

ИЗСЛЕДВАНЕ И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА НАЙ-ПОДХОДЯЩИТЕ СВЪРЗВАЩИ И ЖЕЛИРАЩИ АГЕНТИ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА СЪВРЕМЕННИ ВОДОНАПЪЛНЕНИ ЕКСПЛОЗИВИ

Валери Митков

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София, E-mail videx@videx.bg

РЕЗЮМЕ. При създаване на съвременни водонапълнени експлозиви от изключително важно значение е изследването и определянето на най-подходящ съгъстител.

Въз основа на извършеното изследване се установи, че в нашата страна има наличие на съгъстителите Карбоксиметилцелулоза (КМЦ), полиакриламид и нишесте. При производството на досегашните български водонапълнени експлозиви Габровит и Елтопол се използват наличните съгъстители КМЦ и нишесте, както и някои други стабилизиращи добавки. От извършените изпитвания на тези експлозиви се установи, че разтворимостта на компонентите им след 24 часа престой във вода достига до 50-55%, което ги компрометира като водоустойчиви ВВ.

След извършеното изследване за създаване на нови съвременни водоустойчиви експлозиви с марка Видексит е доставен и успешно изпитан съгъстител от серията Гуар с марка М-207 внос от Индия.

С това се решава един от най-съществените въпроси за производство и употреба на водонапълнени експлозиви, които изцяло отговарят на новите изисквания на ЕС.

EXAMINATION AND DEFINITION OF THE MOST APPROPRIATE BINDING AND JELLIYING AGENTS FOR THE PRODUCTION OF CONTEMPORARY WATER FILLED EXPLOSIVES

Valery Mitkov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia, e-mail videx@videx.bg

ABSTRACT. In the process of creating water-filled explosives, it is imperative to examine and determine the most appropriate thickener.

Based on the performed examinations, it was determined that in our country there is a presence of thickeners as Carboxymethylcellulose (CMC), polyacrylamide and starch. In the production of the former Bulgarian water-filled explosives Gabrovit and Elotol the available thickeners Carboxymethylcellulose (CMC) and starch were used, as well as some other firming supplements. From the performed tests on these explosives it was determined that the solubility of their components after 24 hours in water reaches 50-55%, which discredits them as water proof explosives.

After the studies for the creation of new contemporary water proof explosives with a trade mark VIDEXIT were conducted, a thickener from the series Guar with a trade name M-207 imported from India was delivered and successfully tested.

This solves one of the most essential questions regarding the production and the use of water filled explosives, which entirely meet the new requirements if the European community.

Въведение

При създаването на съвременни водонапълнени експлозиви от изключително важно значение е определянето и изследването на най-подходящ съгъстител, както и оптималното му съдържание във взривната смес.

Качеството на водонапълнените експлозиви зависи преди всичко от тяхната физична стабилност. При нарушаване на физичната стабилност се появява разслояване на структурата на взривната смес. Това от своя страна води до изтичане на вода, каквито случаи се наблюдават при българското водонапълнено ВВ с марка Габровит и рязко влошаване на взривните параметри (колеблива скорост на детонация от 2500 до 5000 m/s (Лазаров, 1988), голям критичен диаметър над 130 mm и откази във взривните полета).

В практиката са познати няколко типа съгъстители използвани при производството на водонапълнени ВВ.

Най-използваните съгъстители в източноевропейските страни и в Русия до сега са Карбоксиметилцелулозата (КМЦ), полиакриламида, нишестето и др.

В развитите западноевропейски страни, САЩ, Канада и др. най-употребяваният съгъстител се произвежда от Рожково дърво и се нарича Гуаргам.

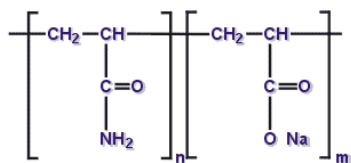
Основни свойства на съгъстителя полиакриламид

Полиакриламидът е твърдо, аморфно, бяло или частично прозрачно вещество без мирис, разтворимо във вода.

Полиакриламидът се използва като флоагулант за прочистване на отпадъчни води, коагулант в металургията, фотореагент, диспергатор и втвърдител. Съдържа се в

отпадните води на фосфатцелулозните заводи и обогатителните фабрики.

