PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV PAŹDZIERNIK 1948 Nr 10

P. 707/48

Z postępów w dziedzinie materiałów wybuchowych w okresie ostatniego dziesięciolecia

Prof. Tadeusz Urbański

Każda wojna stwarza konieczność produkowania olbrzymich ilości materiałów wybuchowych, nie zawsze jednak intensywność produkcji idzie w parze z istotnymi udoskonaleniami czy to samych materiałów wybuchowych, czy też metod ich wytwarzania. Klasycznym przykładem jest wojna światowa 1914-18 r., w czasie której przede wszystkim Niemcy, a w mniejszym stopniu i inne kraje wprowadziły w użycie ogromne ilości materiałów kruszących i miotających, tzw. zastępczych, ustępujących jakością odpowiednim materiałom przedwojennym. — Było to oczywiście podyktowane brakami surowcowymi.

Zupełnie inny charakter mają materiały wybuchowe, zastosowane w czasie drugiej wojny światowej. Intensywna praca prowadzona w wielu krajach, w okresie między dwiema wojnami, dała szereg udoskonaleń, które znalazły zastosowanie praktyczne w czasie samych działań.

Większość tych prac pozostaje nadal ukryta w tajemnicy. Z prac w krajach anglosaskich dostępne są tylko nieznaczne fragmenty teoretyczne, ogłaszane drukiem. Olbrzymie jednak źródło informacji zostało podane do wiadomości publicznej, gdy specjalne komisje alianckie ogłosiły wyniki badania przemysłu niemieckiego i japońskiego. Okazało się, że liczne udoskonalenia w dziedzinie materiałów kruszących i miotających były wprowadzone w życie w Niemczech na wiele lat przed wojną i utrzymane w ścisłej tajemnicy aż do jej końca.

Zarówno w Niemczech jak i w innych krajach, zastosowano w praktyce materiały kruszące i miotające o większej energii niż dotychczas (heksogen, pentryt). Zbliżono się bardzo blisko granic teoretycznie możliwych do osiągnięcia.

Następnym etapem stało się użycie energii atomowej do uzyskania efektu podobnego do działania materiału kruszącego, jednak niewspółmiernie intensywniejszego.

Stwarzając nowe, niezwykle silne źródło energii, bomba atomowa zastąpiła w ostatnim etapie wojny wielką liczbę olbrzymich kilkutonowych bomb kruszących lotniczych, których zużycie pod koniec wojny doszło do niebywałych rozmiarów.

Badanie zjawiska wybuchu i jego działania

Czołowe miejsce w pracach nad zjawiskiem wybuchu zajmują obecnie pracownicy radzieccy, zgrupowani bądź dookoła wybitnego teoretyka - wybuchowca Charitona w Instytucie Fizyki Chemicznej (pod dyrekcją Siemionowa — jednego z twórców współczesnej teorii reakcji łańcuchowych), bądź też dookoła nie mniej wybitnego fizyko-chemika-wybuchowca Andrejewa (Moskiewski Instytut Technologii Chemicznej).

W dziedzinie badania zjawiska wybuchu dużo uwagi poświęcono sposobom osiągnięcia pełnej detonacji wielkich ładunków o dużej gęstości. W związku z tym badano wpływ wielkości kryształów materiału wybuchowego na łatwość i szybkość detonacji.

Tak więc Bielajew i Bielajewa [1]) wyjaśnili, że gruboziarnisty materiał wybuchowy wymaga do całkowitej detonacji większej średnicy ładunku, a Apin [2]) znajduje, że istnieje pewne optymalne zmielenie składników, przekroczenie którego nie daje poprawy własności wybuchowych. Według tegoż autora silne zmielenie składników niewybuchowych „bezwładnych" raczej pogarsza własności wybuchowe.

Copp i Ubbelohde [3]) znajdują, że Amatol 60/40, tj. mieszanina 60% saletry amonowej i 40% trotylu, detonuje z nieco większą szybkością, jeżeli saletra amonowa jest drobniej

zmielona. Np. przy gęstości 1.50 w rurze stalowej o średnicy 17 mm autorzy znaleźli nast. liczby w przypadku saletry amonowej:

o grubym ziarnie — 5860 m/sek.
o drobnym ziarnie — 6060 m/sek.

Znany fakt, że ciekłe materiały wybuchowe mogą detonować z bardzo małą szybkością (rzędu 1000 m/sek) albo też bardzo dużą (rzędu 6000 m/sek), był przedmiotem badań Ratnera i Charitona [4]). Badali oni warunki, w jakich nitrogliceryna lub azotan metylu rozkłada się z małą szybkością liniową.

Autorzy wyjaśnili, że mała szybkość może przejść raptownie „skokiem" w dużą i odwrotnie. Na szybkość wpływa przede wszystkim średnica ładunku. Mała szybkość istnieje w ładunkach o małej średnicy. Jeżeli ładunek o dużej średnicy połączyć z ładunkiem o średnicy małej i spowodować detonację ładunku większego, to okaże się, że detonacja w wąskiej rurce początkowo ma dużą szybkość, jednak po przejściu pewnego odcinka, raptownie przechodzi w szybkość małą. Jeżeli zdetonować nitroglicerynę w wąskiej rurce tak, że detonacja postępuje z małą szybkością, to po przejściu pewnej długości może nastąpić natychmiastowe urywanie się wybuchu, albo też w pewnych niewyjaśnionych przypadkach, może powstać rozkład o ruchu nieustalonym ze zmienną szybkością postępowania płomienia rzędu 700 m/sek. Rozkład ten nie ma charakteru detonacji.

