

Dr Mirjana Andelković-
Lukić,
dipl. inž.
Tehnički opitni centar KoV,
Beograd

PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA U POSTUPCIMA PRERADE I FLEGMATIZACIJE EKSPLOZIVA

UDC: 66.022.3 : 504.4.054

Rezime:

U radu su prikazani tehnološki postupci prerade (flegmatizacije) eksploziva pri kojima dolazi do zagađenja okoline otpadnim vodama. Prikazani su neki od načina prerade otpadnih voda pre nego što se ispuste u javne vodotokove.

Ključne reči: tehnološki postupak, flegmatizovani eksplozivi, otpadne vode, prečišćavanje, flegmatizatori.

REFINING OF WASTE WATERS IN PROCESSES OF MANUFACTURING AND COATING OF HIGH EXPLOSIVES

Summary:

The paper deals with production processes of manufacturing and coating high explosives which pollute environment with waste waters. Some methods of refining waste waters before letting them into open water current are presented.

Key words: coating process, plastic bonded explosives, detonation velocity, pollution, waste waters, refining.

Uvod

Proizvodnja vezana za hemijsku industriju, kojoj pripada i proizvodnja eksploziva, spada u tzv. prljave tehnologije, jer se u otpadnim vodama nalaze štetne i otrovne hemikalije, poput fenola, benzola, teških metala, raznih kiselina, alkalija i drugih štetnih jedinjenja. U toku proizvodnje eksploziva u otpadnim vodama se mogu naći, pored navedenih zagađivača, rastvoreni i suspendovani eksplozivi, što je veoma štetno i opasno po živi svet.

S obzirom na sve strože zahteve za kvalitet otpadnih voda koje se ispuštaju u

slobodne vodotokove, ukazuje se potreba za delotvornim i ekonomičnim odstranjivanjem rastvorenih ili emulgovanih hemikalija. Suspendovane i emulgovane organske materije mogu se iz otpadnih voda ukloniti taloženjem, flokulacijom ili filtracijom, za šta postoje različite tehnike bazirane na aktivnom uglju, oksidaciji ozonom, vodonikperoksidom, ekstrakciji tečnim rastvaračima ili biološkom tretmanu.

Otpadne vode, tokom prerade brižantnih eksploziva prekrizacijom ili flegmatizacijom, sadrže suspendovane i

rastvorene eksplozive, heksogen (RDX), oktogen (HMX), trotil (TNT) i flegmatizatore – voskove, u vidu rastopa ili emulzija, i trotil u vidu rastvora i suspenzija. Takođe, sadrže i rastvarače flegmatizatora polimera.

U ovom radu prikazane su mogućnosti prečišćavanja otpadnih tečnosti (rastvarača i vode) nakon tehnološkog postupka flegmatizacije eksploziva, pri čemu se pored vode, koriste i razni štetni rastvarači, poput trihloretilena, benzena ili ugljentetrahlorida, ali i trotila, koji se upotrebljavaju za spravljanje granuliranih (flegmatizovanih) i livenih sastava na bazi visokobrizantnih eksploziva heksogena i oktogena.

Flegmatizacija visokobrizantnih eksploziva

Flegmatizacija eksploziva [1] je tehnološka operacija kojom se granule visokobrizantnih eksploziva, heksogena i oktogena, prekrivaju filmom određenih materijala (flegmatizatora). Flegmatizatori smanjuju osetljivost eksploziva na mehanička dejstva, tako što zbog nastalog sloja filma onemogućavaju međusobni kontakt kristalnih granula i smanjuju trenje među njima.

Flegmatizatori mogu da budu inertni materijali, voskovi i termoplastični polimeri i aktivni eksplozivi, od kojih se u našim uslovima uglavnom koristi TNT [2].

Proizvod flegmatizacije brizantnih eksploziva jesu granulirani sastavi koji se u eksplozivnim punjenjima primenjuju u presovanom stanju.

U tabeli 1 prikazan je sastav nekih granuliranih eksploziva na bazi heksoge-

na i oktogena, flegmatizovanih različitim flegmatizatorima, polimerima, voskovima i trotilom [1].

Tabela 1

Sastav nekih granuliranih flegmatizovanih eksploziva

Oznaka sastava	Eksploziv (%)	Flegmatizator (%)
FH-5PS	heksogen 95	polistiren 5
FH-5PC	heksogen 95	polikarbonat 5
FO-5PS	oktogen 95	polistiren 5
FO-5PC	oktogen 95	polikarbonat 5
FH-5	heksogen 95	montan vosak 5
FO-5	oktogen 95	montan vosak 5
Heksotol 90/10	heksogen 90	trotil 10

Izbor tehnološkog postupka flegmatizacije zavisi od vrste flegmatizatora. Ukoliko se primenjuje polimer, film se nanosi na granule eksploziva destilacijom rastvarača iz rastvora polimera koji se nalaze sa eksplozivom u sudu za flegmatizaciju ili iz rastopa flegmatizatora voska ili trotila.