На фиг.1 е дадена химическата формула на полиакриламида.



Фиг.1. Химическа формула на полиакриламид

Във вода полиакриламидът постепенно се хидролизира до амониени соли на полиакрилна киселина.

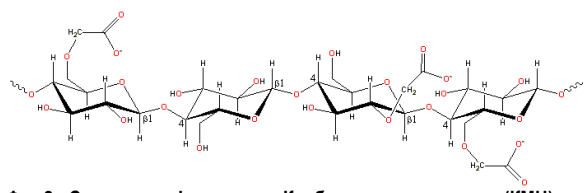
Полиакриламидът е един от основните съгъстители използвани за получаването на гелове, при производството на водонапълнени експлозиви предимно в Русия и източноевропейските страни.

Размерът на порите на гела може да бъде променен за пораждането на различни молекулярни ефекти за отделяне на протеини с различни размери. По този начин, съдържанието на полиакриламида може да бъде контролирано в дадения гел. Чрез контролиране на процента (от 3% до 30%), може да бъде получен точно определен размер на порите, обикновено от 5 до 2000 kdal. Това е идеалният диапазон за редуване на гените, за протеинов, полипептиден и ензимен анализ. Полиакриламидните гелове могат да бъдат отливани хомогенно или с променливи градиенти. Градиентните гелове осигуряват непрекъснато намаляване на размера на порите от върха към дъното на гела, като резултат от тънките свързки. Точно заради този свързващ ефект може да се направи подробен генетичен и молекулярен анализ на градиентните полиакрилни гелове. Полиакрилните гелове предлагат по-голяма гъвкавост и по-рязко очертани връзки, отколкото арагозните гелове.

Основни свойства на съгъстителя карбоксиметилцелулоза (КМЦ)

Карбоксиметилцелулозата е производна на целулозата. Образува се при реакция на целулозата с алкали и хлороцетна киселина. Тя е полусинтетичен полимер, при който групите CH_2COOH са заместени в глюкозните единици на целулозната верига чрез друга свързка.

На фиг.2 е дадена структурната химична формула на карбоксиметилцелулозата (КМЦ)



Фиг.2. Структурна формула на Карбоксиметилцелулоза (КМЦ)

КМЦ е безцветен, без мирис, нетоксичен, водоразтворим прах или гранули, рН 6,5-8,0. Стабилен при рН в диапазона 2-10. Неразтворим в органични разтворители. Реагира с тежки метални соли при образуването на филм, неразтворим във вода, безцветен и незасегнат от органични материали.

КМЦ се разтваря бързо в студена вода и се използва основно, за да контролира вискозитета без да се желира. При типични концентрации КМЦ не се желира дори в присъствието на калциеви йони. Неговият вискозитет намалява при нагряване, което може да се използва за подобряване на образуването на обема по време на сушенето, като насърчава формирането на газови балончета. Контролът на вискозитета на КМЦ позволява употребата му като уплътнител. КМЦ може също така да се използва като съгъстител заради способността си да задържа вода, която способност е висока дори при нисък вискозитет.

Средно молекулите на КМЦ са малко по-къси, отколкото на естествената целулоза с променлив произход, даваща зони с високо и ниско заместване. Молекулите на КМЦ са най-удължени (приличащи на пръчка) при ниски концентрации, но при по-високи концентрации молекулите се припокриват и се свиват на кълбо и след това, при високи концентрации се впитват, за да се превърнат в термообратим гел. С увеличаване на йонната мощност и с намаляване на рН се намалява вискозитета, тъй като те карат примера да стане по-свит.

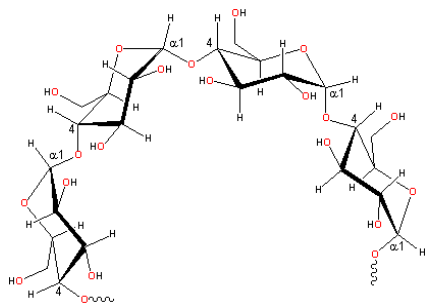
Карбоксиметилцелулозата се използва до сега в България при производството на водонапълненото ВВ с марка Габровит, в което се поставя до 8% и в серията експлозиви ВЖВВ-25 и 30 до 2-3% (Лазаров, Куцаров, 1984). КМЦ се използва до сега като съгъстител при производството на водонапълнени експлозиви и в редица източноевропейски страни, както и в Русия.

