

УДК 504.05

Е.М. МЕССИНЕВА, кандидат
биологических наук, доцент
А.Г. ФЕТИСОВ, кандидат
технических наук, доцент
Е.В. СВИРИДОК, кандидат
технических наук

АНАЛИЗ АКТУАЛЬНЫХ ПУТЕЙ УТИЛИЗАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ БОЕПРИПАСОВ И ЛИКВИДАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ПОЧВЫ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ

Статья посвящена анализу описанных на данный момент в литературе путей и методов утилизации взрывчатых веществ боеприпасов. В ней приводится обоснование актуальности этой проблемы. Выявлено, что на данный момент существуют три основных пути утилизации взрывчатых веществ: непосредственное уничтожение путем взрывания, промышленная переработка и биологическая деградация. На основании проанализированных данных показано, что наиболее экологически безопасными и перспективными с экономической точки зрения являются методы биологической деградации с комплексным использованием организмов из разных систематических групп (бактерий, грибов и высших растений), которые, однако, не являются универсальными и могут быть эффективно использованы только в комплексе с остальными методами.

Ключевые слова: взрывчатые вещества, боеприпасы, утилизация взрывчатых веществ; промышленная утилизация; биodeградация.

В настоящее время на базах и арсеналах различных видов Вооруженных сил и родов войск скопились миллионы единиц различных боеприпасов (БП), списанных или подлежащих списанию. К ним относятся авиабомбы, ракеты, морские торпеды, масса взрывчатых веществ (ВВ) в которых может достигать тысяч килограммов, а также артиллерийские снаряды, инженерные мины и заряды с массой ВВ до нескольких килограммов [1].

Все ВВ являются не только пожаро- и взрывоопасными, но и часто обладают токсичными свойствами. Например, тринитротолуол (тротил) оказывает токсичное действие на почвенную микробиоту¹, которое сказывается как на ее разнообразии, так и на биомассе. Проблема ликвидации и

¹Rylott E.L., Lorenz A., Bruce N.C. Biodegradation and biotransformation of explosives // Current Opinion in Biotechnology. 2011. Vol.22. Iss.3. – P. 434-440; George I., Evers L., Stenuit B., Agathos S.N. Effect of 2,4,6-trinitrotoluene on soil bacterial communities // Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 2008. Vol.35. Iss.4. – P. 225-236; George I.F., Liles M.R., Hartmann M., Ludwig W., Goodman R.M., Agathos S.N. Changes in soil Acidobacteria communities after 2,4,6-trinitrotoluene contamination // FEMS Microbiology Letters. 2009. Vol.296. Iss.2. – P. 159-166; Travis E.R., Bruce N.C., Rosser S.J. Microbial and plant ecology of a long-term TNT-contaminated site // Environmental Pollution. 2008. Vol.153. Iss.1. – P. 119-126.

утилизации ВВ и боеприпасов (БП) осложнена рядом факторов, включающих специфику их компонентного состава, состоянием зарядов в момент их передачи на утилизацию и др. Есть данные [2], что на складах промышленных предприятий, арсеналах и базах Минобороны России накоплено и хранится несколько миллионов тонн, изделий, содержащих БП и ВВ, часть из которых имеет истекший гарантийный срок хранения. Хранение физически и морально устаревших боеприпасов и взрывчатых веществ требует существенных затрат, поскольку оно потенциально опасно как для жизни и здоровья населения, так и для состояния окружающей среды. Как правило, единственным путем решения этой проблемы является их своевременная утилизация, которая, в свою очередь, является сложным, наукоемким техническим процессом, который требует комплексного решения многих задач по созданию безопасных и экономически оправданных технологий извлечения ВВ из боеприпасов и их вторичной переработки.

Утилизация ВВ и БП является завершающей стадией их жизненного цикла и в значительной степени обусловлена необходимостью ликвидации вооружений, военной и специальной техники вследствие их длительного накопления, морального и физического устаревания. В ряде случаев она является прямым следствием соответствующих военно-политических решений и международных договорных обязательств [2].

Таким образом, задача поиска наиболее оптимальных и безопасных (как для окружающей среды, так и для людей) способов утилизации отработанных ВВ в настоящий момент является чрезвычайно актуальной [1; 2]. Целью настоящей работы является комплексный анализ существующих методов утилизации взрывчатых веществ и боеприпасов и разработка рекомендации по выбору наиболее оптимальных из них.

Основными на данный момент являются следующие способы утилизации боеприпасов: прямое уничтожение (подрыв, сжигание); утилизация и промышленная переработка; биологическое разложение² [1].

