

Н.М. Дербасова¹, І.В. Мазепа²

Мікробіологічна утилізація гексогенвмісних речовин

¹Севастопольський національний університет ядерної енергії та промисловості,
вул. Курчатова, 7, Севастополь, 99015, Україна

²Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проаналізовано результати експерименту з мікробіологічної деструкції гексогенвмісних речовин. Виявлена висока ефективність запропонованої асоціації мікроорганізмів. Найбільша ефективність біодеструкції виявляється при концентрації гексогену в початковій суміші від 0 до 45%. Ефективне зменшення концентрації забруднюючої речовини спостерігається протягом 5-10 діб.

Ключові слова: гексоген, вибухова речовина, біологічна деструкція.

Стаття постуила до редакції 07.09.2009 ; прийнята до друку 15.03.2010 .

Вступ

На арсеналах, базах і складах Збройних Сил України накопичилася величезна кількість фізично і морально застарілих зразків озброєння, військової техніки, ракет і боєприпасів. За термінами придатності та технічним станом з відомих на сьогодні 1,7 млн. тонн ракет і боєприпасів утилізації підлягають близько 1,2 млн. тонн, що складає 70% від загальної кількості. Зберігання такої кількості техніки і боєприпасів вимагає значних бюджетних витрат – близько 76 млн. грн. на рік, залучення близько 12 тисяч чоловік обслуговуючого персоналу і, найголовніше, підвищує соціальну напруженість в місцях зберігання та піддає ризику життя і здоров'я населення.

З метою зменшення невирішених питань (створення раціональних технологій, прискорення темпів утилізації, забезпечення необхідного фінансування процесу) розроблений проект державної Програми утилізації непридатних для подальшого використання звичайних видів боєприпасів і ракет на період 2006-2015 рр.

Основним напрямом зниження запасів застарілих боєприпасів є їх утилізація. Утилізація боєприпасів є складною технічною та економічною проблемою, яка вимагає комплексного вирішення багатьох завдань, головними з яких, є створення безпечних, екологічно чистих і економічно виправданих технологій з вилучення вибухових речовин (ВР) з боєприпасів, вторинна переробка ВР та переробка комплектуючих частин.

Значна кількість звичайних видів боєприпасів

укомплектована або чистим тротилом, або його сумішами з потужними наповнювачами як, наприклад гексоген. Виробництво і складування цієї продукції відбувається у великогабаритних комплексах, створюючи найбільшу небезпеку руйнування і екологічної дії при їх утилізації. Одним із стаціонарних екологічних забруднювачів в Україні є ДП науково-виробниче об'єднання «Павлоградський хімічний завод» - ДП НВО «ПХЗ», в результаті виробничої діяльності якого утворюються технологічні відходи, що містять небезпечні токсичні речовини, зокрема, гексоген.

За вітчизняними технологіями утилізація боєприпасів проводиться знищенням (підривання, спалювання) і переробкою. Традиційні методи (механічні, хімічні, фізико-хімічні, термічні або комбінації цих методів, захоронення в локальних центрах зберігання) часто екологічно небезпечні і економічно нерентабельні. Відомі біотехнології із знешкодження небезпечних хімічних [1, 2] і вибухонебезпечних речовин використовуються рідко, хоча серед інших подібних технологій є екологічно безпечними [3].

Мета роботи полягала у перевірці методу біологічної деструкції гексогену в промислових відходах у відповідності до договорів між Севастопольським національним університетом ядерної енергетики і промисловості та підприємствами по виробництву та утилізації вибухових речовин.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання для гексогенвмісних вибухових речовин:

- 1) розробити лабораторну установку;
- 2) розробити технологічний регламент біологічної

деструкції;

3) провести статистичну обробку і аналіз отриманих результатів.

I. Експериментальна частина

Об'єкт дослідження. Гексоген - 1,3,5-тринітро-1,3,5-триазациклогексан, хімічна формула $C_3H_6N_6O_6$, молекулярна маса 0,2221 кг/моль, стан (н.ф.у.) твердий, температура топлення 478,65 К, температура кипіння 507,15 К. Гексоген (циклотриметилентринітрамін, RDX, T4) - $(CN_2)_3N_3(NO_2)_3$ потужна вторинна (бризантна) вибухова речовина. Чутливість до удару займає середнє положення між тетриллом і ТЕНом. Густина заряду 1770 кг/м³, швидкість детонації – 8360 м/с, тиск на фронті ударної хвилі – 33,8 ГПа, фугасність – 470 мл, бризантність – 24 мм, об'єм газових продуктів вибуху – 908 л/кг. Температура спалаху – 503,15 К, температура топлення – 477,25 К, тепло вибуху – 5658,1 кДж/кг, тепло горіння – 9528,0 кДж/кг.