Badania fizyko-chemików brytyjskich, pracujących w dziale badawczym fabryki materiałów wybuchowych I.C.I. w Stevenston ustaliły, że nie tylko ciekłe lub żelatynowe materiały kruszące mogą wybuchać z dwiema szybkościami. Tak więc E. Jones i Mitchell [5]), znajdują że trotyl w postaci łusek załadowany do gęstości 1,0 w rurze o średnicy $1^3/_{16}$ cala, zainicjowany spłonką Nr 6. daje szybkość detonacji 1120 m/sek. Ten sam trotyl zainicjowany 12.5 g tetrylu daje szybkość detonacji 3660 m/sek.

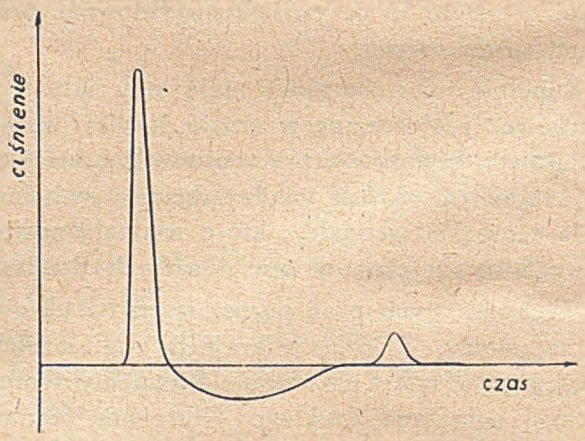
Szybkość w obydwu przypadkach jest ustalona i nie ulega zmianie na całej długości ładunku, wynoszącej 10 cali. Identyczne zjawisko jeszcze dawniej zauważył T. Urbański [6]) w przypadku prochu bezdymnego: proch nitrocelulozowy lub nitroglicerynowy w postaci taśm załadowanych podłużnie do rury żelaznej, do gęstości 0.5 — 0.7 zainicjowany 20 g. kwasu pikrynowego, wykazuje szybkość detonacji 1000 — 1500 m/sek., a ten sam proch, wycięty w płytki okrągłe, ułożone poprzecznie do rury w gęstości ponad 1.0, daje szybkość detonacji 7000 — 7700 m/sek.

Dużo pracy poświęcono badaniu fali ciśnieniowej, dającej d z i a ł a n i e *„podmuchowe"* materiałów kruszących. Prace te były prowadzone głównie w celu wyjaśnienia działania wielkich bomb lotniczych kruszących (podmuchowych, a nie odłamkowych).

We Francji prace te wykonał E. Dubois [7]) przy częściowej (w 1940 r.) współpracy autora artykułu niniejszego, w Wielkiej Brytanii J. Bernal [8]), a w Związku Radzieckim Sadowskij z Instytutu Sejsmologicznego [9])

Zgodne wyniki autorów prowadzą do wniosku, że na pewnej odległości od ogniska wybuchu ciśnienie wzrasta gwałtownie w ciągu 0.0001 — 0.0002 sek., po czym następuje znacznie słabsza depresja, trwająca znacznie dłuższy okres czasu — ok. 0.001 sek. Po tej depresji następuje nowe nadciśnienie, znacznie słabsze niż pierwsze.

Typową krzywą podaje rys. 1.



Rys. 1.

Pomiary były dokonywane aparatem piezokwarcowym albo kondensatorowym i zarejestrowane oscylografem.

Bernal określił również ciśnienie, wytworzone przez detonację materiału wybuchowego, działające niszcząco na organizmy żyjące i różne objekty. Zanlazł on, że:

uderzenie o sile 6 kg/cm² zabija człowieka
uderzenie o sile 0.07 — 0.7 kg/cm² niszczy szyby okienne.

Szerokie zastosowanie w ostatniej wojnie zyskały ładunki drążone, których działanie jest

oparte na tzw. efekcie Munroe, znanym już od 1888 r. Działanie ładunków związane jest ze zderzaniem się fali ciśnieniowej, wysyłanej w różnych kierunkach z powierzchni stożka, tworzącego wydrążenie.

Mechanizm inicjowania wybuchu przez uderzenie był przedmiotem wielu badań, z których bardzo interesująca jest seria prac wykonanych przez Bowdena i współpracowników [10].

Autorzy wykazali, że materiały wybuchowe takie, jak nitrogliceryna, pentryt, tetryl, heksogen pod wpływem uderzenia ulegają rozkładowi, który postępuje z szybkością liniową kilkuset m/sek. (np. 100—600 m/sek). Dopiero na pewnej odległości od miejsca inicjowania szybkość wzrasta do 1000 — 2500 m/sek.

Autorzy wyjaśnili też, że obecność małych pęcherzyków powietrza w nitroglicerynie ogromnie ułatwia detonację tej substancji dzięki adiabatycznemu sprężaniu. Również substancje wybuchowe stałe z tych samych przyczyn łatwiej detonują, jeżeli między kryształami znajduje się powietrze lub inne gazy.