Прямое уничтожение ВВ и БП

Традиционно непригодные для взрывных работ взрывчатые вещества рекомендовалось уничтожать взрыванием, сжиганием, потоп-

² Дурнев Р.А., Мессинева Е.М., Фетисов А.Г. Анализ актуальных путей утилизации боеприпасов с учетом требований экологической безопасности // Материалы Междунар. военно-технич. форума «Армия-2020». М.: Минобороны России, 2020. – С. 373-375.

лением в водах морей и океанов или растворением в воде. Наиболее распространенным способом считается детонация [3] на полигоне, на котором гарантировано отсутствие людей, не принимающих непосредственного участия в утилизации боеприпасов и взрывчатых веществ. При этом необходимо, чтобы воздействие взрывов, проводящихся на нем, не превышало допустимых норм воздействия на окружающие объекты. Расстояние от мест складирования ВВ до полигона должно обеспечивать как безопасность складских помещений, так и максимально возможное сокращение транспортных операций.

В этом случае основным фактором опасного воздействия взрывных процессов на окружающую территорию является ударная волна, интенсивность которой может быть существенно уменьшена, например, с помощью частичного или полного погружения уничтожаемых запасов ВВ в грунт, что в перспективе может привести к загрязнению почв. Другими возможными способами снижения интенсивности воздушной ударной волны при детонационном уничтожении запасов ВВ могут служить производство взрывов в специальных бронированных камерах, применение пенных глушителей, специальных покрытий, взрывание под водой и др.

Подрыв отработанных ВВ на открытой местности также создает мощную нагрузку на окружающую природную среду, поскольку он может приводить к загрязнению атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, почвы, что, соответственно, негативно влияет на состояние растительных покровов. Необходимо помнить, что при уничтожении боеприпасов на открытых площадках загрязнение атмосферного воздуха неизбежно и предотвратить его практически невозможно. Например, при взрывании отработанных боеприпасов и взрывчатых веществ в атмосферу выделяются такие вредные вещества, как угарный газ (СО), оксиды азота (NO_2 , NO , N_2O_5 и др.), сажевые и другие твердые взвешенные частицы, и т.п. [3]. Списанные боеприпасы, особенно средства инициирования взрыва (взрыватели) содержат в значительных количествах такие тяжелые металлы, как ртуть и свинец, которые при уничтожении списанных боеприпасов могут попадать в водную и почвенную среды. Загрязнение окружающей природной среды подобными загрязнителями неизбежно влияет на состояние здоровья населения. Так, тяжелые металлы (свинец, ртуть и др.) и их соединения способны концентрироваться в организме человека, вы-

зывая тяжелые болезни печени, почек и других жизненно важных органов [4]. Следовательно, массовое уничтожение списанных боеприпасов, содержащих ртуть и свинец, на открытых площадках недопустимо. К сожалению, ущерб от него можно оценить только по затратам на восстановление окружающей природной среды хотя бы до допустимых показателей. В некоторых случаях поддаются оценке затраты на очистку почвы, и, до какой-то степени, воды и растительности.

В работе [3] указано, что при уничтожении боеприпасов в окружающую среду могут также выделяться оксиды азота, угарный газ, оксиды железа и никеля, соединения хрома, бензапирен, асбестосодержащая пыль и др. Похожий набор вредных веществ выделяется и при аварийных разливах ракетного топлива [5].

Прямое уничтожение боеприпасов, очевидно, является чрезвычайно опасным, как для населения, так и для окружающей среды, поэтому в настоящее время его не имеет смысла рассматривать в качестве актуального пути их утилизации. В подтверждение этому Министерство обороны заявило об отказе от подрывов боеприпасов на полигонах Российской Федерации³.

Промышленная утилизация и переработка устаревших боеприпасов и отработанных ВВ

Вторичное использование боеприпасов является более перспективным путем. Как правило, утилизацию устаревших порохов и взрывчатых материалов проводят по нескольким возможным направлениям [1]. В их число входят вторичное использование устаревших ВВ в пиротехнических изделиях; использование утилизируемых порохов в качестве энергоемких материалов для интенсификации (прежде всего, путем проведения взрывных работ) горнодобывающей отрасли, в том числе нефтедобычи; переработка устаревших порохов и ВВ в полимерные или другие материалы мирного назначения, разработка нетрадиционных видов топлив. В ряде случаев возможна переработка утилизируемых порохов в другие взрывчатые вещества или в твердое ракетное топливо.

Все вышеперечисленные пути требуют значительной предварительной промышленной переработки БП, направленной, прежде всего,

³ Минобороны откажется от утилизации боеприпасов методом подрыва // Российская газета. 2012. 22 окт. – <https://rg.ru/2012/10/22/boepripasi-anons.html>.