Основни свойства на съгъстителя нишесте

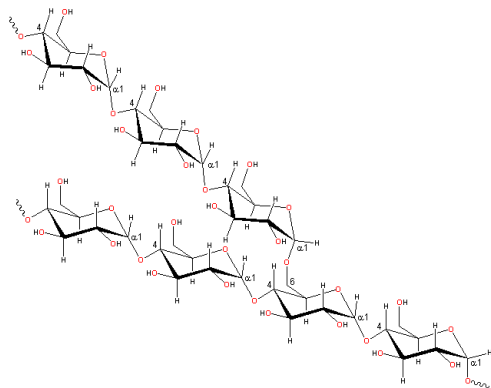
Нишестето е главният запас на въглехидрати в семето и в подземните стебла на растенията, където се среща под формата на гранули, всяка от които съдържа няколко милиона молекули амилопектин и много по-голям брой по-малки амилозни молекули. Без съмнение най-големият източник на нишесте е царевичната. Други използвани източници са житото, картофите и ориза. Амилопектинът (без амилозата) може да бъде изолиран от „восьното“ царевично нишесте, докато амилозата (без амилопектина) се изолира най-добре след специфична хидролиза на амилопектина с pullulanase.

На фиг.3 е дадена структурната формула на нишестето амилоза, а на фиг.4 структурната формула на нишестето амилопектин.

Амилозата и амилопектинът са неприсъщо несъвместими молекули. Амилозата има ниско молекулярно тегло и относително издължена форма, докато амилопектинът има големи, но компактни молекули.



Фиг.3. Структурна формула на нишесте – амилоза



Фиг.4. Структурна формула на нишесте – амилопектин

Молекулите са ориентирани радиално в гранулата на нишестето и когато радиусът се увеличава, увеличава се и броят на разклоненията, необходими за запълване на пространството, с последващо образуване на концентрични райони с редуващи се аморфни и кристални структури.

Някои амилопектини (например от картофа) имат фосфатни групи прикачени към някои хидроксилни групи, което увеличава тяхната хидрофиличност и набъбващата им сила.

Нишестето е евтин продукт с многостранна употреба. Използва се активно като уплътнител, воден споител, емильсионен стабилизатор и желеобразен агент. В природата нишестето се намира плътно прилепнало и радиално опаковано в дехидратирани гранули с определена форма и размер (царевица, 2-30 μm ; пшеница 1-45 μm ; картоф, 5-100 μm).

Една от двете съставки на нишестето амилозата има най-полезната функция на хидроколоид. Нейната издължена структура е причината за високия вискозитет на водоразтворимото нишесте и се променя относително малко от температурата. Свободно издължените спираловидни вериги притежават относително хидрофобна вътрешна повърхност, която не задържа добре водата и така по-хидрофобни молекули като липидите и ароматните съставки могат лесно да ги изместят. Амилозата образува полезни гелове и филми. Нейното свързване и кристализация (ретроградация) при охлаждане и съхранение намалява стабилността ѝ и причинява свиване и освобождаване на вода (синереза). Повишената концентрация на амилоза намалява влажността на гела, но увеличава неговата плътност. Амилопектинът интерферира при взаимодействието между

амилозните вериги (и ретроградацията) и неговият разтвор предизвиква първоначална загуба на вискозитета.

Нишестето като съгъстител се използва при производството на водонапълнени експлозиви с марка Елотол. При производството на тези експлозиви обаче сместа трябва да се загрява до температура над 65-70°C. Освен това до сега не се получава добра водоустойчивост при използване на нишестето като съгъстител и разтворимост след 24h от 40-50% от взривното вещество, което е неприемливо.