Nitrowanie

Nitrowanie jest kamieniem węgielnym przemysłu materiałów wybuchowych. Nic więc dziwnego, że zarówno teoria nitrowania, jak i praktyczne jej wykonanie wciąż są tematem wielu prac.

Teoria nitrowania

Bennet ze współpracownikami[11]) ogłosił prace, w których przedstawił teoretyczne wyniki swych badań nad nitrowaniem węglowodorów aromatycznych mieszaniną *kwasu azotowego* i *siarkowego*.

Zdaniem autora kwas azotowy pod wpływem kwasu siarkowego ulega rozszczepieniu w myśl równania:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^-.$$

Jon nitroniowy NO_2^+ jest szczególnie aktywnym czynnikiem nitrującym.

Nitrowanie dwunitrotoluenu na trójnitrotoluen autor przedstawia następującym schematem:

$$DNT + NO_2 + B \longrightarrow TNT + NH,$$

gdzie B jest to jon HSO_4^-, albo w mieszaninach z oleum — jon $HS_2O_7^-$.

Szybkość reakcji nitrowania może być wyrażona równaniem:

$$V = [DNT] \cdot Q \cdot [HNO_3] \cdot \{k[HSO_4^-] + k'[H_2SO_4] + k''[HS_2O_7^-]\},$$

$$\text{gdzie } Q = \frac{[NO_2^+]}{[HNO_3]} = \frac{1}{1 + \frac{[OH_3^+][HSO_4^-]^2}{K\ [H_2SO_4]^2}}$$

może być obliczone z równowagi jonowej.

Nowsze metody nitrowania

Metody nitrowania systemami ciągłymi w czasie II wojny światowej zdobyły bardzo szerokie zastosowanie, szczególnie na Kontynencie Europejskim.

W Niemczech metody ciągłe stosuje się do otrzymywania nitrogliceryny, nitroglikolu, dwunitro - dwuglikolu, azotanu metylu, pentrytu, heksogenu, tetrylu itp.

Do nitrowania alkoholi takich, jak gliceryna, glikole, szeroko stosowany jest system Schmidta i Meissnera z tym, że bardzo często wmontowuje się udoskonalony separator systemu Biazzi. (Jak wiadomo separator Schmidta był słabą częścią ogromnie poza tym pomysłowej aparatury).

Podobnie nitrowanie toluenu prowadzone jest w Dynamit A. G.[12]) metodą ciągłą.

Ciekawą nowością jest nitrowanie węglowodorów aromatycznych aż do trójnitrowych związków w fazie gazowej lub w zawiesinie w fazie gazowej, zastosowane przez I. G. [13]). W metodzie tej toluen nitruje się na mononitro tlenkami azotu w fazie gazowej. Począwszy od nitrotoluenu, a kończąc na trójnitrotoluenie nitrowanie odbywa się w układzie dwufazowym: substancja nitrowana i produkt jest w zawiesinie w gazowym dwutlenku azotu.

Estry kwasu azotowego

Azotan metylu jest materiałem wybuchowym, który przed tą wojną nie był nigdzie stosowany. Przy końcu wojny Niemcy produkowały znaczne ilości tej substancji, gdyż stosowały ją do napędu wielkich rakiet (V 2) pod nazwą *Myrol* [14]).

Używano do tego celu roztworu 25 — 75% azotanu metylu w metanolu. Roztwory takie są znacznie bezpieczniejsze w manipulowaniu niż czysty azotan metylu. Nitrowanie alkoholu metylowego prowadzone było bądź w aparaturze,

przeznaczonej do nitrowania gliceryny, bądź też w specjalnej aparaturze ciągłej, w której nitrator składa się z kolumny zbudowanej tak, jak kolumna rektyfikacyjna[15]. Tutaj metanol reaguje z 60%-ym kwasem azotowym. Przez zmianę warunków reakcji otrzymuje się, albo czysty azotan metylu, albo roztwór zawierający 60% lub więcej azotanu w metanolu.

Nitrodwuglikol (dwuazotan dwuetylenu-glikolu) jest substancją wybuchową, która w czasie ostatniej wojny w Niemczech wielokrotnie wyparła z użycia nitroglicerynę. Nitrodwuglikol znalazł zastosowanie głównie jako składnik prochu bezdymnego, tzw. bez rozpuszczalnika (patrz niżej).

Nitrodwuglikol jest znacznie bezpieczniejszy w manipulowaniu niż nitrogliceryna: jest mniej wrażliwy na uderzenie, a przez ogrzanie detonuje trudniej.

Pentryt. W sposobie przyrządzania pentrytu nie dostrzegamy istotnego postępu. We wszystkich krajach nitrowanie prowadzi się stężonym kwasem azotowym (98—99%) w temperaturze około 15°. W Niemczech stosowano obok periodycznej, metodę nitrowania ciągłą.

Oczyszczania dokonywano przez krystalizację z acetonu.