Kada se kao flegmatizatori koriste voskovi, čiji je temperaturni interval topljenja do 90°C, onda se flegmatizacija odvija iz rastopa voskova, koji su dodati vodenoj suspenziji eksploziva u posudi za flegmatizaciju. Na taj način granule eksploziva (heksogena i oktogena) prekrivaju se trotilom, čija je temperatura topljenja 80,82°C.

Rastvorljivost eksploziva

Za postupak flegmatizacije eksploziva koristi se, uglavnom, vodena sredina u masenom odnosu eksploziva i vode 1:3. Vodena sredina obezbeđuje najsigurniji rad sa eksplozivnim materijama. Potrošnja vode tokom svake flegmatizacije je velika: za šaržni postupak u industrijskom obimu u sudu za flegmatizaciju se

dodaje najmanje 300 l vode, zatim se dobijeni granulirani eksploziv cedi na industrijskom cedilu – nuču uz obilno ispiranje vodom. Svi eksplozivi se rastvaraju u vrlo malim količinama u vodi. Rastvorljivost raste sa povećanjem temperature, a temperatura u sudu za flegmatizaciju je oko 90°C za sve vreme dok postupak flegmatizacije traje. Zbog toga je važno da se zna rastvorljivost eksploziva heksogena, oktogena i trotila u vodi, ali i u nekim drugim rastvaračima koji se primenjuju u toku hemijskih analiza eksploziva i flegmatizacije kao rastvarači eksploziva ili rastvarači flegmatizatora. U svim ovim fluidima ostaje izvesna količina rastvorenih ili suspendovanih eksploziva, koja se pre ispuštanja u vodotokove mora ukloniti.

U tabelama 2, 3 i 4 prikazana je rastvorljivost eksploziva [3, 4] koji se u našim uslovima prerade najčešće koriste – heksogena, oktogena i trotila u vodi i drugim rastvaračima.

Primećuje se da se heksogen u vodi veoma slabo rastvara, a najbolje u acetonu, što je iskorišćeno za prekrizaciju sirovog eksploziva nakon sinteze.

Oktogen se slabije rastvara u acetonu od heksogena, ali u nekim drugim organskim rastvaračima rastvara se izuzetno dobro.

Tabela 2

Rastvorljivost heksogena g/100 g rastvarača

Rastvarač	20°C	40°C	60°C
Voda	0,005	0,25	-
Aceton	7,30	11,5	18,0
Etar	0,056	-	-
Etanol	0,105	0,24	579
Cikloheksanon	12,7	-	-
Metilacetat	2,9	4,1	-
Benzen	0,05	0,09	0,20

Tabela 3

Rastvorljivost oktogena g/100 g rastvarača

Rastvarač	20°C	40°C	60°C
Voda	0,002	-	0,015
Aceton	2,4	3,4	-
Acetanhidrid	-	1,29	1,94
Acetonitril	-	3,07	4,34
Cikloheksanon	-	5,91	7,17
Dimetilformamid	-	6,1	11,1
Dimetilsulfoksid	-	45,5	47,2

Tabela 4

Rastvorljivost trotila g/100 g rastvarača

Rastvarač	20°C	40°C	60°C
Voda	0,013	0,028	0,067
Aceton	109	228	600
Ugljentetrahlorid	0,65	1,75	6,90
Etanol	1,25	2,85	8,4
Hloroform	19	66	302
Toluen	55	130	367
Benzen	67	180	468

Dimetilsulfoksid (DMSO) veoma je dobar rastvarač oktogena, kao što se vidi u tabeli 3. Koristi se u smeši sa vodom za prekrizaciju sirovog oktogena posle sinteze. Pored dobijanja određenog granulometrijskog sastava uklanjaju se veoma osetljive i nestabilne alfa-kristalne modifikacije i prevode u stabilnu beta-modifikaciju oktogena [5].

Ovaj postupak je veoma skup zbog cene DMSO, pa se češće koristi aceton, koji obezbeđuje iste uslove pri prekrizaciji: uklanjanje veoma osetljive i nestabilne alfa-kristalne modifikacije i dobijanje stabilnog beta-oktogena.

U odnosu na rastvorljivost heksogena i oktogena, trotil se veoma dobro rastvara u acetonu, toluenu i benzenu. Ono što je značajno jeste da se određena mala količina rastvara i u vodi, a sa povećanjem temperature rastvorljivost se povećava.

