

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183:631.4.502.65

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13569

Анализ методов и приемов утилизации несимметричного диметилгидразина

Валерий Павлович Мешалкин^{1,2}, Ирина Александровна Полунина¹,
Алексей Константинович Буряк А.К.^{1✉}

¹Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, Россия, akburiak@mail.ru ✉

²Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Аннотация. Несимметричный диметилгидразин (НДМГ) широко используется в народном хозяйстве. При попадании в окружающую среду в результате аварий на производстве или ракетно-космической деятельности НДМГ претерпевает ряд физико-химических превращений: окисляется на воздухе, растворяется в водных объектах, испаряется с поверхности, сорбируется почвой, перерабатывается микроорганизмами, накапливается в тканях растений. Экологическая опасность данного токсиканта определяется его высокой летучестью, неограниченной растворимостью в воде, способностью к миграции. В результате воздействия НДМГ и токсичных продуктов его трансформации на окружающую среду могут произойти необратимые негативные изменения биосферы. Поиск новых способов обезвреживания НДМГ и продуктов его трансформации в экосистемах является актуальной задачей, он неразрывно связан с разработкой новых эффективных технологий деградации и утилизации НДМГ. Концепции наилучших доступных технологий, готовых для практического внедрения в промышленности, и зеленых технологий основаны на едином принципе предотвращения негативного воздействия экотоксикантов на окружающую среду. Проанализированы адсорбционные, каталитические, биологические, физические и химические методы очистки экосистем от токсичного НДМГ. Проведен сравнительный анализ основных методов очистки воды, воздуха и почвы от НДМГ путем его сорбции, окисления, минерализации и деградации до безопасных или менее вредных продуктов. Обсуждаются преимущества и недостатки данных методов, тенденции развития предлагаемых подходов. Отмечается растущий интерес к использованию возобновляемых источников сырья и энергии, методов зеленой химии.

Поиск дешевых и эффективных сорбентов, совершенствование технологий регенерации и утилизации загрязненных сорбентов – важнейшие задачи адсорбционного метода детоксикации биосферы. Биологические методы наиболее экологичны, энергоэффективны, производят мало опасных побочных продуктов, не требуют добавления окислителей и адсорбентов. Однако биodeградация НДМГ серьезно ограничена чувствительностью живых организмов к условиям окружающей среды, их неспособностью работать с большими объемами и концентрациями экотоксикантов. Усовершенствованные процессы окисления НДМГ благодаря использованию зеленой и солнечной энергии являются наиболее перспективными методами детоксикации окружающей среды. Дальнейшее развитие методов фотокатализа, кавитации, окисления озоном, пероксидом водорода, сверхкритической водой, микроволнового окисления и окисления в низкотемпературной плазме связано с поиском и созданием новых эффективных катализаторов, повышением их фотохимической активности в области видимого света, стабильности и долговечности, отказом от химических реагентов и окислителей, совершенствованием технологических процессов. Другие физические и химические методы очистки атмосферы, гидросферы и литосферы от загрязнения НДМГ менее энергоэффективны, требуют большого количества химических реагентов, приводят к образованию токсичных отходов, ликвидируют лишь часть продуктов трансформации НДМГ, имеют высокую себестоимость и трудоемки.

Цель работы – сравнительный анализ успешно развивающихся технологий деградации и утилизации НДМГ, дружественных по отношению к окружающей среде и человеку, а также обсуждение тенденций дальнейшего развития и усовершенствования предлагаемых подходов.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин, утилизация, деградация, адсорбционные, каталитические, физические, биологические, методы детоксикации экосистем.



Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № 122011300053-8, Полунина И.А., Буряк А.К.) и Междисциплинарного гранта РНФ 25-69-00012 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (Мешалкин В.П.).

Для цитирования: Мешалкин В.П., Полунина И.А., Буряк А.К. Анализ методов и приемов утилизации несимметричного диметилгидразина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 6. С. 845-856. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13569>

Original article

Analysis of methods and techniques for disposal of unsymmetrical dimethylhydrazine

Valerii P. Meshalkin^{1,2}, Irina A. Polunina¹, Alexei K. Buryak[✉]

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation, akburyak@mail.ru[✉]

²D.I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract. Unsymmetric dimethylhydrazine (UDMG) is widely used in the national economy. When released into the environment as a result of industrial accidents or rocket and space activities, UDMG undergoes a number of physico-chemical transformations: it oxidizes in air, dissolves in water bodies, evaporates from the surface, is sorbed by soil, processed by microorganisms, and accumulates in plant tissues. The environmental hazard of this toxicant is determined by its high volatility, unlimited solubility in water, and ability to migrate. As a result of the impact of UDMG and toxic products of its transformation on the environment, irreversible negative changes in the biosphere can occur. The search for new ways to neutralize UDMG and its transformation products in ecosystems is an urgent task, it is inextricably linked with the development of new effective technologies for the degradation and disposal of UDMG. The concepts of the best available technologies, ready for practical implementation in industry, and green technologies are based on a common principle of preventing the negative effects of ecotoxicants on the environment. The adsorption, catalytic, biological, physical and chemical methods of purification of ecosystems from toxic UDMG are analyzed. A comparative analysis of the main methods of purification of water, air and soil from UDMG by sorption, oxidation, mineralization and degradation to safe or less harmful products has been carried out. The advantages and disadvantages of these methods and the development trends of the proposed approaches are discussed. There is a growing interest in the use of renewable sources of raw materials and energy, as well as methods of green chemistry.