на извлечение ВВ из боеприпасов. Как правило, используются следующие варианты [3]: извлечение ВВ путем теплового воздействия, в том числе с помощью пара или нагретых органических жидкостей (например, парафинов), выплавление ВВ расплавом перегретого тринитротолуола, с помощью термических зондов; методы механического воздействия, такие как центрифугирование, вымывание высоконапорной струей рабочей жидкости (гидрорезкой), вытачивание; методы физических воздействий, например, извлечение ВВ из боеприпасов с помощью ультразвука или токов высоких частот; разрушение ВВ водными растворами, содержащими поверхностно-активные вещества.

К недостаткам методов, связанных с тепловым воздействием, относятся достаточно большие энергетические затраты и высокая стоимость утилизации, а также необходимость удаления остатков ВВ с внутренних стенок корпусов боеприпасов. Кроме того, отсутствие стабильной и простой технологии переработки самого ВВ, что делает процесс утилизации неполным и потенциально опасным для окружающей среды.

Недостатками извлечения взрывчатых веществ методом механического воздействия являются необходимость выполнения трудоемких подготовительных операций, потребность в специальном оборудовании, опасность искрообразования, которое может приводить к возникновению взрыва.

Недостатками извлечения ВВ методом физических воздействий тоже являются необходимость использования дорогостоящего оборудования, высокие энергетические затраты и потенциальная взрывоопасность.

В настоящее время нет специальных методов оценки опасности воздействия на ВВ в процессе извлечения, а использование стандартных методик – сомнительно. По этим причинам единственным способом установления степени опасности является экспериментально-теоретическая оценка критического уровня тепловых и силовых воздействий и сравнение ее результатов с результатами стандартных испытаний. Оценка опасности процессов усложняется и за счет того, что процесс извлечения заряда носит как макроскопический, так и микроскопический характер⁴.

Все вышеперечисленные промышленные способы утилизации боеприпасов и ВВ обладают общими недостатками: они неэкологичны, потенциально взрывоопасны и требуют значительных финансовых затрат на реализацию.

⁴ Соловьёв В.С. Безопасность снаряжения в процессе утилизации боеприпасов: учеб. пособие. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. – 138 с.

Методы биологической деструкции

Наиболее перспективными с точки зрения экологической безопасности представляются методы биологической деструкции. Под ними понимают разложение компонентов боеприпасов с помощью высокоэффективных специализированных штаммов микроорганизмов. Подобные методы утилизации ВВ начали развиваться еще в 1980-е – 1990-е гг. [6]⁵. Чаще всего они используются не для утилизации запасов отработанных ВВ, а для очистки окружающей среды, загрязненной, например, в процессе испытаний оружия.

Биологическая деструкция представляет собой реакцию окисления-восстановления и разрыв связей в органических энергетических материалах, однако, в отличие от химического окисления, это происходит под действием микроорганизмов. В зависимости от условий протекания основных биохимических реакций, используемых в микроорганизмах, эти методы делятся на две группы – аэробные (в присутствии кислорода) и анаэробные (безкислородные). Возможно несколько путей применения методов биологической деструкции для утилизации ВВ, которые можно условно разделить на методы реакторного типа (для обработки взрывчатых отходов больших концентраций) и методы, связанные с непосредственным внесением микробных препаратов в почву (для восстановления зараженных военных полигонов с низкой концентрацией ВВ)⁶ [6].

Поскольку в процессе биодеструкции ВВ микроорганизмы для своей жизнедеятельности используют энергию разложения исходных соединений, все биотехнологические методы отличаются относительно низким расходом энергии. Подобные методы отличаются высокой экологической чистотой и хорошей рентабельностью, которая может быть выше, чем у традиционных методов в 2-10 раз [6]. Преимущество их использования объясняется тем, что участие микроорганизмов происходит в естественном цикле круговорота веществ, в идеале не оказывая отрицательного влияния на окружающую среду и не приводя к появлению в ней новых загрязняющих агентов.

⁵ Habineza A., Zhai J., Mai T., Mmereki D., Ntakirutimana T. Biodegradation of 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) in contaminated soil and microbial remediation options for treatment // *Periodica polytechnic chemical engineering*. 2017. Vol.61. Iss.3. – P. 171-187; Jessim A.I. Biodegradation of explosive material 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) // *Journal of Bacteriology & Mycology: Open access*. 2018. Vol.6. Iss.2. – P. 116-120.