Otpadne tečnosti u toku flegmatizacije

Ukoliko je odabrani flegmatizator termoplastični polimer, polistiren ili polikarbonat (tabela 1), flegmatizacija se vrši tako što se polimeri rastvaraju u nepolar-nim rastvaračima kao što su ugljentetra-hlorid ili hloroform [6]. Rastvor polimera dodaje se vodenoj suspenziji eksploziva (heksogenu ili oktogenu) u sud opremljen za destilaciju rastvarača pod smanjenim pritiskom. Destilat se sastoji od rastvarača polimera, koji se regeneriše i ponovo vraća u postupak. Nakon destilacije u sistemu ostaje voda sa primesama rastvarača, koji se, takođe, može vratiti u postupak i granulisani proizvod – flegmatizovani eksploziv.

Ovakav načina flegmatizacije eksploziva je bezbedan ukoliko se vodi računa o tome da se rastvarač ne ispušta u okolinu već da se prikuplja i regeneriše, što je ekonomski opravdano s obzirom na cenu rastvarača. Hlorovani rastvarači su otrovni i mogu da zagađuju javne vodotokove ukoliko se ispuštaju u većim količinama. Postupak regeneracije sastoji se u destilaciji, odvajanju rastvarača od vode, odnosno njegovom sušenju. Prime-na ovog postupka flegmatizacije za sada je ograničena na male šarže, tako da je i mogućnost zagađenja okoline mala.

Drugi način flegmatizacije, postupak iz rastopa voskova, bezbedan je po okolinu. U sistemu za flegmatizaciju nalazi se rastop voska u vrućoj vodenoj suspenziji eksploziva (heksogena ili oktogena) zagrejanog do 98°C, koji se posle hlađenja nanosi na granule eksploziva. Otpadna voda je posle postupka flegmatizacije eksploziva voskovima neutralna,

ali sadrži čestice suspendovanog eksploziva koje se nisu flegmatizovale kao i male količine emulgovanog voska.

Vode sa otpadnim eksplozivom treba da se uvode u taložnike u kojima se skuplja i taloži zaostali eksploziv. Povremeno se talog vadi i uništava spaljivanjem. Korišćeni vosak je na bazi prirodnog montan voska, nije otrovan, pa ne predstavlja opasnost za ekološko zagađenje okoline.

Treći postupak je postupak flegmatizacije u kojem se koristi trotil kao flegmatizator za granulisanu smešu na bazi heksogena i oktogena različitih sastava. Otpadne vode iz ovakvog postupka mogu da izazovu ekološko ugrožavanje okoline zbog sadržaja nitroaromata u vodi.

Sadržaj otpadnih voda posle flegmatizacije trotilom

Nakon postupka flegmatizacije eksploziva heksogena i oktogena trotilom, u otpadnim vodama posle izdvajanja granulisanu smešu, ostaje trotil u rastvorenom i suspendovanom stanju. Trotil se vrlo slabo rastvara u vodi – na 20°C iznosi 130 mg/l (tabela 4). Ove količine su, ipak, znatno veće od dozvoljenih koje se prema važećim propisima u našoj zemlji mogu ispustiti u vodotokove. Maksimalna dozvoljena količina (MDK) za TNT je 0,2 mg/l, što ukazuje na potrebu da se mora primeniti odgovarajući postupak za uklanjanje rastvorenog TNT iz otpadnih voda tokom proizvodnje i prerade – flegmatizacije eksploziva trotilom. Kako se radi o eksplozivnoj materiji, mora se voditi računa o bezbednosti pri radu, a takođe i o tome da se pri određenom tretmanu otpadnih voda ne dobiju toksične materije.

Postupci uklanjanja TNT iz otpadnih voda

Svi postupci za uklanjanje rastvorenog trotila iz otpadnih voda mogu da se podele na one pri kojima se obavlja koncentrisanje TNT-a i postupke pri kojima dolazi do razgradnje TNT-a [7].

Najčešće metode za koncentrisanje TNT-a koje se koriste su: adsorpcija na aktivnom uglju, ekstrakcija rastvaračem, destilacija i adsorpcija na polimeru. Metode razgradnje zasnovane su na korišćenju UV svetlosti, ozona ili drugih oksidacionih sredstava. U ove metode spadaju i spaljivanje, hemijska razgradnja i eksplozija trotila.

Za uklanjanje TNT-a najpogodnije su sledeće metode: adsorpcija na aktivnom uglju, ekstrakcija rastvaračem, dejstvo UV svetlosti i spaljivanje. Ostale metode imaju različite nedostatke, počev od cene pa do opasnosti pri radu ili zbog pojave sekundarnih zagađivača.

Adsorpcija na aktivnom uglju već duže vreme se koristi za uklanjanje TNT-a iz otpadnih voda. Ova metoda ima prednosti u odnosu na druge: efikasna je, bezbedna, a zasićeni aktivni ugalj se uklanja spaljivanjem. Nedostatak joj je niska efikasnost pri regeneraciji adsorbenta – aktivnog uglja, koji se regeneriše ekstrakcijom u toplom acetonu. Broj postupaka regeneracije aktivnog uglja je ograničen, jer se tokom procesa stvaraju nerastvorljivi derivati nitroaromata, koji blokiraju aktivne površine adsorbenta.