The search for cheap and effective sorbents, the improvement of technologies for the regeneration and disposal of contaminated sorbents are the most important tasks of the adsorption method of detoxification of the biosphere. Biological methods are the most environmentally friendly, energy efficient, produce few dangerous by-products, and do not require the addition of oxidizing agents and adsorbents. However, the biodegradation of UDMG is seriously limited by the sensitivity of living organisms to environmental conditions, their inability to work with large volumes and concentrations of ecotoxicants. Improved oxidation processes of UDMG due to the use of green and solar energy are the most promising methods of detoxification of the environment. Further development of methods of photocatalysis, cavitation, oxidation with ozone, hydrogen peroxide, supercritical water, microwave oxidation and oxidation in low-temperature plasma is associated with the search and creation of new effective catalysts, increasing their photochemical activity in the field of visible light, stability and durability, abandoning chemical reagents and oxidants, and improving technological processes. Other physical and chemical methods of purification of the atmosphere, hydrosphere and lithosphere from UDMG pollution are less energy efficient, require a large number of chemical reagents, lead to the formation of toxic waste, eliminate only part of the products of UDMG transformation, have high cost and are labor-intensive.

The purpose of the work is a comparative analysis of successfully developing technologies for the degradation and disposal of UDMG, friendly to the environment and humans, as well as a discussion of trends in the further development and improvement of the proposed approaches.

Keywords: unsymmetrical dimethylhydrazine, disposal, degradation, adsorption, catalytic, physical, biological neutralisation techniques, detoxication of environmental conditions.

Acknowledgements: the work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, within the framework of state assignment No. 122011300053-8 (Polunina I.A., Buryak A.K.) and under financial support by the Russian Science Foundation (project no. 25-69-00012) at D.I. Mendeleev Russian State Technical University (Meshalkin V.P.)

For citation: Meshalkin V.P., Polunina I.A., Buryak A.K. Analysis of methods and techniques for disposal of unsymmetrical dimethylhydrazine. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(6): 845-856.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13569>

Введение

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), или 1,1-диметилгидразин – физиологически активное токсичное соединение, способное вызывать отравление воздуха, воды, почвы, живых организмов [1, 2]. НДМГ используется в различных областях народного хозяйства и в качестве жидкого ракетного топлива. При попадании в окружающую среду в виде аварийных газовых выбросов, случайных разливов и утечек, в результате ракетно-космической деятельности НДМГ претерпевает ряд физико-химических превращений: окисляется на воздухе, растворяется в водных объектах, испаряется с поверхности пролива, сорбируется почвой и донными отложениями, перерабатывается микроорганизмами, накапливается в тканях растений [3-5]. Выбросы от ракетных двигателей влияют на разрушение озонового слоя, образование мезосферных облаков и изменение климата [3]. Экологическая опасность НДМГ определяется его высокой летучестью, неограниченной растворимостью в воде, способностью к миграции и накоплению в почве и растениях [2, 6-8]. Некоторые продукты трансформации НДМГ (азотсодержащие ациклические и гетероциклические соединения [1]) обладают канцерогенными, мутагенными и тератогенными свойствами, представляют опасность для человека и биосферы [6-8].

Поскольку в результате воздействия азотсодержащих экотоксикантов могут произойти необратимые негативные изменения окружающей среды, появляется острая необходимость в их обезвреживании. Поиск новых способов обезвреживания НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды является актуальной задачей, он неразрывно связан с разработкой новых эффективных технологий деградации и утилизации

НДМГ. Наилучшие доступные технологии, в соответствии с российскими и международными требованиями, включают применение малоотходного способа производства, использование менее опасных химических веществ, обеспечение высокой ресурсной (в том числе энергетической) эффективности технологических процессов, минимизацию эмиссий (выбросов в воздух, сбросов загрязняющих веществ в водные объекты и отходов), рецикл веществ, возвращение вторичных ресурсов в производство, минимизацию риска аварий [9]. Концепции наилучших доступных технологий, готовых для практического внедрения в промышленности, и зеленых технологий основаны на едином принципе предотвращения негативного воздействия на окружающую среду. Внимание зеленой химии сосредоточено прежде всего на разработке новых перспективных энергоэффективных технологий, которые исключают использование или образование опасных веществ. Экологичные зеленые методы и реактивы стараются активно применять во всех способах деградации и утилизации НДМГ.

Удаление загрязняющих веществ для защиты здоровья человека и окружающей среды регулируется совокупностью законодательных требований и базируется на оценках санитарно-гигиенических и экологических рисков [10, 11]. Разработан комплекс мер, направленных на снижение вредного воздействия экотоксикантов на здоровье человека и окружающую среду, включающих изменения химического состава или физических свойств экотоксикантов, их удаление, обезвреживание и перевод в неопасные или нерастворимые формы, которые затем легко удалить [12-14]. На практике используются термический, каталитический, сорбционный, радиационный, биохимический способы нейтрализации НДМГ, а также разнообразные методы

окисления, восстановления, солеобразования и вымораживания с применением щелочных, кислотных, хлорных, пероксидных и озонных нейтрализующих агентов [15, 16]. Поиск эффективных и экологических методов детоксикации и утилизации экотоксикантов постоянно продолжается. Кроме того, интенсивные исследования проводятся в области создания новых жидкостных ракетных двигателей и экологически безопасных ракетных топлив [3, 15], альтернативных гептилу, что позволит кардинально решить проблему избавления от значительного количества экотоксикантов. Цель данной работы – сравнительный анализ успешно развивающихся технологий деградации и утилизации НДМГ и токсичных продуктов его трансформации, дружественных по отношению к окружающей среде и человеку.

