерам в системе «К[4]P² – Me₂CO – H₂O» до перемешивания (а) и после перемешивания (б) ультразвуком.

Fig. 9. Histograms of particle size distribution in the «C[4]R² – Me₂CO – H₂O» system before mixing (a) and after mixing (b) by ultrasound.

Поведение $\mathbf{K[4]P}^2$ в Me_2CO объясняется тем, что атомы водорода аминогрупп обобществляются, образуя цвиттер-формы (по данным квантовохимических расчетов) [77]. Me_2CO как ионизирующий апротонный растворитель взаимодействует с разными группами:



Энергия водородных связей для несимметричных молекул и групп невысокая (до 25 кДж/моль), поэтому Me_2CO способствует отрыву атома водорода от протонированного атома азота в аминогруппах. Данные факты способствуют образованию в основном гетеромолекулярных ассоциатов.

Результаты, полученные для соединений $\mathbf{K[4]P}^2$ (рис. 8–9) и $\mathbf{K[4]P}^3$ близкие. Вследствие этого длина углеводородного радикала в аминогруппах (Me, Et) практически не влияет на процессы ассоциации и/или самоассоциации для фрагментов $\text{CH}_2\text{-N}(\text{Me}_2)$ и $\text{CH}_2\text{-N}(\text{Et}_2)$.

В $\mathbf{K[4]P}^4$ наблюдается преимущественное протонирование аминогрупп нижнего обода и диссоциация гидроксогрупп верхнего обода [78]. Это обуславливает его самоассоциацию по типу «голова к хвосту» в Me_2CO и EtOH за счет электростатического взаимодействия. Более сильные ионизирующие свойства Me_2CO способствуют образованию двухкомпонентных агрегатов с участием молекул растворителей, о чем свидетельствует постепенное возрастание электропроводности. Склонность к образованию межмолекулярных водородных связей между молекулами растворителя способствует образованию однородной монодисперсной среды в EtOH. Неводная среда способствует укрупнению ассоциатов $\mathbf{K[4]P}^4$.

Для сравнения в [28] нами проведены модельные исследования с помощью *цис*-4,3'-бис(диамино)бифенил-18-краун-6 $\{\mathbf{CR}^1\}$ (рис. 7b), образующим в присутствии $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ в твердой фазе соединение (19) – со стехиометрическим составом $\{\mathbf{CR}^1[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4]\mathbf{CR}^1\}_n \cdot (n+2)\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{EtOH}$ (табл. 2). Отличием соединения 19 от соединений 14–18 является его низкая устойчивость. В модельных исследованиях в присутствии $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуемые в твердой фазе продукты являются высокодисперсными смесями нестехиометрического состава.

Таким образом, аминифункционализированные каликс[4]резорцины могут быть представлены как сорбционный материал или как один из элементов системы молекулярного распознавания, в котором каликсрезорциновая матрица служит основой, на которую химически привиты аминогруппы. \mathbf{CR}^1 в данном качестве сможет выступать при извлечении из растворов, содержащих $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$. Однако обычно технологические растворы, содержащие остатки соединений родия, переводятся в хлоридные растворы Rh^{III} . Таким образом, данные соединения являются потенциальными представителями для извлечения $(\text{Rh}^{\text{II}})_2$ и Rh^{III} .

Следует отметить работу [79], в которой приводится вариант выделения в твердофазном виде устойчивого комплекса при помощи стабилизации протонированного аминотилированного $\mathbf{K[4]P}$ с помощью аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

3. Краун-эфиры и калекс[4]резорцины, функционализированные фосфорсодержащими фрагментами

Некоторый объем результатов по экстракции благородных металлов Р-содержащими краун-эфирами приведен в [32] по работам конца 20 века (рис. 10).

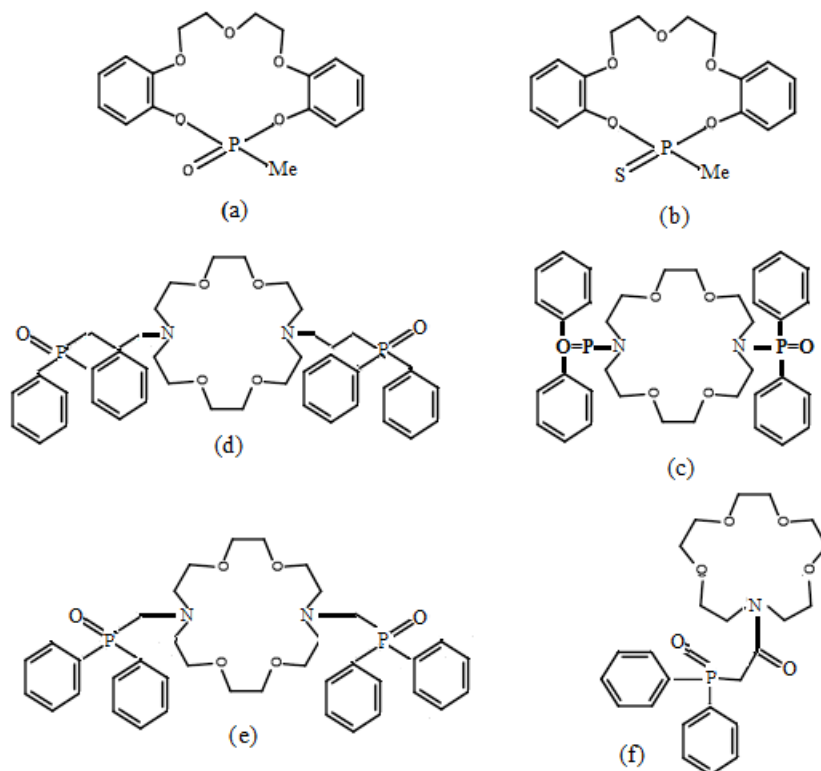


Рис. 10. Структурные формулы: РО-содержащий краун-эфир (а); PS-содержащий краун-эфир (b); РО-функционализированные азакраун-эфиры – (c), (d), (e), (f).

Fig. 10. Structural formulas: PO-containing crown ether (a); PS-containing crown ether (b); PO-functionalized azacrown esters – (c), (d), (e), (f).

В частности, показано, что дибензо-краун-эфиры, содержащие фосфонильные фрагменты (рис.10а–10b) непосредственно как элемент краун-кольца, выступают как обычные немакроциклические фосфорсодержащие экстрагенты с координацией ионов металлов за счет неподеленной пары электронов атома фосфора. Степень извлечения ионов металлов, например, Pd^{II} менее 0,05%, но при введении тиофосфонильной группы (рис. 10b) координация протекает за счет неподеленной электронной пары атома серы. Степень извлечения незначительна, но повышается для Pd^{II} и Ag^{I} : соответственно до 2,10% и 2,44% в интервале рН 1–12 при концентрации Pd^{II} в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Степень извлечения из азотнокислых растворов при содержании в них Pd^{II} равном $5 \cdot 10^{-4}$ М составляет $\sim 90 \div 95\%$ при использовании азакраун-эфиров, содержащих также донорные атомы фосфора в функциональных группах (рис 10с–10f). Отмечено, что удаление фосфорильной группы от атомов азота для РО-азакраун-эфира (рис. 10d) или непосредственное присоединение к макроциклической полости для РО-азакраун-эфира (рис. 10c) приводит к

снижению извлечения Pd^{II} . Извлечение Pd^{II} при участии РО-азакраун-эфира (рис. 10е), высокое $\sim 90\%$, что авторы связывают с близким расположением к фторильной группе.

Следует отметить работы [32, 80], в которых представлены комплексы Pt^{II} и Pd^{II} с краун-эфиром, содержащим в кольце два атома фосфора (рис. 11а). Однако фосфан, представленный на рисунке 11b, образует внешнесферный по отношению к краун-кольцу комплекс с Pt^{II} и Pd^{II} [81].

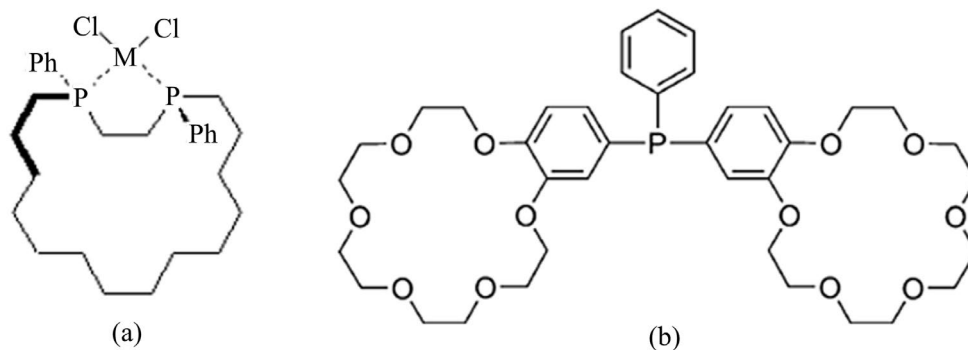


Рис. 11. Структурные формулы: комплексы Pt^{II} и Pd^{II} с P^{III} -функционализированным краун-эфиром (а); P^{III} -содержащий краун-эфир (b).

Fig. 11. Structural formulas: Pt^{II} and Pd^{II} complexes with P^{III} -functionalized crown ether (a); P^{III} -containing crown ether (b).

Таким образом, связи (P–C) затрудняют окислительную деструкцию лиганда, делая возможным использование **CR**, содержащих в краун-кольце только гетероатомы кислорода, для выделения продукта реакции в твердофазном виде. Например, нами отмечено [28], что *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 (**CR**², рис. 12а) в модельных реакциях с $[\text{Rh}_2(\text{AcO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ в этанольной среде и с $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в этанольно-хлороформной среде позволяет выделить продукты со стехиометрическим составом с относительно высокими выходами (табл. 3).

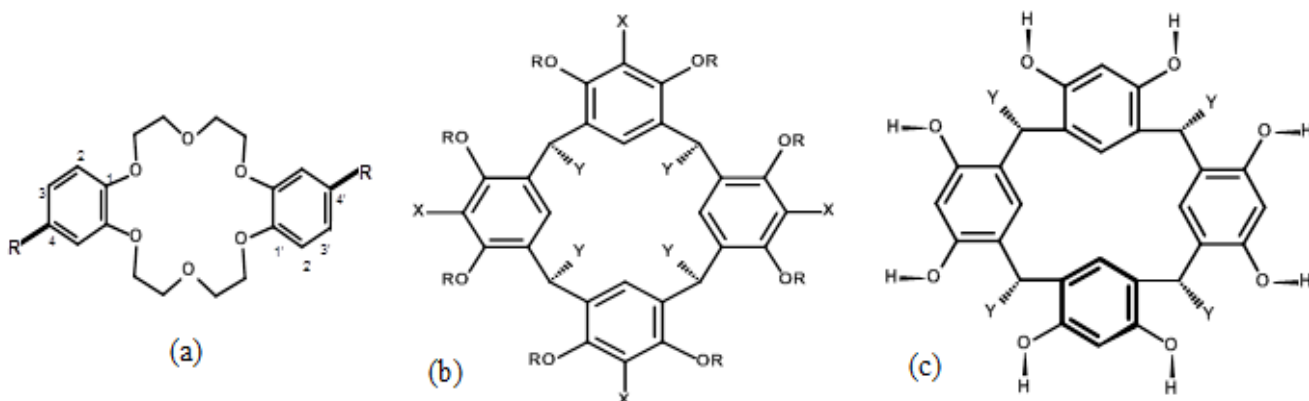


Рис. 12. Структурные формулы: (а) *транс*-4,4'-бис(диэтоксифосфорил)бифенил-18-краун-6 или **CR**² {R = P(O)(OEt)₂}; (b) **C[4]R**⁵ – X = H, Y = Ar–P(O)(OEt)₂, R = H (конформация конус, *цис*-изомер); (c) **C[4]R**⁶ – Y = Ar–PPh₂ (конформация кресло, *транс*-изомер).

Fig. 12. Structural formulas: (a) *trans*-4,4'-bis(diethoxyphosphoryl)biphenyl-18-crown-6 or **CR**² {R = P(O)(OEt)₂}; (b) **C[4]R**⁵ – X = H, Y = Ar–P(O)(OEt)₂, R = H (cone conformation, *cis*-isomer); (c) **C[4]R**⁶ – Y = Ar–PPh₂ (conformation of the chair, *trans*-isomer).

Таблица 3. Состав продуктов 20–29

Table 3. Product composition 20–29

Растворитель: ε; μ; Исходные вещества	Состав и № продукта,	T _{пл} /T _{разл} (°C), выход (%), цвет
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·4(RhCl ₄)·К[4]P ⁵ } (20):	195/215°C, 30, темно- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·(Rh ₂ Cl ₆)} (21)	150/212, 71, коричневый
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (22)	-/235, 60, светло- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68; [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁵	{К[4]P ⁵ ·[Rh ₂ (AcO) ₄]} (23)	200/275, 54, коричневый
EtOH + CHCl ₃ : – RhCl ₃ ·nH ₂ O, CR ²	{[RhCl ₄ (OH ₂)]·[(H ₃ O ⁺) ₂ (CR ²)·[RhCl ₄ (OH ₂)]} _n (24)	226, 44, темно- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68. [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], CR ²	{[Rh ₂ (AcO) ₄]·[(H ₂ O) ₂ (CR ²)·[Rh ₂ (AcO) ₄]} _n (25)	200/210, 47, голубой
Me ₂ CO: 23,9; 1,47; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·4[Rh ^{III} (O ₂ ⁻) ₂ (Cl ⁻)]} (26)	-/250, 70, желто- коричневый
EtOH: 24,55; 1, 68; RhCl ₃ ·nH ₂ O, КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·[Rh ₂ Cl ₆]} (27)	200/260, 57, коричневый
Me ₂ CO или EtOH. PtCl ₄ , КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·2[PtCl ₄]} (28)	155/220, 58, желто- коричневый
Me ₂ CO или EtOH. [Rh ₂ (AcO) ₄ ·2H ₂ O], КР[4] ⁶	{К[4]P ⁶ ·2[Rh ₂ (AcO) ₄]} (29)	-/245, 52, желто- коричневый

Наши исследования [28, 82] показали, что высокий выход твердофазных продуктов наблюдается и в модельных реакциях РО-функционализированного (КР[4]⁵) (рис. 12b) и P^{III}-функционализированного КР[4]⁶ (рис. 12c) с [Rh₂(AcO)₄·2H₂O] и с RhCl₃·nH₂O в этанольной и ацетоновой средах. КР[4]⁵ образует гетеромолекулярные агрегаты в Me₂CO. В EtOH в основном образуются ассоциаты между молекулами КР[4]⁵. Размер образуемых ассоциатов в этаноле колеблется в пределах 9989÷10000 нм; в Me₂CO размер агрегатов 1036÷1058 нм. Данные факты позволяют отнести соединение в Me₂CO и EtOH к микрогетерогенным системам [83].

Также можно отметить ряд работ [84–86] по комплексообразованию P^{III}-функционализированных каликс[4]резорцинов с Pt^{II}, Au^I, Ag^I с образованием кавитандов (рис. 13a, 13d, 13e) или разветвленных структур (рис. 13b, 13c).

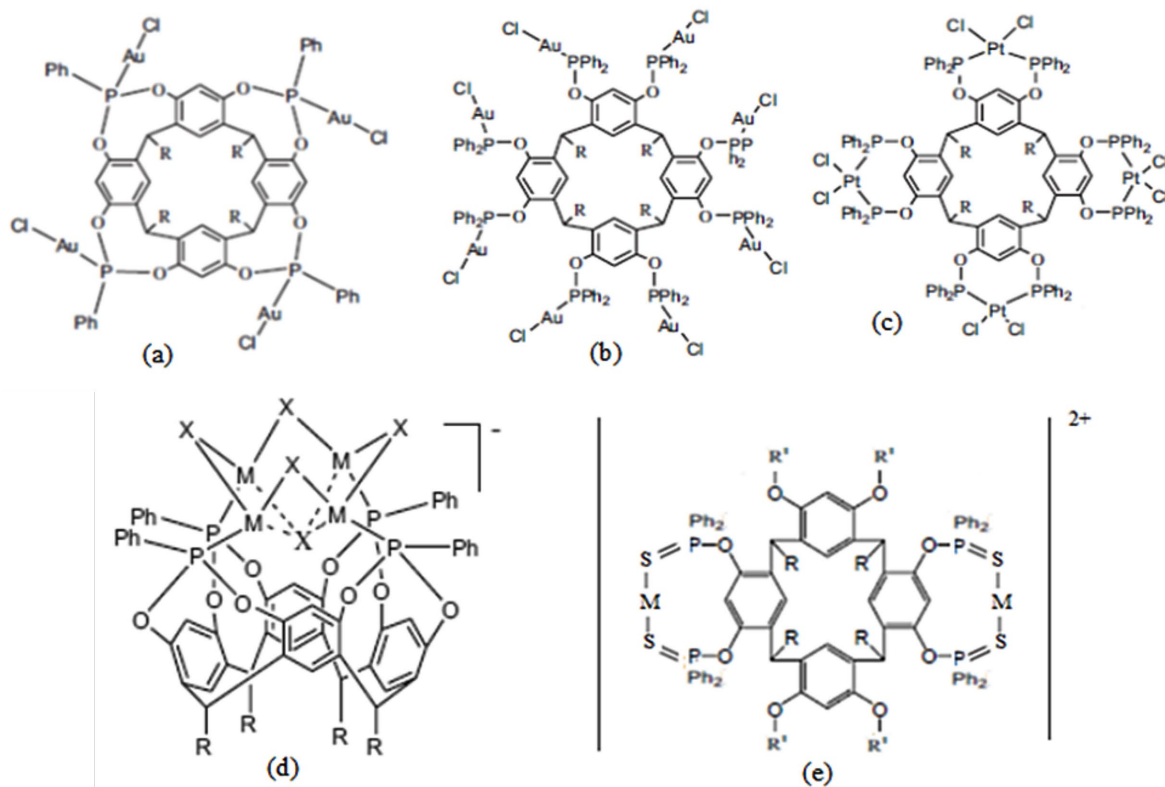


Рис. 13. Структурные формулы комплексов Pt^{II} , Au^I , Ag^I с P^{III} и $P^{III}S$ -функционализированными каликс[4]резорцинами по данным [83–85].

Fig. 13. Structural formulas of Pt^{II} , Au^I , and Ag^I complexes with P^{III} and $P^{III}S$ -functionalized calix[4]resorcins according [83–85].

Близкие или аналогичные продукты получены с Pd^{II} , Ag^I и Rh^I в [87–89]. Очевидно, лиганды, образующие подобные соединения и структуры, могут также при определенных условиях выступать как экстрагенты, сорбенты либо молекулы-лиганды в методах SX, IX и MRT™.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благородные металлы являются критически важными стратегическими ресурсами для функционирования современной экономики, поэтому актуальным является выявление взаимосвязи между прогнозированием добычи, процессом переработки, ценой и сбытом [2]. Анализ литературных данных показывает, что для достижения высокой степени извлечения и разделения благородных металлов используются различные химические соединения и методы. При этом у каждого из используемых методов (осаждение, SX, IX, MRT™) есть свои недостатки и преимущества.

На примере результатов наших исследований по выходам твердых целевых продуктов – соединений родия и платины с O-, N-, P-содержащими краун-эфирами и каликс[4]резорцинами в неводных средах, а также обзора научной литературы по современному состоянию аффинажа БМ, показана возможность эффективного использования макрогетероциклов в процессах выделения, концентрирования и разделения благородных металлов.

Применение краун-эфиров и каликс[4]резорцинов в промышленном аффинаже благородных металлов пока ограничено из-за сложности их синтеза. В обзоре мы подчеркнули преимущества этих сложных соединений. Их использование способствует соблюдению принципов «зеленой химии» и «зеленой инженерии» при выделении, концентрировании и разделении БМ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Cotton S.A. (1997). *Chemistry of Precious Metals*. London : Blackie Academic & Professional.
2. Pianowska K., Kluczka J., Benke Gr., Goc K., Malarz J., Ochmański M., & Leszczyńska-Sejda K. (2023). Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals. *Materials (MDPI)*, 16(13). <https://doi.org/10.3390/ma16134681>.
3. Rzelewska-Piekut M., & Regel-Rosocka M. (2019). Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 212, 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.091>.
4. Nguyen Th. H., Sonu Ch. Ho, & Lee M. S. (2016). Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 164, 71-77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
5. Jha M. K., Gupta D., Lee J., Kumar V., & Jeong J. (2014). Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review. *Hydrometallurgy*, 142, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
6. Бардыш А. В., Высотина А. Е., Калинин Р. Г., Трошкина И. Д. (2024). Сорбция платиновых элементов углеродным композитом из солянокислого раствора аффинажного производства. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 24(4), 520–529. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>.
7. Высотина А. Е., Слепченко Г. Б. (2023). Изучение сорбции ионов платины, палладия и родия на углеродном сорбенте. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 23(5), 848–857. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11719>.
8. Боднарь Н. М., Буслаева Т. М., Эрлих Г. В., Марютина Т. А., Копылова Е. В., Мингалев П. Г. (2021). Сорбция комплексов иридия нанесенными ионными жидкостями. *Журнал неорганической химии*, 66(4), 586–593.
9. Losev V, Elzufev E, Borodina E, Buyko O, Maznyak N, & Trofimchuk A. (2021). Silicas Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups for Separation and Preconcentration of Precious Metals Followed by Spectrometric Determination. *Minerals (MDPI)*, 11(5), 481 <https://doi.org/10.3390/min11050481>.
10. Izatt S. R., Izatt R. M., Bruening R. L., Krakowiak C. E., & Navarro L. (2023). Platinum group metals: highly selective separations by MRT™ (molecular recognition technology™). *IPMI Journal (The International Precious Metals Educational & Scientific Foundation)*. 4, 77–116. <https://www.researchgate.net/deref/mailto%3Aisizatt%2540ibcmrt.com%3Fsubject%3DIPMI%2520Journal%2520Question? tp=eyJjb250ZXh0Ijpb7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxyY2F0aW9uliwicGFnZSI6InB1YmxyY2F0aW9uIn19> (дата обращения 06.07.25).
11. Izatt R. M., Izatt S. R., Izatt N. E., Krakowiak K. E., Bruening R. L., & Navarro L. (2015). Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group

- metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green chemistry*, 17(4), 2236–2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>.
12. Rahman I. M. M., Begum Z. A., & Hasegawa H. (2013). Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review. *Microchemical Journal*, 110, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.006>.
 13. Izatt S. R., Bruening R. L., Izatt N. E. (2012). Metals Separations and Recovery in the Mining Industry. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 64(11), 1279–1284. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>.
 14. Sinisalo P., & Lundström M. (2018). Refining Approaches in the Platinum Group Metal Processing Value Chain – A Review. *Metals (MDPI)*, 8(4), 203–214. <http://dx.doi.org/10.3390/met8040203>.
 15. *Макроэкономический прогноз на 2025–2027 года*. Евразийский банк развития: Декабрь, 2024. <https://eabr.org/analytics/ceg-quarterly-reviews/makroekonomicheskiy-prognoz-2025-2027/> (дата обращения 23.07.2025).
 16. PGM Market Report Johnson Matthey. <https://matthey.com/media/2025/johnson-matthey-publishes-2025-pgm-market-report>. (дата обращения 28.06.2025).
 17. Cowley, A. (2023). PGM Market Report May 2023. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 67 (3), 361–363. <https://doi.org/10.1595/205651323X16856083453770>.
 18. *Обзор рынка МПГ от компании «Норникель» за 2024*. <https://kn51.ru/2024/12/10/nornikel-predstavil-novyj-obzor-rynka-metallov-2/> (дата обращения 20.07.2025).
 19. Platinum 2013. <https://technology.matthey.com/content/journals/10.1595/147106713X668974>. (accessed 22.07.2025).
 20. Xu B., Li Zh., Zha G., Liu D, Yang B., & Jiang W. (2025). Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: Review of conventional techniques and vacuum metallurgy. *Resources, Conservation and Recycling*, 215, 108103. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108103>.
 21. Hosseinzadeh M., & Petersen J. (2024). Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: A review. *Hydrometallurgy*, 228, 106360 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106360>.
 22. Akcil A., Vegliò F., Ferella F., Okudan M. D. & Tuncuk A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, 45, 420–433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>.
 23. Ding Yu., Zhang Sh., Liu B., Zheng H., Chang Chein-chi, & Ekberg. Ch. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>.
 24. Nakhjiri A. T., Sanaeepur H., Amooghin A. E., & Shirazi M. M. A. (2022). Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review. *Desalination*, 527, 115510. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115510>.
 25. Дрогобужская С. В., Широкая А. А., Соловьев С. А. (2019). Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 62(11), 117–125.
 26. Бодуэн А. Я., Петров Г. В., Диаките М. Л. Л., Богинская А. С., Спыну А. Ю. (2013). Концентрирование благородных металлов при переработке шлакопылевых отходов сульфидных руд. *Записки горного института*, 202, 164–166.
 27. Хлуднева А.С., Карпов С.И., Реснер Ф.В, Селменев В.Ф. (2021). Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 669–680. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
 28. Гусева Е. В., Фесик Е. В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия с супрамолекулами. *Химическая безопасность*, 8(1), 52–91. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26004>.

29. Fujii S., & Sakurai K. (2021). Structural analysis of an octameric resorcinarene self-assembly in toluene and its morphological transition by temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(28), 6464–6468. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01978>.
30. Fujii S., Miyake R., de Campo L., Lee J. H., Takahashi R., & Sakurai K. (2020). Structural polymorphism of resorcinarene assemblies. *Langmuir*, 36(22), 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00861>.
31. Lakshmanan V. I., & Vijayan S. A. (2018). Review on Application of Crown Ethers in Separation of Rare Earths and Precious Metals. *Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*. P. 1913-1930. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_159.
32. Волчкова Е. В., Буслаева Т. М., Мищикина Е. А., Громов С. П. (2013). Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. Москва: МИТХТ.
33. Якшин В. В., Вилкова О. М., Тананаев И. Г., Мясоедов Б. Ф. (2010). Селективная экстракция платины, иридия и палладия макроциклическими эндорцепторами из солянокислых растворов. *Российский химический журнал*, LIV(3). 56–60.
34. Буслаева Т. М., Крылова Е. А., Волчкова Е. В., Громов С. П., Дмитриева С. Н. (2009). Экстракция благородных металлов макроциклическими соединениями. *Изв. вузов. Цветная металлургия*, 50(5), 28–36.
35. Паладян В. Э., Буртенко Л. М., Авласович Л. М., Андрианов А. М. (1987). Экстракция ацидокомплексов палладия(II) дибензо-18-краун-6 и его производными. *Журн. неорг. химии*, 32(2), 737–740.
36. Цивадзе А. Ю., Варнек А. А., Хуторский В. Е. (1991). Координационные соединения металлов с краун-лигандами. Москва: Наука.
37. Борбат В. Ф., Шиндлер А. А. (2008). Химия и химическая технология металлов платиновой группы. Омск: Изд-во Омского Гос. Ун-та.
38. Sole K. C., Mooiman M. B., Hardwick E. (2018). Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications. *Sep. Purif. Rev.*, 47(2), 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
39. Nikoloski A. N., Ang K. L., & Li D. (2015). Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy*, 152, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.
40. Won S. W., & Yun Y. S. (2013). Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration. *Chem. Eng. J.*, 218, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.052>.
41. Kononova O., Melnikov A., Borisova T., & Krylov A. (2011). Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 105(3–4), 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.009>.
42. Gaita R., Al-Bazi S. J. (1995). An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. *Talanta*, 42(2), 249–255. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00246-O](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00246-O).
43. Ge T., He J. D., Xu L., Xiong Y. H., Wang L., Zhou X. W., Tian Y. P., & Zhao Z. (2023). Recovery of platinum from spent automotive catalyst based on hydrometallurgy. *Rare Metals*, 42(4), 1118–1137. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02236-2>.
44. Colombo C., Oates C. J., Monhemius A. J., & Plant J.A. (2008). Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.*, 8(1), 91–101 <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>.
45. Bernardis F. L., Grant R. A., & Sherrington D.C. (2005). A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.*, 65(3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
46. Nikoloski A.N., & Ang K. L. (2014). Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 35(6), 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.

47. Le Roux C., & Kriek R. (2019). A detailed spectrophotometric investigation of the stability constants of $[\text{PdCl}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ and $[\text{PdBr}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ ($n=0-4$). *Hydrometallurgy*, 186, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.009>.
48. Hubicki Z., & Wołowicz A. (2009). A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium (II) complexes from acidic chloride media. *J. Hazard. Mater.*, 164(2–3), 1414–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.053>.
49. Melnikov A., Kononova O., Pavlenko N., & Krylov A. (2012). Ion exchange equilibria in simultaneous extraction of platinum (II, IV) and rhodium (III) from hydrochloric solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 86, 1018–1024.
50. Kononova O., Goncharova E., Melnikov A., Kashirin D., Kholmogorov A., & Konontsev S. (2010). Ion exchange recovery of rhodium (III) from chloride solutions by selective anion exchangers. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 28 (3), 388–402. <https://doi.org/10.1080/07366291003684196>.
51. Gokel G. W., Leevy W. M., & Weber M. E. (2004). Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical Reviews*, 104(5), 2723–2750. <https://doi.org/10.1021/cr020080k>.
52. Гусева Е. В., Хасаншин Р. А., Бусыгина Т. Е., Половняк В. К., Яркова Э. Г., Юсупов Р. А. (2004). Взаимодействие PtCl_4 и Na_2PtCl_6 с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в различных растворителях. *Журн. общей химии*, 74(7), 1217–1218.
53. Гусева Е. В., Бусыгина Т. Е., Грачева Л. С., Половняк В. К., Хасаншин Р. А., Яркова Э. Г., Юсупов Р. А. (2001). Исследование комплексообразования гексахлороплатината калия с 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в ацетонитриле. *Журн. общей химии*, 71(2), 217–221.
54. Samagong C. T., & Nonoo T. (2002). Use of dicyclohexано-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry. *Anal Bioanal. Chem.*, 373(8), 856–862. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1375-y>.
55. Al-Shirify A. N., Kadhim K. H., & Al-Kriamy A. A. (2005). Liquid – liquid Extraction of Palladium by Dibenzo-18-Crown-6 from Salt's Media. *Iraqi National Journal of Chemistry*, 20, 521–528.
56. Chenevert R., Chamberland D., Simard M., & Brisse F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: $[\text{18-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{18-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{InCl}_4]^-$, $[\text{18-crown-6}\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Pd}_2\text{Cl}_6]^-$. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36. <http://dx.doi.org/10.1139/v89-006>.
57. Gu Guoband, Cheng Fei, & Zhang Zhenmin (1993). Semi Industrial test on co-extraction separation of Pt and Pd by petroleum sulfoxides. *In: Proc. of ISEC' 93*. London; N.Y.: Els. Appl. Science (pp. 196–201).
58. Steinborn D., Gravenhorst O., Hartung H., & Baumeister U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of $[\text{H}_{13}\text{O}_6]\cdot[\text{PtCl}_5(\text{H}_4\text{O}_2)]\cdot 2(18\text{CR}6)$: a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an $[\text{H}_{13}\text{O}_6]^+$ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.
59. Баранников В. П. Гусейнов С. С., Вьюгин А. И. (2002). Молекулярные комплексы краун-эфиров в кристалле и растворах. *Коорд. химия*, 28(3), 163–172.
60. Buschmann H. J. (1986). The macrocyclic and cryptate effect. Complexation of protons by noncyclic polyethers and crown ethers in acetonitrile. *Inorg. Chim. Acta*, 118(1), 77–80. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86410-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86410-5).
61. Tummler B, Maass G, Weber E, Wehner E, Vögtle F (1977). Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands and their alkali metal ion complexes: Synthesis, complex stability and kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(14), 4683–4690. <https://doi.org/10.1021/ja00456a026>.
62. McDowell W. J. (1988). Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: Where do We Stand? *Separation Science and Technology*, 23(12–13), 1251–1268. <https://doi.org/10.1080/01496398808075628>.

63. Якшин В. В., Вилкова О. М., Плужник-Гладырь С. М., Котляр С. А. (2010). Краун-эфиры в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов. *Макрогетероциклы*, 3(2–3), 114–120. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc2010.2-3.114>.
64. Якшин В. В. (2002). Структурно-химические особенности процессов экстракции краун-эфирами. *Координационная химия*, 28(10), 742–750.
65. Colquhoun, H. M., Lewis, D. F., Stoddart, J. F., & Williams, D. J. (1983). Crown ethers as second-sphere ligands. The interaction of transition-metal amines with 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (4), 607–613. <https://doi.org/10.1039/DT9830000607>.
66. Шульпин, Г. Б. (1988). *Органические реакции, катализируемые комплексами металлов*. Москва: Наука.
67. Ливингстон, С. (1978). *Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины*. Москва: Мир.
68. Гусева, Е. В., Идиятуллова З. З., Давлетшина Л. Ф. (2019). Исследование лигандных свойств краун-эфиров (18-краун-6 и дибензо-18-краун-6) при взаимодействиях с $RhCl_3 \cdot nH_2O$ в апротонных и протонных растворителях. *Тенденции развития науки и образования*, 6(48), 59–62. <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
69. Блюм, И. (1993). Каталитические системы «галогенид металла – четвертичная аммониевая соль» как катализаторы разнообразных органических процессов. От гомогенных ионных пар до капсулированных в стекло катализаторов. *Изв. АН. Сер. хим.*, (10), 1697–1705.
70. Гусева Е. В., Фесик Е. В. (2022). Сравнительная оценка состава продуктов взаимодействия 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с аквагексахлороплатинатом водорода в органических апротонных средах. *Химическая безопасность*, 6(1), 85–105. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21006>.
71. Гусева Е. В., Хасаншин Р. А., Зинкичева Т. Т., Яркова Э. Г., Половняк В. К. (2007). Изучение взаимодействия $PtCl_4$ с 18-краун-6 в апротонных растворителях (нитрометане, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтаноле). *Журн. общей химии*, 77 (11), 1805–1815.
72. Гусева Е. В., Хасаншин Р. А., Бусыгина Т. Е., Антонова Л. В., Егоров Г. В. (2006). Особенности взаимодействия $PtCl_4$ и дибензо-18-краун-6. *Вестник Удмурт. Гос. Университета. Серия «Химия»*, (8), 157–162.
73. Симанова С.А., Бурмистрова Н. М., Афонин М. В. (2006). Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах. *Российский химический журнал*, 1(4), 19–25.
74. Dhakal R. P., Oshima T., & Baba Y. (2009). Synthesis of unconventional materials using chitosan and crown ether for selective removal of precious metal ions. *World. Acad. Sci. Eng. Tech.*, 56, 204–208.
75. Jyothi R., & Lee J. Y. (2016). The role of macrocyclic compounds in the extraction and possible separation of platinum and rhodium from chloride solutions. *Scientific Reports*, 6, 27668. <https://doi.org/10.1038/srep27668>.
76. Rudkevich D.M. (2002). Nanoscale Molecular Containers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75(3), 393–413. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.393>.
77. Гусева Е.В., Морозов В.И., Зинкичева Т.Т., Волошина А.Д., Гришин Е.И. (2012). Комплексы родия(III) с N-функционализированным каликс[4]резорцином. *Журн. общей химии*, 82(8), 1233–1243.
78. Гусева Е. В., Буслаева Т. М., Гришин Е. И., Зинкичева Т. Т. Влияние растворителей на протолитические и агрегационные свойства аминометилированного каликс[4]резорцина. *Макрогетероциклы*, 8(4), 415–423. <http://dx.doi.org/10.6060/mhc151081g>.
79. Коновалов А. И., Антипин И. С., Мустафина А. Р., Соловьева С. Е., Подъячев С. Н. (2004). Дизайн и ионофорные свойства ряда макроциклических лигандов на основе каликсаренов. *Коорд. химия*, 30(4), 243–262.

80. Morisali Y., Imoto H., Tsurui K., & Chujo Y. (2009). Practical synthesis of P-stereogenic diphosphacrowns. *Org. Lett.*, 11(11), 2241–2244. <https://doi.org/10.1021/o1900504e>.
81. Fresneda J. de Jesús E., Gómez-Sal P., & López Mardomingo C. (2005). Synthesis of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Crown Ether Phosphane Ligands: Stille Coupling of Aryl Iodides in Water. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (8), 1468–1476. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400906>.
82. Гусева Е. В., Фесик Е. В. (2024). Сравнительная оценка состава и свойств соединений родия и платины с Р(III)-производными каликс[4]резорцинов. *Химическая безопасность*, 8(2), 78–110. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>.
83. Гусева Е. В., Буслаева Т. М., Половняк В. К. (2016). Комплексообразование родия с фосфорилсодержащим каликс[4]резорцином. *Журн. неорг. химии*, 61 (11), 1490–1499.
84. Puddephatt, R. J. (2011). Montreal Medal Award Lecture – Coordination Chemistry of Molecular Bowls: Ligands and Their Complexes Derived from Resorcinarenes. *Canad. J. Chem.*, 84, 1505–1514. <http://dx.doi.org/10.1139/v06-155>.
85. Sliwa W., & Deska M. (2008). Calixarene complexes with metal ions. *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 60 (1), 87–127. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.104>.
86. Eisler D. J., Puddephatt R. J. (2006). Structure and dynamics of tetrakis(thiophosphinato)resorcinarene complexes of silver(I), gold(I), and palladium(II). *Inorg. Chem.*, 4, 45(18), 7295–7305. <https://doi.org/10.1021/ic060865z>.
87. Eisler D. J., & Puddephatt R. J. (2005). Tetraphosphinite resorcinarene complexes: silver(I) capsule complexes. *Inorg. Chem.*, 44(13), 4666–4678. <https://doi.org/10.1021/ic050095b>.
88. Нифантьев Э. Е., Масленникова В. И., Горюхина С. Е., Васянина Л. К., Лысенко К. А., Антипин М. Ю. (1998). Синтез и структурные особенности тетраядерных родиевых комплексов амидофосфито- и фосфитокавитандов. *Изв. АН, сер. хим.*, (10), 1852–1858.
89. Буслаева Т. М., Громов С. П., Сидоренко Н. И. (2006). Комплексообразование палладия (II) с макрогетероциклическими лигандами. *Российский химический журнал*, L(4), 26–35.

References:

1. Cotton, S.A. (1997). *Chemistry of Precious Metals*. London : Blackie Academic & Professional.
2. Pianowska, K., Kluczka, J., Benke, Gr., Goc, K., Malarz, J., Ochmański, M., & Leszczyńska-Sejda, K. (2023). Solvent Extraction as a Method of Recovery and Separation of Platinum Group Metals. *Materials (MDPI)*, 16(13). <https://doi.org/10.3390/ma16134681>.
3. Rzelewska-Piekut, M., & Regel-Rosocka, M. (2019). Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 212, 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.091>.
4. Nguyen, Th. H., Sonu, Ch. Ho, & Lee, M. S. (2016). Separation of Pt(IV), Pd(II), Rh(III) and Ir(IV) from concentrated hydrochloric acid solutions by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 164, 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
5. Jha, M. K., Gupta, D., Lee, J., Kumar, V., & Jeong J. (2014). Solvent extraction of platinum using amine based extractants in different solutions: A review. *Hydrometallurgy*, 142, 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.05.014>.
6. Berdysh, A.V., Vysotina, A. E., Kalinin, R. G., & Troshkina, I. D. (2024). Sorption of platinum elements to carbon composites from a hydrochloric acid solution of refining production. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 24(4), 520–529 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12408>.
7. Vysotina, A. E., & Slepchenko, G. B. (2023). Study of sorption of platinum, palladium and rhodium ions on a carbon sorbent. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 23(5), 848–857 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11719>.

8. Bodnar, N. M., Buslaeva, T. M., Erlikh, G. V., Maryutina, T. A., Kopylova E. V. & Mingalev, P. G. (2021). Sorption of Iridium Complexes with Supported Ionic Liquids. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 66(4), 586–593. <https://doi.org/10.1134/S0036023621040045>.
9. Losev, V., Elsufov, E., Borodina, E., Buyko, O., Maznyak, N., & Trofimchuk, A. (2021). Silicas Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups for Separation and Preconcentration of Precious Metals Followed by Spectrometric Determination. *Minerals (MDPI)*, 11(5), 481 <https://doi.org/10.3390/min11050481>.
10. Izatt, S. R., Izatt, R. M., Bruening, R. L., Krakowiak, C. E., & Navarro, L. (2023). Platinum group metals: highly selective separations by MRT™ (molecular recognition technology™). *IPMI Journal (The International Precious Metals Educational & Scientific Foundation)*, 4, 77–116. https://www.researchgate.net/deref/mailto%3Aizatt%2540ibcmrt.com%3Fsubject%3DIPMI%2520Journal%2520Question?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uliwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19 (accessed 06.07.25).
11. Izatt, R. M., Izatt, S. R., Izatt, N. E., Krakowiak, K. E., Bruening, R. L., & Navarro, L. (2015). Industrial applications of molecular recognition technology to separations of platinum group metals and selective removal of metal impurities from process streams. *Green chemistry*, 17(4), 2236–2245. <https://doi.org/10.1039/C4GC02188F>.
12. Rahman, I. M. M., Begum, Z. A., & Hasegawa, H. (2013). Selective separation of elements from complex solution matrix with molecular recognition plus macrocycles attached to a solid-phase: A review. *Microchemical Journal*, 110, 485–493. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.06.006>.
13. Izatt, S. R., Bruening, R. L., & Izatt, N. E. (2012). Metals Separations and Recovery in the Mining Industry. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 64(11), 1279–1284. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0452-8>.
14. Sinisalo, P., & Lundström, M. (2018). Refining Approaches in the Platinum Group Metal Processing Value Chain – A Review. *Metals*, 8(4), 203–214. <http://dx.doi.org/10.3390/met8040203>.
15. *Macroeconomic forecast for 2025–2027*. Eurasian Development Bank: December, 2024 (in Russ.). <https://eabr.org/analytics/ceg-quarterly-reviews/makroekonomicheskiiy-prognoz-2025-2027/> (accessed 23.07.2025).
16. PGM Market Report Johnson Matthey. <https://matthey.com/media/2025/johnson-matthey-publishes-2025-pgm-market-report>. (accessed 28.06.2025).
17. Cowley, A. (2023). PGM Market Report May 2023. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 67(3), 361–363. <https://doi.org/10.1595/205651323X16856083453770>.
18. An overview of the MPG market from Norilsk Nickel in 2024 (in Russ.). <https://kn51.ru/2024/12/10/nornikel-predstavil-novyj-obzor-rynka-metallov-2/> (accessed 20.07.2025).
19. Platinum 2013. <https://technology.matthey.com/content/journals/10.1595/147106713X668974>. (accessed 22.07.2025).
20. Xu, B., Li, Zh., Zha, G., Liu, D., Yang, B., & Jiang, W. (2025). Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: Review of conventional techniques and vacuum metallurgy. *Resources, Conservation and Recycling*, 215, 108103. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108103>.
21. Hosseinzadeh, M., & Petersen, J. (2024). Recovery of Pt, Pd, and Rh from spent automotive catalysts through combined chloride leaching and ion exchange: A review. *Hydrometallurgy*, 228, 106360 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2024.106360>.
22. Akcil, A., Vegliò, F., Ferella, F., Okudan, M. D., & Tuncuk, A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, 45, 420–433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>.

23. Ding, Yu., Zhang, Sh., Liu, B., Zheng, H., Chang, Chein-chi, & Ekberg., Ch. (2019). Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 141, 284–298. <https://doi.org/10.1016/j.rescomrec.2018.10.041>.
24. Nakhjiri, A. T., Sanaeepur, H., Amooghin, A. E., & Shirazi, M. M. A. (2022). Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review. *Desalination*, 527, 115510. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115510>.
25. Drohobuzhskaya, S. V., Shirokaya, A. A., & Solov'ev, S.A. (2019). Sorption extraction of platinum metals from acidic chloride-sulfate and sulfate solutions using FIBANE fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 62(11), 117–125 (in Russ.).
26. Boduen, A. Ya., Petrov, G. V., Diakite, M. L., Boginskaya, A. S., & Spynu, A. Yu. (2013) Concentration precious metals in processing slagwastes of sulfide ores. *Zapiski Gorn. In-ta (Journal of Mining Institute)*, 202, 164–167 (in Russ.).
27. Khludneva, A. S., Karpov, S. I., Ressler, F., & Selmenev, V. F. (2021). Structure and sorption properties of mesoporous silicas synthesized by varying the temperature and silicon base. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 21(5), 669–680 (in Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3773>.
28. Guseva, E. V., & Fesik, E. V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium compounds with supramolecules. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(1), 52–91 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26004>.
29. Fujii, S., & Sakurai, K. (2021). Structural analysis of an octameric resorcinarene self-assembly in toluene and its morphological transition by temperature. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(28), 6464–6468. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01978>.
30. Fujii, S., Miyake, R., de Campo, L., Lee, J. H., Takahashi, R., Sakurai, K. (2020). Structural polymorphism of resorcinarene assemblies. *Langmuir*, 36(22), 6222–6227. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00861>.
31. Lakshmanan, V. I., & Vijayan, S. A. (2018). Review on Application of Crown Ethers in Separation of Rare Earths and Precious Metals. *Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*. P. 1913–1930. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_159.
32. Volchkova, E. V., Buslaeva, T. M., Mishchikhina, E. A., & Gromov, S. P. (2013). *Extraction of precious metals by macrocyclic compounds*. Moscow: MITHT (in Russ.).
33. Yakshin, V. V., Vilkova, O. M., Tananaev, I. G., & Myasoedov, B. F. (2010). Selective extraction of platinum, iridium and palladium by macrocyclic receptors from hydrochloric acid solutions. *Russian Chemical Journal*, LIV(3). 56–60 (in Russ.).
34. Buslaeva, T. M., Krylova, E. A., Volchkova, E. V., Gromov, S. P., & Dmitrieva, S. N. (2009). Extraction of precious metals by macrocyclic compounds. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*, 50(5), 28–36 (in Russ.).
35. Paladian, V. E., Butenko, L. M., Avlasovich, L. M., & Andrianov, A. M. (1987). Extraction of acid complexes of palladium(II) dibenzo-18-crown-6 and its derivatives. *J. Neorg. Chem.*, 32(2), 737–740 (in Russ.).
36. Tsivadze, A. Yu., Varnek, A. A., & Khutorsky, V. E. (1991). *Coordination compounds of metals with crown ligands*. Moscow: Science (in Russ.).
37. Borbat, V. F., & Shindler, A. A. (2008). *Chemistry and chemical technology of platinum group metals*. Omsk: Omsk Publishing House The State Un-ta (in Russ.).
38. Sole, K. C., Mooiman, M. B., & Hardwick, E. (2018). Ion exchange in hydrometallurgical processing: an overview and selected applications. *Sep. Purif. Rev.*, 47(2), 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>.
39. Nikoloski, A. N., Ang, K. L., & Li, D. (2015). Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy*, 152, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>.

40. Won, S. W., & Yun, Y. S. (2013). Recovery of metallic palladium from hydrochloric acid solutions by a combined method of adsorption and incineration. *Chem. Eng. J.*, *218*, 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.052>.
41. Kononova, O., Melnikov, A., Borisova, T., & Krylov, A. (2011). Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions. *Hydrometallurgy*, *105* (3–4), 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.11.009>.
42. Gaita, R., & Al-Bazi, S. J. (1995). An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters. *Talanta*, *42* (2), 249–255. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)00246-O](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)00246-O).
43. Ge, T., He, J. D., Xu, L., Xiong, Y. H., Wang, L., Zhou, X. W., Tian, Y. P., & Zhao, Z. (2023). Recovery of platinum from spent automotive catalyst based on hydrometallurgy. *Rare Metals*, *42*(4), 1118–1137. <https://doi.org/10.1007/s12598-022-02236-2>.
44. Colombo, C., Oates, C. J., Monhemius, A. J., & Plant, J.A. (2008). Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.*, *8*(1), 91–101 <https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-151>
45. Bernardis, F. L., Grant, R. A., & Sherrington, D.C. (2005). A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.*, *65*(3), 205–217. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011>.
46. Nikoloski, A.N., & Ang, K. L. (2014). Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, *35*(6), 369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>.
47. Le Roux, C., & Kriek, R. (2019). A detailed spectrophotometric investigation of the stability constants of $[\text{PdCl}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ and $[\text{PdBr}_n(\text{OH})_{4-n}]^{2-}$ ($n=0-4$). *Hydrometallurgy*, *186*, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.009>.
48. Hubicki, Z., & Wołowicz, A. (2009). A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium (II) complexes from acidic chloride media. *J. Hazard. Mater.*, *164*(2–3), 1414–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.053>.
49. Melnikov, A., Kononova, O., Pavlenko, N., & Krylov, A. (2012). Ion exchange equilibria in simultaneous extraction of platinum (II, IV) and rhodium (III) from hydrochloric solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A*, *86*, 1018–1024.
50. Kononova, O., Goncharova, E., Melnikov, A., Kashirin, D., Kholmogorov, A., & Konontsev, S. (2010). Ion exchange recovery of rhodium (III) from chloride solutions by selective anion exchangers. *Solvent Extr. Ion Exch.*, *28* (3), 388–402. <https://doi.org/10.1080/07366291003684196>.
51. Gokel, G. W., Leevy, W. M., & Weber, M. E. (2004). Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical Reviews*, *104*(5), 2723–2750. <https://doi.org/10.1021/cr020080k>.
52. Guseva, E. V., Khasanshin, R. A., Busygina, T. E., Polovnyak, V. K., Yarkova, E. G., & Yusupov, R. A. (2004). Reactions of PtCl_4 and Na_2PtCl_6 with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 in Various Solvents. *Russian J. Gen. Chem.*, *74*(7), 1126–1127.
53. Guseva, E. V., Busygina, T. E., Gracheva, L. S., Polovnyak, V. K., Khasanshin, R. A., Yarkova, E. G., & Yusupov, R. A. (2001). Complex Formation of Potassium Hexachloroplatinate with 18-Crown-6 and Dibenzo-18-Crown-6 in Acetonitrile. *Russian J. Gen. Chem.*, *71*(2), 217–221.
54. Camagong, C. T., & Honqo, T. (2002). Use of dicyclohexano-18-crown-6 to separate traces of silver(I) from potassium thiocyanate in hydrochloric acid media, and determination of the silver by atomic absorption spectrometry. *Anal Bioanal. Chem.*, *373*(8), 856–862. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1375-y>.
55. Al-Shirify, A. N., Kadhim, K. H., & Al-Kriamy, A. A. (2005). Liquid – liquid Extraction of Palladium by Dibenzo-18-Crown-6 from Salt’s Media. *Iraqi National Journal of Chemistry*, *20*, 521–528.
56. Chenevert, R., Chamberland, D., Simard, M., & Brisse, F. (1989). Complexes of 18-crown-6 with oxonium ions derived from transition metal chlorides and hydrochloric acid: [18-crown-

- 6·H₃O]⁺[FeCl₄]⁻, [18-crown-6·H₃O]⁺[InCl₄]⁻, [18-crown-6·H₃O]⁺[Pd₂Cl₆]⁻. *Canad. J. Chem.*, 67, 32–36. <http://dx.doi.org/10.1139/v89-006>.
57. Gu Guoband, Cheng Fei, & Zhang Zhenmin (1993). Semi Industrial test on co-extraction separation of Pt and Pd by petroleum sulfoxides. *In: Proc. of ISEC' 93*. London; N.Y.: Els. Appl. Science (pp. 196–201).
58. Steinborn, D. Gravenhorst, O., Hartung, H., & Baumeister, U. (1997). Synthesis, Reactivity, and Structure of [H₁₃O₆][PtCl₅(H₄O₂)]·2(18CR6): a crown ether complex of pentachloroaquaplatinic acid with an [H₁₃O₆]⁺ cation in cage of three crown ether molecules. *Inorg. Chem.*, 36(10), 2195–2199. <https://doi.org/10.1021/ic9614780>.
59. Barannikov, V. P., Guseinov, S. S., & V'ugin, A. I. (2002). Molecular Complexes of Crown Ethers in Crystals and Solutions. *Russian J. Coord. Chem.*, 28(3), 153–162. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1014729400394>.
60. Buschmann, H. J. (1986). The macrocyclic and cryptate effect. Complexation of protons by noncyclic polyethers and crown ethers in acetonitrile. *Inorg. Chim. Acta*, 118(1), 77–80. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)86410-5](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)86410-5).
61. Tummler, B, Maass, G, Weber, E, Wehner, E, & Vögtle, F (1977). Noncyclic crown-type polyethers, pyridinophane cryptands and their alkali metal ion complexes: Synthesis, complex stability and kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(14), 4683–4690. <https://doi.org/10.1021/ja00456a026>.
62. McDowell, W. J. (1988). Crown Ethers as Solvent Extraction Reagents: Where do We Stand? *Separation Science and Technology*, 23(12-13), 1251–1268. <https://doi.org/10.1080/01496398808075628>.
63. Yakshin, V. V., Vilkova, O. M., Pluzhnik-Gladyr, S. M., & Kotlyar, S. A. (2010). Crown Ethers in Extraction and Sorption. I. Bromoderivatives of Benzo- and Dibenzo-crown Ethers in the Sorption Processes of Elements from Acidic Water Solutions. *Macroheterocycles*, 3(2-3), 114–120 ((in Russ.)) <http://dx.doi.org/10.6060/mhc2010.2-3.114>.
64. Yakshin, V.V. (2002). Structural and Chemical Features of Extraction with Crown Ethers. *Russian J. Coord. Chem.*, 28(10), 697–706.
65. Colquhoun, H. M., Lewis, D. F., Stoddart, J. F., & Williams, D. J. (1983). Crown ethers as second-sphere ligands. The interaction of transition-metal amines with 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4, 607–613. <https://doi.org/10.1039/DT9830000607>.
66. Shulpin, G. B. (1988). *Organic reactions catalyzed by metal complexes*. Moscow: Nauka Publ. (in Russ.)
67. Livingstone, S. (1973). *Chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum*. Oxford: Pergamon Press.
68. Guseva, E. V., Idiyatullova, Z.Z., & Davletshina, L.F. (2019). Investigation of ligand properties of crown esters (18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6) in interactions with RhCl₃·nH₂O in aprotic and protonic solvents. *Trends in the development of science and education*, 6(48), 59–62 (in Russ.). <https://doi.org/10.18411/lj-03-2019-130>.
69. Blum, I. (1993). The versatility of metal halide – quaternary ammonium salt catalysts for organic processes. From homogeneous to glass-encapsulated ion pairs. *Russian Chemical Bulletin*, 10, 1697–1705 (in Russ.).
70. Guseva, E. V., & Fesik, E. V. (2022). Comparative evaluation of the composition of the products of the interaction of 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 with hydrogen aquahexachloroplatinate in organic aprotic media. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 6(1), 85–105 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21006>.
71. Guseva, E.V., Khasanshin, R. A., Zinkicheva, T. T., Yarkova, E. G., & Polovnyak, V. K. (2007). Reaction of PtCl₄ with 18-Crown-6 in Aprotic Solvents (Nitromethane, Acetonitrile, and 1, 2-Dichloroethane). *Rus. J. General Chem.*, 77(11), 1864–1873. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363207110047>.

72. Guseva, E. V., Khasanshin, R. A., Busygina, T. E., Antonova, L. V., Egorov, G. V. (2006). Features of the interaction of PtCl₄ and dibenzo-18-crown-6. *Bulletin of the Udmurt. State University. Chemistry Series*, 8, 157–162 (in Russ).
73. Simanova, S. A., Burmistrova, N. M., & Afonin, M. V. (2006). Chemical transformations of palladium compounds in sorption processes. *Russian Chemical Journal*, 1 (4), 19–25 (in Russ.).
74. Dhakal, R. P., Oshima, & T. Baba, Y. (2009). Synthesis of unconventional materials using chitosan and crown ether for selective removal of precious metal ions. *World. Acad. Sci. Eng. Tech.*, 56, 204–208.
75. Jyothi, R., & Lee, J. Y. (2016). The role of macrocyclic compounds in the extraction and possible separation of platinum and rhodium from chloride solutions. *Scientific Reports*, 6, 27668. <https://doi.org/10.1038/srep27668>.
76. Rudkevich, D.M. (2002). Nanoscale Molecular Containers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75(3), 393–413. <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.393>.
77. Guseva, E.V., Morozov, V.I., Zinkicheva, T.T., Voloshina, A.D., & Grishin, E. I. (2012). Complexes of Rhodium(III) with N-Functionalized Calix[4]Resorcinolol. *Rus. J. Gen. Chem.* 82(8), 1233–1243. <https://doi.org/10.1134/S1070363212080014>.
78. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., Grishin, E.I., & Zinkicheva, T.T. (2015). Influence of Solvents on Protolytic and Aggregation Properties of Aminomethylated Calix[4]resorcine. *Macroheterocycles*, 8(4), 415–423 (in Russ). <http://dx.doi.org/10.6060/mhc151081g>.
79. Konovalov, A. I., Antipin, I. S., Mustafina, A. R., Solovyova, S.E., & Podyachev, S. N. (2004). Design and Ionophore Properties of Some Macrocyclic Calixarene-Based Ligands. *Rus. J. Coord. Chem.*, 30(4), 227–244. <http://dx.doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022798.77325.c3>.
80. Morisali Y., Imoto H., Tsurui K., & Chujo Y. (2009). Practical synthesis of P-stereogenic diphosphacrowns. *Org. Lett.*, 11(11), 2241–2244. <https://doi.org/10.1021/ol900504e>.
81. Fresneda, J. de Jesús, E., Gómez-Sal, P., & López Mardomingo, C. (2005). Synthesis of Palladium(II) and Platinum(II) Complexes with Crown Ether Phosphane Ligands: Stille Coupling of Aryl Iodides in Water. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005 (8), 1468–1476. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400906>.
82. Guseva, E. V., & Fesik, E. V. (2024). Comparative assessment of the composition and properties of rhodium and platinum compounds with P(III)-derivatives of calix[4]resorcins. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 8(2), 78–110 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.2.27006>.
83. Guseva, E.V., Buslaeva, T.M., & Polovnyak, V. K. (2016). Rhodium Complexation with Phosphoryl-Containing Calix[4]resorcine. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 61(11), 1436–1444. <https://doi.org/10.1134/S0036023616110085>.
84. Puddephatt, R. J. (2011). Montreal Medal Award Lecture – Coordination Chemistry of Molecular Bowls: Ligands and Their Complexes Derived from Resorcinarenes. *Canad. J. Chem.*, 84, 1505–1514. <http://dx.doi.org/10.1139/v06-155>.
85. Sliwa, W., & Deska, M. (2008). Calixarene complexes with metal ions. *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 60(1), 87–127. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.0009.104>.
86. Eisler, D. J., & Puddephatt, R. J. (2006). Structure and dynamics of tetrakis(thiophosphinato)resorcinarene complexes of silver(I), gold(I), and palladium(II). *Inorg. Chem.*, 45(18), 7295–7305. <https://doi.org/10.1021/ic060865z>.
87. Eisler, D. J., & Puddephatt, R. J. (2005). Tetraphosphinite resorcinarene complexes: silver(I) capsule complexes. *Inorg. Chem.*, 44(13), 4666–4678. <https://doi.org/10.1021/ic050095b>.
88. Nifantiev, E. E., Maslennikova, V. I., Goryukhina, S.E., Vasyanina, L. K., & Lysenko, K. A., Antipin, M. Yu. (1998). Synthesis and structural features of tetra-nuclear rhodium complexes of amidophosphite- and phosphitocavitands. *Izv. AN, ser. chem.*, 10, 1852–1858 (in Russ).
89. Buslaeva, T. M., Gromov, S. P., & Sidorenko, N. I. (2006). Complexation of palladium (II) with macroheterocyclic ligands. *Russian Chemical Journal*, 1(4), 26–35 (in Russ).



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 51-7:502.52

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29002

Так ли жестки “жесткие системы” дифференциальных уравнений?

С. О. Травин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: travinso@yandex.ru

Поступила в редакцию: 13.10.2025 г.; после доработки: 28.10.2025 г.; принята в печать: 17.11.2025 г.

Аннотация – На примере известной жесткой схемы реакций Робертсона показано практическое применение различных методов интегрирования прямой задачи химической кинетики. Проведено сравнение одношаговых и многошаговых методов, явных и неявных схем решения и разработан оригинальный подход, сочетающий применение метода Адамса на начальной стадии развития реакции с переходом к системе дифференциально-алгебраических уравнений, решаемых методом Эйлера после достижения стационарного режима. Достигнуто рекордно короткое общее время численного решения задачи на интервале времен свыше 20 порядков. Предложенный метод превосходит традиционные алгоритмы по быстродействию не менее, чем в сто раз.

Ключевые слова: разностные схемы, метод Эйлера, метод Адамса, метод Розенброка

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 51-7:502.52

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29002

Are the “stiff systems” of differential equations so stiff?

Sergey O. Travin

N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Москва, Россия, e-mail: travinso@yandex.ru

Received: October 13, 2025; Revised: October 28, 2025; Accepted: November 17, 2025

Abstract – Using the example of a well-known stiff Robertson reaction scheme, the practical application of various methods for integrating the direct problem of chemical kinetics is shown. A comparison of one-step and multi-step methods, explicit and implicit solution schemes was made and an original approach was developed that combines the application of the Adams method at the initial stage of reaction development with the transition to a system of differential-algebraic equations solved by the Euler method after achieving a stationary mode. A record short total computer time has been reached for the numerical solution of the problem over a time interval of more than 20 orders of magnitude. The proposed method is at least one hundred times faster than traditional algorithms.

Keywords: difference schemes, Euler method, Adams method, Rosenbrock method

ВВЕДЕНИЕ

Закономерности химической кинетики имеют первостепенное значение при решении задач экологической химии, фармакокинетики, токсико-кинетики и ряда других важнейших направлений, связанных с поведением и/или распространением опасных веществ в окружающей среде и организме людей и животных. Причем в большинстве случаев процессы накопления веществ, претерпевающих биотрансформации, развиваются во времени по законам, существенно более сложным, чем реакции первого порядка. Но экспериментальная проверка полученных уравнений довольно сложна, поэтому использование кинетического метода анализа кривых зависимости концентрация (доза) – время, которая позволяет определять и прогнозировать основные параметры токсичности и опасности химических соединений становятся приоритетными.

Решение кинетических задач в химико-экологическом моделировании – это процесс построения математических моделей, которые описывают динамику процессов в сложных химико-экологических системах. Такие задачи могут быть связаны с изучением изменений во времени концентраций компонентов системы, пространственного перераспределения компонентов или других явлений.

В математическую модель закладываются, в том числе, биологические представления и гипотезы о кинетических свойствах процессов (скоростях роста, размножения, гибели, интенсивностях взаимодействия).

Детерминированное моделирование чаще всего основывается на системе дифференциальных уравнений с заданными начальными условиями, что известно как задача Коши. Например, система уравнений Лотки-Вольтерры используется для моделирования колебательных процессов в сообществах типа «хищник–жертва» с наличием саморазвивающихся (автокаталитических) стадий.

По-видимому, основной сложностью кинетического моделирования, как выяснилось в ходе исторического развития этого направления, стала работа с так называемыми жесткими системами (строгое определение этого названия поныне не существует, но необходимые пояснения будут даны в тексте этой публикации).

В химической кинетике центральной математической проблемой является решение так называемой прямой задачи, т.е. интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений с заданными начальными условиями (задача Коши).

$$\dot{y} \equiv \frac{dy}{dt} = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0, \quad t_0 \leq t \leq t_k \quad (1)$$

Отметим, что (1) представляет собой не единичное уравнение, а систему уравнений, в которой y представляет собой вектор концентраций, размерности,

соответствующей количеству рассматриваемых компонентов химической системы. Исторически первым численным методом интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений, несомненно, является разностная схема:

$$y_{n+1} = y_n + (t_{n+1} - t_n) \cdot f(t_n, y_n), \quad f(t, y) = \frac{dy}{dx}, \quad y|_{t=t_0} = y_0 \quad (2)$$

Предложенная Эйлером в 1768 году в работе «Интегральное исчисление» схема является одношаговым методом первого порядка точности. Он основан на аппроксимации интегральной кривой кусочно-линейной функцией, т.е. теоретически простейшим способом нахождения численного решения. Формула (2) представляет собой так называемую явную схему Эйлера, в которой для вычисления значения функции y_{n+1} на правом конце отрезка (принято, что время течет по оси абсцисс слева направо) используется значение скорости $f(t_n, y_n)$ для уже известного вектора y_n , посчитанного на предыдущем шаге.

Схема Эйлера и по сей день остается актуальной и востребованной, за время ее существования появились сотни усовершенствований, включая многошаговые методы (до 5 шагов) и методы более высокого порядка точности. Так, например, алгоритм и программа численного интегрирования методом Эверхарта были разработаны до 27 порядка, однако использование этих алгоритмов свыше 19-го порядка не приводило к повышению точности вычислений. В монографии [2] рассмотрены модифицированные алгоритмы Эверхарта до 31 порядка включительно, повышающие эффективность при увеличении порядка метода.

Однако использование алгоритмов, эксплуатирующих всё возрастающую вычислительную мощность современных компьютеров, представляется тупиковым направлением развития. Более перспективным, по-видимому, является подход, основанный на применении нейронных сетей и искусственного интеллекта [3].

Проводя ретроспективный анализ развития численных методов, можно выделить несколько знаковых событий [4, 5]. Серьезное усовершенствование схемы Эйлера, породившее целое семейства многошаговых методов, было сделано Адамсом в 1855 г. Идея Адамса состояла в том, чтобы для вычисления очередного значения искомого решения использовать не одно, а несколько значений, уже вычисленных в предыдущих точках. К достоинствам этих методов следует отнести то, что в них можно изменять и шаг интегрирования и порядок метода. Доказано, что для многошаговых численных методов Адамса при решении задачи Коши до 12 порядка область устойчивости уменьшается. Наибольшее распространение получили методы Адамса пятого порядка точности, использующие вычисление функции и ее производной в пяти точках. На практике широко используются как явные, так и неявные варианты методов Адамса: первые известны как методы Адамса-Бэшфорта, а вторые – как методы Адамса-Мултона.

Еще через полвека похожие идеи получили дальнейшее развитие в работах немецких математиков К. Рунге и М. В. Кутты. Для улучшения точности разностной схемы они воспользовались разложением вычисляемой функции в ряд Тейлора в окрестности точки, от которой делается очередной шаг. На первый взгляд, производные любого порядка можно непосредственно вычислить по формулам последовательного дифференцирования уравнения (1). Однако получаемые при этом формулы даже в операторной форме оказываются чрезмерно громоздкими, что снижает их практическую ценность. В связи с этим К. Рунге предложил, а В. Кутта развил идею метода вычисления высших производных в виде линейных комбинаций первых производных, вычисленных в промежуточных точках шага. Наиболее часто используется (и реализован в таких математических пакетах, как MathCAD, Maxima) классический метод Рунге - Кутты, имеющий четвертый порядок точности.

При одинаковой точности для многошаговых методов Адамса на одном шаге интегрирования требуется меньше вычислений правых частей дифференциальных уравнений, чем в методах Рунге-Кутты. Практика также показала хроническую слабость методов Рунге-Кутты применительно к т.н. жестким системам ОДУ. Жесткой системой обыкновенных дифференциальных уравнений принято называть (нестрого) такие системы, численное решение которых может оказаться неудовлетворительным из-за резкого увеличения числа вычислений (при малом шаге интегрирования) или из-за резкого возрастания погрешности (так называемого, взрыва погрешности). Обычно это происходит, если различные компоненты системы имеют резко отличающиеся (на много порядков) характеристические времена релаксации (конфликт быстрой и медленной подсистем).

При анализе разностных схем для решения жестких задач, весьма частым предложением для анализа возможностей метода является установление собственных значений якобиана СОДУ. С точки зрения формальной математики такие рекомендации являются безусловно верными. При этом молчаливо предполагается, что для типового пользователя математических пакетов, применяемых в химической кинетике, процедура вычисления собственных значений является хорошо знакомой, что далеко не так. Еще менее понятно, как поступать, если вдруг окажется, что у собственных значений имеется мнимая часть.

Тем не менее ежегодно публикуются даже не десятки, а сотни работ, посвященных улучшению эффективности и устойчивости разностных схем, с помощью процедур анализа якобиана, оставляя при этом пользователей ЭВМ, решающих задачи, возникающие из инженерной практики, практически «безоружными».

В настоящей работе мы предлагаем весьма простые рецепты выбора вычислительных процедур, и приводим способы сравнения их эффективности.

Чем сложны «жесткие» системы?

Жесткие системы уравнений уже не первый десяток лет вызывают особый интерес, т.к. в химической кинетике очень часто встречаются

механизмы, в которых реакционная способность различных компонентов, а значит и их квазистационарная или квазиравновесная концентрация могут отличаться на несколько порядков – до десяти и более.

Существует множество определений жесткости системы, нам удобной представляется следующая. Прежде всего, надо отметить, что сами по себе те или иные уравнения не являются жесткими, жесткой может быть конкретная задача Коши, причем в определенных областях, размеры которых зависят от начальных значений и допустимой погрешности» [5]. И в этом смысле все сложности построения алгоритмов интегрирования таких систем сводятся не столько к выбору расчетной схемы, сколько к выбору оптимального шага разностной схемы, достаточно малого, чтобы обеспечить устойчивость и необходимую точность решения задачи, но при этом не превращающего вычислительную процедуру в томительное ожидание выполнений миллиардов внутренних циклов.

В монографии [6] отмечено, что при построении численных методов интегрирования жестких систем ОДУ основные тенденции связаны с расширением возможностей для решения систем все более высокой размерности. При этом, несмотря на рост быстродействия ЭВМ, сложность задач, встречающихся в практике, опережает развитие вычислительной техники, что приводит к только возрастающим требованиям к вычислительным алгоритмам.

Развитие численных методов показало, что универсального алгоритма, пригодного для решения любого класса жестких задач, создать не удалось и, по-видимому, его просто не существует. В каждом конкретном случае пользователю предстоит выбирать компромисс между потерей времени на вычисления и потерей точности и/или устойчивости решения. Основная проблема выбора состоит во взвешивании преимуществ и недостатков явных и неявных разностных схем.

Явные схемы отличаются очевидной простотой, не требуют ни решения систем уравнений, ни итерационных процедур, но на этом их «преимущества» заканчиваются. Единственным средством борьбы с жесткостью системы для них оказывается все более мелкое дробление шага, что в ряде случаев остается приемлемым, учитывая вычислительную дешевизну каждого шага.

Напротив, при реализации L-устойчивых неявных численных схем на каждом шаге решается линейная система алгебраических уравнений, например, с применением LU-разложения некоторой матрицы, размерность которой совпадает с размерностью вектора решения. При большой размерности исходной задачи общие вычислительные затраты фактически полностью определяются временем декомпозиции данной матрицы. Но в итоге количество элементарных шагов в таких схемах может оказаться на порядки меньше, чем в случае явных схем.

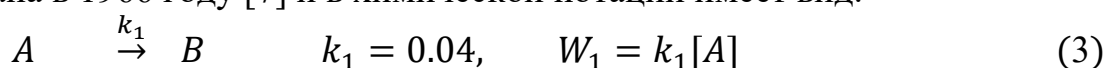
Дополнительные проблемы возникают в случае т.н. гибридных (дискретно-непрерывных) жестких систем, с разрывами функций правой части системы ОДУ. Применение многошаговых методов для решения таких задач едва ли возможно, поскольку в точках смены режима происходит потеря

исторической информации. Даже в случае использования одношаговых методов необходимы дополнительные ограничения на выбор величины шага в зависимости от поведения событийной функции.

1. Выбор модели и тактика построения сольвера

Надо заметить, что изобилие публикаций, посвященных решению прямой задачи химической кинетики сослужило дурную службу и затруднило возможность нахождения реально работающих рекомендаций. Преобладающее число литературных источников содержат в себе лишь общий набор формул, исключающий возможность имплементации в кодах. Так в поисковой системе Google Scholar запрос «direct problem of chemical kinetics», выдает свыше четырех миллионов ссылок, из которых для программной реализации пригодны лишь единицы.

Для тестирования возможностей и выявления проблемных мест при выборе вычислительного алгоритма была выбрана модель химических реакций Робертсона, которая является одним из первых и самых популярных примеров «жесткой» системы обыкновенных дифференциальных уравнений; она впервые опубликована в 1966 году [7] и в химической нотации имеет вид:



Модель Робертсона, описывается дифференциальными уравнениями:

$$\dot{y}_1 = -k_1 y_1 + k_2 y_2 y_3, \quad y_1 \equiv [A] \quad (6)$$

$$\dot{y}_2 = k_1 y_1 - k_2 y_2 y_3 - k_3 y_2 y_2, \quad y_2 \equiv [B] \quad (7)$$

$$\dot{y}_3 = k_3 y_2 y_2 = k_3 y_2^2, \quad y_3 \equiv [C] \quad (8)$$

Сам Робертсон отмечал: «Когда уравнения представляют поведение системы, содержащей ряд быстрых и медленных реакций, прямое интегрирование этих уравнений становится затруднительным».

Эта задача - самая жесткая из известных (мера жесткости $M_{\text{ж}} = 10^{15}$). Трудность ее решения в постановке Робертсона обусловлена не только сосуществованием быстрых и медленных реакций, но также и большим интервалом интегрирования (от 0 до 10^{11} с), на протяжении которого размер шага увеличивается более чем на 20 порядков. Большинство стандартных сольверов, особенно основанных на явном методе вычислений, оказались малоприспособленными для решения этой задачи.

Очевидно, напрашивается применение неявного метода Розенброка, однако, такой подход требует вычисления и инверсии Якобиана на каждом шаге и, кроме того, многократного вычисления правой части f в промежуточных точках, которые при переходе к новой точке повторно не используются. В качестве альтернативы с высокой производительностью

можно рассматривать многошаговые методы Адамса, но для них неизбежен сравнительно медленный «разгонный» участок для накопления необходимого числа шагов, определяемого порядком метода. В итоге мы пришли к композитному решению, в котором 5-шаговому методу Адамса предшествуют четыре шага по методу Розенброка.

2. Алгоритм Розенброка

В работе [8] разработан L-устойчивый трехстадийный метод Розенброка третьего порядка точности для решения жестких задач. Для него построено неравенство контроля точности вычислений, основанное на оценке аналога глобальной ошибки, которая осуществляется с привлечением ранее вычисленных стадий. Это позволяет выбирать величину шага интегрирования фактически без увеличения вычислительных затрат. Применительно к тестовой задаче мы убедились, применение этого метода, даже в упрощенном варианте не влечет неприятных последствий.

Так на каждом n -ом шаге интегрирования выполняется следующая последовательность действий:

Процедура 1. Вычисляется матрица Якоби $f'_n = \partial f(y_n)/\partial y$.

Процедура 2. Формируется матрица $D_n = E + ahf'_n$, где E – единичная матрица, h – шаг интегрирования, $a = 0,435866521508459$ – специально вычисленный для этого метода числовой коэффициент.

Процедура 3. Вычисляются стадии k_1, k_2, k_3 по формулам, приведенным в [8].

Процедура 4. Вычисляется оценка ошибки на n -м шаге $\varepsilon_n(1)$.

Процедуры 5–10. Если ошибка превышает заранее заданный порог точности осуществляется дробление шага пополам и возврат к пересчету по процедуре 3. Если же ошибка с трехкратным запасом не достигает установленного порога, осуществляем удвоение шага. Для диапазона ошибки $porog/3 \leq \varepsilon \leq porog$ шаг остается прежним.

Процедура 11 Переход к следующему шагу интегрирования.

Указанный набор процедур был воплощен в коде в среде VBA-Excel и подтвердил заявленную в [8] устойчивость. При этом следует отметить, что по быстродействию он примерно в 30 раз уступает алгоритму, предоставленному нам Е.А. Новиковым примерно 30 лет назад, хотя для первых четырех шагов такое замедление роли не играет.

3. Многошаговый алгоритм Адамса

Подробно метод Адамса описан в [9]. Рекомендуемым подходом является использование сочетания «предиктор – корректор». На первой стадии используется явный метод вычисления предиктора, т.е. получение предварительного значения вектора $y_{n+1}^* \equiv y^*(t+h)$ на $n+1$ шаге исходя из уже вычисленных значений на предыдущих пяти шагах по формуле Адамса-Бэшфорта:

$$y_{n+1}^* = y(t) + \frac{h}{720} [1901f(y(t)) - 2774f(y(t-h)) + 2616f(y(t-2h)) - 1274f(y(t-3h)) + 251f(y(t-4h))] \quad (9)$$

Следующим действием, является эффективная подстановка предиктора в качестве аргумента для вычисления скорректированного выражения y_{n+1} по формуле Адамса-Молтона:

$$y_{n+1} = y(t) + \frac{h}{720} [251f(y^*(t+h)) + 646f(y(t)) - 264f(y(t-h)) + 106f(y(t-2h)) - 19f(y(t-3h))] \quad (10)$$

Оказалось, что описанный в [9] подход «предиктор-корректор» хотя и заработал с первого раза после составления кодов для VBA-Excel и показал высокие скоростные характеристики, но сразу же продемонстрировал склонность к неустойчивости (рис. 1). Именно выбор величины шага оказывает определяющее влияние не только на вычислительные затраты, но и на устойчивость алгоритма.

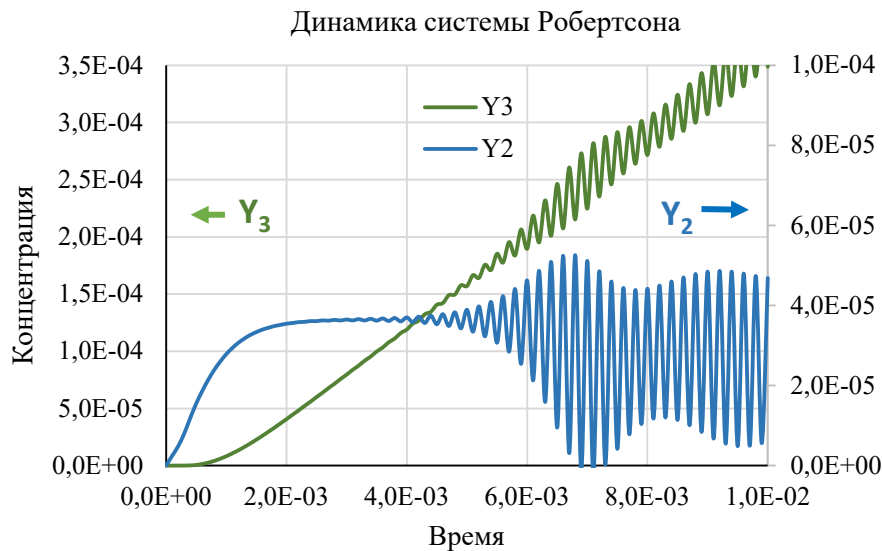


Рис. 1. Метод Адамса-Бэшворта-Молтона демонстрирует неустойчивость. Шаг интегрирования 0,0001 с. Затраченное машинное время 0,65 с.

Fig. 1. The Adams-Bashworth-Molton method demonstrates instability. The integration step is 0.0001 s. The machine time spent is 0.65 s.

4. Составной алгоритм

Перезапуск метода с более мелким шагом требует повторного накопления пяти (для выбранного порядка метода) стартовых точек, что влечет за собой дополнительные вычислительные затраты, но зато переводит алгоритм в устойчивый режим.

Эмпирически было подобрано пороговое значение различий между предиктором и корректором в (1–2) %. Повышение величины порога ведет к недопустимо грубым искажениям результата интегрирования, тогда как движение в сторону уменьшения приводит к резкому возрастанию затрат машинного времени. Убедившись в наличии «срыва» устойчивости при решении задачи Робертсона мы пошли по пути коррекции подхода «предиктор-корректор», а именно, в случае существенного различия между предикторным и корректорным значениями, осуществляли дробление шага пополам и возврат к значениям, полученным на предыдущем шаге (рис. 2).

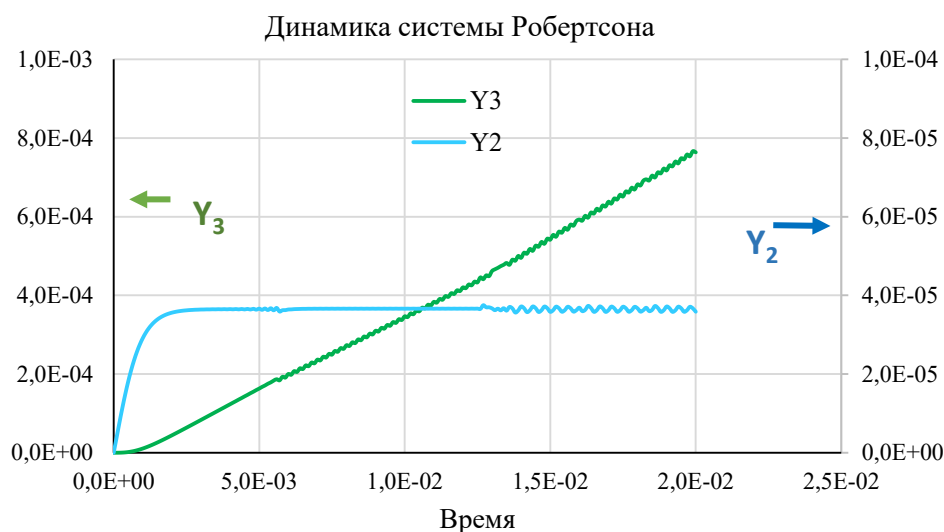


Рис. 2. Тот же метод с авторегулированием шага интегрирования. Затрачено 6,92 сек. машинного времени.

Fig.2. The same method with auto-regulation of the integration step. It took 6.92 seconds of machine time.

Начальный выбор в два раза более короткого шага ($5 \cdot 10^{-5}$ сек вместо $1 \cdot 10^{-4}$ сек) приводит к неожиданным последствиям. Помимо ожидаемого появления устойчивости и улучшения точности интегрирования, происходит весьма заметное сокращение общих вычислительных затрат.

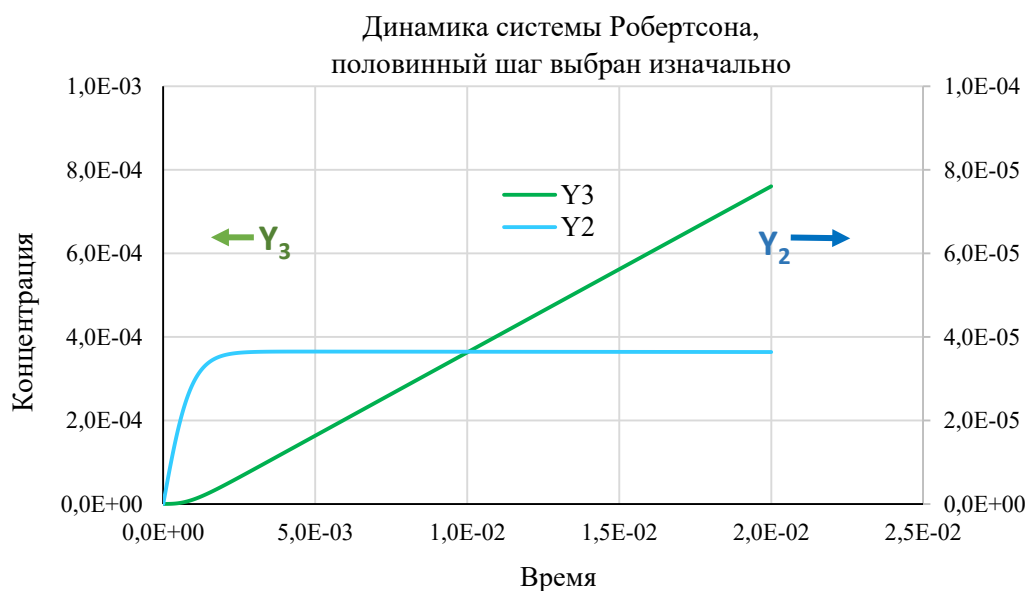


Рис. 3. Устойчивый и быстрый вариант расчета в случае выбора изначально малой стартовой величины регулируемого шага.

Fig. 3. Stable and fast calculation option in case of selection of initially small starting value of adjustable step.

Уменьшение шага в методе Адамса-Бэшворта-Молтона приводит не только к стабилизации расчетной процедуры, но и сокращает ее время.

Затрачено 2,24 сек. машинного времени. Шаг интегрирования 0,00005 сек., т.е. всего в два раза меньше, чем в предыдущих случаях.

Обратим внимание, что условно успешное применение композитного расчетного модуля (разгонные шаги по Розенброку, продолжение по Адамсу), графики которого приведены на рис. 1–3, относится к весьма ограниченному отрезку времени – до одной сотой секунды. В принципе, возможно экстенсивное применение того же способа с увеличением верхней границы запрашиваемого диапазона.

Проведенный вычислительный эксперимент показал, что алгоритм с наилучшей настройкой по шагу позволяет достичь границы $t = 0.1$ сек. приблизительно за 7 вычислительных секунд, а границу $t = 1,0$ сек. за 68 сек., и зависимость времени вычисления от заданной границы времени моделирования почти пропорциональная. Для временных диапазонов свыше сотни секунд время вычисления становится практически неприемлемым, и необходимо искать альтернативные варианты нахождения численного решения.

Естественной выглядит попытка увеличения шага после того, как пройдены особенности начального этапа. После прохождения системного времени $t = 0,01$ сек. шаг по времени может быть увеличен почти на два порядка (до $2 \cdot 10^{-3}$ секунды), однако уже через несколько шагов система начинает проявлять склонность к осцилляциям, и чтобы погасить возникающие колебания приходится снижать шаг до $5 \cdot 10^{-4}$ сек. В итоге все попытки увеличить шаг оказались неудачными (рис. 4).