⁶ Rylott E.L., Lorenz A., Bruce N.C. Op. cit.; Jessim A.I. Op. cit.

Биологическая деструкция ограничена необходимостью адаптировать процесс к конкретным энергетическим материалам. Кроме того, используемые организмы-биодеструкторы (преимущественно бактерии и грибы) могут быть чувствительны к внешним условиям. Необходимо также помнить, что все процессы биологической деструкции осуществляются достаточно долго, поэтому не подходят для срочной утилизации.

На данный момент уже получено достаточное количество сведений об особенностях биологического разложения различных взрывчатых веществ. Лучше всего изучены процессы биodeградации самых распространенных ВВ-тринитротолуола (тротила, TNT) и гексогена (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазадиазоциклогексана, RDX). Процессы бактериального биоразложения тринитротолуола достаточно хорошо описаны во многих работах, есть также указания на возможность эффективного разложения TNT с помощью высших растений.

Важным техническим ограничением работ по биodeградации ВВ может являться невозможность исследования таких процессов в условиях естественной почвенной микробиоты, а внесение в нее дополнительных бактериальных компонентов может приводить к ее дополнительной контаминации. При этом стоит понимать, что продукты такой биodeградации могут быть потенциально токсичны сами по себе. Продукты неполного разложения TNT токсичны для рыб, мелких млекопитающих, а в относительно больших концентрациях могут влиять на жизнедеятельность некоторых грибов.

Основной проблемой при разработке методов биологической деструкции боеприпасов и ВВ является поиск подходящих штаммов микроорганизмов и оптимальных условий для их культивирования, однако на данный момент некоторые успехи уже достигнуты. Например, известно, что нитроредуктазы многих бактерий, например *Enterobacter cloacae* и *Pseudomonas fluorescens*, *Stenotrophomonas maltophilia*, способны разлагать тринитротолуол до относительно простых веществ, однако конкретные механизмы еще не до конца понятны. Необходимо помнить, что тротил при нормальных условиях находится в твердом агрегатном состоянии, поэтому до перевода его в жидкую фазу биodeградация затруднена. Современные исследования в основном сосредоточены на обеспечении биоремедиации TNT на месте (без изъятия загрязненной почвы). На данный момент выявлено уже довольно

много подходящих организмов из разных систематических групп (грибов, растений, аэробных и анаэробных бактерий). Высоким потенциалом по превращению тротила в нетоксичные вещества обладают аэробные бактерии и многие грибы, в том числе, базидиальные грибы микоризы, такие как *Agaricus aestivalis*, *Agrocybe praecox*, *Clitocybe odorata*, *Stropharia*, *Shewanella putrefaciens*, *Aspergillus*, *Alternaria*, *Penicillium*, *Trichoderma* и др.⁷. Как правило, грибы содержат высокий уровень ферментов, разлагающих ароматические азотистые взрывчатые вещества, но имеют значительные ограничения по условиям существования (например, они плохо переносят высокие температуры и способны существовать только в узком диапазоне значений pH). Тем не менее, на данный момент выявлено более 90 штаммов грибов, относящихся к 32 видам из разных таксономических и экологических групп.

Выявлено достаточно много бактерий, демонстрирующих хорошую способность к биодеградации гексогена в загрязненных почвах, водоносных горизонтах и сточных водах оружейных предприятий⁸. Например, ферменты, способные его разлагать, были выделены из таких групп: *Corynebacterineae*, *Rhodococcus*, *Microbacterium*, *Gordonia* и др. Существуют сведения о способности некоторых штаммов бактерий родов *Rhodococcus*, *Geobacter*, *Clostridium*, *Williamsia*, *Gordonia*, *Azotobacter*, *Pseudomonas*, *Citrobacter*, *Bacillus*, *Escherichia*, *Enterobacter*, *Stenotrophomonas* деградировать сточные воды военно-промышленных предприятий, образующиеся в результате промывки горячей водой или паром в процессе утилизации боеприпасов. Так, например, некоторые бактерии родов *Williamsia* и *Gordonia* способны использовать гексоген в качестве единственного источника азота и углерода. Бактерии рода *Geobacter*, в частности *G.metallireducens* и *G. sulfurreducens*, способны его разлагать, используя ацетат в качестве донора электронов, *Clostridium acetobutylicum* при этом использует водород в качестве донора электронов⁹.

К сожалению, биоразложение гексогена часто сопряжено с дополнительной проблемой, связанной с его физико-химическими осо-

⁷ Дурнев Р.А., Мессинева Е.М., Фетисов А.Г. Указ. соч.

⁸ Соловьёв В.С. Указ. соч.