Выброс НДМГ в атмосферу приводит к его распылению в виде аэрозолей, которые распространяются на значительные расстояния [3, 4]. Миграция, аккумуляция и трансформация НДМГ зависит от возможных вариантов его превращений в биологических объектах, в результате которых могут образовываться еще более опасные вторичные и третичные загрязнители окружающей среды [1]. Степень воздействия на окружающую среду НДМГ зависит от биоклиматических и геохимических условий (климат, рельеф, водные ресурсы, структура почвенного и растительного покрова, температура почв, их pH, содержание органического вещества, окислительно-восстановительные условия) [14-17]. Изучению механизмов взаимодействия НДМГ с кислородом воздуха, водой и грунтами посвящено большое количество исследований. Установлено, что НДМГ и продукты его трансформации склонны к растворению в почвенной воде и миграции. Минеральная и органическая составляющие почвы (фульвокислоты, гуминовые вещества и др.), ее физико-химические свойства оказывают значительное влияние на адсорбционное поведение НДМГ [14-18]. При

этом экотоксиканты могут сохраняться в почве более 10 лет, а при определенных условиях способны к высвобождению в окружающую среду в виде сложных смесей из предельных и непредельных азотсодержащих соединений [16].

Адсорбционные методы деградации и утилизации экотоксикантов

Адсорбция с использованием различных сорбентов с развитой структурой пор и большой площадью удельной поверхности является наиболее часто используемым методом первичной обработки загрязненных НДМГ объектов. К достоинствам адсорбционных методов можно отнести простую эксплуатацию и возможность регенерации использованного сорбента [8, 12-18]. Их недостатки – ограниченность сырьевой базы, сравнительно незначительный срок службы, высокая стоимость вследствие многостадийности процессов изготовления сорбентов и значительный расход дорогостоящих реагентов. Действие сорбентов сводится в основном к сорбции и накоплению токсикантов, которые при изменении внешних условий могут самопроизвольно десорбироваться и поступать в окружающую среду. Адсорбент является определяющим фактором эффективности процесса адсорбции. Например, использование древесного угля для очистки почвы после аварийных проливов НДМГ является весьма трудоемким, дорогим процессом и не обеспечивает очистку грунта до уровня санитарно-гигиенических требований [4, 6]. Но добавление магнитного композита из углеродных нанотрубок помогает значительно улучшить сорбционные характеристики угля и достигнуть 90% эффективности удаления НДМГ [18]. Самую высокую адсорбционную способность по отношению к НДМГ среди всех зарегистрированных адсорбентов – 275.9 мг/г, показали синтетические пористые углероды с площадью поверхности до 300 м²/г, управляемой пори-

стостью и требуемой функциональностью [18, 19]. В качестве сорбентов для очистки сточных вод от НДМГ применяют также углерод-углеродные композиционные материалы из карбида кремния, упрочненного пироуглеродом [15, 19].

Основные тенденции развития адсорбционного метода деградации НДМГ заключаются в поиске дешевых и эффективных материалов, совершенствовании технологий регенерации и утилизации сорбентов. В последнее время наряду с традиционными природными сорбентами типа угля, сланцев, глины, торфа, кремнезема, алюмосиликатов и оксидов металлов появились новые эффективные сорбенты. Среди них оксид графена, который имеет сверхвысокую удельную поверхность и высокую адсорбционную способность благодаря наличию многочисленных кислородсодержащих функциональных групп [20]. Для повышения физической стабильности оксида графена его смешивают с карбоксиметилхитозаном [21]. Карбоксиметилхитозан, как и хитозан, также являются перспективными сорбентами, благодаря наличию многочисленных амино-, гидроксильных и карбоксильных групп. Они дешевы, нетоксичны, биосовместимы и биоразлагаемы.

Введение наночастиц TiO_2 , легированных Ag, в оксид графена, позволило получить для деградации НДМГ в сточных водах пеноподобный сорбент с широким распределением пор, что повышает его каталитическую активность и способствует адсорбции НДМГ. Фотокатализатор демонстрирует высокую стабильность и эффективность 80% при очистке сточных вод [20, 22].

Сорбенты на основе лигнина, имеющие большое количество карбонильных и карбоксильных групп, способны к сильному ионообменному и ковалентному связыванию НДМГ [23, 24]. На процесс адсорбции НДМГ влияет содержание воды в лигнине. При ее оптимальном содержании (30%) в лигнине была достигнута 99.9% степень очистки газообразной

и водной фаз за 24 ч [23]. Лигнин и хитозан дешевые, доступные, экологически чистые и достаточно эффективные адсорбенты для удаления НДМГ. Однако их малая сорбционная емкость, низкая селективность, слабое взаимодействие с молекулами токсикантов и плохая перерабатываемость ограничивают практическое применение сорбентов. Модифицирование сульфатного лингина периодатом натрия способствовало хемосорбции НДМГ и препятствовало его десорбции, что важно для использования отработанного адсорбента [24].