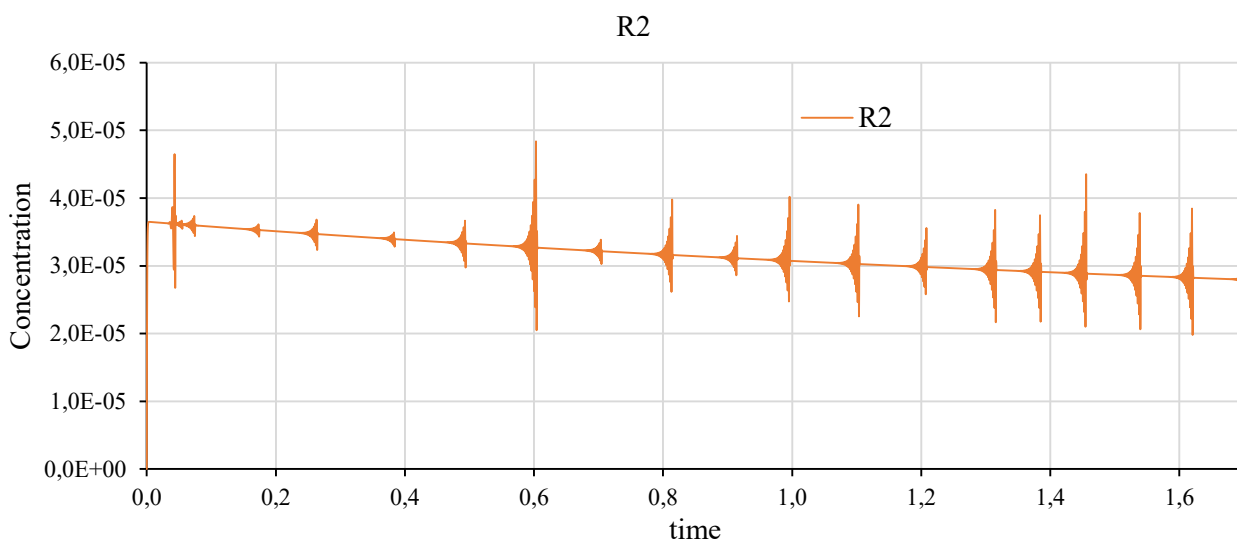


Рис. 4. Неустойчивость алгоритма Адамса-Бэшворта-Молтона при регулировании шага.

Fig. 4. Instability of the Adams-Bashworth-Molton algorithm in pitch control

В данном вычислительном эксперименте поводом для уменьшения шага вдвое служил переход результата счета в осциллирующий режим. Прохождение нескольких шагов (в пределах 10) интегрирования с укороченным шагом стабилизирует вычислительную процедуру, после чего возможен примерно стократный повтор разностной схемы с удвоенным размером шага. В любом случае попытка использовать шаг $h > 1 \cdot 10^{-3}$ сек. приводит к немедленному и

необратимому срыву вычислительной процедуры. Теоретически вместо визуального контроля за переходом в осцилляции можно поставить и программную проверку, но мы не стали этого делать ввиду бесперспективности дальнейшего увеличения шага сверх 1 мсек.

5. А можно ли проще?

Обратим внимание на то, что сложность вычислений в системе Робертсона связана с тем, что различные компоненты вектора решений $y(t)$ различаются на много (иногда свыше десятка) порядков величины. Если подбирать шаг схемы Эйлера так, чтобы гладко вычислялся самый малочисленный компонент, то шаг оказывается слишком мелким для остальных, макроскопически значимых компонентов. В результате для того, чтобы изменение для них было сколько-нибудь значимым и заметным, необходимо сделать астрономически огромное число шагов.

Напротив, если шаг подбирать по обильно присутствующему компоненту (в системе Робертсона это R_1), то для изменения его концентрации, на 0,1% выглядит разумным шаг $h = 0,025$ сек. Однако, таких шагов расчетный алгоритм допускает не более двух; причем уже на втором шаге концентрация R_2 уходит в отрицательную область, а заодно нарушается закон сохранения вещества: сумма концентраций $R_1 + R_3$ превышает исходную $R_1 + R_3 > R_1(0) = 1$.

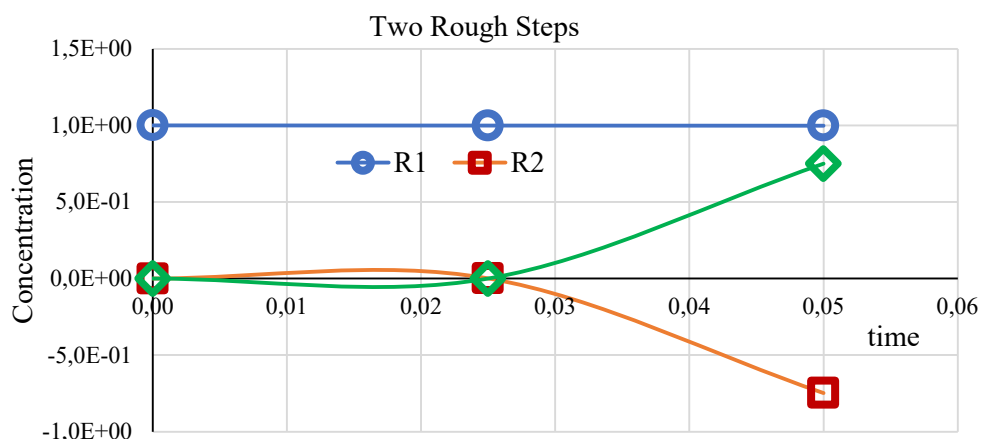


Рис. 5. Уже второй шаг схемы Эйлера, незаметный для вещества R_1 , оказывается критическим для R_2 и R_3 . Нет необходимости проверять, что последующие шаги окажутся только хуже. На седьмом шаге наступает переполнение (overflow) и компьютер отказывается выполнять дальнейшие расчеты.

Fig. 5. Though the second step of the Euler scheme, unimportant for the substance R_1 , turns out to be critical for R_2 and R_3 . There is no need to check that the next steps will only turn out worse. At the seventh step, an overflow occurs and the computer refuses to perform further calculations.

Эти досадные расчетные сложности возникают исключительно из-за того, что правильные (вычисленные по более устойчивой схеме) значения концентраций компонентов в начале развития реакции отличаются примерно на пять-семь порядков. Можно попытаться сделать преобразование переменных системы, которое устранил эту сложность.

Действие первое – логарифмирование

При переходе от самих концентраций к их логарифмам, ситуация с большим различием в порядках явно упрощается. Правда, для самой нулевой точки (начальные условия) некоторые концентрации имеют нулевое значение и логарифмированию не подлежат. Можно, например, принять, что в нулевой момент времени концентрации этих веществ очень маленькие, но уже не нулевые, скажем по 10^{-10} (в тех же единицах, в которых R_1 имеет единичную начальную концентрацию). Запас точности более чем достаточный.

Введем обозначения для замены переменных и посмотрим, как преобразуются правые части системы дифференциальных уравнений.

$$z_1(t) = \ln R_1(t) \quad \frac{dz_1}{dt} = \frac{1}{R_1} \frac{dR_1}{dt} \quad (11)$$

$$z_2(t) = \ln R_2(t) \quad \frac{dz_2}{dt} = \frac{1}{R_2} \frac{dR_2}{dt} \quad (12)$$

$$z_3(t) = \ln R_3(t) \quad \frac{dz_3}{dt} = \frac{1}{R_3} \frac{dR_3}{dt} \quad (13)$$

$$\dot{z}_1 = -k_1 + k_2 \cdot \exp(z_2) \cdot \exp(z_3) / \exp(z_1) \quad (14)$$

$$\dot{z}_2 = k_1 \cdot \exp(z_1) / \exp(z_2) - k_2 \cdot \exp(z_3) - k_3 \cdot \exp(z_2) \quad (15)$$

$$\dot{z}_3 = k_3 \cdot \exp(2z_2) / \exp(z_3) \quad (16)$$

Совершенно очевидно, и численный эксперимент подтверждает, что после логарифмирования происходит очень заметное «смягчение» ранее жесткой системы Робертсона. Тем не менее, некоторая жесткость все-таки сохраняется, поэтому простейшей разностной схеме Эйлера мы предпочли чуть более сложную, но заметно более устойчивую схему с элементами неявного подхода.

Возможны различные вариации сочетания явного и неявного методов Эйлера; существует целое семейство таких методов, параметризованных по α и задаваемых формулой:

$$y_{n+1} = y_n + h \left(\left(1 - \frac{1}{2\alpha}\right) f(t_n, y_n) + \frac{1}{2\alpha} f\left(t_n + \alpha h, y_n + \alpha h f(t_n, y_n)\right) \right) \quad (17)$$

В этом семействе $\alpha=1/2$ дает метод средней точки, $\alpha=1$ – метод Хойна (Karl Heun, 1886), и $\alpha=2/3$ – это метод Ралстона.

Метод Эйлера-Хойна

Метод Эйлера позволяет получить приближение, сколь угодно близкое к точному решению. Однако точность повышается только линейно с уменьшением размера шага. Другими словами, для достижения аппроксимации, которая в 10 раз точнее, требуется в 10 раз больше шагов. Внося небольшое изменение, можно получить метод, точность которого повышается квадратично, и так что увеличение числа шагов в 10 раз дает приближение, которое в 100 раз точнее. Идея улучшенного метода Эйлера, также называемого

метода Эйлера-Хойна, состоит в том, чтобы при интегрировании вместо прямоугольников использовать трапеции.

Единственная проблема заключается в том, что значение y_{n+1} , которое мы хотим приблизить, появляется не только в левой, но и в правой части уравнения. Чтобы обойти эту «сложность», Карл Хойн применил метод Эйлера для аппроксимации \hat{y}_{n+1} , а затем использовал это значение в правой части уравнения для получения улучшенной аппроксимации. Эту разновидность разностной схемы мы и применили для интегрирования отлогарифмированной системы Робертсона.

Результаты моделирования по алгоритму Эйлера-Хойна представлены на рисунках 6 и 7. Быстродействие алгоритма даже превзошло ожидания. Алгоритм оказался примерно в 100 - 200 раз более эффективным, чем композитный алгоритм с разгонным участком по схеме Розенброка и продолжением в виде пятишагового метода Адамса в режиме «предиктор - корректор». Для сравнения: расчет временного интервала до 0,025 сек. с помощью композитного алгоритма потребовал свыше 2 сек машинного времени, тогда как для интервала до 0,05 сек. алгоритм Эйлера-Хойна уложился – менее, чем в две сотых секунды (0,02 сек.).

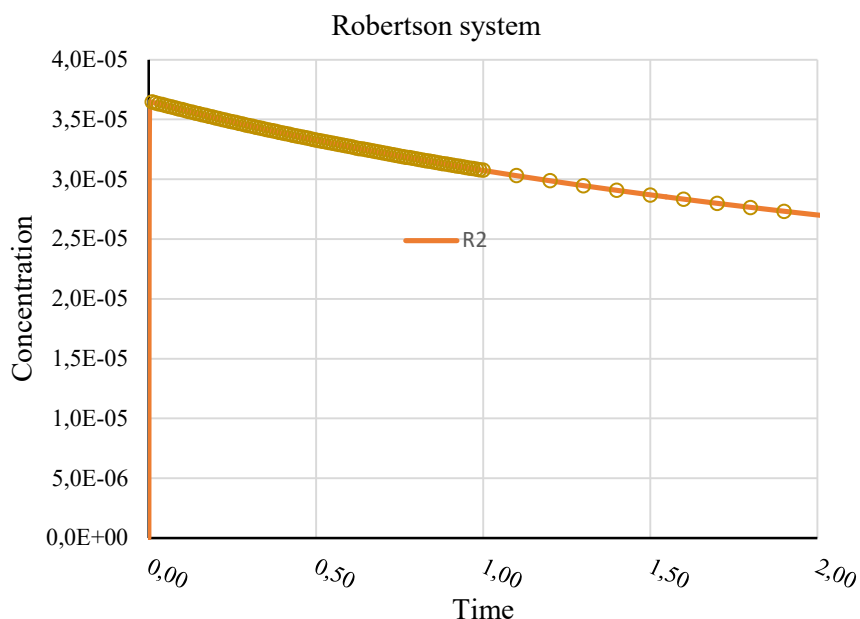


Рис. 6. Сплошной линией представлено моделирование временной динамики R2 по алгоритму Эйлера-Хойна. Просчитано 2500 шагов с саморегулированием. Затрачено 0,51 сек. машинного времени. Кружками представлено алгебраическое вычисление той же концентрации в квазистационарном приближении.

Fig. 6. The solid line represents the simulation of the time dynamics of R2 using the Euler-Hoyne algorithm. Calculated 2500 steps with self-regulation. It took 0.51 seconds of machine time. Circles represent an algebraic calculation of the same concentration in a quasi-stationary approximation.

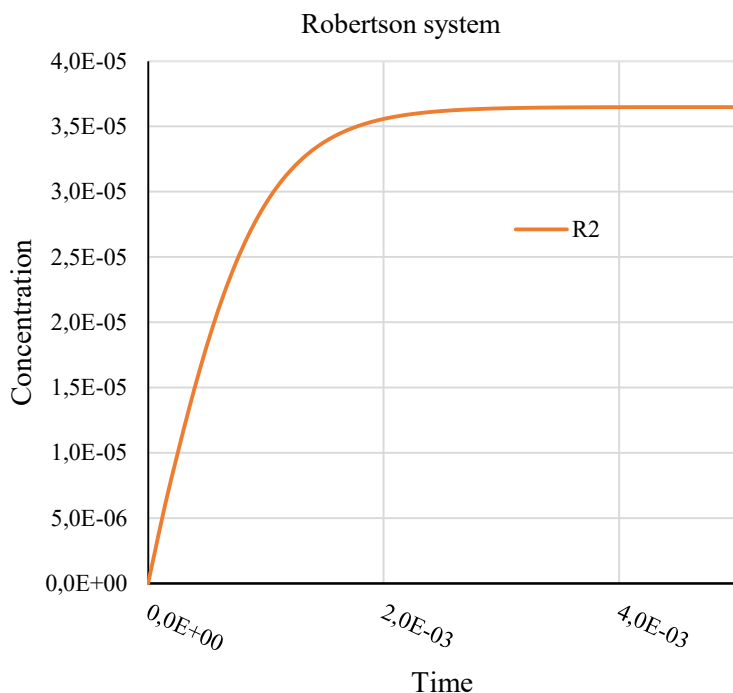


Рис.7. На самом деле достаточно промоделировать первые сто шагов – фактически до достижения наиболее переменным компонентом квазистационарной концентрации $R_2 \approx 3.65 \cdot 10^{-5}$, на что интегратор Эйлера-Хойна затрачивает 0,02 сек машинного времени.

Fig.7. In fact, it is enough to simulate the first hundred steps - in fact, until the most variable component reaches the quasi-stationary concentration $R_2 \approx 3.65 \cdot 10^{-5}$, which the Euler-Hoyne integrator spends 0.02 seconds of machine time.

Мы убедились в том, что схема относительно толерантна к выбору шага. Для достижения высокой точности счета первый шаг был сознательно выбран очень маленьким – 10^{-10} с, при этом мы убедились, что даже увеличение величины стартового шага на три порядка не приводит к ощутимому ухудшению точности.

Каждый следующий шаг, начиная со второго, увеличивался на полпорядка, по сравнению с предыдущим. Таким образом за двенадцать шагов величина инкремента по времени увеличивается от $1 \cdot 10^{-10}$ сек. до $1 \cdot 10^{-4}$ сек, а затем право варьировать шаг предоставлено самой программе. Если интегрирование проходит гладко, шаг можно удвоить. Если же у расчетной процедуры начинают проявляться склонности к осцилляциям, шаг необходимо уменьшить вдвое. В качестве критерия устойчивости поведения алгоритма мы выбрали величину относительного изменения скорости накопления (или расхода) R_2 – она не должна превышать некоего порогового значения, в качестве которого мы приняли 35% (этот выбор не критичен). Чтобы избежать излишних «дерганий» и уменьшить временные затраты на тестовые проверки, программа может изменять шаг в ту или иную сторону один раз в пять шагов. После этого до следующей проверки программа оставляет его неизменным.

Важно, что при последовательном удвоении шага мы ограничили его предельную величину значением $1,6 \cdot 10^{-3}$ сек. Логика программы и без нашего вмешательства в режиме авторегулирования шага успешно избегает

превышения порогового значения. Фактически мы ввели пороговое ограничение лишь для того, чтобы обезопасить себя от переполнения на шагах между проверками. Заметим, что Все использованные нами регулировочные параметры алгоритма носят сугубо рекомендательный характер и могут варьироваться в довольно широких пределах по желанию пользователя без заметного ущерба для устойчивости алгоритма, но, возможно, с некоторыми незначительными потерями по быстродействию.

Полный листинг программы интегрирования с регулированием шага приведен в приложении к настоящей работе. Мы не включили в него код вычисления функций скорости по формулам (14-16), но самостоятельное его написание не представляет никакой сложности.

Тем не менее, даже после логарифмирования (которое позволило очень быстро промоделировать начальный участок развития реакций в системе Робертсона), набор ОДЕ все-таки остается жестким. И чисто экстенсивное увеличение числа шагов интегрирования заведомо не приведет к успеху, тем более что наложенное ограничение по шагу по времени приводит к нелинейному возрастанию вычислительного времени. Если вернуться к первоначальному диапазону времен моделирования, затребованному Робертсоном ($0 \leq t \leq$ до 10^{11} сек.), даже шаг в миллион секунд не представляется избыточно большим, поскольку по-прежнему требуется очень большое количество шагов интегрирования. Тем самым, задача упрощения системы и укрупнения шага становится актуальной, как никогда ранее.

5.1. Действие второе – вместо дифференциальных уравнений алгебраические

Выход из положения подсказывает сама жесткость системы. Чем вызваны вычислительные проблемы укрупнения шага? Тем, что процедура может срываться в колебательный режим. Происходит это от того, что в выражение для скорости изменения R_2 входят члены разного знака:

$$\dot{y}_2 = k_1 y_1 - k_2 y_2 y_3 - k_3 y_2 y_2, \quad y_2 \equiv [B] \quad (7')$$

Анализ числовых значений членов уравнения (7), полученных по Эйлери-Хойну, показал, что два члена из трех много больше, чем их алгебраическая сумма. Это правило выполняется повсюду, кроме нескольких первых шагов. Поэтому результирующее значение скорости может оказаться знакопеременным, поскольку в приближительных вычислениях мы определяем малую величину, как разность двух больших, что, приводит к большой ошибке вычисления. Т.е, крупные члены в правой части (7) как бы уничтожают друг друга и результат (с точностью до ошибки аппроксимации) дают нулевой, и мы приходим к приближенному уравнению (18)

$$k_1 y_1 - k_2 y_2 y_3 - k_3 y_2 y_2 \approx 0 \quad (18)$$

К такому же выводу приводит и хорошо известный в химической кинетике, но к настоящему времени почти забытый метод квазистационарных (вариант – квазиравновесных) концентраций. В первоначальной формулировке

Макса Боденштейна (1933) он выглядел примерно так: если реакция протекает в несколько стадий с образованием промежуточных продуктов, имеющих небольшие концентрации, то можно допустить, что концентрации стационарны, то есть не меняются со временем.

Необходимым и достаточным условием малости промежуточных скоростей является высокая реакционная способность промежуточных продуктов. Она приводит к тому, что эти высокоактивные вещества не накапливаются в системе, а проходят транзитом, а если малы сами концентрации, то обязаны быть малыми и их производные по времени.

Применённый нами подход может быть использован для численного моделирования не только химических систем, но гораздо более широкого класса задач. Именно из-за того, что различные компоненты вектора решения отличаются на много порядков и возникает жесткость, поэтому есть основания считать малочисленные компоненты активными и приближать их концентрации квазистационарными алгебраическими уравнениями.

Например, адиабатическое приближение в ядерной физике представляет собой разделение системы на тяжёлые и лёгкие частицы — ядра и электроны. Вследствие резкого различия в их массах и скоростях, можно считать, что для описания движения электронов можно считать тяжелые частицы (ядра) как бы неподвижными. Напротив, медленное движение тяжеловесных ядер происходит в усредненном поле, вычисляемом как среднее пространственное распределение электронов. Этот метод приближённого решения задач квантовой механики, в которых можно выделить быструю и медленную подсистемы. Поставленная задача решается по частям: сначала на первом этапе рассматривается движение быстрой подсистемы при фиксированных координатах медленной подсистемы, а затем учитывается движение последней.

Возвращаясь к уравнению (18), мы можем (и должны) дополнить его неравенствами:

$$y_2 \ll y_1; \quad y_2 \ll y_3 \quad (19)$$

Их справедливость вытекает из высокой реакционной способности частицы В из системы Робертсона, поскольку для реакций с ее участием константы скорости заметно выше остальных; это же подтверждается и непосредственными численными расчетами. Отсюда следует:

$$y_1(t) + y_3(t) \approx y_1(0) = 1 \quad (20)$$

или

$$y_3(t) \approx 1 - y_1(t) \quad (21)$$

Подставляя это выражение в (18) получаем квадратное уравнение (алгебраическое, а не дифференциальное!) для y_2

$$k_1 y_1 - k_2 y_2 (1 - y_1) - k_3 y_2^2 \approx 0 \quad (22)$$

или

$$y_2^2 + k_2/k_3 (1 - y_1) y_2 - k_1/k_3 y_1 \approx 0 \quad (22)$$

единственным положительным решением которого является

y_2

$$= \frac{k_2(y_1 - 1)}{2k_3} + \frac{1}{2} \sqrt{4y_1 \cdot k_1/k_3 + (k_2/k_3(1 - y_1))^2} \quad (23)$$

Тем самым для y_3 и y_2 остаются чисто алгебраические уравнения (21) и (23), и вместо системы ОДУ остается одно единственное дифференциальное уравнение для y_1

$$\dot{y}_1 = -k_1 y_1 + k_2(1 - y_1) \cdot \left[\frac{k_2(y_1 - 1)}{2k_3} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4y_1 \cdot k_1}{k_3} + \left(\frac{k_2}{k_3(1 - y_1)} \right)^2} \right] \quad (24)$$

Оно легко решается численными методами. В этом случае простейший одношаговый метод Эйлера без какого-либо анализа устойчивости и регулирования шага дает наибольшую вычислительную эффективность. Никакой другой алгоритм не сможет превзойти результат 0,37 сек. вычислительного времени, затраченного на домашнем настольном компьютере. Суммарные итоги решения «задачи в два действия» представлены на рисунках 8–9.

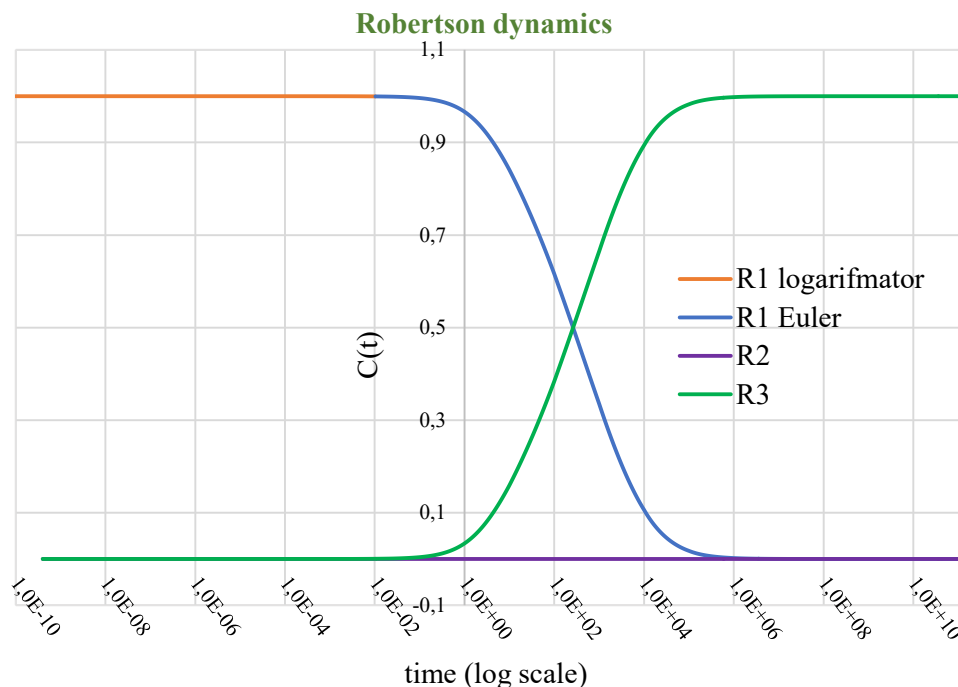


Рис. 8 Полное решение системы Робертсона на всем диапазоне времен от $1 \cdot 10^{-10}$ сек до $1 \cdot 10^{+11}$ сек. Затрачено машинного времени 0,37 сек.

Fig.8. The complete solution of the Robertson system over the entire time range from $1 \cdot 10^{-10}$ seconds to $1 \cdot 10^{+11}$ seconds. Machine Time 0.37 sec

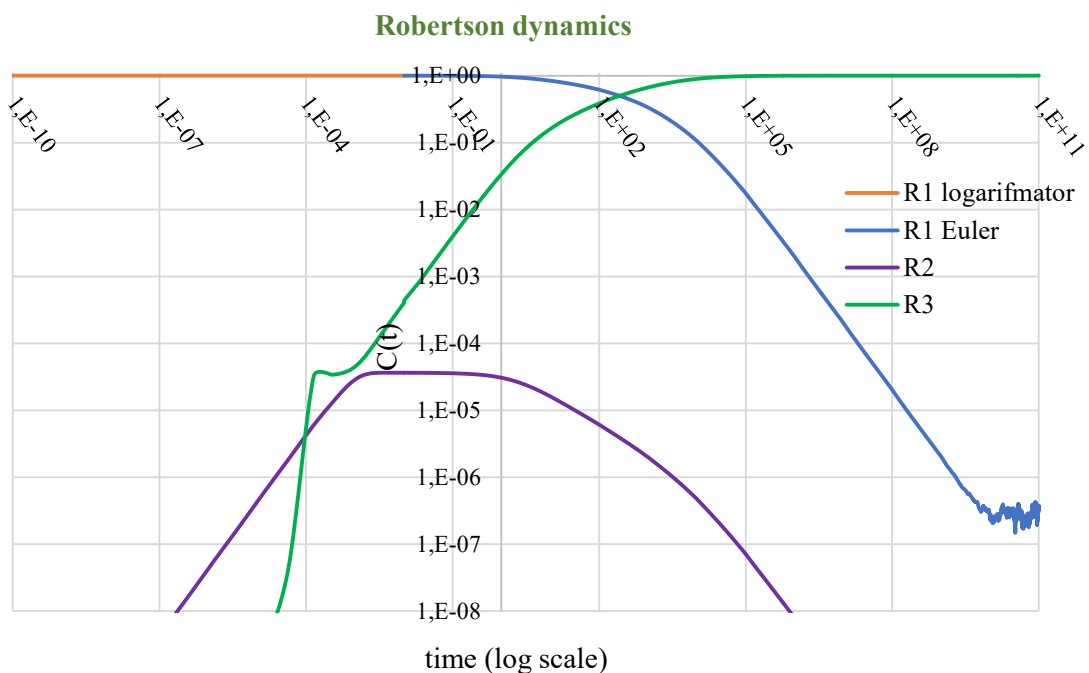


Рис. 9. То же, что и на рис.8, но логарифмический масштаб применен не только к оси абсцисс(время), но и к оси ординат (концентрации). Затрачено машинного времени 0,37 сек.

Fig.9. The same as in Fig. 8, but the logarithmic scale is applied not only to the abscissa axis (time), but also to the ordinate axis (concentration). Machine time spent 0.37 sec.

Видно, что на больших временах (точнее на малых остаточных концентрациях) алгоритм вновь начинает проявлять склонность к осцилляциям (зашумлению).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный сравнительный анализ различных алгоритмов решения СОДУ показал неоспоримое преимущество неявных методов над явными, а многошаговых над одношаговыми. При этом само по себе использование «устойчивых» алгоритмов не гарантирует устойчивости реализуемого метода в случае неправильного выбора шага.

Следует также отметить, что вычислительные затраты, связанные с регулированием и оптимизацией шага по ходу интегрирования могут привести к потерям времени даже более значительным, по сравнению с изначальным выбором нерегулируемого, но достаточно мелкого шага.

Наилучшие же результаты дает предварительный экспертный анализ СОДЕ, после чего требование к устойчивости алгоритмов становится существенно более мягким.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Васильев Е. И., Васильева Т. А., Киселева М. Н. (2013). L-устойчивость мульти-неявных методов 8-го порядка для жестких систем дифференциальных уравнений. *Математическая физика и компьютерное моделирование*. 1(18), 70–83.
2. Заусаев А.Ф. (2010). Разностные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Самара: Самарский гос. техн. ун-т.
3. Chen, R. T., Rubanova, Y., Bettencourt, J., & Duvenaud, D. K. (2018). Neural ordinary differential equations. *Advances in neural information processing systems*, 31.
4. Hairer, E., Wanner, G., & Nørsett, S. P. (1993). Solving ordinary differential equations I: Nonstiff problems. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-78862-1>.
5. Hairer, E., & Wanner, G. (1991). II: Stiff and differential-algebraic problems. Berlin [etc.]: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09947-6>.
6. Новиков Е.А. *Явные методы для жестких систем*. Новосибирск: Наука СО РАН, 1997, 195 с.
7. Robertson, H. H. (1966). The solution of a set of reaction rate equations. *Numerical analysis: an introduction*, 178182, 31.
8. Новиков Е. А., Захаров А. А. (2015). Алгоритм переменного шага с применением метода типа Розенброка третьего порядка точности. Вестник Тюменского ГУ, Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика, 1(1), 146–154.
9. Гулевич Д. Р., Залипаев В. В. (2020). *Численные методы в физике и технике*. СПб.: УИТМО, 211 с.
10. Пинчуков В. И. (2002). Сравнение неявных схем Рунге-Кутты третьего порядка. *Вычислительные технологии*, 7(5), 44–57.
11. Kidger, P. (2022). On neural differential equations. *arXiv preprint arXiv:2202.02435*. (Ph.D. dissertation), Trinity: Mathematical Institute University of Oxford. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2202.02435>
12. Lagaris, I. E., Likas, A., & Fotiadis, D. I. (1998). Artificial neural networks for solving ordinary and partial differential equations. *IEEE transactions on neural networks*, 9(5), 987–1000. <https://doi.org/10.1109/72.712178>.
13. Zhang, T., Zhang, Y., & Ju, Y. (2020). A deep learning-based ODE solver for chemical kinetics. *arXiv preprint arXiv:2012.12654*.
14. Ji, W., Qiu, W., Shi, Z., Pan, S., & Deng, S. (2021). Stiff-pinn: Physics-informed neural network for stiff chemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 125(36), 8098–8106. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05102>.
15. Gomes, C., Thule, C., Broman, D., Larsen, P. G., & Vangheluwe, H. (2018). Co-simulation: a survey. *ACM Computing Surveys (CSUR)*, 51(3), 1–33. <https://doi.org/10.1145/3179993>.

References:

1. Vasilyev, E. I., Vasilyeva, T. A., & Kiseleva M.N. (2013). L-stability of multi-implicit methods of 8-th order for differential stiff systems. *Mathematical Physics and Computer Modeling*. 1(18), 70–83. (in Russ.).
2. Zausaev A. F. (2010). Difference methods for solving ordinary differential equations. Samara: Samara State Technical University. (in Russ.).
3. Chen, R. T., Rubanova, Y., Bettencourt, J., & Duvenaud, D. K. (2018). Neural ordinary differential equations. *Advances in neural information processing systems*, 31.
4. Hairer, E., Wanner, G., & Nørsett, S. P. (1993). Solving ordinary differential equations I: Nonstiff problems. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-78862-1>.
5. Hairer, E., & Wanner, G. (1991). II: Stiff and differential-algebraic problems. Berlin [etc.]: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09947-6>.

6. Novikov E. A. Explicit Methods for Stiff Systems. Novosibirsk: Science SB RAS, 1997, 195 p. (in Russ.).
7. Robertson, H. H. (1966). The solution of a set of reaction rate equations. *Numerical analysis: an introduction, 178182*, 31. (in Russ.).
8. Novikov E. A., & Zakharov A. A. (2015). Variable structure algorithm with the rosenbrock method of a third-order approximation applied. *Bulletin of Tyumen State University, Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, 1(1)*, 146–154. (in Russ.)
9. Gulevich, D. R., & Zalipaev, V.V. (2020). Numerical Methods in Physics and Engineering. St. Petersburg: UITMO, 211 p. (in Russ.).
10. Pinchukov, V. I. (2002). On a numerical solution of equations of a viscous gas by a third-order implicit Runge–Kutta scheme. *Zhurnal Vychislitel'noi Matematiki i Matematicheskoi Fiziki, 42(6)*, 896–904.
11. Kidger, P. (2022). On neural differential equations. *arXiv preprint arXiv:2202.02435*. (Doctoral thesis), Trinity: Mathematical Institute University of Oxford. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2202.02435>.
12. Lagaris, I. E., Likas, A., & Fotiadis, D. I. (1998). Artificial neural networks for solving ordinary and partial differential equations. *IEEE transactions on neural networks, 9(5)*, 987–1000. <https://doi.org/10.1109/72.712178>.
13. Zhang, T., Zhang, Y., & Ju, Y. (2020). A deep learning-based ODE solver for chemical kinetics. *arXiv preprint arXiv:2012.12654*.
14. Ji, W., Qiu, W., Shi, Z., Pan, S., & Deng, S. (2021). Stiff-pinn: Physics-informed neural network for stiff chemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A, 125(36)*, 8098–8106. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c05102>.
15. Gomes, C., Thule, C., Broman, D., Larsen, P. G., & Vangheluwe, H. (2018). Co-simulation: a survey. *ACM Computing Surveys (CSUR), 51(3)*, 1–33. <https://doi.org/10.1145/3179993>.

Listing of VBA-Excel program

Public Sub Start_Heun()	
1.	Dim Y_ As Variant, P_ As Variant, k_ As Variant, bufer As Variant
2.	Dim Rg As Range, nrows As Integer, ncols As Integer
3.	Dim Rg_R As Range, Rg_L As Range, Rg_0 As Range, Rg_t As Range, RG_i As Range, RG_h As Range
4.	Dim threshold_ As Double, krator_ As Double, alfa_ As Double, maxstep_ As Double
5.	Dim i As Long, j As Integer, niter_ As Long, dTime As Double
6.	Application.Calculation = xlCalculationManual
7.	dTime = MicroTimer
8.	Set Rg = Range("Constants")
9.	nrows = Rg.Rows.Count
10.	ncols = Rg.Columns.Count
11.	Set Rg_0 = Range("Initio")
12.	niter_ = [niter]
13.	ReDim bufer(1, 1 To ncols)
14.	ReDim Y_(0 To niter_, 1 To ncols)
15.	ReDim P_(0 To niter_, 1 To ncols)
16.	ReDim t_points(0 To niter_, 1 To 1)

ТРАВНИН

17.	ReDim hhh(0 To niter_, 1 To 1)
18.	ReDim k_(1 To 1, 1 To ncols)
19.	ReDim steps_(0 To 200, 1)
20.	steps_ = Range("Steps").Value
21.	k_ = Rg.Value
22.	bufer = Rg_0.Value
23.	threshold_ = Range("threshold").Value
24.	krator_ = Range("krator").Value
25.	alfa_ = Range("alfa")
26.	maxstep_ = Range("max_step")
27.	Set Rg_R = Range(Cells(Rg_0.Row, Rg_0.Column), Cells(Rg_0.Row + niter_, Rg_0.Column + ncols - 1))
28.	Set Rg_t = Range(Cells(Rg_0.Row, 1), Cells(Rg_0.Row + niter_, 1))
29.	Set RG_i = Range(Cells(Rg_0.Row, Rg_0.Column + 2 * ncols), Cells(Rg_0.Row + niter_, Rg_0.Column + 3 * ncols - 1))
30.	Set RG_h = Range(Cells(Rg_0.Row, Rg_0.Column + 3 * ncols), Cells(Rg_0.Row + niter_, Rg_0.Column + 3 * ncols))
31.	t_points(0, 1) = 0
32.	For j = 1 To ncols
33.	Y_(0, j) = bufer(1, j)
34.	Next j
35.	For i = 0 To niter_
36.	On Error GoTo otskok
37.	If i < 20 Then
38.	hh = steps_(i + 1, 1)
39.	End If
40.	hhh(i, 1) = hh
41.	t_points(i + 1, 1) = t_points(i, 1) + hh
42.	bufer = PrCh(Y_, i, k_, ncols)
43.	For j = 1 To ncols
44.	P_(i, j) = bufer(1, j) * hh 'increments(i,j)
45.	Y_(i + 1, j) = Y_(i, j) + alfa_ * P_(i, j)
46.	Next j
47.	bufer = PrCh(Y_, i + 1, k_, ncols)
48.	For j = 1 To ncols
49.	Y_(i + 1, j) = Y_(i, j) + (1 - 1 / 2 / alfa_) * P_(i, j) + 1 / 2 / alfa_ * hh * bufer(1, j)
50.	Next j
51.	' Regulation of step; after first 20
52.	If i > 20 Then
53.	If i Mod 5 = 0 Then
54.	If Abs(1 - (P_(i, 2) / P_(i - 1, 2))) > threshold_ Then

ТАК ЛИ ЖЕСТКИ “ЖЕСТКИЕ СИСТЕМЫ” ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ?

55.	hh = hh / krator_
56.	Else
57.	If Abs(1 - (P_(i, 2) / P_(i - 1, 2))) < threshold_ / krator_ Then
58.	hh = WorksheetFunction.Min(hh * krator_, maxstep_)
59.	End If
60.	End If
61.	End If
62.	End If
63.	Next i
	Rg_R.Value = Y_
	Rg_t.Value = t_points
	RG_i.Value = P_
	RG_h.Value = hhh
	[Q16] = Round((MicroTimer - dTime), 2)
	Application.Calculation = xlCalculationAutomatic



Моделирование химических и экологических процессов

УДК 51-7

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29003

Моделирование процесса декарбонизации газовой инфраструктуры на примере компрессорной станции «Северная»

*С. Е. Головань^{1,2}✉, А. В. Степанов^{1,2}, О. В. Шаповалова^{1,3}, Б. В. Ахременков¹,
А. А. Петрова^{1,4}*

¹Акционерное общество «Новый Старт», Москва, Россия, Golovan.SE@nstart.space

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Федеральное государственное образовательное бюджетное учреждение высшего образования «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации», Москва, Россия

Поступила в редакцию 02.10.2025 г.; после доработки 24.11.2025 г., принята в печать 25.11.2025 г.

Аннотация – Статья посвящена комплексному анализу возможностей повышения экономической и экологической эффективности магистрального транспорта газа за счет внедрения метано-водородных смесей с содержанием H_2 до 20% на примере пилотного проекта строительства установки SMR с CCUS на компрессорной станции «Северная» ПАО «Газпром». Исследование охватывает технико-экономические аспекты производства, безопасности, инфраструктурной интеграции и эффективности использования метано-водородных смесей в газотранспортной системе. Особое внимание уделено оценке влияния смеси на оборудование газотранспортной системы, промышленные установки и бытовые приборы, а также расчету экономической целесообразности проекта с учетом возможной государственной поддержки.

Ключевые слова: метано-водородные смеси, декарбонизация, паровой риформинг метана, снижение выбросов CO_2 , энергетическая эффективность, инвестиционная оценка, экономическая целесообразность.

Simulation of chemical and ecological processes

UDC 51-7

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29003

Modeling the gas infrastructure decarbonization process using the example of the Severnaya compressor station

*Svyatoslav E. Golovan^{1,2}✉, Andrey V. Stepanov^{1,2}, Oksana V. Shapovalova^{1,3},
Boris V. Akhremenkov¹, and Anna A. Petrova^{1,4}*

¹Joint-stock company «New Start», Moscow, Russia, Golovan.SE@nstart.space

²Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «N.E. Bauman Moscow State Technical University (National Research University)», Moscow, Russia

³N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Financial University under the Government of the Russian Federation», Moscow, Russia

Received: October 2, 2025; Revised: November 24, 2025; Accepted: November 25, 2025

Abstract – This article presents a comprehensive analysis of the potential for improving the economic and environmental efficiency of gas trunkline transportation by introducing methane-hydrogen mixtures with an H₂ content of up to 20%, using the example of a pilot project to construct an SMR unit with CCUS at PJSC Gazprom's Severnaya compressor station. The study covers the technical and economic aspects of production, safety, infrastructure integration, and the efficiency of using methane-hydrogen mixtures in the gas transmission system. Particular attention is paid to assessing the impact of the mixture on gas transmission system equipment, industrial installations, and household appliances, as well as calculating the economic feasibility of the project, taking into account potential government support.

Keywords: methane-hydrogen mixtures, decarbonization, steam methane reforming, CO₂ emission reduction, energy efficiency, investment assessment, economic feasibility.

ВВЕДЕНИЕ

Глобальная энергетическая трансформация, движимая целями декарбонизации в рамках Парижского соглашения и целей устойчивого развития Организации Объединенных Наций, ставит перед традиционными секторами топливно-энергетического комплекса, в частности газотранспортными системами, задачу значительного снижения углеродного следа. Одним из ключевых векторов адаптации газовой инфраструктуры к требованиям низкоуглеродного будущего является внедрение водорода и его смесей с природным газом. Метано-водородные смеси (МВС) представляют собой перспективное решение, позволяющее использовать существующую газотранспортную инфраструктуру для диверсификации энергоносителей и снижения выбросов парниковых газов без ее кардинальной перестройки.

Российская Федерация, обладая крупнейшими в мире запасами природного газа и амбициозными планами по развитию водородной энергетики, закрепленными в Энергетической стратегии до 2035 года [1], активно исследует пути интеграции водорода в национальную газотранспортную систему. Особый интерес представляет производство «голубого» водорода методом парового риформинга метана с последующим улавливанием и хранением / утилизацией диоксида углерода, как наиболее технологически зрелого и экономически эффективного на текущий момент низкоуглеродного способа получения водорода в промышленных масштабах.

Целью данной работы является комплексный анализ возможностей повышения экономической и экологической эффективности магистрального транспорта газа за счет внедрения МВС.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Ключевые исходные данные и допущения

В рамках данной статьи для моделирования расчетов и оценки экономической целесообразности проекта по декарбонизации магистральной газотранспортной системы за счет использования МВС используются следующие исходные данные и допущения:

- объектом рассмотрения являются два ГПА-5,5 Taurus 60 компрессорной станции (КС) «Северная» мощностью 5,5 МВт каждый, обеспечивающие транспортировку 2,96 млрд м³ в год;
- содержание Н₂ в МВС составляет не более 20% объемной доли;
- для производства водорода используется установка SMR с Carbon Capture, Utilization and Storage (CCUS) производительностью 60 000 м³/ч «голубого» водорода (с улавливанием CO₂);
- ключевой параметр достижения экономической целесообразности: стоимость взносов за выбросы CO₂.

Ключевые рассматриваемые вопросы:

- процесс производства водорода и формирования МВС;
- сравнение характеристик МВС и природного газа (состав, теплота горения, индекс Воббе);
- определение инфраструктуры сбыта МВС;
- оценка влияния МВС на инфраструктуру сбыта и подтверждение безопасности вносимых изменений в состав природного газа;
- расчет и сравнение стоимости МВС и природного газа (для 1 м³ и 1 кг);
- оценка снижения выбросов CO₂ при использовании МВС (в пересчете на 1 МДж энергии);
- расчет минимального взноса за тонну CO₂, при котором достигается экономическая целесообразность проекта.

2. Производство МВС

КС «Северная» выбрана для моделирования по следующим причинам:

1) В процессе реконструкции КС «Северная» на объекте были установлены два дополнительных газоперекачивающих агрегата (ГПА) типа ГПА-5,5 Taurus 60 с газотурбинным приводом мощностью 5,5 МВт каждый и общим объемом перекачки 2,96 млрд куб. м³ в год [2].

2) Станция обслуживает северную часть Ленобласти, где потребление газа промышленности и коммунально-бытового сектора ежегодно растет. Также данный регион включен в федеральную «дорожную карту по водородной энергетике до 2030 года».

3) Данная компрессорная станция не задействована в перекачке газа к «Северному потоку».

4) В Ленинградской области расположены крупные нефтеперерабатывающие заводы, целлюлозно-бумажные комбинаты и металлургические предприятия, которые будут зависеть от декарбонизационной политики государства.

2.1. Анализ сырья

Обозначим состав газа, поступающего на компрессорную станцию для дальнейшей перекачки и преобразования в водород. К КС «Северная» сырье поступает через магистральный газопровод Грязовец-Выборг, добывается оно из Южно-Русского нефтегазового месторождения и имеет в своем составе около 99% метана (табл. 1) [3], [4].

Таблица 1. Состав рассматриваемого газа
Table 1. Composition of the gas under consideration

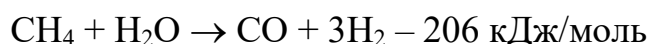
Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂
Объемное содержание, %	98,9	0,12	0,01	0,01	0,9	0,06

2.2. Выбор технологии получения водорода

Для проведения моделирования выбран метод парового риформинга метана с улавливанием углекислого газа. Этот подход считается экологически безопасным и обладает одним из самых высоких КПД (около 75% без CCUS и 60% с CCUS из-за потерь энергии на регенерацию абсорбента и компрессию уловленного CO₂.) и одну из наименьших стоимостей (до 100 рублей за м³ H₂). Так же стоит отметить, что данный метод эффективен только на крупных проектах, что в данном случае обосновано большими объемами проходящего природного газа. [5], [6], [7].

2.3. Технологические особенности производства МВС

Реакция парового риформинга метана происходит за счет взаимодействия водяного пара с газообразными углеводородами, в присутствии никелевого катализатора при температуре 850–950°C:



Эндотермический тепловой эффект реакции требует значительных затрат энергии. Для поддержания оптимальной температуры процесса до 20% исходного углеводородного сырья затрачивается на подогрев реакционной смеси. В результате реакции углерод утилизируется в основном в виде монооксида углерода. Для выделения и очистки водорода получаемый синтез-газ подвергают дополнительной конверсии по реакции водяного газа:



Образующийся CO₂ улавливают традиционными методами либо способом короткоциклового адсорбции. [8]

Для дальнейшего расчета стоимости получения водорода выбранным методом используются следующие исходные данные (для 1 кг водорода) [6]:

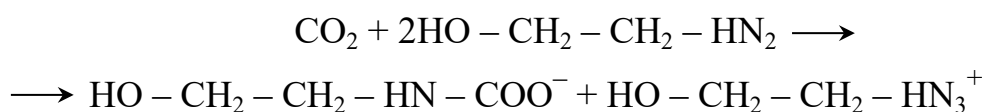
- затрачиваемая электроэнергия (ЭЭ): 3 кВт·ч;
- потребность в водопроводной воде: 0,444 л;
- расход природного газа: 2 кг.

2.4. Улавливание диоксида углерода.

Для данного проекта улавливание CO_2 осуществляется по технологии CCUS, которая является единственным промышленно реализуемым подходом, который способен:

- удалять CO_2 непосредственно из выбросов, где его концентрация сравнительно низкая (3–15%);
- обеспечивать непрерывный и крупнотоннажный цикл улавливания;
- позволять дальнейшее безопасное использование или долговременное хранение CO_2 .

Эта технология основана на химической реакции CO_2 и водного раствора моноэтаноламина, в результате которой происходит связывание CO_2 , с образованием карбамат-аниона и аммониевого катиона [8].



Далее получившийся раствор направляется в регенератор, где нагревается до необходимой для следующей реакции температуры и при взаимодействии с паром обратно раскладывается на CO_2 и MEA, где первый компонент отправляется на сжатие для дальнейшей транспортировки, а второй возвращается в изначальный цикл.

Транспортировка значительных объемов CO_2 до места утилизации может быть реализована по трубопроводу или железнодорожным транспортом, при этом экономическая целесообразность выбранного решения определяется местом транспортировки и вариантом утилизации.

Утилизация может быть реализована двумя способами [8]:

1) Захоронение одним из геологических способов на: истощенных нефтяных и газовых месторождениях, глубоких соленых аквиферах, неразрабатываемых угольных пластах, базальтовых и других магматических/минеральных формациях.

2) Использование в химической и продуктовой промышленности:

На месте производства водорода возможно использование CO_2 для производства синтез – газа, в том числе для производства метанола.

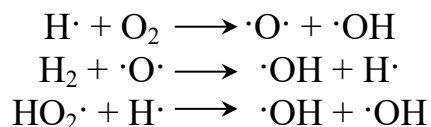
Также есть способы, не связанные с источником выбросов:

- минерализация с помощью гидроксидов металлов,
- производство удобрений через реакцию с аммиаком,
- внедрение в полимерные цепи,
- карбонизация бетона,
- карбонизация шлаков,
- использование в биологических производствах.

2.5. Физико-химические особенности горения метано-водородных смесей

Кинетика окисления метано-водородных смесей характеризуются выраженной нестационарностью, связанной с интенсивным формированием активных радикалов. Согласно результатам математического моделирования,

выполненного на основе кинетических схем GRI-Mech 3.0 [9] и San Diego Mechanism [10], добавление водорода к метану приводит к интенсификации реакций:



Это ускоряет формирование $\cdot\text{OH}$ и $\text{HO}_2\cdot$ радикалов, определяющих скорость развития цепных реакций. Рост концентрации OH -радикала на раннем этапе приводит к уменьшению индукционного периода воспламенения и снижению температуры самовоспламенения на $40\text{--}80^\circ\text{C}$ при увеличении доли H_2 от 0 до 20% [11].

Пределы воспламенения МВС также значительно шире по сравнению с чистым метаном: нижний концентрационный предел уменьшается с 5,3% до 3,5% об. при 20% H_2 , что согласуется с экспериментальными данными сухого горения [12]. Эти факторы необходимо учитывать при обосновании эксплуатационных режимов ГТУ, поскольку добавление водорода увеличивает скорость распространения пламени и устойчивость горения.

2.6. Диффузионно-кинетические особенности пламени МВС

При увеличении мольной доли H_2 в газовой смеси происходит смещение режима горения из диффузионной в смешанную и далее в кинетически контролируемую область. Это обусловлено тем, что молекулярный коэффициент диффузии водорода в 7–8 раз выше, чем метана [13].

Высокая диффузионная подвижность H_2 приводит к формированию расширенной предреакционной зоны и увеличению скорости подведения активных частиц в реакционную область, что вызывает рост ламинарной скорости пламени с 0,37 м/с (чистый CH_4) до 0,55–0,65 м/с при 20% H_2 [14].

Таким образом, в присутствии водорода структура фронта пламени становится более тонкой, а вклад кинетически контролируемых стадий возрастает, что согласуется с данными Mevel et al. [10]. Указанные особенности необходимо учитывать при моделировании горения в камерах сгорания и форсуночных головках ГТУ, поскольку переход от диффузионного режима к кинетическому приводит к повышенной чувствительности, к турбулентности и к возможному увеличению риска обратного удара пламени.

2.7. Узел смешения и анализа качества МВС

На следующем этапе водород подмешивается в поток природного газа с последующим анализом полученной метано-водородной смеси. Подмешивание осуществляется методом Т-образной инъекции, для тестирования однородности предлагается использовать систему аналогичную приведенной в [15], но для оценки потока МВС (рис. 1).

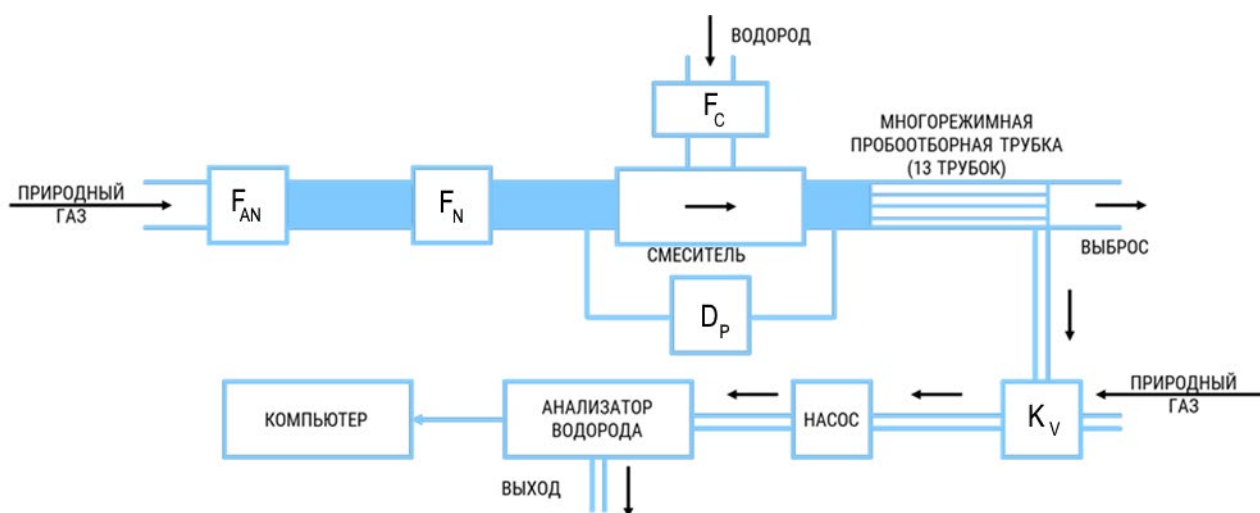


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения профиля концентрации смеси. F_{AN} – нагнетатель потока природного газа; F_N – массовый расходомер; F_C – контроллер потока водорода; D_P – прибор для измерения изменения давления (трансмиссер давления); K_V – многопозиционный клапан.

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup for measuring the concentration profile of the mixture. F_{AN} – natural gas flow compressor; F_N – mass flow meter; F_C – hydrogen flow controller; D_P – pressure change measuring device (pressure transmitter); K_V – multi-position valve.

Одно из ключевых требований для правильного смешивания топливных газов – поддержание минимального перепада давления (не более 2 бар) между двумя газовыми потоками на станции смешивания. Эта разница давлений необходима для обеспечения достаточной скорости входящей струи водорода, чтобы она могла проникнуть в основной поток и создать необходимую турбулентность для быстрого перемешивания.

Конструкция Т-соединения основана на создании турбулентного перемешивания в два этапа. Первый этап – эжекция, где газ из бокового входа захватывает газ из основного потока во входящую струю. Второй этап – отклонение потока, где входящий поток изгибается под действием основного потока, создавая расширяющуюся зону смешивания.

При этом важными параметрами для достижения стабильности показателей потока МВС являются: соотношение скоростей потоков и диаметров труб, а также длина тракта смешивания [15].

Для анализа качества МВС предлагается использовать метод определения индекса Воббе на основе содержания кислорода в дымовых газах после сгорания пробы. Данный метод рассмотрим на основе анализатора COSA 9610 (рис. 2) [16].

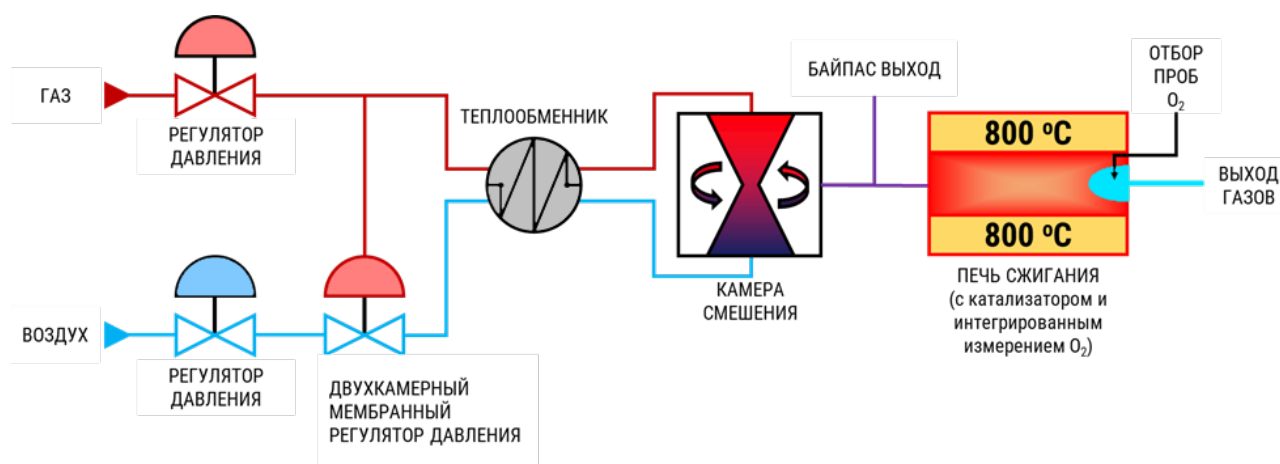


Рис. 2. Схема работы COSA 9610

Fig. 2. COSA 9610 operating diagram

Проба газа смешивается с сухим воздухом в заранее определенном и постоянном соотношении, которое зависит от диапазона тепловой энергии измеряемого газа. Топливо-воздушная смесь окисляется в камере сгорания при температуре 800 °С в присутствии катализатора и концентрация кислорода в продуктах сгорания измеряется циркониевой оксидной ячейкой. При высоких температурах стабилизированный оксид циркония служит в качестве электролита. Оксид частично диссоциирует и производит ионы кислорода, которые перемещаются через материал, генерируя напряжение. Остаточный кислород обеспечивает точное измерение потребности в воздухе [16].

3. Инфраструктура сбыта

Для комплексного анализа возможности использования МВС рассмотрим движения потока газовой смеси: после компрессорной станции МВС поступает в магистраль, проходит газораспределительные станции и после попадает к конечному потребителю.

3.1. Газотранспортная система

Основным агрегатом, служащим для перекачки и нагнетания МВС в газотранспортную систему, является газоперекачивающий агрегат (ГПА) типа «Taurus 60», произведенный компанией Solar Turbines Inc [23]. На данный момент в мире эксплуатируется около 1000 таких агрегатов.

Еще одним популярным вариантом агрегата является ГПА 16-Р «Уфа». Для возможности внешней оценки вида горелочного устройства камеры сгорания и сопоставления с аналогичными установками, приведем ее трехмерную модель (рис. 3) [24].

Так же стоит отметить типовой ГПА-370-18-2, используемый на различных КС, характеристики и особенности которого заранее известны и подтверждены, поэтому расчет безопасности в пункте 4.2 будет происходить именно на его основе [25].

Таблица 2. Сравнение характеристик ГПА**Table 2.** Comparison of GPU characteristics

Тип нагнетателя	ГПА-370-18-2	ГПА 16-Р «Уфа»	ГПА 5,5 Taurus 60
Производительность [млн м ³ /день]	33	35	4,05
Давление на входе [МПа]	6,08	-	6,00
Давление на выходе [МПа]	7,7	7,6	-
Температура на входе [К]	288	-	288
Номинальная мощность [МВт]	9,9	16	5,5
Показатель адиабаты	1,31	1,31	1,4

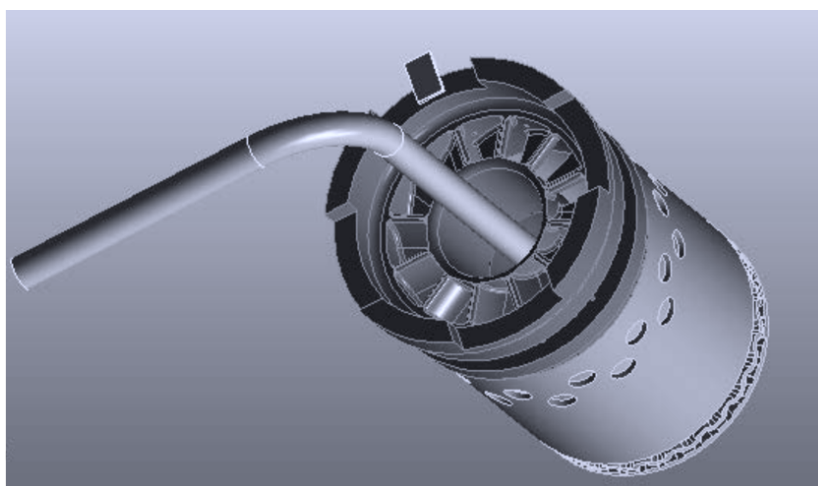


Рис. 3. Трехмерная модель горелочного устройства камеры сгорания газотурбинного двигателя АЛ-31СТ (вид со стороны входа воздуха).[18]

Fig. 3. Three-dimensional model of the burner device of the combustion chamber of the AL-31ST gas turbine engine (view from the air inlet side).

Основные типы труб и газовых магистралей [20][21]:

Трубопровод I класса:

1. Трубы класса прочности K60 Ø1420x21,6-26,4 мм на рабочее давление до 9,8 МПа.
2. Трубы класса прочности K65 Ø1420x23,2-27,7 мм на рабочее давление до 11,8 МПа.
3. Трубы подводных магистралей класса прочности L450 и L485.

Данные типы труб могут быть бетонированные с внутренним покрытием на основе эпоксидных смол для защиты от коррозии и эрозии.

Для дальнейшего распределения газа от КС до ГРС используются трубы II класса до 2,5 МПа, которые постепенно могут быть заменены на неразъемные соединения полиэтилен-сталь (НСПС).

К конечным потребителям газ (или МВС) доходит по трубам III класса с давлением менее 1,2 МПа, подробнее данная информация расписана в пункте 4.4.

3.2. Промышленное оборудование

Основными промышленными потребителями МВС будут различные газотурбинные установки (ГТУ) и котловое оборудование.

Котел серии ГТМ-84 Е-420-14-565 ГМ это энергетический паровой котел производительностью 420 т/ч и параметрами острого (перегретого) пара – давление 14 МПа, температура 565°C. Температура питательной воды – 232°C и температура горячего воздуха при сжигании газа – 238°C. Котел рассчитан на сжигание газа или мазута, в данной случае рассматривается сжигание газообразного топлива [3].

Газовая турбина серии GEPG111 6FA эта газотурбинная установка является одновальным осевым турбоагрегатом с 18-ступенчатым компрессором, шестью камерами сгорания и 3-ступенчатой турбиной с воздушным охлаждением. Мощность турбины составляет 77 МВт. Привод генератора осуществляется через понижающий редуктор. Турбина PG6111FA предназначена для работы в парогазовом цикле, где тепло выхлопных газов используется для получения перегретого пара [22].

ГТЭ-160V94.2 – является одной из первых установок, произведенных на совместном производстве с Siemens на территории РФ, выбор в пользу производства этой установки был сделан после сравнительного анализа передовых ГТУ мировых производителей. Мощность данной ГТЭ – 157 МВт, КПД – 34%, масса – 275 т, степень повышения давления – 11,1 [23].

Важными техническими особенностями являются: меньшее число ступеней лопаточных аппаратов компрессора и турбины (в частности, меньшее число наиболее трудоемких охлаждаемых лопаточных венцов); сварная конструкция корпуса турбогруппы.

Важными эксплуатационными особенностями являются: высокий КПД при работе в составе парогазовой установки, высокий уровень эксплуатационной надежности и большой опыт эксплуатации ГТУ (в настоящее время более 120 ГТУ) [23].

3.3. Частное оборудование

В Нидерландах был проведен аналогичный эксперимент с плитами и котлами, оснащенными наиболее распространенными типами горелок, рассчитанных на газ с узким диапазоном числа Воббе. Оборудование не адаптировалось под природный газ, обогащенный водородом. Исследование выполнялось с использованием газа месторождения Гронинген, содержащего 12–14% азота, что снижает его теплотворность [24].

Таблица 3. Газовые котлы [24]**Table 3.** Gas boilers [24]

Технические условия	Котел 1	Котел 2	Котел 3	Котел 4
Мощность (80/60°C)	5,5-24,0 кВт	5,6-22,5 кВт	4,8-22,9 кВт	8,7-24,0 кВт
Конструкция	Цилиндрическая стальная горелка	Цилиндрическая стальная горелка	Горелка с керамическим элементом	Цилиндрическая стальная горелка
Теплообменник	Цилиндрический теплообменник из нержавеющей стали	Алюминиевый блок с ребрами	Алюминиевый блок с ребрами	Цилиндрический теплообменник из нержавеющей стали
Зажигание	Искровое	Искровое	Запальная свеча	Искровое
Контроль пламени	Ионизационный датчик	Ионизационный датчик	Ионизационный датчик	Ионизационный датчик

Таблица 4. Газовые плиты [24]**Table 4.** Gas stoves [24]

№ конфорки	Конфорка 1	Конфорка 2	Конфорка 3
Тип конструкции	Встроенная варочная поверхность	Автономная варочная поверхность	Варочная поверхность с электропечью

Приведенные выше таблицы 3 и 4 учитывают подавляющее большинство конструкций бытовых газовых приборов, используемых в домах и квартирах.

4. Оценка безопасности газоснабжения

4.1. Транспортировка МВС

Для оценки физического влияния МВС на газопровод необходимо определить изменение давления по длине газопровода [21]:

$$p(x) = \sqrt{P_H^2 - \frac{16 \times M^2 \times \lambda \times Z_{cp} \times T_{cp} \times R}{m \times \pi^2 \times d^5} \times x}$$

где: P_H - давление в начале участка газопровода (МПа); M – массовый расход МВС (кг/с); λ – коэффициент гидравлического сопротивления; Z_{cp} – средний коэффициент сжимаемости МВС; T_{cp} – средняя температура МВС (К); R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль*К)); m – молекулярная масса МВС (кг/моль); d – внутренний диаметр газопровода (мм); x – сечение газопровода (мм²).

В источнике [21] был проведен расчет параметров для условного газопровода.

Потери давления возрастают с увеличением концентрации водорода в МВС. Следовательно, для сохранения одинакового уровня энергопередачи при транспортировке МВС по действующим газопроводам необходимо пропорционально повышать давление на входе в зависимости от содержания водорода.

Для оценки химического влияния МВС на газопровод использованы результаты исследований ООО «Газпром ВНИИГАЗ», где изучалось изменение механических свойств труб класса прочности К60 – К65 под воздействием 100% водорода и МВС с концентрацией водорода 10–20% при давлениях 10–12 и 20–30 МПа [25]. По результатам работы сделаны выводы, что добавление водорода сокращает срок эксплуатации металлических труб, в том числе и из-за повышения скорости роста трещин.

Механическая прочность стальных труб классов К60–К65 при контакте с водородсодержащими газами определяется механизмами водородного охрупчивания. Согласно современным исследованиям [26; 27], основными моделями разрушения являются:

- HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity) – локализованное повышение подвижности дислокаций;
- HEDE (Hydrogen Enhanced Decohesion) – снижение энергии межатомных связей в зонах высокого напряжения;
- AIDE (Adsorption-Induced Dislocation Emission) – эмиссия дислокаций при адсорбции водорода.

Пороговые концентрации водорода, при которых начинается заметное снижение трещиностойкости стальных труб, составляют 20–40 ppm при давлениях 8–12 МПа [28]. При температурах ниже 0 °С влияние водорода усиливается вследствие снижения энергий диффузии.

Скорость деформации также оказывает ключевое влияние: при $\dot{\epsilon} > 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ риск перехода к HEDE-механизму растет экспоненциально [29].

Учитывая указанные механизмы, трубы К60–К65 при транспортировке МВС с долей H_2 до 20% остаются в безопасной зоне эксплуатации, что подтверждается испытаниями, приведенными в работах отечественных и зарубежных авторов [30]. Однако при давлениях выше 12 МПа или при низких температурах требуется нормирование скорости деформации и применение ингибиторов диффузии.

Воздействие водорода на конструкционные металлы при температурах ниже 200°С вызывает водородную хрупкость, проявляющуюся в снижении пластичности и деформационной способности, а также разрушении при напряжениях ниже предела текучести. Наиболее подвержены этому эффекту ферритные низколегированные стали с ОЦК-решеткой, используемые для труб магистральных газопроводов.

Стоит отметить, что трубы высокого давления с МВС, подлежащих модернизации, будут использоваться на участке не более 30–60 км при подаче

МВС на ГРС «Северная», «Восточная» и «Восточная-2». Одним из вариантов модификации труб является пассивная защита в виде нанесения термопластичного барьера, который выступает как тонкий внутренний слой в многослойной структуре защиты [25].

Для стальных и полиэтиленовых труб низкого давления, описанных в пункте 3.1., содержание водорода не приведет к критическим последствиям. [31]

4.2. Газотранспортная система [4]

В пункте 3.1 были представлены характеристики ГПА, который используется для описываемого проекта. Для доказательства безопасности работы Taugus 60 проанализируем результаты исследования на типовом ГПА-370-18-2, используемом на КС, характеристики и особенности которого заранее известны и подтверждены (табл. 2) [19].

Добавление водорода негативно влияет на работу оборудования газотранспортной системы:

- при сохранении производительности и перепада давления возрастает энергопотребление компрессоров;
- повышается температура смеси после сжатия, увеличивая нагрузку на холодильник;

Исходя из этого можно сделать вывод, что для дальнейшей работы ГПА будет необходима частичная переналадка оборудования без критических изменений в конструкции.

4.3. Промышленное оборудование

На основании анализа работы ГТУ и ГПА, расчетов свойств МВС и описанного выше расчета, установлено, что с ростом содержания водорода объемная теплотворная способность смеси снижается, а массовая возрастает из-за низкой плотности водорода ($0,09 \text{ кг/м}^3$ против $0,7 \text{ кг/м}^3$ у природного газа). Использование такого топлива увеличивает нагрузку на систему топливоподачи и форсунки, а также приводит к росту общего расхода топливно-воздушной смеси.

При концентрациях водорода ниже 20% в метано-водородной смеси не требуется проведение модернизации камеры сгорания газотурбинных двигателей [32]. Повышение доли водорода вызывает рост температуры газа после сжатия, увеличивая нагрузку на холодильники компрессорных станций, а также повышает энергопотребление компрессоров примерно на 7% при добавлении 20% водорода.

Следовательно, при работе оборудования на МВС необходима частичная переналадка агрегатов, не приводящая к критическим нарушениям в их работе.

Важно отметить, что при сгорании топлива в различных агрегатах существуют определенные энергетические потери, так как топливно-воздушная смесь (ТВС) неоднородна и всегда присутствуют локально обогащенные/обедненные зоны, где происходит лишь частичное сгорание ТВС. Еще одним важным аспектом является влияние концентрации гидроксильных радикалов на скорость окисления CO в CO₂, что снижает потери, связанные с

неполным сгоранием топлива, так как добавление водорода увеличивает концентрацию Н-радикалов, тем самым и скорость сгорания топлива (см. пункт 2.6.). Этот эффект особенно значителен для частичной загрузки оборудования, где потери на неполное сгорания топлива могут достигать до 3-4%. [33]. Суммируя с повышением удельной теплоемкости МВС (доказывается в следующем пункте) в сравнении с природным газом, можно сделать вывод о возможном потенциальном увеличении выделяемой энергии при сгорании ТВС на 8-9%[33].

Данный вывод доказывается исследованиями в работе [22]. Анализ результатов позволил определить, что для газовой турбины при сохранении потока на уровне 5,04 кг/с МВС прирост по мощности составит примерно 9,5%.

4.4. Частное оборудование

Для того, чтобы приводить в сравнение данные эксперимента Нидерландов, необходимо доказать, что изменение числа Воббе при добавлении в выбранный природный газ 20% водорода, будет соответствовать нормативным параметрам РФ. Кроме того, необходимо сравнить изменение числа Воббе и для газа из Гронингенского месторождения с учетом правовых норм Нидерландов, где и проводился данный эксперимент.

МВС с использованием газа из Южно-Уральского месторождения:

Расчет производился с учетом формул, приведенных в ГОСТ 31369-2008 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава» [34]

$$W = \frac{H_s}{\sqrt{d}}$$

W – число Воббе (МДж/м³); H_s – высшая объемная теплота сгорания при стандартных условиях (МДж/м³); d – относительная плотность газа по отношению к воздуху.

$$d = \frac{\rho_{\text{газ}}}{\rho_{\text{воздух}}}$$

В таблице 5 приведены физико-химические свойства компонентов газа при стандартных условиях по данным из ГОСТ 31369-2008 [34].

Для расчета высшей теплоты сгорания (H_s или ВТС), нам необходимо определить низшую теплоту сгорания газа (НТС). Для расчета данной величины для газа из Южно-Русского месторождения нам необходимы физико-химические свойства газа (табл. 5) и состав газа (табл. 1), тогда НТС будет равна:

$$\text{НТС} = 0,989 \times 35,8 + 0,0012 \times 64,4 + 0,0001 \times 91,3 + 0,0001 \times 118,0 + 0,009 \times 0 + 0,0006 \times 0 = 35,18 \text{ МДж/м}^3$$

$$\text{ВТС} = 1,11 * 35,5 = 39,05 \text{ МДж/м}^3$$

где: 1,11 – коэффициент поправки на скрытую теплоту конденсации воды.

$$\rho_{\text{газ}} = 0,989 \times 0,716 + 0,0012 \times 1,356 + 0,0001 \times 2,010 + 0,0001 \times 2,668 + 0,009 \times 1,251 + 0,0006 \times 1,977 = 0,712$$

$$\rho_{\text{воздух}} = 1,225$$

$$d = \frac{0,712}{1,225} = 0,58$$

$$W = \frac{39,05}{\sqrt{0,58}} = 51,2 \text{ МДж/м}^3$$

Таблица 5. Физико-химические свойства газа из Южно-Русского месторождения

Table 5. Physicochemical properties of gas from the Yuzhno-Russkoye fiel.

Компонент	Низшая теплота сгорания (МДж/м ³)	Плотность (кг/м ³)
CH ₄	35,8	0,716
C ₂ H ₆	64,4	1,356
C ₃ H ₈	91,3	2,010
C ₄ H ₁₀	118,0	2,668
N ₂	0	1,251
CO ₂	0	1,977

Получив значение числа Воббе для выбранного природного газа, рассчитаем значение для МВС:

Таблица 6. Физико-химические свойства МВС

Table 6. Physicochemical properties of МХМ

Компонент	Низшая теплота сгорания (МДж/м ³)	Плотность (кг/м ³)	Объемное содержание (%)
CH ₄	35,8	0,716	79,12
C ₂ H ₆	64,4	1,356	0,096
C ₃ H ₈	91,3	2,010	0,008
C ₄ H ₁₀	118,0	2,668	0,008
N ₂	0	1,251	0,72
CO ₂	0	1,977	0,048
H ₂	10,78	0,090	20

$$\text{НТС} = 30,66 \text{ МДж/м}^3$$

$$\text{ВТС} = 34,03 \text{ МДж/м}^3$$

$$\rho_{\text{МВС}} = 0,61$$

$$d = \frac{0,59}{1,225} = 0,48$$

$$W_{\text{МВС}} = \frac{34,03}{\sqrt{0,48}} = 48,51 \text{ МДж/м}^3$$

По итогам расчетов мы выяснили, что числа Воббе для природного газа и МВС, согласно ГОСТ 5542-2022 «Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения» [35], допустимый диапазон числа Воббе для бытовых газов – 41,20–54,50 МДж/м³, с максимальным отклонением ±5%. Смесь с 20% водорода удовлетворяет этим требованиям.

Так как при содержании азота в природном газе (при рассмотрении месторождения Гронинген), снижается его теплотворность, то и изменение числа Воббе будет менее значительным, по этой причине для рассмотрения безопасности использования можно выбрать пример нидерландского опыта.

С учетом определенной допустимости использования расчетов по нормативным показателям, определим допустимость МВС в газовых бытовых приборах и стандартных трубопроводах и арматур [24].

В ходе четырехлетних испытаний оценивали влияние добавления водорода до 20% по объему на трубы, арматуру и бытовые газовые приборы. Испытанные материалы (не пластифицированный и ударопрочный ПВХ, ПЭ высокой плотности) не продемонстрировали ухудшения термических или механических свойств; признаки деградации не выявлены. Арматура и уплотнения сохранили прочность и герметичность, а варочные поверхности и котлы соответствовали требованиям по эмиссиям, зажиганию и герметичности; зафиксированы лишь единичные незначительные отклонения, не приводившие к авариям. Коэффициенты водородопроницаемости полимеров различались, что следует учитывать при выборе материалов для критичных участков [24].

Результаты испытаний показали, что трубопроводные системы и бытовые газовые приборы могут безопасно работать при добавлении до 20% водорода в сети природного газа.

Проведенный анализ, представленный в статье [24] по применимости МВС для частного оборудования подтвердил соответствие в нормативной базе Нидерландов. Для подтверждения возможности использования результатов работы на территории Российской Федерации проведен сравнительный анализ нормативных правовых актов, регулирующих стандарты в РФ и европейских странах:

- EN 483:1999[36]/ГОСТ Р 54826-2011[37] – стандарты для газовых котлов центрального отопления до 70 кВт. Российский ГОСТ адаптирован к климатическим условиям и дополнен требованиями к работе при температурах до –40°C.
- ISO 9969:2016[38]/ГОСТ ISO 9969-2025[39] – определяют методику оценки кольцевой жесткости термопластичных труб. Российский стандарт идентичен международному.
- EN 1254-4:2021[40]/ГОСТ Р 52922-2008[41] – устанавливают требования к медным фитингам для капиллярной пайки. ГОСТ учитывает национальные особенности материалов и ограничивает массовую долю углерода на внутренней поверхности (не более 1 мг/дм²).
- ISO 8256[42] / ГОСТ 34250-2017[43] – регламентируют методы определения прочности пластмасс при ударном растяжении. Отличия между версиями носят редакционный характер.

Таким образом, различия между российскими и европейскими стандартами не являются критическими и не препятствуют внедрению водорода в газораспределительные сети в концентрации до 20%.

5. Оценка воздействия на окружающую среду

5.1. Выбросы CO₂

Сравним теплоту сгорания различных смесей, пересчитав объемное содержание в массовое по ГОСТ Р 8.974-2019 «Государственная система обеспечения единства измерений. Газовый анализ. Пересчет данных состава газовых смесей» [44]: 1 кг природного газа, 1 кг МВС с 20% содержания водорода (объемно), 1 кг природного газа + газ, необходимый для производства водорода для МВС (таблицы 7, 8).

Для определения массового содержания газа использовалась формула:

$$w_i = \frac{\varphi_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n \varphi_i \times M_i}$$

где: w_i – массовая доля i -го компонента; φ_i – объемная доля компонента; M_i – молярная масса компонента (г/моль). Далее необходимо рассчитать теплоту сгорания рассматриваемого газа:

$$Q = \sum_{i=1}^n w_i \times q_i$$

где: Q – теплота сгорания; w_i – массовая доля i -го компонента; q – удельная теплота сгорания i -го компонента.

1) 1 кг природного газа

Таблица 7. Физико-химические свойства природного газа

Table 7. Physicochemical properties of natural gas

Компонент	Плотность (кг/м ³)	Объемное содержание	Массовое содержание	Удельная теплота сгорания (МДж/кг)	Молярная масса (г/моль)
CH ₄	0,716	0,989	0,9630	50,1	16,04
C ₂ H ₆	1,356	0,0012	0,0020	63,7	30,07
C ₃ H ₈	2,010	0,0001	0,0002	48,0	44,1
C ₄ H ₁₀	2,668	0,0001	0,0004	49,5	58,12
N ₂	1,251	0,0009	0,0015	-	28,02
CO ₂	1,977	0,0006	0,0016	-	44,01

$$Q_{\text{природного газа}} = 49,27 \text{ МДж/кг}$$

2) 1 кг МВС

Таблица 8. Физико-химические свойства МВС

Table 8. Physicochemical properties of MHM

Компонент	Плотность (кг/м ³)	Объемное содержание (%)	Массовое содержание (%)	Удельная теплота сгорания (МДж/кг)
CH ₄	0,716	0,79120	0,96338	50,1
C ₂ H ₆	1,356	0,00096	0,00219	63,7
C ₃ H ₈	2,010	0,00008	0,00026	48,0
C ₄ H ₁₀	2,668	0,00008	0,00035	49,5
N ₂	1,251	0,00072	0,00153	-
CO ₂	1,977	0,00048	0,00160	-
H ₂	0,090	0,2	0,03067	120

$$Q_{\text{MBC}} = 52,1 \text{ МДж/кг}$$

3) 1 кг природного газа + газ, необходимый для производства водорода в предыдущей смеси

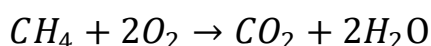
Для производства 1 кг водорода необходимо 2 кг метана, значит для производства 30 грамм водорода необходимо 60 грамм метана.

$$Q_{1 \text{ кг природного газа} + 30 \text{ грамм метана}} = 51,50 \text{ МДж}$$

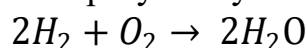
Из данных расчетов можно сделать, что добавление 20% водорода в природный газ повышает теплоту сгорания смеси в сравнении с сжиганием природного газа с учетом затраченной части на производство водорода.

Составив простое линейное уравнение, получим, что для уравнивания теплоты сгорания необходимо добавить 43 грамма метана.

При полном сжигании метана в атмосфере протекает реакция:



При сжигании водорода не образуется углекислого газа:



По результатам расчета получены следующие результаты:

- 1) Для 1 кг природного газа – 2,73 кг CO₂.
- 2) Для 1 кг МВС – 2,65 кг CO₂.
- 3) Для 1 кг природного газа + 30 грамм природного газа – 2,82 кг CO₂.
- 4) Для 1 кг природного газа + 43 грамма природного газа – 2,85 кг CO₂.

5.2. Исследования на потребляющих агрегатах

При фактическом расчете выбросов необходимо обращать внимание не только на концентрацию веществ, но и на температуру смеси. Предельная температура лопаток турбины, находящейся непосредственно за камерой сгорания, определяется жаропрочностью материалов, из которых они изготовлены. Превышение предельной температуры лопаток турбины приводит к ее разрушению вследствие явления ползучести. В качестве предельной выберем рабочую температуру лопаток турбины газотурбинной установки ГТЭ-160, составляющая 1272,6 К [23].

Было рассмотрено несколько вариантов расчета с различным содержанием водорода и метана в смеси, подобрав оптимальный коэффициент избытка воздуха для достижения оптимальной температуры перед турбиной, а также концентрации веществ в смеси при различных вариантах расчета. В качестве окислителя во всех вариантах расчета выступает воздух. Условия, при которых находятся параметры равновесного состояния, задаются двумя значениями параметров: внутренней энергии и давления, значения которого задаются промежутком от 0,2 до 10 МПа. Для сокращения объема в качестве результатов выводятся параметры при давлении 0,2; 5 и 9,95 МПа. Исходные данные приведены в таблице 9.

Таблица 9. Исходные данные

Table 9. Initial data

Вариант расчета	Содержание водорода H ₂ в смеси, %	Содержание метана CH ₄ в смеси, %	Оптимальный коэффициент избытка воздуха α
1	2	98	3,27
2	5	95	3,27
3	10	90	3,29
4	20	80	3,34
5	30	70	3,38
6	50	50	3,44

Анализируя результаты расчетов, приведенных в вышеуказанном источнике, приходим к выводу, что при увеличении содержания водорода в топливной смеси происходит значительное снижение концентрации оксида и диоксида углерода (углекислого газа) в продуктах сгорания. Так, при увеличении доли водорода в топливной смеси до 20%, выбросы углекислого газа снижаются в 1,5 раза. Выбросы окислов азота остаются практически неизменными, так как увеличивается коэффициент избытка воздуха α , а температура воздуха в зоне горения не возрастает. Теоретически имеется возможность использования водорода в топливной смеси 20% и более с соответствующим коэффициентом избытка воздуха.

Анализ результатов исследования ГТМ-84 Е-420-14-565 ГМ, приведенного в источнике [22] показывает, что при двукратном увеличении объемной доли водорода массовый расход топлива снижается в 1,2 раза. Объемный расход, напротив, возрастает в 1,5–2,5 раза при 50% объемной и массовой доле водорода. С ростом содержания водорода требуется меньше воздуха для горения, поэтому общий объем газовой смеси увеличивается незначительно, частично компенсируя рост подачи топлива. Кроме того, сжигание водородсодержащего топлива снижает выбросы CO₂, что положительно влияет на экологию.

6. Оценка экономической целесообразности

6.1. Методика инвестиционной оценки привлекательности

Для оценки инвестиционных параметров решения была разработана укрупненная технико-экономическая модель многопараметрической оценки эффективности внедрения предложения по замещению части природного газа (ПГ) на H_2 в составе газовой смеси для создания МВС. Цель моделирования – определение условий реализуемости проекта при варьировании различных входных параметров.

Укрупненно, модель рассчитывается в соответствии со следующими шагами:

1. Определение и внесение в модель исходных данных для инвестиционной оценки. Данные, принятые в текущем расчете, приведены в следующем подразделе.
2. Определение необходимой годовой производительности H_2 по рассчитанной объемной доле в составе МВС для формирования газовой смеси аналогичной энергоемкости на всем жизненном цикле проекта. Определение дополнительного количества ПГ для производства H_2 в требуемом объеме.
3. Определение уровня выбросов от сжигания ПГ и МВС конечным потребителем исходя из полученных объемов, выявление экологического эффекта – снижения уровня выбросов CO_2 .
4. Определение капитальных затрат исходя из требуемой производительности по водороду, включающих в себя стоимость самого оборудования, проектно-изыскательские и строительно-монтажные работы.
5. Определение потребления ресурсов (ЭЭ, вода, ПГ) и необходимого количества персонала для обслуживания установки.
6. Определение ежегодных затрат на потребляемые ресурсы, фонда оплаты труда (ФОТ) и прочих затрат.
7. Определение целевого тарифа за 1 тонну CO_2 .
8. Проведение анализа чувствительности дисконтированного срока окупаемости проекта по изменяемым характеристикам.

6.2. Исходные данные для поведения расчетов

В качестве исходных данных были определены следующие параметры (табл. 10).

Для проведения расчетов использованы следующие допущения и субсидии:

- доля юридических лиц, подпадающих под требования текущего законодательства в части компенсации за выбросы парниковых газов без учета нормированных квот – 90%;
- доля субсидирования ЭЭ на эксплуатацию оборудования по созданию МВС, которая может быть отнесена к затратам на собственные нужды ввиду наличия собственной генерации на объекте – 98% (0,22 руб./кВт·ч);
- доля субсидирования тарифа на ПГ, поступаемого на КС, которая может быть отнесена к затратам на собственные нужды для собственной генерации – 70% (2,2 руб./м³ ПГ);

– доля субсидирования капитальных затрат на закупку производственного оборудования в рамках Федеральных программ – 0%.

