

УДК 504.75.06

<sup>1</sup>М.Б. Абилов\*, <sup>1</sup>А.Е. Утешева, <sup>2</sup>С.Е. Батырбекова, <sup>1</sup>Б.Н. Кенесов<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>Центр Физико-химических методов исследования и анализа, Казахстан, г. Алматы\*E-mail: [m.abilev@mail.ru](mailto:m.abilev@mail.ru)

### Термическая очистка почв, загрязненных продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина

В данной работе рассмотрены основные методы очистки почвы, применяемые при загрязнении 1,1-диметилгидразином. Отмечено, что при очистке почв, загрязненных компонентами ракетного топлива, не учитывается содержание продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина, в то время как они являются не менее опасными загрязнителями. Проведена термическая обработка почвы, загрязненной основными продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина (1-метил-1Н-1,2,4-триазол, нитрозодиметиламин, диметиламиноацетонитрил). Построены градуировочные графики для количественного определения этих соединений. Показаны эффективности использования термического метода для очистки почвы. Установлены оптимальные параметры термической обработки. Приведены рекомендации по разработке метода очистки почвы, загрязненной продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина, на основе термической обработки.

**Ключевые слова:** 1,1-диметилгидразин, продукты трансформации, загрязнение почвы, термическая очистка.

М.Б. Абилов, А.Е. Утешева, С.Е. Батырбекова, Б.Н. Кенесов

#### 1,1-Диметилгидразиннің трансформация өнімдерімен ластанған топырақты термиялық әдіспен тазарту

Мақалада 1,1-диметилгидразинмен ластанған топырақты тазартудың негізгі әдістері қарастырылған. Зымыран жанармайымен ластанған топырақты тазартқан кезде 1,1-диметилгидразиннің трансформация өнімдері ескермегендігі байқалған, ал олардың қауіптілігі 1,1-диметилгидразиннің қауіптілігінен кем емес. 1,1-диметилгидразиннің негізгі трансформация өнімдерімен (1-метил-1Н-1,2,4-триазол, нитрозодиметиламин, диметиламиноацетонитрил) ластанған топырақты термиялық өңдеу өткізілген. Осы қосылыстарды сандық анықтау үшін градуирлік графиктер тұрғызылған. Топырақты тазартудағы термиялық әдістің тиімділігі көрсетілген. Термиялық тазартудың оңтайлы параметрлері анықталған. Термиялық әдіс негізінде 1,1-диметилгидразиннің трансформация өнімдерімен ластанған топырақты тазарту әдісін шығаруға ұсыныстар келтірілген.

**Түйін сөздер:** 1,1-диметилгидразин, трансформация өнімдері, топырақтың ластануы, термиялық тазарту.

M.B. Abilev, A.Y. Utesheva, S.Y. Batyrbekova, B.N. Kenessov

#### Thermal treatment of soil contaminated by transformation products of 1,1-Dimethylhydrazine

Main methods of soil treatment used in contamination by 1,1-dimethylhydrazine were considered in this paper. It was noted that during cleaning soils contaminated by propellants the content transformation products of 1,1-dimethylhydrazine is not considered, while they are not less dangerous pollutants. Thermal treatment of soil contaminated by main products of transformation of 1,1-dimethylhydrazine (1-methyl-1H-1,2,4-triazole, nitrosodimethylamine, dimethylaminoacetonitrile) was carried out. Calibration curves were constructed for the quantitative determination of these compounds. Efficiencies of thermal method of soil cleaning were showed. The optimal parameters of thermal treatment were established. The recommendations for developing a method of remediation of soil contaminated by transformation products of 1,1-dimethylhydrazine based on thermal treatment were made.

**Key words:** 1,1-dimethyl hydrazine, transformation products, soil contamination, thermal treatment.

## Введение

Ракетно-космическая деятельность космодрома «Байконур» является источником антропогенного воздействия на окружающую среду не только Центрального Казахстана, но и других регионов, отведенных под районы падения отделяющихся частей ракет-носителей. Загрязнение вследствие проливов при падении первых ступеней ракет-носителей, либо при заправке ракет, хранении и транспортировке ракетного топлива приводит к пагубному влиянию на все сферы обитания живых существ. Прежде всего, это обусловлено использованием 1,1-диметилгидразина в качестве компонента ракетного топлива.