Как отмечалось выше, сорбированные токсиканты могут длительное время сохраняться в неизменном виде, а в дальнейшем десорбироваться. Поэтому в последнее время наблюдается большой интерес к разработке материалов, которые одновременно проявляют сорбционные и каталитические свойства. К ним относится шунгит – углеродно-минеральный сорбент, который может реализовать одновременно адсорбцию и каталитическую деградацию НДМГ и других экотоксикантов [25]. Он доказал свою эффективность при очистке от НДМГ сточных вод, рекультивации глинистых и песчаных почв в различных климатических условиях и при отрицательных температурах, при детоксикации конструкционных материалов [26-28]. Шунгит полностью удовлетворяет требованиям дешевизны, доступности и экологической безопасности, подходит для использования на обширных территориях. Но у него плохо развита пористая структура и малая площадь поверхности. Для интенсификации массообменных сорбционно-каталитических процессов шунгит модифицируют. Синтезированы эффективные гибридные сорбенты на основе высокодисперсного пористого шунгита (75% углерода) и наночастиц серебра [29], меди, марганца и железа [30, 31]. Модифицированный шунгит лучше поглощает и деградирует НДМГ. Удалось добиться

98.8% степени детоксикации почв, загрязненных НДМГ, за 24 ч. [31, 32]. Регенерация отработанного шунгита, может быть достигнута путем его окисления на воздухе при 400°C или обработкой смесью фосфатов. Прокаленный и модифицированный шунгит не опасен для окружающей среды и может быть использован в качестве компонента строительных материалов или удобрения пролонгированного действия [26]. Озонирование отработанного шунгита повышает эффективность деструктивных процессов и полноту его регенерации [28].

В [32-34] проведены исследования в направлении активизации окисления НДМГ и его производных с помощью верхового торфа, обработанного раствором ортофосфорной кислоты с введением в качестве катализаторов солей переходных металлов (Cu, Mo, Mn, Cd и др.) Торфо-шунгитный сорбент-катализатор отличается простотой изготовления и применения, дешевизной, экологической безопасностью и высокой эффективностью [35].

Накопление НДМГ в стальных и бетонных резервуарах после технологических операций приводит к образованию так называемого «черного осмола», содержащего высокомолекулярные продукты трансформации НДМГ [37]. Разработана технология утилизации осмола путем обработки его 20% раствором формальдегида в атмосфере азота при температуре 30-35°C [5].

Для обезвреживания сточных и промывных вод, содержащих значительное количество НДМГ (до 10%) разработан термический метод с применением передвижных агрегатов при температуре в камере сгорания 900-1200°C [5, 13]. Термический метод применяют и при обезвреживании почв, загрязненных гептилом [15]. Однако в результате поджога загрязненных участков ядовитые продукты горения рассеиваются по большой площади, а плодородная почва оказывается уничто-

женной. Более экологично решается задача при использовании порошка шунгита. Почва, засыпанная шунгитом, рекультивируется за несколько дней, а гептил превратится в смесь метана, азота и воды [35]. Более надежный и дорогой способ – снять и промыть верхний слой почвы сверхкритическим CO₂. При переходе CO₂ из сверхкритического в газообразное состояние гептил и продукты его разложения будут выпадать в осадок, который можно собрать и уничтожить [32, 36]. Однако эффективность этих методов невелика, если токсиканты уже успели проникнуть в грунтовые воды.

Методы каталитического окисления экотоксикантов

Окисление НДМГ – многостадийный процесс, ускоряемый на свету и катализируемый металлами и их солями [1, 2]. Наряду с окислением НДМГ с помощью соединений хлора, марганца, озона и пероксида водорода, в последние годы активно развиваются методы так называемых усовершенствованных процессов окисления (advanced oxidation processes, AOP) [18, 37-39]. К ним относят процессы фотокатализа, кавитации, каталитического окисления влажным пероксидом водорода, каталитического микроволнового окисления, окисления в низкотемпературной плазме и газификация суперкритической водой. Благодаря высокой эффективности, избирательности и экологичности методы AOP считаются наиболее перспективными методами деградации тугоплавких органических веществ и постепенно вытесняют сорбционные методы. До 80% всех используемых методов очистки сточных вод от НДМГ и продуктов его трансформации составляют усовершенствованные методы каталитического окисления [18, 39]. В результате воздействия гидроксильных радикалов, полученных в процессе химических реакций, органические соединения разрушаются до небольших молекул, которые можно легко биodeградировать

или минерализовать до неорганических соединений, таких как углекислый газ, вода, соли азота, фосфора и других элементов.

Пероксид водорода широко используется для детоксикации почвы и сточных вод, т.к. в этом случае при разложении НДМГ образуются азот и вода [37]. Эффективность окислительного процесса на порядок повышает ее совместное применение с фотокатализаторами. Фотокаталитическое окисление – это производительный, экологически чистый и энергосберегающий способ, способный использовать солнечную энергию и приводить к минерализации органических соединений [18]. В качестве катализаторов используются оксиды титана, марганца, цинка, висмута, многочисленные композиционные материалы, в том числе CdS/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, AgBr/TiO_2 и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ [39]. Модифицирование повышает их фотохимическую восприимчивость к видимому свету. Включение оксида графена в TiO_2 и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ позволяет использовать катализаторы в условиях низкой освещенности и применять графен для газофазного удаления НДМГ [18]. С помощью мезопористых сорбентов (TiO_2 и кремнезема SBA-15) удалось достигнуть 100% деградации НДМГ за 20 мин и хорошую скорость минерализации (83% за 3 ч) [40]. Недостаток фотокаталитического метода в дезактивации катализаторов загрязнителями и медленном их восстановлении для повторного и многоразового использования.