Основни свойства на съгъстителите от серията Гуар

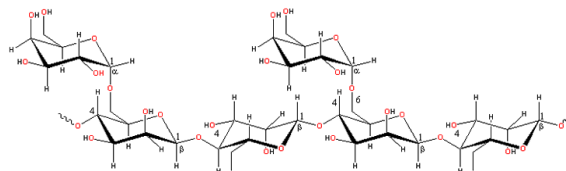
Съгъстителите от серията Гуар са най-употребявани в развитите страни при производството на съвременни ВЖВВ. От тях са познати няколко разновидности:

а) Съгъстител Гуар гам (E412)

Съгъстителът Гуар гам (E412, наричан също така гуаран) се извлича от семето на пеперудоцветния храст *Cyamopsis tetragonoloba*.

Гуар гам е галактоманан, подобен на locust bean gum (смола на рожково дърво) състоящ се от (1→4)-свързани β -D-манопиранозни гръбнаци с разклонения от техните 6-позиции свързани с α -D-galactose (т.е. 1→6-свързка- α -D-галактопираноза). Има между 1,5-2,0 манозни остатъка на всеки галактозен остатък.

На фиг.5 е дадена структурната формула на съгъстителъ Гуар гам E412.



Фиг.5. Структурна формула на съгъстителъ Гуар гам E412

Гуар гам е изграден от не-йонни полидисперсни полимери с формата на пръчка, съставени от молекули (по-дълги, отколкото откритите в locust bean gum) съставени от около 10 000 остатъка. По-високото заместване на галактозата увеличава сковаността (т.е. намалява гъвкавостта), но намалява цялостната разтегливост и радиуса на въртене на изолираните вериги. Галактозните остатъци предпазват взаимодействията между силните вериги, тъй като малкото незаместени чисти зони имат минимален брой (около 6).

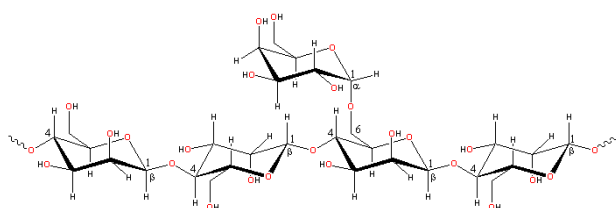
Гуар гам е икономичен уплътнител и стабилизатор. Той бързо и изцяло се хидратира в студена вода, за да създаде високо вискозни псевдопластични разтвори на обикновено по-голям вискозитет, сравнен с други хидроколоиди и много по-голям от този на locust bean gum. Високите концентрации (~1%) са силно тиксотропични, но ниските концентрации (~0,3%) са доста по-малко тиксотропични.

Гуар гам е по-разтворим от locust bean gum и по-добър емулгатор, тъй като той има галактозни разклонени точки. За разлика от locust bean gum, той не се желира, но показва добра стабилност при циклите замръзване-разтопяване. Като не-йонни вещество Гуар гам не се въздейства от йонната мощност или pH противоположностите от температурата (т.е. pH 3 при 50°C). С казеин, Гуар гам става слабо тиксотропично, образувайки двуфазна система съдържаща казеин.

б) Сгъстител Гуар (E410)

Сгъстителът Гуар (E410, наричан още смола от рожково зърно или Карубин) се извлича от семената (ядките) на рожково дърво (*Caretonia siliqua*). То образува хранителния резерв за семената и помага да се задържи водата при сухи условия.

На фиг. 6 е дадена структурната формула на сгъстителя Гуар E 410.



Фиг.6. Структурна формула на сгъстителя Гуар E 410.

Гуарът е полидисперсен, състоящ се от не-йонни молекули изградени от 2000 остатъка. По-ниската замеситимост на галактозата намалява твърдостта (т.е. увеличава гъвкавостта), но увеличава разтегливостта на изолираните вериги.

Гуарът е по-малко разтворим и с по-нисък вискозитет от Гуар гам, тъй като има по-малко галактозни клонови точки. Необходимо е да се загрее, за да се разтвори, но е разтворим във вода. Гуар се различава от Гуар гам в това, че образува термо-необратими гелове посредством свързването на районите с недостиг на галактоза и по този начин има по-слабо поведение на замръзване-разтопяване. Тъй като е не-йонно вещество, Гуар не се влияе от йонната сила или pH.