В результате исследований, проведенных Центром физико-химических методов исследования и анализа, в почвах территорий, отведенных под районы падений отделяющихся частей ракет-носителей на территории Республики Казахстан, было обнаружено около 30 соединений, являющихся продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина [1]. Непрерывные реакции между собой ведут к тому, что они способны вновь образовывать исходное соединение, трансформация которого ведет к образованию новых порций опасных веществ.

Общее число районов падения отделяющихся частей ракет-носителей в Казахстане – 22. Зачастую районы падений отделяющихся частей ракет-носителей перекрываются с территориями областей, являющихся основными в плане сельскохозяйственного использования (Карагандинская, Костанайская, Акмолинская области) [2]. Несмотря на то, что данные территории районов падений были сданы в аренду Российской Федерации, они часто несанкционированно используются местным населением в качестве пастбищных угодий для выпаса скота, что представляет собой реальную угрозу загрязнения продуктов питания, производимых в этих регионах.

Климатические условия Центрального Казахстана обуславливают низкую эффективность используемых методов ремедиации участков, загрязненных 1,1-диметилгидразином и продуктами его трансформации. Также использование методов на основе окисления загрязнителей различными окислителями (перекись водорода, озон, хлорные окислители, нитрит натрия и перманганат калия) и алкилгалогенидами ведет к образованию некоторых продуктов трансформации

1,1-диметилгидразина, что не отвечает современным требованиям экологической безопасности. Таким образом, поиск новых, доступных и экологически безопасных способов нейтрализации 1,1-диметилгидразина и продуктов его трансформации является актуальной задачей. Методы термической обработки почвы могут быть весьма перспективными в решении данной задачи ввиду того, что эти методы исключают использование токсичных химических реагентов, сложного по конструкции оборудования и трудоемких технологических операций [3-5].

Принцип термической обработки – дезактивация загрязнителей при высоких температурах. Термический метод позволяет значительно снизить концентрацию 1,1-диметилгидразина, однако данный метод не использовался для очистки почв от продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина. Недостатками данного метода являются высокие экономические затраты на энергию и образование выбросов токсичных веществ в атмосферу, но этот минус может быть устранен нагреванием до очень высоких температур, при которых сложные органические загрязнители будут разрушаться до простых составляющих. По литературным данным [7], загрязнение продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина имеет локальный характер и находится в эпицентре места падения. Поэтому проведение термической очистки для таких объемов почв не будет требовать больших финансовых затрат, а при достаточной оптимизации метода затраты могут быть сведены к минимуму.

Целью данной работы было разработать метод термической очистки почв, загрязненных продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина.

## Эксперимент

### *Приготовление модельных образцов почвы*

Для проведения эксперимента были приготовлены модельные образцы загрязненных почв с концентрациями 1,1-диметилгидразина, равными 1, 3 и 5 г/кг. Масса каждого образца почвы составляла 500 г.

Параллельно загрязненным образцам, также был приготовлен фоновый образец чистой почвы. Масса контроля 500 г. Также хранился 2 месяца.

*Построение градуировочных графиков зависимости площадей пиков основных продуктов трансформации от их концентраций*

Для количественного определения основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в почве были получены градуировочные зависимости площадей их пиков от концентраций. Для построения градуировочной зависимости были приготовлены 7 стандартных растворов каждого соединения в метилен-

хлориде, объемом 1 мл и концентрациями 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 30,0 и 50,0 мг/л.

Приготовленные растворы анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием при параметрах, представленных в таблице 1. Результаты по построению градуировочных графиков представлены в таблице 2.