Окислительные процессы на основе реакции Фентона (взаимодействие пероксида водорода с ионами железа) для удаления НДМГ из сточных вод получили большое признание [37, 39]. До 93% НДМГ и продуктов его трансформации удается минерализовать до муравьиной и уксусной кислот, нитрометана. Гетерогенные катализаторы, содержащие ионы железа в матрице цеолита ZSM-5 более стабильны и менее восприимчивы к зна-

чениям pH среды [40]. Более эффективным для удаления НДМГ из сточных вод оказалось использование Fe^0 в виде железных металлических лезвий [39]. Комбинированное окисление гидроксильных радикалов, генерируемых УФ излучением и реагентом Фентона, значительно снижает количество использованных химических реагентов и энергопотребление, уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду и экономику [18]. Метод эффективен благодаря использованию дешевых реагентов, отсутствию необходимости в сложных реакторных установках, простой эксплуатации и высокой эффективности минерализации. Однако в процессе окисления происходит увеличение pH среды и образуется осадок из солей железа. В будущем планируется разработать фентон-подобные системы, эффективные для нейтральной или щелочной среды, где будет устранена возможность загрязнения солями железа [39].

Установлена высокая эффективность мембраны на основе TiO_2 , модифицированной Ag и β -циклодекстрином, для очистки сточных вод. Полное разложение НДМГ и других токсикантов достигалось за 80 мин. Мембраны активны в видимом свете, позволяют многократно использовать TiO_2 и дают низкий уровень вторичного загрязнения [39].

Еще более эффективной для уничтожения НДМГ и загрязняющих веществ является комбинация методов фотолиза, радикального окисления и озонирования. Использование озона для окисления экотоксикантов является одним из широко используемых методов удаления НДМГ [28, 41]. Комбинация озона с пероксидом водорода при слабом УФ облучении улучшает деструкцию НДМГ и азотсодержащих соединений. Однако использования озона приносит дополнительные затраты на обработку хвостового газа.

Следующие методы детоксикации сточных вод с НДМГ и продуктами его трансформации называют зелеными ме-

тодами будущего, удобными для практического применения. Это кавитационный метод, метод каталитического окисления влажным пероксидом, сверхкритической водой, окисления в микроволновой печи, метод низкотемпературной плазмы [18, 39].

Гибридный реактор на основе акустической и гидродинамической кавитации позволил за 2 ч добиться 98% степени очистки загрязненных НДМГ сточных вод без образования токсичных соединений [42]. При этом не требуется никакого химического агента в качестве окислителя. Гибридная система удобна для промышленного применения, она дает возможность обработки растворов НДМГ в мобильном устройстве, избегая опасной транспортировки.

Метод каталитического окисления влажным пероксидом (CWPO) очень экономичен, использует экологически чистый H_2O_2 вместо органического реагента, отсутствует вторичное загрязнение [18]. В [21] был синтезирован хитозан-кремниевый катализатор с ионами металлов, иммобилизованными на его поверхности, который показал 100% эффективность детоксикации сточных вод за 10 мин. Эффективность разложения НДМГ в сточных водах за 10 мин с помощью катализатора $CuO-ZnO-NiO/\gamma-Al_2O_3$ и H_2O_2 в CWPO составила 99%. Объединение процесса вакуумного УФ облучения с техникой CWPO может устранить ограничения обоих методов и интегрировать их преимущества. Недостатки метода – дезактивация катализатора после многократного использования, низкая активность в нейтральной и щелочной среде, трудности при детоксикации большого потока сточных вод.

Процесс каталитического окисления в микроволновой печи на основе активированного угля и H_2O_2 [18, 42] обеспечивает полную деградацию НДМГ за 9 мин. Метод прост, надежен и быстр, пока не применим к большим объемам стоков.

Благодаря уникальным свойствам воды в сверхкритическом состоянии, перспективная технология газификации сверхкритической водой превращает экотоксиканты, биомассу и органические отходы в безвредные горючие газы. Полная деградация НДМГ и токсичных азотсодержащих соединений была достигнута за 3 мин при 400-550°C в кварцевом реакторе [36-38]. По мере увеличения температуры до 750°C выход водорода увеличивался, а выход метана снижался.

Низкотемпературная плазма (LTP) [43, 44] обычно генерируется при комнатной температуре. Она инициирует серию химических реакций, разрушающих молекулы загрязнения. Эффективность деградации НДМГ за 20 мин составляет 82%, что значительно выше, чем при использовании УФ лампы (9%). Преимущество метода в отсутствии окислителя и вторичного загрязнения. Однако потребовалось большое количество энергии даже для реактора небольшой мощности.

Гибридный процесс деградации НДМГ в сильно кислых сточных водах ($pH \leq 3$) с помощью электролизной воды (EOW) и мембранного биореактора является еще одной эффективной стратегией каталитического окисления. Качество сточных вод после обработки электрохимически активированным водным раствором хлорида натрия с pH 1.8-6.8 превысило обычные стандарты сброса стоков [39].

Методы биodeградации экотоксикантов

Биологические методы очистки биосферы от НДМГ и продуктов его трансформации предполагают использование метаболического потенциала биологических объектов (растений, грибов, насекомых) вместо химических или физических агентов. Этот экологически чистый метод имеет низкое энергопотребление и производит мало опасных побочных продуктов, не требует добавления окислителей и

адсорбентов. Важным недостатком биологического метода является необходимость длительного технического обслуживания системы, ее большой размер и чувствительность к условиям содержания [46-50].