Таблица 10. Ключевые параметры

Table 10. Key parameters

№	Показатель	Значение
1. Общепроектные:		
1.1.	Год начала реализации проекта	2026 г.
1.2.	Срок возведения капитальных сооружений	2 года
1.3.	Начало эксплуатации объекта	2028 г.
1.4.	Горизонт планирования	до 2041 года (включительно)
1.5.	Годовая пропускная способность КС «Северная»	2,96 млрд м ³
1.6.	Процент загруженности КС в течение года	100% от пропускной способности
2. Технологические:		
1.7.	Схема оборудования производства H ₂ (далее – установка SMR)	модульная
1.8.	Производительность одной установки SMR (с утилизацией выбросов методом КЦА)	1000 кг H ₂ /час
1.9.	Потребление технической воды на 1 кг H ₂	0,000444 м ³ / кг H ₂
1.10.	Потребление электрической энергии на 1 кг H ₂	3 кВт*ч/кг H ₂
1.11.	Выбросы при сжигании чистого ПГ	2,7347 кг CO ₂ /кг ПГ
1.12.	Выбросы при проведении парового риформинга метана	отсутствуют
1.13.	Выбросы при сжигании МВС (20 об.% H ₂)	2,6508 кг CO ₂ /кг МВС
3. Эксплуатационные:		
1.14.	Уровень плановых простоев	5%
1.15.	Нагрузка на оборудование	90%
1.16.	Количество полных штатных единиц на 1 установку парового риформинга по рабочему графику 2/2	1 ед.
4. Тарифы по потребляемым ресурсам [45]:		
1.17.	Стоимость ЭЭ на 2 ^{ое} полугодие 2025 г. без учета стоимости технического присоединения [46]	10264,65 руб./МВт*ч
1.18.	Стоимость технической воды на 2 ^{ое} полугодие 2025 г. без учета стоимости технического присоединения [47]	24,38 руб./м ³
1.19.	Стоимость природного газа для потребителя в ЛО[48]	7,4 руб./м ³
5. Тарифы по потребляемым ресурсам:		
1.20.	Стоимость 1 установки SMR	450 млн руб.
1.21.	Стоимость проектно-изыскательских и строительно-монтажных работ	10% от стоимости установки для каждой работы
1.22.	Заработная плата 1 штатной единицы для обслуживания и эксплуатации установки на 2 ^{ое} полугодие 2025 г. без учета НДФЛ и соц. взносов	100 тыс. рублей в месяц
1.23.	Доля прочих расходов, относимых на операционные издержки	10% от ежегодного ФОТ

Для достижения окупаемости на горизонте планирования (до 2041 года) с учетом приведенных допущений и субсидий определен целевой тариф за **1 тонну CO₂ – 2477,29 руб./т.**

Также был проведен анализ чувствительности показателя дисконтированного срока окупаемости (DPP) при ставке дисконтирования 9,44% от изменения доли субсидирования по ключевым параметрам при изменении тарифной стоимости за выбросы CO₂. В результате анализа выявлено, что наибольшее влияние оказывает тариф на ЭЭ, после чего в порядке убывания тариф на ПГ и субсидирование капитальных затрат (табл. 11–13). Соответственно, увеличение значений изменяемых характеристик позволяет снизить срок окупаемости проекта без изменения тарифа на выбросы, тогда как дополнительное изменение тарифа на выбросы позволяет минимизировать потребность в субсидировании ключевых параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее исследование представляет комплексную технико-экономическую оценку возможности декарбонизации магистральной газотранспортной системы Российской Федерации посредством внедрения метано-водородных смесей с содержанием водорода до 20% об. на примере пилотного проекта строительства установки парового риформинга метана с системой улавливания и хранения углекислого газа на компрессорной станции «Северная» ПАО «Газпром».

Проведенный анализ подтверждает техническую осуществимость и безопасность использования МВС в существующей газотранспортной инфраструктуре при соблюдении определенных технологических условий.

Результаты моделирования транспортировки МВС демонстрируют увеличение потерь давления по длине газопровода, что требует компенсации за счет повышения входного давления пропорционально концентрации водорода. Вместе с тем, четырехлетние испытания материалов труб и арматуры из полиэтилена высокой плотности, ПВХ и стальных сплавов подтверждают сохранение механических, термических свойств и герметичности при эксплуатации с МВС, за исключением труб высокого давления (К60–К65), для которых рекомендуется внедрение дополнительных барьерных покрытий на внутренней поверхности для предотвращения водородной хрупкости металлов. Также анализ воздействия МВС на оборудование газотранспортной системы и конечных потребителей показывает необходимость частичной переналадки газоперекачивающих агрегатов и газотурбинных установок без критических изменений конструкции.

Оценка проекта с точки зрения экологии показывает снижение углеродного следа. В соответствии с расчетами, при увеличении доли водорода в топливной смеси до 20% об., выбросы углекислого газа снижаются на 200 г за равное количество выделяемой энергии (с 2,85 кг до 2,65 кг). При текущих рыночных условиях достижение окупаемости проекта к 2041 году возможно при установлении тарифа на выбросы CO₂ на уровне 2477,29 руб./т на условиях дополнительного субсидирования операционных затрат.

Таблица 11. Анализ чувствительности DPP проекта от изменения доли субсидирования CAPEX и тарифа на выбросы**Table 11.** DPP sensitivity analysis by CAPEX subsidy rate and emission tariff

		Тарифная стоимость платы за выбросы, руб./т. CO ₂												
		%	4500,00	5000,00	5500,00	6000,00	6500,00	7000,00	7500,00	8000,00	8500,00	9000,00	9500,00	10000,00
Доля субсидирования CAPEX, %	0%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	10%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	20%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	30%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	40%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	50%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	60%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	70%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	10
	80%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	5
	90%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	4
100%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	10	3	

Таблица 12. Анализ чувствительности DPP проекта от изменения доли субсидирования ЭЭ и тарифа на выбросы**Table 12.** DPP sensitivity analysis by energy subsidy rate and emission tariff

		Тарифная стоимость платы за выбросы, руб./т. CO ₂												
			4500,00	5000,00	5500,00	6000,00	6500,00	7000,00	7500,00	8000,00	8500,00	9000,00	9500,00	10000,00
Доля субсидирования ЭЭ, %	0%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	10%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	20%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	9
	30%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	14	8	7	7
	40%	>	>	>	>	>	>	>	>	12	8	6	6	6
	50%	>	>	>	>	>	>	>	10	8	6	5	5	5
	60%	>	>	>	>	>	>	10	7	6	5	5	4	4
	70%	>	>	>	>	14	9	7	6	5	5	4	4	4
	80%	>	>	>	13	9	7	6	5	5	4	4	4	4
	90%	>	>	11	8	7	6	5	5	4	4	4	4	4
100%	>	11	8	7	6	5	5	4	4	4	4	4	3	

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕКАРБОНИЗАЦИИ ГАЗОВОЙ ИНФРАСТРУКТУРЫ

Таблица 13. Анализ чувствительности DPP проекта от изменения доли субсидирования ПГ и тарифа на выбросы

Table 13. DPP sensitivity analysis by natural gas subsidy rate and emission tariff

		Тарифная стоимость платы за выбросы, руб./т. CO ₂											
		4500,00	5000,00	5500,00	6000,00	6500,00	7000,00	7500,00	8000,00	8500,00	9000,00	9500,00	10000,00
Доля субсидирования ПГ, %	0%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	10%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	20%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>
	30%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	11
	40%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	8
	50%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	>	9	7
	60%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	12	8	6
	70%	>	>	>	>	>	>	>	>	>	8	7	6
	80%	>	>	>	>	>	>	>	>	10	7	6	5
	90%	>	>	>	>	>	>	>	>	8	6	5	5
100%	>	>	>	>	>	>	>	>	9	7	6	5	5

Полученные результаты свидетельствуют о том, что внедрение метано-водородных смесей представляет собой перспективное технологическое решение для поэтапной декарбонизации газотранспортной системы Российской Федерации, позволяющее использовать существующую инфраструктуру без кардинальной перестройки и достичь значительного сокращения выбросов парниковых газов. Однако коммерческая реализуемость проекта критически зависит от величины тарифов на углеродные выбросы и предоставления целевых субсидий на производство «голубого» водорода.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Правительство Российской Федерации. (2020). Распоряжение Правительства РФ от 09.06.2020 № 1523-р (ред. от 15.02.2025) «Об утверждении Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года».
2. КС «Северная»: реконструкция началась. (2021). *Трубопроводный транспорт*. [https://spb-tr.gazprom.ru/d/journal/37/55/1-\(47\)-mart-2021_.pdf](https://spb-tr.gazprom.ru/d/journal/37/55/1-(47)-mart-2021_.pdf) (дата обращения: 21.10.2025).
3. Лебедев, В. А., Горина, О. Л. (2021). Энергетическая эффективность технологий использования водорода на ТЭС. Материалы международной научно-практической конференции «Развивая энергетическую повестку будущего», СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 63–68.
4. Газпром. (2025). *Южно-Русское месторождение*. <https://www.gazprom.ru/projects/yuzhno-russkoye/> (дата обращения: 05.11.2025).
5. Лисин, Е. М., Паршина, А. С., Замешаева, И. С., Мусаева, Д. Э. (2022). Техно-экономические аспекты производства и использования водорода на тепловых электростанциях. *Вестник КГЭУ*, 2(54), 120–133. <https://cyberleninka.ru/article/n/tehniko-ekonomicheskie-aspekty-proizvodstva-i-ispolzovaniya-vodoroda-na-teplovyyh-elektrostantsiyah>.
6. Алфаяд, А. Г. Х., Валиев, Д. З., Кемалов, Р. А., Кемалов, А. Ф. (2023). Моделирование установки парового риформинга метана с выделением водорода. *Казанский федеральный университет*, 20–26.
7. Занина, А. А., Степанов, А. В., Соколов, И. В., Шаповалова, О. В., Лисов, А. А. (2025). Оценка перспектив и экономической целесообразности различных методов производства водорода для использования в ракетно-космической отрасли. *Экономика космоса*, 3(13), 22–40. [https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-perspektiv-i-ekonomicheskoy-tselesoobraznosti-razlichnyh-metodov-proizvodstva-vodoroda-dlya-ispolzovaniya-v-raketno](https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-perspektiv-i-ekonomicheskoy-tselesoobraznosti-razlichnyh-metodov-proizvodstva-vodoroda-dlya-ispolzovaniya-v-raketno-tselesoobraznosti-razlichnyh-metodov-proizvodstva-vodoroda-dlya-ispolzovaniya-v-raketno).
8. Осипцов, А., Гайда, И., Грушевенко, Е., Капитонов, С. (2022). Технологии улавливания, использования и хранения углерода (CCUS). *Сколтех*, 18–28.
9. Liang, Z., Browne, S., Deiterding, R., & Shepherd, J. E. (2007). Detonation front structure and the competition for radicals. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 2445–2453. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.244>.
10. Huzayyin, A.S., Moneib, H.A., Shehatta, M.S., & Attia, A.M.A. (2008). Laminar burning velocity and explosion index of LPG–air and propane–air mixtures. *Fuel*, 87(1), 39–57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.001>
11. Zhang, Y., Huang, Z., Wei, L., Zhang, J., & Law, C. K. (2012). Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated

- pressures. *Combustion and flame*, 159(3), 918–931.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.09.010>.
12. Process Insights, Inc. (2021). *COSA 9610: Real Time Gas Analyzers*. COSA Xentaur.
<https://www.process-insights.com/products-3/calorimeters-2/9610cxc/> (accessed October 28, 2025).
 13. Warnatz, J., Maas, U., & Dibble, R. W. (2006). *Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-45363-5>.
 14. Garcia, A. M., Le Bras, S., & Polifke, W. (2023). Effect of hydrogen addition on the consumption speed of lean premixed laminar methane flames exposed to combined strain and heat loss. *Combustion Theory and Modelling*, 27(4), 584–604.
https://www.researchgate.net/publication/368853817_Effect_of_hydrogen_addition_on_the_consumption_speed_of_lean_premixed_laminar_methane_flames_exposed_to_combined_strain_and_heat_loss.
 15. J. B.W. Kok, S. van der Wal. (1996). Mixing in T-junctions. *Applied Mathematical Modelling*, 20(3), 232–243. [https://doi.org/10.1016/0307-904X\(95\)00151-9](https://doi.org/10.1016/0307-904X(95)00151-9).
 16. COSA 9610. (2021). https://www.process-insights.com/wp-content/uploads/2024/07/Process-Insights_9610_DS_v24nbp.pdf (дата обращения: 28.10.2025).
 17. Global Power. (2025). Передвижная электростанция GPS Taurus 60.
<https://www.globalpwr.com/wp-content/uploads/cut-sheets/gps-taurus60-mobile-power-unit.pdf> (дата обращения: 13.11.2025).
 18. Китаев, С. В., Фарухшина, Р. Р., Муратова, В. И., Дарсалия, Н. М. (2022). Исследование работы газотурбинных двигателей на метано-водородной смеси в магистральном транспорте природного газа. *Транспорт и хранение нефтепродуктов*, (5–6), 50–53.
<https://doi.org/10.24412/0131-4270-2022-5-6-50-53>.
 19. Федорова, Е. Б., Юшин, А. О. (2022). Влияние водорода, внесенного в поток природного газа, на работу оборудования газотранспортной системы. *Вести газовой науки*, 2(51).
<https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-vodoroda-vnesennogo-v-potok-prirodnogo-gaza-na-rabotu-oborudovaniya-gazotransportnoy-sistemy>.
 20. ЗТЗ. (2025). *Магистральные газовые трубы*. <https://ztz.ru/products/useful-informations/magistralnye-gazovye-truby/> (дата обращения: 10.11.2025).
 21. Лаврова, С. В., Шестаков, Р. А. (2022). Перекачка метано-водородной смеси: исследование изменения распределения давления по длине газопровода. *Neftegaz.RU*, 12(132). <https://magazine.neftegaz.ru/articles/transportirovka/761026-perekachka-metano-vodorodnoy-smesi-issledovanie-izmeneniya-raspredeleniya-davleniya-po-dline-gazopro/>.
 22. Марьин, Г. Е., Осипов, Б. М., Ахметшин, А. Р., Савина, М. В. (2021). Добавление водорода к топливному газу для повышения энергетических характеристик газотурбинных установок. *Вестник ИргТУ*, 3(158). <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-3-342-355>.
 23. Хакимов, Р. Р., Бакиров, Ф. Г. (2022). Энергетические газотурбинные установки на метано-водородном топливе. *Вестник УГАТУ*, 4(98), 84–98.
https://doi.org/10.54708/19926502_2022_264984.
 24. Кипперс, М., Де Лаат, Й., Хермкенс, Р. (2012). Маленький шаг в водородное будущее. *Газ России*, (1), 28–36. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20370541>.
 25. Настич, С. Ю. (2022). Оценка влияния водородсодержащего газа на изменение свойств металла труб МГ и развитие имеющихся в трубах дефектов типа КРН. В *VI Международном научно-практическом семинаре «Повышение надежности магистральных газопроводов, подверженных коррозионному растрескиванию под напряжением»*. ООО «Газпром ВНИИГАЗ». <https://vniigaz.gazprom.ru/events/2022/krn-2022/>.
 26. Grant, V. M., Francis, E. M., Da Fonseca, J. Q., Daymond, M. R., & Preuss, M. (2012). Deformation behaviour of an advanced nickel-based superalloy studied by neutron diffraction

- and electron microscopy. *Acta materialia*, 60(19), 6829–6841.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.005>.
27. Lynch, Stan. “Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms” *Corrosion Reviews*, 30(3-4), 2012, 105–123. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0502>.
 28. Ohaeri, E., Eduok, U., & Szpunar, J. (2018). Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14584–14617.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319918318767>.
 29. Yu, H., Díaz, A., Lu, X., Sun, B., Ding, Y., Koyama, M., ... & Zhang, Z. (2024). Hydrogen embrittlement as a conspicuous material challenge— comprehensive review and future directions. *Chemical Reviews*, 124(10), 6271–6392.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00624>.
 30. Morteza Dadfarnia, Petros Sofronis, Ian M. Robertson, Brian P. Somerday, Govindarajan Muralidharan, & Douglas Stalheim (2006). Micromechanics of hydrogen transport and embrittlement in pipeline steels. *Proceedings of the ASME 2006 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE2006)*, Paper No. IMECE2006-13657, 73–79.
<https://doi.org/10.1115/IMECE2006-13657>.
 31. Mats Bäckman., & Henrik Iskov. (2010). Transport of hydrogen with polyethylene natural gas pipes. In *Proceedings of the 15th Plastic Pipes Conference (PPXV)*.
<https://plasticpipesconference.com/content/235/272/5c866611afe7f.pdf>.
 32. Абрамчук, Ф. И., Кабанов, А. Н., Майстренко, Г. В. (2009). Влияние добавки водорода к природному газу на свойства смесового топлива. *Автомобильный транспорт*, (24).
<https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-dobavki-vodoroda-k-prirodnomu-gazu-na-svoystva-smesevogo-topliva>.
 33. Wang, K., Li, F., Zhou, T., & Ao, Y. (2023). Numerical study of combustion and emission characteristics for hydrogen mixed fuel in the methane-fueled gas turbine combustor. *Aerospace*, 10(1), 72. <https://doi.org/10.3390/aerospace10010072>.
 34. ГОСТ 31369-2008 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».
 35. ГОСТ 5542-2022 «Газ природный промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия».
 36. Европейский комитет по стандартизации. (1999). EN 483:1999 «Газовые центральные отопительные котлы. Котлы типа “С” с номинальной тепловой мощностью не более 70 кВт».
 37. ГОСТ Р 54826-2011 «Газовые котлы центрального отопления. Котлы типа “С” с номинальной тепловой мощностью не более 70 кВт».
 38. Международная организация по стандартизации. (2016). ISO 9969:2016 «Трубы из термопластов. Определение кольцевой жесткости».
 39. ГОСТ ISO 9969-2025 «Трубы из термопластов. Определение кольцевой жесткости».
 40. Европейский комитет по стандартизации. (2021). EN 1254:2021 «Изделия санитарно-технические из меди и медных сплавов».
 41. ГОСТ Р 52922-2008 «Фитинги из меди и медных сплавов для соединения медных труб способом капиллярной пайки. Технические условия».
 42. Международная организация по стандартизации. ISO 8256 «Пластмассы. Определение ударной прочности на разрыв».
 43. ГОСТ 34250-2017 «Пластмассы. Метод определения прочности при ударном растяжении».
 44. ГОСТ Р 8.974-2019 «Государственная система обеспечения единства измерений. Газовый анализ. Пересчет данных состава газовых смесей».
 45. Минэкономразвития России. (2025). Сценарные условия функционирования экономики Российской Федерации, основные параметры прогноза социально-экономического развития РФ и прогнозируемые изменения цен (тарифов) на товары, услуги хозяйствующих субъектов на 2025 год и на плановый период 2026 и 2027 годов.

46. РКС-Энерго. (2025). Цены и тарифы для юридических лиц. https://www.rks-energo.ru/price_tariff_entitie (дата обращения: 16.11.2025).
47. Комитет по тарифам Ленинградской области. (2025). Тарифы на услуги в сфере холодного водоснабжения на период регулирования с 01.01.2025 по 31.12.2025. <https://tarif.lenobl.ru/ru/tarif/tarify-v-sfere-vodosnabzheniya-vodootvedeniya-utidizacii/tarify-v-sfere-vodosnabzheniya/2025-god/> (дата обращения: 16.11.2025).
48. ПетербургРегионГаз. (2025). Оптовые цены на газ, добываемый ПАО «Газпром» и его аффилированными лицами, реализуемый потребителям Российской Федерации, вводимые в действие с 01 июля 2025 года. <https://www.peterburgregiongaz.ru/org/gas-prices/> (дата обращения: 16.10.2025).

References:

1. Government of the Russian Federation. (2020, June 9). *Order No. 1523-r: On approval of the Energy Strategy of the Russian Federation for the period up to 2035* (accessed 21.02 2025). (in Russ.).
2. KS “Severnaya”. (2021). *Reconstruction has begun*. [https://spb-tr.gazprom.ru/d/journal/37/55/1-\(47\)-mart-2021_.pdf](https://spb-tr.gazprom.ru/d/journal/37/55/1-(47)-mart-2021_.pdf) (accessed 21.02 2025). (in Russ.).
3. Lebedev, V. A., Gorina, O. L. (2021). Energy efficiency of hydrogen utilization technologies at thermal power plants. In *Developing the energy agenda of the future*. ETU “LETI”, 63–68. (in Russ.).
4. Gazprom. (2025). *Yuzhno-Russkoye field*. <https://www.gazprom.ru/projects/yuzhno-russkoye/> (accessed 21.02 2025). (in Russ.).
5. Lisin, E. M., Parshina, A. S., Zameshaeva, I. S., & Musaeva, D. E. (2022). Technical and economic aspects of hydrogen production and utilization at thermal power plants. *Bulletin of KSPEU*, 2(54), 120–133. (in Russ.) <https://cyberleninka.ru/article/n/tehniko-ekonomicheskie-aspekty-proizvodstva-i-ispolzovaniya-vodoroda-na-teplovyyh-elektrostantsiyah>
6. Alfayaad, A. G. Kh., Valiev, D. Z., Kemalov, R. A., & Kemalov, A. F. (2023). Modeling of a steam methane reforming unit with hydrogen extraction. *Kazan Federal University*, 20–26. (in Russ.).
7. Zanina, A. A., Stepanov, A. V., Sokolov, I. V., Shapovalova, O. V., & Lisov, A. A. (2025). Assessment of prospects and economic feasibility of various hydrogen production methods for use in the rocket and space industry. *Space Economics*, 3(13), 22–40. (in Russ.). https://doi.org/10.48612/agat/space_economics/2025.04.13.03.
8. Osiptsov, A., Gaida, I., Grushevenko, E., & Kapitonov, S. (2022). *Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies*, *Skoltech*, 18–28. (in Russ.) <https://back.skoltech.ru/storage/app/media/archive/2022/11/CCUS-Skolteh-2022-11-10.pdf>.
9. Liang, Z., Browne, S., Deiterding, R., & Shepherd, J. E. (2007). Detonation front structure and the competition for radicals. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(2), 2445–2453. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.244>.
10. Huzayyin, A.S., Moneib, H.A., Shehatta, M.S., & Attia, A.M.A. (2008). Laminar burning velocity and explosion index of LPG–air and propane–air mixtures. *Fuel*, 87(1), 39–57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.001>.
11. Zhang, Y., Huang, Z., Wei, L., Zhang, J., & Law, C. K. (2012). Experimental and modeling study on ignition delays of lean mixtures of methane, hydrogen, oxygen, and argon at elevated pressures. *Combustion and flame*, 159(3), 918–931. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.09.010>.
12. Process Insights, Inc. (2021). *COSA 9610: Real Time Gas Analyzers*. COSA Xentaur. <https://www.process-insights.com/products-3/calorimeters-2/9610cxc/> (accessed October 28, 2025).

13. Warnatz, J., Maas, U., & Dibble, R. W. (2006). *Combustion: physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-45363-5>.
14. Garcia, A. M., Le Bras, S., & Polifke, W. (2023). Effect of hydrogen addition on the consumption speed of lean premixed laminar methane flames exposed to combined strain and heat loss. *Combustion Theory and Modelling*, 27(4), 584–604. https://www.researchgate.net/publication/368853817_Effect_of_hydrogen_addition_on_the_consumption_speed_of_lean_premixed_laminar_methane_flames_exposed_to_combined_strain_and_heat_loss.
15. Jeroen B.W. Kok, S. van der Wal. (1996). Mixing in T-junctions. *Applied Mathematical Modelling*, 20(3), 232–243. [https://doi.org/10.1016/0307-904X\(95\)00151-9](https://doi.org/10.1016/0307-904X(95)00151-9).
16. COSA Xentaur. (2021). *COSA 9610*. https://www.process-insights.com/wp-content/uploads/2024/07/Process-Insights_9610_DS_v24nbp.pdf (accessed October 28, 2025).
17. Global Power. (2025). GPS Taurus 60 Mobile Power Unit. <https://www.globalpwr.com/wp-content/uploads/cut-sheets/gps-taurus60-mobile-power-unit.pdf> (accessed November 13, 2025).
18. Kitaev, S. V., Farukhshina, R. R., Muratova, V. I., Darsalia, N. M. (2022). Investigation of gas turbine engine operation on methane–hydrogen mixture for natural gas trunk transport. *Transport and Storage of Petroleum Products*, 5–6. (in Russ.) <https://doi.org/10.24412/0131-4270-2022-5-6-50-53>.
19. Fedorova, E. B., & Yushin, A. O. (2022). Influence of hydrogen injected into natural gas stream on operation of gas transmission system equipment. *Vesti gazovoy nauki*, 2(51). (in Russ.) <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-vodoroda-vnesennogo-v-potok-prirodnogo-gaza-na-rabotu-oborudovaniya-gazotransportnoy-sistemy>.
20. ZTZ. (2025). *Mainline gas pipes*. <https://ztz.ru/products/useful-informations/magistralnye-gazovye-truby/> (accessed November 10, 2025). (in Russ.)
21. Lavrova, S. V., & Shestakov, R. A. (2022). Pumping of methane–hydrogen mixture: Study of pressure distribution change along the pipeline. *Neftegaz.RU*, 12(132). (in Russ.) <https://magazine.neftegaz.ru/articles/transportirovka/761026-perekachka-metano-vodorodnoy-smesi-issledovanie-izmeneniya-raspredeleniya-davleniya-po-dline-gazopro/>.
22. Maryin, G. E., Osipov, B. M., Akhmetshin, A. R., & Savina, M. V. (2021). Addition of hydrogen to fuel gas to increase energy characteristics of gas turbine installations. *Vestnik IrGTU*, 3(158) (in Russ.) <https://doi.org/10.21285/1814-3520-2021-3-342-355>.
23. Khakimov, R. R., & Bakirov, F. G. (2022). Energy gas turbine installations on methane–hydrogen fuel. *Vestnik UGATU*, 4(98), 84–98. (in Russ.) https://doi.org/10.54708/19926502_2022_264984.
24. Kippers, M., De Laat, J., & Hermkens, R. (2012). A small step into the hydrogen future. *Gas of Russia*, (1), 28–36. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20370541> (in Russ.).
25. Nastich, S. Yu. (2022). Assessment of the impact of hydrogen-containing gas on metal properties and SCC defects of main pipelines. In *VI International Scientific and Practical Seminar “Improving the Reliability of Trunk Gas Pipelines Subject to Stress Corrosion Cracking”*. Gazprom VNIIGAZ LLC. (in Russ.). <https://vniigaz.gazprom.ru/events/2022/krn-2022/>.
26. Grant, B. M., Francis, E. M., Da Fonseca, J. Q., Daymond, M. R., & Preuss, M. (2012). Deformation behaviour of an advanced nickel-based superalloy studied by neutron diffraction and electron microscopy. *Acta materialia*, 60(19), 6829–6841. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.005>.
27. Lynch, Stan. “Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms” *Corrosion Reviews*, 30(3-4), 2012, 105–123. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2012-0502>.
28. Ohaeri, E., Eduok, U., & Szpunar, J. (2018). Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14584–14617. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319918318767>.

29. Yu, H., Díaz, A., Lu, X., Sun, B., Ding, Y., Koyama, M., ... & Zhang, Z. (2024). Hydrogen embrittlement as a conspicuous material challenge – comprehensive review and future directions. *Chemical Reviews*, 124(10), 6271–6392.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00624>
30. Morteza Dadfarnia, Petros Sofronis, Ian M. Robertson, Brian P. Somerday, Govindarajan Muralidharan, Douglas Stalheim (2006). Micromechanics of hydrogen transport and embrittlement in pipeline steels. *Proceedings of the ASME 2006 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (IMECE2006)*, Paper No. IMECE2006-13657, 73–79.
<https://doi.org/10.1115/IMECE2006-13657>.
31. Mats Bäckman., & Henrik Iskov. (2010). Transport of hydrogen with polyethylene natural gas pipes. In *Proceedings of the 15th Plastic Pipes Conference (PPXV)*.
<https://plasticpipesconference.com/content/235/272/5c866611afe7f.pdf>.
32. Abramchuk, F. I., Kabanov, A. N., & Maistrenko, G. V. (2009). Influence of hydrogen addition to natural gas on properties of the mixed fuel. *Avtomobilny transport*, (24). (in Russ.)
<https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-dobavki-vodoroda-k-prirodnomu-gazu-na-svoystva-smesevogo-topлива>.
33. Wang, K., Li, F., Zhou, T., & Ao, Y. (2023). Numerical study of combustion and emission characteristics for hydrogen mixed fuel in the methane-fueled gas turbine combustor. *Aerospace*, 10(1), 72. <https://doi.org/10.3390/aerospace10010072>.
34. GOST 31369-2008. (2008). Natural gas: Calculation of heat of combustion, density, relative density and Wobbe index based on component composition. (in Russ.)
35. GOST 5542-2022. (2022). Natural gas for industrial and domestic use: Technical conditions. (in Russ.).
36. EN 483:1999. (1999). Gas-fired central heating boilers: Type “C” boilers with a rated thermal output not exceeding 70 kW.
37. GOST R 54826-2011. (2011). Gas-fired central heating boilers: Type “C” boilers with a rated thermal output of no more than 70 kW. (in Russ.).
38. ISO 9969:2016. (2016). Thermoplastics pipes: Determination of ring stiffness.
39. GOST ISO 9969-2025. (2025). Thermoplastics pipes: Determination of ring stiffness. (in Russ.).
40. EN 1254:2021. (2021). Copper and copper alloys – Sanitary fittings.
41. GOST R 52922-2008. (2008). Fittings made of copper and copper alloys for connecting copper pipes by capillary soldering: Technical conditions. (in Russ.).
42. ISO 8256. (n.d.). Plastics – Determination of impact strength under load.
43. GOST 34250-2017. (2017). Plastics – Method for determining impact tensile strength. (in Russ.).
44. GOST R 8.974-2019. (2019). State system for ensuring the uniformity of measurements: Gas analysis – Recalculation of gas mixture composition data. (in Russ.).
45. Ministry of Economic Development of Russia. (2025). Scenario conditions of economic functioning and forecast parameters for 2025–2027. (in Russ.).
46. RKS Energo. (2025). Prices and tariffs for legal entities. https://www.rks-energo.ru/price_tariff_entitie (accessed 21.02 2025). (in Russ.).
47. Lenobl Tariffs Portal. (2025). Tariffs for cold water supply for 2025. <https://tarif.lenobl.ru/> (accessed 21.02. 2025). (in Russ.).
48. PeterburgRegionGaz. (2025). Whole sale gas prices effective from July 1, 2025. <https://www.peterburgregiongaz.ru/org/gas-prices/> (accessed 21.02 2025). (in Russ.).



Материалы с новыми функциональными свойствами

УДК 661.846:546.05:66.046

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29004

Синтез мезопористых фосфатов магния с высокой удельной площадью поверхности методом термической дегазации струвита*Е. О. Гладких¹✉, И. А. Пермякова¹, Ю. В. Кузнецова¹, Г. В. Леонтьева¹*

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, e-mail: eogladkikh@pstu.ru

Поступила в редакцию: 17.10. 2025 г.; после доработки: 07.11.2025 г.; принята в печать: 08.11.2025 г.

Аннотация – Фосфаты магния представляют большой интерес как основной компонент osteoconductive материалов, подвергающихся в организме резорбции и обладающих свойством ангиогенеза, и при этом желаемым свойством таких материалов является высокая удельная площадь поверхности. Представлены результаты исследования процесса получения мезопористого фосфата магния из струвита бесшаблонным методом при различных условиях. Поверхностные свойства мезопористых продуктов исследованы методом БЭТ, определены размер и объемы пор. Показано влияние температуры, времени термической обработки и метода получения струвита на характеристики получаемого продукта. Состав и структура продукта с наилучшими свойствами исследована с применением рентгенофазового анализа и капиллярного электрофореза. Метод получения струвита как материала-предшественника оказывает значительное влияние на возможность получения продукта с развитой поверхностью.

Ключевые слова: струвит, фосфат магния, термическая дегазация, мезопористый материал.

Materials with new functional properties

UDC 661.846:546.05:66.046

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29004

Synthesis of Mesoporous Magnesium Phosphates with High Specific Surface Area by Thermal Degassing of Struvite*Evgeniya O. Gladkikh¹✉, Irina A. Permyakova¹, Yuliya V. Kuznetsova¹, and Galina V. Leont'eva¹*

¹Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia
e-mail: eogladkikh@pstu.ru

Received: October 17, 2025; Revised: November 7, 2025; Accepted: November 8, 2025

Abstract – Magnesium phosphates are of great interest as the main component of osteoconductive materials that undergo resorption in the human body and exhibit angiogenesis properties. A high specific surface area is a desirable property of such materials. The paper presents the results of a

study on the production of mesoporous magnesium phosphate from struvite using a template-free method under various conditions. The surface properties of mesoporous products were studied using the BET method, and the pore sizes and volumes were determined. The influence of temperature, heat treatment time, and the struvite production method on the characteristics of the resulting product is shown. The composition and structure of the product with the best properties were studied using X-ray phase analysis and capillary electrophoresis. The study concludes that the method of obtaining struvite as a precursor material significantly influences the feasibility of obtaining a product with a developed surface area.

Keywords: struvite, magnesium phosphate, thermal degassing, mesoporous material.

ВВЕДЕНИЕ

Магний, наряду с натрием, калием и кальцием, является одним из самых распространенных металлов в организме человека, и порядка шестидесяти процентов магния содержится в кортикальной части кости. При этом магний выполняет такие важные функции, как усиление активности остеокластов и остеобластов, стимуляция роста и пролиферации клеток и стабилизация ДНК [1].

На данный момент фосфаты магния рассматриваются как альтернатива фосфатам кальция при создании различных osteoconductive материалов. Известен опыт успешного применения различных соединений кальция и фосфора для регенерации костной ткани. Однако даже те соединения кальция, которые обладают относительно высокой скоростью резорбции, в ряде случаев в организме претерпевают трансформацию в малорастворимые фазы, что является существенным недостатком [2]. Известно, что ионы кальция, образующиеся при резорбции, практически не участвуют напрямую в формировании новой костной ткани [3, 4], поэтому внимание ученых все больше привлекают соединения магния. При создании материалов важно учитывать такие свойства как биосовместимость, нетоксичность, развитая поверхность, пористость и способность к резорбции.

С этой точки зрения фосфаты магния являются перспективными для получения osteoconductive материалов, так как соответствуют перечисленным выше требованиям. При этом растворимость фосфатов магния в целом значительно выше растворимости фосфатов кальция [5]. Кроме этого, соединения магния также обладают ангиогенной активностью, что имеет большое значение для материалов, применяющихся в процессе регенерации костной ткани [6].

Фосфаты магния применяют для получения керамических osteoconductive материалов [7, 8], костных цементов [9–11], гранул [12] и покрытий [13]. Кроме этого, высокая скорость резорбции делает фосфаты магния перспективными для получения материалов с контролируемым высвобождением лекарственных средств и антибактериальных агентов [14–17].

При получении частиц фосфата магния с добавками для улучшения лечения костных дефектов важны площадь поверхности и сорбционная емкость основного компонента. В связи с этим, особое внимание уделяется использованию мезопористых фосфатов магния.

Создание развитой поверхности может осуществляться различными методами – известен опыт применения золь-гель процесса [18], 3D-принтинга [19]. Для создания мезопористой структуры предлагаются также шаблонные методы [20], однако наличие кристаллизационной воды в составе соединений магния и фосфора и возможность ее удаления при термической обработке позволяют рассматривать так же бесшаблонный метод получения мезопористой структуры. Так, термическая обработка гексагидрата фосфата магния-аммония (струвита, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) приводит к получению материала с высокой площадью поверхности и наноразмерными порами за счет удаления из состава материала аммиака и воды, и при этом данный метод не предполагает применения дополнительных реагентов, в отличие от шаблонных [21]. Кроме того, в ряде случаев шаблонный метод не применим для создания мезопористой структуры материалов, обладающих высокой реакционной способностью, так как на этапе формирования структуры происходит взаимодействие сурфактанта с материалом, вследствие чего образуется продукт низкого качества с неоднородным размером пор [22], что актуально и для неорганических фосфатов.

В качестве материала-предшественника в настоящее время рассматривают кристаллогидраты, способные к отдаче газообразных продуктов в ходе термической обработки. Примером такого предшественника является шестиводный фосфат магния-аммония (струвит). Способ приготовления материала предшественника и его свойства, такие как исходная удельная площадь поверхности и размер частиц, могут существенно повлиять на скорость отдачи газообразных компонентов и, как следствие, на размер пор и развитие достаточно высокой площади поверхности у продукта термической обработки, что наиболее актуально для последующего использования таких материалов для остеокондукции.

Взаимосвязь способа приготовления материала-предшественника, его исходных свойств, условий термической обработки со свойствами конечных продуктов на текущий момент мало изучена и стала предметом настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение струвита

Струвит как материал-предшественник мезопористого фосфата получали с применением традиционной и авторских методик.

При применении традиционной методики смешивали 0,1 М раствор $MgCl_2$ и 0,1М раствор $(NH_4)_2HPO_4$ равных объемов, добавляли раствор NH_4OH до достижения рН осаждения 9,5 при перемешивании. В описании экспериментальных данных обозначен как St-trad.

По модифицированной (авторской) методике струвит осаждали в две стадии с получением промежуточного продукта получения струвита – фосфата магния – с последующим добавлением его к раствору, содержащему катионы

аммония и фосфат-анионы [23]. В описании экспериментальных данных обозначен как St-mod.

По альтернативной авторской методике [21] струвит получали смешением растворов $MgCl_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ с выдерживанием суспензии осадка при длительном перемешивании без повышения pH за счет добавления в систему раствора основания.

Полученные осадки отфильтровывали через фильтр «Синяя лента», промывали дистиллированной водой, затем сушили фильтр с осадком на воздухе.

Получение мезопористого фосфата магния из струвита

Для осуществления процесса термической дегазации навески воздушно-сухого материала-предшественника переносили в бюкс и выдерживали в сушильном шкафу, периодически взвешивая на аналитических весах Excellence Plus XP204S (MettlerToledo, погрешность 0,2 мг) для регистрации потери массы. По завершении процесса образцы охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе.

Исследование состава и свойств мезопористого продукта

Для исследования образцов с помощью оптической микроскопии на предметное стекло наносили каплю дистиллированной воды, в капле воды суспендировали небольшое количество твердого материала. Исследование структуры кристаллов осуществляли с помощью оптического микроскопа Микромед Полар-1. С помощью встроенной системы визуализации фиксировали изображения кристаллов, которые затем обрабатывали с применением программного обеспечения SIAMS800.

Определение удельной площади поверхности получаемых пористых материалов проводили по методу БЭТ. Использовали быстродействующий анализатор сорбции газов Quantachrome NOVA 1200, изотермы адсорбции получали при температуре жидкого азота. Для навесок использовали прецизионные весы Excellence Plus XP204S (MettlerToledo), погрешность 0,2 мг.

Состав струвита и продуктов его термической обработки исследовали с помощью Фурье-ИК-спектроскопии. Использовали Фурье-спектрометр Nicolet 380 (Thermo Scientific), образцы таблетировали с KBr. Для навесок использовали прецизионные весы Excellence Plus XP204S (MettlerToledo), погрешность 0,2 мг.

Идентификацию фазового состава твердых образцов кристаллогидратов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), который выполняли на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) с программным обеспечением XRD 6000/7000 Ver.5.21 и базой данных JCPDSPDFI. Рентгеновская трубка – Cu, скорость сканирования $0,5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Анализ содержания Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} в твердых образцах и фильтраатах проводили с помощью метода капиллярного электрофореза с использованием системы Капель-205 (ООО «Люмэкс-маркетинг»). Навески твердых образцов предварительно растворяли в HCl. Для калибровки использовали стандартные образцы ГСО на ионы Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , H^+ , Cl^- .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая обработка образцов струвита приводит к существенным преобразованиям состава, структуры и морфологии кристаллов исследуемых образцов. На рисунке 1 приведены микрофотографии образцов струвита, полученных различными методами, и продукты их термической обработки.

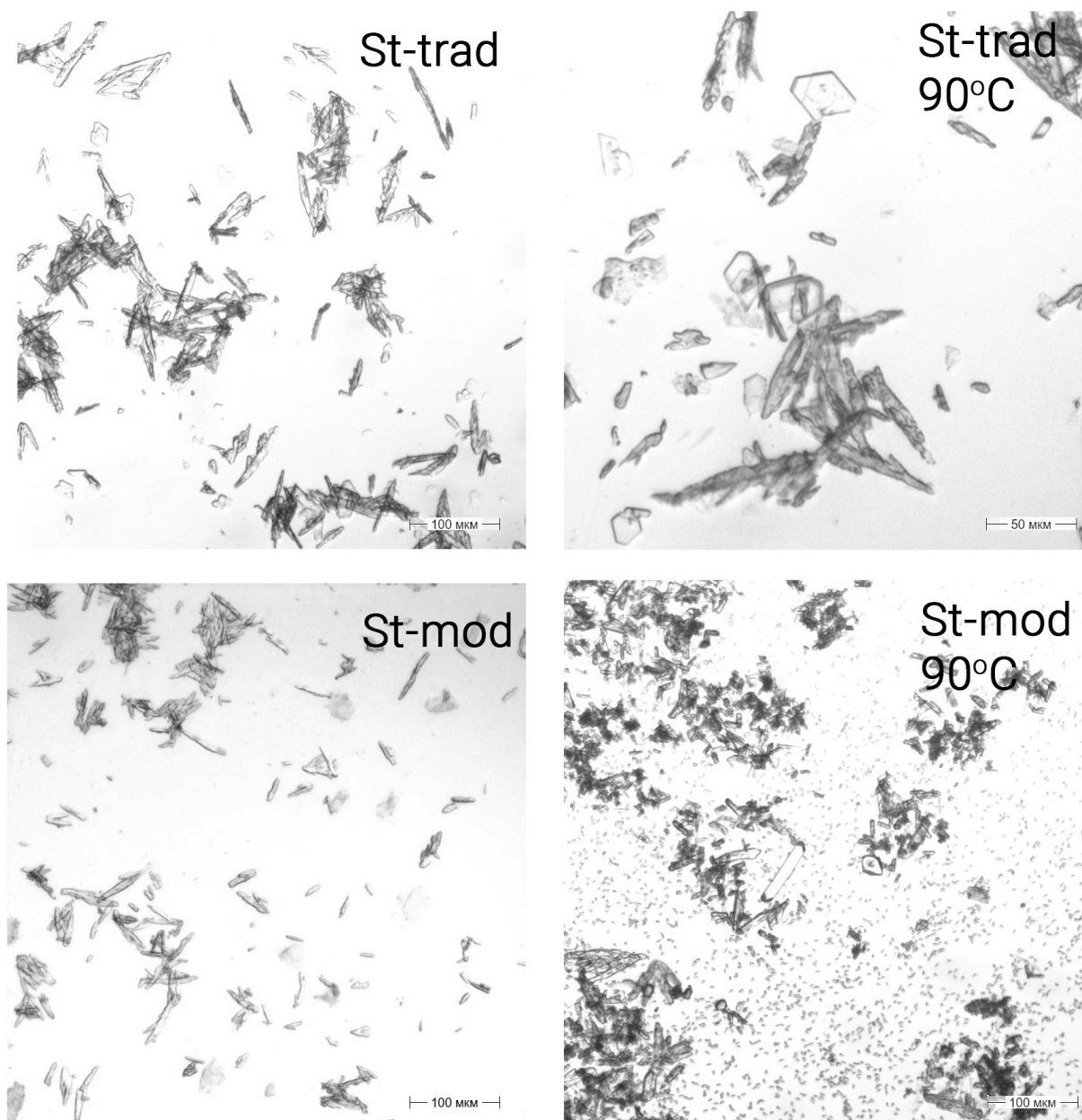


Рис. 1. Образцы струвита St-trad и St-mod до термической обработки (слева) и после термической обработки (справа) при 90 °С в течение 2 часов 40 минут.

Fig. 1. Samples of struvite St-trad and St-mod before thermal processing (left) and after thermal processing (right) at 90 °C for 2 hours 40 minutes.

Струвит St-mod обладает средним размером кристаллов менее 60 мкм, в то время как кристаллы струвита St-trad более крупные. После термической обработки струвита St-mod в материале наблюдается присутствие значительно более мелких частиц. В продуктах термической обработки струвита St-trad

наблюдаются кристаллы ромбовидной формы, присутствия которых в исходных образцах обнаружено не было, что может говорить о появлении новых фаз в ходе обработки.

Термическое преобразование струвита позволяет сократить количество кристаллизационной воды и аммиака в его составе. На ИК-спектрах образцов струвита, полученных по модифицированной методике при температуре 50°C (рис. 2а–II), наблюдается незначительное изменение интенсивности полос поглощения.

Термическая обработка образцов струвита при 70°C и 90°C приводит к более существенным изменениям. В результате обработки наблюдаются снижение интенсивности полосы поглощения при 1441–1477 см⁻¹, соответствующей ионам аммония в составе струвита. Появляется характерное расщепление в области 1100–1000 см⁻¹, типичное для таких соединений магния и фосфора, как моногидрат фосфата магния-аммония (диттмарит) [24] и тригидрат гидрофосфата магния (ньюбериит) [25]. Также существенно меняется характер полос при в области 2923–3407 см⁻¹, характеризующих ОН-группы в составе кристаллизационной воды струвита.

Значения потери массы струвита, полученного с применением различных методик при температуре 90°C, приведены на рис. 2в. Образец струвита St-mod продемонстрировал значительно более высокую потерю массы, чем образцы, полученные по другим методикам. Скорости потери массы образцов струвита, полученных при применении традиционной и авторской [21] методик синтеза в 2 раза ниже, чем для St-mod. В диапазоне 40–160 минут термической обработки скорость потери массы практически линейна для всех исследованных образцов струвита, при этом скорости потери массы для струвитов St-trad и St по методике [21] составляют 0,08–0,09 %масс/мин, в то время как скорость потери массы струвита St-mod – 0,23 %масс/мин.

Также была исследована потеря массы струвита, полученного по модифицированной методике, при более длительной обработке при 90 °С. Было показано, что материал-предшественник может потерять порядка 45% первоначальной массы в течение 4 часов (рис. 2г).

Результаты рентгенофазового анализа продукта, полученного при термической обработке струвита St-mod, показали, что при обработке происходит преобразование кристаллической структуры струвита в аморфную (рис. 2б). Присутствие на рентгенограмме рефлексов, соответствующих структуре струвита, может быть связано с неполным удалением кристаллизационной воды и аммиака из твердой фазы при выбранных условиях.

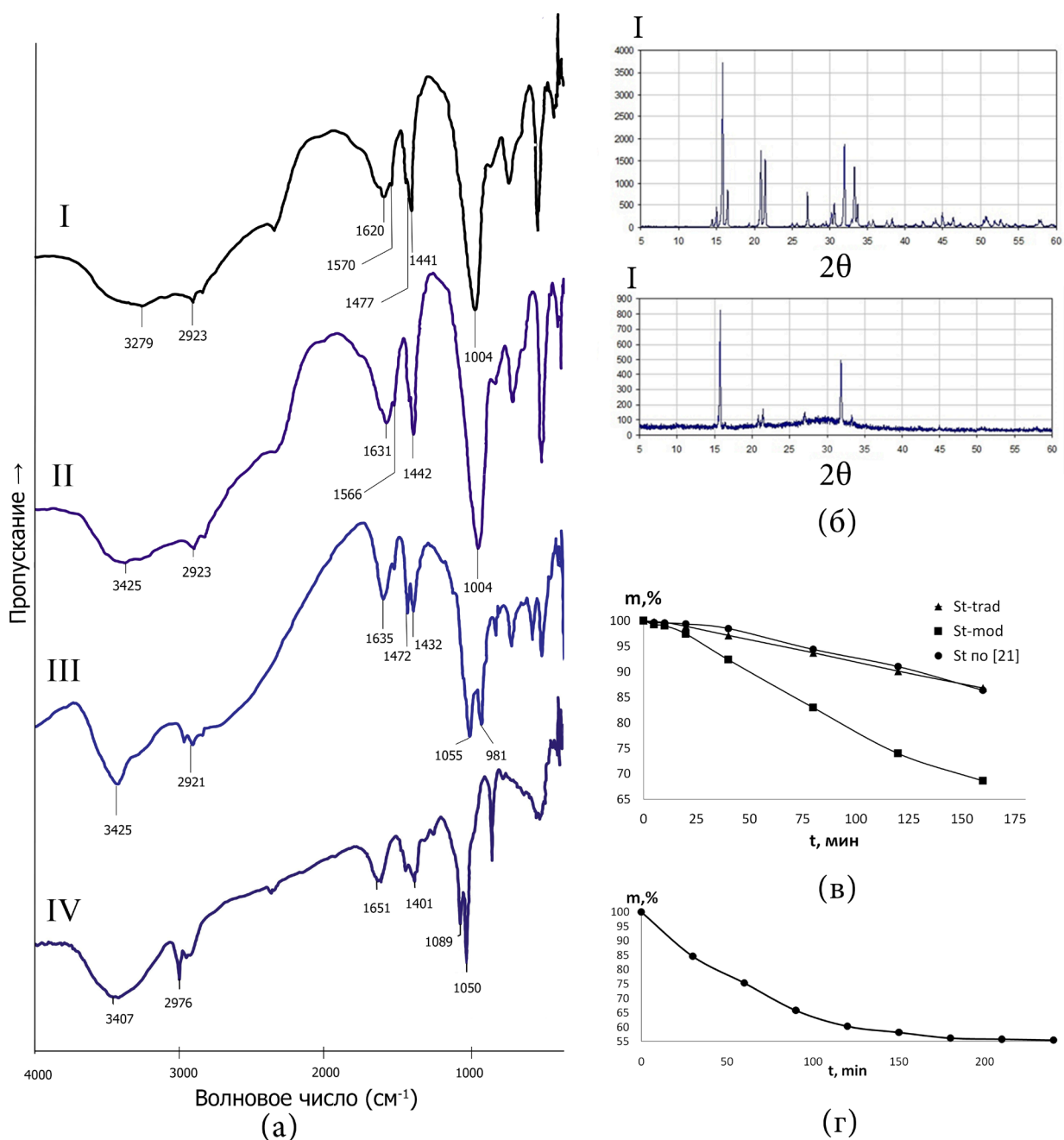


Рис. 2. Результаты термической обработки струвита: (а) ИК-спектры образцов: I – исходный струвит St-mod, и продуктов термической обработки II – при 50 °С, III – при 70 °С, IV – при 90 °С, (б) рентгенограмма исходного струвита St-mod и продукта термической обработки при 90 °С в течение 4 часов, (в) зависимость потери массы, m, %, от времени t, мин, при 90 °С для образцов струвитов, (г) зависимость потери массы, m, %, от времени при 90 °С для струвита St-mod в течение 4 часов.

Fig. 2. Results of thermal processing of struvite: (a) IR spectra of samples: I – initial struvite St-mod, and products of thermal processing, II – at 50 °C, III – at 70 °C, IV – at 90 °C, (б) X-ray diffraction pattern of the initial struvite St-mod and the product of thermal processing at 90 °C for 4 hours, (в) dependence of mass loss, m, %, on time t, min, at 90 °C for struvite samples, (г) dependence of mass loss, m, %, on time at 90 °C for struvite St-mod for 4 hours.

В таблице 1 приведены результаты термической обработки материалов-предшественников на основе струвитов, полученных по традиционной и модифицированной методикам.

Таблица 1. Результаты термической обработки материалов-предшественников при температуре 90°C

Table 1. Results of thermal processing of precursor materials at a temperature of 90°C

Материал-предшественник	Δm , %	Средний радиус пор, нм	Общий объем пор, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ после обработки	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$ до обработки
St-trad	13,2	3,95	0,089	45	1,5
St-mod	44,6	2,6	0,343	266	3,0

Удельные площади поверхности образцов струвитов до обработки отличаются незначительно и согласуются с аналогичными данными, известными в литературе [21]. После термической обработки параметры поверхности образцов существенно меняются, при этом для образца St-mod достигается высокая удельная площадь поверхности до $266 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$, что является одной из важнейших характеристик для получения остеокондуктивных материалов.

Указанные явления более быстрого преобразования образцов струвита и формирование высокой удельной площади поверхности могут быть связаны с особенностями свойств струвита, полученного по модифицированной методике: размер кристаллов, площадь поверхности, степень неоднородности поверхности, что могло стать причиной повышения интенсивности процесса отдачи газообразных компонентов и формирования развитой поверхности. Процесс получения струвита St-mod связан с созданием неравновесных условий и высокой скоростью осаждения. Струвит, как продукт, полученный в таких условиях, может обладать большей метастабильностью по сравнению со струвитом, полученным по традиционной методике и, как следствие, более высокими скоростями преобразования при термической обработке.

Состав мезопористого продукта, полученного при термической обработке струвита St-mod при 90°C в течение 4 часов, был исследован после полного растворения с применением капиллярного электрофореза (табл. 2). Дополнительно анализировали состав продукта термической обработки струвита St-mod, приготовленного в тех же условиях в течение 6 часов.

Таблица 2. Состав мезопористых фосфатов, полученных при термической обработке струвита St-mod

Table 2. Composition of mesoporous phosphates obtained by thermal processing of struvite St-mod

Время обработки	Мольное отношение $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{H}_2\text{O}$
4 часа	1:0,51:0,91:2,48
6 часов	1:0,48:1,01:2,25

Известно, что для исходного струвита отношение $Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-}: H_2O = 1:1:1:6$. В результате термической обработки материал-предшественник утратил до 52,0% аммиака из состава твердой фазы и до 62,5% кристаллизационной воды, а состав образцов приблизился по стехиометрическому соотношению, соответствующему фазам ньюбериита ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) или диттмарита ($MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$), что дополнительно подтверждает данные ИК-спектроскопии. Возможность образования данных фаз при термической обработке фосфатов магния согласуется с литературными данными [24].

Кинетические закономерности высвобождения газообразных компонентов материала-предшественника являются одним из ключевых факторов для разработки технологии получения мезопористых материалов для остеокондукции. Способ организации технологического процесса, метод и аппарат для температурной обработки, а также толщина слоя насыпного материала существенным образом могут повлиять на ход дегазации, что может создать трудности для масштабирования. Поэтому дальнейшая работа будет направлена на детальное изучение кинетики дегазации изучаемых материалов с рекомендациями по организации технологического процесса данного этапа технологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования было показано, что струвит, синтезированный с применением различных методик, может быть применен для получения материалов с высокой удельной площадью поверхности до $266 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Все полученные продукты являются мезопористыми, условия термической обработки и метод получения материала-предшественника оказывают существенное влияние на свойства получаемого продукта.

Было показано, что термическая обработка струвита, синтезированного по традиционной и модифицированной методикам, позволяет увеличить удельную площадь поверхности материала в 30 и 89 раз соответственно, в то время как различие в удельной площади поверхности материалов-предшественников невелико. Данные ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также определение химического состава получаемого после термической обработки продукта показывают образование аморфных фаз, близких по составу тригидрату гидрофосфата магния (ньюбериит) и моногидрату фосфата магния-аммония (диттмарит). Результаты работы могут быть полезны для последующей разработки технологии получения мезопористых материалов для остеокондукции.

Исследование выполнено в рамках реализации Программы развития университета на 2025–2036 гг. при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», соглашение № 075-15-2025-216 от 04.04.2025 г.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out within the University Development Program for 2025–2036 with the support of the Strategic Academic Leadership Program “Priority 2030”, Agreement No. 075-15-2025-216 dated 04.04.2025.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Devi, B., Lalzawmliana, V., Maktumkari, S., Kumar, V., Roy, M., & Nandi, S. (2022). Magnesium phosphate bioceramics for bone tissue engineering. *The Chem. Rec.*, 22(11), e202200136. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200136>.
2. Kaiser, F., Schröter, L., Stein, S., Krüger, B., Weichhold, J., Stahlhut, P., Ignatius, A., & Gbureck, U. (2022). Accelerated bone regeneration through rational design of magnesium phosphate cements, *Acta Biomaterialia*, 145, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.04.019>.
3. Den Hollander, W., Patka, P., Klein, C.P., & Heidendal, G.A. (1991) Macroporous calcium phosphate ceramics for bone substitution: a tracer study on biodegradation with ⁴⁵Ca tracer. *Biomaterials*, 12(6), 569–573. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90053-D](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90053-D).
4. Metsger, D.S., Dephiliip, R.M., & Hayes, T.G. (1993). An autoradiographic study of calcium phosphate ceramic bone implants in turkeys. *Clin Orthopaedic and Rel Res*, 291, 283–294. <https://doi.org/10.1097/00003086-199306000-00033>.
5. Schröter, L., Kaiser, F., Küppers, O., Stein, S., Krüger, B., Wohlfahrt, P., Geroneit, I., Stahlhut, P., Grubeck, U., & Ignatius, A. (2024). Improving bone defect healing using magnesium phosphate granules with tailored degradation characteristics. *Dental materials*, 40(3), 508–519. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.12.019>.
6. Fu, W., Yuan, X., Feng, S., Ye, J., & He, F. (2023). Fabrication of nanocrystalline magnesium phosphate-based composite bioceramics using magnesium-containing phosphate glass as sintering additives, *Ceram. Int.*, 49(14), 23893–23902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.238>.
7. Chen, T., Shuai, W., Fu, W., Li, Y., Wen, R., Fu, Q., He, F., & Yang, H. (2024). Improving mechanical strength and osteo-stimulative capacity of 3D-printed magnesium phosphate ceramic scaffolds by magnesium silicate additives. *Ceram. Int.*, 50(21), 43458–43465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.197>.
8. Golafshan, N., Vorndran, E., Zaharievski, S., Brommer, H., Kadumudi, F. B., Dolatshahi-Pirouz, A., Gbureck, U., van Weeren, R., Castilho, M., & Malda, J. (2020). Tough magnesium phosphate-based 3D-printed implants induce bone regeneration in an equine defect model. *Biomaterials*, 261, 120302. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120302>.
9. He, P., Zhao, Y., Wang, B., Wang, Y., Li, Y., Li, M., Chu, C., Xu, B., & Cong, Y. (2024). An injectable and absorbable magnesium phosphate bone cement designed for osteoporotic fractures. *Mater. Today. Chem.*, 38, 102086. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102086>.
10. Gao, Z., Liu, J., Zhang, M., Chen, P., Goto, T., Tu, R., & Dai, H. (2025). Multi-crosslinked network magnesium phosphate bone cement with high flexural properties. *Ceram. Int.*, 51(21), 34377–34389. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.162>.

11. Otto, P.F., Dümmler, N., Baumeister, F., Dehnel, J., Fuchs, J., Gbureck, D., Lochner, T., & Grubeck, U. (2025). Struvite and (K)-struvite cements with variable phase composition-controlled degradation profiles. *JACS.*, *108*, e70080. <https://doi.org/10.1111/jace.70080>.
12. Fuchs, A., Kreczy, D., Brückner, T., Gbureck, U., Stahlhut, P., Bengel, M., Hoess, A., Nies, B., Bator, J., Klammert, U., Linz, C., & Ewald, A. (2022). Bone regeneration capacity of newly developed spherical magnesium phosphate cement granules. *Clin. Oral. Investig.*, *26*(3), 2619–2633. <https://doi.org/10.1007/s00784-021-04231-w>.
13. Elhadad, A., Mezour, M.A., Abu Nada, L., Shurbaji, S., Mansour, A., Smith, S., Moussa, H., Lee, L., Pérez-Soriano, E.M., Murshed, M., Chromik, R., & Tamimi, F. 2D magnesium phosphate resorbable coating to enhance cell adhesion on titanium surfaces. *Mater. Chem. and Phys.*, *316*, 129114. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129114>.
14. Lee, J., Farag, M., Park, E. K., Lim, J., & Yun, H.S. (2014). A simultaneous process of 3D magnesium phosphate scaffold fabrication and bioactive substance loading for hard tissue regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, *36*, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.007>.
15. El-Sayed, S. A. M., ElShebiney, S., Beherei, H. H., Kumar, P., Choonara, Y. E., & Mabrouk, M. (2024). Copper-doped magnesium phosphate nanopowders for critical size calvarial bone defect intervention. *J. Biomed. Mater. Res.*, *112*(2), e35376. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35376>.
16. Lanzino, M.C., Höppel, A., Le, L.-Q., Morelli, S., Killinger, M., Mayr, M., Gbureck, U., & Seidenstuecker, M. (2025). Biodegradable, antibacterial TCP implant coatings with magnesium phosphate-based supraparticles. *J. of Biomed. Mater. Res. Part A*, *113*(7), e37963. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37963>.
17. Wehl, L., Schirnding, C. V., Bayer, M.C., Zhuzhgova, O., Engelke, H., & Bein, T. (2022). Mesoporous biodegradable magnesium phosphate-citrate nanocarriers amplify methotrexate anticancer activity in HeLa cells. *Bioconjugate Chem.*, *33*, 566–575. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.1c00565>.
18. Höppel, A., Bahr, O., Ebert, R., Popp, C., Gbureck, U., & Dembski, S.. (2025). Cu-doped magnesium phosphate supraparticles: A promising material for bone tissue regeneration. *JACS*, *108*, e70048. <https://doi.org/10.1111/jace.70048>.
19. Chaudhari, V.S., Kushram, P., & Bose S. (2024). Drug delivery strategies through 3D-printed calcium phosphate. *Trends in Biotechnology*, *42*(11), 1396–1409. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2024.05.006>.
20. Luan, X., Li, J., Liu, L., & Yang, Z. (2019). Preparation and characteristics of porous magnesium phosphate cement modified by diatomite. *Mat. Chem. and Phys*, *235*, 121742. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121742>.
21. Hövelmann, J., Stawski, T.M., Besselink, R., Feeman, H.M., Dietmann, K.M., Mayanna, S., Pauw, B.R., & Benning, L.G. (2019). A template-free and low temperature method for the synthesis of mesoporous magnesium phosphate with uniform pore structure and high surface area. *Nanoscale*, *11*(14), 6939–6951. <https://doi.org/10.1039/C8NR09205B>.
22. Lin, R., & Ding, Y. (2013). A Review on the Synthesis and Applications of Mesostructured Transition Metal Phosphates. *Materials*, *6*(1), 217–243. <https://doi.org/10.3390/ma6010217>.
23. Кузнецова Ю.В., Вольхин В.В., Пермязова И.А. (2022). Регенерация азота и фосфора при переработке водных отходов производства путем осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта. *Журнал прикладной химии*, *95*(4), 531–544. DOI: [10.31857/S0044461822040156](https://doi.org/10.31857/S0044461822040156).
24. Zhenyu, L., Jueshi, Q., Zhongyuan, L., Qian, L., & Qiulin, Z. (2012). Rapid Synthesis of Dittmarite by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, *12*, 968396. <https://doi.org/10.1155/2012/968396>.
25. Dan L., Lili M., & Haizeng W. (2019). Preparation of uniform newberyite crystal in nonaqueous system. *Materials Letters*, *240*, 169–171. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.016>.

References:

1. Devi, B., Lalmazmliana, V., Maktumkari, S., Kumar, V., Roy, M., & Nandi, S. (2022). Magnesium phosphate bioceramics for bone tissue engineering. *The Chem. Rec.*, 22(11), e202200136. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200136>.
2. Kaiser, F., Schröter, L., Stein, S., Krüger, B., Weichhold, J., Stahlhut, P., Ignatius, A., & Gbureck, U. (2022). Accelerated bone regeneration through rational design of magnesium phosphate cements, *Acta Biomaterialia*, 145, 358–371. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2022.04.019>.
3. Den Hollander, W., Patka, P., Klein, C.P., & Heidendal, G.A. (1991) Macroporous calcium phosphate ceramics for bone substitution: a tracer study on biodegradation with ⁴⁵Ca tracer. *Biomaterials*, 12(6), 569–573. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90053-D](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90053-D).
4. Metsger, D.S., Dephiliip, R.M., & Hayes, T.G. (1993). An autoradiographic study of calcium phosphate ceramic bone implants in turkeys. *Clin Orthopaedic and Rel Res*, 291, 283–294. <https://doi.org/10.1097/00003086-199306000-00033>.
5. Schröter, L., Kaiser, F., Küppers, O., Stein, S., Krüger, B., Wohlfahrt, P., Geroneit, I., Stahlhut, P., Grubeck, U., & Ignatius, A. (2024). Improving bone defect healing using magnesium phosphate granules with tailored degradation characteristics. *Dental materials*, 40(3), 508–519. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.12.019>.
6. Fu, W., Yuan, X., Feng, S., Ye, J., & He, F. (2023). Fabrication of nanocrystalline magnesium phosphate-based composite bioceramics using magnesium-containing phosphate glass as sintering additives, *Ceram. Int.*, 49(14), 23893–23902. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.238>.
7. Chen, T., Shuai, W., Fu, W., Li, Y., Wen, R., Fu, Q., He, F., & Yang, H. (2024). Improving mechanical strength and osteo-stimulative capacity of 3D-printed magnesium phosphate ceramic scaffolds by magnesium silicate additives. *Ceram. Int.*, 50(21), 43458–43465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.197>.
8. Golafshan, N., Vorndran, E., Zaharievski, S., Brommer, H., Kadumudi, F. B., Dolatshahi-Pirouz, A., Gbureck, U., van Weeren, R., Castilho, M., & Malda, J. (2020). Tough magnesium phosphate-based 3D-printed implants induce bone regeneration in an equine defect model. *Biomaterials*, 261, 120302. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.120302>.
9. He, P., Zhao, Y., Wang, B., Wang, Y., Li, Y., Li, M., Chu, C., Xu, B., & Cong, Y. (2024). An injectable and absorbable magnesium phosphate bone cement designed for osteoporotic fractures. *Mater. Today. Chem.*, 38, 102086. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102086>.
10. Gao, Z., Liu, J., Zhang, M., Chen, P., Goto, T., Tu, R., & Dai, H. (2025). Multi-crosslinked network magnesium phosphate bone cement with high flexural properties. *Ceram. Int.*, 51(21), 34377–34389. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.162>.
11. Otto, P.F., Dümmler, N., Baumeister, F., Dehnel, J., Fuchs, J., Gbureck, D., Lochner, T., & Grubeck, U. (2025). Struvite and (K)-struvite cements with variable phase composition-controlled degradation profiles. *JACS.*, 108, e70080. <https://doi.org/10.1111/jace.70080>.
12. Fuchs, A., Kreczy, D., Brückner, T., Gbureck, U., Stahlhut, P., Bengel, M., Hoess, A., Nies, B., Bator, J., Klammert, U., Linz, C., & Ewald, A. (2022). Bone regeneration capacity of newly developed spherical magnesium phosphate cement granules. *Clin. Oral. Investig.*, 26(3), 2619–2633. <https://doi.org/10.1007/s00784-021-04231-w>.
13. Elhadad, A., Mezour, M.A., Abu Nada, L., Shurbaji, S., Mansour, A., Smith, S., Moussa, H., Lee, L., Pérez-Soriano, E.M., Murshed, M., Chromik, R., & Tamimi, F. 2D magnesium phosphate resorbable coating to enhance cell adhesion on titanium surfaces. *Mater. Chem. and Phys.*, 316, 129114. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129114>.
14. Lee, J., Farag, M., Park, E. K., Lim, J., & Yun, H.S. (2014). A simultaneous process of 3D magnesium phosphate scaffold fabrication and bioactive substance loading for hard tissue regeneration. *Materials Science and Engineering: C*, 36, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.007>.

15. El-Sayed, S. A. M., ElShebiney, S., Beherei, H. H., Kumar, P., Choonara, Y. E., & Mabrouk, M. (2024). Copper-doped magnesium phosphate nanopowders for critical size calvarial bone defect intervention. *J. Biomed. Mater. Res.*, *112*(2), e35376. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35376>.
16. Lanzino, M.C., Höppel, A., Le, L.-Q., Morelli, S., Killinger, M., Mayr, M., Gbureck, U., & Seidenstuecker, M. (2025). Biodegradable, antibacterial TCP implant coatings with magnesium phosphate-based supraparticles. *J. of Biomed. Mater. Res. Part A*, *113*(7), e37963. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.37963>.
17. Wehl, L., Schirnding, C. V., Bayer, M.C., Zhuzhgova, O., Engelke, H., & Bein, T. (2022). Mesoporous biodegradable magnesium phosphate-citrate nanocarriers amplify methotrexate anticancer activity in HeLa cells. *Bioconjugate Chem.*, *33*, 566–575. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.1c00565>.
18. Höppel, A., Bahr, O., Ebert, R., Popp, C., Gbureck, U., & Dembski, S.. (2025). Cu-doped magnesium phosphate supraparticles: A promising material for bone tissue regeneration. *JACS*, *108*, e70048. <https://doi.org/10.1111/jace.70048>.
19. Chaudhari, V.S., Kushram, P., & Bose S. (2024). Drug delivery strategies through 3D-printed calcium phosphate. *Trends in Biotechnology*, *42*(11), 1396–1409. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2024.05.006>.
20. Luan, X., Li, J., Liu, L., & Yang, Z. (2019). Preparation and characteristics of porous magnesium phosphate cement modified by diatomite. *Mat. Chem. and Phys*, *235*:121742. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121742>.
21. Hövelmann, J., Stawski, T.M., Besselink, R., Feeman, H.M., Dietmann, K.M., Mayanna, S., Pauw, B.R., & Benning, L.G. (2019). A template-free and low temperature method for the synthesis of mesoporous magnesium phosphate with uniform pore structure and high surface area. *Nanoscale*, *11*(14), 6939–6951. <https://doi.org/10.1039/C8NR09205B>.
22. Lin, R., & Ding, Y. (2013). A Review on the Synthesis and Applications of Mesostructured Transition Metal Phosphates. *Materials*, *6*(1), 217–243. <https://doi.org/10.3390/ma6010217>.
23. Kuznetsova Yu.V., Vol'khin V.V., & Permyakova I.A. (2022). Recovery of nitrogen and phosphorus in processing of aqueous production wastes by precipitation of struvite using an active intermediate as a reagent. *Russian J. Appl. Chem.*, *95*(4), 588–601. <https://doi.org/10.1134/S1070427222040164>.
24. Zhenyu, L., Jueshi, Q., Zhongyuan, L., Qian, L., & Qiulin, Z. (2012). Rapid Synthesis of Dittmarite by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, *12*, 968396. <https://doi.org/10.1155/2012/968396>.
25. Dan L., Lili M., & Haizeng W. (2019). Preparation of uniform newberyite crystal in nonaqueous system. *Materials Letters*, *240*, 169–171. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.016>.

Композиционные материалы на основе полипропилена и наночастиц CoFe_2O_4 , полученные методом полимеризационного наполнения

*А. М. Жуков^{1,2}✉, А. В. Семенов¹, А. Н. Клямкина¹, А. С. Фионов³,
Е. А. Овченков⁴, П. М. Недорезова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: zhukov765311@yandex.ru

²Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, Москва, Россия

⁴Факультет физики, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 09.10.2025 г.; после доработки: 17.11.2025 г.; принята в печать: 18.11.2025 г.

Аннотация – Методом полимеризационного наполнения синтезированы композиционные материалы на основе полипропилена и наноразмерного феррита кобальта (CoFe_2O_4). Исходные наночастицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), средний размер наночастиц составил около 7,5 нм. Композиты также охарактеризовали методом ПЭМ, согласно которому установлено, что частицы в материале распределены равномерно, при этом часть из них агломерирует. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа были исследованы теплофизические свойства композитов. Полученные данные свидетельствуют об увеличении термостабильности полипропилена в присутствии наноразмерного CoFe_2O_4 . Также были исследованы магнитные свойства исходного феррита и композитов на его основе. Все полученные образцы можно отнести к классу магнитомягких. Значение намагниченности насыщения (M_s) увеличивается с повышением концентрации феррита кобальта в полипропилене

Ключевые слова: наночастицы, наноматериалы, полимеризационное наполнение, полипропилен, феррит кобальта.

Materials with new functional properties

UDC 691.175.2

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29005

Composite materials based on polypropylene and CoFe_2O_4 nanoparticles obtained by polymerization filling

Alexander M. Zhukov^{1,2}✉, Andrey V. Semenov¹, Alla N. Klyamkina¹, Alexander S. Fionov³, Evgeniy A. Ovchenkov⁴ and Polina M. Nedorezova¹

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: zhukov765311@yandex.ru

²NTI Center “Digital Materials Science: New Materials and Substances” Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

³V.A. Kotelnikov Institute of Radio Engineering and Electronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Received: October 9, 2025; Revised: November 17, 2025; Accepted: November 18, 2025

Abstract – Composite materials based on polypropylene and nanoscale cobalt ferrite (CoFe₂O₄) have been synthesized for the first time by polymerization filling. The initial nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), with an average nanoparticle size of about 7.5 nm. Composites were also characterized by the TEM method, according to which it was found that the particles in the material are evenly distributed, while some of them agglomerate. The thermophysical properties of composites were investigated using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The data obtained indicate an increase in the thermal stability of PP in the presence of nanoscale CoFe₂O₄. The magnetic properties of the initial ferrite and composites based on it were also investigated. All the samples obtained can be classified as magnetically soft. The saturation magnetization (Ms) value increases with increasing concentration of cobalt ferrite in polypropylene

Keywords: nanoparticles, nanomaterials, polymerization filling, polypropylene, cobalt ferrite.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитоактивные полимерные нанокомпозиты – это материалы с полимерной матрицей и магнитными наночастицами. Они относятся к «умным» материалам и вызывают большой научный и практический интерес [1]. Указанные материалы используются для решения задач в области охраны окружающей среды. Их уникальные физико-химические свойства, такие как высокая магнитная управляемость и адсорбционная активность, обеспечивают эффективную очистку водных ресурсов, детоксикацию воздушной среды, ремедиацию почв и утилизацию отходов.

Основными преимуществами магнитоактивных полимерных материалов являются:

- Магнитное управление: возможность легко отделять материал от загрязнителей с помощью магнитного поля;
- Высокая адсорбционная способность по отношению к различным типам загрязнителей;
- Возможность повторного использования: полимерные материалы могут быть регенерированы и использованы многократно, что снижает затраты на их утилизацию;
- Селективность: возможность создания материалов с высокой селективностью к определенным загрязнителям.

В основе получения многих видов полимерных композиционных материалов лежит процесс смешения. Виды процессов смешения разнообразны: это смешение через расплав, когда в расплав вводятся жидкие или твердые порошкообразные добавки; смешение двух жидких компонентов (олигомеры, расплавы полимеров); смешение порошков и т. п. Предварительно все ингредиенты должны быть соответствующим образом подготовлены: измельчены, высушены, нагреты, аппретированы и т. д. Полимерные композиционные материалы на основе разнообразных наполнителей уже давно применяют при изготовлении изделий различного назначения. Постоянно ведутся работы по созданию новых композитов с улучшенными или новыми функциональными и эксплуатационными свойствами, которые способны повысить эффективность использования материалов и расширить области их применения. В качестве альтернативного метода для получения композитов с улучшенными свойствами был предложен метод полимеризационного наполнения.

Метод полимеризационного наполнения (полимеризация *in situ*), разработанный в Институте химической физики, который позволяет вводить наполнители в полимерную матрицу непосредственно в ходе ее синтеза, является перспективным методом получения композиционных материалов.

Этот метод приводит к более равномерному распределению наполнителей в полимере, что способствует улучшению функциональных характеристик композита.

Согласно данному методу, полимерные композиции получают путем полимеризации мономера на поверхности каталитически активированных наполнителей. Процесс состоит из трех основных стадий: подготовки наполнителя, активации поверхности наполнителя металлокомплексным катализатором, полимеризации мономера на поверхности наполнителя. В результате, частицы наполнителя покрываются слоем полимера. Степень наполнения и, соответственно, толщина полимерного покрытия легко контролируется условиями проведения процесса. Данный метод позволяет вводить наполнители в высоко- и сверхвысокомолекулярные полимерные матрицы и получать композиционные материалы с равномерным распределением частиц наполнителя в полимере [2]. Использование метода полимеризации *in situ*, позволяет преодолевать существенные недостатки, возникающие в ходе традиционных способов смешения и очень широко варьировать структуру, свойства и толщину полимерного слоя, образующегося на частицах наполнителя в композитах.

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее широко используемых термопластов наряду с полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) и полиэтиленом низкого давления (ПЭНД) [3]. Его популярность обусловлена спектром полезных свойств, среди которых можно выделить: легкость обработки, хороший баланс механических свойств, низкие диэлектрические потери, высокое объемное сопротивление и относительная дешевизна [3, 4]. Тем не менее, непрерывно ведутся поиски новых путей модификации свойств ПП с целью расширения областей его применения. Один из перспективных

способов модификации ПП – введение наноразмерных наполнителей, что позволяет улучшить комплекс свойств этого важного промышленного полимера [5].

В качестве наполнителя в данной работе был выбран наноразмерный феррит кобальта CoFe_2O_4 (CFO), который обладает особыми магнитными и электрофизическими свойствами [6, 7]. Наноразмерный феррит кобальта является одним из наиболее востребованных ферритов, благодаря его широкому спектру применения. [8]. Известно его применение в качестве катализаторов [9–11], адсорбентов [12, 13], электродов литий-ионных источников тока [14, 15]. Это связано с тем, что ферриты, обладающие обратной структурой, как правило, имеют уникальные магнитные свойства и высокую намагниченность насыщения [16]. CoFe_2O_4 , в зависимости от условий синтеза, обладает обратным, либо смешанным типом структуры [17]. Он характеризуется химической стабильностью, высокой каталитической активностью и возможностью повторного использования в органическом катализе, что отмечают авторы работ [17–20].

Модификация полиолефинов путем введения наночастиц позволяет значительно улучшить их функциональные свойства, такие как электрофизические характеристики, теплопроводность, термостойкость и барьерные свойства [21]. Это особенно важно при получении композиционных материалов, в том числе магнитоактивных, так как при таком способе обеспечивается хорошая воспроизводимость свойств.

Для получения магнитоактивных композиционных материалов оптимально использование наночастиц феррита кобальта с их уникальными характеристиками [22–25].

Целью работы является создание новых функциональных материалов с улучшенной термостабильностью, управляемой кристалличностью и магнитными свойствами, перспективные для экологических и технических применений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наполнителя проводили согласно методике, представленной в работе [26] с некоторыми изменениями в связи со спецификой дальнейшей работы с наночастицами.

В качестве исходных металлсодержащих соединений (МСС) для получения наночастиц использовали нонагидрат нитрата железа(III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и гексагидрат нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 2:1. В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали гексадецилтриметиламмонийбромид (ГТАБ). Вместо воды в качестве растворителя применяли этанол. Сначала были приготовлены растворы соответствующих солей в этаноле, которые затем перемешивали со скоростью около 1000 об/мин. Затем добавляли этиленгликоль и ГТАБ. После 10 минут перемешивания по каплям добавляли раствор NaOH в этаноле. Образовался коллоидный раствор черного цвета. Затем раствор центрифугировали и сушили. Частицы представляли собой коричнево-черный порошок.

Подготовку наполнителя осуществляли следующим образом: готовили суспензию порошка CoFe_2O_4 в этиловом спирте, обрабатывали ее ультразвуком 30 мин, (мощность УЗ-излучателя составляла 35 Вт), после этого наполнитель вакуумировали при нагреве 200°C , охлаждали и заполняли емкость аргоном. Ранее было показано, что методика предварительной ультразвуковой обработки суспензии наполнителя приводит к уменьшению размеров агломератов и к лучшему распределению наночастиц в полимерной матрице [12].

Синтез композиционных материалов проводили в массе пропилена по методу, описанному в работе [27].

Нанокomпозиты получали при температуре 70°C в стальном реакторе объемом 400 см^3 , снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об/мин) в режиме полного заполнения реактора жидким мономером при давлении, превышающем давление насыщенных паров пропилена, соответствующее данной температуре. Заданное количество наполнителя вводили в реактор, реактор с наполнителем вакуумировали при температуре опыта в течение 1 часа и заполняли жидким пропиленом, после этого вводили катализатор и сокатализатор.

Главным звеном в производстве полиолефинов является катализатор. Разработке и усовершенствованию катализаторов посвящено огромное количество исследований и патентов. В промышленности для полимеризации α -олефинов используются, в основном, гетерогенные нанесенные катализаторы Циглера-Натта, состоящие из галогенидов переходных металлов (титана или ванадия), модифицированных электронодонорными соединениями, и алюминийорганического соединения, используемого в качестве сокатализатора.

Синтез композитов проводили с использованием различных каталитических систем – металлоценовых или циглеровского типа. Установлено, что для эффективного получения композиционных материалов на основе полипропилена с CoFe_2O_4 наиболее перспективен катализатор, разработанный в Институте химической физики, на основе TiCl_4 , AlEt_2Cl и $n\text{-Bu}_2\text{O}$. При активации этого катализатора AlEt_2Cl система характеризуется высокой активностью и стереоспецифичностью при синтезе композиционных материалов на основе изотактического полипропилена.

Для получения материала с заданным содержанием наполнителя варьировали время полимеризации. После окончания полимеризации порошок композиционного материала выгружали из реактора и отмывали от остатков компонентов каталитической системы смесью этилового спирта и HCl , после чего сушили до постоянной массы в вакууме при 60°C . Получены композиты с содержанием CoFe_2O_4 5% мас. и 20% мас.

Размеры железосодержащих наночастиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-1011 фирмы JEOL. Для этого, исследуемый материал подвергали УЗ-диспергированию в этиловом спирте, диспергированный порошок наносили на медную подложку.

Рентгеновские спектры насцентных полимерных материалов снимали на дифрактометре URD-6 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение, Ni фильтр, скорость сканирования

0,97 град (2θ /мин). Сканирование дифракционной картины охватывало интервал углов дифракции $2\theta = 8^\circ \div 50^\circ$ с поточечным шагом $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$.

Теплофизические характеристики (температура и энтальпия плавления и кристаллизации) нанокомпозитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора DSC-7 (Perkin-Elmer) при скорости нагрева/охлаждения 10 К/мин. Кристалличность (К) определяли по формуле $K\% = (\Delta H / \Delta H_0) \times 100$. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности 100% (ΔH_0) принимали равной 165 ± 18 Дж/г. Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch, Германия) в динамических условиях в аргоне при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 600°C .

Магнитные измерения проводились с помощью магнитометра импульсного поля, измерителя магнитной восприимчивости, а также вибрационного магнитометра EG&G PARC 155. Магнитометр импульсного поля позволяет достичь напряженности поля 35 Тл со временем нарастания около 8 миллисекунд. Магнитную восприимчивость измеряли в переменном поле напряженностью 1 мТл и частотой 118 Гц. Вибрационный магнитометр для образцов использовался для измерений в магнитном поле не сильнее 0,5 Тл.

Исследование удельного объемного сопротивления ρ_v на постоянном токе и диэлектрической проницаемости ϵ на частотах 1 кГц и 1 МГц образцов композитов проводили в емкостной ячейке с плоскими электродами круглой формы. При измерениях использовали вольтметр электрометрический В7Э-42 и калибратор ПЗ20 в качестве источника напряжения, измерители LCR E7-8 (рабочая частота 1 кГц) и E7-12 (рабочая частота 1 МГц). Исследования на частоте 1 ГГц выполняли в коаксиальном резонаторе с торцовым зазором, в качестве генератора и индикатора резонанса использовали анализатор спектра Rohde&Schwartz FSP7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены микрофотографии синтезированного наполнителя.

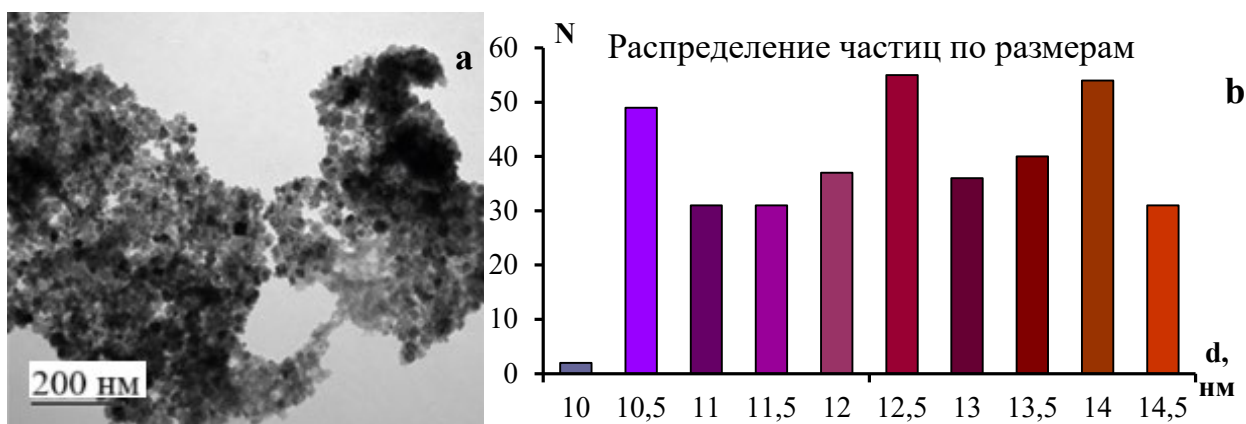


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ наночастиц феррита кобальта CoFe_2O_4 (a) и распределение частиц по размерам (b)

Fig. 1. TEM micrography of cobalt ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles (a) and particle size distribution (b)

Размеры частиц, согласно просвечивающей электронной микроскопии, составили около $12,5 \pm 2$ нм.

На рисунке 2 представлена микрофотография нанокompозита PP/CFO с содержанием наполнителя 5% мас.