Pentryt był stosowany jako materiał kruszący w postaci flegmatyzowanej woskiem montanowym w ilości 5, 10 lub 15%[16]. Pentryt nie flegmatyzowany był zastosowany przez Niemców również jako składnik prochu bez rozpuszczalnika (patrz niżej). Jak wiadomo, pentryt nie żelatynuje nitrocelulozy. Wprowadzenie takiej substancji do prochu stanowi dużą nowość.

Nitroceluloza — najważniejszy ester celulozy — dotychczas była otrzymywana głównie z odpadkowej bawełny, tzw. lintersu. W czasie II wojny światowej linters stopniowo zastępowano celulozą drzewną i obecnie nitroceluloza wyrabiana jest prawie wyłącznie z tego surowca, nawet w takim kraju produkującym bawełnę, jak Stany Zjednoczone.

Nitrozwiązki. Spośród nitrozwiązków *alifatycznych*, *nitroparafiny* nie zdobyły sobie większego zastosowania i produkcja ich nigdzie nie wykroczyła poza ramy produkcji półtechnicznej.

Dzięki wielkiej reaktywności swej mogą jednak służyć do otrzymywania półproduktów, nadających się do wyrobu materiałów wybuchowych lub ich składników. Do produktów tego ostatniego typu należy żywica palna otrzymywana przez kondensację nitroparafin pierwszorzędowych z formaldehydem i amoniakiem[17].

Niemcy prowadzili również próby zastosowania *tetranitrometanu*, jako źródła tlenu w paliwie ciekłym do napędzania rakiet V 2.

Schimmelschmidt[18] opracował w skali półtechnicznej metodę otrzymywania tetranitrometanu, działaniem kwasu azotowego na acetylen w obecności azotanu rtęci. Reakcja przebiega w myśl równania:

$$5\ C_2H_2 + 38\ HNO_3 = 3\ C(NO_2)_4 + 24\ H_2O + 7\ CO_2 + 26\ NO_2.$$

Jak z równania wypływa, znaczna część acetylenu ulega utlenieniu.

W dziedzinie *nitrozwiązków aromatycznych* brak istotnych nowości. Tylko zastosowanie ciągłych metod nitrowania, o których była mowa wyżej, jest postępem w tej dziedzinie.

Nitroaminy natomiast zyskały sobie większe niż dotychczas prawa bytu. Niemcy w czasie II-ej wojny produkowały np. do 1500 t. *nitroguanidyny* miesięcznie[14]. Nitroguanidyna była stosowana jako składnik pewnych gatunków prochu bezdymnego (patrz niżej).

Tetryl był również szeroko stosowany i opracowane zostały ciągłe metody nitrowania dwumetyloaniliny[19]. nowością są „politetrylowe" związki otrzymane przez Galinowskiego i T. Urbańskiego[20] przez nitrowanie takich pochodnych dwumetyloaniliny, jak np. auramina, fiolet krystaliczny itp.

Najważniejszym jednak i najciekawszym rozdziałem w całej chemii materiałów wybuchowych okresu wojny i kilku lat poprzedzających ją, był postęp w dziedzinie otrzymywania heksagenu (trójmetyleno-trójnitraminy).

Zgodnie z wynikami badania fabryk niemieckich przez komisje alianckie, Niemcy stosowały 5 metod otrzymywania heksogenu[21].

1. Metoda SH.

Metoda została opracowana przez Schnurra i stanowi udoskonalenie najdawniejszego sposobu Henninga, opatentowanego w 1899 r., polegającego na bezpośrednim nitrowaniu heksametyleno-tetraminy kwasem azotowym. Wadą metody jest niska wydajność, gdyż zaledwie 40%

grup —CH_2— i 60% azotu heksametylenotetraminy reaguje z kwasem azotowym dając heksogen. Większa część pozostałych grup —CH_2— i heksametylenotetraminy tworzy nietrwałe połączenia, które ulegają utlenieniu kwasem azotowym i wydzielające się przy tym ciepło może doprowadzić do wybuchu.

Udoskonalenie Schnurra polega na tym, że bezpośrednio po skończonym nitrowaniu zawartość nitratora poddaje się ogrzewaniu w warunkach ściśle kontrolowanych. W tych warunkach wspomniane produkty nietrwałe ulegają częściowemu rozkładowi, a częściowo nitrują się na heksogen. Tą drogą osiąga się wydajność do 70% w obliczeniu na grupy —CH_2—, znajdujące się w heksametylenotetraminie.

Reakcja odpowiada mniej więcej równaniu:

$$C_6H_{12}N_4 + 6\ HHO_3 = (CH_2N\ NO_2)_3 + 6\ H_2O + 3\ CO_2 + 2N_2.$$

Metoda SH znalazła zastosowanie w produkcji na wielką skalę.

2. Metoda E.

Jest to metoda bardzo interesująca teoretycznie, znaleziona przez Ebele i stosowana w fabryce Dynamit A. G. w Bobingen.

Polega na reakcji paraformaldehydu z azotanem amonu w obecności bezwodnika octowego, jako środka odwadniającego, w myśl równania:

$$3\ CH_2O + 3\ NH_4NO_3 + 6\ (CH_3CO)_2O = (CH_2NNO_2)_3 + 12\ CH_3COOH$$

Wydajność metody — ok. 60% w obliczeniu na zastosowany formaldehyd.