**Таблица 1** – Параметры хроматографирования при определении продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина

Параметр	Значение
Хроматограф	Газовый хроматограф Agilent 6890N, оснащенный масс-спектрометром Agilent 5973N
Хроматографическая колонка	DB-WAXetr, 60 м x 250 мкм, толщина пленки 0,5 мкм
Лайнер	splitless с фильтром из стекловолокна
Режим ввода пробы	Без деления потока
Газ-носитель	Гелий
Скорость потока подвижной фазы	1 см <sup>3</sup> /мин
Объем вводимой пробы	1 мкл
Температура испарителя	240°C
Температура термостата колонки	40°C – 5 минут, 5°C/мин нагрев до 200°C – 10 минут
Температура интерфейса МСД	230°C
Режим детектирования	Сканирование по отдельным ионам (SIM) m/z 83 и 74
Задержка растворителя	20 минуты

**Таблица 2** – Результаты построения градуировочных графиков

Соединение	Уравнение кривой калибровки	Коэффициент аппроксимации R <sup>2</sup>	Аналитический диапазон, мг/л
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	$S_i = 2646,5 \cdot C_i$	0,9957	0,5-50
Нитрозодиметиламин	$S_i = 2314 \cdot C_i$	0,9959	0,5-50
Диметиламиноацетонитрил	$S_i = 3030,8 \cdot C_i$	0,9961	0,5-50

Полученные графики линейны в диапазоне 0,5-50 мг/л и пригодны к количественному определению загрязнителей.

*Термическая обработка почв, загрязненных продуктами трансформации 1,1-диметилгидразина*

По истечении 2 месяцев провели термиче-

скую обработку образцов, для чего 5 г образца почвы помещали в фарфоровые тигли и выдерживали на песчаной бане при различных температурах (50, 100, 150 и 200°C) в течение разного времени (5, 15, 30, 60 и 120 мин).

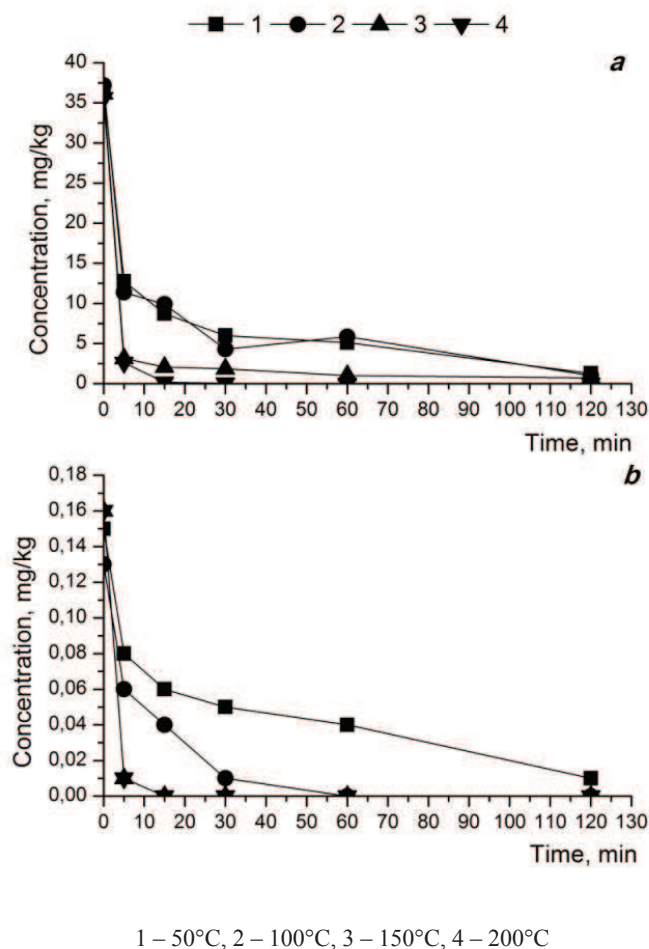
После обработки в образцах определяли концентрации продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом ГХ/МС.

## Результаты и обсуждение

Перед проведением каждого из экспериментов обязательно определяли начальную концентрацию основных продуктов трансформации

1,1-диметилгидразина для определения эффективности очистки.