Исследований, связанных с биodeградацией НДМГ, очень мало и они в основном касаются загрязненной воды и почвы. Первоначально предполагалось, что НДМГ не будет деградировать при биологической обработке загрязненных объектов. Однако проблема разрешилась при появлении новых штаммов бактерий и грибов, устойчивых к токсичному действию НДМГ, способных к самодетоксикации и самовосстановлению [46, 47]. В РФ для биodeградации НДМГ используется препарат «Центрум-MMS» [46], представляющий собой ассоциацию микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* и *Rhodococcus erythropolis*, который снижает количество НДМГ в водных растворах в 50 раз. Способность различных бактерий и грибов к деградации гидразино-вых соединений из воздушного потока была подтверждена в [48, 49]. Был исследован и практически использован биофильтр, наполненный компостом с волокнами скории и багассой [56]. В процессе биофильтрации загрязняющие вещества переносились в твердую фазу и в дальнейшем использовались микроорганизмами как источники энергии и углерода. В оптимальных условиях с помощью бактерий и грибов, живущих в биофильтре, через 26 дней была достигнута 88% эффективность удаления НДМГ. Микроорганизмы чрезвычайно чувствительны к условиям окружающей среды и могут адаптироваться только к очень узкому диапазону pH. Для выживания большинства бактерий, недостаточно присутствия только азотсодержащих экотоксикантов, они нуждаются в добавлении других питательных веществ. Отсутствие устойчивости к высоким концентрациям НДМГ и длительное время детоксикации

также ограничивают эффективное применение биологических методов при обработке сточных вод в больших масштабах. В будущем создание более толерантных штаммов микроорганизмов с помощью генной инженерии позволит повысить их приспособляемость к окружающей среде и практическое применение метода биodeградации НДМГ станет более распространенным.

Растения оксигенаторы пассивно борются с загрязнением водоемов НДМГ, обогащая воду кислородом. Эйхорния, или водный гиацинт, способна выживать в водоеме с концентрацией НДМГ до 400 мг/дм³, разлагая токсикант на низкомолекулярные составляющие, которые потом использует для строительства собственных клеток [50].

Представляет огромный интерес утилизация экотоксикантов с последующим их возвратом в производственный цикл и дальнейшее использование в виде ценных экологически безопасных продуктов [51-53]. Синтетическим путем из НДМГ получают α -аминофосфонаты, используемые в фармации и медицине, а также ценные конденсированные гетероциклические соединения: би- и трициклические структуры пироллов, пироллохинолинов и циклододекапиранов. НДМГ может служить сырьем для производства продуктов с нетоксичными свойствами: ингибиторов коррозии металлов, добавок в эмали и лаки, композиционные материалы, асфальтобетонные смеси. Тетраметилтетразен (продукт трансформации НДМГ) может использоваться для отверждения эпоксидных смол.

Заключение

Поиск эффективных и экологических методов деградации и утилизации НДМГ и продуктов его трансформации постоянно продолжается, поскольку до настоящего времени не создано методов эффективной полной нейтрализации объектов, загрязненных НДМГ, которые отвечали

бы современным требованиям экологической безопасности. Изучению механизмов взаимодействия НДМГ с кислородом воздуха, водой и грунтами посвящено большое количество исследований. Отмечается растущий интерес к использованию возобновляемых источников энергии и методов зеленой химии. Биологические методы детоксикации окружающей среды энергоэффективны, производят мало опасных побочных продуктов, не требуют добавления окислителей и адсорбентов. Однако биodeградация НДМГ серьезно ограничена чувствительностью живых организмов к условиям окружающей среды, необходимостью длительного технического обслуживания биосистемы и ее большим размером. Создание штаммов микроорганизмов с помощью генной инженерии позволит повысить их приспособляемость к окружающей среде и практическое применение метода биodeградации НДМГ станет более распространенным.

Адсорбционный метод детоксикации окружающей среды является наиболее часто используемым методом первичной обработки загрязненных НДМГ объектов. Он прост в эксплуатации, энергоэффективен, допускает возможность регенерации использованных сорбентов и не допускает образования токсичных побочных продуктов. Основные тенденции развития данного метода детоксикации заключаются в поиске и создании дешевых и эффективных сорбентов, обладающих каталитическими свойствами, совершенствовании технологий их регенерации и утилизации.

Список литературы/References

1. Milyushkin A.L. Karnaeva A.E., *Sci. Total Environ.*, 2023; 891: 164367-164384.
2. Karnaeva A.E., Milyushkin A.L., Yarykin D.I., *J. Food Composit. Analysis*, 2025; 141: 107345-107350. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.107345>
3. Dallas J.A., Raval S., Gaitan J.P., Saydam S., Dempster A.G., *J. Cleaner Production*, 2020;

Другие физические и химические методы очистки окружающей среды от загрязнения НДМГ требуют большого количества энергии и химических веществ, имеют высокую себестоимость, трудоемки, приводят к образованию токсичных отходов и вторичного загрязнения или ликвидируют лишь часть продуктов трансформации.