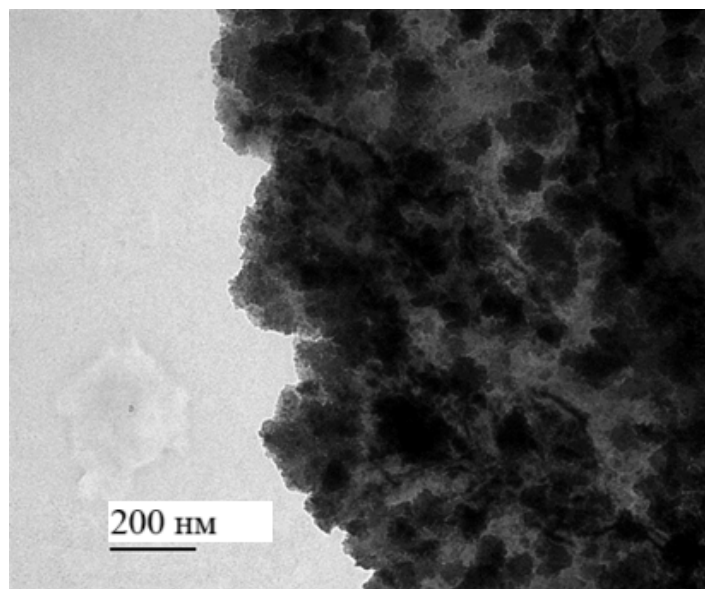


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ для нанокompозита PP / 5% мас. CFO.

Fig. 2. TEM micrography for PP/5% wt. CFO nanocomposite.

Согласно этой микрофотографии, частицы в материале распределены достаточно равномерно, при этом часть из них агломерирует.

Рентгенограммы чистого ПП и нанокompозитов с различным содержанием наполнителя представлены на рисунке 3.

Дифрактограммы характерны для ПП, содержащего две кристаллические полиморфные модификации - α - и γ - фазы. При введении наполнителя на рентгенограмме появляются пики при $2\theta \approx 31,8^\circ$ и $45,8^\circ$, интенсивность которых увеличивается с увеличением содержания CoFe_2O_4 . Присутствие этих пиков означает, что частицы CoFe_2O_4 сохраняют свою кристаллическую форму в нанокompозитах, не интеркалируясь и не расслаиваясь во время процесса синтеза. Степень кристалличности образцов находили по соотношению интегральной интенсивности кристаллической составляющей и общей интенсивности. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Степень кристалличности нанокompозитов по данным PCA.

Table 1. The degree of crystallinity of nanocomposites according to XRD data.

Содержание наполнителя, % мас.	Кристалличность, %
0	36,9
5	46,6
20	39,6

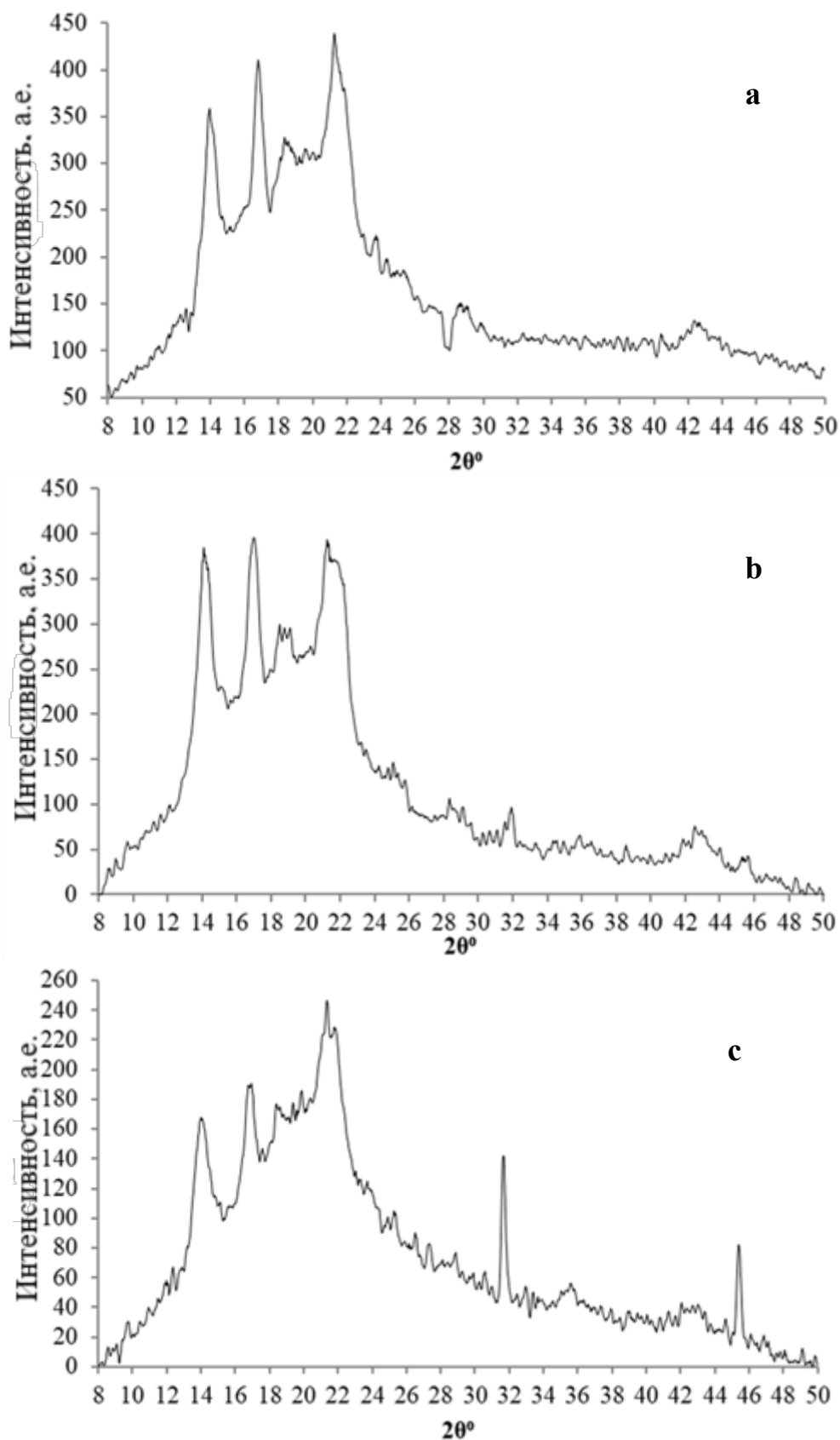


Рис. 3. Дифрактограммы чистого полипропилена (а) и композиций на его основе, содержащих 5% мас. CoFe_2O_4 (b) и 20% мас. CoFe_2O_4 (с).

Fig. 3. Diffractograms of pure polypropylene (a) and compositions based on it containing 5% wt. CoFe_2O_4 (b) and 20% wt. CoFe_2O_4 (c).

В отсутствие феррита кобальта полипропилен формирует кристаллические структуры, состоящие из сферолитов разного размера. При введении наночастиц наблюдается уменьшение размера сферолитов и повышение их плотности, что приводит к более компактной структуре с увеличенной кристалличностью. Этот эффект особенно заметен при использовании наночастиц и метода полимеризационного наполнения, при котором наночастицы равномерно распределяются в полимерной матрице и эффективно контролируют рост кристаллитов. Согласно данным РСА, оптимальная концентрация частиц для максимального повышения кристалличности ~5% мас. При концентрациях >5% мас. начинается агломерация частиц, что снижает их эффективность как нуклеирующих агентов.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) изучено влияние содержания нанонаполнителей на теплофизические характеристики композитов. В таблице 2 представлены данные о температуре и энтальпии 2-го плавления и температуре кристаллизации. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере аргона определена температура максимальной скорости потери массы (T_{\max}).

Таблица 2. Температуры плавления ($T_{\text{пл}}$), энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$), температуры кристаллизации ($T_{\text{кр}}$), температура максимальной скорости потери массы (T_{\max}) нанокompозитов PP/CoFe₂O₄

Table 2. Melting temperatures ($T_{\text{пл}}$), melting enthalpy ($\Delta H_{\text{пл}}$), crystallization temperatures ($T_{\text{кр}}$), and the temperature of the maximum mass loss rate (T_{\max}) of PP/CoFe₂O₄ nanocomposites

Содержание наполнителя, % мас.	$T_{\text{пл1}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл1}}$, Дж/ГПП	К, %	$T_{\text{пл2}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл2}}$, Дж/ГПП	$T_{\text{кр}}$, °C	T_{\max} , °C
0	158,8	61,6	37,3	160,4	39,9	116,4	475,2
5	159,4	73,1	44,3	159,8	64,9	122,3	476,3
20	159,7	83,1	50,4	160,1	75,3	122,5	479,8

Данные ДСК указывают, что введение наночастиц приводит к увеличению энтальпии плавления и, соответственно, кристалличности полимера, синтезированного на поверхности наполнителя. Введение наполнителей приводит к увеличению температуры кристаллизации ПП, то есть исследованные углеродные нанонаполнители оказывают нуклеирующий эффект.

Известно, что с помощью рентгенографии определяют устойчивые и метастабильные кристаллические полимерные фазы и аморфную фазу, в то время как метод ДСК позволяет оценить общую кристалличность полимера и кинетику кристаллизации. При небольшом содержании наполнителя значения степени кристалличности, полученные обоими методами, находятся в хорошем соответствии. Тогда как при высокой концентрации CoFe₂O₄ (20% мас.) метод ДСК фиксирует бóльшую кристалличность полимера.

Исследование полученных нанокомпозиций методом ТГА показало (табл. 2), что введение наполнителя приводит к небольшому росту температуры максимальной скорости потери массы, что свидетельствует о тенденции к увеличению термостабильности ПП в присутствии наноразмерного CoFe_2O_4 .

На рисунке 4 представлены зависимости магнитного момента от магнитного поля чистого наноразмерного феррита кобальта и нанокомпозиций.

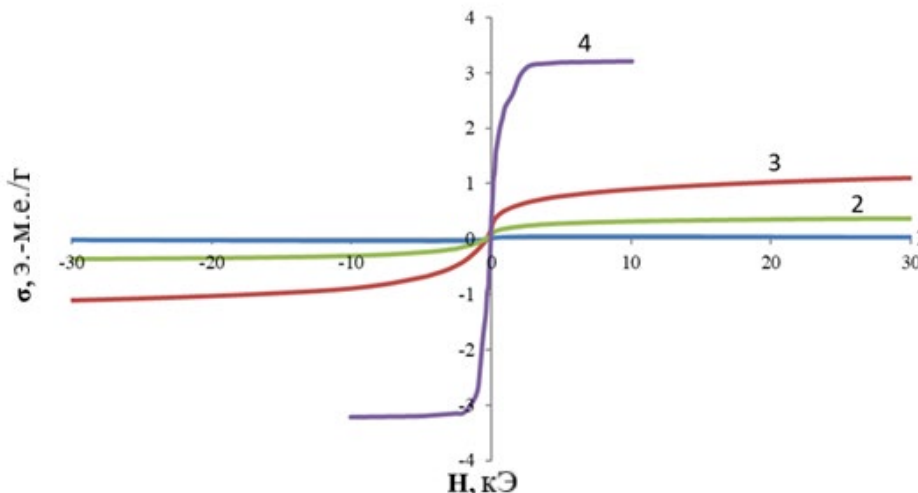


Рис. 4. Кривые размагничивания образцов ненаполненного ПП (1), композиции с наполнением CoFe_2O_4 5% мас. (2), с наполнением 20% мас. (3) и чистого CoFe_2O_4 (4).

Fig. 4. Demagnetization curves of samples of unfilled PP (1), compositions with 5% wt. CoFe_2O_4 filling (2), with 20% wt. filling (3) and pure CoFe_2O_4 (4).

При анализе кривых установлено, что все исследуемые образцы можно отнести к классу магнитомягких. Значение намагниченности насыщения (M_s) увеличивается с увеличением концентрации феррита кобальта в полипропилене. Для исходного феррита значение M_s близко к справочному значению для объемного феррита кобальта. Для чистого полипропилена магнитные характеристики близки к нулевым.

Данные о значениях удельного объемного сопротивления, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значения ρ_v , $\text{tg}\delta$, ϵ полученных композиционных материалов PP/CFO.

Table 3. The values of ρ_v , $\text{tg}\delta$, and ϵ of the obtained PP/CFO composite materials.

Содержание наполнителя % мас.	ρ_v , Ohm×m		$\text{tg}\delta$		ϵ	
	10V	100V	1 kHz	1 MHz	1 kHz	1 MHz
0	$8,7 \times 10^{13}$	$6,7 \times 10^{13}$	0,0174	0,0151	1,75	1,68
5	$2,3 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$	0,0261	0,0103	1,81	1,7
20	$5,8 \times 10^{11}$	$2,8 \times 10^{11}$	0,024	0,0105	1,6	1,5

Согласно полученным данным, композиции, содержащие наночастицы феррита кобальта в количестве 5% мас. увеличивают диэлектрическую проницаемость на ~4%, в то время как значения удельного сопротивления ниже на 5 порядков, что говорит о заметном улучшении характеристик исходного материала. С увеличением концентрации частиц происходит падение диэлектрической проницаемости, что связано с увеличением агломерации частиц и, как следствие, с увеличением ρ_v .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены нанокomпозиционные материалы на основе полипропилена и наноразмерного феррита кобальта с содержанием наполнителя 5% мас. и 20% мас. Для синтеза нанокomпозитов использован метод полимеризационного наполнения, что позволяет добиться более равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. Исходные наночастицы и композиционные материалы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), средний размер наночастиц составил около 7,5 нм. Установлено, что частицы в композите распределены равномерно, при этом часть из них агломерирует. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определены теплофизические свойства композитов. Введение CoFe_2O_4 приводит к возрастанию степени кристалличности, температуры кристаллизации и термостабильности полипропилена. Установлено, что для увеличения диэлектрической проницаемости композитов и снижения их удельного сопротивления с $\sim 10^{13}$ до $\sim 10^8$, необходимая концентрация наполнителя не должна превышать 5% мас.

Получены магнитомягкие композиционные материалы. Значение намагниченности насыщения (M_s) увеличивается с 0,4 э.-м.е./г, для композита, содержащего 5% мас. CoFe_2O_4 , до 1,2 э.-м.е./г для композита, содержащего 20% мас. CoFe_2O_4 . Для исходного феррита значение M_s близко к справочному значению для объемного феррита кобальта. В дальнейшем, полученные наноматериалы будут изучены с точки зрения механических и биоцидных свойств. Также, авторы планируют получать ряд ферритов других металлов и исследовать влияние природы феррита на свойства композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Российской академии наук.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out according to the program of Fundamental Scientific Research of the Russian Federation.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Наджарьян Т.А., Костров С.А., Крамаренко Е.Ю. (2024). Магнитоактивные полимерные композиты: достижения и перспективы развития. *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*, (6), 83–99. <https://cyberleninka.ru/article/n/magnitoaktivnye-polimernye-kompozity-dostizheniya-i-perspektivy-razvitiya>.
2. Новокшонова Л.А., Мешкова И.Н. (1994) Каталитическая полимеризация на твердых поверхностях как метод введения наполнителей в. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 36(4), 629–639. <https://cyberleninka.ru/article/n/kataliticheskaya-polimerizatsiya-na-verdyh-poverhnostyah-kak-metod-vvedeniya-napolniteley-v-poliiolefiny>.
3. Karian H. (2003). Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded. *CRC Press*. P. 1-2.
4. Zhou Y., Hu J., Dang B., & He J. (2017). Effect of Different Nanoparticles on Tuning Electrical Properties of Polypropylene Nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24(3), 1380–1389. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006183>.
5. Khalaj M.-J., Ahmadi H., Lesankhosh R., & Khalaj G. (2016). Study of Physical and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites for Food Packaging Application: Nano-Clay Modified with Iron Nanoparticles. *Trends in Food Science & Technology*, 51, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.03.007>.
6. Dai Y.Q., Dai J.M., Tang X.W., Zi Z.F., Zhang K.J., Zhu X.B., Yang J., & Sun Y.P. (2015). Magnetism of CoFe₂O₄ Thin Films Annealed under the Magnetic Field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 287–291. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.089>.
7. Singh S., Munjal S., & Khare N. (2015). Strain/Defect Induced Enhanced Coercivity in Single Domain CoFe₂O₄ Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 386, 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.057>.
8. Thakur P., Gahlawat N., Punia P., Kharbanda S., Ravelo B., & Thakur A. (2022). Cobalt Nanoferrites: A Review on Synthesis, Characterization, and Applications. *J Supercond Nov Magn*, 35(10), 2639–2669. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06334-1>.
9. Zhao Y., Cao B., Lin Z., & Su X. (2019). Synthesis of CoFe₂O₄/C Nano-Catalyst with Excellent Performance by Molten Salt Method and Its Application in 4-Nitrophenol Reduction. *Environmental Pollution*, 254, 112961. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112961>.
10. Huang S., Xu Y., Xie M., Xu H., He M., Xia J., Huang L., & Li H. (2015). Synthesis of Magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ Composite and Its Enhancement of Photocatalytic Ability under Visible-Light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 478, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.035>.
11. Gan L., Shan, S., Yuen C.W.M., Jiang S., & Hu E. (2015). Hydrothermal Synthesis of Magnetic CoFe₂O₄/Graphene Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 351, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.130>.
12. Abdolmohammad-Zadeh H., & Rahimpour E. (2015). CoFe₂O₄ Nano-Particles Functionalized with 8-Hydroxyquinoline for Dispersive Solid-Phase Micro-Extraction and Direct Fluorometric Monitoring of Aluminum in Human Serum and Water Samples. *Analytica Chimica Acta*, 881, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.035>.
13. Foroughi F., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Amighian J., & Saffar-Teluri A. (2015). A Designed Magnetic CoFe₂O₄-Hydroxyapatite Core-Shell Nanocomposite for Zn(II) Removal with High Efficiency. *Ceramics International*, 41(5), 6844–6850. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.133>.
14. Şener T., Kayhan E., Sevim M., & Metin Ö. (2015). Monodisperse CoFe₂O₄ Nanoparticles Supported on Vulcan XC-72: High Performance Electrode Materials for Lithium-Air and Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 288, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.120>.

15. Li Y., Meng Y., Xiao M., Liu X., Zhu F., & Zhang Y. (2019). The Surface Capacitance Behavior and Its Contribution to the Excellent Performance of Cobalt Ferrite/Carbon Anode in Lithium Storage. *J Mater Sci: Mater Electron*, 30(13), 12659–12668. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01629-x>.
16. Gupta N., Jain P., Rana R., & Shrivastava S. (2017). Current Development in Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.031>.
17. Vinosha P.A., Manikandan A., Preetha A.C., Dinesh A., Slimani Y., Almessiere M.A., Baykal A., Xavier B., & Nirmala G.F. (2021). Review on Recent Advances of Synthesis, Magnetic Properties, and Water Treatment Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites. *J Supercond Nov Magn*, 34, 995–1018. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05854-6>.
18. Kazemi M., Ghobadi M., & Mirzaie A. (2018). Cobalt Ferrite Nanoparticles (CoFe₂O₄ MNPs) as Catalyst and Support: Magnetically Recoverable Nanocatalysts in Organic Synthesis. *Nanotechnology Reviews*, 7(1), 43–68. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0138>.
19. Qin H., He Y., Xu P., Huang D., Wang Z., Wang H., Wang Z., Zhao Y., Tian Q., & Wang C. (2021). Spinel Ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, Improvement and Catalytic Application in Environment and Energy Field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102486. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486>.
20. Kefeni K.K., Msagati T.A.M., Nkambule T.TI., & Mamba B.B. (2020). Spinel Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications and Their Toxicity. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110314. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314>.
21. Галашина Н.М. (1994). Полимеризационное наполнение как метод получения новых композиционных материалов (Обзор). *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 36(4), 640–650. <https://cyberleninka.ru/article/n/polimerizatsionnoe-napolnenie-kak-metod-polucheniya-novyh-kompozitsionnyh-materialov-obzor>.
22. Manohar A., Vijayakanth V., Vattikuti S.V.P., & Kim K.H. (2022). A Mini-Review on AFe₂O₄ (A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu, and Ni) Nanoparticles: Photocatalytic, Magnetic Hyperthermia and Cytotoxicity Study. *Materials Chemistry and Physics*, 286, 126117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126117>.
23. El-Sheikh Said.M., Harraz F.A., & Hessien M.M. (2010). Magnetic Behavior of Cobalt Ferrite Nanowires Prepared by Template-Assisted Technique. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1), 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.04.005>.
24. Zhao Y., Li J., Yin Z., Zhang X., Huang J., Cao L., & Wang H. (2020). Interface-Mediated Local Conduction at Tubular Interfaces in BiFeO₃–CoFe₂O₄ Nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153699. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153699>.
25. Hunyek A., & Sirisathitkul C. (2011). Electromagnetic and Dynamic Mechanical Properties of Extruded Cobalt Ferrite-Polypropylene Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(6), 593–598. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.543743>.
26. Pon-On W., Charoenphandhu N., Tang I.-M., Jongwattanapisan P., Krishnamra N., & Hoonsawat R. (2011). Encapsulation of Magnetic CoFe₂O₄ in SiO₂ Nanocomposites Using Hydroxyapatite as Templates: A Drug Delivery System. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1), 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.008>.
27. Недорезова П.М., Шевченко В.Г., Щеголихин Щ., Цветкова В.И., Королев Ю.М. (2004). Полимеризационно наполненные электропроводящие композиции полипропилен-графит, полученные с использованием высокоэффективных металлоценовых катализаторов. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*, 46(3), 426–436. <https://cyberleninka.ru/article/n/polimerizatsionno-napolnennye-elektroprovodyaschie-kompozitsii-polipropilen-grafit-poluchennye-s-ispolzovaniem-vysokoeffektivnyh>.

References:

1. Najarian T.A., Kostrov S.A., & Kramarenko E.Yu. (2024). Magnetoactive Polymer Composites: Achievements and Development Prospects. *Bulletin of the Moscow University. Series 3. Physics. Astronomy*, (6), 83–99. <https://cyberleninka.ru/article/n/magnitoaktivnye-polimernye-kompozity-dostizheniya-i-perspektivy-razvitiya> (in Russ.).
2. Novokshonova L.A., & Meshkova I.N. Catalytic Polymerization On Solid Surfaces As A Method Of Introducing Fillers into Polyolefins. *High molecular weight compounds. Series A*, 36(4), 629–639. <https://cyberleninka.ru/article/n/kataliticheskaya-polimerizatsiya-na-tverdyh-poverhnostyah-kak-metod-vvedeniya-napolniteley-v-poliiolefiny> (in Russ.).
3. Karian H. (2003). Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded. *CRC Press*. P. 1–2.
4. Zhou Y., Hu J., Dang B., & He J. (2017). Effect of Different Nanoparticles on Tuning Electrical Properties of Polypropylene Nanocomposites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24(3), 1380–1389. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2017.006183>.
5. Khalaj M.-J., Ahmadi H., Lesankhosh R., & Khalaj G. (2016). Study of Physical and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites for Food Packaging Application: Nano-Clay Modified with Iron Nanoparticles. *Trends in Food Science & Technology*, 51, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.03.007>.
6. Dai Y.Q., Dai J.M., Tang X.W., Zi Z.F., Zhang K.J., Zhu X.B., Yang J., & Sun Y.P. (2015). Magnetism of CoFe₂O₄ Thin Films Annealed under the Magnetic Field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 394, 287–291. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.06.089>.
7. Singh S., Munjal S., & Khare N. (2015). Strain/Defect Induced Enhanced Coercivity in Single Domain CoFe₂O₄ Nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, 386, 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.03.057>.
8. Thakur P., Gahlawat N., Punia P., Kharbanda S., Ravelo B., & Thakur A. (2022). Cobalt Nanoferrites: A Review on Synthesis, Characterization, and Applications. *J Supercond Nov Magn*, 35(10), 2639–2669. <https://doi.org/10.1007/s10948-022-06334-1>.
9. Zhao Y., Cao B., Lin Z., & Su X. (2019). Synthesis of CoFe₂O₄/C Nano-Catalyst with Excellent Performance by Molten Salt Method and Its Application in 4-Nitrophenol Reduction. *Environmental Pollution*, 254, 112961. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112961>.
10. Huang S., Xu Y., Xie M., Xu H., He M., Xia J., Huang L., & Li H. (2015). Synthesis of Magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ Composite and Its Enhancement of Photocatalytic Ability under Visible-Light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 478, 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.035>.
11. Gan L., Shan, S., Yuen C.W.M., Jiang S., & Hu E. (2015). Hydrothermal Synthesis of Magnetic CoFe₂O₄/Graphene Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity. *Applied Surface Science*, 351, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.130>.
12. Abdolmohammad-Zadeh H., & Rahimpour E. (2015). CoFe₂O₄ Nano-Particles Functionalized with 8-Hydroxyquinoline for Dispersive Solid-Phase Micro-Extraction and Direct Fluorometric Monitoring of Aluminum in Human Serum and Water Samples. *Analytica Chimica Acta*, 881, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.04.035>.
13. Foroughi F., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Amighian J., & Saffar-Teluri A. (2015). A Designed Magnetic CoFe₂O₄-Hydroxyapatite Core-Shell Nanocomposite for Zn(II) Removal with High Efficiency. *Ceramics International*, 41(5), 6844–6850. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.133>.
14. Şener T., Kayhan E., Sevim M., & Metin Ö. (2015). Monodisperse CoFe₂O₄ Nanoparticles Supported on Vulcan XC-72: High Performance Electrode Materials for Lithium-Air and Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 288, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.120>.
15. Li Y., Meng Y., Xiao M., Liu X., Zhu F., & Zhang Y. (2019). The Surface Capacitance Behavior and Its Contribution to the Excellent Performance of Cobalt Ferrite/Carbon Anode in Lithium Storage. *J Mater Sci: Mater Electron*, 30(13), 12659–12668. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01629-x>.

16. Gupta N., Jain P., Rana R., & Shrivastava S. (2017). Current Development in Synthesis and Characterization of Nickel Ferrite Nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.031>.
17. Vinosha P.A., Manikandan A., Preetha A.C., Dinesh A., Slimani Y., Almessiere M.A., Baykal A., Xavier B., & Nirmala G.F. (2021). Review on Recent Advances of Synthesis, Magnetic Properties, and Water Treatment Applications of Cobalt Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites. *J Supercond Nov Magn*, 34, 995–1018. <https://doi.org/10.1007/s10948-021-05854-6>.
18. Kazemi M., Ghobadi M., & Mirzaie A. (2018). Cobalt Ferrite Nanoparticles (CoFe₂O₄ MNPs) as Catalyst and Support: Magnetically Recoverable Nanocatalysts in Organic Synthesis. *Nanotechnology Reviews*, 7(1), 43–68. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0138>.
19. Qin H., He Y., Xu P., Huang D., Wang Z., Wang H., Wang Z., Zhao Y., Tian Q., & Wang C. (2021). Spinel Ferrites (MFe₂O₄): Synthesis, Improvement and Catalytic Application in Environment and Energy Field. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102486. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102486>.
20. Kefeni K.K., Msagati T.A.M., Nkambule T.T.I., & Mamba B.B. (2020). Spinel Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites for Biomedical Applications and Their Toxicity. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110314. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110314>.
21. Galashina N.M. (1994). Polymerization filling as a method of obtaining new composite materials (Review). *High molecular weight compounds. Series A*, 36(4), 640–650. <https://cyberleninka.ru/article/n/polimerizatsionnoe-napolnenie-kak-metod-polucheniya-novyh-kompozitsionnyh-materialov-obzor> (in Russ.).
22. Manohar A., Vijayakanth V., Vattikuti S.V.P., & Kim K.H. (2022). A Mini-Review on AFe₂O₄ (A = Zn, Mg, Mn, Co, Cu, and Ni) Nanoparticles: Photocatalytic, Magnetic Hyperthermia and Cytotoxicity Study. *Materials Chemistry and Physics*, 286, 126117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126117>.
23. El-Sheikh Said.M., Harraz F.A., & Hessien M.M. (2010). Magnetic Behavior of Cobalt Ferrite Nanowires Prepared by Template-Assisted Technique. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1), 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.04.005>.
24. Zhao Y., Li J., Yin Z., Zhang X., Huang J., Cao L., & Wang H. (2020). Interface-Mediated Local Conduction at Tubular Interfaces in BiFeO₃–CoFe₂O₄ Nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153699. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153699>.
25. Hunyek A., & Sirisathitkul C. (2011). Electromagnetic and Dynamic Mechanical Properties of Extruded Cobalt Ferrite-Polypropylene Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(6), 593–598. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.543743>.
26. Pon-On W., Charoenphandhu N., Tang I.-M., Jongwattanapisan P., Krishnamra N., & Hoonsawat R. (2011). Encapsulation of Magnetic CoFe₂O₄ in SiO₂ Nanocomposites Using Hydroxyapatite as Templates: A Drug Delivery System. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1), 485–494. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.008>.
27. Nedorezova P.M., Shevchenko V.G., Shchegolikhin S., Tsvetkova V.I., & Korolev Yu.M. (2004). Polymerization-Filled Electrically Conductive Polypropylene-Graphite Compositions Obtained Using Highly Efficient Metallocene Catalysts. *High molecular weight compounds. Series A*, 46(3), 426–436. <https://cyberleninka.ru/article/n/polimerizatsionno-napolnennye-elektroprovodyaschie-kompozitsii-polipropilen-grafit-poluchennye-s-ispolzovaniem-vysokoeffektivnyh> (in Russ.).



Токсикологическая оценка интенсификатора процессов очистки сточных вод и биодеструктора отходов животноводства

Е. С. Юркевич¹✉, В. И. Иода¹, С. Н. Камлюк¹

¹Государственное учреждение «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья», г. Минск, Беларусь,
e-mail: yrkevich.elena@gmail.com

Поступила в редакцию: 30.09.2025 г.; после доработки: 06.11.2025 г.; принята в печать: 07.11.2025 г.

Аннотация – В работе представлены результаты новых исследований продуктов микробиологического синтеза, содержащих в качестве действующего начала (далее – д. н.) микробные клетки рода *Bacillus* – интенсификатора процессов очистки сточных вод и биодеструктора навоза. Изучена клиническая картина острого отравления, установлены параметры острой токсичности при однократном внутривенном введении и подкожном нанесении белым крысам; изучено сенсибилизирующее действие на белых мышах, раздражающее действие при однократных аппликациях на неповрежденные кожные покровы белых крыс и ирритативное действие при однократном воздействии на слизистые оболочки глаз кроликов-альбиносов; изучены особенности проявления токсического действия при повторном внутривенном введении белым крысам. По результатам, полученным в условиях острого и подострого экспериментов установлено, что биодеструктор навоза (д. н. – микробные клетки рода *Bacillus* в концентрации $\geq 10^7$ КОЕ/г) и биоактиватор (д. н. – микробные клетки рода *Bacillus* в концентрации $\geq 10^9$ КОЕ/г) не оказывают общетоксического и специфического действия на организм теплокровных животных. Экспериментальные данные свидетельствуют о благоприятном профиле безопасности исследуемых биопрепаратов и позволяют классифицировать их как продукты с допустимым уровнем риска для здоровья человека при их целевом использовании в агропромышленном комплексе с соблюдением установленных гигиенических регламентов и рекомендаций по применению.

Ключевые слова: биодеструктор, биоактиватор, агропромышленный комплекс, микробиологический синтез, токсические свойства.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

Toxicological evaluation of a wastewater treatment intensifier and livestock waste biodegrader

Elena S. Yurkevich¹✉, Victoria I. Ioda¹, and Svetlana N. Kamliuk¹

¹State Institution "Republican Center for Hygiene, Epidemiology and Public Health", Minsk, Belarus, e-mail: yrkevich.elena@gmail.com

Received: September 30, 2025; Revised: November 6, 2025; Accepted: November 07, 2025

Abstract – This paper presents the results of new studies of microbiologically synthesized products containing microbial cells of the genus *Bacillus* as an active ingredient (hereinafter referred to as a. i.) – an intensifier of wastewater treatment processes and a biodegrader of manure. The clinical picture of acute poisoning was studied, and acute toxicity parameters were established following a single intragastric administration and cutaneous application to white rats. The sensitizing effect on white mice, the irritant effect following a single application to intact skin of white rats, and the irritant effect following a single application to the mucous membranes of the eyes of albino rabbits were studied. The characteristics of the toxic effect following repeated intragastric administration to white rats were also examined. Based on the results obtained under acute and subacute experimental conditions, it was established that the manure biodestructor (a. i., microbial cells of the genus *Bacillus* at a concentration of $\geq 10^7$ colony-forming unit per gram (hereinafter referred to as CFU/g) and bioactivator (a. i., microbial cells of the genus *Bacillus* at a concentration of $\geq 10^9$ CFU/g) do not have a general toxic or specific effect on the body of warm-blooded animals. Experimental data indicate a favorable safety profile of the studied biologics and allow them to be classified as products with an acceptable level of risk to human health when used for their intended purpose in the agro-industrial complex, in compliance with established hygienic regulations and application recommendations.

Keywords: biodestructor, bioactivator, agro-industrial complex, microbiological synthesis, toxic properties.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях современного промышленного сельскохозяйственного производства актуализируется проблема охраны окружающей среды и создания экологически благоприятных условий для проживания человека. Неприятные запахи органического происхождения, возникающие в районах размещения животноводческих и птицеводческих комплексов, создают дискомфорт для работников и населения, проживающего вблизи данных объектов. Повышенная концентрация аммиака в воздухе, особенно в зоне непосредственного обитания животных и птиц, оказывает негативное влияние на их физиологическое состояние. Это проявляется в снижении аппетита, ослаблении иммунной системы, изменении поведенческих паттернов, что приводит к ухудшению показателей прироста массы тела, увеличению заболеваемости и смертности среди животных и птиц.

Одним из эффективных способов повышения эффективности очистки сточных вод на перерабатывающих предприятиях, животноводческих комплексах, птицефабриках и в жилищно-коммунальном хозяйстве является применение биотехнологий. В частности, широко используются биопрепараты, которые предназначены для обеззараживания, очистки и переработки навозных стоков и твердых отходов. Эти препараты основаны на бактериях-антагонистах, обладающих высокой антимикробной активностью против патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, а также значительной ферментативной активностью. Микробиологическая трансформация отходов является предпочтительным методом по сравнению с химическими или физическими процессами переработки. Это объясняется тем, что микробиологические процессы происходят в естественных условиях и позволяют микроорганизмам перерабатывать большинство органических соединений [1].

Имеющееся на текущий момент разнообразие микробиологического состава биопрепаратов, при условии соблюдения их дозировок и иных регламентов использования позволяет поддерживать регулирование микробной переработки отходов, интенсифицировать минерализацию исходного субстрата и активизировать биосинтез новых соединений [1, 2]. С целью снижения химической нагрузки на теплокровных животных и человека, и обоснования безопасного применения новых составов биологических препаратов для санитарно-гигиенической обработки стоков необходимо проводить токсиколого-гигиенические исследования по выявлению опасных свойств и оценки токсикометрических параметров, а также разработку мер по безопасному обращению данной продукции [3].

Цель представленной работы состоит в оценке комплексного риска воздействия биодеструктора навоза (БДН) (д. н. (действующее начало) – микробные клетки рода *Bacillus* в концентрации $\geq 10^7$ КОЕ/г) и биоактиватора (БА) (д. н. – микробные клетки рода *Bacillus* в концентрации $\geq 10^9$ КОЕ/г) с определением способности накапливаться в организме и оказывать неблагоприятное воздействие на уровне проявления смертельных эффектов, а также в оценке влияния на функциональное состояние органов и систем подопытных животных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили продукты микробиологического синтеза отечественного производства: БДН, состоящий из многокомпонентного комплекса живых непатогенных бактерий рода *Bacillus* и продуктов их синтеза в наполнителе, и БА, представляющий собой многокомпонентный комплекс живых непатогенных бактерий рода *Bacillus* в наполнителе (табл. 1).

БДН – сыпучий порошок от светло-серого до темно-серого цвета, со слабым специфическим запахом, без посторонних примесей и плесени. Предназначен для санитарно-гигиенической обработки стоков, подстилок и животноводческих помещений для быстрого разложения органических отходов, устранения неприятного запаха (аммиака, сероводорода, меркаптанов и др.), очистки сточных вод, подготовки места содержания животных (в том числе птицы) [4].

БА – сыпучий порошок от светло-серого до темно-серого цвета, со слабым специфическим запахом, без посторонних примесей и плесени. Предназначен для санитарно-гигиенической обработки выгребных ям, стоков, подстилок и животноводческих помещений с целью ускорения разложения органических отходов, устранения неприятного запаха (аммиака, сероводорода, меркаптанов и др.), очистки сточных вод, подготовки мест содержания животных и птицы [5].

Таблица 1. Действующее начало и нормируемые показатели БДН и БА
Table 1. Active ingredient and standardized indicators of the MBD and BA

Нормируемые показатели	Биодеструктор навоза	Биоактиватор
Количество микробных клеток рода <i>Bacillus</i> , КОЕ/г	не менее 10^7	не менее 10^9
Массовая доля влаги, %	не более 10,0	не более 12,0

Предметом исследований являлись пероральная токсичность, раздражающее действие на кожу и слизистые, сенсибилизирующее и кумулятивное действие; оценка основных токсикологических опасностей [3, 6-7].

Для оценки токсического действия исследуемых образцов применяли комплекс токсикологических методов, позволяющих оценить острые и подострые эффекты.

Объем токсикологических исследований предусматривал изучение:

- клинической картины острого отравления белых крыс при различных путях поступления с установлением параметров острой токсичности;
- сенсибилизирующего действия на белых мышах;
- раздражающего действия при однократных аппликациях на неповрежденные кожные покровы белых крыс и ирритативного действия при однократном воздействии на слизистые оболочки глаз кроликов-альбиносов;
- особенностей проявления токсического действия при повторном внутрижелудочном введении белым крысам (системная токсичность, кумулятивность).

Согласно данным литературы, штаммы микроорганизмов *Bacillus*, входящие в состав препаратов, не токсичны, не токсигенны, не обладают диссеминацией во внутренних органах и не патогенны для теплокровных животных [8–13].

Исследования проводили согласно требованиям действующих технических нормативных правовых актов [3, 6, 7].

Обращение с животными соответствовало этическим принципам надлежащей лабораторной практики и международным требованиям [14].

Для сравнения групп применялся статистический непараметрический критерий Манна – Уитни – Уилкоксона (англ. *Mann–Whitney–Wilcoxon, MWW*), используемый для оценки различий между двумя независимыми выборками по уровню какого-либо признака, измеренного количественно, позволяющий выявлять различия в значении параметра между малыми выборками [15–17].

Статистическую обработку данных проводили с использованием свободно распространяемого программного обеспечения R (версия 4.3.1, R Foundation for Statistical Computing).

Оценка БДН и БА по основным токсикологическим опасностям для процессов их производства проведена в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 на основании полученных в результате эксперимента данных [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установление параметров острой токсичности при однократном внутрижелудочном введении

Для токсикологических исследований использовали препараты в виде 50%-ной водной взвеси.

В ходе исследования острой токсичности препараты вводили однократно интрагастрально белым крысам в дозе 3 мл на 200 г массы тела. Изучаемые вещества тестировали в следующих концентрациях: 2500,0; 3160,0; 3980,0 и

5010,0 мг/кг [3]. В первые полчаса после введения наблюдались признаки возбуждения, повышенная двигательная активность, гиперемия и увлажнение слизистых оболочек ротовой полости. В течение 1-2 часов эти симптомы сменялись вялостью. Летальных исходов не зафиксировано. В последующие 14 дней поведение подопытных животных не отличалось от контрольных, которым в аналогичных объемах вводили дистиллированную воду [3].

Статистический анализ не выявил значимых различий ($p > 0,05$) в выживаемости и клиническом состоянии животных между опытными и контрольными группами на протяжении всего 14-суточного периода наблюдения.

DL₅₀ БДН и БА составляет более 5000,0 мг/кг. Следовательно, по параметрам острой внутрижелудочной токсичности БДН и БА относятся к малоопасным веществам (4 класс опасности по ГОСТ 12. 1. 007 – 76 ССБТ [3, 18, 19]).

Установление параметров острой токсичности при накожном нанесении

Эксперимент был проведен согласно Инструкции по применению № 048-1215. В эксперименте использовали половозрелых белых крыс (самцы), массой (200–260) г. Для исследований образцы БДН и БА использовали в виде 50%-ной водной взвеси. Препараты наносили однократно на выстриженные участки кожи спины белых крыс, размером 4 × 5 см, фиксировали марлевой повязкой и лейкопластырем, животных помещали в индивидуальные домики, длительность контакта составляла 24 часа.

В эксперименте исследованы препараты в следующих дозах: – 2000; 3000; 5000 мг/кг, количество животных в группе – по 5 особей. Время наблюдения 14 суток. Учитывали характер симптомов интоксикации и поведение животных [6].

В клинической картине острой интоксикации клинических симптомов интоксикации и гибели животных не отмечено.

При статистической обработке данных гибели животных и клинических симптомов не зафиксировано ($p > 0,05$).

На основании результатов исследований установлено, что значения DL₅₀ для исследованных образцов БДН и составляет более 2500 мг/кг.

Следовательно, по параметрам острой накожной токсичности образцы БДН и БА относятся к малоопасным веществам [6, 7, 19].

Местно-раздражающие свойства при однократном воздействии на неповрежденные кожные покровы

Эксперимент был проведен согласно Инструкции 1.1.11-12-35-2004 (глава 6). Исследуемые образцы БДН и БА в виде 50%-ной водной взвеси наносили на лишенную шерстного покрова кожу спины белых крыс со стороны правого бока, площадью 4 × 4 см (левый бок служил контролем), в дозе 20 мг/см² при однократных 4-часовых аппликациях [3, 7].

В результате эксперимента установлено, что в условиях однократного воздействия на выстриженные участки кожи спины белых крыс исследуемые

образцы БДН и БА не характеризуются раздражающим действием на кожные покровы [3, 19].

Раздражающие свойства при однократном воздействии на слизистые оболочки

Раздражающее действие на слизистые оболочки глаз образцы БДН и БА изучали при однократном воздействии, согласно Инструкции 1.1.11-12-35-2004 (глава 5). Препараты вносили в количестве 50-100 мкл в виде 50%-ной водной взвеси в нижний конъюнктивальный свод правого глаза кроликов породы Шиншилла (3 шт.) с последующим (через 24 часа) промыванием дистиллированной водой; левый глаз при этом служил в качестве контрольного, в который закапывали 1-2 капли дистиллированной воды. Исследуемые образцы после инстилляций вызывают слезотечение и блефароспазм, которые проходят без промывания водой в течение 2–4 часов после инстилляций [3].

Следовательно, в условиях однократного воздействия на слизистые оболочки глаз исследуемые образцы БДН и БА обладают слабым раздражающим действием на слизистые оболочки со средним суммарным баллом выраженности ирритативного действия – 2,1 и 2,3, соответственно [3, 7, 19].

Сенсибилизирующее действие и иммуотоксичность

Эксперимент проведен в тесте опухания лапы мыши (ТОЛМ) согласно Инструкции 1.1.11-12-35-2004 (приложение 9). Внутрикожное введение в основание хвоста белых мышей образцов БДН и БА в виде 50%-ной водной взвеси не сопровождалось при постановке разрешающей внутрикожной пробы развитием отечно-пролиферативной реакции. Статистический анализ показателей ВТОЛ не выявил достоверных различий ($p > 0,05$) между опытными и контрольными группами животных ни по абсолютным (мм), ни по относительным (баллы) показателям (таблица 2) [3].

Таблица 2. Показатели внутрикожного теста опухания лапы (ВТОЛ) у белых мышей, сенсибилизированных БДН и БА в стандартной дозе по 100 мкг в ПАФ (полный адьювант Фрейнда)

Table 2. Intradermal paw swelling test (IPST) parameters in white mice sensitized with a of MBD and BA at a standard dose of 100 μ g in FFA (complete Freund's adjuvant)

Исследуемый образец	Группы сравнения	Исследуемые показатели, $M \pm m$	
		ВТОЛ, в мм	ВТОЛ, в баллах
Биодеструктор (д.н. микробные клетки рода <i>Bacillus</i> , $\geq 10^7$ КОЕ/г)	контроль	0,0140 \pm 0,0034	0,00 \pm 0,00
	опыт	0,0160 \pm 0,0032, $p=0,32$	0,0101 \pm 0,003 $P=0,21$
Биоактиватор (д.н. микробные клетки рода <i>Bacillus</i> , $\geq 10^9$ КОЕ/г)	контроль	0,0141 \pm 0,0033	0,00 \pm 0,00
	опыт	0,0159 \pm 0,0031, $p=0,33$	0,0101 \pm 0,002 $P=0,21$

Примечания:

- 1) M – среднее значение,
- 2) m – ошибка среднего

В результате эксперимента установлено, что изучаемые образцы БДН и БА не вызывают уплотнения и воспаления ткани, что позволяет отнести препараты к веществам, не оказывающим сенсибилизирующего действия [3, 7, 19].

Кумулятивное действие

Эксперимент проведен согласно Инструкции 1.1.11-12-35-2004 (приложение 9). Для исследований использовали образцы БДН и БА в виде 50%-ной водной взвеси. В качестве тест-системы были выбраны рандобрендные белые крысы (самцы) массой 163-200 г, возраст 8-12 недель, собственного разведения. Общее число использованных животных – 14 (по 7 самцов в тестовой и контрольной группах) [3].

Для оценки кумулятивных свойств образцов БДН и БА выбрана доза, составляющая $\approx 1/10$ от максимально введенной дозы в остром эксперименте, и равная 500 мг/кг м.т.

Препараты вводили крысам внутрижелудочно натошак через зонд 5 дней в неделю в течение 30 дней. Объем вводимых доз рассчитывали, исходя из индивидуальной массы тела животного, разовый объем вводимой жидкости не превышал физиологической вместимости желудка (1 мл/100 г массы тела). Кормление животных осуществлялось через два часа после введения. Животным контрольной группы вводили воду в соответствующих объемах.

Для оценки биологических эффектов у животных основных подопытных групп использовали комплекс интегральных и специфических показателей [20-22].

Гематологические показатели регистрировали в конце эксперимента в цельной крови животных с использованием гематологического анализатора «Mythic18» (Швейцария). Исследовали следующие параметры: концентрация эритроцитов, тромбоцитов, лейкоцитов, гемоглобина, лимфоциты, моноциты, гранулоциты, гематокрит, средний объем эритроцитов.

Биохимические показатели крови определяли с помощью автоматического биохимического анализатора Accent200, Cormay (Польша) с использованием диагностических наборов. Исследовали следующие параметры: глюкоза, мочевины, креатинин, аланин-аминотрансфераза, аспартат-аминотрансфераза, гамма-глутамилтрансфераза и лактатдегидрогеназа, общий белок, липопротеиды высокой и низкой плотности, фосфор.

Общий анализ мочи включал следующий список исследованных параметров: суточный диурез, рН, мочевины, креатинин, фосфор, магний, глюкоза, общий белок.

Все крысы, задействованные в эксперименте, по окончании введения исследуемых препаратов были умерщвлены при помощи эфирной анестезии и подвергнуты полной, детальной некропсии. Макроскопические изменения, если таковые имелись, были записаны. Были определены относительные коэффиценты массы (ОКМ) ряда внутренних органов.

Результаты проведенных исследований были подвергнуты комплексной статистической обработке с применением непараметрических методов анализа.

Количественные параметры были представлены в виде медианы (Me) и интерквартильного диапазона (25%; 75%), что позволило обеспечить высокую точность и надежность интерпретации данных. Критический уровень значимости для проверки статистических гипотез был установлен на уровне $p \leq 0,05$, что соответствует общепринятым стандартам в области статистического анализа и гарантирует достоверность полученных выводов.

Ежедневное введение исследуемого образца не привело к гибели животных тестовой группы и развитию каких-либо клинических признаков интоксикации.

Статистический анализ гематологических показателей выявил избирательное влияние исследуемых веществ на систему крови. В то время как большинство параметров оставались без значимых изменений, было зарегистрировано статистически значимое снижение количества тромбоцитов в обеих тестовых группах по сравнению с контрольной ($p = 0,04$ и $p = 0,05$ соответственно) (рис.1).

Остальные гематологические показатели, включая лейкоциты, эритроциты, гемоглобин, лимфоциты, моноциты, гранулоциты, гематокрит и средний объем эритроцита, не показали статистически значимых различий между контрольной и тестовыми группами.

Таким образом, исследуемые образцы БДН и БА в дозе 500 мг/кг демонстрируют избирательное воздействие на тромбоцитарное звено гемостаза при сохранении стабильности других гематологических параметров, что указывает на необходимость дополнительного изучения механизмов выявленного эффекта.

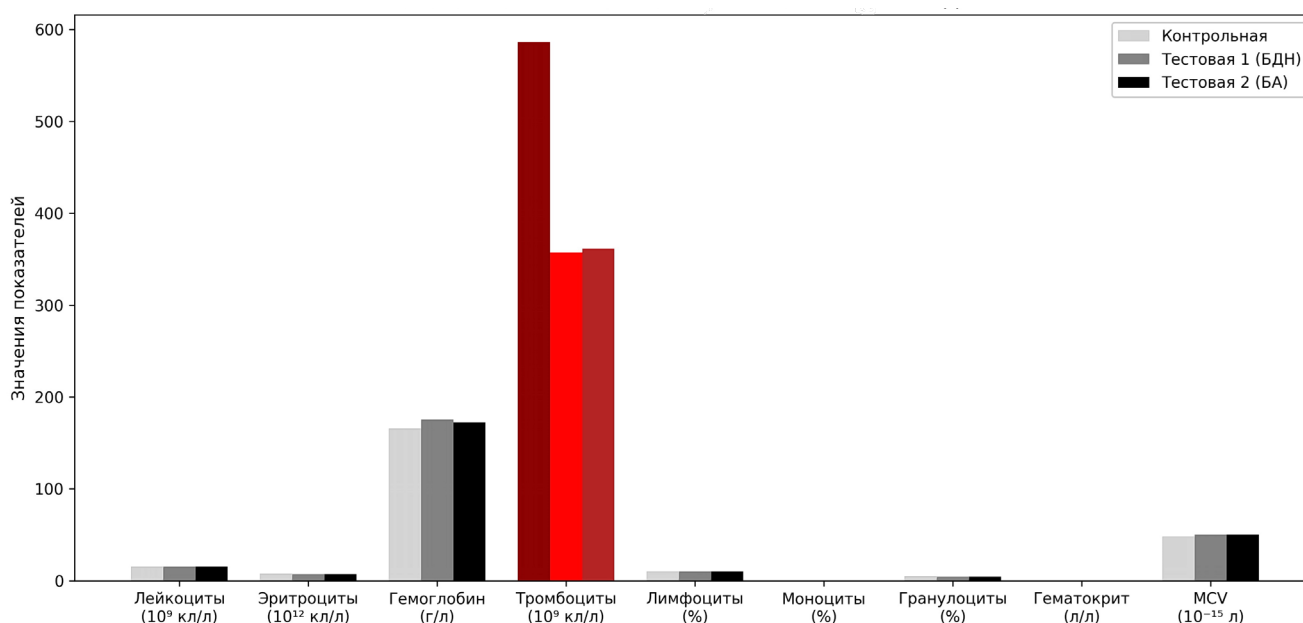


Рис. 1. Гематологические показатели крыс при повторном внутрижелудочном введении БДН и БА, данные по группам, $n=7$ (количество животных в группе)

Fig. 1. Hematological parameters of rats after repeated intragastric administration of MBD and BA, data by groups, $n=7$ (number of animals per group)

Статистический анализ биохимических параметров сыворотки крови не выявил значимых различий ($p > 0,05$) между контрольной и опытными группами по всем исследованным показателям, включая маркеры функции печени (АлАТ, АсАТ, ГГТ, ЛДГ), почек (мочевина, креатинин), а также показатели углеводного и липидного обмена (глюкоза, ЛПНП, ЛПВП). (рис. 2).

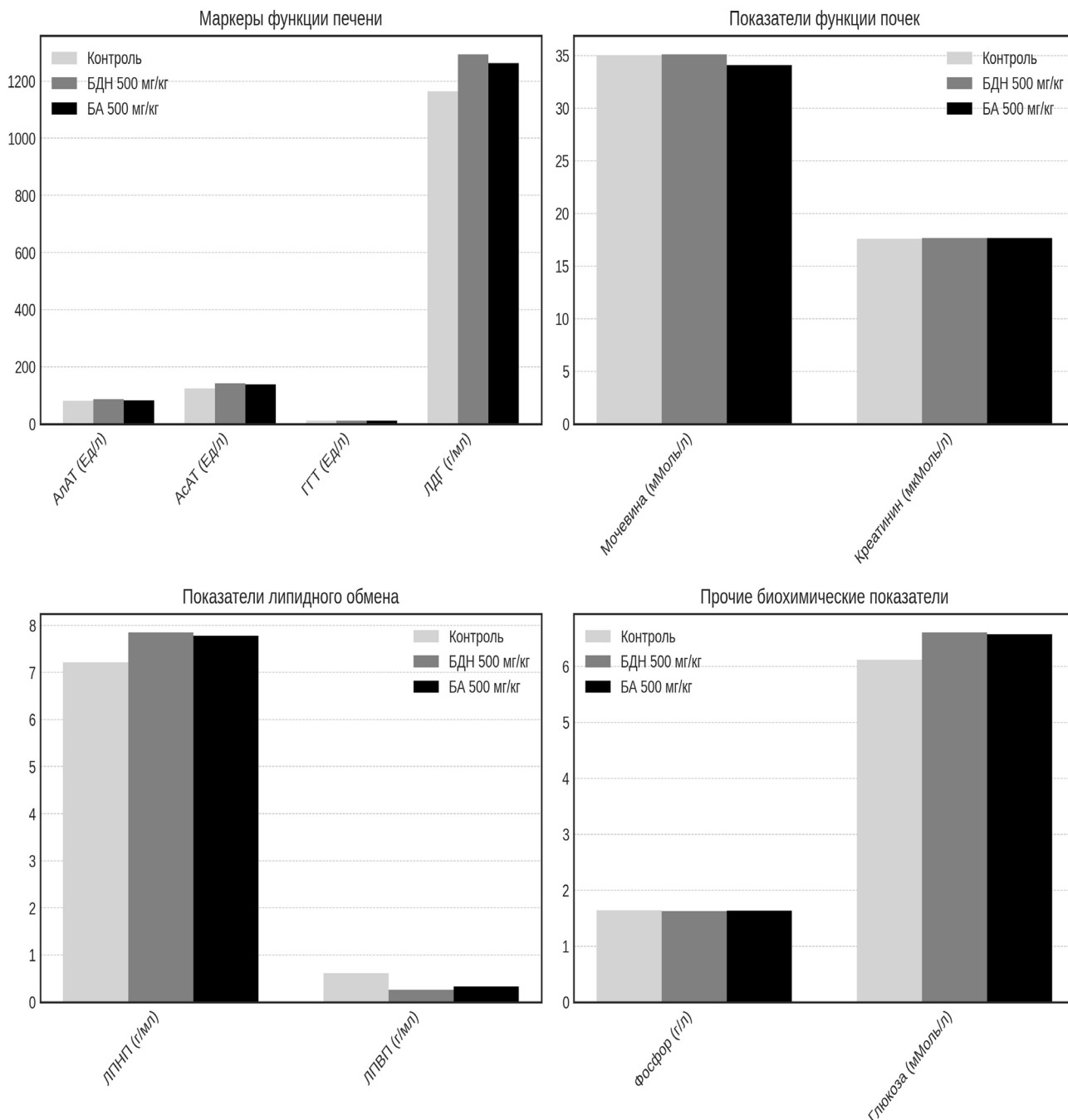


Рис. 2. Биохимические показатели сыворотки крови крыс при воздействии в течение 30 дней БДН и БА, данные по группам, n=7

Fig.2. Biochemical parameters of blood serum of rats exposed for 30 days to MBD and BA, data by group, n=7

В моче животных, подвергавшихся воздействию образцов биодеструктора и биоактиватора, в сравнении с контролем, не отмечено

статистически значимых изменений показателей функционального состояния мочевыделительной системы, выбранных в качестве тестовых (рис. 3).

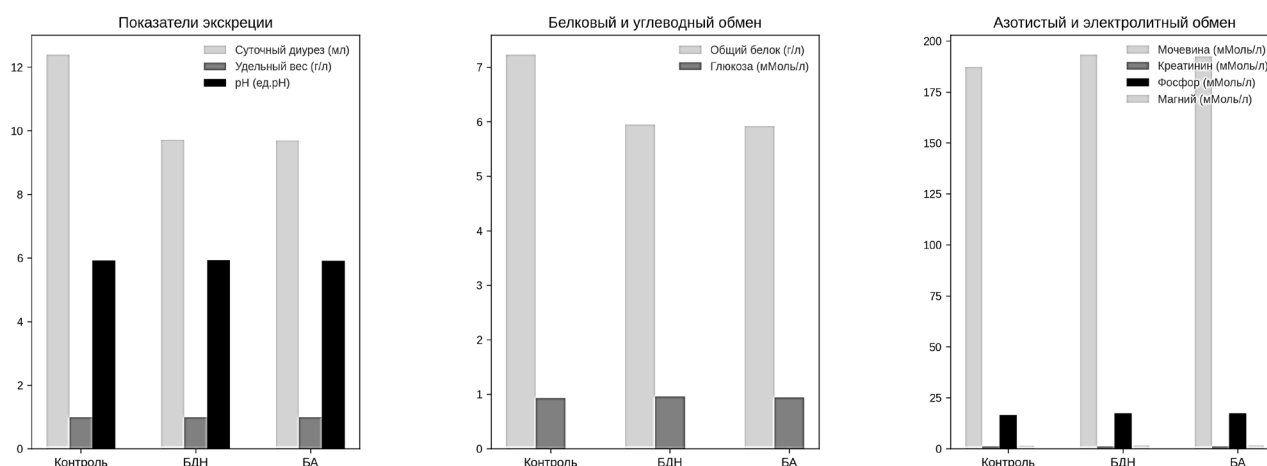


Рис. 3. Анализ мочи крыс при повторном воздействии в течение 30 дней БДН и БА, данные по группам, n=7

Fig. 3. Urine analysis of rats after repeated 30-day exposure to MBD and BA, data by group, n=7

По окончании эксперимента проведена эвтаназия всех животных с последующей макроскопией и определением относительной массы внутренних органов (ОКМ). Статистическая обработка данных, полученных по биохимическому анализу мочи, а также данные по ОКМ внутренних органов не показала наличия значимых различий ($p > 0,05$) между группами животных, получавших исследуемые образцы, и контрольной группой. Макроскопическое патолого-морфологическое исследование не выявило видимых патологических изменений во внутренних органах (табл. 3).

Таблица 3. Относительная масса внутренних органов белых крыс при повторном 30-дневном воздействии в течение 30 дней БДН и БА, данные по группам, n=7

Table 3. Relative weight of internal organs of white rats after repeated 30-day exposure to MBD and BA for 30 days, data by group, n=7

Исследуемый орган/Показатель	Группы сравнения, величины вводимых доз (мг/кг м.т./день)		
	относительная масса внутренних органов (ОКМ)		
	контрольная группа, 0 мг/кг м.т.	тестовая группа 1, 500 мг/кг м.т.	тестовая группа 2, 500 мг/кг м.т.
Печень	35,10 (30,50; 39,00)	34,43 (32,50; 39,43) P = 0,81	34,54 (32,59; 39,44) P = 0,83
Почки	8,27 (7,85; 8,84)	8,10 (7,27; 8,60) P = 0,57	8,12 (7,30; 8,65) P = 0,59
Сердце	4,01 (3,57; 4,80)	0,14 (0,12; 0,17) P = 0,69	0,15 (0,11; 0,17) P = 0,61
Селезенка	5,06 (3,54; 6,96)	6,69 (4,01; 8,38) P = 0,05	6,71 (4,09; 8,30) P = 0,06
Надпочечники	0,14 (0,11; 0,20)	3,82 (3,58; 4,60) P = 0,48	3,98 (3,66; 4,63) P = 0,51
Масса животного	225,00 (210,00; 230,00)	221,60 (204,55; 228,00) P = 0,18	221,86 (205,00; 230,00) P = 0,17

Следовательно, в принятых условиях повторного 30-суточного внутрижелудочного введения белым крысам образцы БДН и БА не проявляют кумулятивной активности на уровне проявления смертельных эффектов ($K_{\text{кум}} > 5,0$) и общетоксического характера действия [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплекса проведенных токсикологических исследований установлено, что БДН и БА характеризуются низкими показателями острой токсичности при пероральном и кожном путях поступления (4 класс опасности). Препараты не обладают раздражающим действием на кожу, проявляют слабое раздражающее действие на слизистую оболочку глаз, лишены сенсibiliзирующей активности и выраженных кумулятивных свойств ($K_{\text{кум}} > 5,0$).

Результаты 30-суточного субхронического эксперимента, включавшего комплексный анализ гематологических, биохимических, патолого-морфологических параметров, подтвердили отсутствие у исследуемых образцов общего токсического и органоспецифического действия на организм белых крыс. Единственное статистически значимое изменение – снижение уровня тромбоцитов – не имело клинической значимости.

Таким образом, представленные экспериментальные данные свидетельствуют о благоприятном профиле безопасности исследуемых биопрепаратов и позволяют классифицировать их как продукты с допустимым уровнем риска для здоровья человека при их целевом использовании в агропромышленном комплексе с соблюдением установленных гигиенических регламентов и рекомендаций по применению.

Работа выполнена в рамках НИР, зарегистрированной в Государственном учреждении «Белорусский институт системного анализа и информационного обеспечения научно-технической сферы» (номер государственной регистрации № НИОКТР 20220490 от 11.04.2022).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of research work registered with the State Institution «Belarusian Institute of System Analysis and Information Support of Scientific and Technical Sphere» (state registration number No. NIOKTR 20220490 dated 11.04.2022).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Шамцян М. М., Колесников Б. А., Клепиков А. А., Касьян О. В. (2011). Биотехнологическая переработка отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности. *Российский химический журнал*, LV(1), 17–25. EDN: NTXWHZ
2. Завьялов С. Н., Румянцева Э. Е., Петров А. М. (2019). Регулирование микробных сукцессий при анаэробном сбраживании органических отходов. *Биотехнология*. 35(3), 45–55.
3. Инструкция 1.1.11-12-35-2004. Требования к постановке экспериментальных исследований для первичной токсикологической оценки и гигиенической регламентации веществ. Утв. М-вом здравоохранения Респ. Беларусь 14.12.2004. Минск, 2004. 43 с.
4. ТУ ВУ 690667801.050-2019. Биодеструктор «БИОСАНВИТ-М». Технические условия. Введ. 16.04.2019. Столбцы: ООО «Стовек», 2019. 22 с.
5. ТУ ВУ 690667801.081-2022. Биоактиватор «Биосанвит-С». Технические условия. С извещением об изменении № 1. Введ. 16.04.2019. Столбцы: ООО «Стовек», 2019. 22 с.
6. Инструкция по применению «Определение острой токсичности химической продукции (химических веществ и их смесей) при накожном поступлении». Рег. № 048-1215. Утв. Главным государственным санитарным врачом РБ 30.08.2016 г. (OECD TG № 402 «Acute Dermal Toxicity»/ОЭСР Руководство № 402 «Острая токсичность при накожном поступлении»).
7. ГОСТ 32644-2014. Межгосударственный стандарт. Методы испытания по воздействию химической продукции на организм человека. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767037.pdf> (дата обращения 10.09.2025).
8. Паспорт штамма микроорганизма *Bacillus licheniformis* (Weigmann 1898) Chester 1901, № штамма 1697. Рег. № БИМ В-1687 Г. Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов БИМ ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси». Дата депонирования: 26.07.2021.
9. Паспорт штамма микроорганизма *Bacillus paralicheniformis* (Dunlap et al., 2015) 1901, № штамма 1698. Рег. № БИМ В-1692 Г. Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов БИМ ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси». Дата депонирования: 26.07.2021.
10. Паспорт штамма микроорганизма *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, № штамма 1699. Рег. № БИМ В-1691 Г. Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов БИМ ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси». Дата депонирования: 26.07.2021.
11. Паспорт штамма микроорганизма *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, № штамма 1700. Рег. № БИМ В-1690 Г. Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов БИМ ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси». Дата депонирования: 26.07.2021.
12. Паспорт штамма микроорганизма *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, № штамма 1701. Рег. № БИМ В-1688 Г. Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов БИМ ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси». Дата депонирования: 26.07.2021.
13. Паспорт штамма микроорганизма *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, № штамма 1702. Рег. № БИМ В-1689 Г. Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов БИМ ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси». Дата депонирования: 26.07.2021.
14. ТКП 125-2008. Надлежащая лабораторная практика. Утв. Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь 28.03.2008 № 56. Минск, 2008. 35 с.
15. Mann, H. B. & Whitney, D. R. (1947). On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *Annals of Mathematical Statistics*, 18, 50–60. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177730491>.
16. Wilcoxon, F. (1945). Individual Comparisons by Ranking Methods. *Biometrics Bulletin*, 1, 80–83. <https://doi.org/10.2307/3001968>.
17. Гублер, Е. В. Генкин, А. А. (1973). *Применение непараметрических критериев статистики в медико-биологических исследованиях*. Л.: Медицина.
18. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Введ. 01.01.1977. М.: Госстандарт СССР, 1977. 22 с.

19. Юркевич, Е. С., Ильюкова, И. И., Иода, В. И. (2022). Токсикологическая оценка биодеструктора навоза «БИОСАНВИТ-М». Здоровье и окружающая среда: сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 24–25 нояб. 2022 г. (с. 487–488). Минск: Изд. центр БГУ. https://www.rspch.by/sites/default/files/sbornik_2022.pdf
20. Прозоровский, В. Б., Прозоровская, М. П., Демченко, В. М. (1978). Экспресс-метод определения средней эффективной дозы и ее ошибки. *Фармакология и токсикология*, 41(4), 497–501.
21. Беленький, М. Л. (1963). *Элементы количественной оценки фармакологического эффекта*. Л.: Медицина.
22. Рокицкий, П. Ф. (1967). *Биологическая статистика*. Минск: Вышэйшая школа.

References:

1. Shamtsyan, M. M., Kolesnikov, V. A., Klepikov, A. A., & Kasyan, O. V. (2011). Biotechnological processing of agricultural and food industry waste. *Rossiiskij khimicheskij zhurnal*, 55(1), 343–346. EDN: NTXWHZ. (in Russ.).
2. Zavyalov, S. N., Rumyantseva, E. E., & Petrov, A. M. (2019). Regulation of microbial successions during anaerobic digestion of organic waste. *Biotechnology*, 35(3), 45–55 (in Russ.).
3. Instructions 1.1.11-12-35-2004. Requirements for conducting experimental studies for primary toxicological assessment and hygienic regulation of substances. Approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus on 14.12.2004. Minsk, 2004. 43 p. (in Russ.).
4. TU BY 690667801.050-2019. Biodestructor “BIOSANVIT-M”. Technical specifications. Introduced 16.04.2019. Stolby: ООО “Stovek”, 2019. 22 p. (in Russ.).
5. TU BY 690667801.081-2022. Bioactivator “Biosanvit-S”. Technical specifications. With change notification No. 1. Introduced 16.04.2019. Stolby: ООО “Stovek”, 2019. 22 p. (in Russ.).
6. Instructions for use “Determination of acute toxicity of chemical products (chemical substances and their mixtures) upon dermal exposure”. Reg. No. 048-1215. Approved by the Chief State Sanitary Doctor of the Republic of Belarus on 30.08.2016. (OECD TG No. 402 “Acute Dermal Toxicity”) (in Russ.).
7. GOST 32644-2014. Interstate standard. Test methods for the effects of chemical products on the human body. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293767/4293767037.pdf> (accessed 10.09.2025) (in Russ.).
8. Passport of the microbial strain *Bacillus licheniformis* (Weigmann 1898) Chester 1901, strain No. 1697. Reg. No. BIM B-1687 G. Belarusian Collection of Non-Pathogenic Microorganisms BIM SRI “Institute of Microbiology of the NAS of Belarus”. Deposit date: 26.07.2021. (in Russ.).
9. Passport of the microbial strain *Bacillus paralicheniformis* (Dunlap et al., 2015) 1901, strain No. 1698. Reg. No. BIM B-1692 G. Belarusian Collection of Non-Pathogenic Microorganisms BIM SRI “Institute of Microbiology of the NAS of Belarus”. Deposit date: 26.07.2021. (in Russ.).
10. Passport of the microbial strain *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, strain No. 1699. Reg. No. BIM B-1691 G. Belarusian Collection of Non-Pathogenic Microorganisms BIM SRI “Institute of Microbiology of the NAS of Belarus”. Deposit date: 26.07.2021. (in Russ.).
11. Passport of the microbial strain *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, strain No. 1700. Reg. No. BIM B-1690 G. Belarusian Collection of Non-Pathogenic Microorganisms BIM SRI “Institute of Microbiology of the NAS of Belarus”. Deposit date: 26.07.2021. (in Russ.).
12. Passport of the microbial strain *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, strain No. 1701. Reg. No. BIM B-1688 G. Belarusian Collection of Non-Pathogenic Microorganisms BIM SRI “Institute of Microbiology of the NAS of Belarus”. Deposit date: 26.07.2021. (in Russ.).

13. Passport of the microbial strain *Bacillus* sp. Cohn 1872 1901, strain No. 1702. Reg. No. BIM B-1689 G. Belarusian Collection of Non-Pathogenic Microorganisms BIM SRI “Institute of Microbiology of the NAS of Belarus”. Deposit date: 26.07.2021. (in Russ.).
14. ТКР 125-2008. Good Laboratory Practice. Approved by the Resolution of the Ministry of Health of the Republic of Belarus No. 56 on 28.03.2008. Minsk, 2008. 35 p. (in Russ.).
15. Mann, H. B. & Whitney, D. R. (1947). On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. *Annals of Mathematical Statistics*, 18, 50–60. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177730491>.
16. Wilcoxon, F. (1945). Individual Comparisons by Ranking Methods. *Biometrics Bulletin*, 1, 80–83. <https://doi.org/10.2307/3001968>.
17. Gubler, E. V. & Genkin, A. A. (1973). *Application of nonparametric statistical criteria in biomedical research*. L.: Meditsina (in Russ.).
18. GOST 12.1.007-76. *Hazardous substances. Classification and general safety requirements*. Introduced 01.01.1977. Moscow: Gosstandart SSSR, 1977. 22 p. (in Russ.).
19. Yurkevich, E. S., Il'yukova, I. I., Ioda, V. I. (2022). Toxicological evaluation of the manure biodestructor “BIOSANVIT-M”. Health and Environment: collection of materials of the International Scientific and Practical Conference, Minsk, November 24-25, 2022 (pp. 487–488). Minsk: Izd. tsentr BGU. https://www.rspch.by/sites/default/files/sbornik_2022.pdf (in Russ.).
20. Prozorovskiy, V. B., Prozorovskaya, M. P. & Demchenko, V. M. (1978). Express-method for determining the mean effective dose and its error. *Farmakologiya i toksikologiya = Pharmacology and Toxicology*, 41(4), 497–501 (in Russ.).
21. Belen'kiy, M. L. (1963). *Elements of the quantitative assessment of the pharmacological effect*. L.: Meditsina (in Russ.).
22. Rokitskiy, P. F. (1967). *Biological Statistics*. Minsk: Vysheyshaya shkola (in Russ.).



Влияние хлорорганических пестицидов на развитие острой кишечной инфекции неустановленной этиологии у детей, находящихся на грудном вскармливании, в условиях юга Кыргызстана

*Р. М. Тойчуев¹, Л. В. Жилова¹, К. М. Мамашарипов², С. Т. Жолдошев²,
А. У. Тойчуева¹, К. Т. Турдубаев², А. Т. Аргынбаева², А. Н. Насиров¹,
Т. Р. Пайзилдаев²*

¹Научно-исследовательский институт медико-биологических проблем Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Ош, Кыргызстан,

²Ошский государственный университет, медицинский факультет, г. Ош, Кыргызстан,
e-mail: impnankr@gmail.com

Поступила в редакцию 22.10.2025 г.; после доработки 20.11.2025 г., принята в печать 03.12.2025 г.

Аннотация – В статье приведены результаты исследований грудного молока (ГМ) на хлорорганические пестициды (ХОП). Образцы ГМ взяты у 37-ми обратившихся к нам матерей больных детей в возрасте до 5 месяцев, которые находились на грудном вскармливании и лечились в различных стационарах, инфекционных отделениях и в частных клиниках по поводу острой кишечной инфекции (ОКИ), включая патологии новорожденных и ОКИ с неустановленным возбудителем. Проведен ряд обследований на кишечную группу инфекций, энтеровирусы, внутриутробные и другие инфекции. Обнаружено, что у 36 из 37 (97,34%) кормящих женщин в ГМ содержатся ХОП. У одной женщины ХОП в ГМ не обнаружены, но в последующем у ее ребенка выявлена ферментопатия. Таким образом, в условиях г. Ош у детей, находящихся на грудном вскармливании с диагнозом ОКИ с неустановленным источником инфекции, необходимо обследовать ГМ их матерей на содержание ХОП.

Ключевые слова: дети, грудное молоко, хлорорганические пестициды, кишечная инфекция, неустановленная этиология.

Chemical hazard sources. Hazardous chemical substances

The Effect of Organochlorine Pesticides on the Development of Acute Enteric Infection of Unknown Etiology in Breastfed Children in Southern Kyrgyzstan

*Rakhmanbek M. Toichuev¹, Liudmila V. Zhilova¹, Kylych M. Mamasharipov²,
Saparbai T. Zholdoshev², Asel U. Toichueva¹, Kursanbek T. Turdubaev²,
Akmatal T. Argynbaeva², Abdymomun N. Nasirov¹, and Timur R. Paizildaev²*

¹Research Institute of Biomedical Problems, South Branch of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Osh, Kyrgyzstan,

²Medical Faculty of the Osh State University, Osh, Kyrgyzstan, e-mail: impnankr@gmail.com

Received: October 22, 2025; Revised: November 20, 2025; Accepted: December 3, 2025

Abstract – The article presents the results of studies of breast milk (BM) for organochlorine pesticides. BM samples were collected from the mothers of 37 sick breastfed newborns under 5 months of age. They received medical care at different medical facilities: hospitals, infectious disease departments, and private clinics for acute enteric infection (AEI), including neonatal pathologies and AEI with an unspecified pathogen. A series of tests were conducted for intestinal infections, enteroviruses, intrauterine infections, and other infections. OCP levels were detected in the BM of 36 (97.34%) nursing mothers of the examined children. No OCPs were detected in the BM of one mother, but her child was subsequently diagnosed with enzymopathy. Therefore, it is necessary to test the BM of the mothers for OCPs whose breastfed newborns were diagnosed with AEI with unknown source of infection.

Keywords: children, breast milk, organochlorine pesticides, enteric infection, unknown etiology.

ВВЕДЕНИЕ

Острые кишечные инфекции (ОКИ) занимают ведущее место в инфекционной патологии у детей, особенно раннего возраста [1]. По данным ВОЗ, ежегодно в мире от ОКИ и их осложнений умирают более 5 млн детей [2]. Весь комплекс современных методов исследований позволяет установить этиологию ОКИ в 56–80% случаев. *Salmonella*, *Shigella* и *Vibrio cholerae* вызывают менее 10% кишечных инфекций у детей в развитых странах. Ротавирус – основная причина таких заболеваний у детей. Ротавирусная инфекция (РВИ) составляет от 9 до 73% всех ОКИ. Среди детей, которых госпитализируют с кишечными расстройствами, РВИ диагностируют у 20–60% [3–7].

В г. Новосибирске у детей, госпитализированных в детскую городскую клиническую больницу №3 с диагнозом острая кишечная инфекция, гастроэнтериты вирусной этиологии составили 57,5% [8].

Несмотря на значительные достижения в изучении клинических проявлений и патогенеза ОКИ, этиология и эпидемиология 50–80% случаев инфекционной диареи остается нераспознанной, что создает трудности в дифференциальной диагностике и лечении [1, 9]. Среди возбудителей бактериальных инфекционных болезней у детей раннего возраста достаточно часто выявляются различные виды условно-патогенных бактерий, среди которых довольно значительную часть составляют инкапсульные энтеробактерии. Клебсиеллы, как и другие условно-патогенные бактерии, формируют патологию преимущественно у лиц с пониженной резистентностью организма (госпитальная инфекция, развитие заболевания у новорожденных, в первую очередь, недоношенных детей [10]. В ряду потенциальных источников инфекции отдельные авторы рассматривают и материнское молоко, обсемененное этими микробами [11].

В последние годы наблюдается тенденция к увеличению удельного веса смешанных форм ОКИ у детей раннего возраста – вирусно-бактериальных и бактериальных.

По данным Департамента государственного санитарно-эпидемиологического надзора Министерства здравоохранения Кыргызской Республики [12] по итогам 4-х месяцев 2025 года в общей группе кишечных инфекций наблюдается рост заболеваемости на 35,7%. Всего зарегистрировано 6348 случаев, против 4610 случаев за аналогичный период 2024 года. Среди заболевших 81,6% составляют дети до 14 лет.

Соотношение ОКИ по югу Кыргызстана с установленной этиологией в экологически чистых зонах составляет 60–70%, с не установленной – 30–40%, а в зонах с повышенным содержанием пестицидов в почве, соответственно, 40–45% и 55–60%. [13, 14], т. е. в загрязненных пестицидами зонах превалирует ОКИ с не установленной этиологией. В связи с этим изучение данной проблемы способствует установлению причины ОКИ, обоснованному этиопатогенетическому лечению больных, а также разработке соответствующих способов профилактики ОКИ.

Значение для практической медицины

В настоящее время в большинстве случаев при лечении кишечных инфекций, независимо от этиологических и патогенетических факторов, используются антибиотики. Эти препараты не только подавляют патогенную микрофлору, но и оказывают негативное воздействие на колонизационную резистентность кишечного микробиоценоза, а также на синтез секреторных иммуноглобулинов [15]. Это приводит к ослаблению иммунной системы пациентов, увеличению риска хронических заболеваний и продлению периода восстановления после заболевания.

Экономические аспекты проблемы

Согласно данным Турусбековой А.К. [16], на лечение одного больного с ОКИ государством затрачивается 12500 сомов. Таким образом, ежегодные затраты Кыргызстана на лечение «учтенных» больных с ОКИ могут колебаться от 364,675 млн сомов (или 4167714,3 долл. США) до 246,408 млн сомов (или 2816091,4 долл. США). Из них на лечение ОКИ с не установленным возбудителем затраты соответственно составили 230,0 млн в 2016 году и 246,34 млн сомов в 2017 году, что в долларах США составляет 3–3,5 млн. Для Кыргызстана, страны со слабой экономикой, это огромная сумма. Если учесть темпы инфляции, то с 2012 года по настоящее время стоимость лечения также выросла, по меньшей мере, на 30–40%. Это еще раз подтверждает необходимость изучения данной проблемы.

Целью нашего исследования является изучение влияния факторов повышенного содержания в почве пестицидов на развитие ОКИ с не установленной этиологией у детей, находящихся на грудном вскармливании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы и материалы

Было обследовано 37 детей с ОКИ, находящихся на грудном вскармливании и проживающие в г. Ош. У всех детей обнаружена ОКИ не установленной этиологии, т.е. при поступлении в стационар, они были обследованы на микрофлору и вирусы, в том числе, внутриутробные инфекции, грудное молоко их матерей – на инфицированность. ОКИ отличалась длительным течением. Дети проходили лечение в стационаре от 2 до 5 раз, начиная с родильного дома, далее – в отделении патологии новорожденных детей, инфекционном отделении, а также в частных больницах.

По причине отсутствия эффекта от лечения родители этих детей обратились к нам в НИИ Медико-биологических проблем. Длительность заболевания составляла от 18 до 81 дня. Возраст детей колебался от 18 дней до 5 месяцев, т.е. часть детей болели с рождения.

Мы одновременно осматривали детей с ОКИ и их матерей. Все данные заносились в карты обследования. Во время совместного осмотра у матерей брали анализы грудного молока (ГМ) на микрофлору и содержание ХОП, согласно методической рекомендации [17]. Для микробиологических и токсикологических исследований ГМ собирали в стерильную одноразовую пробирку с крышкой в количестве 5–10 мл. У детей брали кал для проведения микробиологических исследований и исследований на дисбактериоз. Грудное молоко сначала передавали в лабораторию микробиологии и иммунологии, потом для определения содержания ХОП передавали в «Лабораторию токсикологии, радиологии, морфологии и экологии». Кал детей в объеме 2–5 грамм направляли в лабораторию Микробиологии и иммунологии НИИ Медико-биологических проблем Южного отделения НАН КР.

Для подтверждения этиологии ОКИ, вызываемых патогенными и условно-патогенными бактериями, бактериологическое исследование кала осуществлялось согласно методическим рекомендациям для микробиологов [18].

Микробиологические исследования кала для определения степени выраженности дисбиотических нарушений, нарушения колонизационной резистентности проводили по схеме, предложенной Р.В. Литвак, Ф.В. Вильшанской и В.М. Бондаренко, В.Г. Лиходед [19, 20], учитывая клинические проявления (симптомы). Одновременно определяли степень содержания микробов в 1 грамме и качественный состав микрофлоры, т.е. ферментативную активность, форму и колонизацию микробов в кишечном тракте.

Содержание хлороорганических пестицидов в ГМ измеряли методом газовой хроматографии, как указано в методической рекомендации [21] на газовом хроматографе «Свет-500 М» (г. Дзержинск, Россия, 1990 г. выпуска, модернизированный, с программным обеспечением). Анализировали пробы на наличие десяти видов пестицидов: гексахлорциклопексан (ГХЦГ) (α -, β -, γ -, и δ -изомеры), 4,4'-дихлородифенилтрихлорэтан (ДДТ),

4,4'-дихлордифенилдихлорэтан (ДДД), 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЭ), а также альдрин, дильдрин, гептахлор.

Пробоподготовку осуществляли сжиганием молока концентрированной серной кислотой, затем экстрагировали хлорорганические пестициды гексаном. Объединенные гексановые экстракты очищали концентрированной серной кислотой, отмывали дистиллированной водой, осушали безводным сульфатом натрия, упаривали на ротационном испарителе и хроматографировали на газовом хроматографе «Цвет-500 М», (г. Дзержинск, Россия, 1990 г. выпуска, модернизированный, с программным обеспечением) с электронно-захватным детектором. В испаритель хроматографа вводили 5 мкл экстракта. Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью методов вариационной статистики, рекомендованных для медико-биологических исследований на ПК Pentium CoreDuo. Результаты обработаны при помощи пакетов MS Excel 2007 для Windows XP, BIOSTAT. В таблицах 2 и 3 указан P-уровень значимости. При статистической обработке использовали сайт Medcalc https://www.medcalc.org/calc/odds_ratio.php. Отношение шансов (Odds ratio) = 0,1127, доверительный интервал при доверительной вероятности 0,95: 95% CI от 0,0455 до 0,2796, $z = 4,711$, уровень значимости $P < 0,0001$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из числа проанализированных ХОП в грудном молоке женщин выявлены 6 видов: α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, 4,4-ДДЕ, 4,4-ДДД и 4,4-ДДТ. (табл. 1).

Среди 37 кормящих матерей, чьи дети страдали от острых кишечных инфекций, у 36 женщин (97,3%) в грудном молоке были обнаружены ХОП. У ребенка одной женщины, у которой ХОП в молоке не были найдены, впоследствии диагностировали ферментопатию, которая и стала причиной кишечного расстройства.

При сборе анамнеза все дети получали антибиотики: ампициллин, ампиокс, предусмотренные по клиническому протоколу, (но судя по некоторым выпискам – без антибиотикограммы).

По количеству выявленных ХОП из одной пробы ГМ, у некоторых больных одновременно выявлены до 6 видов ХОП, суммарная концентрация ХОП колебалась от 0,0004 до 1,0634 мг/л.

По количеству видов выявленных ХОП в одной пробе ГМ получены следующие результаты:

- по одному виду ХОП выявлено у 9 женщин (25,0%),
- по 2 вида у 13 (36,1%)
- по 3 вида у одной (2,78%),
- по 4 вида у 2 (5,55%),
- по 5 видов у 2 (5,55%)
- по 6 видов у 9 (25,0%).

Более подробные данные приведены в таблице 1.

Одновременно до 6 видов ХОП найдены в ГМ кормящих женщин, проживавших вблизи мест расположения бывших ядохимикатных складов и агроаэропорта.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ НА РАЗВИТИЕ ОСТРОЙ КИШЕЧНОЙ ИНФЕКЦИИ

Таблица 1. Число различных видов ХОП, выявленных в ГМ, и их концентрация при ОКИ с не установленным возбудителем
Table 1. The number of different types of OCPs found in BM and their concentration in AEI with an unknown pathogen

Виды ХОП	α-ГХЦГ	β-ГХЦГ	γ-ГХЦГ	4,4-ДДЕ	4,4ДДД	4,4ДДТ	Суммарно <
Содержание в ГМ, % мас.	17–47,2	13–36,1	23–63,89	33–91,67	12–33,3	12–33,3	36–100,0
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,03082±0,0097	0,00248±0,0012	0,00468±0,015	0,04605±0,017	0,001±0,00	0,0012±0,000	0,06126±0,056
Содержание ХОП в ГМ по одному виду у 9 женщин							
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,02±0,00	-	-	0,7825±0,121	-	-	0,7756±0,123
Количество женщин с выявленным видом ХОП	1	-	-	8	-	-	-
Содержание ХОП в ГМ по 2 вида ХОП у 13 женщин							
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,0135±0,001	0,001±0,00	0,00962±0,004	0,0106±0,0048	-	-	0,015667±0,0089
Количество о женщин с выявленным видом ХОП	2	1	10	13	-	-	13
Содержание ХОП в ГМ по 3 вида ХОП у 1 одной женщины							
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,0005±0,000	-	0,001±0,000	0,0047±0,000	-	-	0,0062±0,00
Содержание ХОП в ГМ по 4 вида у 2 женщин							
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,002±0,008	0,0008±0,000	0,00335±0,007	0,222±0,000	0,001±0,000	0,0012±0,000	0,11785±0,015
Количество женщин с выявленным видом ХОП	2	1	2	1	1	1	2
Содержание ХОП в ГМ по 5 видов ХОП у 2 женщин							
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,002±0,01	0,008±0,01	0,002±0,000	0,0076±0,000	0,001±0,04	0,0012±0,01	0,017±0,05
Количество женщин с выявленным видом ХОП	2	2	1	1	2	2	2
Содержание ХОП в ГМ по 6 видов ХОП у 9 женщин							
Средняя концентрация ХОП, мг/л	0,052044	0,0016	0,0002	0,1219556	0,001	0,0012	0,178933±0,097
Количество женщин с выявленным видом ХОП	9	9	9	9	9	9	9

В случае обнаружения ХОП по одному виду выявлена их высокая концентрация (свыше 0,9 мг/л).

