УТИЛИЗАЦИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ И БОЕПРИПАСОВ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМ СПОСОБОМ С АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ КОНТРОЛЕМ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Т.В. Чайка¹, В.М. Гавриш¹, Н.М. Дербасова¹, Д.М. Васильев²

¹ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»,

РФ, г. Севастополь, ул. Университетская, 33

E-mail: KimChayka@yandex.ru

² Институт природно-технических систем

РФ, г. Севастополь, ул. Ленина, 28

E-mail: den.vas.84@yandex.ru

Предложен технологически и экологически безопасный способ утилизации взрывчатых веществ и боеприпасов микробиологическим способом с получением следующих продуктов: органических удобрений и металлических порошков субмикронного размера. Разработана лабораторная установка для автоматизированного контроля параметров процесса. Приведены результаты экспериментов, подтверждающие эффективность использования микроорганизмов, для утилизации взрывчатых веществ и боеприпасов.

Ключевые слова: конверсия, взрывчатые вещества, боеприпасы.

Введение. На арсеналах и базах Министерства обороны Российской Федерации накоплено и хранится огромное количество боеприпасов, часть из которых уже физически и морально устарело [1]. К ним относятся авиабомбы, ракеты, морские торпеды, масса взрывчатых веществ в которых достигает сотен и даже тысяч килограммов, а также артиллерийские снаряды, инженерные мины и т.д. Хранение такой техники и боеприпасов требует значительных бюджетных затрат, большого количества обслуживающего персонала, и главное, повышение социальной напряженности в местах хранения и подвергание риску жизнь и здоровье населения [2].

Утилизация взрывчатых веществ и боеприпасов является сложной технической и экономической проблемой, она требует комплексного решения многих задач, главными из которых являются задачи создания безопасных, экологически чистых и экономически оправданных технологий по извлечению ВВ из боеприпасов, их вторичной переработке, а также переработке комплектующих изделий [3].

На сегодняшний день существующие способы утилизации непригодных к использованию избыточных боеприпасов

не отвечают требованиям экологической безопасности. При переработке боеприпасов корпус снаряда подвергают дальнейшему использованию, а взрывчатые вещества поступают на склады специализированных предприятий, таким образом проблема утилизации ВВ не решается. Широко распространенная практика утилизации взрывчатых веществ подрывом или сжиганием в силу экологических проблем ограничена. Другие способы экономически нерентабельны.

В настоящее время в качестве перспективного способа утилизации взрывчатых веществ, признан способ биологической деструкции при помощи высокоэффективных штаммов микроорганизмов – деструкторов. Преимущество использования микробиологического способа объясняется тем, что участие микроорганизмов в данном методе происходит в естественном цикле круговорота веществ, не оказывая отрицательного влияния на экосистему и не вызывая появления новых загрязняющих агентов в окружающей среде, что наиболее соответствует основным принципам переработки взрывоопасных изделий [4].

Научно-образовательным центром «Перспективные технологии и материалы» Севастопольского государственного

университета разработан способ конверсии боеприпасов и взрывчатых веществ микробиологическим способом.

Целью исследования является разработка технологически и экологически безопасного способа утилизации взрывчатых веществ и боеприпасов. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать методику проведения эксперимента;
- оценить длительность вскрытия боеприпаса, эффективность деструкции тринитротолуола и гексогена, возможность переработки твердосплавных изделий и отходов боеприпасов микробиологическим способом;
- проанализировать и обработать результаты.

Материалы и методы. Способ конверсии взрывчатых веществ и боеприпасов состоит из трех последовательных этапов: вскрытие металлических оболочек боеприпасов, утилизация взрывчатых веществ (деструкция гексогена и тринитротолуола) и переработка твердосплавных изделий и отходов боеприпасов после извлечения ВВ.

Контроль параметров процесса производится в автоматическом режиме на специально созданном лабораторном стенде. Стенд состоит из измерительных каналов влажности, температуры и pH. В измерительном канале температуры применен платиновый термометр сопротивления Pt1000. Для измерения кислотности используется стеклянный pH электрод, комбинированный с электродом сравнения. Влажность измеряется при помощи двухэлектродного резистивного датчика YL-69. Все измерительные каналы управляются микропроцессором. Измерения производятся с частотой 1 Гц. Установка подключается к ПК. Данные выводятся на экран в виде графиков зависимости измеряемого параметра от времени. Все данные сохраняются в цифровом виде в памяти ПК. Установка позволяет контролировать параметры процесса в реальном времени и при необходимости производить его коррекцию. Структурная схема установки представлена на рис. 1.