⁹ Хрячков В.А., Ватутин Н.М., Горшина Е.С. Микробиологические технологии повышения промышленной и экологической безопасности процесса утилизации боеприпасов и рекультивации взрывопожароопасных производств // Актуальные проблемы утилизации ракет и боеприпасов, безопасность, ресурсосбережение, экология: сб. докладов X юбилейной Международной научно-практической конференции. М.: ФКП НИИ «Геодезия», 2015. – С. 62-69.

бенностями, – его загрязнение может наблюдаться не только на поверхности, но и на глубинах до 45 м. К сожалению, на данный момент не выявлены анаэробные организмы, способные это все делать в таких экстремальных условиях.

Гены, отвечающие за синтез ферментов, разлагающих взрывчатые вещества, были обнаружены не только у бактерий и грибов, но и у высших растений. Кроме того, высшие растения способны накапливать ВВ в своих тканях, например, тротил – в корнях, а гексоген попадает в воздухоносные ткани, в которых существуют определенные пути детоксикации и биохимического преобразования разных токсических веществ. Например, в качестве перспективных для фиторемедиации видов отмечались гибридный тополь *Populus tremula tremuloides* var. *Etioploae*, с геном бактериальной нитроредуктазы из *Pseudomonas putida*, а также *Vetiveria zizanioides*. Часто используются также модифицированные и немодифицированные сорта табака и *Arabidopsis*. Корни многих растений выделяют вещества, способные стимулировать рост микроорганизмов, в том числе и обладающих способностью к биодegradации ВВ. Вероятнее всего, все биологические методы очистки почвы от загрязнения ВВ имеет смысл использовать в комплексе – первичная микробная очистка и последующая фиторемедиация с использованием генетически модифицированных растений.

Биоразложение ВВ достаточно эффективно, его конечные продукты безопасны для окружающей среды, однако существуют определенные проблемы, связанные с его практическим применением. В завершающей стадии биодegradации ВВ играют важную роль грибы (в том числе дрожжевые) и высшие растения, для этого необходимо поддерживать соответствующее содержание влаги, при этом не должна происходить утечка воды, содержащей растворенный тротил и его производные. Таким образом, несмотря на очевидные преимущества биотехнологических методов утилизации взрывчатых веществ, они не лишены определенных недостатков. Кроме того, они не являются универсальными.

Заключение

В процессе утилизации боеприпасов необходимо стремиться как к снижению негативного техногенного влияния на окружающую среду, так и к экономии энергетических и сырьевых ресурсов. Таким образом, задача создания современных малоотходных технологий и высокоэффективных экологически безопасных способов переработки ВВ и боеприпасов является достаточно затратной. Определенные научные достижения в этой области в настоящее время уже существуют, но необходимо доведение уже разработанных экспериментальных методов до уровня промышленных технологий.

Из всех актуальных на данный момент методик утилизации ВВ наиболее перспективными представляются методы биодеструкции. Однако они не являются универсальными, в связи с чем на практике обезвреживание и дальнейшая утилизация ВВ боеприпасов должно осуществляться комбинированно, с последовательным использованием сразу нескольких из описанных методик. Биотехнологические методы незаменимы на заключительных этапах, а также при очистке загрязненных почв.

Список использованных источников

1. Косточко А.В., Косточко А.А., Ибрагимов Р.А., Храмова Е.В. Проблемные вопросы утилизации порохов и некоторые области применения их в народном хозяйстве // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. №10. – С. 54-59.
2. Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Сабиров Н.В. Состояние и проблемы утилизации боеприпасов и взрывчатых веществ // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2017: сб. трудов международной науч.-практ. конференции. Севастополь: СГУ, 2017. – С. 310-313.
3. Хусаинова Р.З., Чуйков Ю.С. Проблемы экологической безопасности и безопасности персонала и населения при утилизации непригодных к использованию боеприпасов // Астраханский вестник экологического образования. 2013. №2(24). – С. 156-169.
4. Рыбкин В.С., Чуйков Ю.С. Микроэлементозы как возможные и реальные экологически обусловленные заболевания в Астраханском регионе // Астраханский медицинский журнал. 2012. Т.7. №1. – С. 8-15.
5. Мессинева Е.М., Фетисов А.Г., Мануйлова Н.Б. Анализ методов ликвидации загрязнения почвы ракетным топливом // Экология и промышленность России. 2018. Т.22. №8. – С. 55-59.
6. Буренок В.М., Гавриш В.М. Утилизация боеприпасов с использованием биотехнологий // Вооружение и экономика. 2018. №4(46). – С. 4-7.