По-видимому, ХОП, поступавший в желудочно-кишечный тракт с ГМ, явился причиной повторной заболеваемости грудных детей ОКИ.

При исследовании кала на микрофлору у всех обследованных детей, больных ОКИ, выявлено нарушение колонизационной резистентности кишечного биоценоза. Изменения сопровождались снижением содержания бифидофлоры и общей кишечной палочки, с увеличением процента слабоферментирующих кишечных палочек. У всех содержание бифидофлоры было ниже 10^7 , и сопровождалось кандидозом. Содержание кандиды в 1 грамме достигала 10^{8-9} .

Если при ОКИ с не установленным возбудителем из ГМ выявляли до 6 видов ХОП: α ГХЦГ, β ГХЦГ, γ ГХЦГ, 4.4ДДЕ, 4.4ДДД и 4.4ДДТ, то при патологиях печени мы находили гептахлор и алдрин [22]. Такая картина, возможно, связана с тем, что эти два ядохимиката являются более токсичными, и помимо кишечной микрофлоры, они одновременно повреждают печень. Поэтому патологии печени выходят на первый план, т.е. основным диагнозом ставится гепатит, а кишечное проявление ОКИ остается на втором плане.

ХОП, попадая с грудным молоком кормящей матери ребенку, подавляют колонизационную резистентность кишечной микрофлоры и по ходу проникновения через энтероциты в лимфо- и кровотоки подавляют синтез секреторных иммуноглобулинов и нарушают детоксикационную функцию печени [22]. Снижение содержания эубиотиков бифидофлоры и кишечной палочки с увеличением числа лактозонегативных бактерий группы кишечной палочки со слабоферментирующими свойствами приводит к развитию дисбактериоза, кандидоза, впоследствии – к нарушению пищеварения и всасываемости, так как эубиотики участвуют во всех процессах пищеварения, синтезе биологически активных веществ, иммуноглобулинов [23]. Широко применяемые при ОКИ антибиотики тоже нарушают колонизационную резистентность кишечного биоценоза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, у детей находящихся на грудном вскармливании, поступивших с диагнозом ОКИ, кроме исследования ГМ матерей на микрофлору, необходимо исследовать ГМ и на содержание ХОП. При сборе анамнеза следует учитывать зоны проживания и наличие возможных ядохимикатных факторов, заболевания матери, качество ГМ.

ХОП, содержащиеся в ГМ кормящих матерей, могут быть причиной длительной и повторной заболеваемости ОКИ у детей грудного возраста в условиях юга Кыргызстана.

Для установления причин ОКИ с не установленным источником инфекции необходимо обследовать ГМ на наличие ХОП.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Крамарев, С. А., Янковский, Д. С., Дымент, Г. С. (2003). Эффективность мультипробиотика «Симбитер» и кисломолочного продукта «Симбивит» при кишечных инфекциях у детей. *Здоровье женщины*, 3(15), 129–132.
2. Усенко, Д. В., Горелова, Е. А. (2017). Острые кишечные инфекции вирусной этиологии у детей: возможности диагностики и терапии. *Медицинский совет*, (9), 86–92. <https://doi.org/10.21518/2079-701X-2017-9-86-92>.
3. Васильев, Б.Я., Васильева, Р.И., Лобзин, Ю.В. (2000). *Острые кишечные заболевания: ротавирусы и ротавирусная инфекция*. СПб.: Лань, 272 с. ISBN: 5-8114-0253-8.
4. Дегтярев, Д. Н., Астафьева, Р. Ф., Зиятдинов, М. Н., Сибирякова, Г. Н., & Донников, А. Е. (2017). Эпидемиологические аспекты ротавирусной инфекции в учреждениях родовспоможения. *Неонатология: Новости. Мнения. Обучение*, (4 (18)), 161–167.
5. Ardern-Holmes, S. L., Lennon, D., Pinnock, R., Nicholson, R., Graham, D., Teele, D., ... & Stewart, J. (1999). Trends in hospitalization and mortality from rotavirus disease in New Zealand infants. *The Pediatric infectious disease journal*, 18(7), 614–619.
6. Dennehy, P. H. (2000). Transmission of rotavirus and other enteric pathogens in the home. *The Pediatric infectious disease journal*, 19(10), S103-S105.
7. Parashar, U. D., Bresee, J. S., Gentsch, J. R., & Glass, R. I. (1998). Rotavirus. *Emerging infectious diseases*, 4(4), 561. <https://doi.org/10.3201/eid0404.980406>.
8. Ключарева, А.А., Раевнев, А.Е., Малявко, Д.В. Панько, О.А. (2002). Ротавирусная инфекция у детей. *Медицинские новости* (5), 6.
9. Боднев, С.А., Малеев, В.В., Жираковская, Е.В., Никифорова, Н.А., Корсакова, Т.Г., Тикунов, А.Ю., ... Тикунова, Н.В. (2008). Этиологическая значимость ротавирусов, норовирусов и астровирусов в структуре острых кишечных инфекций у детей раннего возраста Новосибирска в период сезонного подъема заболеваемости. *Инфекционные болезни*, 6(1), 61–64.
10. Воротынцева, Л.Н. (2001). *Острые кишечные инфекции у детей*. М.: Медицина.
11. Бондаренко, В.М., Петровская, В.Г., Потатуркина-Нестерова, Н.И. (1996). *Проблема патогенности клебсиелл*. Ульяновск: УлГУ.
12. Министерство здравоохранения Кыргызской Республики. Департамент профилактики заболеваний и государственного санитарно-эпидемиологического надзора. <https://dgsen.kg/deyatelnost/upravlenie-profilaktiki-infekcionnY/ostrye-kishechnye-infekcii-oki.html>.
13. Красноголовец, В.Н., Киселева, Б.С. (1996). *Клебсиеллезные инфекции*. М.: Медицина.
14. Тойчуев, Р.М., Шайназаров, Т.Ш., Жолдошев, С.Т., Насиров, А.Н. (2007). Особенности лечения острой кишечной инфекции с неустановленным возбудителем в условиях юга Кыргызстана. Материалы VI российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: Медицина. С.80.
15. Тойчуев, Р.М., Жолдошев, С.Т., Аргынбаева, А.Т. (2006). Острая кишечная инфекция (ОКИ) с неустановленной этиологией у детей в условиях Ошской области. Материалы V российского конгресса «Современные технологии в педиатрии и детской хирургии». М.: «ОБЕРЛЕЙ», 2006. С.74.
16. Турусбекова А.К. Дисс. ... канд. мед. наук. Социально-эпидемиологическая оценка инфекционной патологии в Ошской области на современном этапе. Бишкек: Ошский государственный университет, 2012.
17. Методические рекомендации по бактериологическому контролю грудного молока. Утвержден 28.04.1984 Минздрав СССР. М.: Минздрав СССР <https://meganorm.ru/Data2/1/4293739/4293739022.pdf>

18. Клинико-бактериологическая диагностика ОКИ. МР для микробиологов, инфекционистов, эпидемиологов. Казань, 2003.
19. Методические рекомендации. «Бактериологическая диагностика дисбактериоза кишечника». Утв. Минздравом РСФСР 14 апреля 1977 г.
<https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293755/4293755981.htm>.
20. Бондаренко, В. М., & Лиходед, В. Г. (2007). Микробиологическая диагностика дисбактериоза кишечника: методические рекомендации. М.: ГУ НИИЭМ им. Н.Ф. Гамалеи РАМН.
21. Методические указания по избирательному газохроматографическому определению хлорорганических пестицидов в биологических средах (моче, крови, жировой ткани) и в грудном женском молоке. Утверждено 27.11.84 N 3151-84.
<https://meganorm.ru/Data2/1/4293794/4293794185.pdf>
22. Тойчуева, А. У., Сакибаев, К. Ш., Пайзилдаев, Т. Р., Жилова, Л. В., & Тойчуев, Р. М. (2021). Грудное молоко как биологический маркер для определения загрязнения окружающей среды хлорорганическими пестицидами в условиях юга Кыргызстана. *Химическая безопасность*, 5(1), 215–236.
<https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19014>.
23. Toichuev, R. M. (2016). Immunological aspects of the impact of organochlorine pesticides during pesticide penetration into the body through the gastrointestinal tract. *European Journal of Natural History*, (5), 28–32.

References:

1. Kramarev, S. A., Yankovsky, D. S., & Dymont, G. S. (2003). Efficacy of the multiprobiotic “Simbiter” and the fermented milk product “Simbivit” in intestinal infections in children. *Women's Health*, 3(15), 129–132 (in Russ.).
2. Usenko, D. V. & Gorelova, E. A. (2017). Acute Intestinal Infections of Viral Etiology in Children: Prospect for Diagnosis and Therapy. *Medical Council*, (9), 86–92
<https://doi.org/10.21518/2079-701X-2017-9-86-92>. (in Russ.).
3. Vasiliev, B. Ya., Vasilyeva, R. I., & Lobzin, Yu. V. (2000). Acute enteric diseases: rotaviruses and rotavirus infection. St. Petersburg: Lan, 272 p. ISBN: 5-8114-0253-8 (in Russ.).
4. Degtyarev, D. N., Astafieva, R. F., Ziyatdinov, M. N., Sibiryakova, G. N., & Donnikov A. E. (2017). Epidemiological aspects of rotavirus infection in maternity hospitals. *Neonatology: News. Opinions. Training*, (4 (18)), 161-167. Arden-Holmes S.L. et al. (1999). *Pediatric Infect. Dis. J.* 18(7), 614–619 (in Russ.).
5. Arden-Holmes, S. L., Lennon, D., Pinnock, R., Nicholson, R., Graham, D., Teele, D., ... & Stewart, J. (1999). Trends in hospitalization and mortality from rotavirus disease in New Zealand infants. *The Pediatric infectious disease journal*, 18(7), 614–619.
6. Dennehy P. H. (200). *Pediatric Infect. Dis. J.* 19 (Suppl. 10), 103–105.
7. Parashar U. D., Bresee J. S., Gentsh J. R., & Glass R. I. (1998). *Emerging Infect. Dis.* 4(4), 561.
<https://doi.org/10.3201/eid0404.980406>.
8. Klyuchareva, A. A., Raevnev, A. E., Malyavko, D. V., & Pan'ko, O. A. (2002). Rotavirus infection in children. *Medical news* (in Russ.).
9. Bodnev, S. A., Maleev, V. V., Zhirakovskaya, E. V., Nikiforova, N. A., Korsakova, T. G., Tikunov, A. Yu., ... & Tikunova, N. V. (2008). Etiological significance of rotaviruses, noroviruses, and astroviruses in the structure of acute intestinal infections in young children of Novosibirsk during the seasonal increase in morbidity. *Infectious diseases*, 6(1), 61–64 (in Russ.).
10. Vorotyntseva, L. N. (2001). *Acute intestinal infections in children*. М.:Medicine (in Russ.).
11. Bondarenko, V. M., & Petrovskaya, V. G., Potaturkina-Nesterova, N. I. (1996). The problem of Klebsiella pathogenicity. Ulyanovsk: UISU (in Russ.).

12. Ministry of Health of the Kyrgyz Republic. Department of Disease Prevention and State Sanitary and Epidemiological Surveillance <https://dgsen.kg/deyatelnost/upravlenie-profilaktiki-infekcionnY/ostrye-kishechnye-infekcii-oki.html>. (in Russ.).
13. Krasnogolovets, V. N., & Kiseleva, B. S. (1996). *Klebsiella infections*. M.:Medicine (in Russ.).
14. Toichuev, R. M., Shainazarov, T. Sh., Zholdoshev, S. T., & Nasirov, A. N. (2007). Peculiarities of the treatment of acute intestinal infection with an unspecified pathogen in the south of Kyrgyzstan. Proceedings of the VI Russian Congress “Modern Technologies in Pediatrics and Pediatric Surgery”. M.:Medicine P. 80. (in Russ.).
15. Toichuev, R. M., Zholdoshev, S. T., & Argynbaeva, A. T. (2006). Acute enteric infection (AEI) of unknown etiology in children in the Osh region. Proceedings of the V Russian Congress “Modern Technologies in Pediatrics and Pediatric Surgery”. M.: “OVERLAY”, 2006. P. 74. (in Russ.).
16. Turusbekova A. K. (2012). *Social and Epidemiological Assessment of Infectious Pathology in Osh Oblast at the Current Stage*. (Ph.D. dissertation) Bishkek: Osh State University.
17. Guidelines for the Bacteriological Testing of Breast Milk. Approved on April 28, 1984, by the USSR Ministry of Health. Moscow: USSR Ministry of Health. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293739/4293739022.pdf>. (in Russ.).
18. Clinical and Bacteriological Diagnostics of Acute Enteric Infections. Methodological Guidelines for Microbiologists, Infectious Disease Specialists, and Epidemiologists. Kazan, 2003 (in Russ.).
19. Methodological recommendations. “Bacteriological diagnostics of intestinal dysbacteriosis”. Approved by the Ministry of Health of the RSFSR on April 14, 1977. M. (in Russ.). <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293755/4293755981.htm>.
20. Bondarenko, V. M., & Likhoded, V. G. (2007). Microbiological Diagnostics of Intestinal Dysbacteriosis: Guidelines. Moscow: Gamaleya Research Institute of Epidemiology and Microbiology, Russian Academy of Medical Sciences. (in Russ.).
21. Guidelines for the Selective Gas Chromatographic Determination of Organochlorine Pesticides in Biological Environments (Urine, Blood, Adipose Tissue) and Breast Milk. No. 3151-84. Moscow: USSR Minzdrav. <https://meganorm.ru/Data2/1/4293739/4293739022.pdf>. (in Russ.).
22. Toichueva, A. U., Sakibaev, K. Sh., Paizildaev, T. R., Zhilova, L. V., & Toichuev, R. M. (2021). Breast milk as a biological marker for determining environmental pollution with organochlorine pesticides in southern Kyrgyzstan. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 5(1), 215–236. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19014>. (in Russ.).
23. Toichuev, R. M. (2016). Immunological aspects of the impact of organochlorine pesticides during pesticide penetration into the body through the gastrointestinal tract. *European Journal of Natural History*, (5), 28–32.

**Технологии ликвидации источников химической опасности**

УДК 628.349.094.3/ 628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29012

Очистка сернисто-щелочных сточных вод с помощью озонирования*Н. А. Иванцова¹, А. Ю. Шлыкова^{1✉}, А. И. Заричный²*

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, Россия, e-mail: 211559@muctr.ru

²ООО «СИБУР», Москва, Россия

Поступила в редакцию: 16.10.2025 г.; после доработки: 26.11.2025 г.; принята в печать: 27.11.2025 г.

Аннотация – Сернисто-щелочной сток (СЩС), образующийся на нефтегазохимических предприятиях, представляет экологическую проблему для окружающей среды ввиду своего сложного состава, включающего трудноокисляемые органические соединения и токсичные неорганические соединения, что обуславливает потребность в поиске новых эффективных и экологически безопасных решений для его утилизации. В данной работе рассматривается применение озонирования, усиленного добавлением пероксида водорода (процесс «пероксон»), в качестве перспективного метода для глубокой очистки таких сточных вод. В этом исследовании были тщательно определены входные и конечные характеристики реального разбавленного СЩС. Эффективность очистки оценивалась по ключевым параметрам: химическому потреблению кислорода (ХПК) и динамике изменения концентраций сульфид- и сульфат-ионов. Установлено, что применение озонирования в присутствии пероксида водорода приводит к значительному снижению ХПК практически в 4 раза, что указывает на глубокую минерализацию органических веществ. Кроме того, отмечен эффективный перевод токсичных сульфидов в значительно менее опасные сульфат-ионы. Полученные результаты наглядно подтверждены с помощью сравнительного анализа электронных УФ-спектров исходного и обработанного СЩС, демонстрирующих исчезновение основных полос поглощения. Эти данные доказывают высокий потенциал озонирования для устойчивой и эффективной очистки СЩС.

Ключевые слова: сернисто-щелочной сток (СЩС), озонирование, очистка, «пероксон» процесс.

Technologies for elimination of chemical hazards

UDC 628.349.094.3/ 628.316.12

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29012

Treatment of sulfur-alkaline wastewater using ozonation*Natalya A. Ivantsova¹, Anastasia Yu. Shlykova^{1✉}, and Alexey I. Zarichny²*

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, e-mail: 211559@muctr.ru

²LLC “Sibur”, Moscow, Russia

Abstract – Sulfur-alkaline wastewater (SAW) generated by petrochemical plants poses an environmental challenge due to its complex composition, which includes difficult-to-oxidize organic compounds and toxic inorganic compounds, necessitating the search for new effective and environmentally friendly solutions for its disposal. This study explores the use of ozonation enhanced by the addition of hydrogen peroxide («peroxon» process) as a promising method for the deep treatment of such wastewater. The input and output characteristics of a real diluted SAW were carefully determined. The purification efficiency was evaluated based on key parameters: chemical oxygen demand (COD) and the dynamics of changes in the concentrations of sulfide and sulfate ions. It has been established that the use of ozonation in the presence of hydrogen peroxide leads to a significant reduction in COD by almost 4 times, which indicates a deep mineralization of organic substances. In addition, the effective conversion of toxic sulfides into significantly less hazardous sulfate ions has been observed. These results are clearly demonstrated by a comparative analysis of the electronic UV spectra of the initial and treated SAW, which show the disappearance of the main absorption bands. These findings highlight the high potential of ozonation for sustainable and efficient treatment of SAW.

Keywords: sulphurous-alkaline runoff, ozonation, purification, «peroxone» process.

ВВЕДЕНИЕ

Вода является одним из важнейших и незаменимых ресурсов для жизнеобеспечения всей планеты. Она необходима как человеку, так и различным отраслям промышленности, например, целлюлозно-бумажной, нефтехимической, текстильной и т.д. Однако в последнее время антропогенная нагрузка на гидросферу увеличивается, что ведет к загрязнению больших объемов поверхностных и подземных вод. Поэтому в связи с дефицитом чистой воды необходим поиск наиболее эффективных методов очистки стоков предприятий.

Объектами негативного воздействия на окружающую среду, в том числе на гидросферу, являются также предприятия нефтегазохимического комплекса. Одним из типов сточных вод при производстве мономеров (этилена и пропилена) являются чрезвычайно токсичные сернисто-щелочные стоки (СЩС). Они возникают в процессе обезвреживания/промывки газов термического разложения (пиролиза) органических веществ при недостатке кислорода от сернистого водорода и углекислого газа в производстве низших алкенов, а также при обработке щелочными растворами сжиженных газов, бензиновых и керосиновых фракций в процессе переработки нефти из рефлюксных емкостей [1]. Такие стоки являются сложносоставными и могут включать такие вещества, как нефтепродукты, различные соединения серы, хлориды и другие [2]. Ввиду высокого содержания серосодержащих компонентов, являющихся высокотоксичными для гидробионтов [3], сброс таких сточных вод в гидросферу и их биологическая очистка запрещены [4], поэтому на предприятиях часто создаются локальные узлы очистки СЩС [5]. К тому же присутствие сульфидов в воде может привести к ряду проблем, например, к коррозии оборудования и ухудшению органолептических свойств

воды (запах) [6, 7]. Все вышеперечисленное говорит о необходимости поиска эффективных методов очистки таких сточных вод.

Технологические сточные воды, содержащие высокие концентрации взвешенных веществ и растворенных органических соединений, требуют предварительной очистки, например, с помощью коагуляции [8]. Однако традиционные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод часто оказываются недостаточно эффективными и имеют ряд недостатков, к которым могут относиться забивка и коррозия оборудования, а также высокая стоимость реагентов [1]. Поэтому в настоящее время все больше внимания уделяют усовершенствованным окислительным методам (AOPs – advanced oxidation processes). Эта технология основана на реакции окисления веществ с помощью гидроксил-радикалов, которые играют главную роль в деструкции загрязняющего вещества ввиду высокого окислительного потенциала [9]. К таким методам относят процесс «пероксон» [10], основанный на комбинированном действии озона и пероксида водорода, что приводит к образованию гидроксильных радикалов. Они неселективно действуют на загрязнитель, в результате чего образуются менее токсичные соединения [9]. Озонирование способно обеспечить быстрое и полное окисление как неорганических сульфидов, так и сложных органических соединений без образования значительного количества вторичных продуктов. Поэтому целью работы является исследование эффективности очистки сернисто-щелочных сточных вод с помощью озонирования благодаря таким параметрам, как химическое потребление кислорода (ХПК), концентрация сульфатов и сульфидов в сточной воде до и после обработки стока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступал реальный разбавленный сернисто-щелочной сток нефтегазохимического предприятия с входными характеристиками:

- рН: 11,4
- ХПК: 820 мг О/дм³
- Концентрация сульфат-ионов: 69 мг/дм³
- Концентрация сульфид-ионов: 469 мг/дм³
- Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП): – 360 мВ

Эксперимент проводили с помощью установки, представленной в работе [11]. Объем стока составил 0,1 дм³; доза пероксида водорода (3%), добавляемая к стоку, – 2 см³ (0,6 г/дм³); время обработки СЩС – 60 минут.

Обезвреживание сточной воды оценивали по значениям ХПК, концентрации сульфат- и сульфид-ионов.

ХПК является одним из широко используемых показателей загрязненности воды, поэтому с его помощью проводилась оценка очистки СЩС. Определение химической потребности в кислороде (ХПК) производили по ГОСТу 31859-2012. Данный стандарт позволяет определять ХПК во всех типах вод фотометрическим методом. Метод основан на окислении органических и неорганических веществ с помощью бихромата калия при

нагревании в присутствии сульфата серебра в качестве катализатора. Для определения ХПК в реакционный сосуд отбирали сток, добавляли вышеуказанные реагенты и нагревали в течение 2-х часов. Далее фотометрировали с помощью прибора КФК-3 при длине волны $\lambda=600$ нм и длине оптического пути $l=10$ мм. По калибровочному уравнению получали значение ХПК в мг О/дм³.

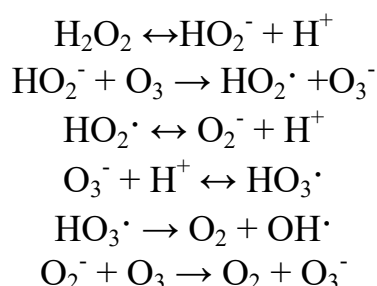
Также в данном исследовании контролировалась концентрация сульфат-ионов. Определение производили по ПНД Ф 14.1:2.159-2000. Этот стандарт позволяет определить массовую концентрацию сульфат-ионов турбидиметрическим методом. Метод основан на образовании суспензии сульфата бария в солянокислой среде. Для определения сульфат-ионов в колбу добавляли осадительную смесь и сточную воду, интенсивно перемешивали в течение 30 с и оставляли на 5 мин. Далее измеряли оптическую плотность с помощью прибора КФК-3 при длине волны $\lambda=670$ нм и длине поглощающего слоя $l=50$ мм. По калибровочному уравнению получали значение концентрации сульфат-ионов в мг/дм³.

Помимо концентрации сульфат-ионов контролировали концентрацию сульфид-ионов. Данный метод основан на образовании осадка – сульфида кадмия и титровании его в растворе йода с помощью тиосульфата натрия (йодометрическом титровании). Для определения концентрации сульфид-ионов в коническую колбу помещали сточную воду, добавляли ацетат кадмия. Далее добавляли соляную кислоту и раствор йода. После оставляли колбу в темном месте на 5 мин и титровали содержимое раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. Содержание сульфид-ионов пересчитывали на H₂S в мг/дм³.

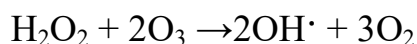
Вместе с вышеперечисленным в работе определяли водородный показатель стока (рН) и ОВП с помощью прибора YIERYL TPN01137.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

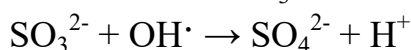
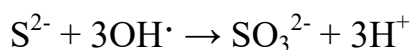
Озонирование сернисто-щелочного стока без пероксида водорода идет по прямой реакции с загрязняющими веществами. При совместном введении H₂O₂ и озона («пероксон» процесс) запускается генерация гидроксильных радикалов (ОН[•]), обладающих высокой неспецифической окислительной активностью. В этом процессе могут протекать следующие реакции [10]:



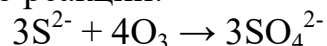
Суммарная реакция:



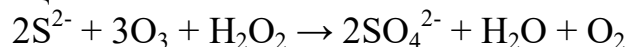
Гидроксильные радикалы, образующиеся в «пероксон» процессе взаимодействуют с сульфид-ионами в сточной воде, окисляя их до сульфат-ионов по реакциям:



Или непосредственно по реакции:



Суммарная реакция:



Данное исследование было проведено, исходя из предположения, что протекают перечисленные выше реакции.

Таким образом, процесс «пероксон» даёт значимые преимущества по скорости и глубине окисления в отношении устойчивых органических и серосодержащих соединений в сернисто-щелочных стоках по сравнению с чистым озоном. Все эксперименты по озонированию были выполнены в присутствии пероксида водорода.

На рисунке 1 представлен график зависимости снижения значений ХПК сернисто-щелочных сточных вод от времени обработки стока. По графику видно, что наибольшее снижение значений ХПК происходит в первые 10 минут. Вероятно, это связано с окислением озоном наиболее легкоокисляемых соединений, максимальной концентрацией гидроксил-радикалов и наибольшей концентрацией самого озона в первые минуты.

По полученным данным видно, что значение ХПК спустя 60 минут обработки стока уменьшилось практически в 4 раза.

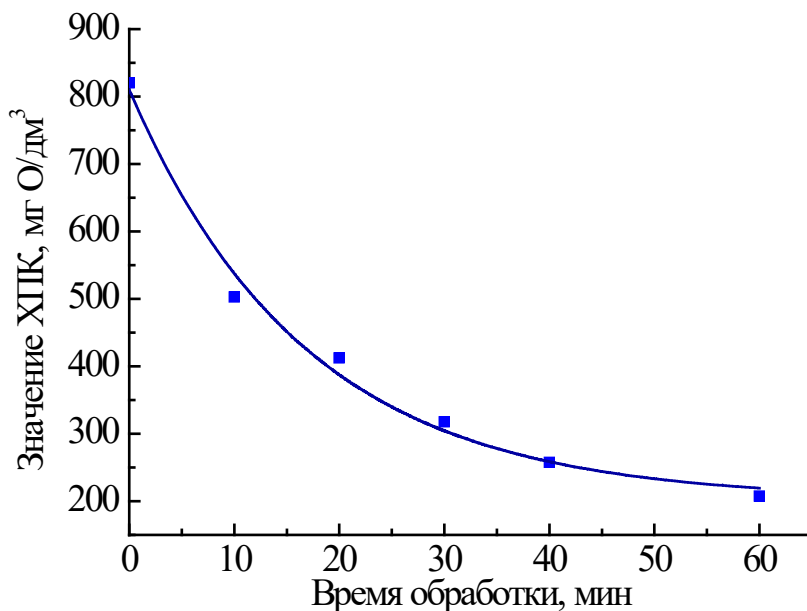


Рис. 1. Зависимость ХПК от времени обработки при озонировании сернисто-щелочного стока.

Fig. 1. The dependence of COD on the treatment time during ozonation of sulfur-alkaline runoff.

Также производилась оценка эффективности метода по изменению концентраций серосодержащих соединений. На рисунке 2 представлена зависимость концентрации сульфид- и сульфат-ионов от времени обработки

стока. По графику, демонстрирующему динамику изменения концентраций сульфид- и сульфат-ионов в зависимости от времени обработки, видно, что выражена тенденция к снижению концентрации сульфид-ионов в течение первых минут озонирования. Начальное значение концентрации сульфид-ионов резко убывает, асимптотически приближаясь к нулевому значению к 30 минуте эксперимента. В то же время, концентрация сульфат-ионов демонстрирует противоположную динамику. Наблюдается интенсивный рост концентрации сульфат-ионов в течение первых 40 минут обработки. После этого времени скорость роста концентрации сульфат-ионов замедляется, приближаясь к состоянию насыщения, однако, без достижения ярко выраженного плато к 60 минуте эксперимента.

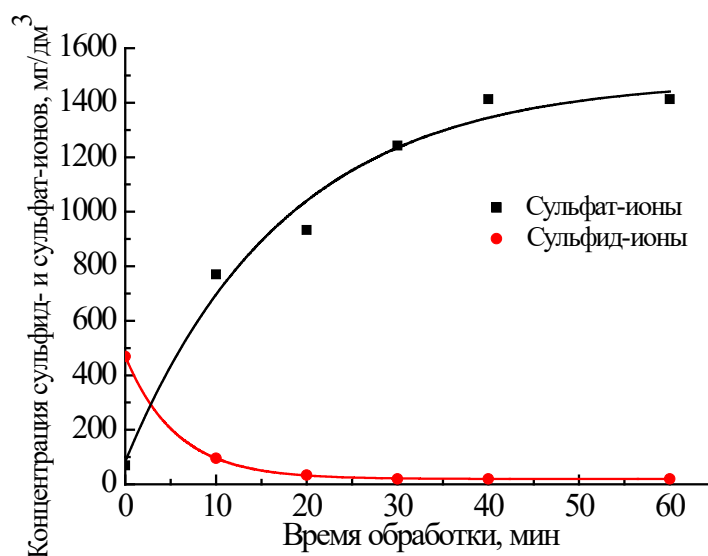


Рис. 2. Зависимость концентрации сульфид- и сульфат-ионов от времени обработки при озонировании сернисто-щелочного стока.

Fig. 2. The dependence of the concentration of sulfide and sulfate ions on the treatment time during ozonation of sulfur-alkaline runoff.

Полученные данные свидетельствуют о протекании окислительного процесса, в результате которого сульфид-ионы преобразуются в сульфат-ионы, а также происходит снижение показателя ХПК. Характер кривых позволяет предположить, что процесс окисления сульфид-ионов протекает по кинетике псевдопервого порядка, а рост концентрации сульфат-ионов обусловлен, в первую очередь, окислением сульфидов, но при этом, возможно, и окислением других сернистых соединений, присутствующих в системе.

Также во время исследования было замечено изменение ОВП обрабатываемого стока. На рисунке 3 представлена зависимость изменения ОВП от времени обработки стока.

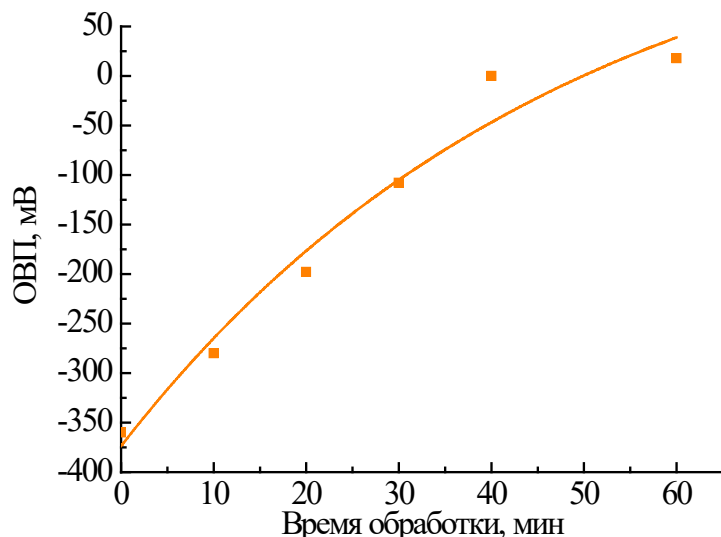


Рис. 3. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) от времени обработки при озонировании стока.

Fig. 3. The dependence of the redox potential (ORP) on the treatment time during runoff ozonation.

Отрицательные значения ОВП в исходном стоке обусловлены восстановленными формами соединения, в частности, серосодержащими соединениями в виде сульфидов, а положительные – окисленными формами – сульфатами. Переход ОВП из отрицательной области в положительную говорит об эффективном окислении.

Для ориентировочного определения состава сточной воды и возможности оценки результативности применяемого метода очистки было проведено спектроскопическое исследование сернисто-щелочных стоков. На рисунке 4 представлен электронный УФ-спектр СЦС до и после обработки.

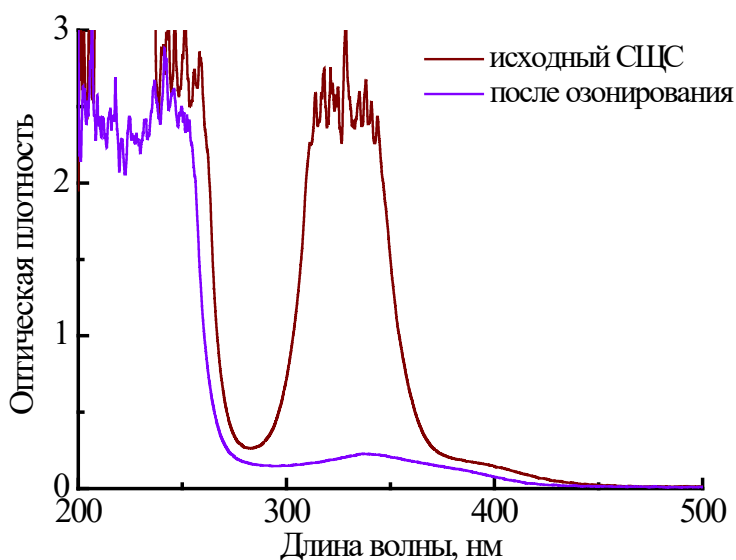


Рис. 4. Электронный спектр исходного и обработанного сернисто-щелочного стока.

Fig. 4. The electronic spectrum of the initial and treated sulfurous-alkaline runoff.

Полученный электронный спектр служит индикатором эффективности очистки сточных вод при использовании озонирования с добавлением пероксида водорода. По форме и положениям полос в спектре вероятно присутствие органических соединений с серосодержащими группами. Например, в диапазоне длин волн 320–330 нм могут наблюдаться тиофены, а в диапазонах 240–260, 280–300 и 370–420 нм – тиазолы [12]. Интенсивность наблюдаемых пиков в диапазоне длин волн 310–360 нм после обработки снижается, что свидетельствует о высокой эффективности выбранной технологии очистки.

После проведения экспериментов аналитически были определены характеристики обработанного СЩС:

- рН: 10,5
- ХПК: 208 мг О/дм³
- Концентрация сульфат-ионов: 1413 мг/дм³
- Концентрация сульфид-ионов: 20 мг/дм³
- ОВП: 18 мВ

Снижение значений рН в обработанной воде также может свидетельствовать о переводе сульфидов в сульфаты.

Последним этапом исследования было составление материального баланса по сере, приведенный в таблице 1.

Таблица 1. Материальный баланс по сере в процессе окисления сернисто-щелочного стока с помощью озонирования

Table 1. The material balance of sulfur in the process of sulfur-alkali runoff oxidation by ozonation

Соединения	Концентрация серы, мг/дм ³	
	До обработки	После обработки
Сульфид-ионы, в пересчете на серу	470	20
Сульфат-ионы, в пересчете на серу	23	466
Итого	493	486

По данным из таблицы видно, что концентрация серы в стоке до и после обработки имеет расхождение в 7 мг/дм³, что может быть связано с погрешностью измерений или потерями серы в процессе окисления, например, в виде сероводорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований, можно сделать вывод, что технология очистки сернисто-щелочных сточных вод с помощью озонирования в присутствии пероксида водорода является эффективной в отношении органических веществ и окислении сульфидов. Это подтверждается не только данными электронного спектра обработанного стока, но и значительным изменением ключевых показателей качества воды. Значения

ХПК в обработанном стоке снизились практически в 4 раза, что указывает на глубокую деградацию органических соединений. Большая часть высокотоксичных сульфид-ионов была успешно переведена в сульфат-ионы. В очищенной воде концентрация сульфидов составила 20 мг/дм³, а концентрация сульфатов – 1413 мг/дм³. Значение ОВП обработанного стока перешло в положительную область, что является прямым свидетельством превалирования окисленных соединений, подтверждая успешность процесса окисления поллютантов в целом. Можно предположить, что наибольший вклад в этот процесс вносят гидроксил-радикалы, обладающие исключительно высоким окислительным потенциалом. Их генерация в системе озонирования в присутствии пероксида водорода обеспечивает глубокую деградацию органических соединений и эффективную конверсию сульфидов. Однако, согласно [13], максимальное допустимое значение содержания сульфидов в сточных водах составляет до 1,5 мг/дм³. Таким образом, несмотря на значительную конверсию, достигнутый уровень сульфидов (20 мг/дм³) все еще значительно превышает нормативные требования для сброса в водные объекты. Более того, концентрация сульфатов (1413 мг/дм³) также значительно превышает установленный норматив (до 500 мг/дм³), что свидетельствует о чрезмерном накоплении продукта окисления и формировании нового загрязняющего вещества в избыточной концентрации. Для достижения полного соответствия действующим экологическим нормативам требуется дальнейшая оптимизация процесса, направленная не только на максимальное снижение сульфидов, но и на контроль конечной концентрации сульфатов. Это может включать снижение исходной нагрузки по сернистым соединениям, более точный подбор дозировки окислителей, либо применение дополнительных ступеней доочистки, способных удалять избыточные сульфаты, например, с помощью мембранных или сорбционных технологий.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Будник В.А., Бобровский Р.И., Бабкин Д.Е. (2019). Комплексные методы очистки сернисто-щелочных сточных вод нефтеперерабатывающих производств. *Нефтегазовое дело*, 5, 58–85. <https://doi.org/10.17122/ogbus-2019-5-58-85>.
2. Мурзакова А.Р., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. (2007). Вопрос очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 50(2), 103–104.
3. Фрог Б.Н., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В., Вичутинская Е.В. (2012). Влияние водорастворимых соединений восстановленной серы на токсические свойства природных и сточных вод. *Вестник МГСУ*, 6, 105–113.

4. Бадикова А.Д., Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. (2005). Поиск путей очистки сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих предприятий. *Нефтегазовое дело*, 2, 24. https://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Badikova/Badikova_1.pdf.
5. Ксандопуло С.Ю., Шурай С.П., Барко А.В. (2005). Очистка сернисто-щелочных стоков нефтеперерабатывающих заводов. *Экология и промышленность России*, 1, 37–39.
6. Krishnakumar B., Majumdar S., Manilal V.B., & Haridas A. (2005). Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). *Water Research*, 39(4), 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.015>.
7. Allegue T., Arias A., Linares A., Omil F., & Garrido J.M. (2023) Impact of dissolved sulfide on a hybrid membrane bioreactor treating the effluent of a mainstream up-flow anaerobic sludge blanket. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 9(10), 2733–2744. <https://doi.org/10.1039/D3EW00404J>.
8. Kuzin E.N., & Kruchinina N.E. (2020). Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment. *CIS Iron Steel Rev.*, 20(2), 66. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2020.02.14>.
9. Иванцова Н.А., Кузин Е.Н., Костылева Е.В. (2020). *Специальные технологии очистки воды от органических экотоксикантов*. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева.
10. Merenyi G., Lind J., Naumov S., & Sonntag C. (2010). Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. *Environmental science & technology*, 44(9), 3505–3507. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es100277d?casa_token=-KAdH3OVVxMAAAAA%3AP6mCby6CWAMtjJOF2S2hr8MKp7uDrmi9l3sEYFihFZ11P1k7Yfv9MiYQXJ8BeDOwzrBtVdlSHPqDJFA.
11. Ivantsova N.A., & Karataeva P.R. (2022). Catalytic ozonation of aqueous solution of paracetamol. *Russian Journal of General Chemistry*, 92(13), 3020–3024. <https://doi.org/10.1134/S1070363222130023>.
12. Луговик К.И. Дисс. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: УрФУ, 2018.
13. Постановление Правительства РФ от 29.07.2013 N 644, ред. от 28.11.2023 (Приложение № 5 к Правилам холодного водоснабжения и водоотведения).

References:

1. Budnik V. A., Bobrovskii R. I., & Babkin D. E. (2019). Complex methods of treatment of sulfur-alkaline wastewater of oil refineries. *Petroleum Engineering*, 5, 58–85 (in Russ.). <https://doi.org/10.17122/ogbus-2019-5-58-85>.
2. Murzakova A. R., Badikova A. D., Kudasheva F. H., Tsadkin M. A., & Gimaev R.N. (2007). Purification of sulfur-alkaline wastewater from oil refiners. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 50(2), 103–104 (in Russ.).
3. Frog B. N., Skurlatov Yu. I., Shtamm E. V., & Vichutinskaya E. V. (2012). The effect of water-soluble compounds of reduced sulfur on the toxic properties of natural and wastewater. *Vestnik MGSU*, 6, 105–113 (in Russ.).
4. Badikova A. D., Murzakova A. R., Kudasheva F. H., Tsadkin M. A., & Gimaev R.N. (2005). Search for ways of purification of sulfur-alkaline effluents of oil refineries. *Petroleum Engineering*, 2, 24 (in Russ.). https://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Badikova/Badikova_1.pdf.
5. Xandoulo S. Yu., Shuai S. P., & Barko A. V. (2005). Purification of sulfur-alkaline effluents from oil refineries. *Ecology and Industry of Russia*, 1, 37–39 (in Russ.).
6. Krishnakumar B., Majumdar S., Manilal V.B., & Haridas A. (2005). Treatment of sulphide containing wastewater with sulphur recovery in a novel reverse fluidized loop reactor (RFLR). *Water Research*, 39(4), 639–647. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.015>.
7. Allegue T., Arias A., Linares A., Omil F., & Garrido J. M. (2023) Impact of dissolved sulfide on a hybrid membrane bioreactor treating the effluent of a mainstream up-flow anaerobic sludge blanket. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 9(10), 2733–2744. <https://doi.org/10.1039/D3EW00404J>.

8. Kuzin E. N., & Kruchinina N. E. (2020). Titanium-containing coagulants for foundry wastewater treatment. *CIS Iron Steel Rev.*, 20(2), 66. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2020.02.14>.
9. Ivantsova N. A., Kuzin E. N., & Kostyleva E. V. (2020). *Special technologies for water purification from organic ecotoxicants*. M: MUCTR (in Russ.).
10. Merenyi G., Lind J., Naumov S., & Sonntag C. (2010). Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. *Environmental science & technology*, 44(9), 3505-3507. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/es100277d?casa_token=-KAdH3OVVxMAAAAA%3AP6mCby6CWAMtjJOF2S2hr8MKp7uDrmi9l3sEYFihFZ11P1k7Yfv9MiYQXJ8BeDOWzrBtVdlSHPqDJFA.
11. Ivantsova N. A., & Karataeva P. R. (2022). Catalytic ozonation of aqueous solution of paracetamol. *Russian Journal of General Chemistry*, 92(13), 3020–3024. <https://doi.org/10.1134/S1070363222130023>.
12. Lugovik K. I. (2018). *New derivatives of thiophene and thiazole. Synthesis and photophysical properties* (Ph.D. dissertation). Ekaterinburg: Ural Federal University (in Russ.).
13. Resolution of the Government of the Russian Federation of July 29, 2013 No. 644, as amended on November 28, 2023 (Appendix No. 5 to the Rules for Cold Water Supply and Sanitation).



Гидроочистка хлорсодержащего термолизного масла с применением $\text{NiMo}\backslash\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ катализатора

*Т. С. Богомолова¹✉, В. С. Крестьянинова^{1,2}, П. П. Дик¹, К. А. Надеина¹,
П. П. Мухачёва¹, А. А. Саломатина¹, Ю. В. Ватутина¹, О. В. Климов¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия,
e-mail: bts@catalysis.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию: 20.10.2025 г.; после доработки: 20.11.2025 г.; принята в печать: 21.11.2025 г.

Аннотация – Представлены результаты исследования применения бифункционального $\text{NiMo}\backslash\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ катализатора в гидроочистке хлорсодержащего термолизного масла. Показано, что катализатор обладает высокой активностью в реакциях гидрирования и превращения гетероатомных соединений при использовании в качестве добавок к термолизному маслу прямогонного вакуумного газойля и прямогонной дизельной фракции. Используемый катализатор обеспечивает эффективное удаление хлорсодержащих соединений с высокой степенью конверсии, достигающей 95%. Применение $\text{NiMo}\backslash\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ катализатора в процессе гидроочистки смеси термолизного масла и прямогонной дизельной фракции позволяет уменьшить содержание н-алканов и оптимизировать фракционный состав конечного продукта.

Ключевые слова: переработка пластиков, термолизное масло, гидроочистка, цеолит Y, NiMo сульфиды.

Technologies for elimination of chemical hazards

Hydrotreating of chlorine-containing thermolysis oil using $\text{NiMo}\backslash\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ catalyst

*Tatyana S. Bogomolova¹✉, Valeriya S. Krestyaninova^{1,2}, Pavel P. Dik¹, Kseniya A. Nadeina¹, Polina P. Mukhacheva¹, Anna A. Salomatina¹, Yulia V. Vatutina¹, and
Oleg V. Klimov¹*

¹Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia, e-mail: kvs@catalysis.ru

²N.N. Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

Received: October 20, 2025; Revised: November 20, 2025; Accepted: November 21, 2025

Abstract – The results of a study on the use of a bifunctional NiMo/Al₂O₃-USY catalyst in the hydrotreating of chlorine-containing thermolysis oil are presented. It is shown that when using two different solvents (straight-run vacuum gas oil and straight-run diesel fraction) as feedstock, the catalyst exhibits high activity in hydrogenation reactions and the conversion of heteroatomic compounds. The catalyst enables the removal of chlorine-containing compounds with a high degree of conversion (approximately 95%). Using the NiMo/Al₂O₃-USY catalyst in the hydrotreating of a mixture of thermolysis oil and straight-run diesel fraction reduces the content of *n*-alkanes and lightens the fractional composition of the resulting product.

Keywords: plastic waste recycling, thermolysis oil, hydrotreating, zeolite Y, NiMo sulfides.

ВВЕДЕНИЕ

Последние несколько десятилетий ознаменовались для химической промышленности значительным ростом производства термопластов, таких как: полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат и поливинилхлорид. Стремительное развитие индустрии пластмасс, а также отсутствие организованных методов утилизации и организации пластиковых отходов привело к серьезным экологическим проблемам. Неспособность пластмасс к биодegradации, а также использование не возобновляемых нефтяных ресурсов для их изготовления подтверждают актуальность развития технологий переработки пластиковых отходов, позволяющих получать из них ценные углеводородные продукты [1].

В ближайшие годы основным способом переработки пластиковых отходов станет химическая переработка, в частности, популярность набирает термолиз пластиков с целью получения продуктов, которые в дальнейшем могут быть использованы либо для синтеза олефинов и ароматических соединений в нефтехимической промышленности, либо для использования в качестве сырья в процессах нефтепереработки [2]. Термолиз – это эндотермический процесс термического разложения без контакта с воздухом. Основным продуктом термолиза является термолизное масло (ТМ), характеризующееся широким интервалом температур кипения и содержащее в своём составе соединения галогенов, серы, азота и кислорода. Одной из самых актуальных задач является изучение возможности вовлечения хлорсодержащих ТМ в процессы нефтепереработки. Наличие хлора может приводить к коррозии оборудования, затруднять транспортировку жидких продуктов и приводить к дезактивации катализаторов различных процессов нефтепереработки. Поэтому необходимо разработать способы удаления хлорсодержащих соединений на этапе гидрогенизационной переработки ТМ.

Согласно нашим предыдущим исследованиям ТМ, полученное из смеси пластиков с высоким содержанием поливинилхлорида, характеризуется широким интервалом температуры кипения 50–600°C и, в основном состоит из фракций, выкипающих при температурах выше 180°C. Вовлечение такого ТМ в

гидроочистку совместно с вакуумным газойлем, несмотря на значительные концентрации хлора в исходном сырье приводит к существенному снижению содержания гетероатомных соединений и увеличению доли *n*-алканов. Полученные гидроочищенные продукты могут быть вовлечены в процессы каталитического крекинга и депарафинизации [3–5]. Перспективные результаты ранних работ послужили стимулом к изучению возможности применения цеолитсодержащих катализаторов, способных в процессе гидроочистки к частичному гидрокрекингу образующихся высококипящих *n*-алканов, а также к исследованию влияния природы растворителя на эффективность таких катализаторов в гидроочистке хлорсодержащего термолизного масла.

Целью данной работы было исследование применения катализатора, содержащего цеолит Y в гидроочистке сырья, полученного путем смешения хлорсодержащего термолизного масла с прямогонной дизельной фракцией (ПДФ) и прямогонным вакуумным газойлем (ВГО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Приготовление носителя и катализатора

Для приготовления носителя был выбран ультрастабильный трехмерный цеолит Y (USY) с мольным соотношением Si/Al = 40 (CBV-780, Zeolyst Inc.). В качестве связующего был использован псевдобемит, синтезированный по технологии термической активации гиббсита (ИК СО РАН). Гранулы носителя были получены в форме трилистника путем экструзии формовочной пасты, приготовленной из порошков цеолита и псевдобемита с использованием раствора HNO₃ в качестве пептизирующего агента. Термообработка полученных гранул включала стадии сушки при 120°C и прокаливания при 550°C в токе воздуха. Приготовленный носитель содержал 25% масс. цеолита Y.

Приготовление катализатора NiMo/Al₂O₃-USY осуществляли методом вакуумной пропитки носителя раствором, содержащим соли предшественников активного NiMo компонента, а также лимонную и фосфорную кислоты. Далее осуществляли термообработку при 120°C в течение 12 ч с получением катализатора, содержащего 2,6% масс. Ni, 12,9% масс. Mo и 2,6% масс. P. Расчетные содержания элементов и концентрации Ni, Mo, P, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, показали хорошее согласование между собой. Текстульные характеристики цеолита Y, носителя и катализатора, представленные в таблице 1 определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при -196°C на установке ASAP 2010 (Micromeritics Corp.).

Таблица 1. Текстульные характеристики цеолита Y, носителя и катализатора

Table 1. Textural characteristics of zeolite Y, support and catalyst

Образец	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г
Цеолит Y (USY)	884	0,47	0,230
Носитель Al ₂ O ₃ -USY	293	0,54	0,039
Катализатор NiMo/Al ₂ O ₃ -USY	213	0,29	0,037

2. Приготовление термолизного масла

Термолизное масло было наработано на лабораторной установке периодического действия путем термолиза смеси пластмасс в токе азота в интервале температур от комнатной до 510°C. В качестве исходных пластмасс были использованы:

- 54% масс. – полиэтилен низкого давления высокой плотности 277–73 ООО «Ставролен»;
- 22% масс. – поливинилхлорид суспензионный SG-5;
- 13% масс. – полистирол общего назначения марка 525 ОАО «Нижекамскнефтехим»;
- 11% масс. – полипропилен 01270 ОАО «Уфаоргсинтез».

Доли используемых полимеров обусловлены литературными данными о соотношении этих пластиков, содержащихся в составе российских твёрдых коммунальных отходов [6]. Характеристики синтезированного ТМ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики синтезированного термолизного масла

Table 2. Characteristics of synthesized thermolysis oils

Параметры	ТМ
Содержание хлора, ppm	2350
Содержание серы, ppm	<0,01
Содержание азота, ppm	<0,01
<i>n</i> -алканы, % масс.	46,0
<i>изо</i> -алканы, % масс	17,7
Алкены, % масс	31,6
Алкадиены, % масс	4,2
МАУ ¹ , % масс	14,4
Д ⁺ АУ ² , % масс	2,7

¹ – моноароматические углеводороды;

² – полиароматические углеводороды.

В дальнейших каталитических испытаниях использовали смесь ТМ с прямогонной дизельной фракцией (Сырье ПДФ) и смесь ТМ с прямогонным вакуумным газойлем (Сырье ВГО). Смесевое сырье гидроочистки с прямогонной дизельной фракцией содержало 70% масс. ТМ и 30% масс. ПДФ, сырье гидроочистки с прямогонным вакуумным газойлем содержало 80% масс. ТМ и 20% масс. ВГО. Соотношение компонентов смесевого сырья было выбрано исходя из максимального вовлечения термолизного масла с условием получения сырья, которое можно прокачивать по технологическим линиям установки при их обогреве не выше 80°C.

3. Тестирование катализатора

Тестирование катализатора проводили в проточном трубчатом реакторе при следующих условиях: $P = 5,0$ МПа, $T = 340, 350, 360^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья = $0,6 \text{ ч}^{-1}$, отношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$. Непосредственно перед испытанием катализаторы подвергали двухстадийному жидкофазному сульфидированию, после чего в реактор подавали смесевое сырье и задавали

рабочие параметры процесса. Для достижения стационарного состояния катализатор выдерживали не менее 40 часов после установления параметров процесса.

4. Определение содержания серы и азота

Содержание серы и азота в исходном сырье и продуктах гидроочистки определяли методом окислительного сжигания на элементном анализаторе нефтепродуктов «Trace Elemental Instrument Xplorer NS» по методикам ASTM D4629 и ASTM D5762, соответственно.

5. Определение углеводородного состава

Определение углеводородного состава образцов проводили методом двумерной газовой хроматографии. Эксперименты проводили с использованием газового хроматографа GC 7890B (Agilent Technologies, USA) оборудованного CFT модулятором (Agilent Technologies, USA), автоматическим пробоотборником жидкостей Agilent 7693A (Agilent Technologies, USA) и пламенно-ионизационным детектором (380°C, 50Гц). Условия анализа: неполярная колонка первого измерения – VF-5ht UltiMetal, колонка второго измерения средней полярности – DB-17HT, (50% фенил)-метилсилоксан, Agilent Technologies.

6. Определение фракционного состава

Распределение интервалов кипения образцов определяли по методике ASTM D7213. Исследования проводились на газовом хроматографе Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором методом имитированной дистилляции. Образцы предварительно разбавляли сероуглеродом для снижения вязкости.

7. Определение содержания хлора

Содержание хлора в образцах определяли по ГОСТ 57033-2016 «Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца» на ионном хроматографе Thermo Scientific Dionex Integrion с системой сжигания проб MultiTek.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики исходного сырья и продуктов гидроочистки представлены в таблице 3. Согласно полученным данным смесевое сырье ВГО характеризуется большей концентрацией серы и азота, а также ароматических углеводородов, в сравнении с сырьем ПДФ. Содержание хлора в обоих видах сырья сопоставимо.

Результаты исследования продуктов гидроочистки показали, что NiMo\Al₂O₃-USY катализатор вне зависимости от используемого вида сырья проявляет высокую активность в превращении гетероатомных соединений. Конверсия соединений составила:

- серосодержащих 95–99%,
- азотсодержащих – 87–88%,
- хлорсодержащих – 95–98%.

Таблица 3. Таблица 3. Физико-химические характеристики сырья и продуктов гидроочистки
Table 3. Physicochemical characteristics of feedstock and hydrotreating products

Показатель	Сырье ВГО	NiMo\Al ₂ O ₃ -USY- ВГО		Сырье ПДФ	NiMo\Al ₂ O ₃ - USY-ПДФ	
		350°C	360°C		340°C	350°C
Содержание N, ppm	312	40	40	45	5	5
Содержание S, ppm	4844	145	203	1219	11	11
Содержание Cl, ppm	1800	78	55	1675	30	8
Алкены, % масс.	19,5	4,8	2,8	19,6	<0,01	<0,01
Алкадиены, % масс.	3,9	<0,01	<0,01	2,8	<0,01	<0,01
МАУ, % масс.	15,2	13,8	13,9	11,2	8,4	8,9
Д ⁺ АУ, % масс.	3,4	0,8	1,0	1,5	0,3	1,0

При этом более высокая активность NiMo\Al₂O₃-USY катализатора в целевых реакциях гидроочистки в процессе превращения сырья ПДФ выше при аналогичной или даже меньшей температуре процесса в сравнении с сырьем ВГО. Так как само по себе термолитное масло не содержит соединений серы и азота (табл. 1), их наличие в сырье обусловлено лишь видом используемого нефтепродукта и, соответственно более тяжелый фракционный состав вакуумного газойля предполагает более труднопревращаемые серо- и азотсодержащие соединения в сравнении с дизельной фракцией.

При повышении температуры процесса в случае сырья ПДФ остаточные содержания серы и азота не изменились, но заметно снизилось содержание хлора в полученном продукте. В случае сырья ВГО повышение температуры процесса привело к повышению остаточного содержания серы, концентрация азота при этом не изменилась, но содержание хлора снизилось. Согласно литературным данным [6, 7] протекающие на сульфидных катализаторах реакции гидродехлорирования, гидрообессеривания и гидродеазотирования имеют схожий механизм с участием одних и тех же активных центров сульфидного компонента, с образованием соответствующих углеводородов и летучих соединений (сероводород, хлороводород и аммиак). При этом в ряде работ по исследованию конкурентности протекающих реакций показано, что для сульфидных NiMo катализаторов активность в реакции гидродехлорирования выше в сравнении с гидрообессериванием [8–12].

Синтезированный NiMo\Al₂O₃-USY катализатор также проявил высокую активность в реакциях гидрирования как для сырья ПДФ, так и для сырья ВГО. Согласно исследованию углеводородного состава продуктов гидроочистки сырья ВГО (табл. 3) присутствующие алкадиены подвергаются полному превращению, а доля алкенов снижается более чем в 4 раза. Кроме того, в продуктах гидроочистки наблюдается снижение содержания ароматических углеводородов. Для продуктов гидроочистки сырья ПДФ и вовсе наблюдается полное гидрирование ненасыщенных соединений, а также частичное гидрирование ароматических углеводородов (табл. 3).

Применение цеолитсодержащего $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ катализатора в процессе гидроочистки предполагает помимо протекания целевых реакций гидроочистки протекание реакций изомеризации и крекинга, оказывающих влияние на фракционный состав получаемого продукта. Поскольку отличительной характеристикой термолизного масла является широкий фракционный состав (табл. 1), смесевое сырье гидроочистки также обладает весьма широкими интервалами кипения ($50\text{--}600^\circ\text{C}$) и в основном состоит из дизельной фракции (интервал кипения: $180\text{--}360^\circ\text{C}$) и остатка (интервал кипения: $360^\circ\text{C}\text{-к.к.}$).

Результаты исследования фракционного состава, приведенные на рисунке 1, демонстрируют наибольшие изменения фракционного состава сырья ПДФ в ходе проведения процесса. Полученные продукты характеризуются более высоким содержанием светлых фракций (н.к.- 360°C) и сниженной долей фракции $360^\circ\text{C}\text{-к.к.}$, что свидетельствует об успешном протекании реакций крекинга в ходе гидроочистки. Для продуктов гидроочистки сырья ВГО значительных изменений содержания фракции $360^\circ\text{C}\text{-к.к.}$ не наблюдается, что вероятно связано с осложнением протекания реакций крекинга из-за высокого содержания гетероатомных соединений в составе сырья. Поскольку содержание активного компонента в катализаторе остается неизменным, более высокие концентрации серо- и азотсодержащих соединений в сырье ВГО, в сравнении с сырьем ПДФ, способны ингибировать реакции гидро/дегидрирования необходимые для протекания реакций крекинга.

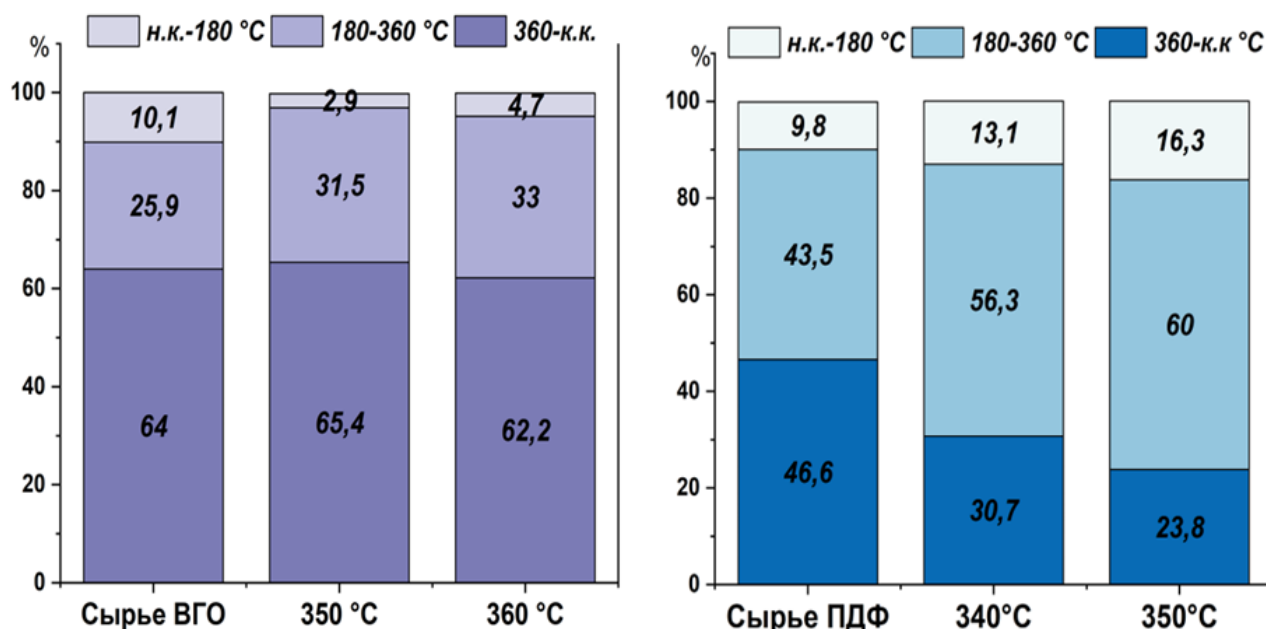


Рис. 1. Фракционный состав сырья и полученных продуктов гидроочистки.

Fig. 1. Fractional composition of feedstock and hydrotreating products.

Протекание реакций крекинга в ходе проведения процесса гидроочистки сырья ПДФ также подтверждается данными углеводородного состава полученных продуктов (табл. 4). Представленные данные демонстрируют снижение общего содержания *n*-алканов, сопровождающиеся повышением

содержания *изо*-алканов в составе продуктов гидроочистки сырья ПДФ. Причем расчет соотношения между *изо*-алканами, содержащимися в дизельной фракции и остатке показали, что получаемые *изо*-алканы преимущественно находятся в дизельной фракции, что хорошо согласуется с данным фракционного состава.

В случае гидроочистки сырья ВГО напротив наблюдается увеличение содержания *н*-алканов в продуктах, с сохранением соотношения *изо*-алканов к нормальным, а соотношение *изо*-алканов в дизельной фракции и остатке близко к исходному сырью. Таким образом, можно предположить, что более сложный и тяжелый состав сырья ВГО препятствует протеканию реакций гидрокрекинга в ходе гидроочистки с применением NiMo\Al₂O₃-USY катализатора.

Таблица 4. Содержание алканов в сырье и продуктах гидроочистки

Table 4. Alkanes content in feedstock and hydrotreating products

Параметр	Сырье ВГО		NiMo/Al ₂ O ₃ -USY-ВГО		NiMo/Al ₂ O ₃ -USY-ВГО	
			350°C		360°C	
	<i>н</i>	<i>изо</i>	<i>н</i>	<i>изо</i>	<i>н</i>	<i>изо</i>
Общее содержание, % масс.	34,1	20,2	45,7	26,8	45,7	25,8
Соотношение <i>изо</i> -алканы/ <i>н</i> -алканы	0,6		0,6		0,6	
Соотношение <i>изо</i> -алканов ДФ/остатка	0,2		0,4		0,4	
Параметр	Сырье ПДФ		NiMo/Al ₂ O ₃ -USY-ПДФ		NiMo/Al ₂ O ₃ -USY-ПДФ	
			340°C		350°C	
	<i>н</i>	<i>изо</i>	<i>н</i>	<i>изо</i>	<i>н</i>	<i>изо</i>
Общее содержание, % масс.	42,9	20,1	34,8	48,6	32,8	51,3
Соотношение <i>изо</i> -алканы/ <i>н</i> -алканы	0,5		1,4		1,6	
Соотношение <i>изо</i> -алканов ДФ/остатка	0,9		1,2		1,6	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование применения бифункционального NiMo\Al₂O₃-USY катализатора в гидроочистке хлорсодержащего термолизного масла показало, что вне зависимости от используемого сырья катализатор характеризуется высокой активностью в реакциях гидрирования и превращении гетероатомных соединений. Конверсия хлорсодержащих соединений превысила 95%. При этом в случае смесового сырья, содержащего ПДФ, применение бифункционального NiMo\Al₂O₃-USY катализатора позволяет в ходе гидроочистки снизить содержание *н*-алканов и облегчить фракционный состав получаемого продукта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental assignment for Boreskov Institute of Catalysis (project FWUR-2024-0037).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Singh R.K., Kumar R., Ruj B. (2015). Plasticwaste management and disposal techniques-Indian scenario. *International Journal of Plastics Technology*, 19(2), 211–226. <https://doi.org/10.1007/s12588-015-9120-5>.
2. Young, I. (2021). *Sabir, Plastic Energy to start building plant in Netherlands for chemical recycling of plastics*.
3. Klimov, O. V., Nadeina, K. A., Potapenko, O. V., Vatutina, Y. V., Saiko, A. V., Koveza, V. A., Noskov, A. S. (2023) Refining of chlorine-containing plastic wastes by traditional hydrotreating and catalytic cracking processes. *Fuel*, 349, 128651:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128651>.
4. Климов О.В., Надеина К.А., Сайко А.В., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В., Богомолова Т.С., Саломатина А.А., Долгушев П.А. (2023). Изучение свойств продуктов гидроконверсии термолитного масла, получаемого из отходов смесевых пластиков. *Экология и промышленность России*, 27(2), 15–21.
5. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Надеина К.А., Саломатина А.А., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В., Мухачева П.П., Климов О.В. (2025). Переработка смесевых отходов пластика с получением низкозастывающего дизельного топлива. *Экология и промышленность России*, 29(2), 30–36. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2025-2-30-36>.
6. Longzhen Ding, Pengpeng Zhang, Hong Luo, Yongfeng Hu, Mohammad Norouzi Banis, Xiaoling Yuan, Na Liu (2018). Nitrogen-doped carbon materials as metal-free catalyst for the dechlorination of trichloroethylene by sulfide. *Environmental Science and Technologies*, 52(24), 14286–14293. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03565>.
7. Yang Y., Wang L., Ding L., Qu D., Zhang Yu., Han Q., Liu N. (2020). Catalytic performance and mechanism of biochars for dechlorination of tetrachloroethylene in sulfide aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119285>.
8. Frimmel J., Zdražil M. (1997). Comparative study of activity and selectivity of transition metal sulfides in parallel hydrodechlorination of dichlorobenzene and hydrodesulfurization of methylthiophene. *Journal of Catalysis*, 167(1), 286–295. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1566>.
9. Frimmel J., Zdražil M. (1995). Hydrogenolysis of organochlorinated pollutants: Parallel hydrodesulfurization of methylthiophene and hydrodechlorination of dichlorobenzene over carbon-supported nickel, molybdenum and nickel-molybdenum sulfide catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 63(1), 17–24. <https://doi.org/10.1002/jctb.280630103>.
10. Weber T., Prins R., van Santen R.A. (1998). Transition metal sulphides: chemistry and catalysis. *Springer Science & Business Media*, 60.
11. Gioia F., Murena F. (1998). Simultaneous catalytic hydroprocessing of chlorine-, nitrogen-, and sulphur-containing aromatic compounds. *Journal Hazardous Materials*, 57(1–3), 177–192. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00082-4).

12. Murena F. (2000). Catalytic hydroprocessing of chlorobenzene: the effect of thiophene. *Journal Hazardous Materials*, 75(1), 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00158-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00158-8).

References:

1. Singh R.K., Kumar R., & Ruj B. (2015). Plasticwaste management and disposal techniques- Indian scenario. *International Journal of Plastics Technology*, 19(2), 211–226. <https://doi.org/10.1007/s12588-015-9120-5>.
2. Young, I. (2021). *Sabir, Plastic Energy to start building plant in Netherlands for chemical recycling of plastics*.
3. Klimov, O.V., Nadeina, K.A., Potapenko, O.V., Vatutina, Y.V., Saiko, A.V., Koveza, V.A., & Noskov, A. S. (2023). Refining of chlorine-containing plastic wastes by traditional hydrotreating and catalytic cracking processes. *Fuel*, 349, 128651:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128651>.
4. Klimov O.V., Nadeina K.A., Saiko A.V., Krestyaninova V.S., Vatutina Yu.V., Bogomolova T.S., Salomatina A.A., & Dolgushev P.A. (2023). Study of the properties of hydroconversion products of thermolysis oil obtained from waste mixed plastics. *Ecology and Industry of Russia*, 27(2), 15–21. (in Russ.).
5. Bogomolova T.S., Smirnova M.Yu., Nadeina K.A., Salomatina A.A., Krestyaninova V.S., Vatutina Yu.V., Mukhacheva P.P., & Klimov O.V. (2025). Processing of mixed plastic waste to produce low-freezing diesel fuel. *Ecology and Industry of Russia*, 29(2), 30–36. (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2025-2-30-36>.
6. Longzhen Ding, Pengpeng Zhang, Hong Luo, Yongfeng Hu, Mohammad Norouzi Banis, Xiaoling Yuan, & Na Liu (2018). Nitrogen-doped carbon materials as metal-free catalyst for the dechlorination of trichloroethylene by sulfide. *Environmental Science and Technologies*, 52(24), 14286–14293. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03565>.
7. Yang Y., Wang L., Ding L., Qu D., Zhang Yu., Han Q., & Liu N. (2020). Catalytic performance and mechanism of biochars for dechlorination of tetrachloroethylene in sulfide aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 278. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119285>.
8. Frimmel J., & Zdražil M. (1997). Comparative study of activity and selectivity of transition metal sulfides in parallel hydrodechlorination of dichlorobenzene and hydrodesulfurization of methylthiophene. *Journal of Catalysis*, 167(1), 286–295. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1566>.
9. Frimmel J., Zdražil M. (1995). Hydrogenolysis of organochlorinated pollutants: Parallel hydrodesulfurization of methylthiophene and hydrodechlorination of dichlorobenzene over carbon-supported nickel, molybdenum and nickel-molybdenum sulfide catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 63(1), 17–24. <https://doi.org/10.1002/jctb.280630103>
10. Weber T., Prins R., van Santen R.A. (1998). Transition metal sulphides: chemistry and catalysis. *Springer Science & Business Media*, 60.
11. Gioia F., Murena F. (1998). Simultaneous catalytic hydroprocessing of chlorine-, nitrogen-, and sulphur-containing aromatic compounds. *Journal Hazardous Materials*, 57(1-3), 177–192. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00082-4).
12. Murena F. (2000). Catalytic hydroprocessing of chlorobenzene: the effect of thiophene. *Journal Hazardous Materials*, 75(1), 49–56. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00158-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00158-8).



Предупреждение аварий

УДК 502.55:66.048.912

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29010

Исследование интенсивности испарения на примере ацетона в целях определения экологического вреда и потенциальной опасности для технологических объектов

А. А. Клокова¹✉, А. М. Габдуллина¹, В. В. Богач¹, В. Ю. Виноградов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: kloкова.arina2017@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», Казань, Россия

Поступила в редакцию: 01.07.2025 г.; после доработки: 18.09.2025 г.; принята в печать: 24.09.2025 г.

Аннотация – В статье представлены результаты экспериментального исследования интенсивности испарения ацетона. Установлено, что экспериментально определенная интенсивность испарения превышает расчетные значения, полученные по существующим методикам. Особое внимание уделено анализу влияния скорости движения воздуха на процесс испарения. При нулевой скорости воздушного потока выявлено максимальное расхождение между экспериментальными и расчетными данными.

Ключевые слова: интенсивность испарения, ацетон.

Chemical accident / incident prevention

UDC 502.55:66.048.912

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29010

Investigation of the evaporation rate of certain substances in order to determine environmental harm and other characteristics of the potential danger of technological facilities

Arina A. Kloкова¹✉, Albina M. Gabdullina¹, Vitaly V. Bogach¹ and Vasily Yu. Vinogradov²

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia, e-mail: kloкова.arina2017@gmail.com

²Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia

Received: July 1, 2025; Revised: September 18, 2025; Accepted: September 24, 2025

Abstract – The article presents the results of an experimental study of the evaporation rate of acetone. It has been established that the experimentally determined evaporation rate exceeds the calculated values obtained using existing methods. Special attention is paid to the analysis of the

effect of air velocity on the evaporation process. Maximum discrepancy between experimental and calculated data is revealed at zero air flow velocity.

Keywords: evaporation rate, acetone.

ВВЕДЕНИЕ

Расчет массы испарившегося вещества с поверхности разлива опасных веществ в случае аварии проводится в целях определения экологического вреда, вертикальных и горизонтальных размеров взрывоопасных зон, зон токсического поражения, воздействия ударной волны, установления категории взрывоопасности технологических блоков, отнесения помещений, зданий и наружных установок к категориям по взрывопожарной и пожарной опасности [1–4]. Таким образом, корректное определение параметров испарения является обязательным условием при проектировании, а также эксплуатации опасных производственных объектов в целях разработки мер для предупреждения и ликвидации аварий и их последствий.

В соответствии с [1–4] для ненагретых выше температуры окружающей среды ЛВЖ при отсутствии экспериментальных данных допускается рассчитывать интенсивность испарения по формуле:

$$W = 10^{-6} n M^{0.5} P_H, \quad (1)$$

где P_H – давление насыщенного пара при расчетной температуре жидкости, определяемое по справочным данным [5], кПа;

M – молярная масса, г/моль;

n – коэффициент принимаемый по ГОСТу [1] в зависимости от скорости и температуры воздушного потока над поверхностью испарения;

Масса испарившегося вещества определяется по формуле:

$$m = W F T, \quad (2)$$

где W – интенсивность испарения (масса вещества, испаряющегося с единицы площади поверхности за единицу времени), кг/(м²с);

F – площадь поверхности испарения, м²;

T – время испарения, с;

При этом методиками [1–4] рекомендуется выполнение расчета массы испарения при значении $n = 1$, т.е. при скорости движения воздуха 0 м/с.

По результатам ряда исследований [5, 6] отмечено, что экспериментальные данные не всегда совпадают с результатами расчета по формуле (1).

В данной статье проведено сравнение теоретической массы и интенсивности испарения, определенной по формулам (1) и (2) с данными, вычисленными по результатам экспериментов, проведенными в различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования было выбрано вещество – ацетон, для которого известно значение P_H в интервале температур проведения экспериментов [5].

Исследования проводили в вытяжном шкафу в диапазоне температур от 21 до 26°C при скорости движения воздуха над поверхностью пролива: 0 м/с, 0,5 м/с и 1 м/с. Скорость движения воздуха и температура измерялась анемометром testo 410-2 погрешность при измерении скорости воздуха $\pm (0,2 \text{ м/с} + 2\% \text{ от измеряемых значений})$, погрешность измерения температуры равна $\pm 0,5^\circ\text{C}$. В связи с тем, что методиками [1–4] особое внимание отводится определению массы испарения при скорости движения воздуха над поверхностью испарения 0 м/с, в ходе проведения эксперимента все возможные точки подачи и выхода воздуха из объема вытяжного шкафа были физически перекрыты.

Процесс испарения проходил в чашках Петри, измерение массы испарившегося вещества фиксировали на электронных весах CAS MWP-300, погрешность при измерении 0,01 г. При различных скоростях было проведено не менее 6 независимых повторных опытов.

Для корректного сравнения результатов эксперимента, экспериментальные данные массы испарения были приведены к единой температуре. Изменение температуры окружающей среды приводит к изменению давления насыщенных паров и, следовательно, массы вещества, перешедшего в газообразное состояние, что следует из уравнений (1) и (2). Для приведения массы к единой температуре использовалось уравнение (3), полученное путем преобразования уравнений (1) и (2):

$$m_{20} = m_X n_{20} P_{H20} / (n_X P_{HX}), \quad (3)$$

где m_{20} и m_X – масса испарившегося вещества при температуре 20°C и X°C, соответственно;

n_{20} и n_X – значения коэффициента n при температуре 20°C и X°C, соответственно;

P_{H20} и P_{HX} – давление насыщенных паров при температуре 20°C и X°C, соответственно.

На графиках приведены экспериментальные и расчетные (эмпирические) результаты определения массы испарения для ацетона (рис. 1) при скорости движения воздуха 0 м/с, приведенные к температуре 20°C и к единице поверхности м^2 , а также аппроксимирующая кривая для экспериментальных и расчетных значений.

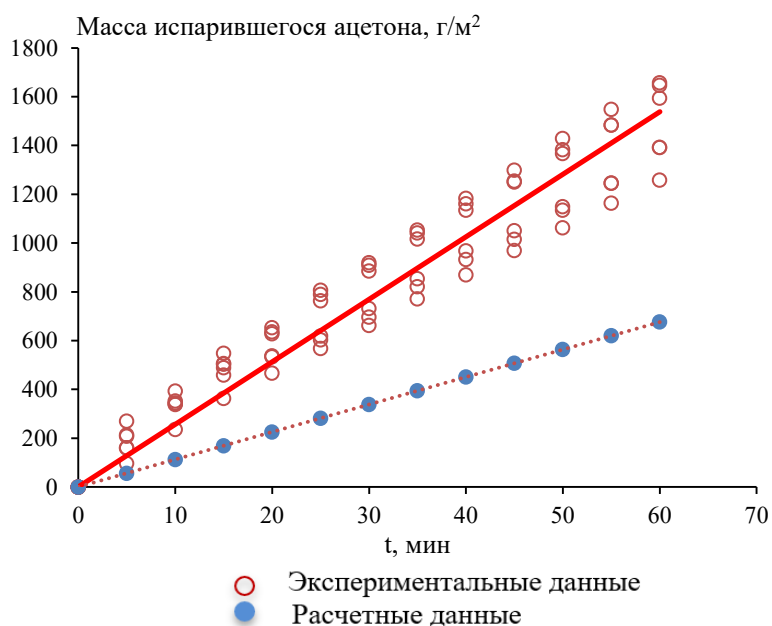


Рис. 1. Изменение массы испарившегося ацетона (г/м^2) во времени при скорости движения воздуха 0 м/с и 20°C .

Fig. 1. Change in the mass of evaporated acetone over time (g/m^2) at an air speed of 0 m/s and 20°C .

По результатам обработки экспериментальных данных и вычислений по формуле (1) были получены значения интенсивности испарения веществ в зависимости от скорости движения воздуха при температуре 20°C , которые приведены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные и эмпирические значения интенсивности испарения для ацетона при 20°C в зависимости от скорости движения воздуха

Table 1. Experimental and empirical values of evaporation intensity for acetone at 20°C depending on air velocity

Скорость движения воздуха м/с	W экспериментальное, $\text{г/м}^2 \text{ с}$	W расчетное, $\text{г/м}^2 \text{ с}$	Отклонение, %
0	0,43	0,19	127%
0,5	1,02	0,88	16%
1	1,74	1,45	20%

Из приведенных данных следует, что при скорости воздуха 0 м/с наблюдается наибольшее расхождение эмпирических и экспериментальных значений. По результатам обработки экспериментальных данных, определено, что для корректной оценки расчета массы испарения исследованного вещества в данных условиях по формулам (1) и (2) рекомендуется использовать следующие значения коэффициента n :

Таблица 2. Сравнение эмпирического и экспериментального значения n для ацетона**Table 2.** Comparison of empirical and experimental values of n for acetone

Скорость движения воздуха, м/с	Экспериментальное n	Эмпирическое n
0	2,3	1
0,5	6	5,4
1	8,5	7,7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что экспериментально полученная величина интенсивности испарения ацетона выше, определяемой расчетным путем по методикам [1–4], причем наибольшее отклонение наблюдается при скорости движения воздуха 0 м/с. Таким образом, для:

- оценки вертикальных и горизонтальных размеров взрывоопасных зон и зон воздействия ударной волны,
- установления категории взрывоопасности технологических блоков,
- отнесения помещений, зданий и наружных установок к категориям по взрывопожарной и пожарной опасности,
- определения экологического вреда в результате аварий с разгерметизацией оборудования, содержащего ацетон

при оценке массы испарения ацетона рекомендуется принимать значение коэффициента $n=2,3$ в формуле (1), для скорости движения воздуха 0 м/с.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. ГОСТ Р 12.3.047-2012 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля» <https://docs.cntd.ru/document/1200103505> (дата обращения 20.06.2025).
2. СП 12.13130-2009 «Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности» <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=9&documentId=188234> (дата обращения 21.06.2025).
3. Приказ МЧС РФ от 26 июня 2024 г. N 533 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах». <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/409515151/> (дата обращения 20.06.2025).
4. Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2020 № 533 об утверждении федеральных норм и правил в области промышленной безопасности «Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих

производств». <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012250048> (дата обращения 25.06.2025).

5. Бобылев В. Н. (2003). Физические свойства наиболее известных химических веществ. Справочное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева.
6. Галеев А. Д., Поникаров С. И., Долгова М. А. (2012). Численный анализ процесса испарения однокомпонентной жидкости с поверхности аварийного пролива в условиях неизотермичности. *Химическая промышленность сегодня*, (2), 43–48. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17434084>
7. Богач В. В., Виноградов В. Ю., Хайруллина Л. И., Пучкова О. А. (2024). Особенности определения массы испарения веществ из растворов при расчете экологического вреда окружающей среде. *Химическая безопасность*, 8(1), 8–16. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26001>.

References:

1. GOST R 12.3.047-2012 “Occupational safety standards system. Fire safety of technological processes. General requirements. Methods of control” <https://docs.cntd.ru/document/1200103505> (accessed 20.06.2025). (in Russ).
2. SP 12.13130-2009 “Definition of categories of premises, buildings and outdoor installations for explosion and fire hazards”. <https://normativ.kontur.ru/document?moduleId=9&documentId=188234> (accessed 21.06.2025). (in Russ).
3. Order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation No. 533 dated June 26, 2024 “On Approval of the Methodology for determining calculated Fire Risk values at production facilities” <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/409515151/> (accessed 20.06.2025). (in Russ).
4. Order No. 533 of the Federal Environmental, Technological and Nuclear Supervision Service dated 12.15.2020 On Approval of Federal Standards and Regulations in the Field of Industrial Safety “General Rules of Explosion Safety for Explosive Chemical, Petrochemical and Oil Refining industries”. <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012250048> (accessed 25.06.2025). (in Russ).
5. Bobylev V. N. (2003) Physical properties of the most famous chemicals: A reference manual. М.: МУКТР. (in Russ).
6. Galeev A. D., Ponikarov S. I., & Dolgova M. A. (2012). Numerical analysis of the evaporation process of a single-component liquid from the surface of an emergency strait under non-isothermal conditions *Khimicheskaya Promyshlennost Segodnya* = *Chemical industry today*. (2), pp.43–48. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17434084>. (in Russ).
7. Bogach V. V., Vinogradov V. Yu., Khairullina L. I., & Tuckova O. A. (2024). Features of determining the mass of evaporation of substances from solutions when calculating environmental damage to the environment. *Khimicheskaya Bezopasnost* = *Chemical Safety Science*, 8(1), pp.8–16. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26001>. (in Russ).



Предупреждение аварий

УДК 662.767.7

DOI:10.25514/CHS.2025.2.29011

Требования к метану как к топливу для жидкостных ракетных двигателей

***О. В. Шановалова^{1,2}, А. А. Петрова^{1,3}✉, А. В. Степанов^{1,4}, Б. В. Ахременков¹,
С. Е. Головань^{1,4}***

¹Акционерное общество «Новый Старт», Москва, Россия, Petrova.AA@nstart.space

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

³Федеральное государственное образовательное бюджетное учреждение высшего образования «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации», Москва, Россия

⁴Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

Поступила в редакцию 22.10.2025 г.; после доработки 25.11.2025 г., принята в печать 08.12.2025 г.

Аннотация – В статье рассмотрены требования к метану как топливу для жидкостных ракетных двигателей, сформированные по результатам анализа нормативной базы, оценки влияния примесей на криогенные и теплофизические характеристики топлива, а также исследования свойств топливной смеси при сгорании. Показано, что обеспечение высокой чистоты сжиженного природного газа является ключевым условием надежной работы систем подачи и регенеративного охлаждения, а также устойчивости процессов горения. На основе проведенного анализа предложены рекомендуемый состав ракетного топлива и допустимые диапазоны концентраций примесей.

Ключевые слова: метан; СПГ; ракетные двигатели; примеси; криогенные смеси; фазовое равновесие; критические параметры; регенеративное охлаждение.

Chemical accident/incident prevention

UDC 662.767.7

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29011

Requirements for methane as a fuel for liquid-propellant rocket engines

***Oksana V. Shapovalova^{1,2}, Anna A. Petrova^{1,3}✉, Andrey V. Stepanov^{1,4},
Boris V. Akhremenkov¹, and Svyatoslav E. Golovan^{1,4}***

¹Joint-stock company “New Start”, Moscow, Russia, Petrova.AA@nstart.space

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Financial University under the Government of the Russian Federation”, Moscow, Russia

⁴Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education “N.E. Bauman Moscow State Technical University (National Research University)”, Moscow, Russia

Received: October 20, 2025; Revised: November 25, 2025; Accepted: December 8, 2025

Abstract – The paper examines requirements for methane as a propellant for liquid rocket engines, including an analysis of the regulatory framework, an assessment of the impact of impurities on the cryogenic and thermophysical properties of the fuel, and a study of the combustion behavior of the fuel mixture. The study demonstrates that ensuring high purity of liquefied natural gas is a key requirement for the reliable operation of propellant feed systems and regenerative cooling, as well as for combustion stability. Based on the conducted analysis, a recommended rocket-fuel composition and permissible ranges of impurity concentrations are proposed.

Keywords: methane; LNG; rocket engines; impurities; cryogenic mixtures; phase equilibrium; critical parameters; regenerative cooling.