Рис. 1. Структурная схема лабораторной установки

1 этап. Вскрытие металлических оболочек боеприпасов. На данном этапе происходит вскрытие оболочек боеприпасов с целью извлечения из них взрывчатых веществ. Вскрытию подлежат боеприпасы, не имеющие взрывателей.

Для определения скорости вскрытия металлических оболочек боеприпасов микробиологическим методом используют четыре модельных образца одинакового диаметра ($d = 10$ мм) выполненных из железоуглеродистых сплавов: сталь 3, сталь 9, сталь 45 и хромоникелевого сплава X18H10T. Перед началом эксперименты образцы покрывают химически стойкой эмалью.

Боеприпас считается вскрытым, если микроорганизмы полностью разрушат его по всей толщине оболочки, поэтому для определения скорости вскрытия на образцы наносят насечки, разрушая защитный слой эмали.

Бактериальный раствор представляет собой водный раствор сульфата железа (III), который выполняет функции диспергирующей жидкости, растворителя, окислителя и является средой обитания автотрофных тионовых бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*. Работоспособность раствора (окислительный потенциал) определяется по концентрации трехвалентного железа ($CFe^{3+} > 4$ г/л) и значению водород-

ного показателя ($pH < 4$ в течение всего цикла). В случае превышения данных показателей отработанный раствор направляется на регенерацию через систему ферментеров для восстановления окислительного потенциала бактериями.

Динамика изменения концентрации железа при бактериальном выщелачивании модельных образцов изображена на рис. 2. Как видно из представленных данных, концентрация трехвалентного железа уменьшается, двухвалентного соответственно увеличивается.

Рис. 2. Динамика изменения концентрации Fe^{2+} (1), Fe^{3+} (2) в результате бактериального выщелачивания

Обратная картина наблюдается при регенерации рабочего раствора бактериями в ферментере (рис. 3).

Рис. 3. Динамика изменения концентрации Fe^{2+} (1) и Fe^{3+} (2) при биохимическом окислении в ферментере

С целью определения кинетики разрушения образцов в зависимости от марки сплава контролируют изменение диаметра насечки (рис. 4).

Рис. 4. Динамика изменения диаметра насечки образцов в течение эксперимента:
1 – сталь 3; 2 – сталь 9; 3 – сталь 45;
4 – нержавеющая сталь X18H10T

На графике (рис. 4) видно, что наиболее высокая скорость разрушения наблюдается у образцов из железоуглеродистых сталей, параметры нержавеющей стали X18H10T остаются без изменений.

2 этап. Утилизация взрывчатых веществ – деструкция гексогена, тринитротолуола. Эксперимент включает три основных этапа: подготовительный, микробиологический, вермикультурный.

Подготовительный этап состоит из следующих операций: измельчение растительных остатков до фракции 0,5–1,5 мм, что способствует увеличению контакта между ассоциацией микроорганизмов и органическими остатками, т.о., обеспечивая максимальную интенсивность и скорость процесса первичного разложения взрывчатых веществ (в качестве материала для утилизации веществ, содержащих тринитротолуол (ТНТ) и гексоген, используют деревянные опилки лиственных пород, сено), смешивание измельченных стерильных растительных остатков с тринитротолуолом и гексогеном в специальной фильтрационной карте, доведения влажности смеси до 80%, засевание смеси предварительно подготовленной накопительной культурой микроорганизмов.

На микробиологическом этапе проводится корректировка кислотности ($pH = 6–8$), влажности на уровне 70–80%, азирования смеси периодическим перемешиванием. Проведение микробиологического этапа осуществляется в течение 15 дней.