Гексоген – білий кристалічний порошок, без запаху, смаку, сильна отрута, питома вага 1800 кг/м³. Гексоген нерозчинний у воді, погано розчинний у спирті, ефірі, бензені, толуені, хлороформі, краще в ацетоні, концентрованій нітратній та оцтовій кислотах. Гексоген розкладається сульфатною кислотою, їдкими лугами, а також при нагріванні.

Топиться гексоген за температури 477,25 К з розкладом, при цьому чутливість його до механічних впливів сильно зростає, тому його технологія переробки у виробі – пресування з попередньою флегматизацією в ацетоні. Застосовують гексоген для виготовлення детонаторів боєприпасів і для вибухових робіт у промисловості і, як правило, в сумішах з іншими резонами (тротилом) а також з додаванням флегматизаторів (парафін, віск, церезин), які зменшують небезпеку вибуху від випадкових причин.

Експериментальна установка. Лабораторні дослідження по вивченню біодеструкції тринітротолуолу проводилися на експериментальній установці, принципова схема якої подана на рис.1.

Методика проведення експерименту. Наважку ВР в гранулах чи в пластівцях при дотриманні умов техніки безпеки проведення експерименту, змішували в склянці місткістю 1,0 дм³ з рослинними наповнювачами, використовуючи для гомогенізації компонентів суміші шпатель неіскротворний (матеріал скло або дерево) [5,6]. Гомогенізовану суміш переносили в біореактор (рис.1). Суміш в реакторі зрешували водним розчином активної культури мікроорганізмів (бактерії родів *Pseudomonas*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Archangium*, мікроскопічних грибів родів *Coriolus*, *Aspergillus*).

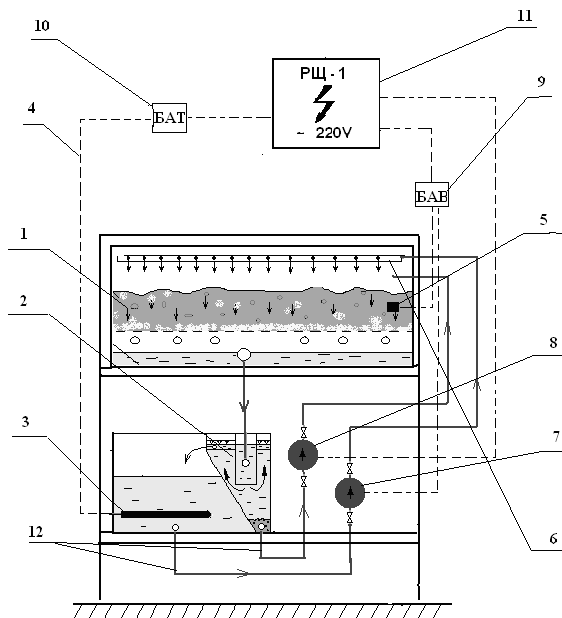


Рис. 1. Схема експериментальної установки: 1 – біореактор; 2 - прийомний резервуар біореактора для збору стічних вод, що проходять через біосубстрат; 3 - електронагрівач води; 4 - мережі електроживлення; 5 - датчик вологості субстрату; 6 - зрешувальний пристрій; 7 - помпа подачі осаду в біореактор; 8 - помпа зрошування біореактора; 9 - блок автоматики вологості біореактору; 10 - блок автоматичної регуляції температури води в приймальному резервуарі; 11 - розподільний електричний живлення установки; 12 - циркуляційний трубопровід біологічного реактора.

Утворений фільтрат відводили в приймальний резервуар, після чого за допомогою помпи зрощування знову переміщали в біореактор. У міру випаровування фільтрату додавали дистильовану воду в кількості, необхідній для підтримки робочої вологості суміші на рівні 70-80 %.

Для проведення аналізу вмісту забруднюючих речовин суміш з реактора висипали в пластмасовий лоток, гомогенізували, перемішуючи шпателем і відбирали пробу масою до 2,0 г. Після відбору проби суміш переносили повторно в реактор.

Аналізуючи дані про життєдіяльність консорціуму мікроорганізмів було виявлено, що оптимальні умови існування бактерій і мікроорганізмів складалі: температура 288-297 К; рН = 6-8, і впродовж експерименту підтримувалися на сталому рівні.

Контроль отриманих результатів на вміст гексогену проводився у вигляді відбору проб в циркуляційній воді або безпосередньо в живильній (робочій) суміші (за затвердженими методиками) в перерахунку $\text{кг}/\text{м}^3$.