ВВЕДЕНИЕ

Переход современной ракетной техники на топливную пару метан–кислород объясняется комбинацией инженерных преимуществ: сравнительно высокой плотностью по сравнению с жидким водородом, благоприятными характеристиками в качестве регенеративного охлаждения и перспективами многократного использования двигательной установки. Ведущие проекты последних лет подтвердили устойчивый интерес к метану как перспективному ракетному топливу. Однако эксплуатация сжиженного природного газа (СПГ) в ракетной технике предъявляет особые требования к чистоте и стабильности состава топлива, поскольку даже минимальные концентрации примесей могут привести к нарушению проходимости компонента, смещению фазового состояния и ухудшению энергетических характеристик.

В настоящий момент существует ряд зарубежных спецификаций с требованиями к чистоте и методам контроля СПГ для космической техники, тогда как в отечественных документах отсутствует единый государственный стандарт, который устанавливает требования к СПГ в качестве компонента топлива для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД). В связи с этим предлагается разработать специальный стандарт с рекомендациями требований к качеству СПГ и регламенту его анализа с учетом специфики ракетной техники, режимам хранения и эксплуатации компонента.

Цель работы:

- систематизировать действующие международные и отечественные требования к составу и чистоте метана (СПГ);
- проанализировать влияние ключевых примесей на поведение СПГ в баках, на эффективность регенеративного охлаждения и на кинетику горения в условиях, моделирующих эксплуатационные параметры ракетных систем;
- предложить инженерно обоснованные пределы допустимых концентраций примесей и процедуру приемки партий СПГ.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Текущие мировые требования к метану как к топливу

В условиях активного развития альтернативных видов топлива особое внимание уделяется качеству и стандартам, которым должен соответствовать метан, применяемый в качестве компонента ракетного топлива.

Согласно действующим нормативно-техническим документам, состав и чистота метана регламентируются комплексом стандартов и технических условий, которые обеспечивают безопасность, эффективность и экологическую приемлемость его применения.

В Российской Федерации не существует единого государственного стандарта, специально регламентирующего применение СПГ в качестве топлива для ЖРД. Вместо этого отраслевые разработчики и поставщики ориентируются на действующие стандарты и отдельные технические условия (ТУ) общего и смежного назначения.

В международной практике существует ряд нормативных документов, например MIL-PRF-32207 [8], в которых предъявляемые требования к материалам, испытаниям и технической документации значительно строже по сравнению с действующими в Российской Федерации стандартами и техническими условиями.

Основными документами, регламентирующими свойства, порядок проведения анализа, допустимое качество и применение природного газа и СПГ, являются: (Таблица 1):

- ГОСТ 31371.7–2008 – устанавливает методику выполнения измерений молярной доли компонентов осушенного природного газа газохроматографическим методом [1];
- ГОСТ Р 53763–2009 – регламентирует метод определения температуры точки росы по воде для горючих природных газов [2];
- ГОСТ 34894–2022 – определяет технические условия и требования к СПГ, в том числе для использования в качестве моторного топлива (разработан ООО «Газпром ВНИИГАЗ») [3];
- ТУ 0271-076-00480689–99 – технические условия на сжиженный природный газ как топливо для ракетной техники [4];
- ТУ 51-03-03–85 – технические условия на сжиженный природный газ как топливо для двигателей внутреннего сгорания [5];
- ТУ ВНИИГАЗ – общее наименование технических условий, разрабатываемых ООО «Газпром ВНИИГАЗ», регламентирующих требования, испытания и качество продукции и оборудования для газовой отрасли [6];
- ГОСТ 5542-87 – стандарт, задающий технические требования и условия для природных горючих газов, используемых в промышленности и коммунально-бытовой сфере [7];
- MIL-PRF-32207 – американская спецификация, задающая требования к метану как ракетному топливу: типы и марки, нормы чистоты и допустимых

примесей, методы контроля, упаковку и приемо-сдаточные испытания для ракетно-космического/военного применения [8];

- ISO 6974-5:2014 – международный стандарт, описывающий изотермический метод газовой хроматографии для количественного определения примесей в природном газе [9].

Особое внимание уделяется установлению предельных значений содержания примесей в СПГ: этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), кислород (O_2), азот (N_2) и углекислый газ (CO_2) должны строго нормироваться. Сероводород и другие серосодержащие соединения должны быть практически полностью исключены из топлива ввиду их высокой коррозионной активности и негативного воздействия на детали газораспределительной системы и элементы катализаторов. Нормативы также ограничивают содержание тяжелых углеводородов – гептанов, октанов, ароматических, непредельных и циклических соединений, поскольку их присутствие может вызывать неполное окисление топлива, неравномерность температурного поля и повышенное нагарообразование, а также увеличивать нагрузку на системы очистки и контроля.

Несмотря на технологические особенности и строгие требования к использованию метана в качестве топлива для ЖРД, в мире с каждым годом увеличивается количество ракет-носителей (РН) на топливной паре: метан-кислород.

Таблица 1. Сводная таблица нормативных документов, действующих в мире
Table 1. Summary table of regulatory documents currently in force worldwide

Наименование компонента	Устанавливающий документ											
	ГОСТ 31371.7-2008	ГОСТ Р 53763-2009	ГОСТ 34894-2022		ТУ 0271-076-0048068 9-99	ТУ 51-03-03-85	ТУ ВНИИГАЗ		ГОСТ 5542-87	MIL-PRF-32207		ISO 6974-5:2014
	Диапазон молярной доли, %											
			А	Б			Б	А	–	С	В	–
Метан	40–99,97	≥ 40,0	≥ 99,0	≥ 80,0	96±2	92±6	96	90	–	≥ 99,97	≥ 99	34–100
Вода	–	–	–	–	–	–	–	–	–	≤ 0,05*10 ⁻⁵	≤ 0,05*10 ⁻⁵	–
Этан	0,001–15	≤ 20,0	–	–	–	4±3	3	7	–	≤ 10*10 ⁻⁵	≤ 10*10 ⁻⁵	0,1–23
Пропан	0,001–6,0	≤ 4,5	–	–	∑C ₂ –C ₃ : 2,82±2	C ₃ +;2,5± 2,5	0,5	4,5	–	–	–	0,05–10
Изобутан	0,001–4,0	≤ 1,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,01–2
Бутан	0,001–4,0	≤ 1,5	–	–	–	–	0,01	0,5	–	–	–	0,012
Изо-пентан	0,001–2,0	≤ 1,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05–0,35
н-Пентан	0,001–2,0	≤ 1,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05–0,35
Нео-пентан	0,0005–0,05	≤ 1,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,05–0,35
Гексан	0,001–1,0	∑C ₆ +: ≤ 1,5	–	–	∑C ₄ –C ₆ : ≤ 0,036	–	–	–	–	–	–	C ₆ +;0,05– 0,35
Гептан	0,001–0,25	–	–	–	∑C ₇ –C ₁₀ : ≤ 0,001	–	–	–	–	–	–	–
Октаны	0,001–0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Бензол	0,001–0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Толуол	0,001–0,05	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Монооксид углерода	0,001–1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Диоксид углерода	0,005–10,0	≤ 30,0	≤ 0,005	≤ 0,015	≤ 0,011	–	–	–	–	≤ 5*10 ⁻⁵	≤ 5*10 ⁻⁵	0,05–15
Кислород	0,005–2,0	–	≤ 0,020	≤ 0,020	–	–	–	–	–	≤ 0,1*10 ⁻⁵	≤ 0,1*10 ⁻⁵	–
Гелий	0,001–0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Водород	0,001–0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Азот	0,005–15,0	≤ 55,0	Не нормируют (определение обязательно)	≤ 5,0	≤ 1,130	1,5±1,5	0,010	0,029	–	≤ 10*10 ⁻⁵	≤ 10*10 ⁻⁵	0,1–22

ТРЕБОВАНИЯ К МЕТАНУ КАК К ТОПЛИВУ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Продолжение таблицы 1.

Другие газообразные примеси	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	$\leq 12,5 \cdot 10^{-5}$	$\leq 12,5 \cdot 10^{-5}$	–
Непредельные и циклические соединения	–	–	–	–	$\leq 0,001$	–	–	–	–	–	–	–	–
Другие летучие углеводороды	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	$\leq 0,1 \cdot 10^{-5}$	$\leq 0,1 \cdot 10^{-5}$	–
Негорючие компоненты	–	–	Не нормируют, определение не приводят	$\leq 7,0$	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Общая летучая сера	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	$\leq 0,01 \cdot 10^{-5}$	$\leq 0,01 \cdot 10^{-5}$	–
Сероводород	–	–	–	–	–	$\leq 0,005$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	–	–	–	–	–
Меркаптановая сера	–	–	–	–	–		$\leq 0,002$	$\leq 0,002$	–	–	–	–	–
г/м ³													
Сероводород	–	–	$\leq 0,007$	$\leq 0,020$	0,00152	–	–	–	$\leq 0,02$	–	–	–	–
Меркаптановая сера	–	–	$\leq 0,016$	$\leq 0,036$		–	–	–	$\leq 0,036$	–	–	–	–
Общая сера	–	–	$\leq 0,030$	Не нормируют, определение не приводят	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Объемная доля кислорода примесей	–	–	–	–	–	–	–	–	$\leq 0,001$	–	–	–	–
Нелетучие остатки и твердые частицы	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1	1	–

Примечание: знак «–» означает, что данная примесь в рассматриваемом нормативном документе не определяется.

Рассмотрим несколько наиболее известных примеров использования метана в качестве компонента топлива для ЖРД:

- Компания SpaceX с 2009 года разрабатывает метановый двигатель Raptor, работающий на смеси жидкого метана и жидкого кислорода, для сверхтяжелой РН Starship. В 2024 году после успешных огневых испытаний двигателя третьего поколения Raptor 3 на испытательном стенде SpaceX в Техасе было начато его серийное производство. Новый двигатель развивает тягу около 280 тс и обеспечивает удельный импульс порядка 350 с [10].
- Американская компания Blue Origin, основанная Джеффом Безосом, ведет разработку двигателя BE-4 с 2011 года для РН тяжелого класса New Glenn и многоразовой РН Vulcan от United Launch Alliance. Двигатель обладает тягой более 240 тс и использует метан и жидкий кислород в качестве компонентов топлива [11].
- Европейский двигатель Prometheus (Precursor Reusable Oxygen METHane cost Effective propUlsion System), разрабатывается с 2015 года для перспективных ракет Themis, Maia и Ariane Next. Тяга Prometheus составляет 100 тс и использует метан и жидкий кислород в качестве компонентов топлива. Первый полет на демонстраторе Themis запланирован на 2026 год [12].
- Китайская частная компания LandSpace разработала двигатель TQ-12A на метан-кислородном топливе с тягой более 70 тс для многоразовой РН Zhuque-3 [13].
- Частная китайская компания Space Epoch успешно испытала многоразовую РН «Yuán Xìng Zhě-1» с двигателем «Longyun-70» на жидком кислороде и метане. Это первая в Китае РН с системой мягкой морской посадки [14].
- Активные работы по внедрению метановых ЖРД ведутся и в России. АО ГНЦ «Центр Келдыша», АО «НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко», АО «КБхиммаш им. А.М. Исаева», АО «НИИМаш», АО «Конструкторское Бюро Химавтоматики» и другие организации занимаются разработкой двигателей на паре метан-кислород [15]. В настоящее время разрабатываются и испытываются двигатели различных тяг: РД-0162, РД-0162Д2А, РД-0177, РД-0169.

Стоит отметить, что в настоящий момент нормативно-техническая база Российской Федерации (ГОСТ 34894–2022 [3] и ТУ разработки ООО «Газпром ВНИИГАЗ» [3]) не устанавливает требования для ЖРД и при этом существенно отличается от иностранных нормативных документов, которые регламентируют допустимые концентрации примесей в метане в качестве компонента ракетного топлива. Так, например, в проектной документации на космический ракетный комплекс (КРК) «Амур-СПГ» ориентируются на самые высокие требования к чистоте СПГ (марка А по ГОСТ 34894–2022) из имеющихся нормативных документов [16].

Согласно ГОСТ 34894–2022 [3], газомоторное топливо на основе метана высокой чистоты подразделяется на две марки – марка А и марка Б, которые отличаются по уровню содержания метана и допустимым пределам примесей:

- Для марки А массовая доля метана должна составлять не менее 99,0%. Такой газ характеризуется высокой чистотой, стабильной теплотой сгорания, минимальным содержанием побочных компонентов и обеспечивает устойчивую работу двигателя.
- Для марки Б допускается более низкое содержание метана в газовой смеси диапазон содержания метана – от 80,0%, при этом допускается присутствие других углеводородов и инертных газов в более высоких концентрациях.

В связи с этим требования к метану в качестве ракетного топлива нуждаются в дополнительной классификации и стандартизации.

2. Исследование поведения метана в качестве компонента ракетного топлива на различных стадиях жизненного цикла КРК

2.1. В баках

Метан – криогенное топливо (температура кипения ≈ 111 К), поэтому его хранение в баках требует специальных условий: высококачественной теплоизоляции и поддержания давления. При этом метан подвергается существенным тепловым воздействиям, в результате которых наблюдается частичное испарение жидкости. Потери, обусловленные испарением, ограничивают время пребывания РН с криогенными компонентами топлива в заправленном состоянии. При задержках запуска требуется активное охлаждение бака или сброс паровой фазы (дренаж), поскольку ее накопление в газовом объеме приводит к росту давления.

Также при расчете поведения топлива при изменении давления и температуры необходимо учитывать наличие примесей, поскольку они имеют собственные точки кипения и кристаллизации. Так, например, наличие CO_2 в высоких концентрациях в СПГ приводит к образованию «сухого льда» на поверхностях агрегатов [17].

При нормальной гравитации жидкий метан оседает на дно бака под действием силы тяжести, формируя четкое газо-жидкостное разделение (жидкость внизу, газ – сверху). Для обеспечения стабильной подачи топлива к двигателю в бак подается избыточное давление (наддув), создаваемое, как правило, с использованием гелия либо парами топлива. Давление наддува, составляющее несколько атмосфер, обеспечивает вытеснение жидкой фазы топлива к двигательной установке при запуске [18].

Однако в невесомости (низкое число Бонда) границу раздела фаз определяют силы поверхностного натяжения, а не гравитация [19]. Для гарантированной подачи метана к двигателю в фазе невесомости применяют специальные устройства удержания (propellant management device – PMD). Их задача – обеспечить однородный (без пузырей) поток топлива к выпускному отверстию.

Существует два класса таких систем:

1) Положительные вытесняющие устройства (поршни, баллоны/мембраны) (рис. 1). Это подвижные перегородки, отделяющие жидкий метан от газа-наддува. Поршневые насосы и эластичные баллонные диафрагмы

заполняют свободный объем отсека с топливом и проталкивают топливо вниз к выпускному отверстию. Они надежно разграничивают газ и жидкость (исключая попадание пузырей) и эффективно подают топливо. Однако такие системы утяжеляют конструкцию и сложно реализуются для больших баков, особенно при криогенных температурах [20].

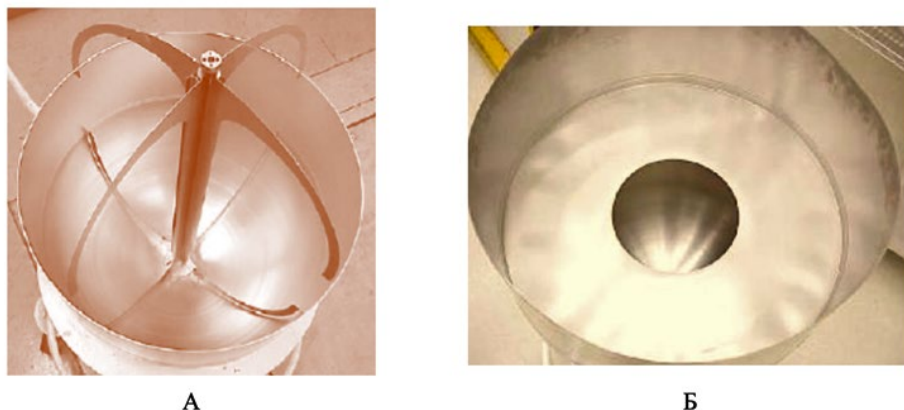


Рис. 1. Положительные вытесняющие устройства. А – соединительная лопасть с центральной стойкой, Б – Перегородка, приваренная к внутренней части топливного бака [20].

Fig.1. Positive displacement devices. А – Connecting vane with central strut, В – Partition welded to the inner part of the fuel tank [20].

2) Капиллярные сепараторы (сетки, воронки, пластины, губки). Эти устройства используют силу поверхностного натяжения: тонкая металлическая сетка или пористый канал впитывает (задерживает) жидкость, образуя капиллярную преграду для газа (рис. 2) [20]. Принцип их работы в том, что поверхностное натяжение удерживает жидкость внутри структуры, позволяя вытеснять ее только при достижении определенного перепада давления. Благодаря этому пары топлива не проникают в топливозаборник, а жидкость самотеком или под малым давлением поступает к выпускному отверстию [19]. Капиллярные PMD (например, «Screen Channel LAD») широко применяются в ракетных баках, так как они компактны и не требуют движущихся частей, а в качестве материалов используются металлические сетки или комбинированные пористо-сетчатые конструкции с ячейками до десятков микрометров.



Рис. 2. Капиллярные сепараторы. А – Губка, Б – Сетка [20].

Fig. 2. Capillary separators. А – Sponge, В – Screen [20].

В работе [21] рассмотрено взаимодействие различных криогенных жидкостей с сеткой 325×2300 Dutch Twill, что имитирует взаимодействие капиллярного сепаратора с компонентом топлива в баке (рис. 3).

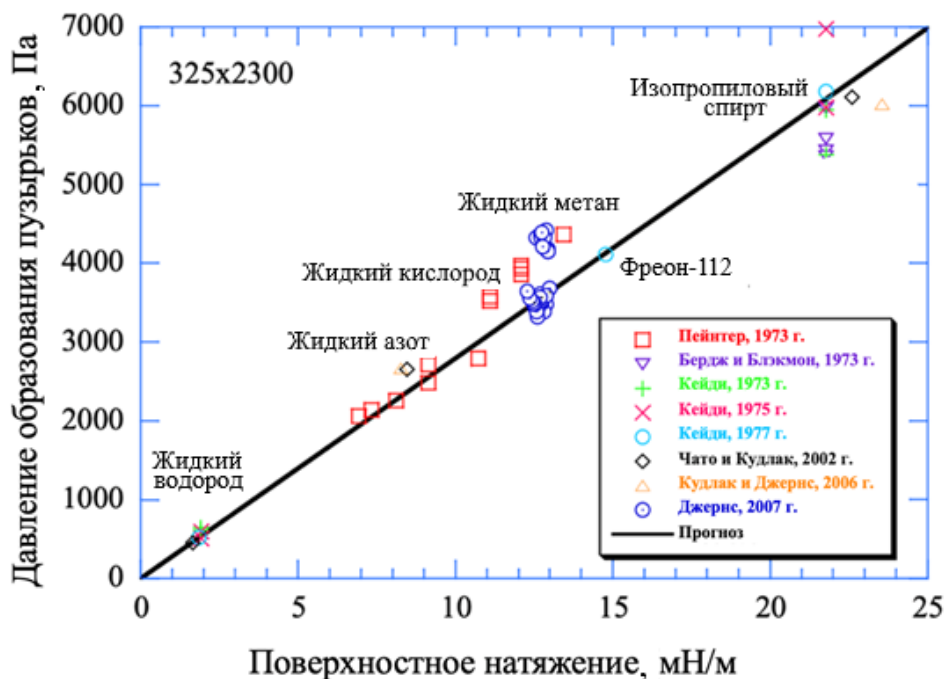


Рис. 3. Давление преодоления поверхностного натяжения для сетки 325×2300 Dutch Twill в различных криогенных жидкостях: жидкие водород, азот, кислород, метан, изопропиловый спирт и фреон-112 [21].

Fig. 3. Bubble point pressure for the 325×2300 Dutch Twill screen with various cryogenic liquids: liquid hydrogen, nitrogen, oxygen, methane, isopropyl alcohol and freon-112 [21].

На графике представлены экспериментальные данные из разных источников (разные символы и цвета в легенде), а также теоретическая расчетная кривая для прогнозирования значения давления точки кипения (черная линия).

Для жидкого метана давление преодоления поверхностного натяжения составляет 4200 Па, что позволяет использовать крупную сетку, но повышает возможность проникновения паровой фазы в рабочую линию при нагреве жидкости в баке.

Таким образом, выбор конструкции удержания зависит от вида топлива, его состава и циклограммы изменения температуры и давления. При проектировании баков под метан необходимо учесть все перечисленные факторы: механические нагрузки, тепловые потери, состав примесей и обеспечить правильный выбор РМД для надежной работы двигателя на любой фазе полета РН.

2.2. Как теплоноситель

Дополнительным преимуществом метана как ракетного топлива является его пригодность для применения в системах регенеративного охлаждения. Благодаря своим криогенным свойствам метан обладает высокой эффективностью отвода тепла от стенок камеры сгорания. Однако для

стабильной и надежной работы двигателя крайне важно, чтобы метан был максимально очищен от примесей, так как некоторые из них могут представлять серьезную угрозу процессу охлаждения:

- Этан, пропан и бутан при высоких температурах могут разлагаться с образованием твердых отложений в охлаждающих каналах, а также повышать давление и температуру критической точки смеси.
- Углекислый газ при криогенных температурах может кристаллизоваться и закупорить каналы подачи топлива. Чтобы избежать таких нештатных ситуаций, метан, предназначенный для ракетных систем, проходит многоступенчатую очистку.
- Азот имеет более низкую температуру кипения и может влиять на фазовый состав теплоносителя, провоцируя локальные области образования пузырей. Также азот обладает в двое меньшей теплоемкостью чем метан, что негативно влияет на охлаждающие свойства теплоносителя.
- Гелий практически не растворяется в метане и не сжижается при температурах и давлении в баках и каналах охлаждения, что делает его практически безвредным в данном случае.

Рассмотрим дополнительно влияние каждой группы примесей на характеристики метановой смеси как теплоносителя.

Примеси, такие как этан, пропан и бутан, могут существенно изменить фазовые характеристики смеси. На рисунке 4 представлены кривые равновесия пар–жидкость для чистого метана и его смесей с 5% этана и пропана [22]. Видно, что даже незначительные концентрации примесей существенно смещают критическую точку в сторону повышения давления и температуры, что может привести к авариям (рис. 4).

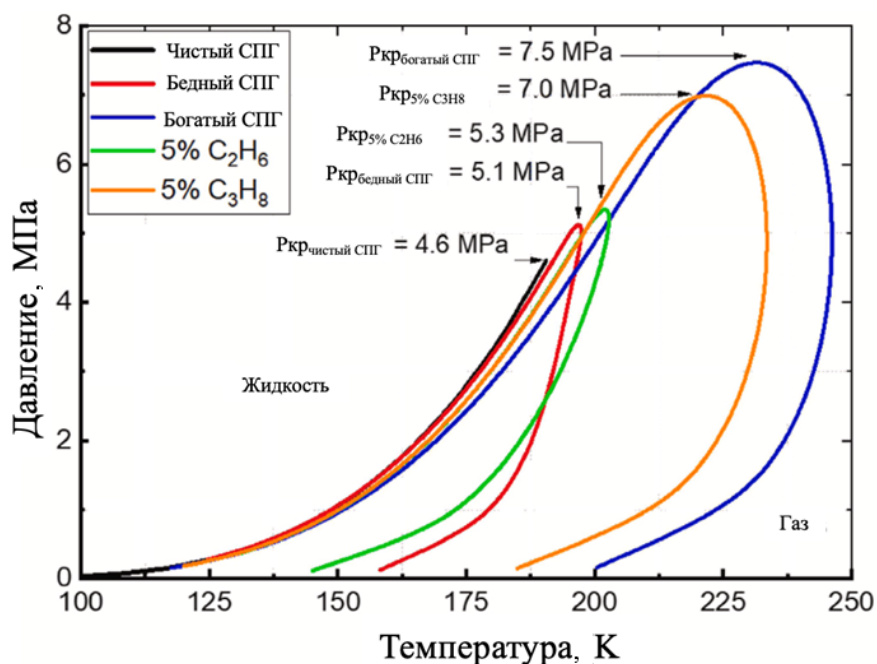


Рис. 4. Влияния примесей на фазовое равновесие СПГ [22].

Fig. 4. Influence of impurities on the phase equilibrium of LNG [22].

В данном исследовании рассматриваются пять различных составов СПГ с целью оценки влияния углеводородных примесей на охлаждающие характеристики и падение давления в канале охлаждения жидкостного ракетного двигателя. В качестве эталонного состава используется чистый метан. Второй и третий варианты СПГ – это «бедный» и «богатый» СПГ, содержащие 97,5% и 88,7% мольной доли метана. Остальная часть представлена этаном, пропаном, бутаном и азотом, а их мольные доли приведены в таблице 2 [22]. Два последних состава содержат по 95% метана, а оставшиеся 5% приходятся на этан и пропан.

Таблица 2. Товарные марки сжиженного углеводородного газа

Table 2. Commercial grades of liquefied petroleum gas

Разновидность	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂
100% CH ₄	100	–	–	–	–
Бедный СПГ	97,5	1,5	0,5	–	0,5
Богатый СПГ	88,7	8	2	1	0,3
5% C ₂ H ₆	95	5	0	0	0
5% C ₃ H ₈	95	0	5	0	0

Углеводородные примеси существенно влияют на критическое давление и диапазон существования двухфазной среды. Как показано на Рисунке 4, оно составляет 5,1 МПа для «бедного» СПГ и 7,5 МПа для «богатого». При добавлении 5% этана к СПГ критическое давление увеличивается до 5,3 МПа, а при содержании 5% пропана – до 7,0 МПа. Рабочее давление должно превышать критическое, чтобы избежать образования двухфазной среды в канале охлаждения.

Дополнительное подтверждение влияния состава на фазовое поведение метановых смесей приводится на рисунке 5, где представлены фазовые диаграммы для смесей CH₄/N₂ и CH₄/C₂H₆ при разных соотношениях компонентов [23].

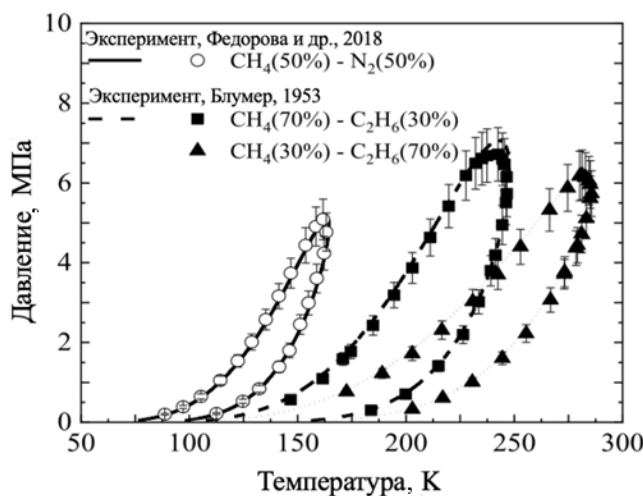


Рис. 5. Расчетные фазовые диаграммы (линии) и экспериментальные данные (точки) для смеси CH₄-C₂H₆, CH₄-N₂ [23].

Fig. 5. Calculated phase diagrams (lines) and experimental data (points) for the CH₄-C₂H₆, CH₄-N₂ mixtures [23].

В работе De Guido и соавт. показывают зависимость равновесного давления от температуры для смеси $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ при нескольких молярных долях CO_2 ($\approx 0,12\%$, $0,97\%$, $1,8\%$, $3,07\%$ и $10,67\%$). Точки соответствуют экспериментальным измерениям, гладкие линии – аппроксимация значений (рис. 6) [24].

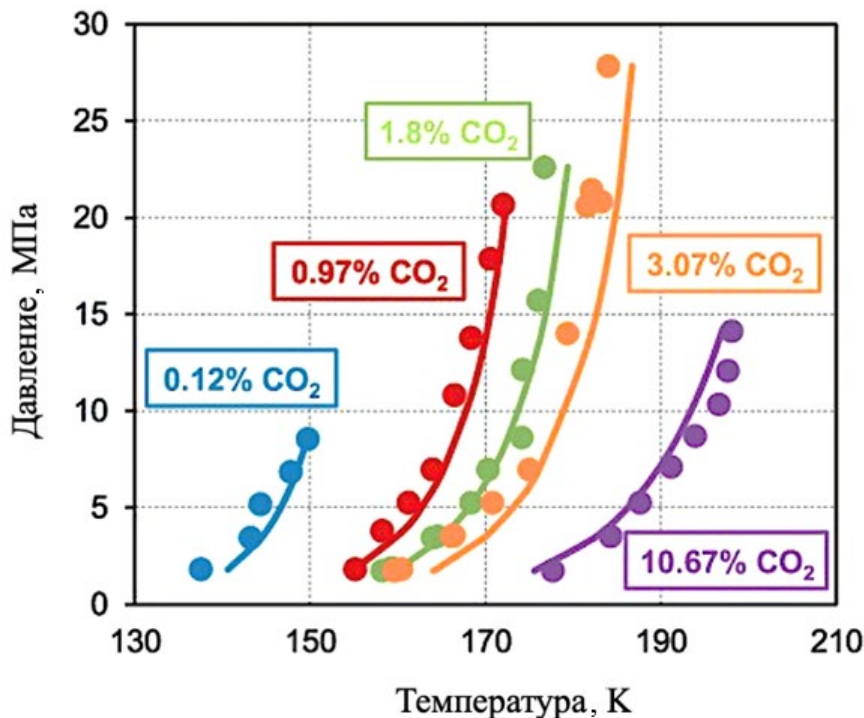


Рис. 6. Фазовое равновесие твердое тело–пар $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ [24].

Fig. 6. Solid–vapor phase equilibrium of $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ [24].

С увеличением доли CO_2 кривые смещаются вправо: при одной и той же температуре равновесное давление смеси возрастает с ростом содержания CO_2 . В пределах определенного температурного интервала наблюдается резкое увеличение давления (существенный изгиб кривых). Даже малые примеси CO_2 заметно меняют термодинамическое поведение смеси, повышая вероятность конденсации и/или образования твердой фазы CO_2 при тех же рабочих условиях.

Фазовые переходы при нагреве и перепадах давления существенно влияют на эффективность метана как хладагента в узлах регенеративного охлаждения камеры двигателя: с увеличением доли CO_2 повышается рабочее давление хладагента, что может привести к необходимой корректировке схемы отвода тепла и ограничению эксплуатационных режимов двигателя.

В работе Pellegrini и соавт. подробно проанализировано каким образом гелий влияет на основные термодинамические параметры смеси (рис. 7) [25].

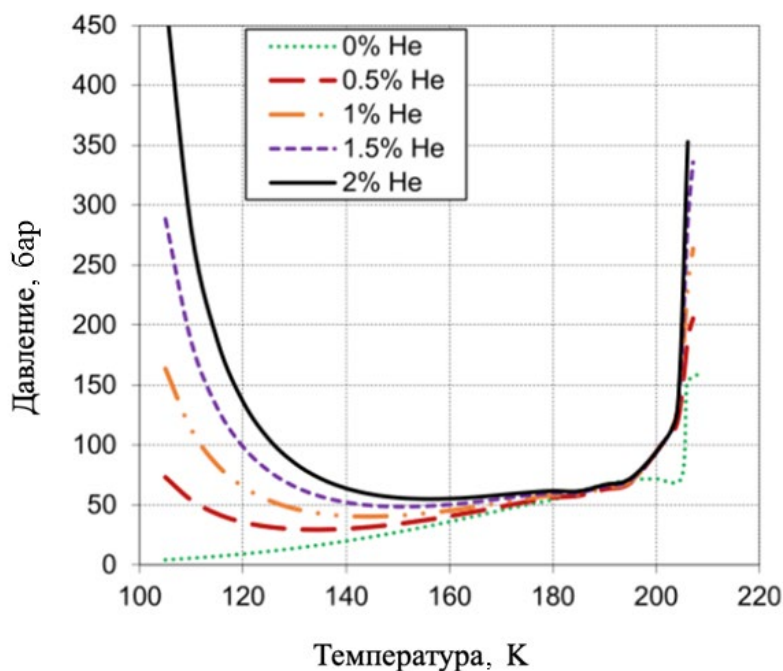


Рис. 7. Фазовое равновесие твердое тело–жидкость–пар для смеси $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-He-CO}_2$ при переменном содержании гелия. Мольная доля азота в жидкой фазе равна 25 мол% [25].

Fig. 7. Solid–liquid–vapor phase equilibrium for the $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{-He-CO}_2$ mixture at varying helium content. The nitrogen mole fraction in the liquid phase is 25 mol% [25].

На приведенном рисунке видно, что относительно небольшое количество гелия существенно влияет на поведение многокомпонентной криогенной смеси, состоящей из CH_4 , N_2 , He и CO_2 . По данным графика, при температуре около 110 К суммарное давление значительно увеличивается с ростом содержания гелия: при 0% гелия оно составляет около 10 бар, при 0,5% достигает примерно 60 бар, при 1% повышается до 120 бар, при 1,5% – до 200 бар и при 2% – до 320 бар.

В средней части диапазона (примерно 140–170 К) все кривые сходятся и имеют локальный минимум: давление находится в интервале $\approx 40\text{--}60$ бар независимо от малых вариаций He , что указывает на доминирование парциальных давлений основных, легко конденсируемых компонентов ($\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{CO}_2$).

Ближе к верхней части графика, при температурах около 200–210 К, снова наблюдается заметный рост давления. Порядок значений по содержанию гелия сохраняется: при 0% гелия давление составляет около 160 бар, при 0,5% – около 210 бар, при 1% – около 270 бар, при 1,5% – около 340 бар и при 2% – примерно 355 бар. В этом диапазоне гелий практически не конденсируется, поэтому он значительно повышает суммарное давление смеси. При содержании гелия порядка 1–2% возможны пики давления, достигающие нескольких сотен бар.

Для изучения влияния относительно инертных примесей на охлаждающие способности метана рассмотрим работу Hibbard и соавт. «On the Solubilities and Rates of Solution of Gases in Liquid Methane» [26].

Стоит отметить, что растворимость тяжелых газов: кислорода, аргона, оксида углерода и азота монотонно убывает с ростом температуры в рассматриваемом интервале. При 90 К кислород показывает наибольшую растворимость ($\sim 0,65$ по доле), далее следуют аргон ($\sim 0,35$), оксид углерода ($\sim 0,19$) и азот ($\sim 0,09$). Из представленных тяжелых примесей азот растворим наименее всего. Благодаря высокой растворимости кислорода, аргона и оксида углерода, при неполной очистке или контакте с воздухом эти компоненты способны присутствовать в жидком метане в заметных количествах. Это создает риски появления пузырьков и дегазации при нагреве или снижении давления, что может приводить к кавитации, вспениванию и нарушению процесса подачи топлива.

Растворимость легких газов: неона, водорода и гелия оказываются на несколько порядков ниже, чем у тяжелых газов. Неон демонстрирует слабое снижение растворимости с повышением температуры (приблизительно от $2,7 \times 10^{-3}$ до $2,0 \times 10^{-3}$). Растворимость водорода возрастает при повышении температуры ($\approx 3 \times 10^{-4}$ при 90 К до $\approx 7 \times 10^{-4}$ при 114 К). Растворимость гелия также увеличивается с ростом температуры, но остается крайне низкой (до $\approx 2 \times 10^{-4}$ при 114 К).

Таким образом, крайне важно контролировать все вышеперечисленные примеси за исключением легких газов.

2.3. Поведение СПГ / сжиженного метана при сгорании в ракетном двигателе и влияние примесей

С точки зрения ракетного двигателестроения СПГ, представляющий собой криогенную смесь, богатую метаном (обычно 90–99 мол.% CH_4) с добавками азота, тяжелых углеводородов ($\text{C}_2\text{--C}_4$) и инертных компонентов, ведет себя при сгорании существенно сложнее, чем идеализированное «чистое» топливо.

Горение и параметры камеры: влияние N_2 , CO_2 и C_2H_6

В работе [28] рассматривают влияние типичных примесей N_2 , CO_2 и C_2H_6 в СПГ на работу ракетного двигателя. Авторы анализируют изменения:

- оптимального соотношения компонентов топлива;
- температуры в камере и в зоне критического сечения;
- охлаждающей «способности» топлива в трактах регенеративного охлаждения.
- Основные эффекты:
- Азот (N_2) ведет себя как инертный балласт: увеличивает теплоемкость смеси при практически неизменном теплотворном эффекте, что понижает адиабатическую температуру пламени, увеличивает объем продуктов сгорания и удлиняет задержку воспламенения. При небольших концентрациях (до $\sim 2\text{--}3$ мол.%) влияние на удельный импульс умеренное, но существенны влияния на запуски и устойчивость горения.
- Углекислый газ (CO_2) сочетает балластный эффект (высокая теплоемкость) с химическим участием в цепных реакциях. CO_2 сильнее, чем N_2 , понижает

температуру пламени и замедляет начальные стадии окисления метана. Это увеличивает задержку воспламенения и может снижать устойчивость пламени в запальной зоне.

- Этан (C_2H_6), напротив, ведет себя как более реакционноспособный компонент: вносит вклад в теплоту сгорания и ускоряет кинетику в «холодной» части пламенного фронта. Небольшие добавки C_2H_6 (доли процента) уменьшают задержку воспламенения и локально повышают температуру, что полезно для надежного запуска, но может уменьшать запас по тепловой нагрузке стенки камеры и форсунок.

В сумме результаты [28] прямо показывают, что нормирование СПГ как ракетного топлива должно быть отдельным по группам примесей: инертные (N_2 , Ar), химически активные охлаждающие (CO_2) и более энергоемкие углеводородные компоненты (C_2H_6 , C_3H_8). Для каждой группы требуется свой диапазон допустимых концентраций в зависимости от приоритетов проекта.

Кинетика воспламенения и устойчивость горения: влияние N_2 , Ar, CO_2 , C_2H_6 и C_3H_8

Кинетика воспламенения чистого метана и углеводородов в целом хорошо изучена на базе высокотемпературных ударных труб [29, 30]. Работа [29] показала, что для метано-воздушных и метано-кислородных смесей при давлениях до 40 бар задержка воспламенения чувствительна как к типу разбавителя (N_2 , Ar, CO_2), так и к степени разбавления: CO_2 дает более сильное увеличение времени задержки воспламенения, чем N_2 , за счет и теплового, и химического эффектов.

Диссертация [31], целиком посвященная жидкий кислород/ CH_4 и СПГ при давлениях 20–100 атм., уже непосредственно ориентирована на условия, моделирующие эксплуатационные параметры ракетных систем. Автор исследовала воспламенение различных смесей на основе СПГ с добавками тяжелых углеводородов и азотсодержащих примесей, сравнивая измеренные задержки с моделью GRI 3.0 и собственной кинетической схемой. Общие выводы:

- небольшие добавки C2–C3 углеводородов сокращают задержку воспламенения по сравнению с чистым метаном при тех же параметрах давления и температуры, что потенциально улучшает надежность зажигания двигателя;
- разбавление N_2 и CO_2 , наоборот, удлиняет задержку; при определенных составах это может приводить к «провалам» запуска, если газодинамика камеры и форсунок не обеспечивает достаточного времени пребывания смеси;
- оптимальный с точки зрения баланса надежности воспламенения и запаса по тепловой нагрузке диапазон концентраций тяжелых углеводородов оказывается существенно уже, чем технологические допуски на обычный трубопроводный газ.

Результаты работ [28–31] согласуются между собой: примеси C_2H_6/C_3H_8 повышают скорость воспламенения, а инертные/сильно теплоемкие

компоненты (N_2 , CO_2) «тормозят» ее. Таким образом, для СПГ в качестве компонента ракетного топлива:

- слишком «чистый» метан может предъявлять повышенные требования к системе зажигания (особенно в многоразовых двигателях с многократными перезапусками);
- слишком «грязный» по тяжелым углеводородам СПГ создает риск превышения тепловой нагрузки и неустойчивости горения;
- избыток N_2/CO_2 ухудшает воспламеняемость и устойчивость пламени в запальной зоне.

Влияние старения и изменения состава в баках на процесс горения

Систематическое исследование влияния примесей на теплофизические свойства жидкого метана в условиях, моделирующих эксплуатационные параметры ракетных систем ($p \approx 4\text{--}10$ МПа, T вблизи критической области), выполнено Santese и соавт. [23]. Показано, что даже доли процента N_2 , CO_2 , C_2H_6 , C_3H_8 и более тяжелых углеводородов заметно изменяют:

- положение линии псевдокритических температур;
- изобарную теплоемкость и сжимаемость;
- плотность и вязкость в области «псевдокипения».

Работа Al Ghafri с соавторами [27] четко показывает, что изменение состава при длительном хранении СПГ в криогенных баках не только меняет теплоту сгорания, но и сдвигает рабочие точки двигателя. Эксперименты на СПГ-смеси, предназначенной для применения в ракетной технике, показали, что на 33-е сутки выдержки в надземном резервуаре:

- происходит заметное обогащение остаточного СПГ тяжелыми компонентами (уменьшение доли метана и легких фракций) что приводит к увеличению адиабатической температуры пламени и дает небольшой прирост удельной тяги;
- скорость самонагрева и роста давления сильно зависит от начальной заполненности бака и теплопритока;
- ухудшаются охлаждающие свойства топлива: растет вязкость, из-за чего при тех же перепадах давления и расходах повышается риск локального перегрева стенок охлаждающего канала.

С точки зрения нормирования СПГ как ракетного топлива это означает, что допуски должны задаваться не только на «момент отгрузки», но и на допустимый диапазон изменения состава в течение ожидаемого времени хранения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предлагаемые требования на основе проведенного анализа

При рассмотрении отечественных ГОСТ в качестве установления требований к качеству СПГ для использования в ЖРД стоит учитывать, что данные ГОСТ создавались под энергетические задачи, а не под нагрузки в ракетных двигателях. По результатам анализа очевидно, что все параметры для

ТРЕБОВАНИЯ К МЕТАНУ КАК К ТОПЛИВУ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ
сравнения СПГ в котлах и в ЖРД существенно различаются и требуют доработки (табл. 3).

Таблица 3. Сравнение применимости отечественных ГОСТ к ракетному двигателю
Table 3. Comparison of the applicability of domestic GOSTs to rocket engines

Параметр	ГОСТ	Ракетный двигатель
Давление сгорания	0,1–0,3 МПа	10–30 МПа
Температура подачи	120–150 К	90–110 К
Материал узлов	Сталь, иногда аустенитные никель-хромовые жаропрочные сплавы	Тонкие медные / Ni-сплавы, суперсплавы
Требования к чистоте	Средние	Сверхжесткие
Устойчивость пламени	Нерелевантно	Критичные режимы неустойчивости горения (высокочастотные осцилляции, акустические собственные моды камеры)
Двухфазность	Допустима	Строгий запрет

Главная задача регулирования состава СПГ состоит в предотвращении процессов, нарушающих устойчивость подачи топлива, что обеспечивает не только безопасность, но и воспроизводимость термодинамических свойств смеси – плотности, вязкости, критической температуры и давления. В результате были сформулированы рекомендации для применения на этапах разработки, квалификационных и ресурсных испытаний, а также при штатной эксплуатации КРК. Предлагается разделить на следующие классы по качеству:

- Летный класс – применяется в составе полетных и квалификационных систем, характеризуется минимально допустимыми концентрациями примесей и гарантированной однородностью состава;
- Испытательный класс – используется для стендовых и отработочных испытаний, допускает умеренные отклонения при контролируемых рисках и обязательной фильтрации топливных трасс.

При этом каждый компонент состава имеет инженерно-обоснованное ограничение, а установленные пределы являются не только химическими требованиями, но и частью системы обеспечения устойчивости и воспроизводимости работы ЖРД (табл. 4).

Таблица 4. Рекомендуемый состав и диапазоны концентраций

Table 4. Recommended composition and concentration ranges

Компонент / параметр	Летный класс	Испытательный класс	Метод анализа	Примечание / риск / техническое обоснование
Метан (CH ₄), % мол.	≥ 99,6	≥ 97,0	Газовая хроматография (ГХ), ГОСТ-эквиваленты ASTM D1945 / ISO 6974-5 [34;9]	Основной энергетический компонент. Высокая чистота необходима для стабильного горения, точного расчета удельного импульса и предотвращения смещения критической точки топлива. Примеси C ₂ + повышают критическую температуру и риск кавитации в ТНА. Эти эффекты подробно изучены Santese и соавт. [23]
Диоксид углерода (CO ₂), ppm	≤ 100	≤ 1000	ГХ или нерассеивающая ИК-спектроскопия (NDIR). Референсные методики — ASTM D1945 / ISO 6974 [34;9]	Критически опасная примесь. CO ₂ кристаллизуется при T ≈ 190 К. Даже 0,1 % вызывает выпадение твердой фазы, закупорку каналов охлаждения и срыв теплоотдачи [22-23]
Кислород (O ₂), ppm	≤ 50	≤ 200	ГХ или электрохимические датчики O ₂	Вызывает коррозию медных/алюминиевых сплавов, повышает риск микровзрывов в трактах при локальном нагреве. Эти требования основаны на анализе поведения окислительных примесей в криогенных системах подачи топлива [28]
Вода (H ₂ O), ppm	≤ 10	≤ 50	Электролитический влагомер, гигрометр на Al ₂ O ₃ , ТДЛАС (лазерная спектроскопия) — ASTM D7904 / титрование по Карлу Фишеру (ISO 10101-2, -3) [36-38]	Образует лед в диапазоне криогенных температур, который закупоривает форсунки и фильтры. Измеренные профили теплофизических свойств СПГ в каналах охлаждения показывают, что наличие даже следов ледяных образований увеличивает риск ухудшения теплопередачи [22; 33]

ТРЕБОВАНИЯ К МЕТАНУ КАК К ТОПЛИВУ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Продолжение таблицы 4.

H ₂ S + меркаптаны, ppm	≤ 0,01	≤ 0,1	УФ-флуоресценция (ASTM D6667), детектор пламенно-фотометрический (FPD, ASTM D6228), селективный детектор серы (SCD, ASTM D5504) [39;40]	Вещества, обладающие сильными коррозионными свойствами и вызывающие деградацию медных сплавов, катализаторов и покрытий. Такие эффекты подтверждены в экспериментальных работах по газовой коррозии и анализируются в ряде ракетных исследований [28]
Азот (N ₂), ppm	≤ 1 000	≤ 5000	Газовая хроматография по ASTM D1945 / ISO 6974 [34;9]	Инертный разбавитель. Снижает плотность и удельный импульс, также при высоких концентрациях ухудшает воспламеняемость и устойчивость горения [28]
Гелий + неон (He + Ne), ppm	≤ 500	≤ 2000	ГХ или масс-спектрометрия (МС)	Легкие инертные газы увеличивают давление пара топлива и влияют на регулирование давления
Этан (C ₂ H ₆), ppm	≤ 2 000	≤ 15000	ГХ с детектором по ионизации в пламени (FID) или теплопроводностным детектором (TCD), ASTM D1945 [34]	Повышает теплотворность, но увеличивает критическую температуру и вязкость. Может вызывать «псевдокипение» и локальное закипание в охлаждающих каналах. Изменение крикондебары при добавлении C ₂ H ₆ подробно исследовано Nasser и коллегами [22; 32]
Сумма C ₃ –C ₄ (пропан, бутаны), ppm	≤ 500	≤ 5000	Газовая хроматография (FID), ASTM D1945 [34]	Тяжелые углеводороды склонны к конденсации и образованию нагара, ухудшают распыл, увеличивают риск образования неоднородной смеси. Данные о теплообмене в каналах охлаждения подтверждают необходимость ограничения C ₃ –C ₄ до ≤0,05% [32-33]
Сумма C ₅ + (пентаны, ароматические), ppm	≤ 100	≤ 500	ГХ или масс-спектрометрия, ASTM D1945 [34]	Вызывают углеродистые отложения, нарушение теплообмена, склонны к выпадению в конденсат. Исследования устойчивости СПГ к атмосферному воздействию показывают, что при старении именно фракции C ₅ + концентрируются быстрее всего [27]

Продолжение таблицы 4.

Механические примеси, мг/л	≤ 1 мг/л (фильтрация ≤ 1 мкм)	≤ 1 мг/л (фильтрация ≤ 5 мкм)	Гравиметрический метод после фильтрации; требования ECSS-Q-ST-70-01 [42]	Твердые частицы вызывают эрозию каналов охлаждения, износ клапанов, засорение форсунок и критического сужения. Стандарты ECSS-Q-ST-70-01 подтверждают необходимость фильтрации до 1 мкм для летного класса
Точка росы CO ₂ / углеводороды	Температура точки росы ≥ 20 –30 К ниже минимальной рабочей температуры топлива	–	Анализ точки росы по ISO 8943 (холодильный или спектральный методы) [45]	Гарантия отсутствия выпадения конденсата CO ₂ и тяжелых углеводородов при спуске давления и охлаждении. Требования подтверждаются фазовыми диаграммами метановых смесей при рабочих давлениях двигателей [23]

Подбор оборудования для проведения анализов и комплект документов, подтверждающих качество СПГ

Контроль состава и примесей в СПГ осуществляется по стандартным методикам, используемым в аэрокосмической и нефтегазовой практике, с применением сертифицированного оборудования:

- Газовая хроматография (по ASTM D1945 [34] или ISO 6974-5 [9]) служит основным методом количественного определения CH_4 , N_2 , O_2 , CO_2 , C_2H_6 и фракции C_3+ . На ее основе по ISO 6976 [35] рассчитываются теплота сгорания и индекс Воббе, что позволяет оценить энергетическую стабильность партии.
- Влажность определяется либо электролитическими и оксид-алюминиевыми гигрометрами, либо лазерными TDLAS-анализаторами по ASTM D7904 [36]. Для арбитражных измерений применяется методика Карла Фишера в соответствии с ISO 10101-2/-3 [37–38], позволяющая точно измерять влагу до уровня 1–5 ppm.
- Серосодержащие соединения контролируются методом ультрафиолетовой флуоресценции по ASTM D6667 (референтный метод) [39]. В качестве альтернативы допускаются селективные детекторы пламени (FPD) по ASTM D6228 или серные хемилюминесцентные детекторы (SCD) по ASTM D5504 [40].
- Углекислый газ и кислород могут измеряться экспресс-методами: для CO_2 – NDIR-анализаторами, для O_2 – электрохимическими датчиками, однако окончательные значения должны подтверждаться хроматографическим анализом.
- Частицы и неиспаряющиеся остатки контролируются по MIL-PRF-32207 [8]: жидкая проба испаряется при контролируемой температуре, остаток взвешивается, и масса загрязнений не должна превышать 1 мг/л. Чистота оборудования и магистралей оценивается по ECSS-E-ST-35-06 и ECSS-Q-ST-70-01 [41-42].
- Для обеспечения достоверности результатов пробы СПГ отбираются по ISO 8943 [45] с использованием выпаривателей, исключающих фракционирование, а газовые фазы – по API MPMS 14.1 [43]. Все измерения проводятся на приборах с прослеживаемой калибровкой к NIST или национальным эталонам.
- Хранение СПГ должно обеспечивать стабильность точки росы CO_2 и углеводородов не менее чем на 20–30 К ниже минимальной рабочей температуры, что исключает выпадение конденсата в магистралах при пусках. Для наддува допускается использование очищенного гелия или азота с контролем чистоты по MSFC-STD-3535A [44].

Требования к чистоте оборудования, фильтрации и контролю загрязнений установлены в стандартах NASA MSFC-STD-3535A, ECSS-E-ST-35, ECSS-E-ST-35-06 и ECSS-Q-ST-70-01 [44;41-42]. В национальной системе координаты для справок могут использоваться ГОСТ 31371.7-2008 [1], ГОСТ Р 53763-2009

[2] и ГОСТ 34894-2022 [3], однако для летных применений предпочтительно прямое следование международным документам.

Каждая партия СПГ подлежит обязательной приемке с проведением лабораторных анализов и оформлением пакета документов.

В комплект документов входят:

1. Сертификат анализа с указанием всех контролируемых параметров и использованных методик.
2. Протокол отбора пробы в соответствии с ISO 8943 [45] с фиксацией даты, места и температуры.
3. Отчет о фильтрации и очистке с указанием примененных сорбентов и фильтров.
4. Акт приемки с результатами проверки на соответствие Летного класса или Испытательного класса.
5. Сведения о калибровках приборов и эталонов.

Также предлагается рассмотреть дополнительные мероприятия для обеспечения требуемых характеристик состава СПГ. Для этого целесообразно применять многоступенчатую систему очистки и дегазации, где на первом этапе из потока удаляют влагу и CO_2 с помощью молекулярных сит типов 4А и 13Х. Затем газ последовательно проходит через адсорбционные угольные и каталитические фильтры, предназначенные для удаления серосодержащих примесей и кислорода. При необходимости для снижения содержания инертных компонентов (гелия и неона), которые способны повышать давление паров, используется криогенная ректификация.

Перед заправкой топливо фильтруется через фильтры с номинальным размером пор не более 1 мкм (для испытательных партий допускается фильтрация 5 мкм). Все линии подачи и баки промываются чистым метаном при смене партии и после простоев.

Хранение СПГ должно обеспечивать стабильность точки росы CO_2 и углеводородов не менее чем на 20–30 К ниже минимальной рабочей температуры, что исключает выпадение конденсата в магистралях при пусках. Для наддува допускается использование очищенного гелия или азота с контролем чистоты по MSFC-STD-3535A [44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что применение СПГ в качестве топлива для ЖРД требует существенно более жестких требований к составу и чистоте, чем это предусмотрено действующими энергетическими ГОСТ. Критическими факторами, влияющими на надежность подачи, регенеративного охлаждения и устойчивость горения, являются присутствие CO_2 и влаги, серосодержащих соединений и тяжелых углеводородов, а их содержание должно быть ограничено на уровне, обеспечивающем отсутствие кристаллизации, выпадения фаз и образования твердых отложений в магистралях и каналах охлаждения.

На основе сопоставления международных и отечественных норм предложена двухуровневая классификация качества топлива: «Летный» и «Испытательный» классы, с конкретными инженерно-обоснованными

ТРЕБОВАНИЯ К МЕТАНУ КАК К ТОПЛИВУ ДЛЯ ЖИДКОСТНЫХ РАКЕТНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ пределами, а также набором методов контроля и приемки партий. Рекомендованные требования по качеству менее строгие, чем в MIL-PRF-32207 [8], но при этом включают большее количество контролируемых примесей с более низкими концентрациям, чем в ГОСТ 34894-2022 [3], что позволит обеспечить стабильность термодинамических свойств смеси в процессе хранения и эксплуатации, минимизацию рисков двухфазности в трактах подачи и сохранение эффективности регенеративного охлаждения.

Реализация предложенных ограничений требует внедрения строгих процедур отбора проб, фильтрации, прослеживаемой калибровки аналитического оборудования и оформления пакета документов при приемке каждой партии топлива.

На основе настоящей статьи целесообразно разработать стандарт на метан как ракетное топливо для ЖРД, включающий рекомендуемые требования к концентрациям примесей и к аналитическому оборудованию.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.
2. ГОСТ Р 53763-2009. Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде.
3. ГОСТ 34894-2022. Газ природный сжиженный. Технические условия.
4. ТУ 0271-076-04806898-99. Газ горючий природный сжиженный. Топливо для ракетной техники. Технические условия. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293799/4293799358.htm>. Приложение 1. (дата обращения: 15.10.2025).
5. ТУ 51-03-03-85. Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания.
6. Изотов, Н. И. (2014). Требования к качеству СПГ за рубежом. *Транспорт на альтернативном топливе*, 5(41), 20–35. <https://cyberleninka.ru/article/n/trebovaniya-k-kachestvu-spg-za-rubezhom>. (дата обращения: 15.10.2025).
7. ГОСТ 5542-87. (1987). Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения.
8. MIL-PRF-32207. Propellant, methane. <https://www.abbottaerospace.com/downloads/mil-prf-32207-propellant-methane/> (дата обращения: 15.10.2025).
9. ISO 6974-5:2014. Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography. Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C1 to C5 hydrocarbons and C6+ hydrocarbons.
10. Фокин, А. (2024). SpaceX провела первый прожиг двигателя Raptor 3. *N+1*. <https://nplus1.ru/news/2024/08/09/static-fire-test-raptor-3> (дата обращения: 15.10.2025).
11. Осико, С. М. (2022). Альтернативное ракетное топливо: жидкий метан как горючее и его преимущества. *E-scio*, 12(75), 289–294. <https://cyberleninka.ru/article/n/alternativnoe-raznoe-toplivo-zhidkiy-metan-kak-goryuchee-i-ego-preimuschestva>.

12. European Space Agency. *Prometheus*.
https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Transportation/Future_space_transportation/Prometheus (accessed 15.11.2025).
13. China Daily. (2025). Decks cleared for launch of ZQ 3 rocket.
<https://www.chinadaily.com.cn/a/202511/11/WS69128cd0a310fc20369a4549.html> (accessed 15.10.2025).
14. KevinJamesNg. (2025, May). KevinJamesNg blog. <https://kevinjamesng.com/2025/05/> (accessed 15.10.2025).
15. Куимов, И. А., Голиковская, К. Ф. (2012). История и перспективы метановых проектов. *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*, 8, 58–59.
<https://cyberleninka.ru/article/n/istoriya-i-perspektivy-metanovyh-proektov>.
16. ЦЭНКИ: строительство площадки для многоразовой ракеты «Амур-СПГ» можно начать в 2026 году. *Роскосмос*. <https://www.roscosmos.ru/40403/> (дата обращения: 15.10.2025).
17. Технология получения малотоннажного СПГ с двумя контурами охлаждения. (2019). *Нефтегаз.RU*. <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/514086-tekhnologiya-polucheniya-malotonnazhnogo-spg-s-dvumya-konturami-okhlazhdeniya/> (дата обращения: 15.10.2025).
18. Daniel Hauser, & Mohammad Kassemi, Olga Kartuzova, Michael Baker, John Misich. (2023). Mastering the cryogenic frontier: Predicting sloshing in cryogenic propellant tanks. *NASA*.
https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20230018658/downloads/Masteringthecryogenicfrontier_2_22_24.pdf (accessed 15.10.2025).
19. Сапожников, В. Б., Крылов, В. И., Новиков, Ю. М., Ягодников, Д. А. (2013). Наземная отработка капиллярных фазоразделителей на основе комбинированных пористо-сетчатых материалов для топливных баков жидкостных ракетных двигателей верхних ступеней, разгонных блоков и космических аппаратов. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 4, 1–16. <https://engjournal.bmstu.ru/articles/707/707.pdf> (дата обращения: 15.10.2025).
20. Jason W. Hartwig. (2016). A detailed historical review of propellant management devices for low gravity propellant acquisition. *NASA Glenn Research Center*.
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20170000667/downloads/20170000667.pdf> (accessed 15.10.2025).
21. Hartwig, J., & McQuillen, J. (2013, February). Performance gains of propellant management devices for liquid hydrogen depots. In *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition* (p. 368).
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20130010177/downloads/20130010177.pdf> (accessed 15.10.2025).
22. Nasser, I., Haidn, O., & Manfletti, C. (2023). Numerical investigation of rocket engine cooling channel heat transfer for different LNG under trans-critical conditions. *International Journal of Thermofluids*, 20, 100461. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100461>.
23. Santese, T., Shvab, J., Suslov, D., Haidn, O. J., & Slavinskaya, N. (2023). Impact of impurities on liquid methane properties under typical rocket operation conditions. *International Journal of Thermofluids*, 18, 100343. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100343>.
24. De Guido, G., & Spatolisano, E. (2021). Simultaneous Multiphase Flash and Stability Analysis Calculations Including Solid CO₂ for CO₂–CH₄, CO₂–CH₄–N₂, and CO₂–CH₄–N₂–O₂ Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(11), 4132–4147.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00330>.
25. Spatolisano, E., & Pellegrini, L. A. (2021). Solid–Liquid–Vapor Equilibrium prediction for typical helium-bearing natural gas mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(11), 4122–4131.
https://re.public.polimi.it/retrieve/handle/11311/1191303/672673/2021_Spatolisano%20and%20Pellegrini.pdf (accessed 16.10.2025).
26. Evans Jr, A., & Hibbard, R. R. (1968). *On the Solubilities and Rates of Solution of Gases in Liquid Methane* (No. NASA-TN-D-4701).

<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19680020605/downloads/19680020605.pdf> (accessed 16.10.2025).

27. Al Ghafri, S. Z., Swanger, A., Park, K. H., Jusko, V., Ryu, Y., Kim, S., ... & May, E. F. (2022). Advanced boil-off gas studies of liquefied natural gas used for the space and energy industries. *Acta Astronautica*, 190, 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.10.028>.
28. Van Schyndel, J., Goos, E., Naumann, C., Hardi, J. S., & Oschwald, M. (2022). Effects of compounds in liquefied methane on rocket engine operation. *Aerospace*, 9(11), 698. <https://doi.org/10.3390/aerospace9110698>.
29. Heufer, K. A., & Olivier, H. (2010). Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new high pressure shock tube. *Shock Waves*, 20, 307–316. <https://doi.org/10.1007/s00193-010-0262-2>.
30. Petersen, E. L., Davidson, D. F., & Hanson, R. K. (1999). Ignition delay times of Ram accelerator CH/O/diluent mixtures. *Journal of Propulsion and Power*, 15(1), 82–91. <https://doi.org/10.2514/2.5394>.
31. Baker Jessica B. (2024). Fundamental experimental tests and modeling of LOx/CH₄ engines at high pressures (PhD dissertation). *University of Central Florida*. <https://ntrs.nasa.gov/citations/20240009214>.
32. Nasser, I., Torres, Y., Santese, T., Haidn, O., & Manfletti, C. (2023). A comprehensive investigation of heat transfer in a high aspect ratio cooling channel of a rocket engine using LNG coolant. *Acta Astronautica*, 213, 495–506. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.09.037>.
33. Haemisch, J., Suslov, D., & Oschwald, M. (2021). Experimental and numerical investigation of heat transfer processes in rocket engine cooling channels operated with cryogenic hydrogen and methane at supercritical conditions. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, 19(1), 96–105. <https://doi.org/10.2322/tastj.19.96>.
34. ASTM D1945-25. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography.
35. ISO 6976:2016. Natural gas – Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from composition.
36. ASTM D7904-21. Standard test method for determination of water vapor (moisture concentration) in natural gas by tunable diode laser spectroscopy (TDLAS).
37. ISO 10101-2:2022. Natural gas – Determination of water content – Part 2: Volumetric method.
38. ISO 10101-3:2022. Natural gas – Determination of water content – Part 3: Coulometric Karl Fischer method.
39. ASTM D6667-21. Standard test method for determination of total volatile sulfur in gaseous hydrocarbons and liquefied petroleum gases by ultraviolet fluorescence.
40. ASTM D6228-19. Standard test method for determination of individual volatile sulfur-containing compounds in gaseous fuels by gas chromatography.
41. ECSS-E-ST-35-06. Cleanliness requirements for spacecraft propulsion hardware.
42. ECSS-Q-ST-70-01. Space product assurance: Cleanliness and contamination control.
43. API MPMS Chapter 14.1. Collecting and handling of natural gas samples for analysis by gas chromatography.
44. MSFC-STD-3535A. Standard for propellants and pressurants used for test and test support activities at SSC and MSFC.
45. ISO 8943:2025. Refrigerated light hydrocarbon fluids – Sampling of liquefied natural gas: Continuous and intermittent methods. <https://www.iso.org/standard/84462.html>.

References:

1. GOST 31371.7-2008. Natural gas: Determination of composition by gas chromatography with uncertainty evaluation. Part 7: Procedure for measuring the molar fraction of components. (in Russ.).

2. GOST R 53763-2009. Natural combustible gases: Determination of water dew point temperature. (in Russ.).
3. GOST 34894-2022. Liquefied natural gas: Technical specifications. (in Russ.).
4. TU 0271-076-04806898-99. (2002). Liquefied natural combustible gas: Rocket fuel. Technical specifications. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293799/4293799358.htm>. Appendix 1. (in Russ.).
5. TU 51-03-03-85. Liquefied natural combustible gas: Fuel for internal combustion engines. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293799/4293799358.htm> (accessed 15.10. 2025) (in Russ.).
6. Izotov, N. I. (2014). Requirements for LNG quality abroad. *Transport on Alternative Fuel*, 5(41), 20–35. <https://cyberleninka.ru/article/n/trebovaniya-k-kachestvu-spg-za-rubezhom/viewer> (accessed 15.10.2025). (in Russ.).
7. GOST 5542-87. Natural combustible gases for industrial and domestic use. (in Russ.).
8. MIL-PRF-32207. Propellant, methane. <https://www.abbottaerospace.com/downloads/mil-prf-32207-propellant-methane/> (accessed 15.10.2025).
9. ISO 6974-5:2014. Natural gas – Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography. Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C1 to C5 hydrocarbons and C6+ hydrocarbons.
10. Fokin, A. (2024). SpaceX conducted the first static fire of the Raptor 3 engine. <https://nplus1.ru/news/2024/08/09/static-fire-test-raptor-3> (accessed 15.10. 2025) (in Russ.).
11. Osiko, S. M. (2022). Alternative rocket fuel: Liquid methane as a propellant and its advantages. *E-scio*, 12(75), 289–294. <https://cyberleninka.ru/article/n/alternativnoe-raketnoe-toplivo-zhidkiy-metan-kak-goryuchee-i-ego-preimuschestva> (in Russ.).
12. European Space Agency. *Prometheus*. https://www.esa.int/Enabling_Support/Space_Transportation/Future_space_transportation/Prometheus (accessed 15.10.2025).
13. China Daily. (2025). Decks cleared for launch of ZQ 3 rocket. <https://www.chinadaily.com.cn/a/202511/11/WS69128cd0a310fc20369a4549.html> (accessed 15.10.2025).
14. KevinJamesNg. (2025, May). KevinJamesNg blog. <https://kevinjamesng.com/2025/05/> (accessed 15.10.2025).
15. Kuimov, I. A., & Golikovskaya, K. F. (2012). History and prospects of methane projects. *Current Problems of Aviation and Cosmonautics*, 8, 58–59. <https://cyberleninka.ru/article/n/istoriya-i-perspektivy-metanovyh-proektov> (in Russ.).
16. Roscosmos / TsENKI. (2025). TsENKI: Construction of the site for the reusable Amur-LNG rocket can begin in 2026. <https://www.roscosmos.ru/40403/> (accessed 15.10.2025) (in Russ.).
17. Technology for producing small-scale LNG with a two-circuit cooling system. (2020). *Neftegaz.RU*. <https://magazine.neftegaz.ru/articles/pererabotka/514086-tehnologiya-polucheniya-malotonnazhnogo-spg-s-dvumya-konturami-okhlazhdeniya/> (accessed 15.10.2025) (in Russ.).
18. Daniel Hauser, Mohammad Kassemi, Olga Kartuzova, Michael Baker, & John Misich. (2023). Mastering the cryogenic frontier: Predicting sloshing in cryogenic propellant tanks. *NASA*. https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20230018658/downloads/Masteringthecryogenicfrontier_2_22_24.pdf (accessed 15.10.2025).
19. Sapozhnikov, V. B., Krylov, V. I., Novikov, Yu. M., & Yagodnikov, D. A. (2013). Ground testing of capillary phase separators based on combined porous-mesh materials for fuel tanks of liquid rocket engines of upper stages, booster units, and spacecraft. *Engineering Journal: Science and Innovations*, 4, 1–16. <https://engjournal.bmstu.ru/articles/707/707.pdf> (accessed 15.10.2025) (in Russ.).
20. Jason W. Hartwig. (2016). A detailed historical review of propellant management devices for low gravity propellant acquisition. *NASA Glenn Research Center*. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20170000667/downloads/20170000667.pdf> (accessed 15.10.2025).

21. Hartwig, J., & McQuillen, J. (2013, February). Performance gains of propellant management devices for liquid hydrogen depots. In *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition* (p. 368).
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20130010177/downloads/20130010177.pdf> (accessed 15.10.2025).
22. Nasser, I., Haidn, O., & Manfletti, C. (2023). Numerical investigation of rocket engine cooling channel heat transfer for different LNG under trans-critical conditions. *International Journal of Thermofluids*, 20, 100461. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100461>.
23. Santese, T., Shvab, J., Suslov, D., Haidn, O. J., & Slavinskaya, N. (2023). Impact of impurities on liquid methane properties under typical rocket operation conditions. *International Journal of Thermofluids*, 18, 100343. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100343>.
24. De Guido, G., & Spatolisano, E. (2021). Simultaneous Multiphase Flash and Stability Analysis Calculations Including Solid CO₂ for CO₂-CH₄, CO₂-CH₄-N₂, and CO₂-CH₄-N₂-O₂ Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(11), 4132–4147.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00330>.
25. Spatolisano, E., & Pellegrini, L. A. (2021). Solid-Liquid-Vapor Equilibrium prediction for typical helium-bearing natural gas mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(11), 4122–4131.
https://re.public.polimi.it/retrieve/handle/11311/1191303/672673/2021_Spatolisano%20and%20Pellegrini.pdf (accessed 16.10.2025).
26. Evans Jr, A., & Hibbard, R. R. (1968). *On the Solubilities and Rates of Solution of Gases in Liquid Methane* (No. NASA-TN-D-4701).
<https://ntrs.nasa.gov/api/citations/19680020605/downloads/19680020605.pdf> (accessed 16.10.2025).
27. Al Ghafri, S. Z., Swanger, A., Park, K. H., Jusko, V., Ryu, Y., Kim, S., ... & May, E. F. (2022). Advanced boil-off gas studies of liquefied natural gas used for the space and energy industries. *Acta Astronautica*, 190, 444–454. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.10.028>.
28. Van Schyndel, J., Goos, E., Naumann, C., Hardi, J. S., & Oswald, M. (2022). Effects of compounds in liquefied methane on rocket engine operation. *Aerospace*, 9(11), 698.
<https://doi.org/10.3390/aerospace9110698>.
29. Heufer, K. A., & Olivier, H. (2010). Determination of ignition delay times of different hydrocarbons in a new high pressure shock tube. *Shock Waves*, 20, 307–316.
<https://doi.org/10.1007/s00193-010-0262-2>.
30. Petersen, E. L., Davidson, D. F., & Hanson, R. K. (1999). Ignition delay times of Ram accelerator CH₄/O₂/diluent mixtures. *Journal of Propulsion and Power*, 15(1), 82–91.
<https://doi.org/10.2514/2.5394>.
31. Jessica B Baker. (2024). Fundamental experimental tests and modeling of LOx/CH₄ engines at high pressures (PhD dissertation). *University of Central Florida*.
<https://ntrs.nasa.gov/citations/20240009214>.
32. Nasser, I., Torres, Y., Santese, T., Haidn, O., & Manfletti, C. (2023). A comprehensive investigation of heat transfer in a high aspect ratio cooling channel of a rocket engine using LNG coolant. *Acta Astronautica*, 213, 495–506.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2023.09.037>.
33. Haemisch, J., Suslov, D., & Oswald, M. (2021). Experimental and numerical investigation of heat transfer processes in rocket engine cooling channels operated with cryogenic hydrogen and methane at supercritical conditions. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, 19(1), 96–105.
<https://doi.org/10.2322/tastj.19.96>.
34. ASTM D1945-25. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography.
35. ISO 6976:2016. Natural gas – Calculation of calorific value, density, relative density and Wobbe index from composition.

36. ASTM D7904-21. Standard test method for determination of water vapor (moisture concentration) in natural gas by tunable diode laser spectroscopy (TDLAS).
37. ISO 10101-2:2022. Natural gas – Determination of water content – Part 2: Volumetric method.
38. ISO 10101-3:2022. Natural gas – Determination of water content – Part 3: Coulometric Karl Fischer method.
39. ASTM D6667-21. Standard test method for determination of total volatile sulfur in gaseous hydrocarbons and liquefied petroleum gases by ultraviolet fluorescence.
40. ASTM D6228-19. Standard test method for determination of individual volatile sulfur-containing compounds in gaseous fuels by gas chromatography.
41. ECSS-E-ST-35-06. Cleanliness requirements for spacecraft propulsion hardware.
42. ECSS-Q-ST-70-01. Space product assurance: Cleanliness and contamination control.
43. API MPMS Chapter 14.1. Collecting and handling of natural gas samples for analysis by gas chromatography.
44. MSFC-STD-3535A. Standard for propellants and pressurants used for test and test support activities at SSC and MSFC.
45. ISO 8943:2025. Refrigerated light hydrocarbon fluids – Sampling of liquefied natural gas: Continuous and intermittent methods. <https://www.iso.org/standard/84462.html>.



Мониторинг состояния почвы, воздуха, воды

УДК 57.044

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29008

**Стойкие органические загрязнители Солзанского полигона
Байкальского целлюлозно-бумажного комбината***А. А. Мамонтов¹✉, Е. А. Мамонтова¹, Е. С. Фереферов²*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск,

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт динамики систем и теории управления им. В.М. Матросова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия, e-mail: mamontov@igc.irk.ru

Поступила в редакцию: 14.10.2023 г.; после доработки: 06.11.2025 г.; принята в печать: 18.11.2025 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований Солзанского полигона БЦБК на предмет содержания стойких органических загрязнителей в шлам-лигнине, золе из 10 карт накопителей, почвах полигона и окружающих его территорий. Отбор проб произведен в августе-октябре 2024 г. Анализ выполнен в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН с использованием метода ГХ/МС на приборе «Кристалл-5000». Максимальные концентрации были найдены для полихлорированных бифенилов (ПХБ) (до 3900 мкг Σ_{32} ПХБ/кг почвы и до 481 мкг Σ_{32} ПХБ/кг шлам-лигнина). Впервые на территории центральной экологической зоны Байкальской природной территории обнаружен столь значительный источник стойких органических загрязнителей.

Ключевые слова: БЦБК, Байкал, стойкие органические загрязнители.

Monitoring soil, air, water status

UDC 57.044

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29008

**Persistent organic pollutants of the Baikal Pulp and Paper Mill
Solzan landfill***Alexander A. Mamontov¹✉, Elena A. Mamontova¹, and Evgeny S. Fereferov²*

¹Federal State Budgetary Institution of Science A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia,

e-mail: mamontov@igc.irk.ru

²Federal State Budgetary Institution of Science V.M. Matrosov Institute of System Dynamics and Control Theory, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

Received: October 14, 2025; Revised: November 6, 2025; Accepted: November 18, 2025

Abstract – The results from studies of the Solzan BPPM landfill for the contents of persistent organic pollutants in sludge-lignin, ash from 10 storage maps, soils of the landfill and its surrounding territories are presented. The sampling was carried out in August-October 2024. The

analysis was performed at the Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS using the GC/MS method on the Kristall-5000. The maximum concentrations were found for polychlorinated biphenyls (PCB) (up to 3.900 $\text{mkg}\Sigma 32\text{PCB}/\text{kg}$ of soil and up to 481 $\text{mkg}\Sigma 32\text{PCB}/\text{kg}$ of sludge-lignin). For the first time, such a powerful source of persistent organic pollutants has been discovered in the central ecological zone of the Baikal Natural Territory.

Keywords: BPPM, Baikal, persistent organic pollutants.

ВВЕДЕНИЕ

Байкальский целлюлознобумажный комбинат (БЦБК) фактически начал свою работу летом 1965 года. А уже 15 декабря 1966 г. в *New Scientist* [1] выходит заметка об обнаружении в различных частях Швеции токсичных веществ (ПХБ и ДДТ), относящихся в настоящее время к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) [2]. Два, на первый взгляд, не связанных между собой события предопределили использование на БЦБК оборудования, содержащего ПХБ. В результате в воды Байкала со стоками комбината стали попадать не только вещества чужеродные для экосистемы озера, но и СОЗ – вещества первого класса опасности. Их источник как технологическая специфика комбината [3], так и износ оборудования, аварии, а также применение диоксиноопасных технологий, не предусмотренных исходными техническими условиями. Никто не мог предположить во время строительства комбината, что эти токсичные вещества могут переноситься на десятки и сотни километров, находиться в окружающей среде годами и накапливаться по пищевой цепи.

На БЦБК, опираясь на опыт западных коллег, и прежде всего на инвентаризацию источников полихлорированных дибензо-пара-диоксинов и фуранов (ПХДД/Ф) агентства по защите окружающей среды (EPA) США [4] в 1990-х годах, искали прежде всего их. По данным зарубежных исследований [5], и по нашим данным из карт накопителей №№ 12, 13, 14, а так же по всей технологической цепи на БЦБК состав ПХДД/Ф соответствовал выбросам источников горения с преобладанием веществ фуранового ряда [6] и в целом не мог исключительно за счет известных на то время данных, привести к высоким значениям концентраций ПХДД/Ф в подкожном жире байкальской нерпы. [7] При этом на Усть-Илимском ЦБК в отходах были найдены ПХДД/Ф четко соответствующие по составу инвентаризационным данным EPA США.

До публикации ФГБУ «НПО Тайфун» [8] об обнаружении ПХБ на территории комбината в количествах до 674 $\text{мкг}\Sigma\text{ПХБ}/\text{кг}$ почвы, все исследования, касающиеся ПХБ в почвах рядом (точки №№ 8, 57 и рядом с метеостанцией), показывали существенно более низкие концентрации, не превышающие 70 $\text{мкг}\Sigma\text{ПХБ}/\text{кг}$ почвы и по нашему мнению в своих максимальных значениях могли быть от рассеянных источников электрифицированной железной дороги и ряда достаточно крупных населенных пунктов южного Байкала. Источниками ПХБ могли являться гидравлические жидкости, электрические кабели, мелкое электрооборудование и прочие малогабаритные технические ПХБ-содержащие устройства, отслеживание

местонахождения которых, разгерметизацию и попадание в окружающую среду и дальнейшую их идентификацию, выполнить практически невозможно.

Никто, нигде и никогда не сообщал об образовании ПХБ в технологических цепях ЦБП. Таким образом, результаты полученные «НПО Тайфун» на территории комбината стали отправной точкой для настоящего исследования. Изначально исследования проводились нами в тестовом режиме. Были исследованы СОЗ только в картах №№ 3,5,8 Солзанского полигона [9]. После получения положительного результата на присутствие СОЗ в шлам-лигнине и почвах полигона, было предпринято настоящее исследование.

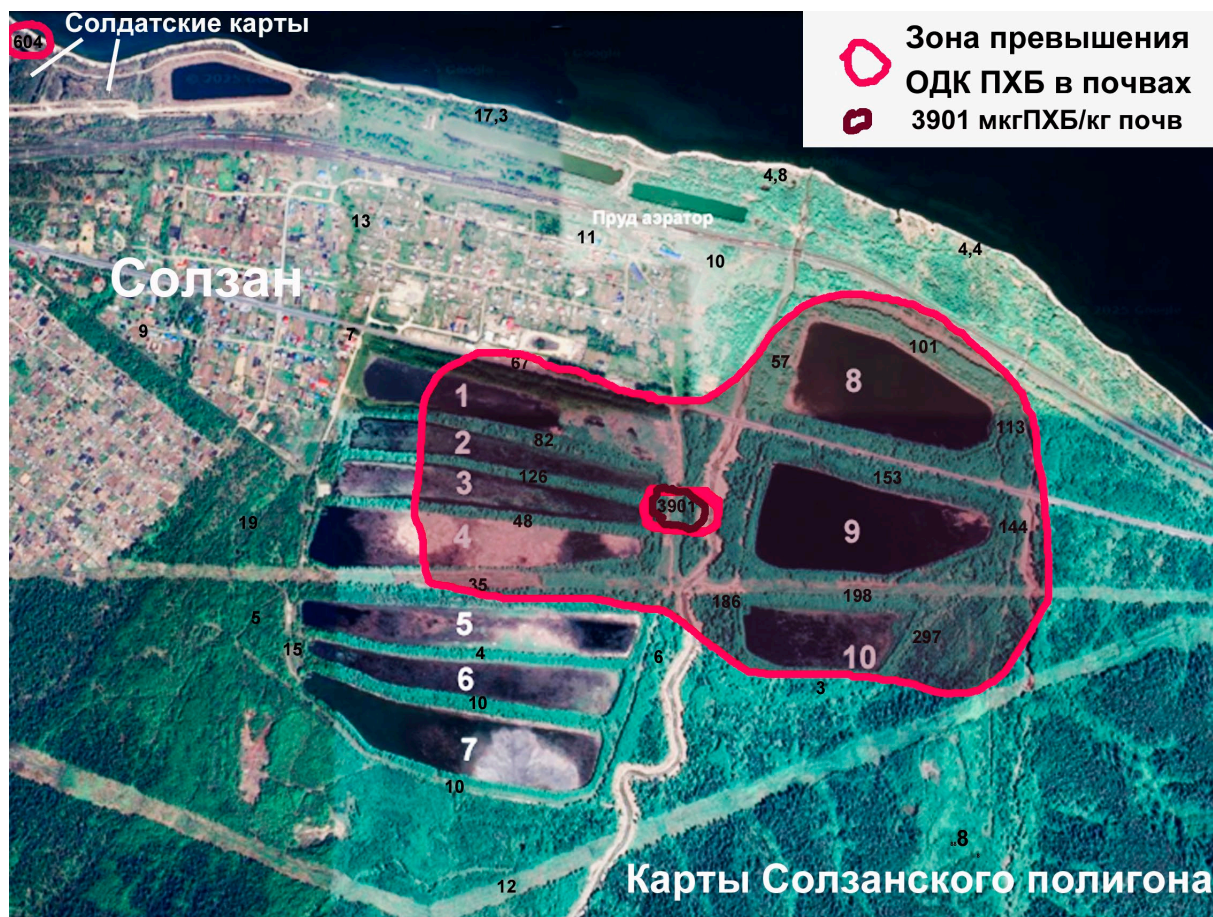


Рис. 1. Схема нумерации карт Солзанского полигона (белый шрифт) и отбора проб почв (черным шрифтом указаны концентрации суммы ПХБ). Красной сплошной линией очерчена зона концентраций ПХБ превышающих ОДК в почвах.

Fig. 1. Numbering scheme of maps of the Solzan landfill (white font) and soil sampling (concentrations of the amount of PCBs are indicated in black font). A red solid line outlines the zone of concentrations of PCBs exceeding UEC in soils.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Расположение Солзанского полигона и схема отбора проб приведены на рисунке 1. Отбор проб Солзанского полигона, шлам-лигнина (карты №№ 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10) и золы (карты №№ 4 и 5), а так же 2 пробы шлама из одной из «солдатских» карт производились пластиковой трубой 0,05 м внутреннего диаметра с борта «байката» на максимально возможную глубину (до 1,7 м). В

качестве фоновой пробы взят керн донных грунтов (2 пробы) в устье ручья, впадающего в Байкал чуть западнее Солдатских карт. Отбор проб почв производился методом конверта почвенным буром на всю глубину почвенного слоя А (до 0,15–0,20 м).

Отбор всех проб производился с августа по октябрь 2024 года. После отбора, пробы доставлялись в лабораторию № 24 ИГХ СО РАН, где высушивались при естественных условиях до постоянного веса. Аналитические процедуры: внесение стандартов, экстракция в аппаратах Сокслетта, отделение липидов гельпроникающей хроматографией на Bio-Bead SX-3, очистка от мешающих примесей на активированных окиси алюминия, силикагеле и анализ на хромато-масс-спектрометрическом комплексе «Кристалл 5000» более подробно описаны ранее [10]. В каждой из проб определялись: ПХБ (31 конгенер ПХБ (номер IUPAC, указан в порядке элюирования из хроматографической колонки): 8, 31, 28, 52, 49, 47, 44, 74, 101, 99, 97, 85, 77, 110, 149, 118, 153, 132, 105, 141, 138, 126, 187, 183, 128, 177, 156, 180, 170, 196 и 194), а также остаточные количества пестицидов: п,п'-дихлордифенилтрихлорэтан (п,п'-ДДТ), п,п'-дихлордифенилдихлорэтилен (п,п'-ДДЭ), п,п'-дихлордифенилдихлорэтан (п,п'-ДДД), о,п'-ДДТ, о,п'-ДДЭ, о,п'-ДДД, пентахлорбензол (ПeХБ), гексахлорбензол (ГХБ), транс-хлордан, гептахлор, цис-хлордан, оксихлордан, транс-нонахлор, цис-нонахлор, дильдрин, эндрин. Использовались стандарты указанных выше конгенов ПХБ и пестицидов производства компании Dr. Ehrenstorfer (Augsburg (Германия)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего на содержание СОЗ было исследовано 70 проб. Суммарные характеристики полученных данных приведены в таблице 1.

Для пентахлорбензола, транс-хлордана, цис-хлордана, транс-нонахлора и ряда других СОЗ найденные концентрации оказались достаточно низкими. В высших звеньях трофической сети оз. Байкал эти соединения так же присутствовали в следовых количествах [10]. Сумма соединений группы ДДТ в настоящее время не нормируется гигиеническими нормативами в нашей стране, тем не менее, согласно прошлому ГН 1.2.3111-13, где ПДК остаточных количеств суммы ДДТ не должна превышать 100 мкг/кг почв, в настоящем случае было обнаружено превышение этого норматива в картах: 2 (135 мкг/кг), 6 (176 мкг/кг) и 9 (102 мкг/кг). Согласно литературным данным [11] основным поставщиком соединений группы ДДТ в озеро Байкал являются заброшенные склады, расположенные в водосборном бассейне реки Селенга и содержащие остаточные количества пестицидов. Как показали исследования таких складов в Горном Алтае, и в пос. Артыбаш Телецкого озера, поступление ДДТ в окружающую среду происходит и по настоящее время, что связано со снижением скорости деградации ДДТ в условиях их повышенных концентраций в местах бывшего их складирования [12]. Нахождение соединений группы ДДТ на Солзанском полигоне в настоящее время вызывает много вопросов, тем более, что ранее, в мониторинговой точке 8 (рис. 1) расположенной у 10 карты Солзанского полигона и ранее отмечались

повышенные концентрации исходного п,п'-ДДТ [13]. Не исключено, что это результат несанкционированного поступления на полигон отходов, содержащих ДДТ.