Metoda nie miała większego zastosowania praktycznego, gdyż zdarzały się wybuchy w czasie reakcji (jeżeli temperatura przekroczyła dopuszczalną granicę).

3. Metoda K.

Metodę opracował Knoffler z następującego założenia teoretycznego: heksametylenotetramina zawiera 6 grup —CH_2— na 4 grupy aminowe, czyli liczba grup aminowych jest o 2 mniejsza niż potrzeba do otrzymania 2 cząsteczek heksogenu. Wobec tego autor dodaje do kwasu azotowego nitrującego pewną ilość azotanu *amonu* oprócz oczywiście heksametylenotetraminy, aby tą drogą uzupełnić brak grup aminowych:

$$C_6H_{12}N_4 + 2\ NH_4NO_3 + 4\ HNO_3 = (2CH_2NNO_2)_3 + 6\ H_2O.$$

Metoda podobno nie była stosowana w dużej skali z powodu trudności przerobu kwasów odpadkowych.

4. Metoda KA.

Metoda ta stanowi połączenie metody E z metodą K.

Polega na tym, że dwuazotan heksametylenotetraminy poddaje się reakcji z dwuazotanem amonu w obecności bezwodnika octowego. Nie stosuje się tu paraformaldehydu, lecz wszystkie potrzebne grupy —CH_2— pochodną z heksametylenotetraminy, a brakujących grup aminowych dostarcza (podobnie jak w metodzie K) azotan amonu. Kwas azotowy wchodzi w reakcję w postaci soli — heksametylenotetraminy i kwaśnej soli amonowej:

$$C_6H_{12}N_4 \cdot 2\ HNO_3 + 2\ NH_4NO_3 \cdot HNO_3 + 6\ (CH_3CO)_2O = 2\ (CH_2N\ NO_2)_3 + 12\ CH_3COOH.$$

Wydajność tej metody w obliczeniu na grupy —CH_2—w dwuazotanie heksametylenotetraminy wynosi 75—80%.

5. Metoda W.

Metodę wynalazł Wolfram z I. G.: — Polega ona na tym, że sól potasową kwasu sulfaminowego kondensuje się z formaldehydem i produkt kondensacji (typu zasad Schiffa) nitruje się kwasem azotowym:

$$3\ KO \cdot SO_2 \cdot N = CH_2 + 3\ HNO_3 = (CH_2N\ NO_2)_3 + 3\ KHSO_4$$

W pewnych warunkach można osiągnąć wydajność 80% w obliczeniu na użyty formaldehyd.

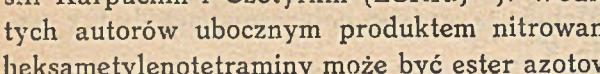
Metoda ta była jedną z najdawniejszych, stosowanych w Niemczech obok metody SH. Nie okazała się jednak tak rentowną jak inne (szczególnie metoda SH lub KA) i pod koniec wojny była mniej używana.

W krajach anglosaskich również opracowano metody zbliżone do opisanych wyżej, sądząc ze zgłoszonych po wojnie patentów.

Tak więc Schiessler i Ross w Kanadzie podają[22]) sposób otrzymywania, w zasadzie identyczny z metodą E. Bachmann w Stanach Zjed-

noczonych opisuje proces podobny do metody KA (według patentu Wrighta i współpracowników[23]). Według ostatnio ogłoszonych danych Stany Zjednoczone wyprodukowały w czasie wojny dużo heksogenu tą właśnie metodą oraz bezpośrednim nitrowaniem heksametylenotetraminy[24])

Ciekawą pracę na temat teorii nitrowania heksametylenotetraminy kwasem azotowym ogłosili Karpuchin i Czetyrkin (ZSRR.)[25]). Według tych autorów ubocznym produktem nitrowania heksametylenotetraminy może być ester azotowy trójmetyloloaminy:



$$C_6H_{12}N_4 + 6\ HNO_3 = C_3H_6N_3\ (NO_2)_3 + N\ (CH_2ONO_2)_3 + 3\ H_2O.$$

W pewnych warunkach ester ten hydrolizuje się i utlenia z wydzieleniem formaldehydu.

Oprócz nitroamin pewne znaczenie mają takie sole amin, jak np. *azotan metyloaminy*, produkowany w Niemczech pod nazwą „Man-Salz" w ilości 500 t. miesięcznie[14]). — Otrzymywamy był działaniem metyloaminy na 66%-wy kwas azotowy, a następnie oczyszczany przez krystalizację. Stosowano również dwuazotan etylenodwuaminy — t. zw. „PH — Salz".

Materiały inicjujące[26])

W Niemczech stosowane były następujące zasadnicze rodzaje mieszanin inicjujących:

a) do spłonek zapalających — utworzone z trójnitrorezorcynianu ołowiu i tetrazenu;

b) do spłonek detonujących — utworzone z azotku ołowiu (dekstrynowanego) i tetrazenu, albo azotku i trójnitrorezorcynianu ołowiu. W spłonkach detonujących ładunek wtórny był z pentrytu nieflegmatyzowanego.