Дослідження проводилися на 4 лабораторних установках, які відрізнялися вмістом гексогену (y %)

в суміші. Змінним параметром в роботі установок була концентрація ВР; постійними – температура, рН, вологість. Оцінка дії мікробної суміші на гексоген проводилася в дослідних зразках через 0, 3, 5, 7, 9 і 13 діб. Аналіз вмісту забруднюючих речовин в сумішах проводився стандартними методами [7]

II. Результати та обговорення

Середні величини результатів роботи мікробіоценозу з гексогеном (етап 1 – мікробіологічний) за 13 діб безперервної роботи приведені в табл.

На рис.2 приведені результати досліджень установок 1 – 4 при різних концентраціях гексогену. Результати апроксимували до функції вигляду $y=b_0+b_1x+b_{11}x^2$, де b_0 , b_1 , b_{11} – коефіцієнти полінома; R^2 – коефіцієнт апроксимації.

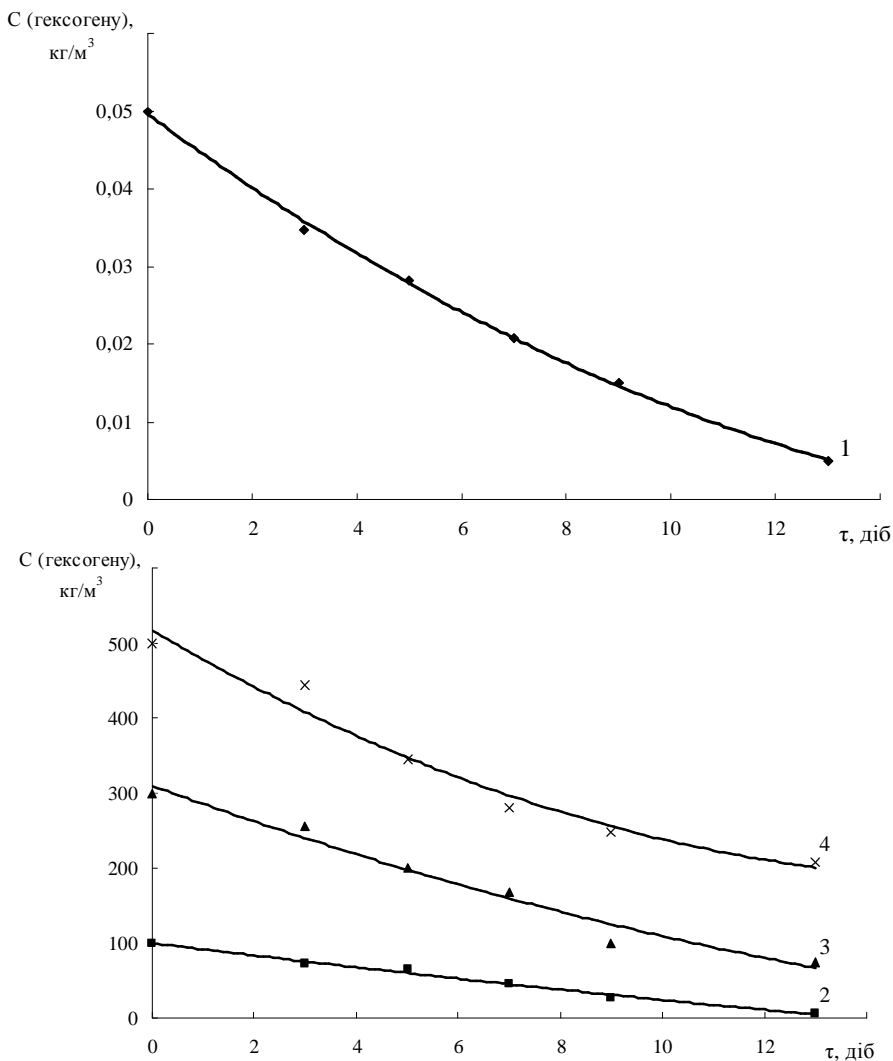


Рис. 2. Залежність концентрації гексогену [$C(\text{гексогену})$] (y) від часу [τ] (x) роботи установки (номери кривих відповідають номерам установки).