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по термической обработке проб почв с концентрацией 1,1-диметилгидразина 3 г/кг.



1 – 50°C, 2 – 100°C, 3 – 150°C, 4 – 200°C

**Рисунок 1** – Результаты термической очистки почвы (концентрация 1,1-диметилгидразина – 3 г/кг)

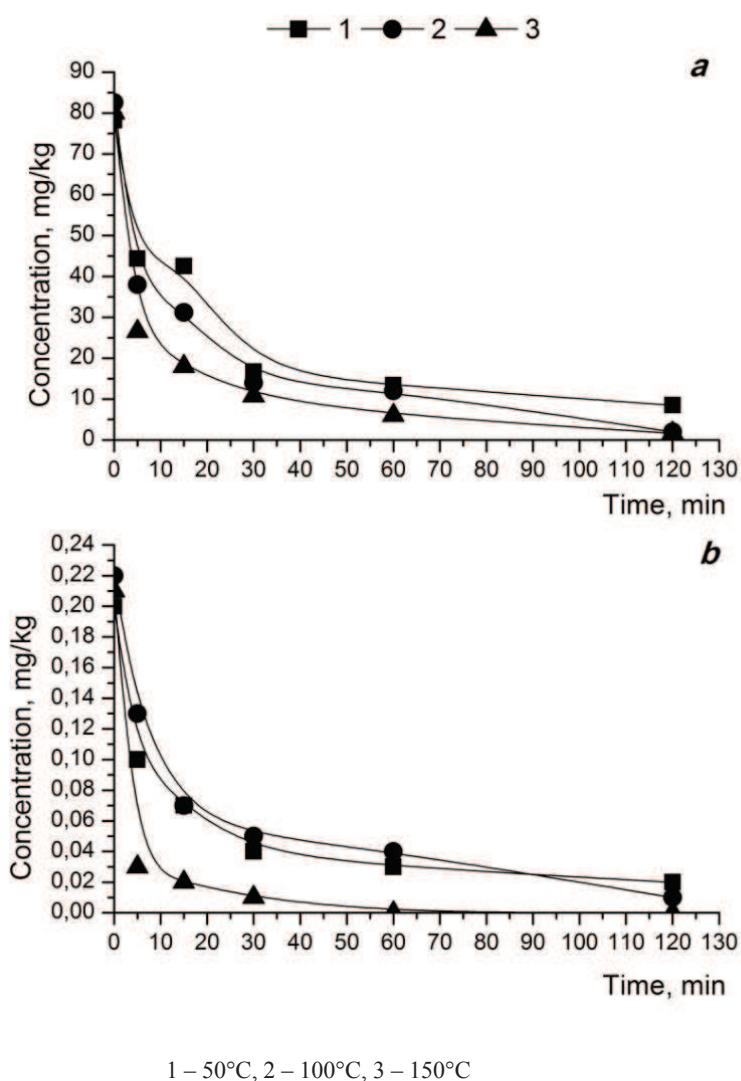
*a* – для 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, *b* – для нитрозодиметиламина

Как видно из рисунка 1, снижение концентраций всех загрязнителей до минимальных значений достигается после 2 часов термической обработки при всех температурах. Однако, как и предполагалось, при температуре 200°C данные значения достигаются значительно быстрее. Уже после 5 минут термической обработки при температуре 200°C концентрации загрязнителей снижаются на более чем 90%, а по прошествии 60 минут почва полностью очищается от стой-

ких загрязнителей, таких как 1-метил-1Н-1,2,4-триазол.

Диметиламиноацетонитрил не обнаруживается после 5 минут даже при температуре 50°C, что обуславливается реакционной способностью и термической нестабильностью данного вещества.