Mieszaniny kruszące do celów wojskowych

Cechą charakterystyczną mieszanin wybuchowych służących do napełniania pocisków, min itp. w czasie II-ej wojny światowej jest szerokie stosowanie heksogenu oraz „odrodzenie", t. zw. amonali, t.j. mieszanin wybuchowych zawierających glin[27]).

Amatol niemiecki z czasów II wojny ma skład:

Trotylu	50%
Heksogenu	5 — 10%
NH_4NO_3	40 — 45%

Do ładowania głowic torped pocisków V_1 i V_2 stosowano t. zw. *Trialen*, składający się z trotylu, heksogenu i glinu. Mieszanina *Hexal* składała się w 75% z heksogenu, zawierającego 5% wosku i 25% glinu.

Stosowane były również dosyć szeroko mieszaniny topliwe, zawierające azotany metali i zasad organicznych. Np. mieszanina azotanu metyloaminy z saletrą sodową (t. topn. 76°) z dodatkiem heksogenu służyła do napełniania pocisków.

Inna mieszanina topliwa „S—16" miała skład:

NH_4NO_3	32%
$NaNO_3$	6%
KNP_3	2%
Dwuazotanu etylenodwuaminy	10%
Al	40%
Heksogenu	10%

Mieszanina topi się w 113°.

Pewne rodzaje mieszanin topliwych amonosaletrzanych zawierają domieszkę pentrytu obok heksogenu.

Materiały wybuchowe górnicze

Nowością w dziedzinie materiałów wybuchowych górniczych tzw. „powietrznych", tj. bezpiecznych wobec metanu lub pyłu węglowego, jest zastosowanie tzw. aktywnej powłoki[28]), składającej się z:

10 albo 12%	nitrogliceryny	
50 „ 33%	soli kuchennej	
40 „ 55%	dwuwęglanu sodu	

Ładunek materiału wybuchowego wagi 70 g jest otaczany powłoką, zawierającą 55 g powyższej mieszaniny.

Wykonanie ładunków polega na tym, że naprzód robi się cylindryczny ładunek mieszaniny, przeznaczonej na powłokę, następnie w ładunku tym drąży się cylindryczny otwór, w który wsuwa się ładunek ze zwykłym materiałem „powietrznym". Działanie powłoki jest zrozumiałe: dzięki obecności nitrogliceryny w wyniku detonacji następuje intensywne rozpylenie soli mineralnych, zawartych w powłoce i dookoła ogniska wybuchu tworzy się „obłok" soli, przeciwdziałający wybuchom metanu lub pyłu węglowego.

Proch bezdymny

Charakterystyczną cechą niemieckich prochów bez rozpuszczalnika było stosowanie dwuazotanu dwuglikolu, jako substancji zastępującej nitroglicerynę.

Inną nowością było wprowadzenie nitroguanidyny w skład pewnych prochów.

Wreszcie ogromnie interesujące jest użycie pentrytu, jako składnika prochu bezdymnego, tzw. *Nipolitu*.

W podanej tablicy zebrane są bardziej charakterystyczne rodzaje prochu bez rozpuszczalnika, produkowanego w fabryce w Kraiburg, należącej do Deutsche Sprengchemie G.m.b.H.[29]).

Rodzaj prochu	Nitrocelulozy	Dwunitroglikolu	Nitroguanidyny	Centralitu	Uretanów*)	MgO	Grafitu	Stanilitu
1. Płytkowy 10x10x0.2 do haubic 10.5 cm	60.05	39.1	—	0,55	—	0,05	—	0,25
2. Rurkowy 330x2.6/1 do armat lekkich 10.5 cm	37.67	31.72	29.76	—	—	0.25	0.1	0.50
3. Rurkowy 450x3.1/1.5 do armatciężkich 10 cm	65.25	25.5	—	5.0	4.0	1.0	0,15	—
4. Rurkowy 500x4.1/1.5 do armat 7.5 cm czołgowych typu 42	42.0	18.0	30.3	—	8.85	0.25	0,1	0.5

*) Etylo - fenylo - lub Dwufenylo - Uretan.

Prócz tych składników wszystkie podane rodzaje prochu zawierają siarczan potasu, jako substancję tłumiącą błyski. Sól tę dodaje się na walcach w ilości kilku procentów wagi masy.

W fabrykach niemieckich prowadzono ścisłą kontrolę produkcji, polegającą na określaniu ciepła wybuchu każdej partii.

Jeżeli ciepło odchylało się od normy, wprowadzano dodatkowe walcowanie ze składnikami odpowiednio zmieniającymi wielkość efektu cieplnego.

Skład prochu *Nipolit* (z pentrytem) widoczny jest z nast. tablicy:

Wymiary	Nipolit Röhren 80x27/9.1	Nipolit Stifte 50x9.1
Nitrocelulozy (12.6—12.7%N)	34.1	29.1
Dwunitro-dwuglikolu	30.0	20.0
Pentrytu (bez flegmatyzatora)	35.0	50.0
Stabilitu	0.75	50.0
MgO	0.05	0.05
Grafitu	0.1	0.1

Mieszanki ciekłe do napędu rakietowego

Mniejsze rakiety niemieckie były napędzane ładunkiem prochu bezdymnego nitroglicerynowego. Większe, powietrzne torpedy, mające postać samolotów (tzw. V_1) albo rakiet (tzw. V_2) były napędzane mieszankami ciekłymi. Podobne mieszanki były używane do napędzania torped morskich i samolotów odrzutowych.