Для доведения концентрации взрывчатых веществ до предельно допустимой, необходимо проведение следующего этапа – вермикюльтивирования. На данном этапе осуществляется засев субстрата вермикюльтурой. При этом применена исключительно адаптированная до взрывчатых веществ вермикюльтура *Eicenia foetida*. Проведение вермикюльтурного этапа осуществляется на протяжении 90 дней; далее отделение вермикюльтуры от перегной (перегной – про-

дукт жизнедеятельности *вермикюльтуры Eicenia foetida*). В результате полного превращения компоста на перегной происходит полный распад тринитротолуола и гексогена до экологически безопасного уровня, с получением на выходе органического удобрения (перегной).

В результате обработки экспериментальных данных получены аппроксимированные зависимости эффективности деструкции от содержания взрывчатых веществ (рис. 5).

Рис. 5. Аппроксимированная зависимость эффективности деструкции (а – гексогена, б – тринитротолуола) от процентного содержания ВВ

Представленные данные показывают, что наибольшая эффективность деструкции тринитротолуола составляет 88%, гексогена 70%, соответственно.

3 этап. *Переработка твердосплавных изделий и отходов боеприпасов после извлечения взрывчатых веществ (на примере сердечника бронебойного сна-*

ряда. После извлечения взрывчатого вещества, сердечники утилизированных бронебойных снарядов (рис. 6), выполненных из сплава ВНЖ 7–3, содержащие 90,6% W, 7% Ni, 2,4% Fe направляют на переработку микробиологическим методом.

Рис. 6. Исходное сырье и продукты переработки ВНЖ 7–3:

- 1 – сердечники утилизированных бронебойных снарядов; 2 – рабочий раствор трехвалентного железа; 3 – раствор после выщелачивания с растворенными ионами железа и никеля; 4 – порошок вольфрама; 5 – порошок ферроникеля

Перерабатываемое сырье и раствор для биологического выщелачивания, в соотношении жидкой к твердой фазе 0,1:1,5 ... 1:10 загружают в экспериментальную установку, выполняющую функцию химического реактора, где одновременно происходит бактериальное и химическое окисление сплава при непрерывном перемешивании. Методика и условия эксперимента аналогичны методике рассмотренной на этапе 1 (вскрытие оболочки боеприпаса).

В результате выщелачивания никель и железо, входящий в состав сплава, окисляясь, переходят в раствор. При насыщении раствора в течение 2-3 рабочих циклов ионами Ni и Fe, раствор выводят из работы. Полученная в результате выщелачивания пульпа состоит из раствора, содержащего ионы никеля и железа с частицами вольфрама. Полученную пульпу отстаивают, осадок вольфрама отделяют от раствора, промывают дистиллированной водой до нейтральной среды способом декантации, высушивают при 85°C. Восстановление железа и никеля из рабочего раствора (предварительно отделив от осадка вольфрама), проводят добавлением раствора гидразина в щелочной среде гидроксида натрия ($\text{pH} = 11,5$) при температуре 80–85°C. Полученный гелеобразный осадок черного цвета промывают дистиллированной водой, высушивают при температуре 120°C [5].

Анализ экспериментальных данных. Основой микробиологического способа деструкции сплава являются микробиологические процессы окисления. Бактерии при воздействии на металлы ослабляют кристаллическую решетку, способствуя активизации окислительных процессов. Кроме того, прикрепляясь к поверхности металла сами выделяют ферменты, способствующие разрушению связей между атомами металла, способствуя выделению их в раствор [5].

Анализируя результаты, полученные на первом этапе эксперимента, скорость бактериального окисления железа при бактериальном выщелачивании намного ниже, чем скорость восстановления

трехвалентного в реакции с металлами, поэтому процесс регенерации ведут в отдельном цикле в ферментере, где наблюдается плавный прирост трехвалентного железа в результате биохимических реакций, далее раствор возвращают обратно в рабочий цикл. Длительность вскрытия металлической оболочки толщиной 10 мм для железоуглеродистых сталей составляет 27–32 дня в зависимости от марки сплава.

В результате обработки экспериментальных данных, полученных на втором этапе, при выведении аппроксимированной зависимости, видно, что наибольшая эффективность деструкции ТНТ достигается при его содержании в исходной смеси в пределах 29–45%, гексогена в пределах до 36% соответственно.