Фотокаталитическое окисление НДМГ (АОР) благодаря использованию зеленой и солнечной энергии является наиболее перспективным методом детоксикации воды, воздуха и почвы. Однако метод не лишен некоторых недостатков: дезактивация катализаторов после длительного применения, низкая скорость их восстановления для повторного использования, относительно низкая эффективность обработки фотокаталитических систем без окислителей. Для реализации промышленного применения технологий удаления НДМГ из окружающей среды необходимо создание новых фотокатализаторов с более высокой фотокаталитической активностью, многоразовостью и стабильностью, а также разработка эффективных комбинаций фотокатализаторов с другими агентами для детоксикации больших объемов зараженных объектов с высокой концентрацией НДМГ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

255: 120209-120219. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120209>

4. Koroleva T.V., Semenov I.N., Krechetov P.P., Lednev S.A., *Eurasian Soil Sci.*, 2023; 56: 210-225.

<https://doi.org/10.1134/S1064229322602001>

5. Buryak A.K., Serdyuk T.M., *Russ. Chem. Rev.*, 2013; 82(4): 369-392. <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n04abeh004304>



6. Du J., Ren X., Zeng Y., Zhang L., Shi J., Yang S., *Toxics*, 2025; 13: 859-880. <https://doi.org/10.3390/toxics13100859>
7. Nguyen H.N., Chenoweth J.A., Bebartha V.S., Albertson T.E., Nowadly C.D., *Mil. Med.*, 2021; 186: 319-326.
8. Koroleva T.V., Semenov I.N., Lednev S.A., Soldatova O.S., *Eurasian Soil Sci.*, 2023; 56: 210-225. <https://doi.org/10.1134/S1064229322602001>
9. Meshalkin V.P., Kulov N.N., Guseva T.V., Tihonova I.O., Burvikova Yu.N., Bhimany Ch., Schelchikov K.A., *Theor. foundations chem. technology*, 2022; 56 (6): 670-677. <https://doi.org/10.31857/S0040357122060124> (in Russ.)
10. Spravochnik po toksikologii I gigienicheskim normativam (PDK) potencialno opasnih himicheskikh veshchestv / Pod. Red. V.S. Kushnevoi, R.B. Gorshkovoi. M.: Izdat, 1999, 250 p. (In Russ.)
11. Glushko A.N., Meshalkin V.P., Matasov A.V., Chelnokov V.V., Priorov G.G. Patent RF, no. 2711492, 2019.
12. Hu C, Zhang Y., Zhou Y, Liu Z, Feng X., *J. Hazard. Mater.*, 2022; 432: 128708-128729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128708>
13. Kolesnikov S.V. Oxidation of asymmetric dimethylhydrazine (heptyl) and identification of its transformation products during straits. Novosibirsk: *SibAK*, 2014, 110 p. (in Russ.)
14. Kosyakov D.S., Ul'yanovskii N.V., Pikovskoi I.I., Kenessov B.N., Bakaikina N.V., Zhubatov Z., Lebedev A.T., *Chemosphere*, 2019; 228: 335-344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
15. Messineva E., Fetisov A., Manuilova N., *Ecology and industry of Russia*, 2018; 22(8): 55-59. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-8-55-59>
16. Rodin I.A., Moskvina D.N., Smolenkov A.D., Shpigun O.A., *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2008; 82(6): 911-915. <https://doi.org/10.1134/s003602440806006X>
17. Krechetov P.P., Kasimov N.S., Koroleva T.V., *Dokl. Earth Sci.*, 2015; 464: 1080-1082.
18. Zhang X., Guo Z.R., Sun P.F., Liu X.Y., Luo Z., Li J.Y., Zhang D.X., Xu X.Y., *Sep. Purif. Technol.*, 2023; 312: 123425-123445. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123425>
19. Berezkin V.I. Uglerod. Zamknutie nanochastici, makrostrukturi, materiali. Sankt-Peterburg: AtrErgo, 2013, 280-320 p. (in Russ.)
20. Wang H., Jia Y., *Diamond Related Mater.*, 2021; 117: 108457-108460. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108457>
21. Saheed I.O., Oh W.D., Suah F.B.M., *Hazard. Mater.*, 2021; 408: 124889-124897.
22. Wang H.Y., Jia Y., *J. Mol. Liq.*, 2023; 386: 122240-122250.
23. Semushina M.P., Bogolitsyn K.G., Kozhevnikov A.Y., Kosyakov D.S., *Iranian J. Chem. Chem. Eng.*, 2018; 37(5): 75-83.
24. Kozhevnikov A.Y., Ul'yanovskaya S.I., Semushina M.P., Pokryshkin S.A., Ladesov A.V., Pikovskoi I.I., Kosyakov D.S., *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017; 90(4): 516-521. <https://doi.org/10.1134/S1070427217040048>
25. Golub S.L., Lugovskaya I.G., Anufrieva S.I., Dubinchuk V.T., Ulyanov A.V., Buryak A.K., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 2006; 6(5): 748-763 (in Russ.).
26. Ulyanov A.V., Polunin K.E., Polunina I.A., Buryak A.K., *Colloid. J.*, 2018; 80(1): 96-106. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18010131>
27. Polunin K.E., Ulyanov A.V., Polunina I.A., Buryak A.K., *J. Appl. Chem.*, 2020; 93(6): 861-871. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060136>
28. Polunin K.E., Ulyanov A.V., Polunina I.A., Buryak A.K., *Russ. J. Phys. Chem.*, 2021; 95(3): 530-537. <https://doi.org/10.31857/S004445372103016X>
29. Goncharova I.S., Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 2018; 18(5): 659-667. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2018.18/592> (in Russ.).
30. Yartzev S.D., Milyushkin A.L., Hesina Z.B., Petuhova G.A., Buryak A.K., *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*, 2017; 17(2): 212-219. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2017.18/592> (in Russ.).
31. Efremov S., Nechipurenko S., Tokmurzin D., Kaiaidarova A.K., Kalugin S., Tassibekov K.S., *Environ. Technol. Innov.*, 2021; 24: 101962-101972.
32. Koroleva T.V., Semenov I.N., Lednev S.A., Soldatova O.S., *Soil Science*, 2023; 2: 240-258. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22600998>
33. Semushina M.P., Bogolitsyn K.G., Kozhevnikov A.Yu., Kosyakov D.S., *Ecology and industry of Russia*, 2012; 7: 58-60.