Результаты эксперимента по термической обработке почвы с концентрацией 1,1-диметилгидразина 5 г/кг представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2** – Результаты термической очистки почвы  
(концентрация 1,1-диметилгидразина – 5 г/кг)

*a* – для 1-метил-1Н-1,2,4-триазола, *b* – для нитрозодиметиламина

Как и ожидалось, начальные концентрации 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и нитрозодиметиламина значительно выше при концентрации 1,1-диметилгидразина в 5 г/кг. Однако минимальные значения концентраций этих соединений также были достигнуты в течение 2 часов обработки при всех исследуемых температурах. Концентрация 1-метил-1Н-1,2,4-триазола при термической обработке при температуре 150°C в течение 2 часов была равна 1,6 мг/кг. С учетом того, что 1-метил-1Н-1,2,4-триазол оказывает не только негативное, но и положительное влияние на растения при разумных концентрациях, данное значение минимальной концентрации этого

вещества может оказаться благоприятным. Нитрозодиметиламин полностью выводится из почвы при температуре 150°C уже после 30 минут термической обработки.

Диметиламиноацетонитрил также не был обнаружен в почве после 5 минут обработки при температуре 150°C.

При концентрации 1,1-диметилгидразина 1 г/кг загрязнители полностью выводятся из почвы уже после 10 минут термической обработки при всех исследуемых концентрациях.

На рисунках 3-4 представлены зависимости степеней очистки методом термической обработки от температуры обработки.

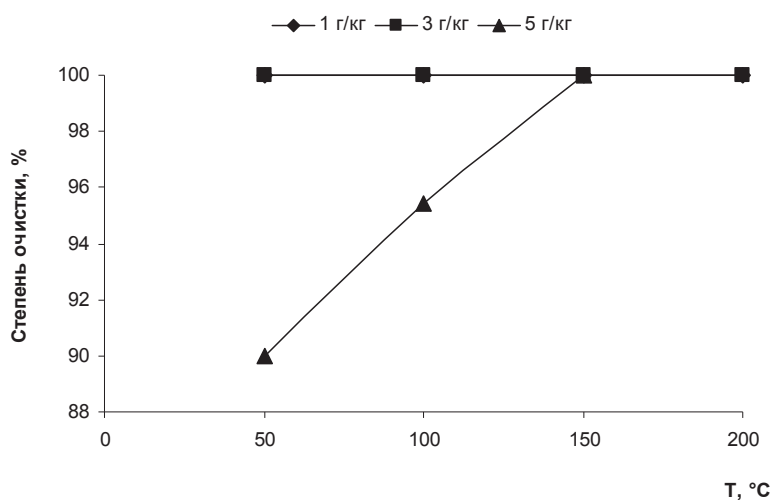


Рисунок 3 – Зависимость степени очистки почв, загрязненных НДМА, от температуры обработки

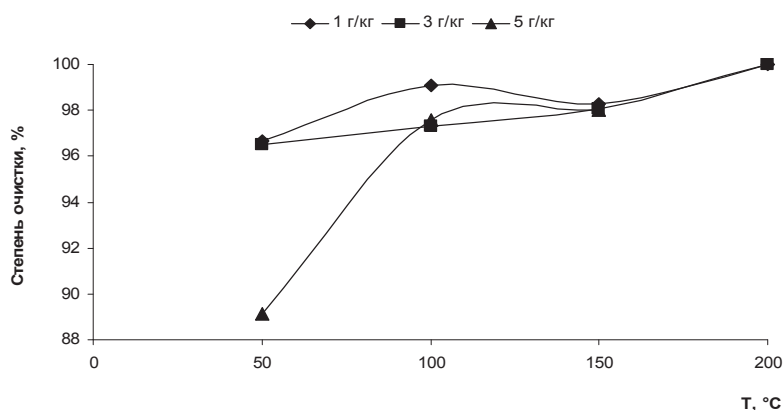


Рисунок 4 – Зависимость степени очистки почв, загрязненных МТА, от температуры обработки

Как видно из рисунков 3-4, степень очистки почвы от основных продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина достигает значения 100% для нитрозодиметиламина и 99% для 1-метил-1Н-1,2,4-триазола при температуре 200°C, что не противоречит предположению о том, что высокие температуры обработки способны полностью очистить почву без образования вредных веществ.