Оцінка результатів ефективності біодеструкції гексогену

Вміст гексогену у вихідній суміші, %	Початкова концентрація гексогену, кг/дм ³	Проміжні концентрації, кг/дм ³					Ефективність біодеструкції, %
		3 доби	5 діб	7 діб	9 діб	13 діб	
0,005	0,05	0,035	0,028	0,021	0,015	0,005	90,0
10,0	100,0	70,5	65,4	46,12	26,4	18,2	81,8
30,0	300,0	256,8	201,9	168,4	100,8	72,4	76,0
50,0	500,0	444,2	344,5	280,3	246,5	209,6	58,0

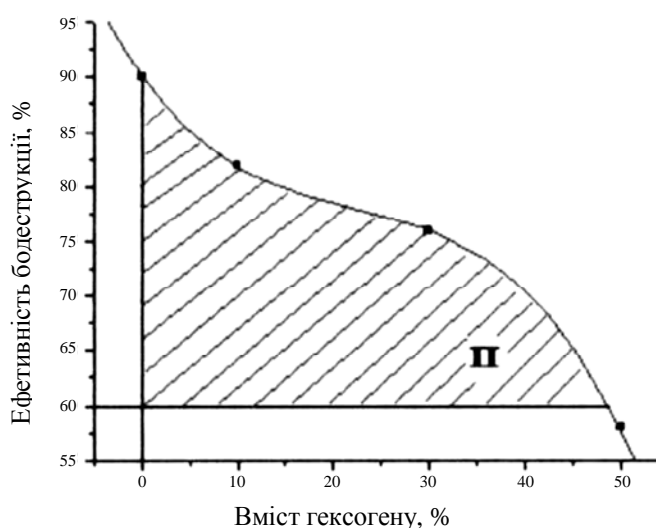


Рис. 3. Апроксимована залежність ефективності біодеструкції від відсоткового вмісту ВВ (П - зона найбільшої ефективності біодеструкції).

Рівняння моделі:

установка №1
 $y = 0,0496 - 0,0049x + 0,0001x^2$; $R^2 = 0,9986$; (1)

установка №2
 $y = 99,669 - 8,3798x + 0,0806x^2$; $R^2 = 0,991$; (2)

установка №3
 $y = 309,36 - 24,63x + 0,4593x^2$; $R^2 = 0,9713$; (3)

установка №4
 $y = 515,95 - 39,68x + 1,1881x^2$; $R^2 = 0,9703$. (4)

Результати досліджень статистично обчислені за допомогою програми MathCAD Maple.

Аналіз результатів показав, що у всіх випадках характерне зниження концентрації гексогену.

На рис. 3 приведені апроксимовані результати досліджень установок 1-4 роботи з гексогеном, що відображає залежність ефективності біодеструкції від концентрації гексогену.

Аналіз результатів проведених досліджень дозволив стверджувати, що найбільша ефективність біодеструкції досягатиметься, якщо вміст гексогену у вихідній суміші варіюватиметься в межах від 0 до 45 %.

Висновки

Асоціація мікроорганізмів, що приведена в патенті України № 12733 від 15.02.06 р. здатна піддавати біологічній деструкції вибухові речовини, що містять гексоген. Найбільша ефективність біодеструкції досягається, якщо вміст гексогену у вихідній суміші коливатиметься в межах від 0 до 45%.

Ефективне зменшення концентрацій забруднюючої речовини спостерігається протягом 5-10 діб.

Дербасова Н.М. - аспірант Севастопольського національного університету ядерної енергії та промисловості;

Мазена І.В. - доктор хімічних наук, професор кафедри біохімії;

- [1] Л.А. Головлева, Б.Л. Головлев. Микробиологическая деградация пестицидов // *Успехи микробиологии*. Наука, М. 3(15). сс.137 -179 (1980).
- [2] И.И. Либерштейн. *Взаимодействие пестицидов з микроорганизмами*. Штииница, Кишинев 140 с.(1984).
- [3] G.W. Bowes Uptake and metabolism of 2,2-bis-(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethan (DDT) by marine phytoplankton and its effect on growth and chloroplast electron transport // *Plant physiol.*, (49). pp. 172-176 (1972).
- [4] Патент 12733 (Україна). Універсальний спосіб утилізації звичайних боєприпасів, що містять тротил і/або гексоген./ А.Н. Баранов, М.В. Гавриш, Н.М. Дербасова, М.М. Кисельов, К.В. Ерьомін. – Надрук. в Бюл. 15.02.2006. - №2.
- [5] Е.Ю. Орлова. *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Химия, Л. сс.227-244 (1981).
- [6] Л.Н.Баратов. *Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их пожаротушения*. Химия, М. 384с.(1990).
- [7] Ю.Ю. Лурье. *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. Химия, М. 448с. (1984).

N.M. Derbasova, I.V. Mazepa

Microbiological Utilization of Matters with Hexogen

¹*Sevastopol National University of nuclear energy and industry,
7 Kurchatov Str., Sevastopol, 99015, Ukraine*
²*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The results of experiment on microbiological destruction of hexogen are analysed. High efficiency of the applied association of microorganisms is exposed.