<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-7-58-60>

34. Minenkova I.V., Ulyanov A.V., Popova S.V., Sobolev A.A., Buryak A.K. Patent RF, no. 2765077, 2021.

35. Manshev D.A., Popov O.V., Ostrovskaya V.M., Davidovsky N.V., Prokopenko O.A., Buryak A.K., Ulyanov A.V., Golub S.L., Lugovskaya I.G., Anufrieva S.I. Patent RF, no. 2253520, 2004.

36. Wu, G.Q., Wang Z.Y., Yang C.L., Wang H.L., Nie W.Z., *Phys. Fluids.*, 2024; 36: 023321-023329.

37. Chai Y., Chen X., Wang Y., Guo X., Zhang R., Wei H., Jin H., Li Z., Ma L., *Sci. Total Environ.*, 2023; 873:162264-162275.

38. Yi L., Guo L., Jin H., Kou J., Zhang D., Wang R., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018; 43: 8644-8654.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.092>

39. Saravanan V.C., Deivayanai P.S., Kumar G., Rangasamy R.V., Hemavathy T., Harshana N., Gayathri K., Alagumalai A., *Chemosphere*, 2022; 308: 136524-136529.

40. Su J., Jia Y., Shi M.L., Wang H.Q., Wang Q.R., Shen K.K., Zhang J.Q., Zhu X.Y., *Chem. Eng. J.*, 2025; 506: 159378-159381.

41. Guo Z., Cheng Y., Zhang Z., *Ind. Water Treat.*, 2021. 41: 94-98.

42. Wang J., Tong W., Wang X., Li P., Yan H., Zhang Y., *Sep. Purif. Technology*, 2023; 327(15): 124849. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124849>

43. Yi Z., Qing Z., Wang D., Jiang M., Wang Y., Huang Y., *Chinese J. Energetic Materials*, 2022; 30(10): 1013-1021.

44. Scholtz V., Pazlarova J., Souskova H., Khun J., Julak J., *Biotechnol. Adv.*, 2015; 33: 1108-1119.

45. Torabi A.M., Ghiaee R., *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 2015; 49: 142-147. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.008>

46. Zharikov G.A., Krainova O.A., Kapranov V.V., Kapranova V.V., Dyadishcheva V.P., Kiseleva N.I. Patent RF, no. 2236453, 2002.

47. Zabokritsky A.A., Savinykh D.Y., Tarabara A.V., Zorin A.D., Zabokritsky N.A., Khmeleva M.V., Savinykh S.D. Patent RF, no. 2650864, 2017.

48. Zharikov G.A., Krainova O.A., Khaitov M.R., Marchenko A.I., *Medicine of extreme situations*, 2022; 24(3): 27-38. <https://doi.org/10.47183/mes.2022.031>

49. Hajizadeh Y., Amin M.-M., Ebrahim K., Parseh I., *Atmos. Pollut. Res.*, 2018; 9(1): 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.06.007>

50. Nikolaikina N.E., Nikolaikin N.I., *Scientific Bulletin of MGTU GA*, 2020; 23(03): 73-82 (in Russ.).

51. Ivanova E., Osipova M., Vasilieva T., Zazhivihina E., Smirnova S., Mitrasov Y., Nasakin O., *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; 24(4): 17196-17202. <https://doi.org/10.3390/ijms242417196>

52. Nasakin O.E., Ivanova E.S., Maryasov M.A., Andreeva V.V., Lodochnikova O.A., *Mendeleev Commun.*, 2023; 33(6): 856-857. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.10.039>

53. Ivanova E., Maryasov M., Andreeva V., Osipova M., Lodochnikova O., Nasakin O.E., *Int. J. Mol. Sci.*, 2023; 24(6):13076-13082. <https://doi.org/10.3390/ijms241713076>

Информация об авторах / Information about the authors

В.П. Мешалкин – д.т.н., академик РАН, главный научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, профессор кафедры логистики и экономической информатики РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: vpmeshalkin@gmail.com

И.А. Полунина – к.х.н., доцент, научный сотрудник лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН, Москва, Россия, +7 915 204 09 17, e-mail: polunira@mail.ru

А.К. Буряк – д.х.н., член-корреспондент РАН, профессор, директор ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия, +7(495)955-44-87, e-mail: akburyak@mail.ru

V.P. Meshalkin – grand Ph.D. (technology), member of RAS, grand researcher, A.N. Frumkin IPCE RAN, prof., D.I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russian Federation, e-mail: vpmeshalkin@gmail.com, ORCID: 0000-0001-6956-6705

I.A. Polunina – Ph.D (chemistry), associate prof., senior researcher, A.N. Frumkin IPCE RAN, Moscow, Russian Federation, e-mail: polunira@mail.ru, ORCID: 0000-0002-0403-5548

A.K. Buryak – grand Ph.D. (chemistry), corresponding member of RAS, prof., director A.N. Frumkin IPCE RAN, Moscow, Russian Federation, e-mail: akburyak@mail.ru, ORCID: 0000-0002-2458-5993

Статья поступила в редакцию 18.11.2025; одобрена после рецензирования 03.12.2025; принята к публикации 17.12.2025.

The article was submitted 18.11.2025; approved after reviewing 03.12.2025; accepted for publication 17.12.2025.