Najszerzej były stosowane mieszanki, w których nośnikiem tlenu był nadtlenek wodoru o stężeniu 80 — 85%.

Sam nadtlenek wodoru o tym stężeniu również może być użyty jako substancja pędna, jeżeli poddamy ją szybkiemu rozkładowi: uwolniony tlen oraz para wodna stanowią fazę gazową, która może nadać odrzut rakiecie:

$$H_2O_2 = H_2O \text{ (ciecz)} + 1/2\ O_2 + 23450 \text{ Kal.}$$

Istotnie, Niemcy używali stężonego nadtlenku wodoru pobudzonego do rozkładu nadmanganianem wapnia do wyrzutu samolotów bezpilotowych V_1[30]).

Nadtlenek wodoru, w mieszaninie z substancjami łatwo utleniającymi się i dającymi przy tym dużo gazów, był stosowany szczególnie szeroko. Wielkie rakiety V_2 były napędzane mieszaniną nadtlenku wodoru i hydrazyny. Stosowana również była mieszanka bogatsza w energię, zawierająca oprócz tych dwóch składników roztwór azotanu metylu w alkoholu metylowym.

Napęd torped i łodzi podwodnych odbywał się z pomocą mieszaniny nadtlenku wodoru z olejem Diesla.

Poza nadtlenkiem wodoru w Niemczech próbowano innych nośników tlenu: tetranitrometanu (o którym była mowa wyżej), lub też kwasu azotowego[31]).

Mieszanki pirotechniczne

W dziedzinie różnych mieszanek pirotechnicznych zwraca na siebie uwagę obecność *chlorku poliwinylu* chlorowanego dodatkowo lub też niechlorowanego we wszystkich mieszankach barwnych, sygnalizacyjnych. Innymi składnikami są: azotany metali i magnez[32]).

Typowym przykładem jest mieszanka dająca czerwone światło:

Azotan strontu	50 — 61 %
Mg	17 — 35
Chlorku poliwinylu lub chlorowanego chlorku poliwinylu	14 — 28
Wazelina albo wosk syntetyczny	1 — 5

Obecność lepiszcza, utworzonego z polimerów, zawierających chlor gwarantuje większą intensywność barwy, gdyż jak wykazały badania spektrograficzne, właśnie *chlorki* metali takich, jak miedź, bar, stront emitują widmo pasmowe molekularne o barwie błękitnej, zielonej, czy też czerwonej.

LITERATURA

1) A. F. Bielajew i A. E. Bielajewa. Raboty Chim. Institutow Ak. Nauk SSSR. za 1941 — 43, str. 209.
2) A. J. Apin, ibid, str. 210
3) J. L. Copp a. A. R. Ubbelohde. Trans. Faraday Soc. 44, 646 (1948)
4) S. B. Ratner i J. B. Chariton. Dokłady Ak. Nauk SSSR. 40, 293 (1943); S. B. Ratner, ibid 42, 276 1944)
5) E. Jones a. D. Mitchell. Nature 161, 98 (1948)
6) T. Urbański. Z. f. ges. Schiess-Sprengstoffe. 34, 103 (1939).
7) E. Dubois. La Revue Scientifique 84, 323 (1946)
8) J. Bernal. Proceedings Roy. Institution 31, II, 235 (1941)
9) wg. Zeldowicz. Raboty Chim. Instyt. Ak. Nauk SSSR. za 1941 — 43, str. 214
10) F. P. Bowden, Mulcahy, Vines, Yoffe. Proc. Roy. Soc. A, 188, 311 (1947)
F. P. Bowden a. Gurton, Nature 161, 348 (1948)
A. Yoffe. Nature 161, 349 (1948)
11) G. M. Bennet i inni. J. Chem. Soc. 1946, 869; 1947, 474.
12) C. I. O. S. XXIV — 4
13) P B Rept. 58633 (1944)
14) C. I. O. S. XXXII — 38
15) P. B. Rept. 78271 (1947)
16) C. I. O. S. XXV — 16.
17) T. Urbański. US. Pat. 2 419 043 (1942)
18) B. I. O. S. 709
19) np. Franz a. Keplinger. US Pat. 2 415 423 (1947)
20) S. Galinowski i T. Urbański. J. Chem. Soc. (w druku)
21) C. I. O. S. XXXII — 8; P. B. Reports: 925 (1945); 80891 (1945); 4272 (1945).
22) Schiessler a. J. H. Ross. US. Pat. 2 434 230 (1948)
23) G. F. Wright, Richmond a Downing. US. Pat. 2 434 879 (1948)
24) Ind. Eng. Chemistry 40, 1632 (1948)
25) Chem. Abstr. 42, 5918 (1948)
26) C. I. O. S. XXVII — 38
27) C. I. O. S. XXVIII — 60
28) B. I. O. S. No. 833
29) C. I. O. S. XXVII — 72
30) Bellinger, Friedman, Bauer, Eastes, Ladd, J. E. Ross. Ind. Eng. Chem. 38, 160 (1946)
31) R. Lévy. Chimie & Industrie 57, 221 (1947)
32) C. I. O. S. XXXII — 20

Summary:

Some recent advances in explosives are reviewed. Experiments on theory of detonation, a new theory of nitration, progress in preparation and application of nitric esters and nitro - compounds have been discussed.