Гуарът забавя значително образуването на ледени кристали, посредством формирането на структурен гел върху твърдата/течната повърхност. Това се случва в частност заради цикъла замръзване-размразяване, който способства за възпрепятстването на кристализацията на галактомана.

Избор на най-подходящ сгъстител

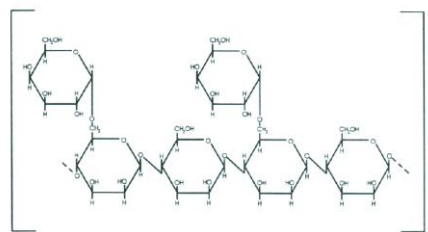
Въз основа на извършеното проучване се установи, че в нашата страна има наличие на сгъстителите карбоксиметилцелулоза, полиакриамид и нишесте и същите се използват за производството на досегашните наши водонапълнени експлозиви. От извършените изпитвания до сега обаче се установи, че разтворимостта на компонентите на всички досега произвеждани наши експлозиви с марки Габровит, ВЖВВ-25 и 30 и Елотол

поставени във вода на 24-я час достига до 50-55%, което ги компрометира като водоустойчиви такива.

С цел да се реши този кардинален въпрос на база извършено проучване на чуждия опит се установи, че най-качествените Слари в развитите страни се произвеждат със сгъстител от Рожково дърво наречен Гуар гам, който отлично набъбва във вода и се постига висок вискозитет при малка концентрация. У нас до сега този сгъстител не е употребяван.

След извършеното проучване с цел създаване на ново поколение водоустойчиви водонапълнени експлозиви беше доставено от Индия определено количество сгъстител с марка „Гуар-М-207“, с което бяха извършени съответните изследвания (Митков, 2006).

На фиг.7 е показана структурната формула на сгъстителя Гуар-М-207 внос от Индия.



Фиг.7 Структурна формула на сгъстителя Гуар М-207 доставен от Индия.

От извършените изследвания се установи, че при използване на сгъстител Гуар М-207 от порядъка на 0,5-1,0%, разтворимостта на компонентите на ВВ с марка Видексит след 24 h престой във вода е от порядъка на 10-11%, което нарежда нашето ВВ тип Слари сред най-добрите европейски и световни образци.

Изводи

От извършените изследвания могат да се направят следните основни изводи и заключения:

1. При производството на водонапълнени експлозиви за сгъстител се използват желиращите агенти полиакриламид, карбоксиметилцелулоза (КМЦ), нишесте и сгъстител от серията Гуар.

2. В Русия, редица източноевропейски страни и у нас до сега при производството на водонапълнени експлозиви за сгъстител се използват преди всичко полиакриламид, КМЦ и нишесте, вследствие на което не се получават добри водоустойчиви качества на експлозивите.

3. До сега произвежданите у нас водонапълнени експлозиви с марки Габровит, ВЖВВ-25 и 30 и Елотол са с желиращ агент КМЦ и нишесте, вследствие на което след престояване във вода от 24 h се разтварят 50-55% от компонентите на ВВ. Това ги компрометира като водоустойчиви експлозиви. Освен това се отбелязва

деструктуриране и изтичане на вода и други компоненти след престояване на склад от 30-45 дни.

4. При създаването на ново поколение водонапълнени експлозиви от серията Видексит за желиращ агент се използва състител от серията Гуар и по-специално Гуар М-207 внос от Индия със съдържание от 0,5-1,0%, при което се получава много добра водоустойчивост и разтворимост след 24 h от 10-11%.

Състителите от серията Гуар се използват преобладаващо при производството на съвременни експлозиви тип Слари в развитите страни в Европа и света.

Препоръчана за публикуване от катедра "Открито разработване на полезни изкопаеми и взривни работи", МТФ

ЛИТЕРАТУРА

- Лазаров, Сл. Б. 1988. *Взривни работи*. С., Техника,
Лазаров, Сл. Б., Куцаров, Б. 1984. Водосъдържащи взривни вещества за открити рудници. - *Сп. Рудодобив*, бр.3.
Митков, В.Е. 2006. Определяне на най-подходящото количество на състител Гуар М-207 и на водоустойчивостта и плътността на новите взривни смеси. – *сп. Експлозив*, бр.4, 15-16.