### Заключение

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов был сделан вывод о том, что данный метод термической очистки почв позволя-

ет достичь степени очистки не менее 90% уже при 150°C. Повышение температуры до 200°C полностью очищает почву от продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина. Термический метод позволяет проводить очистку почв от всех продуктов трансформации в целом, что дает возможность использования данного метода при очистке почв территорий районов падения, загрязненных 1,1-диметилгидразином, на любых стадиях загрязнения.

В качестве оптимальных параметров метода термической очистки на основании полученных данных мы предлагаем 2 варианта:

– быстрая очистка при 200°C в течение 2 часов;



– очистка при 50°C в течение нескольких дней с использованием естественных источников энергии (солнце для нагрева, ветер для продувки).

Первый вариант может быть рекомендован для быстрой и эффективной очистки почв в эпицентрах пролива ракетного топлива в ходе штатных и аварийных падений ракет-носителей.

Окончательный выбор температуры и времени обработки необходимо делать в зависимости от требуемой степени очистки, исходной концентрации продуктов трансформации, времени года и особенностей технологического оборудования для ее проведения.

### Литература

- 1 Кенесов Б.Н. Идентификация продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрией // Доклады Национальной Академии наук Республики Казахстан. – 2009. – №2. – С. 43-47.
- 2 Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е. Актуальные направления изучения экологических последствий проливов ракетного топлива на основе токсичного 1,1-диметилгидразина // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая. – 2012. – №2(66). – С. 124-131.
- 3 Жубатов Ж.К., Наурызбаев М.К., Товасаров А.Д., Алексеева Д.С., Бисариева Ш.С. Анализ методики технологий детоксикации почв, загрязненных компонентами ракетного топлива // Вестник КазНУ. – 2009. – №1. – С. 17-23
- 4 Mohammed M. A. Treatment Techniques of Oil-Contaminated Soil and Water Aquifers // International Conf. on Water Resources & Arid Environment. – 2004. – Vol. 11.
- 5 Mirsal I.A. Soil Pollution. Origins, Monitoring & Remediation. – 2<sup>nd</sup> edition. – Springer, 2008. – 312 p.
- 6 Kenesov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Science of the Total Environment. – 2012. – Vol. 427-428. – P. 78-85.

### References

- 1 Kenessov B.N. Identification of transformation products of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [*Identifikatsiya produktov transformatsii nesimmetrichnogo dimetilgidrazina v pochvakh metodom tverdogfaznoy mikroekstratsii v sochetanii s khromato-mass-spektrometriyey*] // Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan [*Doklady Natsional'noy Akademii nauk Respubliki Kazakhstan*]. 2009, no 2. P. 43-47.
2. Kenesov B.N., Batyrbekova S.Y. Topical directions of studying the environmental effects of rocket fuel spills based on toxic 1,1-dimethylhydrazine [*Aktual'nyye napravleniya izucheniya ekologicheskikh posledstviy proливov raketnogo topliva na osnove toksichnogo 1,1-dimetilgidrazina*]. *Vestnik KazNU. Ser. Khim – KazNU Bulletin. Chem.ser.* 2012, 2 (66). P. 124-131.
- 3 Zhubatov Z.K., Nauryzbaev M.K., Tovasarov A.D., Alekseev D.S., Bissarieva S.S. Analysis of the techniques of the technology of detoxification of soils contaminated by propellant components [*Analiz metodiki tekhnologiy detoksikatsii pochv, zagryaznennykh komponentami raketnogo topliva*]. *Vestnik KazNU. Ser. Khim. – KazNU Bulletin. Chem.ser.* 2009, no 1. P.17-23.
- 4 Mohammed M. A. Treatment Techniques of Oil-Contaminated Soil and Water Aquifers. International Conf. on Water Resources & Arid Environment. 2004, Vol. 11.
- 5 Mirsal I.A. Soil Pollution. Origins, Monitoring & Remediation. – 2<sup>nd</sup> edition. – Springer, 2008. 312 p.
- 6 Kenesov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Baimatova N., Abilev M., Batyrbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan. *Science of the Total Environment*. 2012, 427-428. P. 78-85.