Ekstrakcija TNT-a se obavlja toluenom. Pokazalo se da se ekstrahovani TNT može upotrebiti u postupku sinteze TNT-a. Nedostatak ovog postupka je velika potrošnja toluena i njegova pojava kao sekundarnog zagađivača vode. Ras-

tvorljivost toluena je 0,0585 g/100 g vode na 20°C.

U razblaženim rastvorima TNT se može brzo razoriti, tj. prevesti u CO₂ i H₂O, izlaganjem UV svetlosti. Ova metoda se obično primenjuje sa nekim oksidacionim sredstvom, npr. ozonom, aktivnim ugljem ili vodonikperoksidom. Značajna je metoda adsorpcije na aktivnom uglju uz izlaganje UV svetlosti i upotrebi ozona. Na taj način vrši se koncentrisanje organskih zagađivača na aktivnom uglju, i razaraju se uz korišćenje oksidacionih agensa, ozona i vodonikperoksida [2].

Spaljivanje je glavni metod za uklanjanje TNT-a i ostalih otpadaka eksploziva, uključujući i aktivni ugalj na kojem je adsorbovani TNT i ostale organske materije. Spaljivanje se obavlja na temperaturi od 870° do 1000°C u posebno konstruisanoj koloni sa fluidizovanim slojem [7]. Pri ovom načinu spaljivanja TNT-a, kao i ostalih eksploziva, mora da se vodi računa o bezbednosti postupka. Otpad mora da bude takav da sadrži maksimalno 40% eksploziva. Sve količine iznad ove dovode do potencijalne opasnosti od eksplozije.

Hemijska razgradnja trotila nije pogodna jer izaziva sekundarno zagađenje voda novonastalim otrovnim jedinjenjima.

Čišćenje otpadnih voda od TNT-a nije ni jednostavan ni jeftin postupak, ali se mora primenjivati radi zaštite životne sredine i zdravlja ljudi.

Zaključak

Prečišćavanje otpadnih voda sve više postaje imperativ koji nalaže potreba za očuvanjem prirode i životne sredine.

Sve otpadne vode moraju da se prečiste pre nego se ispuste u vodotokove. Prečišćavanje otpadnih tečnosti, posle flegmatizacije iz rastvora polimera, vrši se regeneracijom rastvarača destilacijom iz otpadne tečnosti i njegovim vraćanjem u proces. Ovi rastvarači, trihloretilen i ugljente-trahlorid, skupi su i njihova regeneracija je ekonomski opravdana. Preporučljivo je da se čišćenje otpadnih voda posle flegmatizacije eksploziva voskovima obavi u taložnicima, i da se talog spali.

Pored zahteva za uklanjanje suspenzovanog i emulgovanog trotila iz otpadnih voda, potrebno je iz voda ukloniti i rastvoreni trotil, s obzirom na stroge ekološke propise. Prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže rastvoreni trotil vrši se primenom adsorpcije na aktivnom uglju, ekstrakcije rastvarača, razgradnje, spaljivanja i delovanja UV svetlosti uz primenu oksidacionih sredstava – ozona.

Trotil se može razgraditi i primenom hemijskih metoda, ali pri tome može doći do nastanka novih otrovnih produkata koji dodatno zagađuju otpadne vode.

Literatura:

- [1] Andelković-Lukić, M.: Granulisani brizantni eksplozivi, Kumulativna naučnotehnička informacija, Vojnotehnički institut, Beograd, 2000.
- [2] Andelković-Lukić, M.: Eksplozivi na bazi oktogena i polimernih materijala (flegmatizatora), Vojnotehnički glasnik, vol. XLIX, br. 4-5, 2001, str. 478-483.
- [3] Calzia, J.: Les substances explosives et leurs nuisances, Dunod, Paris 1963.
- [4] Andelković-Lukić, M.: Usporedne karakteristike cikličnih i policikličnih nitraminskih eksploziva, 21. simpozijum o eksplozivnim materijalima, Zbornik JKEM, 21-23. novembra 2001. godine, Tara, 395-404.
- [5] Carlton C. H.: Inert carrier process application to hmax nitrolysis and recrystallization, Volume II: HMX recrystallization, U. S. Army Materiel Command, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, 1976.
- [6] Andelković-Lukić, M.: Flegmatizacija heksogena i oktogena polistirenom i polikarbonatom, magistarski rad, TMF, Beograd, 1983.
- [7] Marinović, V.: Ispitivanje mogućnosti uklanjanja nitroaromata iz otpadnih voda dinamičkom adsorpcijom, magistarski rad, TMF, Beograd 1989.