Таблица 1. Концентрации (мкг/кг сухого веса) всех обнаруженных СОЗ в почвах, шламе Солзанского полигона и прилегающих к нему территорий.

Table 1. Concentrations (mcg/kg of dry weight) of all detected POPs in the soils, sludge of the Solzan landfill and adjacent territories.

СОЗ	Минимум	Максимум	Среднее	Медиана
Пентахлорбензол	0,01	6,16	0,76	0,15
Гексахлорбензол	0,01	63	0,85	0,47
Транс-хлордан	0,07	0,11	0,94	0,10
2,4-ДДЭ	0,03	3,34	1,09	0,43
Цис-хлордан	0,08	0,24	0,14	0,12
Транснонахлор	0,01	0,16	0,06	0,05
4,4'-ДДЭ	0,02	27	3,18	0,99
2,4'-ДДД	0,16	26	4,70	1,66
4,4'-ДДД	0,07	90	13,7	4,81
2,4-ДДТ	0,21	49	10,7	2,56
4,4'-ДДТ	0,94	27	7,3	1,18
Σ ₃₂ ПХБ	1,17	3900	160	51

Гексахлорбензол при действующем нормативе до 30 мкг/кг почвы (СанПиН 1.2.3685–21), показал двукратное превышение ПДК в почве с северной стороны карты № 9 (60 мкг/кг) и в шлам-лигнине этой же карты (63 мкг/кг). Что так же может быть следствием разового несанкционированного поступления.

Концентрации ПХБ в почвах полигона, шлам-лигнине, а также отдельных пробах на территории комбината в отдельных случаях оказались достаточно высокими. Так ОДК (20 мкг/кг почвы (СанПиН 1.2.3685–21)) в шлам-лигнине превышено во всех картах накопителях, где складирован шлам-лигнин (табл. 2.). В картах 4 и 5, заполненных золой шлам-лигнина концентрация ПХБ была существенно ниже. Содержание ПХБ в почвах полигона было неоднородным. Превышение ОДК для почв отмечалось вблизи карт 1, 2, 3, 8, 9 и 10. На левом берегу р. Большая Осиновка у карт 2 и 3 максимальная концентрация ПХБ составила 3900 мкг/кг почвы, что значительно больше, чем было ранее найдено в промзоне «химпрома» Усолья Сибирского [14]. При этом в жилой зоне поселка Солзан превышение ОДК по сумме ПХБ обнаружено не было ни в одной из проб.

Конгенерный состав ПХБ во всех пробах претерпел существенные изменения относительно исходной технической смеси «совол». Уменьшилось количество «легких ПХБ», возросло количество «тяжелых». При этом более глубокие изменения характерны пробам почв. Вероятнее всего это связано с бóльшим колебанием температур в почвах, и возгонкой низкохлорированных конгенеров ПХБ с поверхности почв при положительных температурах окружающей среды, чем в картах накопителях, обычно имеющих верхний

водный слой толщиной до 1,3 метра на момент пробоотбора, способный выравнять суточные и сезонные температурные колебания.

Таблица 2. Концентрации Σ_{32} ПХБ (мкг/кг сухого веса) в картах накопителей Солзанского полигона (карты №№ 1–10)

Table 2. Concentrations of Σ_{32} PCB (mcg/kg dry weight) in the storage cards of the Solzansky landfill (cards No. 1–10)

Карты	Верхний слой шлама (0–0,1 м)	Среднее ниже 0,1 м
1	51	223
2	144	303
3	286	89
4	21	19
5	17	15
6	367	416
7	42	430
8	481	181
9	59	277
10	60	273

ПХБ обнаружен в грунтах пруда аэратора, 240 мкг/кг ила и 48 мкг/кг грунта в предыдущем отстойнике. В настоящее время эти емкости не задействованы в системе очистки сточных вод, и сброс очищенных сточных вод идет иным путем, тем не менее, полученные данные свидетельствуют сколь высоки могли быть поступления ПХБ в воды озера в прошлом.

Интересным является факт обнаружения повышенных концентраций ПХБ (до 61 мкг/кг шлама) в старых «солдатских картах», которые были заполнены отходами комбината ранее всех остальных, что может свидетельствовать в пользу версии начала поступления ПХБ в окружающую среду с БЦБК с самого начала работы комбината.

Концентрации ПХБ грунтов прибрежной зоны, имитирующей карты полигона, показали 1,2 мкг/кг для верхнего слоя и 5,8 мкг/кг глубже 0,1 м. Что минимум в 2,5 раза ниже, чем минимально было найдено для карт Солзанского полигона, содержащих золу. Таким образом, нет никаких сомнений во внешнем поступлении СОЗ в карты полигона. С другой стороны, несколько повышенные концентрации ПХБ глубже 0,1 м могли быть следствием подземного стока, выяснение влияния которого в программе работ запланировано не было.

Чтобы понять значимость найденных величин содержания СОЗ в почвах и шлам-лигнине Солзанского полигона важно отметить, что обычные концентрации ПХБ побережья озера Байкал и верховья питающих его рек содержат около 1 мкг Σ_{32} ПХБ /кг почв. В районе населенных пунктов до 10 мкг/кг и только в районе крупных промышленных центров, какими являются Ангарск, Байкальск, Шелехов и Усолье-Сибирское эти концентрации изредка

достигали 40–70 мкг/кг и не более 260 мкг/кг в почве промышленной площадки г. Усолье-Сибирское [14]. При этом, в некоторых случаях, например в пос. Лиственничное рядом с трансформатором в 2002 г. концентрация ПХБ составляла 40 мкг/кг почв. После того как трансформатор был убран, спустя 8 лет концентрация в почве снизилась до 3 мкг/кг почв. Такие же колебания концентраций ПХБ отмечались и для северного Байкала на существенно большей территории 20 лет назад [15].

Из всех исследованных СОЗ только ДДТ и ПХБ производились промышленностью в нашей стране в достаточно больших объемах [16]. Вероятно, именно поэтому в биоте озера Байкал именно эти группы СОЗ пока еще присутствуют в высоких концентрациях [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые на территории центральной экологической зоны Байкальской природной территории обнаружен столь значительный источник стойких органических загрязнителей, а именно ПХБ.

Обнаруженные повышенные количества ДДТ и гексахлорбензола в некоторых пробах Солзанского полигона, скорее всего, являются следствием нерегулируемого поступления СОЗ-содержащих отходов неизвестного происхождения на территорию полигона через три не охраняемых въезда из четырех возможных.

В результате получения новых данных о содержании ПХБ в Солзанском полигоне появилась возможность получить ответ на непонятное ранее, временное повышение содержания ПХБ в прибрежных почвах северного Байкала, хребта Хамар-Дабан и в лежащих у его основания торфяниках южного Байкала в конце 1990-х – начале 2000-х. Это позволит лучше понимать процессы локальной хроматографии СОЗ в пределах Байкальской природной территории.

Естественно, мониторинг СОЗ и других токсичных соединений, хотя бы в пределах центральной экологической зоны, должен быть продолжен.

В настоящее время предприятием «Росатом» ведутся работы по устранению накопленного вреда на промплощадках г. Усолье-Сибирское и г. Байкальск. Ожидается, что после завершения этих работ произойдет ускорение процесса падения концентраций ПХБ в экосистеме озера Байкал до фоновых значений. Такое же, как это было в 90-х годах прошлого века в Западной Европе после принятия «антидиоксиновых» мер по прекращению использования, ликвидации источников и технологий продуцирующих СОЗ.

Аналитические процедуры были выполнены на базе Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН.

Настоящее исследование было выполнено в рамках проведения работ по гранту № 075-15-2024-533 Министерства науки и высшего образования РФ на выполнение крупного научного проекта по приоритетным направлениям научно-технологического развития «Фундаментальные исследования

Байкальской природной территории на основе системы взаимосвязанных базовых методов, моделей, нейронных сетей и цифровой платформы экологического мониторинга окружающей среды».

ACKNOWLEDGEMENT

This research was carried out as part of the work under grant No. 075-15-2024-533 from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for the implementation of a major scientific project in priority areas of scientific and technological development “Fundamental research of the Baikal natural Territory based on a system of interrelated basic methods, models, neural networks and a digital platform for environmental monitoring of the environment”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Jensen S. (1966). Report of a new chemical hazard. *New scientist*, 32, 612. <https://exhibits.lib.unc.edu/items/show/7436>.
2. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения 08.10.2025).
3. Тарасова Е.Н., Мамонтов, А.А., Мамонтова Е.А., Кузьмин М.И. (2006) Некоторые параметры состояния экологической системы оз. Байкал на основе многолетних наблюдений. *ДАН*. 409(5), 683–687. https://elibrary.ru/download/elibrary_9282282_65402352.PDF
4. U.S. Environmental Protection Agency. (1998) The inventory of sources of dioxin in the United States. Washington, DC. External Review Draft, EPA/600/P-98/002Aa. [Document Display | NEPIS | US EPA](#) (дата обращения 08.10.2025)
5. Кальбфус, В. (1997). Загрязнение окружающей среды диоксинами и фуранами целлюлозно-бумажной промышленности. *Целлюлоза, бумага, картон. Институт исследования воды*, (5–6), 42.
6. Мамонтов А.А. (2001) *Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и родственные соединения в экосистеме озера Байкал*. М.: Академия наук о Земле.
7. Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A., Klasmeier J., & McLachlan M.S. (1997) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in Baikal seal. *Chemosphere*, 34(11), 2419–2427. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)00088-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)00088-x).
8. Левшин Д.Г., Запечалов М.А. (2023). Загрязнение почв стойкими органическими загрязнителями и полициклическими ароматическими углеводородами в зоне влияния Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Материалы конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии». Иркутск: ИГХ СО РАН, С. 88–91.
9. Мамонтов А. А., Мамонтова Е. А. (2025). Стойкие органические загрязнители Солзанского полигона БЦБК. Материалы «VIII Международной Верещагинской Байкальской конференции» Иркутск: Россия, С. 371–372.
10. Mamontov A.A., Mamontov A.M., & Mamontova E.A. (2023) POPs Assessment for Biomonitoring of Lake Baikal Pelagial (1997–2017): Results of Using Big Golomyanka

- Comephorus Baicalensis (Pallas, 1776) Species. *Russian Journal of General Chemistry*, 93(13), 3353–3362. <https://doi.org/10.1134/S107036322313011X>.
11. Zhulidov, A. V., Headley, J. V., Pavlov, D. F., Robarts, R. D., Korotova, L. G., Vinnikov, Y. Y., & Zhulidova, O. V. (2000). Riverine fluxes of the persistent organochlorine pesticides hexachlorocyclohexane and DDT in the Russian Federation. *Chemosphere*, 41(6), 829–841. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00520-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00520-2).
 12. Робертус Ю.В., Пузанов А.В., Куликова-Хлебникова Е.Н., Любимов Р.В. (2017). Оценка содержания хлорорганических пестицидов в объектах окружающей среды на территории республики Алтай. *Агрехимия*, (3), 38–47. https://elibrary.ru/download/elibrary_29008423_30557839.pdf.
 13. Mamontov A.A., Tarasova E.N., & Mamontova E.A. (2018). Persistent Organic Pollutants in Soils of Southern Baikal. *Russian Journal of General Chemistry*, 88(13), 2862–2870. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363218130066>.
 14. Mamontov, A.A., Mamontova, E.A., Tarasova, E.N., & McLachlan, M.S. (2000). Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal. *Environ. Sci. & Technol.*, 2000, 34(5), 741–747. <https://doi.org/10.1021/es991047r>.
 15. Mamontov, A.A., Tarasova, E.N., Mamontova, E.A., & Kerber, E.V. (2015). The Change of Polychlorinated Biphenyls Content in Soil of Coastal Zone of Lake Baikal in 1997–2012. *Russian Journal of General Chemistry*, 85(13), 2945–2951. <https://doi.org/10.1134/S1070363215130125>.
 16. Treger Y. A. (2012). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: The Ways of Its Implementation in the Russian Federation. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 6(5), 647–651. <https://doi.org/10.1134/S1990793112050259>.

References:

1. Jensen S. (1966). Report of a new chemical hazard. *New scientist*, 32(525), 612. <https://exhibits.lib.unc.edu/items/show/7436>.
2. Stockholm convention on persistent organic pollutants. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (accessed 08.10.2025).
3. Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A., & Kuzmin M.I. (2006). Some parameters of the ecological system of the lake. Baikal based on long-term observations. *DAN=DAN*, 409(5), 683–687 (in Russ).
4. U.S. Environmental Protection Agency. (1998). The inventory of sources of dioxin in the United States. Washington, DC. External Review Draft, EPA/600/P-98/002Aa. . [Document Display | NEPIS | US EPA](#) (дата обращения 08.10.2025).
5. Kalbfus V. (1997). Environmental pollution by dioxins and furans of the pulp and paper industry. *CBK=PPI*, (5-6), 42–45 (in Russ).
6. Mamontov A.A. (2001). *Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and related compounds in the ecosystem of Lake Baikal*. M.: Academy of Earth Sciences.
7. Tarasova E.N., Mamontov A.A., Mamontova E.A., Klasmeier J., & McLachlan M.S. (1997). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in Baikal seal. *Chemosphere*, 34(11), 2419–2427. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)00088-x](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)00088-x).
8. Levshin D.G., & Zapevalov M.A. (2023). Soil pollution with persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in the zone of influence of the Baikal Pulp and Paper Mill. Proceedings of the conference of young scientists “Modern problems of geochemistry”. Irkutsk: IGC SB RAN, P. 88–91 (in Russ).
9. Mamontov A. A., & Mamontova E. A. (2025). Persistent organic pollutants of the Solzansky landfill. Proceedings of the “VIII International Vereshchagin Baikal Conference” Irkutsk: Russia, P. 371–372 (in Russ).

10. Mamontov A.A., Mamontov A.M., & Mamontova E.A. (2023). POPs Assessment for Biomonitoring of Lake Baikal Pelagial (1997–2017): Results of Using Big Golomyanka *Comephorus Baicalensis* (Pallas, 1776) Species. *Russian Journal of General Chemistry*, 93(13), 3353–3362. <https://doi.org/10.1134/S107036322313011X>.
11. Zhulidov A.V., Headley J.V., Pavlov D.F., Robarts R.D., Korotova L.G., Vinnikov Y.Y. & Zhulidova O.V. (2000). Riverine fluxes of 313 the persistent organochlorine pesticides hexachlorocyclohexane and DDT in the Russian Federation. *Chemosphere*. 41(6), 829–841. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00520-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00520-2).
12. Robertus Yu.V., Puzanov A.V., Kulikova-Khlebnikova E.N., & Lyubimov R.V. (2017). Assessment of the content of organochlorine pesticides in environmental objects in the territory of the Altai Republic. *Agroximia=Agrochemistry*, (3), 38–47 (in Russ).
13. Mamontov A.A., Tarasova E.N., & Mamontova E.A. (2018). Persistent Organic Pollutants in Soils of Southern Baikal. *Russian Journal of General Chemistry*, 88(13), 2862–2870. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070363218130066>.
14. Mamontov, A.A., Mamontova, E.A., Tarasova, E.N., & McLachlan, M.S. (2000). Tracing the Sources of PCDD/Fs and PCBs to Lake Baikal. *Environ. Sci. & Technol.*, 34(5), 741–747. <https://doi.org/10.1021/es991047r>.
15. Mamontov, A.A., Tarasova, E.N., Mamontova, E.A., & Kerber, E.V. (2015). The Change of Polychlorinated Biphenyls Content in Soil of Coastal Zone of Lake Baikal in 1997–2012. *Russian Journal of General Chemistry*, 85(13), 2945–2951. <https://doi.org/10.1134/S1070363215130125>.
16. Treger, Y. A. (2012). Stockholm convention on persistent organic pollutants: The ways of its implementation in the Russian Federation. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 6(5), 647–651. <https://doi.org/10.1134/S1990793112050259>.



УДК 66.013.8

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29014

От статистики ошибок к регламенту экспертизы: повышение качества паспортов безопасности химической продукции в России

Д. А. Хмыз¹, В. О. Боголюбова¹, А. С. Заикин¹, О. С. Гераскина¹✉, А. Ф. Савина¹

¹Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик», Москва, Россия, o.geraskina@ciscenter.org

Поступила в редакцию: 16.10.2025; после доработки: 01.12.2025 г.; принята в печать: 02.12.2025 г.

Аннотация – В статье рассматриваются ключевые проблемы, связанные с качеством паспортов безопасности химической продукции (ПБ) в Российской Федерации, и предлагаются пути их решения через формализацию процедуры экспертизы. На основе анализа статистики за последние годы выявлены типичные ошибки и несоответствия, приводящие к возвратам и отказам при регистрации ПБ. Авторы акцентируют внимание на критически важных разделах документа – 2, 3, 5, 11 и 14, ошибки в которых напрямую влияют на достоверность информации об опасности, токсичности и условиях безопасного обращения с химической продукцией. В статье представлена разработанная Ассоциацией «НП КИЦ СНГ» балльная система оценки несоответствий и внутренний регламент экспертизы, направленные на повышение объективности и прозрачности процедуры. Реализация данного подхода позволит унифицировать экспертную оценку, снизить количество ошибок и повысить доверие к отечественной химической продукции в преддверии введения технического регламента «О безопасности химической продукции» в 2026 году.

Ключевые слова: паспорт безопасности, химическая продукция, экспертиза, регламент, балльная система, технический регламент, безопасность.

Administrative regulations for ensuring chemical safety

UDC 66.013.8

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29014

From error statistics to expert review procedures: improving the quality of safety data sheets in Russia

Daria A. Khmyz¹, Victoria O. Bogolyubova¹, Anton S. Zaikin¹, Olga S. Geraskina¹✉, and Anastasia F. Savina¹

¹Association “Non-Profit Partnership “Coordination and Information Center of the CIS Member States for the Convergence of Regulatory Practices”, Moscow, Russia, o.geraskina@ciscenter.org

Received: October 16, 2025; Revised: December 1, 2025; Accepted: December 2, 2025

Abstract – The article examines key issues related to the quality of Safety Data Sheets (SDS) for chemical products in the Russian Federation and proposes ways to improve them through the formalization of the expert review procedure. Based on the analysis of recent statistics, the authors identify typical errors and nonconformities that lead to returns and refusals during SDS registration. Special attention is given to the most critical sections – 2, 3, 5, 11, and 14 – where inaccuracies directly affect the reliability of information on hazards, toxicity, and safe handling conditions of chemical products. The article presents a scoring system for evaluating nonconformities and an internal expert review regulation developed by CIS Center, aimed at increasing objectivity and transparency in the assessment process. The implementation of this approach will help to standardize expert evaluations, reduce the number of errors, and strengthen confidence in domestic chemical products ahead of the introduction of the Technical Regulation “On the Safety of Chemical Products” in 2026.

Keywords: safety data sheet, chemical products, expert review, regulation, scoring system, technical regulation, safety.

ВВЕДЕНИЕ

В условиях стремительного роста объемов производства и обращения химической продукции вопросы обеспечения её безопасности приобретают особую актуальность. Одним из ключевых инструментов, направленных на минимизацию рисков при транспортировке, хранении и использовании химических веществ, является паспорт безопасности химической продукции (ПБ). Этот документ содержит исчерпывающую информацию об опасных свойствах вещества или смеси, правилах безопасного обращения, мерах реагирования при чрезвычайных ситуациях и требованиях к маркировке и транспортировке.

Анализ практики экспертизы и регистрации паспортов безопасности в Российской Федерации выявил ряд проблем, среди которых - высокая доля возвратов на доработку, ошибки в критически важных разделах, отсутствие унифицированных критериев экспертной оценки. В условиях подготовки к принятию технического регламента «О безопасности химической продукции», который должен вступить в силу в 2026 году, вопросы качества и достоверности ПБ становятся особенно значимыми. Настоящее исследование направлено на анализ типовых несоответствий, выявленных на основе 30-летнего опыта проведения экспертизы паспортов, и обоснование подходов к формализации процедуры их оценки, в том числе через разработку внутреннего регламента и систему балльной оценки ошибок.

Анализ качества паспорта безопасности химической продукции в Российской Федерации

С каждым годом химическая продукция всё активнее входит в нашу жизнь, от стройматериалов и бытовой химии до сложных промышленных компонентов. При этом далеко не все задумываются: насколько безопасны эти вещества при транспортировке, хранении и использовании? Главный инструмент информирования – паспорта безопасности химической продукции – документ, который должен подробно описывать, какие опасности несёт

продукт, что делать в аварийной ситуации, как оказывать первую помощь, какие есть ограничения по применению, контактные данные производителя, а также правила хранения и транспортировки.

С 1995 года специалистами Ассоциации «НП КИЦ СНГ» (далее по тексту – Ассоциация) было зарегистрировано около 100 000 ПБ на различные виды химической продукции.

С 2022 по 2025 год в Ассоциацию поступило 24613 паспортов безопасности на экспертизу. Статистика показывает, что:

- 70% паспортов были зарегистрированы с первого раза;
- 23% были зарегистрированы после второго или третьего исправления;
- 7% паспортов получили окончательный отказ даже после трёх повторных экспертиз [1].

Такая доля отказов указывает на наличие системных проблем в подготовке ПБ, что может быть связано с нехваткой компетентных специалистов, незнанием действующих законодательств и норм по составлению ПБ, нехваткой ресурсов и отсутствием унифицированных требований.

Особое внимание стоит уделить тому, что около 70% ПБ касаются продукции, относящейся к опасным грузам при транспортировке. Это лакокрасочные материалы, агрохимикаты и пестициды, бытовая химия, продукты нефтепереработки, а также органические и неорганические вещества (рис. 1).

Ошибки в ПБ могут привести к серьёзным угрозам: для людей - к выбору неподходящих средств индивидуальной защиты или мер первой помощи, что может повлечь за собой негативные последствия для здоровья, вплоть до летального исхода. Для производителя или поставщика ошибки в ПБ несут серьёзные риски: из-за неправильной классификации продукции при перевозках или сокрытия опасных компонентов в составе возможны, например, задержка товара на таможне, дополнительные расходы на оплату штрафстоянки и др. Таким образом, важность корректного составления и заполнения ПБ неоспорима: от этого зависит безопасность всех участников процесса обращения химической продукции. Ошибки в паспорте могут привести к реальным угрозам для людей, окружающей среды и инфраструктуры [1].



Рис.1. Распределение по видам продукции [2].

Fig.1. Distribution of products by type [2].

На фоне подготовки к принятию нового технического регламента РФ «О безопасности химической продукции», который планируется принять в 2026 году, наблюдается значительный рост поданных заявок на регистрацию ПБ. Данная тенденция за период с 2022 по 2025 гг. показана на рисунке 2. Это подтверждает возрастающее внимание производителей к соблюдению регуляторных требований. Ожидаемое принятие национального технического регламента станет переломным моментом в регулировании химической продукции в России. Он создаст единую систему требований к ПБ и сделает регистрацию обязательной. Это повысит как качество паспортов, так и безопасность обращения химических веществ в стране [2].

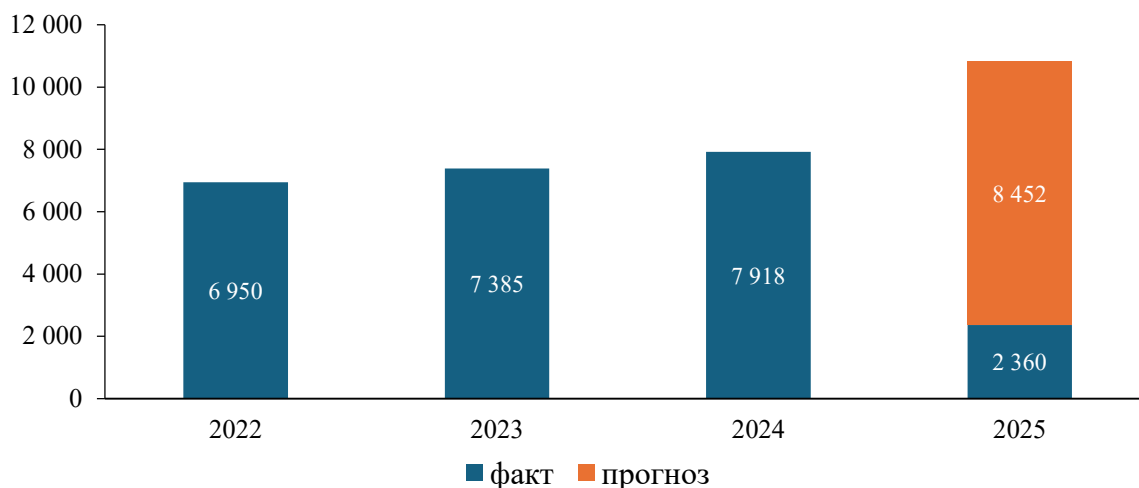


Рис. 2. Количество ПБ, поданных на регистрацию по годам [2].

Fig. 2. Number of SDS submitted for registration by year [2].

Корректный и грамотно составленный ПБ - это не просто формальность, а инструмент защиты людей, окружающей среды и инфраструктуры. Представленные статистические данные подтверждают: качество ПБ в России улучшается, но остаются проблемы, требующие системного подхода. Чем выше требования к ПБ - тем выше доверие к химической продукции на российском и международном рынках. Принятие нового регламента усилит контроль за ПБ, минимизирует риски и повысит доверие к химической отрасли на внутреннем и международном уровне.

Важность разделов ПБ

Анализ статистики регистрации ПБ показывает, что значительная часть заявок возвращается на доработку. Это свидетельствует о наличии системных проблем при подготовке сопроводительной документации, в том числе ПБ, а также о сложности процедуры оценки соответствия. Данная ситуация приобретает особую актуальность в свете требований технического регламента «О безопасности химической продукции» (ТР «ОБХП»).

ТР «ОБХП» будет устанавливать обязательные требования к химической продукции, включая необходимость наличия ПБ не только в рамках отдельных отраслей, но в так называемом «горизонтальном» формате, охватывающем все

виды химической продукции (с учетом определенных исключений), вводимой в обращение на территории Российской Федерации. Согласно положениям ТР «ОБХП», изготовитель (уполномоченное изготовителем лицо) и импортер химической продукции, выпускающие химическую продукцию в обращение, должны будут составлять ПБ. При этом ПБ должен будет включаться в состав сопроводительной документации при поставках продукции.

Процедура оценки соответствия требованиям ТР «ОБХП» будет проводиться в форме государственной регистрации. Важным отличием российской системы от практики, принятой в ряде зарубежных юрисдикций, является то, что государственной регистрации подлежат не только индивидуальные химические вещества, но и смеси. ТР «ОБХП» предусматривает поэтапную регистрацию, согласно которой в течение переходного периода в первую очередь подлежат регистрации индивидуальные химические вещества. Регистрация смесей возможна после включения всех входящих в их состав веществ в реестр химических веществ и смесей. Перед подачей документов на государственную регистрацию заявитель должен будет убедиться, что все компоненты смеси внесены в реестр.

При вступлении в силу ТР «ОБХП» этапы процедуры государственной регистрации будут следующими:

- 1) подача документов в уполномоченный орган;
- 2) формальная проверка документов. При необходимости – направление дозпроса;
- 3) передача документов в экспертную организацию;
- 4) проведение экспертизы представленных документов и сведений, в том числе ПБ;
- 5) формирование заключения: экспертная организация направляет в уполномоченный орган заключение (положительное или отрицательное);
- 6) при отрицательном заключении заявитель дорабатывает документы и подаёт их повторно;
- 7) заключение может быть обжаловано в соответствии с законодательством РФ;
- 8) принятие решения уполномоченным органом: на основании экспертного заключения в течение одного рабочего дня принимается решение о государственной регистрации или об отказе в ней;
- 9) информирование заявителя: при положительном решении уведомление направляется через Единый портал государственных услуг;
- 10) передача данных в ГИСП: заявление, паспорт безопасности и экспертное заключение поступают в Государственную информационную систему промышленности по системе межведомственного электронного взаимодействия;
- 11) внесение данных в реестр: информация о зарегистрированной продукции включается в цифровое досье, часть которого автоматически формируется из проверенного ПБ.

ПБ будет представлять собой один из ключевых документов, необходимых для государственной регистрации химической продукции в рамках требований ТР «ОБХП». Корректность его оформления напрямую будет влиять на принятие уполномоченным органом решения о регистрации или об отказе в ней. Учитывая высокую долю возвратов паспортов безопасности на доработку, особое значение будет приобретать качество подготовки паспортов безопасности и их полное соответствие установленным требованиям.

Анализ практики в экспертной оценке ПБ показывает, что разделы паспорта безопасности не равнозначны по своей критичности. Ошибки в некоторых из них могут обернуться гораздо более серьёзными последствиями, чем в других. Особое внимание уделяется информации из разделов 2, 3, 5, 11 и 14, так как именно на достоверных данных этих разделов основывается остальная информация паспорта безопасности. Ниже мы подробно рассмотрим каждый из этих разделов и поясним их роль в общей структуре паспорта безопасности [3, 4, 5].

Раздел 2 содержит информацию, касающуюся оценки и обозначения опасности химической продукции, а именно степень опасности химической продукции в целом, которая состоит из классификации в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и классификацией в соответствии с согласованной на глобальном уровне системе классификаций опасности и маркировки химической продукции (СГС), внедренной в российское законодательство через серию стандартов ГОСТ 32419, ГОСТ 32423, ГОСТ 32424, ГОСТ 32425, а также сведения о предупредительной маркировке по ГОСТ 31340, включающие сигнальное слово, символы опасности и краткую характеристику опасности [3, 4, 5].

Ошибки в данном разделе критичны для всего ПБ, поскольку он содержит наиболее полные сведения об опасностях, связанных с обращением с химической продукцией. Недостоверная информация может привести к недостаточной реакции на потенциальные угрозы и увеличить риск несчастных случаев. Не менее важно то, что на основе классификации опасности подбираются соответствующие меры защиты, меры реагирования, ликвидации и т.д.

В разделе 3, посвящённом информации о компонентах, особо важно обеспечить достоверность сведений о составе. Именно от корректности данных в подразделе 3.2 «Компоненты» зависит правильная классификация опасности и заполнение всех последующих разделов ПБ. Этот раздел является ключевым структурным элементом ПБ. В нем необходимо перечислить химические наименования компонентов, их массовые доли (фактический состав в массовых процентах до 100 %), а также гигиенические нормативы в воздухе рабочей зоны ((предельно допустимая концентрация химического вещества (ПДК) или ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ)). Также нужно указать класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76 и идентификационные номера ((номер вещества в реестре Chemical Abstracts Service (№ CAS) и номер вещества в реестре Европейского химического агентства (№ EC)) для каждого вещества. Ошибки в этом разделе могут привести к неправильной оценке опасности, что может вызвать неблагоприятные последствия для здоровья

человека и окружающей среды. Например, если не указаны опасные компоненты или их концентрации, это может стать причиной недостаточной защиты работников, находящихся в зоне риска, а также потребителей продукции [3, 4, 5].

В разделе 5 представлены важные сведения о мерах и средствах обеспечения пожарной и взрывной безопасности. Этот раздел содержит информацию, касающуюся общей характеристики пожарной и взрывной опасности, ее показателей, а также состава продуктов горения и термодеструкции. Эта информация является ключевым моментом для понимания потенциальных угроз. Рассматриваются как рекомендуемые, так и запрещенные средства тушения пожаров, а также меры реагирования при пожаре, и специфика процесса тушения. Особое внимание уделяется подразделам 5.1 и 5.2, в которых содержатся сведения о пожарной и взрывной опасности продукции в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.044, и Федерального закона «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» от 22.07.2008 N 123-ФЗ. Эти сведения охватывают свойства веществ и материалов, определяющие их способность к возникновению и распространению горения. К таким характеристикам относятся группа горючести, способность к самовозгоранию, а также возможность взрыва и горения при взаимодействии с водой, кислородом и другими веществами.

Важность корректности заполнения данных о пожароопасных свойствах с предельной точностью очевидна. Эффективной опорой в данном вопросе являются достоверные источники информации и испытания продукции. Корректность этих данных непосредственно влияет на классификацию продукции, ее маркировку и условия транспортировки. Ошибки в данном подразделе могут привести к искажению информации в последующих разделах, а также в ПБ в целом, что в свою очередь отразится на адекватной оценке рисков и обеспечении защиты здоровья людей и окружающей среды [3, 4, 5].

В разделе 11 содержатся сведения, которые характеризуют токсичность химической продукции т. е. опасность для здоровья человека. Раздел включает в себя общую характеристику воздействия, оценку степени опасности для организма, наиболее характерные проявления опасности, пути воздействия на организм человека, а также поражаемые органы, ткани и системы. В нем указываются конкретные органы и системы, на которые продукция или её компоненты могут оказывать вредное воздействие, приводятся сведения об опасных для здоровья последствиях при непосредственном контакте, а также информация об отдалённых последствиях воздействия и показатели острой токсичности [3, 4, 5].

Сведения, содержащиеся в данном разделе, в частности в подразделах 11.1, 11.4, 11.5 и 11.6, имеют тесную связь с разделом 2. Ошибки в классификации, представленной в разделе 2, могут привести к некорректной оценке токсичности. И наоборот: например, неверный расчет показателей острой токсичности для продукции в целом может привести к неправильной оценке класса опасности в классификации по СГС, в разделе 2 ПБ. Важность данного раздела заключается в том, что ошибки в нем могут привести к

недооценке опасности вещества, и, как следствие, недостаточной защите здоровья человека. Как и в ранее рассмотренных разделах, ошибки в данном разделе влекут за собой искажения в других. Более того, для смесевой продукции допускается математический расчет показателей острой токсичности, что снижает затраты на лабораторные исследования, однако данные расчеты одна из основных причин ошибок в ПБ [3, 4, 5].

Раздел 14 содержит ключевые сведения, обеспечивающие безопасность при транспортировке химической продукции. Он включает информацию о транспортных классах опасности в соответствии с Рекомендациями ООН по перевозке опасных грузов, требования к упаковке и маркировке, а также меры по обеспечению безопасности при перевозке. Ошибки в разделе 14 могут привести к серьёзным происшествиям, создавая угрозу для персонала, населения и окружающей среды. Правильное оформление данного раздела позволяет избежать аварий и обеспечить безопасные условия транспортировки химических веществ [3, 4, 5].

Следует отметить, что акцент на разделы 2, 3, 5, 11 и 14 не снижает значимости остальных разделов ПБ. Однако именно достоверность информации в указанных разделах критически влияет на точность классификации опасности, полноту маркировки, корректность оценки рисков и обеспечение защиты здоровья человека и окружающей среды. Повышенное внимание к этим разделам позволяет значительно снизить вероятность включения недостоверной информации в паспорт безопасности, что, в свою очередь, обеспечивает пользователей полными и достоверными сведениями о безопасном обращении с химической продукцией [4].

Регламент экспертизы

В действующем законодательстве и нормативных документах отсутствуют критерии значимости разделов паспорта, а также чёткие требования к проведению экспертной оценки. Это создаёт пробел в регуляторной практике и увеличивает вероятность того, что ошибки в критически важных разделах останутся незамеченными [6].

В связи с этим возникает необходимость создания регламента по проведению экспертизы паспортов безопасности, а также сформировать критерии приемлемости и методы ранжирования ошибок в разделах.

Разработан внутренний регламент, определяющий порядок экспертизы и регистрации паспортов безопасности в рамках экспертной деятельности, устанавливающий порядок проведения экспертизы и регистрации паспортов безопасности. В рамках данного регламента каждой ошибке присваивается определённое количество баллов. По итогам рассмотрения всех разделов паспорта баллы суммируются, и на основе полученной суммы принимается решение о возможности регистрации. Максимально допустимое количество баллов для положительного заключения — 35 включительно. При наборе 36 и более баллов выносится отрицательное заключение о регистрации.

Баллы за несоответствия распределяются по следующей шкале:

- 1 балл – незначительная ошибка;

- 2 балла – ошибка, связанная с оформлением, несоответствие или полное отсутствие информации;
- 3 балла – завышение опасности или отсутствие/некорректное представление значимой для определения опасности информации;
- 4 балла – занижение опасности и отсутствие/некорректное представление значимой для определения опасности информации.

Условия для 3-х и 4-х баллов похожи, только в первом случае описывается завышение опасности, во втором – занижение. За завышение опасности начисляется меньшее количество баллов, так как предполагается, что организации, подающие ПБ на экспертизу, учитывают все возможные риски при применении и обращении продукции. Иногда данные сведения могут быть не подтверждены официальными источниками, поэтому их необходимо исключать.

При этом некоторые несоответствия, например, неверно заполненная классификация по СГС, транспортная классификация, неверно указано сигнальное слово или класс по ГОСТ 12.1.007 – автоматически влекут за собой отрицательное заключение без применения балльной системы.

В регламенте представлены таблицы с перечнем разделов паспорта безопасности, возможными видами несоответствий и соответствующими баллами.

С примером таблицы в регламенте Вы можете ознакомиться ниже.

Таблица 1. Пример таблицы в Регламенте экспертизы
Table 1. An example of a table in the Expertise Regulations

Элемент структуры	Несоответствие	Балл
п. 2.1 Классификация по СГС	- присвоен неверный класс по одному виду опасности, который влияет на замену сигнального слова продукции в целом и/или влияет на изменение транспортной классификации;	Отриц. закл.
	- продукция не проклассифицирована по одному виду опасности, который не влияет на замену сигнального слова на «Опасно» продукции в целом и/или не влияет на изменение транспортной классификации;	4
	- продукция необоснованно проклассифицирована по одному виду опасности, который не влияет на замену сигнального слова на «Опасно» продукции в целом и/или не влияет на изменение транспортной классификации;	3
	- формулировки видов опасностей не соответствуют наименованиям таблиц в актуальных стандартах по классификации и маркировке	1

В настоящее время регламент еще не опубликован и находится на стадии тестирования профильными специалистами Ассоциации, и в него вносятся корректировки для учета реальных условий применения.

Данный регламент необходим не только для обеспечения единых требований и критериев оценки со стороны экспертов, но и для повышения прозрачности процесса для организаций-заявителей. Мы стремимся сделать процедуру экспертизы паспортов безопасности более понятной и предсказуемой, позволяющей заявителям заранее понимать требования и ориентироваться в вероятности получения положительного заключения [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Паспорт безопасности химической продукции представляет собой не просто обязательный элемент документации, а ключевой инструмент обеспечения промышленной, экологической и общественной безопасности. Представленные в статье данные демонстрируют системные проблемы, существующие в области подготовки и регистрации ПБ: высокий процент возвратов, значительное количество критических ошибок в разделах, напрямую влияющих на безопасность обращения продукции, а также отсутствие единых критериев экспертной оценки.

Разработка и внедрение регламента экспертной оценки ПБ с использованием балльной системы позволяют объективизировать процедуру принятия решений по результатам экспертизы, повысить предсказуемость требований для заявителей и усилить контроль за качеством предоставляемой информации. Введение технического регламента «О безопасности химической продукции» создаст единую нормативную базу, в рамках которой требования к составлению паспортов безопасности станут обязательными и унифицированными. Таким образом, повышение качества ПБ является необходимым условием для эффективного регулирования химической продукции в Российской Федерации и формирования доверия к ней как на внутреннем, так и на международном рынке.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Гераскина, О. С., Савина А. Ф. Морковкина К. Е., Киалунда Ю. В., Балянов Г. А. (2024). Экспертная оценка – основа безопасного обращения химической продукции. *Химическая безопасность*. 8(1), 200–215. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26012>.
2. Информационно-аналитическая система «ИАС Маяк» <https://ias.ciscenter.org/> (дата обращения 21.06.2025).
3. ГОСТ 30333-207. Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования. Москва: Стандартинформ, 2008. 4–6 с.
4. Решетарь О. А., Любинская Т. С., Зологин В. И., Гераскина О. С. (2020) Качество данных паспортов безопасности химической продукции. *Химическая промышленность сегодня* (2), 74–77.

5. Скобелев Д. О., Егоров А. Ф., Макарова А. С. (2011). *Сравнительный анализ существующих подходов к классификации, оценке опасности химической продукции и обеспечению ее безопасного обращения. В кн. Химическая и биологическая безопасность. Сборник научных трудов в 2 томах. Сер. «Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева»*. М.: Министерство образования и науки Российской Федерации, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, С. 44–64.
6. Лебедев А. Д., Любинская Т. С. (2019). Повышение эффективности доступа к информации об опасности химической продукции на основе паспортов безопасности химической продукции РФ и СНГ. *Качество и жизнь* 4(24), 88–89.

References:

1. Geraskina, O. S., Savina A. F., Morkovkina K. E., Kialunda Yu. V., & Balyanov G. A. (2024). Expert assessment is the basis for the safe handling of chemical products. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science* 8(1), 200–215. <https://doi.org/10.25514/CHS.2024.1.26012>. (in Russ.).
2. Information and analytical system “IAS Mayak” <https://ias.ciscenter.org/> (accessed 21.06.2025).
3. GOST (State Standard) 30333-2007. Chemical Product Safety Data Sheet. General Requirements. Moscow: Standartinform, 2008. 4–6 p. (in Russ.).
4. Reshetar O. A., Lyubinskaya T. S., Zologin V. I., & Geraskina O. S. (2020) Data quality of safety data sheets of chemical products. *Chemical industry today* 2, 74–77. (in Russ.).
5. Skobelev D. O., Egorov A. F., & Makarova A. S. (2011) Comparative analysis of existing approaches to classification, hazard assessment of chemical products and ensuring their safe handling. *In: Chemical and biological safety. Collection of scientific papers: in 2 volumes. ser. “Proceedings of the Moscow Chemical-Technological Institute. D. I. Mendeleev»* М.: Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Russian Chemical-Technological University. D. I. Mendeleev, pp. 44–64. (in Russ.).
6. Lebedev A. D., & Lyubinskaya T. S. (2019) Improving the accuracy of access to information about the dangers of chemical products based on the safety data sheet of chemical products of the Russian Federation and the CIS. *Quality and Life* 4(24), 88–89.



Методы и средства технической защиты

УДК 77.021.512

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29015

Изучение экранирующих свойств пленок из поливинилбутираля, наполненных углеродными наноматериалами

*И. А. Кожевников^{1, 2}, М. К. Торкунов¹, И. А. Чмутин², В. П. Мельников¹,
К. А. Шиянова¹✉*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия,

e-mail: shiyanovakseniya@mail.ru

²Российский технологический университет МИРЭА, Москва, Россия

Поступила в редакцию: 25.10.2025 г.; после доработки: 14.11.2025 г.; принята в печать: 18.11.2025 г.

Аннотация – Повсеместное распространение источников сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения создает потенциальную угрозу для биологических объектов и работы чувствительной электроники. В связи с этим актуальной задачей является разработка эффективных средств защиты. В данной работе были получены тонкие пленки из поливинилбутираля (ПВБ), наполненные одностенными (ОУНТ) и многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), восстановленным оксидом графена (ВОГ) и различными видами сажи. Была изучена морфология поверхности пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа, что позволило выявить общие закономерности распределения углеродных наноматериалов в полимерной матрице. Также были определены коэффициенты поглощения, пропускания и отражения электромагнитных волн в СВЧ диапазоне. Установлено, что пленки с добавлением ОУНТ имеют высокие значения коэффициентов отражения волн и являются отражающими экранами. Эта работа показала перспективность дальнейших исследований гибких поглощающих покрытий на основе полимерных композитных материалов.

Ключевые слова: полимерный композит, СВЧ излучение, экранирование, углеродные наноматериалы.

Protective methods and materials

UDC 77.021.512

DOI: 10.25514/CHS.2025.2.29015

Study of the shielding properties of polyvinyl butyral films filled with carbon nanomaterials

*Ivan A. Kozhevnikov^{1, 2}, Mikhail K. Torkunov¹, Igor A. Chmutin²,
Valery P. Melnikov¹, and Kseniya A. Shiyanova¹✉*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: shiyanovakseniya@mail.ru

Abstract – The ubiquity of sources of ultrahigh frequency radiation poses a potential threat to biological objects and the operation of sensitive electronics. In this regard, the development of effective protection measures is an urgent task. In this work, thin films based on polyvinyl butyral were obtained with fillings in the form of single-walled (SWCNTs) and multi-walled nanotubes (MWCNTs), reduced graphene oxide and carbon black of various grades. The morphology of the surface was studied using a scanning electron microscope. This shows the general patterns in the distribution of carbon nanomaterials in the polymer matrix. The absorption, transmission, and reflection coefficients of electromagnetic waves in the microwave range were also obtained. It is shown that films with the addition of SWCNTs exhibit high wave reflection coefficients and are reflective screens. The work done has demonstrated the prospects for further study of flexible absorbent coatings based on polymer composite materials.

Keywords: polymer composite, microwave radiation, shielding, carbon nanomaterials.

ВВЕДЕНИЕ

На данный момент в быту и промышленности широко используется сверхвысокочастотное электромагнитное излучение. Оно может крайне негативно влиять на живые организмы и технику. Длительное воздействие на электрические компоненты может привести к временным сбоям и даже выходу из строя. Необратимые повреждения, как правило, вызваны тепловым воздействием или электрическим пробоем в цепях. В этом случае поврежденный компонент или оборудование необходимо отремонтировать или заменить [1]. Электромагнитное излучение в СВЧ диапазоне может ионизировать диполи молекул воды в тканях живых организмов, тем самым вызывая локальные перегревы. Некоторые исследователи показали, что могут возникать биологические механизмы, такие как гематоэнцефалический барьер, разрыв нитей ДНК, рак, опухоль головного мозга и т.д. [2].

Углеродные наноматериалы обладают многообещающими свойствами для эффективного экранирования объектов от электромагнитного излучения. На поверхности таких материалов есть множество структурных дефектов и ненасыщенных связей, которые усиливают межфазную поляризацию и рассеивание энергии. Создание полимерных композитов с углеродными наночастицами расширяет возможности по применению наноматериалов для экранирования и поглощения СВЧ излучения, так как полимерная матрица дает доступ к изготовлению деталей различных форм и размеров. Такие материалы могут быть использованы в решении экологических и технологических проблем в сфере защиты от электромагнитного излучения населения и важных технических объектов [3].

В обзорной работе [4] детально рассматривались наполненные углеродными нанотрубками (УНТ) различные полимерные матрицы. Было отмечено, что углеродные композиты имеют огромный потенциал для регулирования электромагнитных параметров и механизмов затухания волн, однако были выявлены некоторые проблемы таких материалов: УНТ склонны к

сильному агрегированию и образованию запутанных структур в матрицах из-за интенсивных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий, а сами полимерные матрицы не имеют необходимых физико-механических и термических свойств.

С целью решения проблемы агломерации нанотрубок в работе [5] был предложен новый метод формирования проводящей сети в эпоксидных матрицах, путем воздействия внешнего электрического поля. Такой подход позволил создавать проводящие сети даже при сверхнизких (до 0,01% мас.) концентрациях. Это не только придает материалу анизотропную электропроводность, пригодную для электростатического рассеивания, но и сохраняет его оптическую прозрачность.

Также были зафиксированы определенные успехи в создании поглощающих полимерных композитных материалов на основе графена. В отличие от традиционных поглотителей микроволнового излучения, графеновые композиты показали значительное расширение полосы поглощения [6, 7]. Данные достижения крайне важны, так как использование графена открывает новые перспективы в создании материалов с повышенной термостойкостью и низкой плотностью.

Значительный интерес вызывают работы, посвященные получению полимерных композитов с использованием восстановленного оксида графена (ВОГ), так как данный наноматериал имеет один из лучших показателей в экранировании электромагнитных волн и общей электро- и теплопроводности. Ультратонкие, высоко выровненные композитные пленки из нановолокон целлюлозы / ВОГ с высокими характеристиками защиты от электромагнитных помех и сильной анизотропией теплопроводности демонстрировали проводимость в 4057 См/м и отличительные характеристики поглощения электромагнитных волн в широком диапазоне частот. Потери на отражение таких композитов составляют от 20 дБ в частотах 5,36–18 ГГц до 45,60 дБ при частоте 12,96 ГГц [8].

В работе [9] получили легкие композиты из вспененной целлюлозы и углеродных волокон, защищающие от электромагнитных помех, путем смешивания раствора вспененной целлюлозы с длинными углеродными волокнами. Углеродные волокна являются хорошим материалом для создания специальных экранирующих материалов. Их смесь с эфир-кетонными матрицами дает уровень электромагнитных помех до – 40 дБ при заполнении в 14% мас. [10]. Кроме того, проводились эксперименты с полисульфоновыми матрицами, в результате полученные композиты имели не только хорошие показатели поглощения электромагнитных помех, но и показывали повышенную термостойкость [11]. В работе [12] показано значительное улучшение диэлектрической проницаемости, а как следствие и повышение уровня электромагнитных помех, с использованием вспенивания при изготовлении композитов типа полипропилен / углеродное волокно.

Исходя из вышесказанного, разработка материалов для защиты от СВЧ излучения является актуальной задачей. В связи с этим целью данной работы было создание технологически простых гибридных экранирующих полимерных композитов со сложной архитектурой и установление качественных

зависимостей влияния типа используемого углеродного материала на способность поглощать электромагнитное излучение в СВЧ диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Синтез оксида графена (ОГ) проводили по модифицированному методу Хаммерса, следуя методике, описанной в работе [13]. В результате был получен водный раствор ОГ с концентрацией 10,01 мг/мл. Для перевода оксида графена в электропроводящую форму его подвергали химическому восстановлению парами 100% гидразингидрата (ООО «Русхим.ру», Россия).

В качестве углеродных нанотрубок использовались ОУНТ от TUBALL (<https://ocsial.com>, Люксембург). Производитель указал следующие характеристики: соотношение пиков $G/D > 90$ (Рамановская спектроскопия, 532 нм), 1/3 металлических и 2/3 полупроводниковых углеродных трубок. Распределение по размерам частиц: d_{10} 1,2–1,45 нм, d_{50} 1,6–1,8 нм, d_{90} 1,9–2,2 нм. Также для создания покрытий использовались МУНТ марки Baytubes® C 150 P (Bayer material science AG, Германия) с насыпной плотностью в 120–150 кг/м³ и средним диаметром 4–13 нм. В качестве полимерного связующего использовали поливинилбутираль клеевой (марка КА) с массовым содержанием ацетатных групп не более 3% по массе и 43–48% бутиральных групп (Россия, «РоссПолимер»). Также дополнительно как наполнитель использовали сажи марок Ketjenblack EC-600JD, VULCAN® XC72 (DKSH) с йодным числом 1000–1100 мг/г и насыпной плотностью в 100–120 кг/м³, а также сажу УМ-76 с удельной поверхностью 160–190 м²/кг и насыпной плотностью 345 кг/м³.

Приготовление композитов

На первом этапе готовили дисперсии углеродных материалов в изопропиловом спирте. Диспергирование осуществляли при помощи погружного ультразвукового диспергатора мощностью 400 Ватт от 10 до 40 минут, в зависимости от состава смеси. В готовые дисперсии добавляли по 5 мл 5%-ного раствора ПВБ в ИПС, таким образом, общий объем смесей составил 15 мл. Далее смеси наносили на ромбовидную плоскость из полистирола и ставили в термощкаф при температуре 70°C и выдерживали до полного испарения растворителя. Всего было добавлено по 5 мл каждой смеси. В конечном итоге были получены пленки черного цвета, состоящие из 14,67 мг ПВБ и 2,22 мг углеродного материала, что составляет 13% от общей массы. Если пленка в составе содержала ОГ, то проводили восстановление образцов парами гидразин гидрата в чашках Петри. Образцы в это время находились в сушильном шкафу при температуре 70–80°C в течение 5 часов. Составы полученных образцов представлены в таблице 1.

Методы исследования

Морфологию материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Призма Е (Термо Сайентифик, Чехия) в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 2–5 кВ. Для стока заряда образцы помещали на углеродный скотч и покрывали слоем золота толщиной

10 нм с использованием установки Q150R ES (Quorum Technologies, Великобритания). Крепление образца на Г-образном держателе осуществлялось в положении строго перпендикулярно направлению оптической оси эмиттера. Данная методика обеспечила получение высококачественных изображений и достоверных данных о поверхностных характеристиках исследуемых частиц.

Таблица 1. Составы полученных образцов

Table 1. Compositions of the obtained samples

Название образца	Тип углеродного наноматериала
ПВБ-1	УМ-76
ПВБ-2	УМ-76 (сажа)/ВОГ (соотношение 1:1)
ПВБ-3	КВ (сажа)/ВОГ (соотношение 1:1)
ПВБ-4	V (сажа)/ВОГ (соотношение 1:1)
ПВБ-5	ОУНТ
ПВБ-6	ОУНТ/ВОГ (соотношение 1:1)
ПВБ-7	МУНТ
ПВБ-8	МУНТ/ВОГ (соотношение 1:1)

Диэлектрическую проницаемость композитов в СВЧ диапазоне измеряли резонаторным методом в прямоугольном резонаторе с использованием панорамных измерителей коэффициента стоячей волны напряжения (КСВН) серии P2 (АО «НПК «МЕРА», Россия). Для исследования использовали излучение с частотой 11.1 ГГц. Образцы представляли собой прямоугольный параллелепипед размером 30×1×0,5 мм, что обеспечивало их оптимальное положение в полости резонатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сканирующая электронная микроскопия

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения полученных пленок с сажей разного состава. Можно отметить, что все образцы демонстрируют шероховатую поверхность с равномерным распределением агломератов в виде множества мелких шарообразных сгустков, это классическая картина для частиц сферической формы. В зависимости от используемой марки сажи изменялся размер агломератов на поверхности пленки. Добавление оксида графена к саже в качестве наполнителя и последующие восстановление (на примере марки УМ-76) не оказывало критического влияния на структуру.

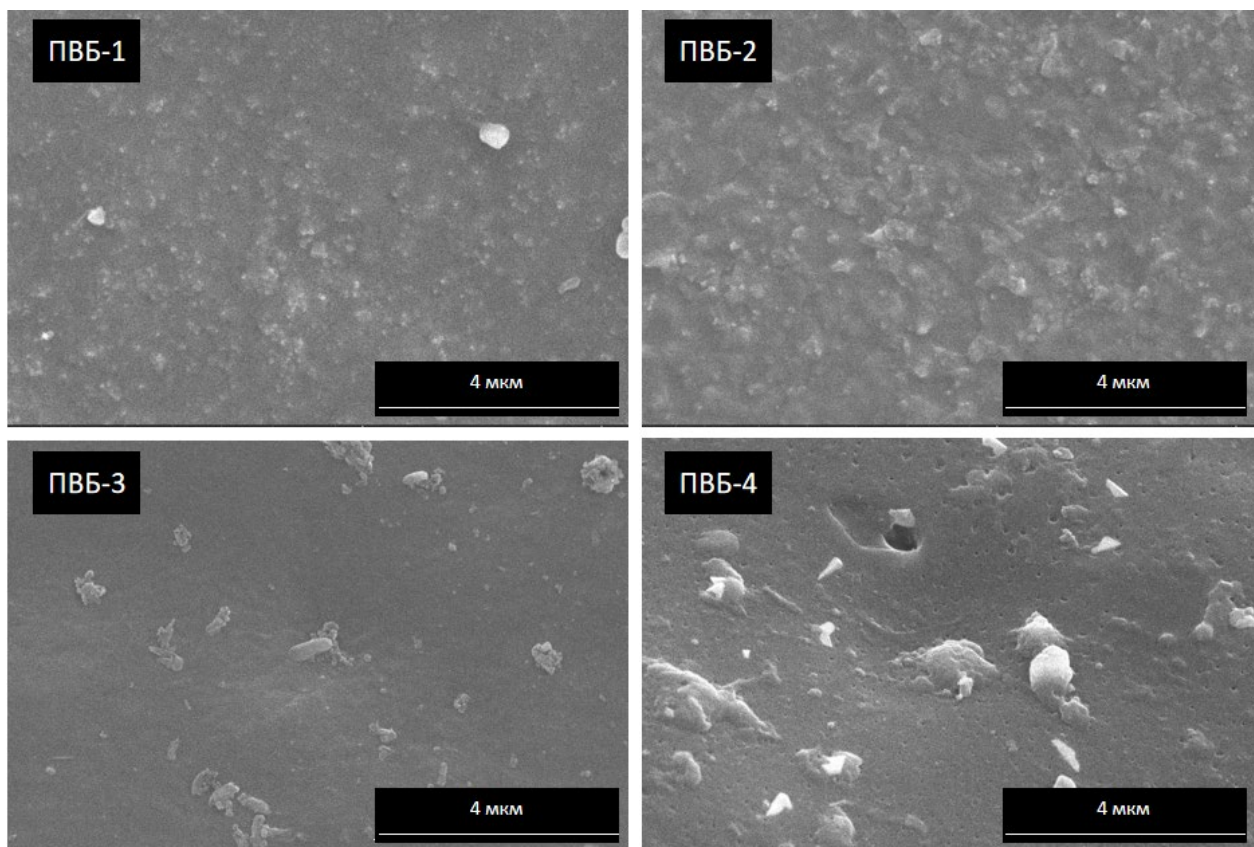


Рис 1. СЭМ снимки поверхности полученных образцов, наполненных сажей.

Fig 1. SEM images of the surface of the obtained samples filled with soot.

Картина, наблюдаемая на снимках образцов с МУНТ (рис. 2), интересна тем, что наполнитель внешне ведет себя похожим с сажей образом, то есть сворачивается в плотные клубки, паутинообразные агломераты. Это может объясняться сильными Ван-дер-Ваальсовыми силами и свидетельствует о том, что задача по качественному диспергированию МУНТ в матрице может быть трудоёмкой.

Наиболее важное наблюдение было замечено на снимках образцов с ОУНТ (рис. 2). На них отчетливо видны агломераты нанотрубок в виде плотных жгутов. ОУНТ имеют меньший диаметр и гораздо более гибкие, чем МУНТ, но при этом между ними также сильны Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, что приводит к их слипанию в вытянутые структуры. Эта анизотропия (наличие направленных “полосок”) может указывать на частичную ориентацию жгутов ОУНТ в пленке, что крайне важно для поглощающих свойств материала.

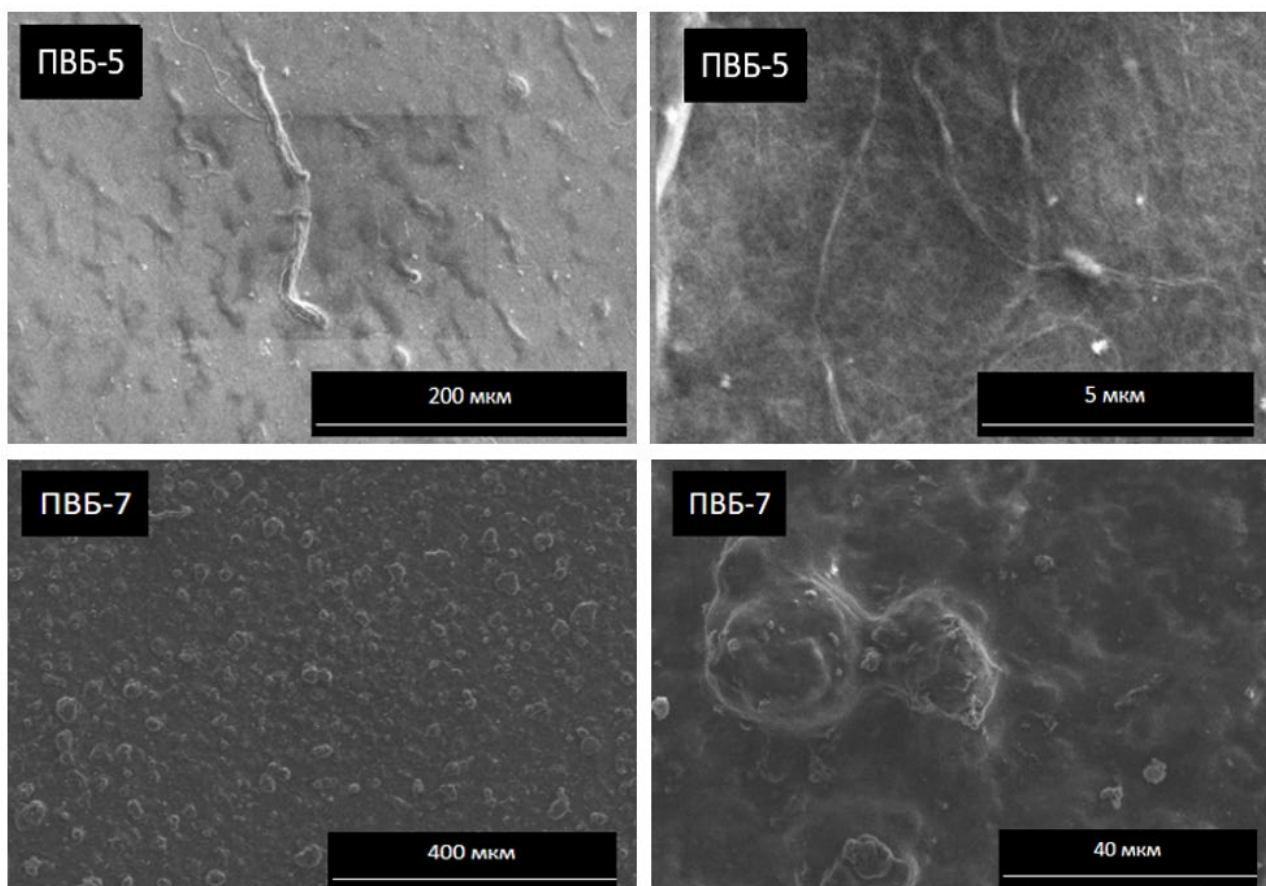


Рис 2. СЭМ снимки образцов ПВБ-5 и ПВБ-7

Fig 2. SEM images of samples PVB-5 and PVB-7

Исследование коэффициентов поглощения, пропускания и отражения в СВЧ диапазоне для полученных полимерных композитов

Резонаторным методом были определены зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости от частоты электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне частот. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость

Table 2. Dielectric permittivity

Образец	Диэлектрическая проницаемость	
	ϵ'	ϵ''
ПВБ-0	4,3135	0,0147
ПВБ-1	17,4452	1,0346
ПВБ-2	24,3963	0,3815
ПВБ-3	8,2401	0,6047
ПВБ-4	8,9650	1,2575
ПВБ-5	281,5808	83,21
ПВБ-6	89,9382	39,9451
ПВБ-7	5,8224	0,1302
ПВБ-8	2,7300	0,1131

Из экспериментальных значений диэлектрических характеристик определены коэффициенты отражения от передней кромки (R), поглощения (A) и прохождения (T) волн сверхвысоких частот (СВЧ). Расчеты проводили по формулам 1–6, которые основаны на уравнениях Френеля [14]:

$$R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}; \quad (1)$$

$$T = (1 - R)^2 \exp(-ah); \quad (2)$$

$$A = 1 - R - T; \quad (3)$$

где n и k – действительная и мнимая части комплексного показателя преломления.

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2} + 1 \right)}; \quad (4)$$

$$k = \frac{\varepsilon''}{2n}; \quad (5)$$

$$a = \frac{4\pi kf}{c}; \quad (6)$$

где c – скорость света, f – частота электромагнитной волны.

В таблице 3 представлены значения коэффициентов отражения, пропускания и поглощения полученных образцов, а также их теоретические толщины, при которых данные значения могут быть достигнуты. Для удобства данные представлены в двух единицах измерения.

Как видно из полученных данных, ненаполненный поливинилбутираль пропускает волну в СВЧ диапазоне (более 60% при толщине 15 см). При добавлении сажи к ПВБ, композит приобретает качества экрана поглощающего типа независимо от используемой марки сажи. Лучший результат показали композиты, наполненные КВ(сажа)/ВОГ и V(сажа)/ВОГ. Они поглощают более 80% электромагнитного излучения при толщине материала 5 см (-0,8 дБ). Стоит отметить, что введение ВОГ в композит с сажой УМ-76 не привело к уменьшению коэффициента пропускания. Можно предположить, что сажа обладает большими значениями электропроводности и меньшей диэлектрической проницаемостью, чем ВОГ. Для композитов с МУНТ было обнаружено обратное. При замене ВОГ на нанотрубки коэффициент поглощения уменьшался, а пропускание увеличивалось.

Таблица 3. Коэффициенты отражения, пропускания и поглощения**Table 3.** Reflection, transmission and absorption coefficients

Образцы	Толщина, см	Коэффициенты отражения, пропускания и поглощения, дБ			Коэффициенты отражения, пропускания и поглощения, %		
		R	T	A	R	T	A
ПВБ-0	15	-11,1	-1,9	-5,5	7,8	63,8	28,4
ПВБ-1	5	-5,8	-19,2	-1,4	26,6	1,2	72,2
ПВБ-2	5	-4,9	-8,7	-2,7	32,3	13,6	54,1
ПВБ-3	5	-8,2	-14,7	-0,9	15,2	3,4	81,4
ПВБ-4	5	-7,8	-28,4	-0,8	16,8	0,1	83,1
ПВБ-5	1	-1,3	-18,4	-6,0	73,7	1,4	24,9
ПВБ-6	1	-2,1	-13,9	-4,6	61,3	4,1	34,6
ПВБ-7	15	-9,7	-10,9	-0,9	10,7	8,2	81,1
ПВБ-8	15	-13,5	-11,4	-0,5	4,5	7,2	88,3

Образцы, которые содержали ОУНТ, показали себя как экраны отражающего типа (отражение более 60%). При теоретической толщине покрытия в 1 см прохождение СВЧ волн практически отсутствует, причем без добавления ВОГ прохождение составляло -18,4 дБ. Наилучшие результаты можно объяснить тем, что ОУНТ в полимерной матрице способны «гасить» сигнал электромагнитной волны, образуя проводящие магистрали для движения электронов из жгутов нанотрубок. Когда СВЧ-поле воздействует на материал, то оно индуцирует высокочастотные токи. Из-за сопротивления (в том числе и на контактах между нанотрубками в жгуте) энергия электромагнитной волны преобразуется в джоулево тепло.

Система ОУНТ/ВОГ работает еще более эффективно из-за синергии свойств: после проникания электромагнитной волны вовнутрь композита, гибридная структура «ловит» и рассеивает ее. Листы ВОГ выступают в данном случае как отражатели волны, тем самым каждый акт отражения и преломления увеличивает длину пути волны в материале, давая наибольшее время для ее поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования были получены тонкие пленки, состоящие из поливинилбутирала и углеродных наноматериалов. Были изучены морфологические характеристики их поверхности, а также рассчитаны коэффициенты поглощения, пропускания и отражения электромагнитных волн в микроволновом диапазоне на частоте 11,1 ГГц. Композитные пленки на основе сажи и МУНТ являются экранами поглощающего типа, в свою очередь

при использовании ОУНТ материал приобретает характеристики отражающего экрана.

Установлено, что образцы, содержащие одностенные углеродные нанотрубки и ОУНТ в сочетании с восстановленным оксидом графена, показывают лучшие результаты по пропусканию. Эти показатели составляют -18,4 дБ и -13,9 дБ соответственно.

Обнаружен синергетический эффект при использовании смеси ОУНТ и ВОГ в качестве наполнителя для диэлектрической матрицы. Эффект проявляется в дальнейшем снижении коэффициента прохождения и увеличении степени поглощения по сравнению с системами, содержащими сажу, МУНТ и только ОУНТ. Данный эффект объясняется созданием гибридной 3D-сети, где ОУНТ обеспечивают эффективные проводящие пути, а ВОГ выступает в роли центров дипольной поляризации и мостиков для улучшения контакта между нанотрубками.

Таким образом, полученные в данной работе результаты формируют новые фундаментальные основы для создания экранов для защиты от волн СВЧ диапазоне. Эти знания могут способствовать дальнейшему развитию технологий по созданию инновационных изделий для защиты окружающей среды и техники от вредоносного фактора электромагнитного излучения.

Работа выполнена за счет субсидии Министерства науки и высшего образования России, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания (№ 125012200595-8 и 125012200641-2).

ACKNOWLEDGEMENT

This study was carried out as part of the state assignment (registration no. 125012200595-8 and 125012200641-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests

Список литературы:

1. Soares, B. G., Barra, G. M., & Indrusiak, T. (2021). Conducting polymeric composites based on intrinsically conducting polymers as electromagnetic interference shielding/microwave absorbing materials—A review. *Journal of Composites Science*, 5(7), 173. <https://doi.org/10.3390/jcs5070173>.
2. Shiyanova, K. A., Gudkov, M. V., Gorenberg, A. Y., Rabchinskii, M. K., Smirnov, D. A., Shapetina, M. A., ... & Melnikov, V. P. (2020). Segregated network polymer composites with high electrical conductivity and well mechanical properties based on PVC, P (VDF-TFE), UHMWPE, and rGO. *ACS omega*, 5(39), 25148–25155. <https://doi.org/10.3892/ijmm.2016.2777>.

3. Гольдаде, В., Шаповалов, В., Зотов, С., Винидиктова, Н., Чжу, С., Чжу, Я. (2024). Радиопоглощающие материалы на основе полимерных композитов. *Полимерные материалы и технологии*, 10(1), 6–25. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-6-25>.
4. Vazquez, E., & Prato, M. (2009). Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications. *Acs nano*, 3(12), 3819–3824. <https://doi.org/10.1021/nn901604j>.
5. Martin, C. A., Sandler, J. K. W., Windle, A. H., Schwarz, M. K., Bauhofer, W., Schulte, K., & Shaffer, M. S. P. (2005). Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer*, 46(3), 877–886. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.081>.
6. Минаков, Г., Широких, С., Корнилов, Д., Королева, М. (2022). Пористые полимерные нанокпозиционные материалы для охраны окружающей среды. *Химия в интересах устойчивого развития*, 30, 56–67.
7. Meng, F., Wang, H., Huang, F., Guo, Y., Wang, Z., Hui, D., & Zhou, Z. (2018). Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 137, 260–277. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.023>.
8. Abdalla, I., Yu, J., Li, Z., & Ding, B. (2018). Nanofibrous membrane constructed magnetic materials for high-efficiency electromagnetic wave absorption. *Composites Part B: Engineering*, 155, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.026>.
9. Abdalla, I., Cai, J., Lu, W., Yu, J., Li, Z., & Ding, B. (2023). Recent progress on electromagnetic wave absorption materials enabled by electrospun carbon nanofibers. *Carbon*, 213, 118300. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118300>.
10. Abbas, S. M., Chandra, M., Verma, A., Chatterjee, R., & Goel, T. C. (2006). Complex permittivity and microwave absorption properties of a composite dielectric absorber. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 37(11), 2148–2154. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.11.006>.
11. Kolanowska, A., Janas, D., Herman, A. P., Jędrysiak, R. G., Giżewski, T., & Boncel, S. (2018). From blackness to invisibility—Carbon nanotubes role in the attenuation of and shielding from radio waves for stealth technology. *Carbon*, 126, 31–52. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.078>.
12. Zeng, X., Cheng, X., Yu, R., & Stucky, G. D. (2020). Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers. *Carbon*, 168, 606–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.028>.
13. Shiyanova, K. A., Gudkov, M. V., Gorenberg, A. Y., Rabchinskii, M. K., Smirnov, D. A., Shapetina, M. A., ... & Melnikov, V. P. (2020). Segregated network polymer composites with high electrical conductivity and well mechanical properties based on PVC, P (VDF-TFE), UHMWPE, and rGO. *ACS omega*, 5(39), 25148–25155. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02859>.
14. Бреховских, Л. М. (1957). Волны в слоистых средах. *Ритол Классик*.

References:

1. Soares, B. G., Barra, G. M., & Indrusiak, T. (2021). Conducting polymeric composites based on intrinsically conducting polymers as electromagnetic interference shielding/microwave absorbing materials—A review. *Journal of Composites Science*, 5(7), 173. <https://doi.org/10.3390/jcs5070173>.
2. Shiyanova, K. A., Gudkov, M. V., Gorenberg, A. Y., Rabchinskii, M. K., Smirnov, D. A., Shapetina, M. A., ... & Melnikov, V. P. (2020). Segregated network polymer composites with high electrical conductivity and well mechanical properties based on PVC, P (VDF-TFE), UHMWPE, and rGO. *ACS omega*, 5(39), 25148–25155. <https://doi.org/10.3892/ijmm.2016.2777>.
3. Goldade, V., Shapovalov, V., Zotov, S., Vinidiktova, N., Zhu, S., & Zhu, Y. (2024). Radar-absorbing materials based on polymer composites. *Polymer Materials and Technologies*, 10(1), 6–2. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2024-10-1-6-25>. (in Russ.).

4. Vazquez, E., & Prato, M. (2009). Carbon nanotubes and microwaves: interactions, responses, and applications. *Acs nano*, 3(12), 3819–3824. <https://doi.org/10.1021/nn901604j>.
5. Martin, C. A., Sandler, J. K. W., Windle, A. H., Schwarz, M. K., Bauhofer, W., Schulte, K., & Shaffer, M. S. P. (2005). Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer*, 46(3), 877–886. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.081>.
6. Minakov, G., Shirokih, S., Kornilov, D., & Koroleva, M. (2022). Porous polymer nanocomposite materials for environmental protection. *Chemistry for Sustainable Development*, 30, 56–67. <https://doi.org/10.15372/CSD2022358>.
7. Meng, F., Wang, H., Huang, F., Guo, Y., Wang, Z., Hui, D., & Zhou, Z. (2018). Graphene-based microwave absorbing composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering*, 137, 260–277. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.11.023>.
8. Abdalla, I., Yu, J., Li, Z., & Ding, B. (2018). Nanofibrous membrane constructed magnetic materials for high-efficiency electromagnetic wave absorption. *Composites Part B: Engineering*, 155, 397–404. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.09.026>.
9. Abdalla, I., Cai, J., Lu, W., Yu, J., Li, Z., & Ding, B. (2023). Recent progress on electromagnetic wave absorption materials enabled by electrospun carbon nanofibers. *Carbon*, 213, 118300. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118300>.
10. Abbas, S. M., Chandra, M., Verma, A., Chatterjee, R., & Goel, T. C. (2006). Complex permittivity and microwave absorption properties of a composite dielectric absorber. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 37(11), 2148–2154. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.11.006>.
11. Kolanowska, A., Janas, D., Herman, A. P., Jędrysiak, R. G., Giżewski, T., & Boncel, S. (2018). From blackness to invisibility—Carbon nanotubes role in the attenuation of and shielding from radio waves for stealth technology. *Carbon*, 126, 31–52. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.078>.
12. Zeng, X., Cheng, X., Yu, R., & Stucky, G. D. (2020). Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers. *Carbon*, 168, 606–623. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.028>.
13. Shiyanova, K. A., Gudkov, M. V., Gorenberg, A. Y., Rabchinskii, M. K., Smirnov, D. A., Shapetina, M. A., ... & Melnikov, V. P. (2020). Segregated network polymer composites with high electrical conductivity and well mechanical properties based on PVC, P (VDF-TFE), UHMWPE, and rGO. *ACS omega*, 5(39), 25148–25155. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02859>.
14. Brekhovskikh, L. (2012). *Waves in layered media* (Vol. 16). Elsevier.

Альтернативные методы оценки локальной токсичности парфюмерно-косметической продукции – реальный шаг вперед или косметическая мера?

Д. С. Валуев✉

ТОО «Производственный комплекс «Аврора», Астана, Казахстан,
e-mail: valuevdm@gmail.com, 50059@avh.kz

Поступила в редакцию: 23.10.2025 г.; после доработки: 05.11.2025 г.; принята в печать: 12.11.2025 г.

Аннотация – В условиях давления на использование лабораторных животных при испытаниях парфюмерно-косметической продукции (ПКП) возрастает значение альтернативных методов (АМ) *in vitro*, *ex vivo* и *in chemico*. В этой связи в 2023 г. технический регламент таможенного союза ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (ТР ТС 009/2011) был дополнен перечнем стандартов, включающих ряд АМ. Цель данного исследования – оценка возможности применения АМ для подтверждения соответствия ПКП требованиям ТР ТС 009/2011 по токсикологическим показателям: кожно-раздражающее действие, раздражающее действие на слизистые и sensibilizing действие. Проведено сопоставление *in vivo* методов для оценки кожно-раздражающего действия ПКП и ее раздражающего действия на слизистые с *in vivo* методами, используемыми при классификации химической продукции (ХП) по видам опасности разъедание / раздражение кожи, серьезное повреждение/раздражение глаз. Выполнен сравнительный анализ пороговых значений токсикологических показателей, установленных ТР ТС 009/2011, и классификационных рамок классов соответствующих им видов опасности в Согласованной на глобальном уровне системе классификации и маркировки химической продукции (СГС), а также оценена дифференцирующая способность АМ. Установлены существенные различия между критериями ТР ТС 009/2011 и СГС, обусловленные как более жесткими требованиями безопасности к ПКП, так и особенностями ее применения. Показано, что *in vivo* методы для ХП неэквивалентны методам оценки ПКП. Выявлена недостаточная дифференцирующая способность большинства проанализированных АМ. Сделан вывод о том, что применение АМ для оценки риска ПКП затруднено. Обоснована необходимость дополнения методик расчета индекса кожно-раздражающего действия I_{cut} , а также индекса раздражающего действия на слизистые I_{ir} . Предложены направления по актуализации Приложений № 8 и № 9 ТР ТС 009/2011 и разработке АМ с повышенной дифференцирующей способностью. Рассмотрена роль АМ при оценке sensibilizing потенциала ПКП.

Ключевые слова: парфюмерно-косметическая продукция, альтернативные методы, кожно-раздражающее действие, раздражающее действие на слизистые, sensibilizing действие, токсикологическая оценка, Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС), Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (ТР ТС 009/2011).

Alternative Methods for Assessing Local Toxicity of Perfume and Cosmetic Products – a Real Step Forward or a Cosmetic Measure?

Dzmitry S. Valuyeu✉

Avrora Production Complex LLP, Astana, Kazakhstan, e-mail: valuevdm@gmail.com, 50059@avh.kz

Received: October 23, 2025; Revised: November 5, 2025; Accepted: November 12, 2025

Abstract – Under pressure to reduce the use of laboratory animals in testing of perfume and cosmetic products (PCP), the importance of alternative methods (AM) *in vitro*, *ex vivo*, and *in chemico* is increasing. In this context, in 2023, the Technical Regulation of the Customs Union TR CU 009/2011 “On the Safety of Perfume and Cosmetic Products” (TR CU 009/2011) was supplemented with a list of standards incorporating relevant alternative methods (AM). The aim of this study is to assess the applicability of AM for confirming the compliance of PCP with the requirements of TR CU 009/2011 in terms of toxicological indicators: skin irritation, mucosal irritation, as well as sensitization potential. A comparison was conducted between *in vivo* methods used for PCP testing to evaluate skin and mucosal irritation and the *in vivo* methods applied for classification of chemicals under the hazard classes skin corrosion/irritation and serious eye damage/eye irritation. A comparative analysis was conducted of the threshold values of toxicological indicators established by TR CU 009/2011 and the corresponding hazard classes within the Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). The discriminative capacity of AM was also evaluated. Significant discrepancies between the criteria of TR CU 009/2011 and those of the GHS were identified, attributed to the stricter safety requirements for PCP and their specific modes of use. It was demonstrated that *in vivo* methods used for chemicals are not equivalent to those used for PCP safety assessment. Most AM analyzed were found to have insufficient discriminative ability. It was concluded that the application of AM for PCP risk assessment is currently limited. The need to refine the calculation methods for the skin irritation index (I_{cut}) and the mucosal irritation index (I_{ir}) was substantiated. Directions were proposed for updating Annexes 8 and 9 of TR CU 009/2011 and for the development of AM with improved discriminative capacity. The role of AM in assessing the sensitization potential of PCP was also considered.

Keywords: perfume and cosmetic products, alternative methods, skin irritation, mucosal irritation, skin sensitization, toxicological assessment, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), Technical Regulation of the Customs Union TR CU 009/2011 “On the Safety of Perfumery and Cosmetic Products”.

ВВЕДЕНИЕ

В повседневной жизни люди активно используют парфюмерно-косметическую продукцию (ПКП). Она наносится на кожу и ее прищадки, контактирует со слизистой рта, причем часто не требует смывания. Длительный и многократный контакт такой продукции с организмом человека обуславливает необходимость подтверждения ее безопасности, что предусмотрено техническим регламентом таможенного союза ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (ТР ТС 009/2011) [1].

ТР ТС 009/2011 регулирует обращение ПКП в ЕАЭС и для доказательства ее безопасности предусматривает проведение широкого спектра испытаний (рис. 1).

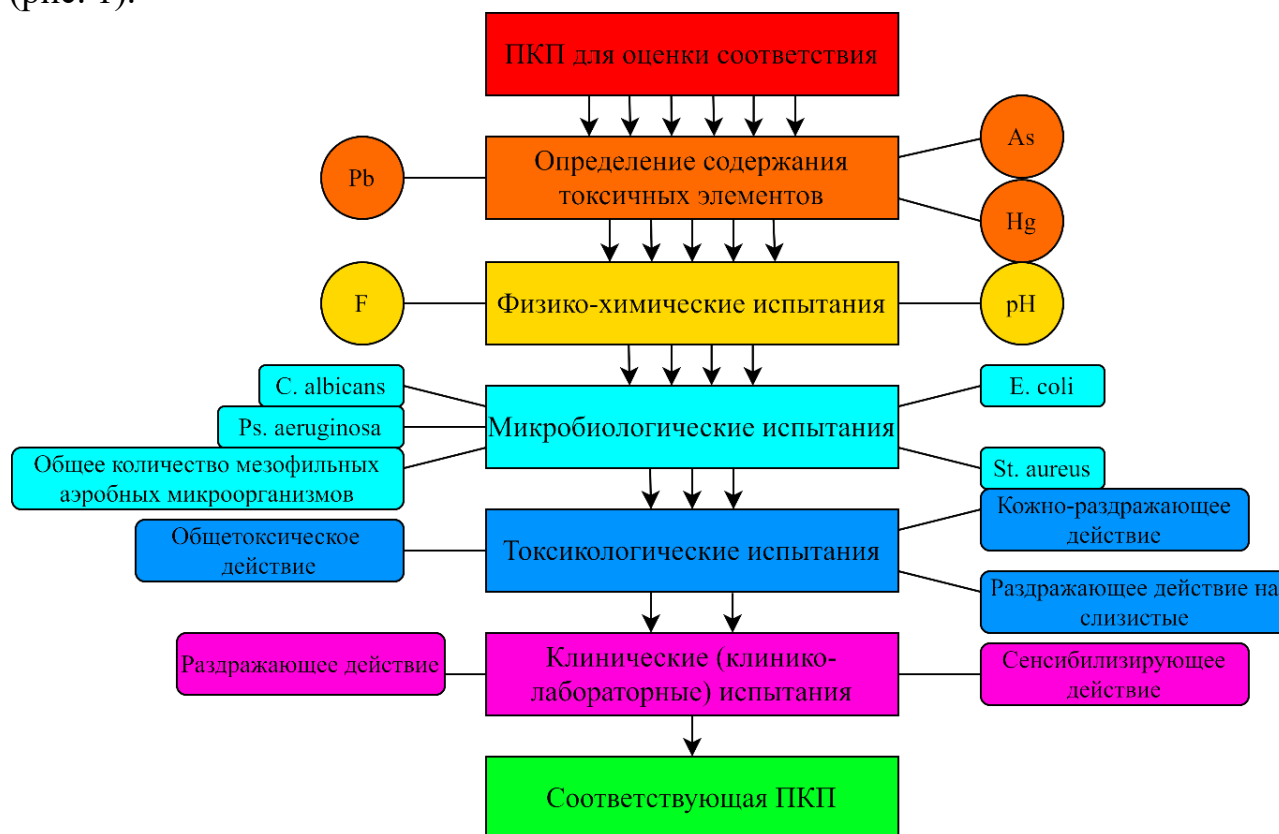


Рис. 1. Испытания ПКП для оценки соответствия требованиям ТР ТС 009/2011.

Fig. 1. Testing of perfume and cosmetic products for compliance with the requirements of TR CU 009/2011.

Важное место в их иерархии занимают токсикологические испытания для определения кожно-раздражающего действия, раздражающего действия на слизистые и общетоксического действия. Первые два вида испытаний проводятся *in vivo*, что вызывает серьезную озабоченность с точки зрения гуманного отношения к животным [2].

Сообщество токсикологов достаточно давно работает над заменой испытаний на животных альтернативными методами (АМ) [3, 4] и достигло в данной области заметных успехов [5]. На основе этих достижений перечень стандартов для токсикологических испытаний ПКП был дополнен АМ *in vitro*, *ex vivo* и *in chemico* [6].

Цель данного исследования – оценка возможности применения АМ для подтверждения соответствия ПКП требованиям ТР ТС 009/2011 по токсикологическим показателям: кожно-раздражающее действие, раздражающее действие на слизистые и сенсибилизирующее действие.

Актуальность исследования определяется многообразием АМ, а также несоответствием критериев безопасности ПКП, установленных ТР ТС 009/2011, классификационным рамкам Согласованной на глобальном уровне системы классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС) [7], на

основе которой были разработаны методы, не требующие использования лабораторных животных.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Поскольку основой для валидации АМ являются испытания *in vivo*, на первом этапе проведено сравнение стандартов, регламентирующих испытания ПКП на животных по токсикологическим показателям: кожно-раздражающее действие (ГОСТ 33506 [8]), раздражающее действие на слизистые (ГОСТ 33506 [8]), со стандартами на химическую продукцию (ХП) для выявления разъедания / раздражения кожи (ГОСТ 32436 [9]) и серьезного повреждения / раздражения глаз (ГОСТ 34658 [10]). Сравнение осуществлялось по следующим параметрам: модельные объекты, время воздействия, доза и концентрация продукции, необходимость ее смывания, временные точки наблюдения, критерии оценки токсичности и заключение о степени опасности.

На втором этапе определена дифференцирующая способность АМ, описанных в стандартах по определению локальной токсичности: ГОСТ 32634 [11], ГОСТ 34637 [12], ГОСТ 34638 [13], ГОСТ 34639 [14], ГОСТ 34722 [15], ГОСТ 34726 [16], ГОСТ 34735 [17], ГОСТ 34736 [18] и ГОСТ 34853 [19]. Под дифференцирующей способностью понимается способность метода выявить тот или иной уровень неблагоприятного воздействия (или опасности), продукции.