На третьем этапе эксперимента при переработке сырья из сплава ВНЖ микробиологическим раствором, железо и никель в процессе биохимических реакций окисления переходят в раствор, при этом происходит разрушение матрицы, механические свойства изменяются, способствуя ускорению измельчения сырья и переходу вольфрама в мелкодисперсную фазу. Полученный в результате эксперимента порошок ферроникеля исследовали рентгено-флуоресцентным методом анализа на спектрометре Elvax light. Как показали результаты анализа, порошок имеет следующий состав: 78% Fe, 21,5% Ni и 0,5% примеси Cr, W, S.

Порошок вольфрама исследовали на атомно-эмиссионном микроскопе (рис. 7) при увеличении 1500.

Рис. 7. Электронные фотографии порошка вольфрама при увеличении 1500

Как видно из рис. 7, порошок вольфрама состоит из конгломератов размером не более 5–7 мкм, однако некоторые фракции значительно меньше, при этом чистота полученного порошка 99,87–99,98%.

Заключение. В результате выполнения эксперимента по исследованию возможности утилизации боеприпасов и взрывчатых веществ, содержащих в своем составе гексоген и тринитротолуол, разработан способ для конверсии взрывчатых веществ и боеприпасов, состоящих из трех последовательных этапов:

- вскрытие металлической оболочки боеприпаса (средняя длительность разрушения железоуглеродистых оболочек толщиной 10 мм составляет 30 дней);

- утилизация взрывчатых веществ (наибольшая эффективность деструкции ТНТ достигается при его концентрации 29–45 %, гексогена до 36 %, соответственно) в результате происходит полный распад тринитротолуола и гексогена до экологически безопасного уровня с получением в качестве побочного продукта – органического удобрения;

- переработка твердосплавных изделий и отходов боеприпасов после извлечения ВВ, с получением на выходе мелкодисперсного порошка ферроникеля и вольфрама, чистотой 99,98%.

Таким образом, способ микробиологической деструкции может применяться для утилизации больших объемов боеприпасов и взрывчатых веществ.

Разработанная лабораторная установка позволила автоматически контролировать параметры процесса в реальном масштабе времени и в удобной для оператора форме. Это существенно по-

высило качество и повторяемость эксперимента. Полученные данные позволяют проводить всесторонний анализ условий эксперимента для дальнейшей модернизации предложенного метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артамонов И.О., Горбачев В.А., Гордюхин А.А. О потенциале государственного запаса боеприпасов и их элементов // Военная мысль. 2011. № 3. С. 60–66.

2. Дербасова Н.М. Исследование возможности микробиологической деструкции гексогена при утилизации боеприпасов // 36. наук. пр. СТУАЭтаП. Севастополь: СТУАЭиП, 2012. Вып. 2 (42). С. 100–104.

3. Промышленные взрывчатые вещества на основе утилизированных боеприпасов / под общей ред. Ю.Г. Щукина: учеб. пособие для вузов. М.: Недра, 1998. 319 с.

4. Дербасова. Н.М., Жданова Г.В. Экологически безопасная деструкция тринитротолуол и гексоген содержащих отходов ассоциацией микроорганизмов и возможный механизм её протекания // 36. наук. праць Севастопольського військово-морського ордена червоної зірки ін-ту ім. П.С. Нахімова. Севастополь: СВМІ ім. П.С. Нахімова, 2010. Вып. 4 (4). С. 168–174.

5. Чайка Т.В., Дербасова Н.М. Переработка твердосплавных изделий методом биологического выщелачивания // 36. наук. пр. СТУАЭтаП. Севастополь: СТУАЭиП, 2012. Вып. 4 (44). С. 194–200.

DISPOSAL OF EXPLOSIVES AND AMMUNITION MICROBIOLOGICAL METHOD

T.V. Chayka¹, V.M. Gavrish¹, N.M. Derbasova¹, D.M. Vasilev²

¹ Sevastopol State University, Russian Federation, Sevastopol, Universitetskaya St., 33

² Institute of Natural and Technical Systems, Russian Federation, Sevastopol, Lenin St., 28

The proposed technologically and environmentally safe method of disposal of explosives and ammunition microbiological method with obtaining the following products: organic fertilizers and metal powders of submicron size. A laboratory equipment for automated monitoring of process parameters has been developed. Experimental results confirming the effectiveness of the use of microorganisms for the disposal of explosives and ammunition.

Keywords: conversion, explosives, ammunition.