АМ оценки кожной сенсибилизации, представленные в ГОСТ 34896 [20] и ГОСТ 34899 [21], анализировались отдельно, поскольку в настоящее время сенсибилизирующее действие ПКП определяется лишь в клинических (клинико-лабораторных) исследованиях.

Дополнительно проводилось сопоставление критериев безопасности ПКП, изложенных в приложениях № 8 и 9 ТР ТС 009/2011, с классификационными подходами, принятыми в СГС, на основе которых разработаны АМ, перечисленные выше.

На третьем этапе оценивалась возможность использования АМ для определения соответствия ПКП требованиям ТР ТС 009/2011 с учетом классификационных критериев ТР ТС 009/2011 и дифференцирующей способности методов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на то, что исторически запрос на разработку АМ часто был связан с испытаниями ПКП [22], в настоящее время критериально и иерархически они встроены в СГС, из которой ПКП исключена [7]. Следствием такого исключения являются различия в терминологии, используемой в ТР ТС 009/2011, СГС и соответствующих стандартах, (рис. 2).

Однако, как следует из рисунка 2, различия между двумя регуляторными системами касаются не только терминологии, но и подходов к классификации степени опасности.

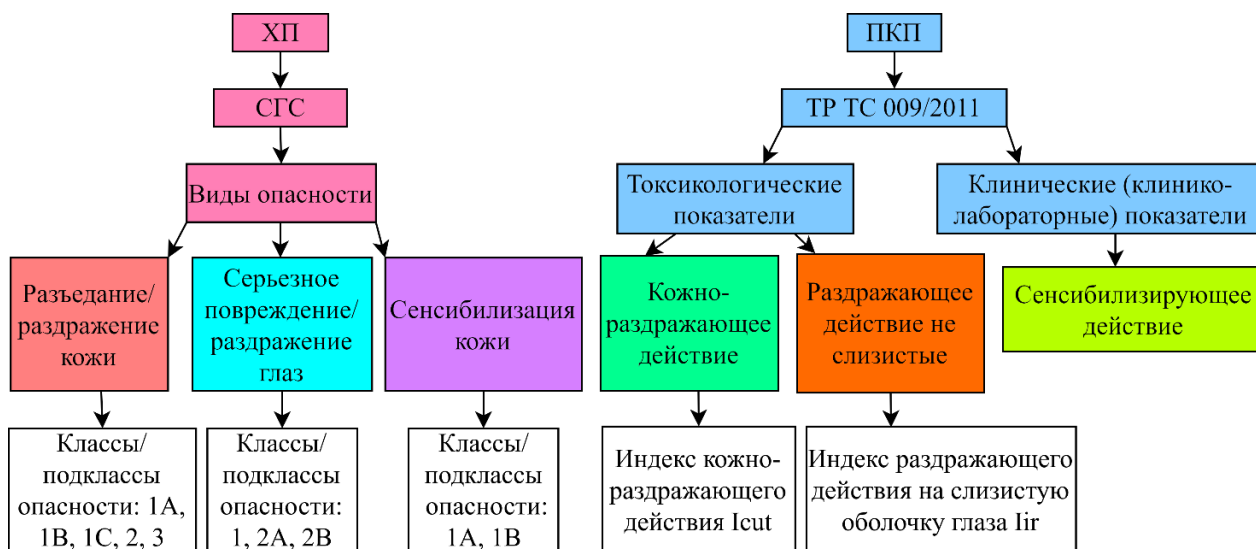


Рис. 2. Классификация локальной токсичности ХП и ПКП.

Fig. 2. Classification of local toxicity of chemicals and perfume and cosmetic products.

Кожно-раздражающее действие

АМ для определения способности ХП разъедать / раздражать кожу, описанные в ГОСТ 32634, ГОСТ 34637, ГОСТ 34638, ГОСТ 34639, валидированы путем сравнения с эталонным методом – испытаниями *in vivo* по ГОСТ 32436¹. В то же время оценка кожно-раздражающего действия ПКП проводится *in vivo* в соответствии ГОСТ 33506, (рис. 3).

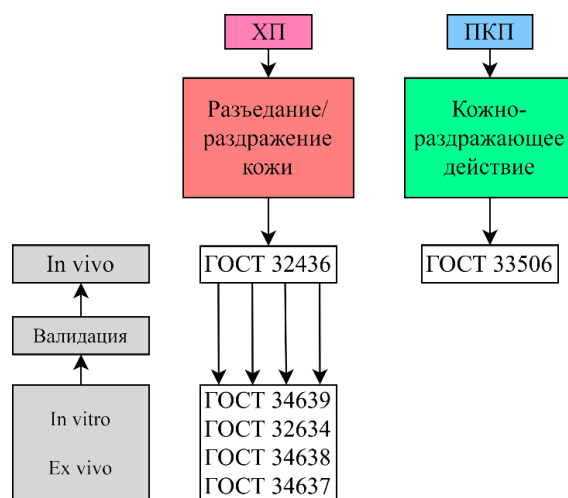


Рис. 3. Взаимоотношения между стандартами по определению разъедания / раздражение кожи ХП и кожно-раздражающего действия ПКП.

Fig. 3. The relationship between standards for determining skin corrosion/irritation caused by chemicals and skin irritation of perfume and cosmetic products.

Основные сходства и различия между методами оценки раздражения кожи для ХП и ПКП *in vivo* суммированы в таблице 1.

¹ Эталонными методами *in vivo* для валидации АМ первоначально служили соответствующие стандарты ОЭСР (OECD), на основе которых позже путем перевода были разработаны эквивалентные ГОСТы. Информация о стандартах ОЭСР приведена в ГОСТах, разработанных на их основе. ГОСТы на АМ также разработаны путем перевода стандартов ОЭСР.

Таблица 1. Сравнительная характеристика методов оценки раздражения кожи *in vivo***Table 1.** Comparative characteristics of *in vivo* skin irritation methods

Характеристика	ГОСТ 33506 (для ПКП)	ГОСТ 32436 (для ХП)
Модельный объект	Морские свинки, кролики, крысы	Кролики-альбиносы (предпочтительно)
Время воздействия	4 ч либо 15 мин в зависимости от вида ПКП	3 мин, 1 ч, 4 ч
Доза	0,02 г (см ³)/см ²	0,083 г (см ³)/см ²
Смывание	Да	Да
Концентрация	100 % по массе, 50 % по объему, 10 % по объему, вытяжка в зависимости от вида и агрегатного состояния ПКП	Без разбавления или с добавлением небольшого количества воды в зависимости от агрегатного состояния ХП
Временные точки наблюдения	1 ч, 24 ч, 48 ч	1 ч, 24 ч, 48 ч, 72 ч, при необходимости до 14 сут
Критерии оценки токсичности	Эритема (визуально), отек (толщина кожной складки)	Эритема и струп (визуально), отек (визуально)
Заключение о степени опасности	Оценка в баллах с присвоением индекса I_{cut}	Оценка в баллах с присвоением класса опасности по СГС

Оба метода используют балльную оценку состояния кожи на основе схожих критериев. Однако имеются различия в условиях проведения испытаний и в заключении о степени опасности.

Так, испытание ПКП зачастую предусматривает ее разбавление перед нанесением на кожу животных, что снижает выраженность раздражения, особенно при 10-кратном разбавлении (для продукции косметической гигиенической моющей: шампуней, жидкого мыла, гелей для душа и т.п.). Для части видов ПКП (для очистки кожи, волос, ногтей, пиллингов, для депиляции, для окрашивания, осветления волос и др.) предусмотрена сокращенная экспозиция (15 мин), отражающая особенности их реального применения. В методике оценки ХП такая временная точка отсутствует. Таким образом, испытания ПКП по ГОСТ 33506 и ХП по ГОСТ 32436 следует признать неэквивалентными.

Существенным отличием СГС и ТР ТС 009/2011 являются классификационные пороги, определяющие границу между раздражающей и не раздражающей продукцией.

Согласно ТР ТС 009/2011, ПКП относится к не раздражающей, если средний балл кожной реакции лабораторных животных < 1 , что соответствует индексу кожно-раздражающего действия $I_{cut}=0$. СГС для отнесения ХП к не классифицируемой по данному виду опасности допускает более выраженные кожные реакции (до 1,5 баллов), (рис. 4).

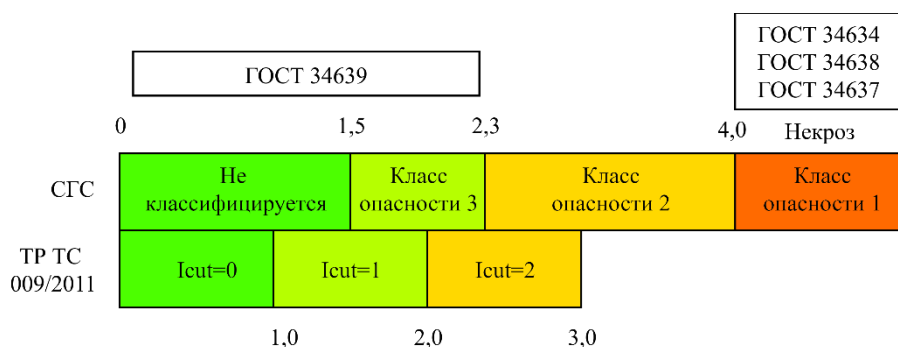


Рис. 4. Пороговые значения балльной оценки раздражения кожи по СГС и ТР ТС 009/2011 и дифференцирующая способность соответствующих АМ.

Рис. 4. Threshold score values for skin irritation according to the GHS and TR CU 009/2011, and the discriminatory power of the corresponding alternative methods.

Дополнительный анализ приложения № 8 ТР ТС 009/2011 выявил несоответствие его классификационных критериев положениям ГОСТ 33506. Согласно последнему, индекс кожно-раздражающего действия I_{cut} является бинарным и может принимать лишь два значения: 0 и 1. Однако приложение № 8 ТР ТС 009/2011 в отношении некоторых видов ПКП (например, кислотных пиллингов) допускает I_{cut} до 2 баллов включительно, что не согласуется с ГОСТ 33506 и создает нормативную неопределенность.

Из рисунка 4 следует, что ГОСТ 32634, ГОСТ 34638, ГОСТ 34673 предназначены для того, чтобы выявлять продукцию, которая относится к классу опасности 1, т.е. разъедающую. Поскольку предполагается, что основная масса ПКП в предусмотренном для нее режиме применения не должна раздражать и тем более разъедать кожу, использование данных стандартов для токсикологических испытаний ПКП нецелесообразно.

ГОСТ 34639 позволяет дифференцировать продукцию класса опасности 3 и не классифицируемую от продукции классов опасности 1 и 2 и может быть использован для токсикологической оценки ПКП. Однако данный метод не следует считать универсальным, поскольку его применение сопряжено с определенными сложностями.

Во-первых, ГОСТ 34639 не может дифференцировать продукцию, оказывающую слабое раздражение (класса опасности 3 по СГС, суммарный балл по ГОСТ 32436 $\geq 1,5$, но $< 2,3$) от продукции, не классифицируемой по СГС (суммарный балл по ГОСТ 32436 $< 1,5$), (рис. 4) [23]. Таким образом, несмываемая ПКП (кремы, лосьоны, декоративная косметика и т.п.), выдержавшая испытания по ГОСТ 34639, потенциально может оказывать негативное действие на кожу человека, поскольку критерии отнесения продукции к не классифицируемой по СГС и не обладающей кожно-раздражающим действием по ТР ТС 009/2011 разнятся, (рис. 4).

Токсикологический этап испытаний ПКП предшествует ее клиническим (клинико-лабораторным) испытаниям (рис. 1) в том числе и для того, чтобы минимизировать возможное неблагоприятное действие испытуемой продукции на кожу добровольцев. По этой же причине в соответствии с п. 4.2.3 ГОСТ 33483 клинические (клинико-лабораторные) испытания продукции,

вызывающей раздражение кожи животных, не допускаются. С учетом того, что ГОСТ 34639 не отличает нераздражающую продукцию от продукции со средним баллом раздражения до 2,3, можно ожидать, что при его рутинном использовании на этап клинических испытаний будет чаще попадать ПКП, оказывающая негативное воздействие на кожу добровольцев.

Во-вторых, изначально неясно, какие результаты ГОСТ 34639 будет давать в отношении ПКП, для которой допускается I_{cut} на уровне 1–2 баллов. Это связано с тем, что ГОСТ 34639 валидирован по отношению к ГОСТ 32436 (рис. 3), в котором время воздействия потенциально раздражающей продукции на кожу лабораторного животного составляет 1–4 часа (3 мин – для продукции подкласса опасности 1А). В то же время в ГОСТ 33506, который используется для подтверждения ПКП требованиям ТР ТС 009/2011, экспозиция потенциально раздражающей ПКП ограничена 15 мин, (табл. 1). Можно предположить, что при более длительном воздействии такая ПКП может оказать выраженное раздражающее действие, и, следовательно, не пройдет испытания по ГОСТ 34639. Сказанное подтверждается, в частности, тем, что органические кислоты, часто используемые для изготовления кислотных пиллингов (молочная, гликолевая) [24, 25] по классификации СГС относятся к коррозионным, т. е. имеют класс опасности 1 [26, 27]. Таким образом, ГОСТ 34639 не позволяет корректно оценить соответствие требованиям ТР ТС 009/2011 ПКП с I_{cut} , равным 1–2 баллам.

АМ определения кожно-раздражающего действия основаны на критериях СГС, предусматривающей присвоение класса опасности, а не оценку I_{cut} в баллах, как ТР ТС 009/2011. По этой причине для адаптации нормативных требований возникает необходимость внесения изменений в приложение № 8 ТР ТС 009/2011. Вариант таких изменений представлен в таблице 2.

Таблица 2. Предложения по модификации приложения № 8 ТР ТС 009/2011

Table 2. Proposals for the modification of Annex No. 8 to the TR CU 009/2011

Токсикологические показатели безопасности	
кожно-раздражающее действие	
<i>in vivo</i> (I_{cut})	альтернативными методами (класс опасности)
0 баллов (отсутствие)	Не выше класса опасности 3

В таблице 2 для кожно-раздражающего действия «0 баллов (отсутствие)» ($I_{cut}=0$ баллов по ГОСТ 33506) предлагается альтернативная оценка «не выше класса опасности 3», которая может быть подтверждена ГОСТ 34639. Данный порог обусловлен тем, что в настоящее время в перечне стандартов ТР ТС 009/2011 отсутствуют АМ, позволяющие надежно дифференцировать продукцию, не классифицируемую согласно СГС по виду опасности «разъедание / раздражение кожи»², от продукции класса опасности 3.

² Следует отметить, что на сегодня и среди стандартов ОЭСР отсутствуют АМ, позволяющие дифференцировать ХП класса опасности 3 и не классифицируемую как разъедающую / раздражающую кожу.

В будущем, при включении в ТР ТС 009/2011 стандартов на АМ, которые смогут определять наличие у продукции минимального раздражающего потенциала, до 1 балла по ГОСТ 34658 (например, основанных на определении профиля экспрессии генов воспалительного ответа [28]), возможен пересмотр и ужесточение предложенного выше порога.

Дополнительно, с целью повышения информативности методики, описанной в ГОСТ 33506, автор считает необходимым включить в данный стандарт расчет индекса I_{cut} для его значений 2 и 3 балла.

Раздражающее действие на слизистые

Большое количество видов ПКП (лаки для ногтей на основе органических растворителей, дезодоранты, парфюмерная продукция, продукция для окрашивания волос, для депиляции и т.д.) оказывает раздражающее действие на слизистую оболочку глаз. Исходя из особенностей ее применения, обязательной предупредительной маркировки и предполагаемого уровня риска, ТР ТС 009/2011 и ГОСТ 33506 не требуют тестирования такой ПКП по данному показателю. Испытаниям подвергается та ПКП, применение которой сопряжено с высоким риском попадания в глаза: продукция косметическая гигиеническая моющая (шампуни, мыло, гели для душа, очищающие средства для лица и т.п.), кремы для ухода, декоративная косметика для области вокруг глаз (тени, тушь, подводка и т.п.).

Как и в случае кожно-раздражающего действия, АМ для определения серьезного повреждения / раздражения глаз, описанные в ГОСТ 34853, ГОСТ 34726, ГОСТ 34722, ГОСТ 34735, ГОСТ 34736, встроены в систему СГС и исходно предназначены для классификации ХП, (рис. 5).

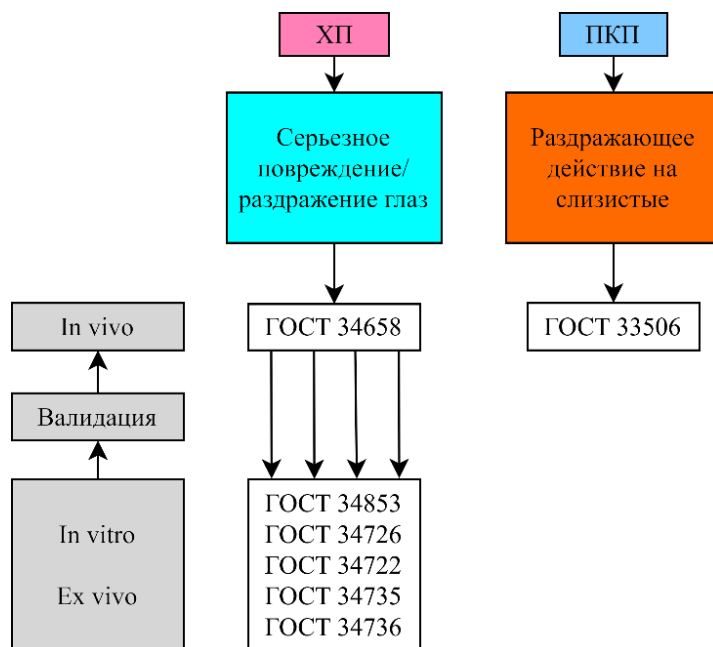


Рис. 5. Взаимоотношения между стандартами по определению серьезного повреждения / раздражения глаз ХП и раздражающего действия ПКП на слизистые.

Fig. 5. The relationship between standards for determining serious eye damage/irritation caused by chemicals and irritation of perfume and cosmetic products on mucous membranes.

Эталонным методом для их валидации служил ГОСТ 34658, существенно отличающийся от ГОСТ 33506, в соответствии с которым испытывается ПКП (табл. 3).

Таблица 3. Сравнительная характеристика методов оценки раздражения глаз *in vivo*

Table 3. Comparative characteristics of *in vivo* eye irritation assessment methods

Характеристика метода	ГОСТ 33506 (для ПКП)	ГОСТ 34658 (для ХП)
Модельный объект	Кролики-неальбиносы	Кролики-альбиносы
Доза	0,05 г	0,1 см ³ или 0,1 г
Смывание	Через 4 часа либо 15 мин в зависимости от эффекта	Через 1 час либо 24 ч в зависимости от наличия остатков продукции
Временные точки наблюдения	24 ч	1 час после нанесения, далее 1 раз в день до 21 сут
Критерии оценки токсичности	Гиперемия конъюнктивы (визуально), отек век (визуально), выделения из глаза (визуально)	Состояние роговицы (визуально), радужной оболочки (визуально), конъюнктивы (визуально), отек век (визуально). Рекомендовано использование бинокулярной лупы, щелевой лампы, биомикроскопа, а также флуоресцеина
Заключение о степени опасности	Оценка в баллах с присвоением индекса I_{ir}	Оценка в баллах с присвоением класса опасности по СГС

Несмотря на то, что оба метода используют балльную оценку состояния органа зрения, критерии такой оценки и условия проведения испытаний разнятся весьма значительно, что не позволяет считать их сопоставимыми.

Обращает на себя внимание, что, согласно СГС [7], ХП, вызывающая покраснение и (или) отек конъюнктивы < 2 баллов по ГОСТ 34658, относится к не классифицируемой по показателю «серьезное повреждение/раздражение глаз». В соответствии с критериями ГОСТ 33506, такой продукции следует присвоить индекс раздражающего действия на слизистые $I_{ir}=1$ (или более, см. ниже), и отнести ее к не оказывающей раздражение глаз нельзя.

Согласно ГОСТ 33506, I_{ir} может принимать лишь 2 значения: 0 и 1 балл. При этом значение $I_{ir}=1$ приписывается ПКП, которая может вызывать и весьма выраженное раздражение органа зрения (вплоть до 2-3 баллов), что не позволяет индексу I_{ir} адекватно описывать степень тяжести токсического эффекта.

Приложением № 8 ТР ТС 009/2011 для отдельных видов ПКП (средства для отбеливания зубов, содержащие или выделяющие пероксид водорода) установлено, что I_{ir} не должен превышать 1 балла. При погрешностях в изготовлении ПКП может проявить и большее раздражающее действие на слизистые, однако ситуацию, при которой $I_{ir} > 1$, ГОСТ 33506 не предусматривает, что создает риск попадания на рынок опасной продукции.

Дифференцирующая способность АМ по определению серьезного повреждения/раздражения глаз представлена на рисунке 6.



Рис. 6. Дифференцирующая способность АМ по определению серьезного повреждения / раздражения глаз.

Fig. 6. Discriminatory power of alternative methods for determining serious eye damage/irritation.

С учетом того, что ПКП, контакт которой с глазами возможен, разрабатывается таким образом, чтобы она их не раздражала, рационально проводить ее испытания с применением восходящего (bottom-up) подхода. Использование ГОСТ 34853 в этом случае представляется нецелесообразным, поскольку он способен выявлять лишь серьезное повреждение глаз и не позволяет дифференцировать продукцию с отсутствием раздражающего действия.

Методики, описанные в ГОСТ 34722, в процессе валидации по разным данным корректно классифицировали лишь 31–55% нераздражающих образцов, что делает их неприменимыми для оценки ПКП [29, 30].

Дополнительные сложности применения АМ связаны с тем, что многие виды ПКП, например, средства косметические гигиенические моющие (шампуни, жидкие мыла, гели для душа, очищающие средства) состоят преимущественно из поверхностно-активных веществ (ПАВ). ГОСТ 37726 не включен в современные схемы интегрированного подхода (defined approach) для классификации ПАВ [31], что вызывает сомнения в его применимости к соответствующим видам ПКП [32].

Среди АМ, включенных в ТР ТС 009/2011, наибольший интерес для оценки ПКП по показателю «раздражающее действие на слизистые» представляют ГОСТ 34735 и ГОСТ 34736, валидированные по критериям СГС. Эти методы способны выявлять продукцию, не классифицируемую как раздражающую глаза. Однако, как было отмечено ранее, продукция, не классифицируемая по СГС, может вызывать слабовыраженное, но клинически значимое раздражающее действие (покраснение и (или) отек конъюнктивы), до 2 баллов по ГОСТ 34658. Следовательно, использование ГОСТ 34735 и ГОСТ 34736 может привести к недооценке раздражающего действия. Это особенно важно для несмываемой декоративной ПКП для области вокруг глаз (тушь, подводка, тени и др.), учитывая, что раздражающее действие на слизистые не оценивается в рамках клинических (клинико-лабораторных) исследований. Таким образом, применение только включенных в перечень ТР ТС 009/2011 АМ может привести к недооценке риска для потребителя. В этой

связи требуется включение в ТР ТС 009/2011 методик *in vitro*, способных выявить минимальное раздражение глаз, например, EpiOcular time-to-toxicity [33, 34].

Установить соответствие между I_{ir} , равным 1 баллу по ГОСТ 33506, и классом опасности по СГС представляется затруднительным ввиду описанных выше различий в условиях испытаний соответствующих методов *in vivo* (табл. 3). Это делает фактически невозможным выбор АМ из числа рекомендованных ТР ТС 009/2011 для испытания ПКП с таким раздражающим действием.

Дополнительно, для повышения информативности методики оценки раздражающего действия на слизистые *in vivo* по ГОСТ 33506 следует установить в нем метод расчета индекса I_{ir} , равного 2 баллам.

Сенсибилизирующее действие

Несмотря на то, что Решением Коллегии ЕЭК [6] вводится возможность использовать для определения сенсибилизирующего действия методы *in vitro/in chemico*, в приложениях 8 и 9 ТР ТС 009/2011 место таких подходов при оценке соответствии ПКП не определено.

В настоящее время определение сенсибилизирующего потенциала ПКП проводится путем клинических испытаний на добровольцах в соответствии с ГОСТ 33483 [35], и показатель сенсибилизирующее действие относят к клиническим (клинико-лабораторным) (рис. 1 и 2). В этой связи целесообразно обсудить возможность применения АМ для полной замены клинических (клинико-лабораторных) испытаний.

Сравнение приложений 8 и 9 ТР ТС 009/2011 показывает, что раздражающее действие ПКП на слизистые в клинических (клинико-лабораторных) испытаниях не проверяется. Таким образом, регулятор счел, что для полной и объективной оценки риска ПКП по данному показателю достаточно проведения токсикологических испытаний. Исходя из подхода, примененного к показателю раздражающее действие на слизистые, можно предположить, что и оценка сенсибилизирующего действия может быть ограничена только рамками токсикологических испытаний, в том числе с использованием АМ, но такая возможность в ТР ТС 009/2011 пока не отражена.

На сегодняшний день патогенез кожной аллергической реакции замедленного типа хорошо изучен и включает 4 события т.н. неблагоприятного пути воздействия [36], (рис. 7).

Предлагаемые для оценки сенсибилизирующего действия ПКП ГОСТ 34899 и ГОСТ 34896 направлены на выявление лишь первых 2 неблагоприятных событий.

Нацеленность ГОСТ 34899 и ГОСТ 34896 лишь на отдельные ключевые события неблагоприятного пути воздействия обуславливает их ограничение. Это прямо отражено в стандартах: полученные с их помощью результаты допустимо использовать лишь в рамках интегрированного подхода по испытаниям и оценке (IATA). Иными словами, оценка риска сенсибилизации ПКП будет полной лишь в том случае, если будет использована батарея АМ, направленная, по возможности, на все ключевые события неблагоприятного

пути, в частности, дополненная тестом на активацию дендритных клеток OECD 442E [37].

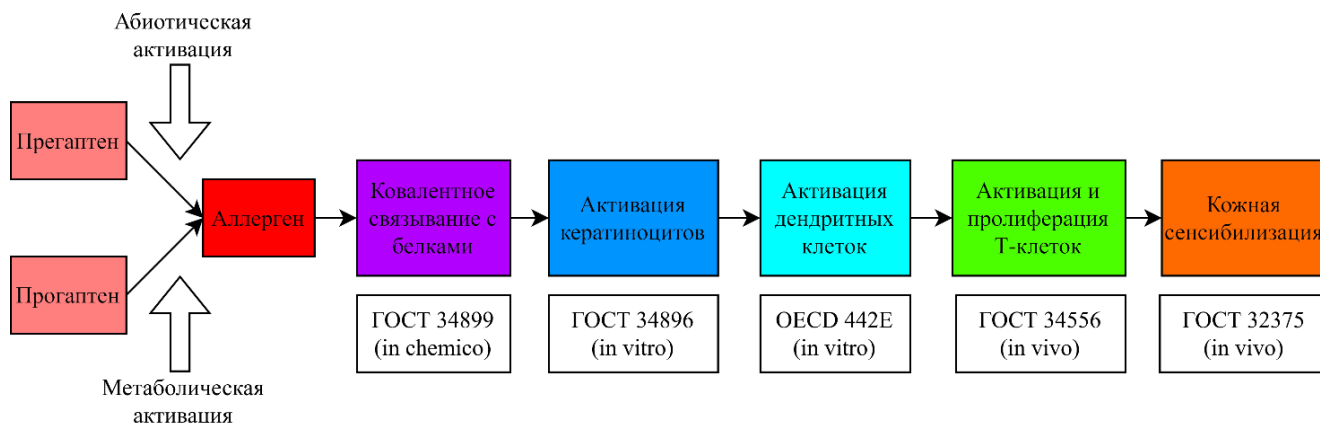


Рис. 7. События неблагоприятного пути воздействия при сенсibilизации кожи и методы их оценки.

Рис. 7. Adverse outcome pathway events in skin sensitization and methods for their assessment.

Ограничения исследования

Исследование не содержит экспериментальных данных, которые бы подтвердили неприменимость АМ для оценки ПКП с I_{cut} , равным 1 и 2 баллам, и I_{ir} , равным 1 баллу. Однако сравнительный анализ критериев ТР ТС 009/2011 и СГС, а также сравнительный анализ методов *in vivo* для ПКП и ХП указывают на наличие объективных сложностей при оценке соответствия такой ПКП требованиям ТР ТС 009/2011 с помощью АМ.

Исследование не сопоставляет стоимость АМ и испытаний *in vivo*, не оценивает их техническую сложность, а фокусируется на их применимости к ПКП исходя из определяемых токсикометрических показателей и установленных критериев опасности.

Рассмотрению не подверглись АМ, не вошедшие в ТР ТС 009/2011, однако их результаты не могут использоваться для подтверждения оценки соответствия ПКП по юридическим причинам. Анализ таких АМ может быть проведен после разработки на их основе соответствующих межгосударственных или национальных стандартов.

За рамками анализа осталась применимость АМ к оценке смесей, к которым относится практически вся ПКП. При этом важно отметить следующее: несмотря на то, что в соответствующих разделах стандартов указано на их техническую применимость для смеси продукции, валидация АМ в подавляющем большинстве случаев проводилась на индивидуальных веществах.

В работе детально не анализировались ограничения АМ, связанные с физико-химическими и биологическими свойствами ПКП, однако указанные ограничения достаточно подробно описаны в соответствующих стандартах.

В статье не рассматривается потенциальная регуляторная альтернатива – гармонизация требований ТР ТС 009/2011 с критериями СГС. Однако следует

учитывать, что СГС в большей степени ориентирована на оценку риска при случайном попадании ХП в организм человека. В то же время ПКП предполагает преднамеренный длительный и частый контакт с организмом, что требует более строгих подходов к обеспечению ее безопасности. Вероятно, для лучшей интеграции АМ в систему оценки безопасности ПКП в первую очередь следует рассмотреть возможность сближения методик испытаний ПКП и ХП *in vivo*, так как последние служат базой для валидации альтернативных подходов.

ВЫВОДЫ

1. Применимость АМ для оценки кожно-раздражающего действия ПКП и ее раздражающего действия на слизистые крайне ограничена. Это обусловлено рядом факторов: недостаточной дифференцирующей способностью АМ; различиями критериев безопасности ТР ТС 009/2011 и классификационных рамок СГС; неэквивалентностью испытаний ПКП *in vivo* по ГОСТ 33506 и испытаний ХП *in vivo* по ГОСТ 32436, ГОСТ 34658, которые взяты за основу при валидации АМ.

2. Среди всех АМ, включенных в ТР ТС 009/2011, пригодным для определения токсикологических показателей ПКП является лишь ГОСТ 34639.

3. Для оценки ПКП по токсикологическим показателям кожно-раздражающее действие, раздражающее действие на слизистые целесообразно использовать АМ, предполагающие восходящий подход.

4. ГОСТ 33506 следует дополнить расчетами I_{cut} и I_{ir} , равными 2 и 3 баллам.

5. Весьма актуальна разработка АМ для оценки ПКП с минимальным (≤ 1 балла по ГОСТ 33506) раздражающим действием на кожу и слизистые.

6. Приложение № 8 ТР ТС 009/2011 следует доработать с учетом внедрения АМ.

7. В ТР ТС 009/2011 следует определить место АМ, применяемых для оценки сенсibiliзирующего действия ПКП.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The author declares no conflict of interests.

Список литературы

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции» (утв. Решением Комиссии Таможенного союза 23.09.2011 г № 19). <https://adilet.zan.kz/rus/docs/H11T0000799> (дата обращения: 29.06.2025).
2. Каминская Т.Л., Помигуев И.А., Назарова Н.А. (2019). Экологический активизм в цифровой среде как инструмент влияния на государственные решения. *Мониторинг общественного мнения: экономические и социальные перемены*, 5, 382–407. <https://doi.org/10.14515/monitoring.2019.5.18>.

3. Zuang V., Worth A.P., & Balls M. (2019) *The role of ECVAM*. В кн. *The history of alternative test methods in toxicology*. London; San Diego: Academic Press. P. 95–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813697-3.00013-5>.
4. Kojima H., Sakai Y., & Tanaka N. (2019) *Japanese contribution to the development of alternative test methods*. В кн. *The history of alternative test methods in toxicology*. London; San Diego: Academic Press. P. 79–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813697-3.00011-1>.
5. Королькова Т.В. (2017). Парфюмерно-косметическая продукция: оценка токсикологических показателей. *Контроль качества продукции*, 12, 26–29.
6. Изменения, вносимые в Решение Коллегии Евразийской экономической комиссии от 22 декабря 2020 г № 177 (утв. Решением Коллегии Евразийской экономической комиссии 11.07.2023 № 99). <https://adilet.zan.kz/rus/docs/H23EK000099> (дата обращения: 29.06.2025).
7. Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химической продукции (СГС). Десятое пересмотренное издание. (2023). Организация Объединенных Наций: Нью-Йорк и Женева. <https://unece.org/sites/default/files/2023-12/GHS%20Rev10r.pdf> (дата обращения 09.02.2025).
8. ГОСТ 33506-2015. Продукция парфюмерно-косметическая. Методы определения и оценки токсикологических показателей безопасности. М.: Стандартинформ, 2019. 20 с.
9. ГОСТ 32436-2020. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Испытания по оценке острого раздражающего / разъедающего действия на кожу. М.: Стандартинформ, 2020. 16 с.
10. ГОСТ 34658-2020. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Оценка раздражающего / разъедающего воздействия на глаза. М.: Стандартинформ, 2020. 24 с.
11. ГОСТ 32634-2020. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Разъедание кожи *in vitro*. Методы с использованием реконструированного человеческого эпидермиса. М.: Стандартинформ, 2021. 36 с.
12. ГОСТ 34637-2020. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Разъедание кожи *in vitro*. Метод чрескожного электрического сопротивления. М.: Стандартинформ, 2021. 20 с.
13. ГОСТ 34638-2020. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Разъедание кожи *in vitro*. Метод мембранного барьера. М.: Стандартинформ, 2021. 19 с.
14. ГОСТ 34639-2020. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Раздражение кожи *in vitro*. Методы с использованием реконструированного человеческого эпидермиса. М.: Стандартинформ, 2021. 28 с.
15. ГОСТ 34722-2021. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Метод исследований помутнения и проницаемости роговицы крупного рогатого скота для определения химической продукции, вызывающей серьезное повреждение глаз, и химической продукции, не требующей классификации опасности как вызывающей раздражение или серьезное повреждение глаз. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 34 с.
16. ГОСТ 34726-2021. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Метод исследований *in vitro* с применением кратковременной экспозиции для определения химической продукции, вызывающей серьезное повреждение глаз, и химической продукции, не требующей классификации опасности как вызывающей раздражение или серьезное повреждение глаз. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 22 с.
17. ГОСТ 34735-2021. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Методы испытаний с применением реконструированного рогового эпителия человека (RhCE) для определения химической продукции, не требующей классификации опасности как вызывающей раздражение или серьезное повреждение глаз. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 48 с.

18. ГОСТ 34736-2021. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Метод испытаний с использованием извлеченного глаза курицы для определения химической продукции, вызывающей серьезное повреждение глаз, и химической продукции, не требующей классификации опасности как вызывающей раздражение или серьезное повреждение глаз. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 34 с.
19. ГОСТ 34853-2022. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Метод определения проницаемости флуоресцеина для идентификации веществ, вызывающих разъедание и серьезное раздражение глаз. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 24 с.
20. ГОСТ 34896-2022. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Сенсibilизация кожи *in vitro*. Метод определения люциферазы ARE-NRF2. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 58 с.
21. ГОСТ 34899-2022. Методы испытаний по воздействию химической продукции на организм человека. Сенсibilизация кожи *in chemico*. Методы, основанные на ключевых событиях неблагоприятного исхода при ковалентном связывании с белками. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 70 с.
22. Parascandola J. (2024). *A history of the development of alternatives to animals in research and testing*. West Lafayette: Purdue University Press. P. 95–127.
<https://docs.lib.purdue.edu/ndhab/7/> (дата обращения: 23.06.2025).
23. Filaire E., Nachat-Kappes R., Laporte C., Harmand M.-F., Simon M., & Poinot C. (2022). Alternative *in vitro* models used in the main safety tests of cosmetic products and new challenges. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 44, 604–613. <https://doi.org/10.1111/ics.12803>.
24. Egli C., Min M., Afzal N., & Sivamani R.K. (2023). The hydroxy acids: where have we been and what's new? *Dermatological Reviews*, 4(6), 243–289. <https://doi.org/10.1002/der2.217>.
25. Karwal K., & Mukovozov I. (2023). Topical AHA in dermatology: formulations, mechanisms of action, efficacy, and future perspectives. *Cosmetics*, 10(5), 131.
<https://doi.org/10.3390/cosmetics10050131>.
26. Catarino C.M., do Nascimento Pedrosa T., Pennacchi P.C., de Assis S.R., Gimenes F., Consolaro M.E.L., de Moraes Barros S.B., & Maria-Enlger S.S. (2018). Skin corrosion test: comparison between reconstructed human epidermis and full thickness skin models. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 125, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.01.002>.
27. Sarver J.W., Montgomery R.R., & Brock W.J. (1996). Dermal irritation and corrosion studies with glycolic acid. *J. Am. Coll. Toxicol.*, 15(Suppl. 1), S36–S37.
<https://doi.org/10.1177/10915818960150S118>.
28. Eskes C., & Hofmann M. (2017). *Overview on current status of alternative methods and testing approaches for skin irritation testing*. В кн. *Alternatives for dermal toxicity testing*. Cham: Springer. P. 3–23. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50353-0_1.
29. Adriaens E., Verstraelen S., Desprez B., Alépée N., Abo T., Bagley D., Hibatallah J., Mewes K.R., Pfannenbecker U., & Van Rompay A.R. (2021). Overall performance of bovine corneal opacity and permeability (BCOP) laser light-based opacitometer (LLBO) test method with regard to solid and liquid chemicals testing. *Toxicol. in Vitro*, 79, 105044.
<https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.105044>.
30. OECD. Streamlined summary document supporting the test guideline 437 for eye irritation/corrosion. Series on Testing and Assessment, No. 189. (2013). Paris: OECD Publishing. [https://one.oecd.org/document/ENV/JM/MONO\(2013\)13/en/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/JM/MONO(2013)13/en/pdf) (дата обращения 26.07.2025).
31. OECD. Test No. 467: Defined approaches for serious eye damage and eye irritation. OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 4. (2025). Paris: OECD Publishing.
<https://doi.org/10.1787/28fe2841-en>.

32. Alépée N., Mewes K.R., Abo T., Cavarzan A., O'Driscoll A., & Adriaens E. (2025). Performance of the DASF compared to other combinations of OECD NAMs for eye hazard identification of surfactants. *ALTEX*, 42(1), 75–90. <https://doi.org/10.14573/altex.2406031>.
33. Kandarova H., Letasiova S., Adriaens E., Guest R., Willoughby J.A. Sr, Drzewiecka A., Gruszka K., Alépée N., Verstraelen S., & Van Rompay A.R. (2018). CON4EI: CONSortium for in vitro eye irritation testing strategy – EpiOcular™ time-to-toxicity (EpiOcular ET-50) protocols for hazard identification and labelling of eye irritating chemicals. *Toxicol. in Vitro*, 49, 34–52. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.08.019>.
34. McCain N.E., Binetti R.R., Gettings S.D., & Jones B.C. (2002). Assessment of ocular irritation ranges of market-leading cosmetics and personal-care products using an in vitro tissue equivalent. *The Toxicologist*, 66(S1), 243. <https://www.toxicology.org/pubs/docs/Tox/2002Tox.pdf> (дата обращения 23.06.2025).
35. ГОСТ 33483-2015. Продукция парфюмерно-косметическая. Методы определения и оценки клинко-лабораторных показателей безопасности. М.: Российский институт стандартизации, 2024. 16 с.
36. Aleksic M., Rajagopal R., de-Ávila R., Spriggs S., & Gilmour N. (2024). The skin sensitization adverse outcome pathway: exploring the role of mechanistic understanding for higher tier risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.*, 54(2), 69–91. <https://doi.org/10.1080/10408444.2024.2308816>.
37. OECD. Test No. 442E: In vitro skin sensitisation: in vitro skin sensitisation assays addressing the key event on activation of dendritic cells on the adverse outcome pathway for skin sensitisation. OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 4. (2024). Paris: OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264264359-en>.

References

1. On safety of perfume and cosmetic products. Technical Regulation of the Customs Union TR CU 009/2011. Approved by the Decision of the Customs Union Commission on 23.09.2011, No 799. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/H11T0000799> (accessed 29.06.2025) (in Russ.).
2. Kaminskaya, T.L., Pomiguyev, I.A., & Nazarova, N.A. (2019). Digital environmental activism as an instrument of influence on government decisions. *Monitoring obshchestvennogo mneniya: ekonomicheskie i social'nye peremny = Monitoring of Public Opinion: Economic and Social Changes*, 5, 382–407. (in Russ.). <https://doi.org/10.14515/monitoring.2019.5.18>.
3. Zuang, V., Worth, A.P., & Balls, M. (2019) *The role of ECVAM*. In: *The history of alternative test methods in toxicology*. London; San Diego: Academic Press (pp. 95–107). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813697-3.00013-5>.
4. Kojima, H., Sakai, Y., & Tanaka, N. (2019) *Japanese contribution to the development of alternative test methods*. In: *The history of alternative test methods in toxicology*. London; San Diego: Academic Press (pp. 79–85). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813697-3.00011-1>.
5. Korolkova, T.V. (2017) Perfume and cosmetic products: assessment of toxicological indicators. *Kontrol' kachestva produkci = Product quality control*, 12, 26–29 (in Russ.).
6. Amendments introduced to the Eurasian Economic Commission Board Decision of 22 December 2020 No. 177. Approved by the Decision of the Eurasian Economic Commission Board on 11.07.2023, No. 99. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/H23EK000099> (accessed 29.06.2025) (in Russ.).
7. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS). Tenth revised edition. (2023). United Nations: New York and Geneva. <https://unece.org/sites/default/files/2023-12/GHS%20Rev10r.pdf> (accessed 09.02.2025).
8. GOST (State Standard) 33506-2015. Perfume and cosmetic products. Methods for determination and assessment of toxicological safety indicators. М.: Standartinform, 2019. 20 p. (in Russ.).
9. GOST (State Standard) 32436-2020. Methods of testing the impact of chemical products on the human body. Tests for the assessment of acute irritant/corrosive effects on the skin. М.: Standartinform, 2020. 16 p. (in Russ.).

10. GOST (State Standard) 34658-2020. Methods of testing the impact of chemical products on the human body. Assessment of the irritant/corrosive eye exposure. M.: Standartinform, 2020. 24 p. (in Russ.).
11. GOST (State Standard) 32634-2020. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. In vitro skin damage. Reconstructed human epidermis methods, M.: Standartinform, 2021. 36 p. (in Russ.).
12. GOST (State Standard) 34637-2020. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. In vitro skin damage. Transcutaneous electrical resistance test method. M.: Standartinform, 2021. 20 p. (in Russ.).
13. GOST (State Standard) 34638-2020. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. In vitro skin damage. Membrane barrier method. M.: Standartinform, 2021. 19 p. (in Russ.).
14. GOST (State Standard) 34639-2020. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. In vitro skin irritation. Test methods using reconstructed human epidermis. M.: Standartinform, 2021. 28 p. (in Russ.).
15. GOST (State Standard) 34722-2021. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. Bovine corneal opacity and permeability test method for identifying chemicals inducing serious eye damage and chemicals not requiring hazard classification for eye irritation or serious eye damage. M.: Russian institute of standardization, 2023. 34 p. (in Russ.).
16. GOST (State Standard) 34726-2021. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. Short time exposure in vitro test methods for identifying chemicals inducing serious eye damage and chemicals not requiring hazard classification for eye irritation or serious eye damage. M.: Russian institute of standardization, 2023. 22 p. (in Russ.).
17. GOST (State Standard) 34735-2021. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. Reconstructed human corneal epithelium (RhCE) test methods to determine chemicals not requiring hazard classification as irritating or serious eye damage. M.: Russian institute of standardization, 2023. 48 p. (in Russ.).
18. GOST (State Standard) 34736-2021. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. Test method using a removed chicken eye to determine chemicals that cause serious eye damage and chemicals that do not require classification as irritating or serious eye damage. M.: Russian institute of standardization, 2023. 34 p. (in Russ.).
19. GOST (State Standard) 34853-2022. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. Fluorescein leakage test method for identifying ocular corrosives and severe irritants. M.: Russian institute of standardization, 2023. 24 p. (in Russ.).
20. GOST (State Standard) 34896-2022. Methods for studying the effects of chemicals on the human body In vitro skin sensitisation. ARE-Nrf2 luciferase test method. M.: Russian institute of standardization, 2023. 58 p. (in Russ.).
21. GOST (State Standard) 34899-2022. Methods for studying the effects of chemicals on the human body. In chemico skin sensitization. Methods based on key events in the pathway of adverse outcomes in covalent binding to proteins. M.: Russian institute of standardization, 2023. 70 p. (in Russ.).
22. Parascandola, J. (2024). *A history of the development of alternatives to animals in research and testing*. West Lafayette: Purdue University Press. P. 95–127.
<https://docs.lib.purdue.edu/ndhab/7/> (accessed 23.06.2025).
23. Filaire, E., Nachat-Kappes, R., Laporte, C., Harmand, M.-F., Simon, M., & Poinot, C. (2022). Alternative in vitro models used in the main safety tests of cosmetic products and new challenges. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 44, 604–613. <https://doi.org/10.1111/ics.12803>.
24. Egli, C., Min, M., Afzal, N., & Sivamani, R.K. (2023). The hydroxy acids: where have we been and what's new? *Dermatological Reviews*, 4(6), 243–289. <https://doi.org/10.1002/der2.217>.
25. Karwal, K., & Mukovozov, I. (2023). Topical AHA in dermatology: formulations, mechanisms of action, efficacy, and future perspectives. *Cosmetics*, 10(5), 131.
<https://doi.org/10.3390/cosmetics10050131>.

26. Catarino, C.M., do Nascimento Pedrosa, T., Pennacchi, P.C., de Assis, S.R, Gimenes, F., Consolaro, M.E.L., de Moraes Barros, S.B., & Maria-Enlger, S.S. (2018). Skin corrosion test: comparison between reconstructed human epidermis and full thickness skin models. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 125, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2018.01.002>.
27. Sarver, J.W., Montgomery, R.R., & Brock, W.J. (1996). Dermal irritation and corrosion studies with glycolic acid. *J. Am. Coll. Toxicol.*, 15(Suppl. 1), S36–S37. <https://doi.org/10.1177/10915818960150S118>.
28. Eskes, C., & Hofmann, M. (2017). *Overview on current status of alternative methods and testing approaches for skin irritation testing*. In: *Alternatives for dermal toxicity testing*. Cham: Springer (pp. 3–23). https://doi.org/10.1007/978-3-319-50353-0_1.
29. Adriaens, E., Verstraelen, S., Desprez, B., Alépée, N., Abo, T., Bagley, D., Hibatallah, J., Mewes, K.R., Pfannenbecker, U., & Van Rompay, A.R. (2021). Overall performance of bovine corneal opacity and permeability (BCOP) laser light-based opacitometer (LLBO) test method with regard to solid and liquid chemicals testing. *Toxicol. in Vitro*, 79, 105044. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.105044>.
30. OECD. Streamlined summary document supporting the test guideline 437 for eye irritation/corrosion. Series on Testing and Assessment, No. 189. (2013). Paris: OECD Publishing. [https://one.oecd.org/document/ENV/JM/MONO\(2013\)13/en/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/JM/MONO(2013)13/en/pdf) (accessed 26.07.2025).
31. OECD. Test No. 467: Defined approaches for serious eye damage and eye irritation. OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 4. (2025). Paris: OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/28fe2841-en>.
32. Alépée, N., Mewes, K.R., Abo, T., Cavarzan, A., O'Driscoll, A., & Adriaens, E. (2025). Performance of the DASF compared to other combinations of OECD NAMs for eye hazard identification of surfactants. *ALTEX*, 42(1), 75–90. <https://doi.org/10.14573/altex.2406031>.
33. Kandarova, H., Letasiova, S., Adriaens, E., Guest, R., Willoughby, J.A. Sr, Drzewiecka, A., Gruszka, K., Alépée, N., Verstraelen, S., & Van Rompay, A.R. (2018). CON4EI: CONSortium for in vitro eye irritation testing strategy - EpiOcular™ time-to-toxicity (EpiOcular ET-50) protocols for hazard identification and labelling of eye irritating chemicals. *Toxicol. in Vitro*, 49, 34–52. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.08.019>.
34. McCain, N.E., Binetti, R.R., Gettings, S.D., & Jones, B.C. (2002). Assessment of ocular irritation ranges of market-leading cosmetics and personal-care products using an in vitro tissue equivalent. *The Toxicologist*, 66(S1), 243. <https://www.toxicology.org/pubs/docs/Tox/2002Tox.pdf> (accessed 23.06.2025).
35. GOST (State Standard) 33483-2015. Perfume and cosmetic products. Methods for determination and assessment of clinical and laboratory safety indicators. M.: Russian institute of standardization, 2024. 16 p. (in Russ).
36. Aleksic, M., Rajagopal, R., de-Ávila, R., Spriggs, S., & Gilmour, N. (2024). The skin sensitization adverse outcome pathway: exploring the role of mechanistic understanding for higher tier risk assessment. *Crit. Rev. Toxicol.*, 54(2), 69–91. <https://doi.org/10.1080/10408444.2024.2308816>.
37. OECD. Test No. 442E: In vitro skin sensitisation: in vitro skin sensitisation assays addressing the key event on activation of dendritic cells on the adverse outcome pathway for skin sensitisation. OECD guidelines for the testing of chemicals, Section 4. (2024). Paris: OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264264359-en>.

Особенности расчета пожарного риска на производственных объектах с учетом рассеивания (дрейфа) облака топливно-воздушной смеси

В. С. Гасилов¹, Ю. И. Сагитдинов¹, Л. И. Хайруллина¹, О. А. Тучкова¹✉

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань, Россия, e-mail: touchkova-o-a@mail.ru

Поступила в редакцию: 05.07.2025 г.; после доработки: 08.09.2025 г.; принята в печать: 15.09.2025 г.

Аннотация – Расчет пожарного риска с учетом рассеивания облака топливно-воздушной смеси (ТВС) является важным инструментом для повышения уровня безопасности на опасных производственных объектах (ОПО), защиты персонала и имущества эксплуатирующей организации. Пожары на ОПО представляют значительную угрозу жизни людей и материальным активам, а их последствия могут усугубляться погодными условиями, такими как ветер, способствующий распространению горения. В статье рассматриваются особенности расчета пожарного риска на ОПО, связанных с возможными авариями, вызванными распространением ТВС с учетом рассеивания (дрейфа) облака ТВС. В статье уделяется внимание методам расчета, которые учитывают динамику рассеивания и дрейфа облака ТВС в атмосфере. Анализируются такие факторы, как направление распространения облака ТВС, метеорологические условия, геометрия производственного пространства и характеристики самого вещества. Рассматриваются существующие методики расчета пожарного риска, которые не учитывают влияние ветра на формирование взрывоопасных зон ТВС. Показано, что при наличии ветра облако ТВС смещается от эпицентра разлива, что приводит к изменению зон пожарного риска. Предложена формула для оценки пожарного риска, учитывающая «розу ветров» для конкретного региона Российской Федерации. Предложенный в статье подход к расчету (по сценарию аварии: разгерметизация емкостного оборудования с последующим разливом жидкой фазы на открытой площадке) позволит более точно предсказывать зоны потенциальной опасности и более корректно разрабатывать меры по предотвращению и минимизации последствий возможных аварий на ОПО. Результаты исследования могут быть полезны для специалистов в области пожарной безопасности, проектирования ОПО и разработки нормативных документов.

Ключевые слова: пожарный риск, топливно-воздушная смесь, рассеивание облака, топливно-воздушная смесь, роза ветров.

Chemical hazard assessment and risk modeling

Features of calculating fire risk at industrial facilities taking into account the dispersion (drift) of a cloud of fuel-air mixture

Vladislav S. Gasilov¹, Yuldash I. Sagitdinov¹, Liaisan I. Khairullina¹ and Oksana A. Tuchkova¹✉

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia,
e-mail: tuchkova-o-a@mail.ru

Received: July 5, 2025; Revised: September 8, 2025; Accepted: September 15, 2025

Abstract – Fire risk calculation taking into account the dispersion of the fuel-air mixture (FAM) cloud is an important tool for improving safety at hazardous industrial facilities (HIFs), protecting personnel and property of the operating organization. Fires at HIFs pose a significant threat to human life and material assets, and their consequences can be aggravated by weather conditions, such as wind, which contributes to the spread of combustion. The article discusses the features of calculating the fire risk at HIFs associated with possible accidents caused by the spread of FA taking into account the dispersion (drift) of the FA cloud. The article focuses on calculation methods that take into account the dynamics of dispersion and drift of the FA cloud in the atmosphere. Factors such as the direction of FA cloud propagation, meteorological conditions, geometry of the production space and the characteristics of the substance itself are analyzed. Existing methods for calculating fire risk that do not take into account the effect of wind on the formation of explosive FA zones are considered. It is shown that in the presence of wind, the fuel assembly cloud shifts from the epicenter of the spill, which leads to a change in the fire risk zones. A formula for assessing the fire risk is proposed, taking into account the "wind rose" for a specific region of the Russian Federation. The approach to calculation proposed in the article (according to the accident scenario: depressurization of tank equipment followed by a spill of the liquid phase on an open site) will allow more accurate prediction of potential hazard zones and more correct development of measures to prevent and minimize the consequences of possible accidents at hazardous production facilities. The results of the study can be useful for specialists in the field of fire safety, design of hazardous production facilities and development of regulatory documents.

Keywords: fire risk, fuel-air mixture, cloud dispersion, fuel-air mixture, wind rose.

ВВЕДЕНИЕ

Жизнедеятельность человеческого общества сопряжена с постоянным воздействием на человека опасных и вредных факторов техногенного и природного характера, которые напрямую угрожают людям, как в повседневной бытовой деятельности, так и на производстве. Одной из таких угроз является пожар, т.е. неконтролируемое горение, причиняющее материальный ущерб, вред жизни и здоровью граждан, интересам общества и государства [1].

По статистическим данным [2] основное количество пожаров, связанных с гибелью людей приходится на пожары в зданиях жилого сектора (рис. 1).

Доля погибших при пожарах людей по видам объектов от общего числа погибших при пожарах, %

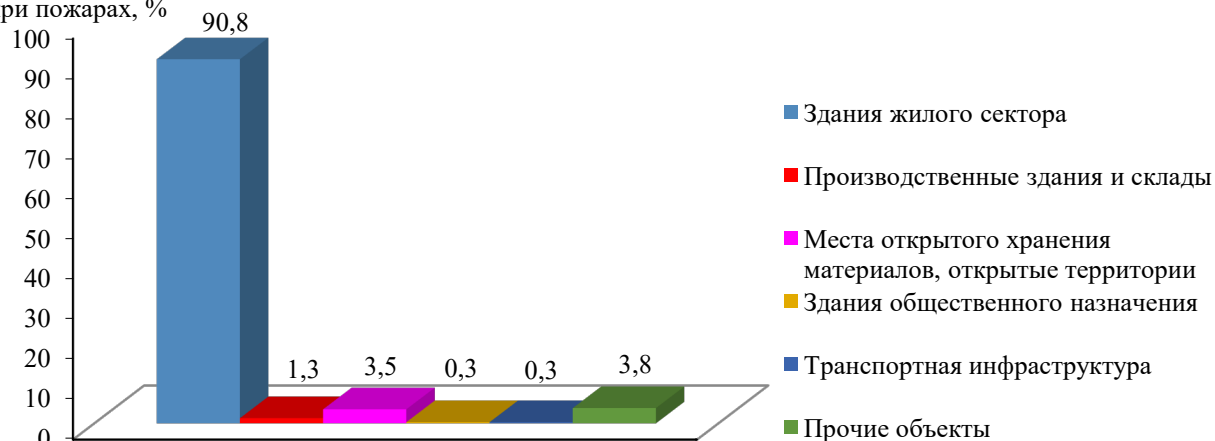


Рис. 1. Обстановка с гибелью людей при пожарах по видам объектов в 2023 г.
Fig. 1. The situation with the death of people in fires by type of fire objects in 2023.

Пожары на объектах промышленного назначения [2] также приводят к гибели людей и значительному материальному ущербу (рис. 2), что оказывает отрицательное воздействие на финансовое благополучие эксплуатирующей организации и негативно влияет на социальную и экономическую обстановку в РФ в целом.

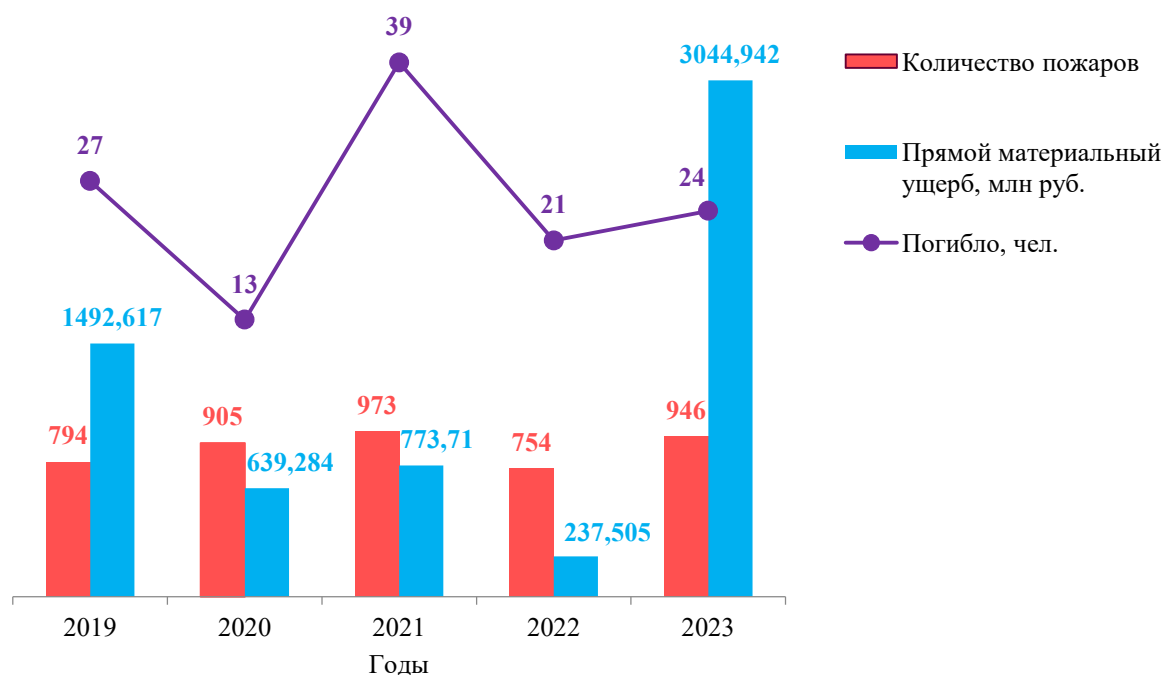


Рис. 2. Распределение количества пожаров по причинам неисправности оборудования или нарушения технологического процесса производства за 2019-2023 гг на производственных объектах в РФ по материальному ущербу и количеству погибших людей.

Fig. 2. Distribution of number fires caused by equipment malfunction or violation of the technological production process for 2019-2023, at production facilities in the Russian Federation by material damage and loss of life.

В то же время на пожароопасную ситуацию значительное влияние оказывают погодные условия. Высокие температуры окружающей среды способствуют тепловому самовозгоранию некоторых горючих веществ, а наличие ветра может привести к стремительному распространению пожара на большие расстояния вследствие разлета искр, которые имеют температуру, необходимую для инициирования нового горения и формирования новых очагов пожара.

На производственных объектах такая ситуация опасна развитием аварии по эффекту «домино», т.е. расширением площади пожара за счет вовлечения в процесс горения ТВС рядом расположенных технологических установок и, как следствие, увеличением границ действия поражающих факторов аварии и зон пожарного риска.

Проектные решения по размещению объектов на генеральном плане площадки строительства принимаются с учетом критериев допустимых значений индивидуального и социального пожарных рисков [3, 4].

При этом в существующих методиках [5–7] по оценке пожарного риска применяется упрощенный подход, т.е. такой подход к проектированию, когда при анализе сценариев возможных аварий на ОПО в качестве исходных данных к расчету принимаются условия, не учитывающие дрейф облака ТВС по направлению ветра, расчеты проводятся только для неподвижной среды (штиль), что искажает реальную картину и ведет к недочетам в принимаемых в проектной документации технических решениях, опирающихся на результаты расчетов.

Одними из обязательных требований законодательства РФ в области пожарной безопасности, при выполнении которых допускается эксплуатация производственных объектов, являются требования к величине пожарного риска, которая не должна превышать нормативных значений [4]. Но только учитывая погодные условия применительно к конкретному региону РФ при расчетах зон действия поражающих факторов пожара, пожарного риска, можно корректно оценить возможные пожароопасные ситуации на объектах гражданского и промышленного назначения. Внедрение в процесс проектирования предлагаемых в настоящей статье подходов к расчету пожарного риска открывает определенные возможности и перспективы перед заказчиком, проектировщиками и эксплуатирующей ОПО организацией по снижению затрат.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Обеспечение пожарной безопасности на объектах капитального строительства проводится с учетом оценки индивидуального и социального пожарных рисков [5–7].

Расчеты пожарного риска проводятся на основании следующих исходных данных:

- 1) происходит авария с полной разгерметизацией одного из аппаратов технологического блока по сценарию развития аварии, при котором в образовании ТВС участвует максимальное количество горючих веществ;

2) все содержимое из технологического оборудования в полном объеме поступает в окружающее пространство;

3) поверхность испарения жидкости определяется исходя из инженерных решений производственной площадки, а при свободном разливе (при аварии на наружной установке) исходя рекомендаций [6];

4) в качестве температуры продуктов принимается наибольшая из двух возможных температур – максимальная температура воздуха в соответствующем регионе [8] или максимальная температура веществ в технологическом процессе;

5) характеристики горючих продуктов принимаются по межгосударственным стандартам [9], а также справочникам для работников проектных, научно-исследовательских и промышленных предприятий [10, 11];

6) время закрытия запорной арматуры технологических трубопроводов принимается по рекомендациям [6] с учетом вероятности отказа системы автоматики и обеспечения резервирование ее элементов.

Последовательность расчета пожарного риска в определенной точке территории приведена в методиках, утвержденных приказами МЧС России [5, 6], Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии [7], а некоторые особенности расчета изложены также в научных публикациях [12, 13], где пожарный риск в определенной точке (а) пространства определяется по выражению (1):

$$R_{\Sigma}(a) = \sum_j^n \cdot Q_{dj}(a) \cdot Q_j, \quad (1)$$

где $R_{\Sigma}(a)$ – пожарный (потенциально-территориальный) риск в точке (а), 1/год;

n – количество сценариев аварий;

Q_j – частота реализации j -го сценария аварии, 1/год;

$Q_{dj}(a)$ – условная вероятность поражения персонала при реализации j -го сценария аварии в точке (а).

В свою очередь условная вероятность поражения ($Q_{dj}(a)$) по сценарию аварии со взрывом паровоздушной смеси определяется на основании пробит-функции (Pr) [6], исходя из массы опасных веществ (m), испарившихся с поверхности разлива жидкой фазы [5, 6], и определяется по выражениям (2–8):

$$Pr = 5,0 - 0,26 \cdot \ln V, \quad (2)$$

$$V = \left(\frac{17500}{\Delta P} \right)^{8,4} + \left(\frac{290}{i} \right)^{9,3}, \quad (3)$$

$$\Delta P = P_0 \left(\frac{0,8 m_{\text{пр}}^{0,33}}{r} + \frac{3 m_{\text{пр}}^{0,66}}{r^2} + \frac{5 m_{\text{пр}}}{r^3} \right), \quad (4)$$

$$m_{\text{пр}} = \frac{Q_{\text{ср}}}{Q_0} \cdot m \cdot Z, \quad (5)$$

$$i = \frac{123 m_{\text{пр}}^{0,66}}{r}, \quad (6)$$

$$m = W(t) \cdot S \cdot \tau, \quad (7)$$

$$W(t)=10^{-6} \cdot \eta \cdot P \cdot \sqrt{M}, \quad (8)$$

где $W(t)$ – интенсивность поступления паров горючих веществ, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$;

Pr – пробит-функция;

ΔP – избыточное давление взрыва в точке (а), Па;

P_0 – начальное давление, Па;

i – импульс фазы сжатия в точке (а), $\text{Па} \cdot \text{с}$;

r – расстояние от геометрического центра взрывоопасного облака ТВС до рассматриваемой точки (а) на территории производственного объекта, м;

$m_{\text{пр}}$ – приведенная масса, кг;

Q_0 – удельная теплота взрыва тринитротолуола (4520 кДж/кг);

$Q_{\text{ст}}$ – удельная теплота сгорания горючего вещества, кДж/кг;

Z – доля участия горючего вещества во взрыве;

η – показатель, зависящий от расчетной температуры и скорости движения воздуха (при свободном разливе жидкой фазы на наружной установке допускается принимать $\eta = 1$);

P – давление насыщенных паров жидкой фазы при расчетной температуре, Па;

M – молярная масса, г/моль;

S – площадь поверхности разлива жидкой фазы, м^2 ;

τ – время испарения, с.

Результаты расчетов наносятся на план производственной площадки (ситуационный план) от эпицентра аварии (геометрического центра пролива жидкой фазы) (рис. 3).



Рис. 3. Графическое отображение потенциального территориального пожарного риска на производственной площадке. ■ – $10^{-5} < R_{\Sigma}$; ■ – $10^{-6} < R_{\Sigma} < 10^{-5}$; ■ – $10^{-7} < R_{\Sigma} < 10^{-6}$; ■ – $10^{-8} < R_{\Sigma} < 10^{-7}$; ■ – $10^{-8} < R_{\Sigma}$

Fig. 3. Graphical representation of potential territorial fire risk at a production site.

Такой подход к расчету пожарного риска предполагает отсутствие движения воздуха над поверхностью разлива жидкой фазы (штиль) и не учитывает особенности формирования взрывоопасного облака при ветровой нагрузке (упрощенный подход), т.е. рассеивание в атмосфере, когда эпицентр взрыва смещается (рис. 4) от эпицентра аварии (геометрического центра пролива жидкой фазы) [14, 15], что влияет на размеры зон действия поражающих факторов.

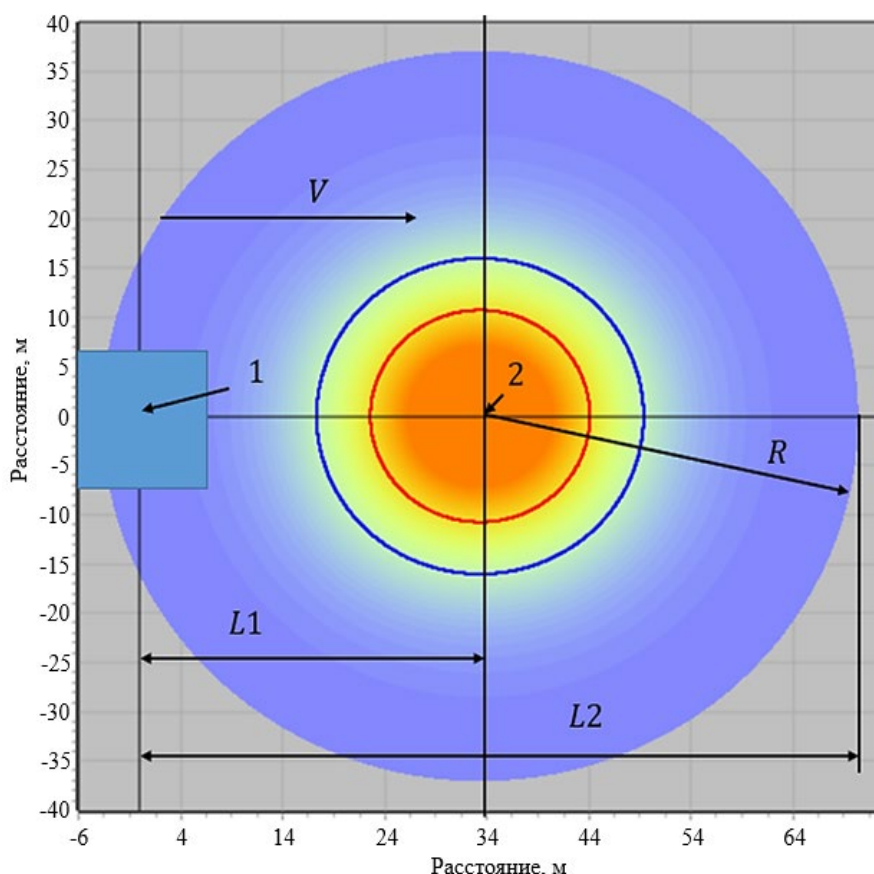


Рис. 4. Схема дрейфа центра масс вторичного облака ТВС по направлению ветра при аварийном выбросе и испарении из пролива стабильных жидкостей: 1 – площадка разлива жидкой фазы (эпицентр аварии); 2 – источник взрыва ТВС (эпицентр взрыва); L1 – максимальная дальность дрейфа центра масс облака ТВС по направлению ветра; R – радиус (от эпицентра взрыва облака ТВС) опасной для человека зоны избыточного давления, м; L2 – максимальный размер зоны поражения при взрыве облака ТВС с учетом дрейфа от источника выброса (эпицентра аварии) жидкой фазы, м; V – скорость ветра, м/с.

Fig. 4. Diagram of the drift of the center of mass of the secondary fuel assembly cloud in the direction of the wind during the emergency release and evaporation of stable liquids from the strait: 1 – liquid phase spill site (epicenter of the accident); 2 – source of the fuel assembly explosion (epicenter of the explosion); L1 – maximum drift range of the center of mass of the fuel assembly cloud in the direction of the wind; R – radius (from the epicenter of the fuel assembly cloud explosion) of the excess pressure zone dangerous to humans, m; L2 – maximum size of the damage zone during the explosion of the fuel assembly cloud taking into account the drift from the source of emission (the epicenter of the accident) of the liquid phase, m; V – wind speed, m/s.

В математических моделях [5–7] по расчету пожарного риска также не учитывается, что при дрейфе облака ТВС расчет массы взрывоопасного

вещества (m) уже не подчиняется линейной зависимости формулы (7), так как происходит рассеивание паров горючей жидкости в атмосфере и через определенное время (τ') система (жидкость – масса взрывоопасных паров жидкости в облаке ТВС) выходит на квазистационарный режим, намного раньше 3600 с – времени испарения жидкой фазы с площади разлития, принимаемой в расчетах по методикам [5–7], т.е. границы концентраций облака ТВС, при которых возможно воспламенение взрывоопасной смеси (нижний концентрационный предел (НКПР,%) и верхний концентрационный предел (ВКПР,%) (рис. 5), а так же масса (m) взрывоопасного облака ТВС (рис. 6) не изменяются с течением времени до полного испарения жидкой фазы [14, 15].

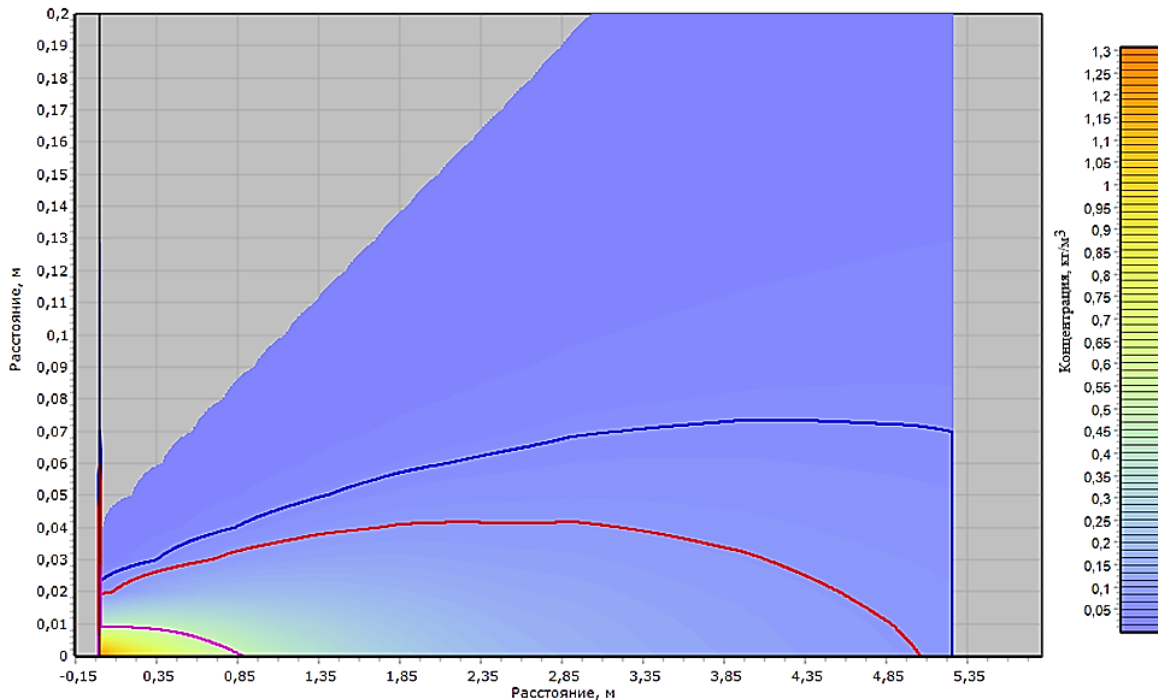


Рис. 5. Зоны взрывоопасных концентраций: НКПР – синяя линия; ВКПР – розовая линия; 0,5 НКПР – красная линия: испарение метанола (CH_4O) с площади 100 м^2 , опасная скорость ветра – до 3 м/с , температура – $+39^\circ\text{C}$, класс устойчивости атмосферы – F.

Fig. 5. Explosive concentration zones: LFL – blue line; UFL – pink line; 0.5 LFL – red line: evaporation of methanol (CH_4O) from an area of 100 м^2 , dangerous wind speed – up to 3 м/с , temperature – $+39^\circ\text{C}$, atmosphere stability class – F.

В этом случае масса взрывоопасного вещества (m) в момент времени (τ) определяется по выражению (9) путем интегрирования концентрации вещества по пространству, ограниченному поверхностями, образованными границей, на которой концентрация облака достигает НКПР и ВКПР (рис. 5), с учетом рассеивание паров ТВС в атмосфере [15].

$$m = \iiint_{V_{\text{взр}}} c(x, y, z, \tau) dx dy dz, \quad (9)$$

где $V_{\text{взр}} = \{(x, y, z) | c_{\text{НКПР}} \leq c(x, y, z, \tau) \leq c_{\text{ВКПР}}\}$;

$c(x, y, z, \tau)$ – распределение концентрации вещества в облаке ТВС в момент времени (τ);

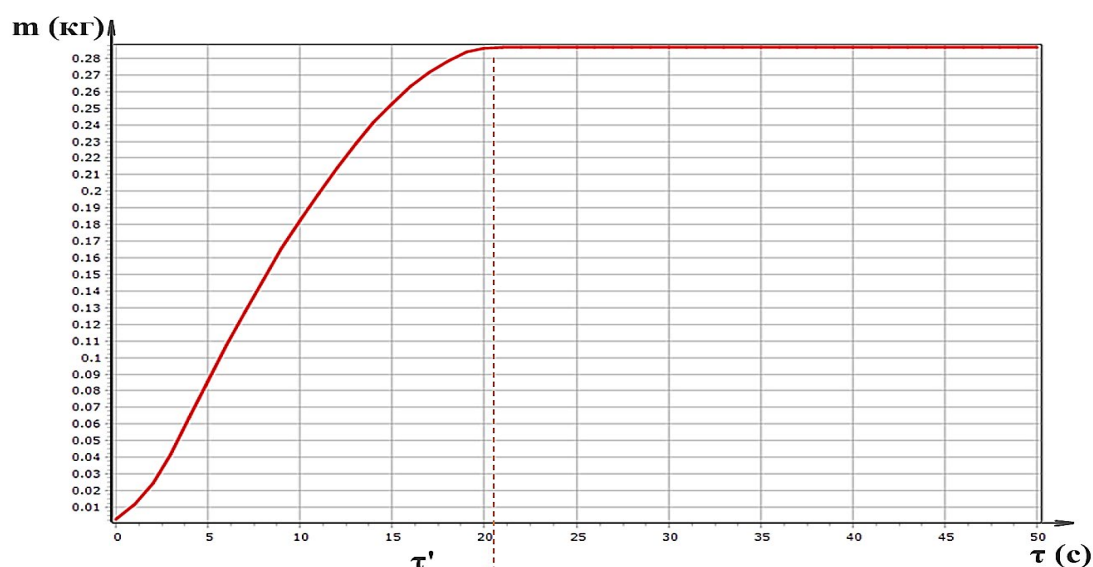


Рис. 6. Зависимость массы взрывоопасного вещества в облаке ТВС от времени испарения (сценарий: испарение метанола (CH_4O) с площади 100 м^2 , опасная скорость ветра – до 3 м/с , температура – $+39^\circ\text{C}$, класс устойчивости атмосферы – F).

Fig. 6. Dependence of the mass of explosive substance in the fuel assembly cloud on the evaporation time (scenario: evaporation of methanol (CH_4O) from an area of 100 м^2 , dangerous wind speed – up to 3 м/с , temperature – $+39^\circ\text{C}$, atmosphere stability class – F).

Таким образом, т.к. «роза ветров» (рис. 7), т.е. направление ветра по сторонам света (по румбам), а также количество штилей (безветренная погода) по регионам РФ изменяются в течение года в широком диапазоне [8, 16], то подход к расчету пожарного риска по действующим методикам [5–7] (упрощенный поход без учета дрейфа облака ТВС по направлению ветра) искажает реальную картину (по количеству взрывоопасных паров, участвующих во взрыве, по размерам зон действия поражающих факторов взрыва, по распределению потенциального пожарного риска) на территории производственной площадки, что приводит к методическим недочетам при проектировании ОПО.

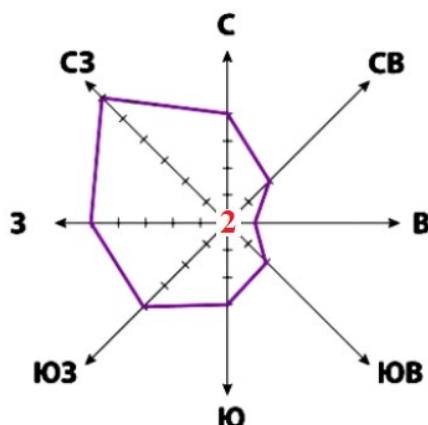


Рис. 7. Роза ветров (отрезки, откладываемые из геометрического центра, соответствуют направлению основных румбов и повторяемости ветра в данном направлении, количество штилей указывается в центре).

Fig. 7. Wind rose (the segments deposited from the geometric center correspond to the direction of the main points and the repeatability of the wind in this direction, the number of calms is indicated in the center).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку погодные условия, учитывая протяженность границ РФ с севера на юг и с запада на восток, существенно влияют на работу ОПО, то для корректной оценки пожарного риска на ОПО расчеты пожарного риска предлагается проводить по формуле (10) с учетом массы взрывоопасного вещества (m), рассчитываемой по формуле (9) и «розы ветров» в конкретном регионе РФ [8, 16, 17] для «опасной» скорости ветра, при которой достигаются максимальные зоны взрывоопасных концентраций, с учетом смещения эпицентра взрыва от геометрического центра пролива жидкой фазы [14, 15], что позволит более корректно оценить величину пожарного риска на территории промышленной площадки и минимизировать недочеты при проектировании ОПО:

$$R_{\Sigma}(a) = \sum_i^k \cdot \sum_j^n \cdot P_i \cdot Q_{dij}(a) \cdot Q_{ij}, \quad (10)$$

где $R_{\Sigma}(a)$ – индивидуальный (потенциально-территориальный) риск в точке (a), 1/год;

n – число сценариев аварий;

k – количество основных румбов (направлений ветра);

P_i – относительная частота повторяемости в году направления ветра;

Q_{ij} – частота реализации j -го сценария аварии, при P_i направлении ветра, 1/год;

$Q_{dij}(a)$ – условная вероятность поражения персонала при реализации j -го сценария аварии в точке (a) при P_i направлении ветра.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Федеральный закон от 21 декабря 1994 года № 69-ФЗ «О пожарной безопасности».
2. Пожары и пожарная безопасность в 2023 г. Статистика пожаров и их последствий. Информационно-аналитический сборник. ФГБУ ВНИИПО МЧС России. Балашиха. 2024 г.
3. Постановление Правительства Российской Федерации от 16 февраля 2008 г. № 87 «О составе разделов проектной документации и требованиях к их содержанию».
4. Федеральный закон от 22 августа 2008 года № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».
5. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах (утв. приказом МЧС Российской Федерации 26.06.2024 № 533).
6. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. <https://docs.cntd.ru/document/1200071156> (дата обращения 13.05.2025).
7. ГОСТ Р 12.3.047-2012. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.
8. СП 131.13330.2020 «СНиП 23-01-99* Строительная климатология».

9. ГОСТ 12.1.044-2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
10. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения* (1990). Справочник в 2-х книгах под ред. Баратова А. Н., Корольченко А. Я. М.: Химия, 496 с.
11. *Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения* (2004). Справочник в 2-х частях под ред. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. М.: Пожнаука, Ч. 1, Ч. 2.
12. Карькин И. Н., Контарь Н. А., Субачев С. В., Субачева А. А. (2019). Расчет потенциального пожарного риска от трубопроводов с горючими жидкостями и горючими газами. *Техносферная безопасность*, 1(22), 97–101.
13. Гасилов В. С., Тучкова О. А., Хайруллина., Л. И., Сагитдинов Ю. И. (2025). Особенности расчета индивидуального риска с учетом сезонного фактора. *Химическая безопасность*, 9(1), 183–193. <https://doi.org/10.25514/CHS.2025.1.28010>.
14. Сумской С. И., Ефремов К. В., Лисанов М. В., Софьин А. С. (2008). Сравнение результатов моделирования аварийных выбросов опасных веществ с фактами аварий. *Безопасность труда в промышленности*, 10, 42–50.
15. Руководство по безопасности «Методика моделирования распространения аварийных выбросов опасных веществ» (утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору 02.11.2022 № 385).
16. Розы ветров. <https://lakka-sails.ru/winds/27595> (дата обращения 07.08.2025).
17. Малявина Е. Г., Маликова О. Ю., Фролова А. А. (2020). *Строительная климатология*. М.: Издательство МИСИ – МГСУ.

References:

1. About fire safety. Federal law of the Russian Federation of December, 21, 1994, No. 69-FL (in Russ.).
2. Fires and fire safety in 2023. Statistics of fires and their consequences. Information and analytical collection. FGBU VNIPO MCHS Rossii. Balashiha. 2024 г. (in Russ.).
3. On the composition of sections of project documentation and requirements to their content. Resolution of the Government of the Russian Federation of February 16, 2008, No. 87 (in Russ.).
4. Technical regulations on fire safety requirements. Federal law of the Russian Federation of August, 22, 2008, No. 123-FL (in Russ.).
5. Methodology for determining estimated fire risk values at production facilities. Approved by the order of the Ministry of Emergency Situations of the Russian Federation on 26.06.2024, No. 533 (in Russ.).
6. SP 12.13130.2009. Determination of categories of premises, buildings and outdoor installations in terms of explosion and fire hazards. <https://docs.cntd.ru/document/1200071156> (accessed 13.05.2025) (in Russ.).
7. GOST (State Standard) 12.3.047-2012. System of labour safety standards. Fire safety of technological processes. General requirements. Methods of control (in Russ.).
8. SP 131.13330.2020 “SNiP 23-01-99* Building climatology” (in Russ.).
9. GOST (State Standard) 12.1.044-2018. System of labour safety standards. Fire and explosion hazard of substances and materials. Nomenclature of indicators and methods of their determination (in Russ.).
10. *Fire and explosion hazards of substances and materials and means of extinguishing them* (1990). Handbook in 2 books. Edited by Baratova A. N., Korol'chenko A. Ja. M.: Himija, 496 p. (in Russ.).
11. *Fire and explosion hazards of substances and materials and means of extinguishing them* (2004). Handbook in 2 parts. Edited by Korol'chenko A. Ja., & Korol'chenko D. A. M.: Pozhнаука, Part 1, 2. (in Russ.).

12. Kar'kin, I. N., Kontar, N. A., Subachev, S. V., & Subacheva, A. A. (2019). Calculation of potential fire risk from pipelines with flammable liquid and flammable gases. *Tekhnosfernaya bezopasnost' = Technosphere safety*, 1(22), 97–101 (in Russ).
13. Gasilov, V. S., Tuchkova, O. A., Hajrullina, L. I., & Sagitdinov, U. I. (2025). Peculiarities of calculation of individual risk taking into account seasonal factor. *Khimicheskaya Bezopasnost' = Chemical Safety Science*, 9(1), 183–193 (in Russ). <https://doi.org/10.25514/CHS.2025.1.28010>.
14. Sums koy, S. I., Efremov, K. V., Lisanov, M. V., & Sofyin A.S. (2008). Comparison of the results of modeling of accidental releases of hazardous substances with accident facts. *Bezopasnost' truda v promyshlennosti = Occupational Safety in Industry*, 10, 42–50 (in Russ.).
15. Safety Manual “Methodology for modeling the spread of accidental releases of hazardous substances”. Approved by the order of the of the Federal Service for Environmental, Technological and Nuclear Supervision on 02.11.2022, No. 385 (in Russ.).
16. Wind roses. <https://lakka-sails.ru/winds/27595> (accessed 07.08.2025).
17. Malyavina, E. G., Malikova, O. Y., & Frolova, A. A. (2020). Construction climatology. M.: MISI - MGSU Publishing House (in Russ.).