A particular attention was paid to the methods of manufacure of cyclonite (hexogene).

Some new German solventless propellants, including liquid fuel, have been also mentioned.

Amonowo - saletrzane materiały wybuchowe stosowane w górnictwie

inż. Kazimierz Hertyk

Proch czarny, ten prototyp materiałów wybuchowych, był stosowany już w pierwszej połowie XVII w. przy rozsadzaniu skał. Przez 200 przeszło lat proch był jedynym materiałem, stosowanym w górnictwie.

Dopiero prace Nobla (1866 r.) wywołały przewrót w dziedzinie materiałów wybuchowych. Otrzymał on dynamit z nitrogliceryny i ziemi okrzemkowej, a następnie żelatynę wybuchową, oraz szereg roztworów koloidalnych nitrocelulozy w nitroglicerynie, będących podstawą prochów bezdymnych; wreszcie pierwsze spłonki z piorunianem rtęci.

Odtąd rozpoczyna się okres wzmożonego wydobywania kruszców, węgla kamiennego, oraz rozbudowa dróg komunikacyjnych, nie do pomy-

ślenia przy użyciu prochu czarnego. Dość powiedzieć, że przed wprowadzeniem dynamitu w r. 1869 wydobyto w U.S.A. — 72.000 ton rudy miedzianej, a w r. 1920 — 18.000.000 ton.; w r. 1860 — 500.000 ton rudy żelaznej, w roku 1920 — 68.000.000 ton.

Bez pomocy nowoczesnych materiałów wybuchowych wydobycie takich ilości byłoby niepodobieństwem.

Niestety, w miarę wzrostu zastosowania materiałów wybuchowych w górnictwie węglowym, wzrastała też ilość nieszczęśliwych wypadków na skutek wybuchu pyłu i metanu. Aby temu zaradzić, w latach 1877—84 powstały w szeregu państw komisje badawcze; prace tych komisji wykazały, że źródłem nieszczęść jest sam materiał wybuchowy, niezależnie od wprawy operującego nim personelu oraz metody pracy.

Pierwsze badania szły w kierunku stworzenia materiałów bezpiecznych, początkowo w oparciu o dynamit, który po dodaniu doń soli kuchennej, lub chlorku potasu, zapoczątkował szereg dzisiejszych materiałów bezpiecznych żelatynowanych, o dużej zawartości nitrogliceryny. Dalsze prace Nobla w kierunku oparcia się o saletrę amonową, dały początek najpotężniejszej dziś grupie materiałów amonowo-saletrzanych, produkowanych od początku bieżącego stulecia. Miarą ich rozwoju jest produkcja saletry amonowej, która wynosiła w Niemczech w roku 1906, — 757 ton, w roku 1910 — 3632 ton, w roku 1914 — 10 tys. ton, a w roku 1918 — 140 tys. ton. Rozwój produkcji w latach pierwszej wojny światowej, spowodowany był nie tylko zapotrzebowaniem na materiały wybuchowe górnicze. Większość saletry amonowej używano do wyrobu materiałów, będących mieszaninami lub stopami saletry amonowej, nitrozwiązków pochodnych benzenu, toluenu i naftalenu, glinu metalicznego, nadchloranu potasu, mączki drzewnej i innych, potrzebnych do napełniania granatów ręcznych, min, pocisków artyleryjskich itp. jak: sznajderyt, amonal, amatol, perdit i inne. Ze względu na zużycie saletry amonowej do celów wojskowych, w górnictwie znajdują podówczas duże, aczkolwiek na dłuższą metę krótkotrwałe zastosowanie, materiały chloranowe i nadchloranowe, których podstawowymi składnikami były: chloran potasu, nadchloran potasu i nadchloran amonu. Materiały wybuchowe amonowo-saletrzane stanowią dziś największą i najważniejszą grupę materiałów wybuchowych górniczych, mających zapewnioną nieograniczoną egzystencję na przyszłość. Podstawowym ich składnikiem jest saletra amonowa, czyli azotan amonu, wchodząca w skład w ilości, najczęściej, od 60% do z górą 80%.

Dzięki temu, że wydziela ona przy rozkładzie 20% na wagę czystego tlenu, jest ciałem silnie utleniającym, przy czym już sama pod wpływem silnego bodźca zewnętrznego, czyli inicjacji, może detonować tj. rozłożyć się w przeciągu kikutysięcznej części sekundy na składniki gazowe, będące mieszaniną azotu, pary wodnej i tlenu. Dowodem powyższego są pamiętne katastrofy w Krywałdzie i w Oppau w Nadrenii w roku 1921, przy niefortunnych próbach rozsadzania skawalonej w wagonach saletry amonowej, lub mieszaniny siarczanu amonu i azotanu amonu, za pomocą słabych ładunków (50 g.) materiału wybuchowego amonowo-saletrzanego. Również może ona detonować przy szybkim ogrzaniu do temperatury około 500°, jak to było np. podczas pożaru magazynów, a w roku 1947 spowodowało groźny wybuch na statku w porcie Brest oraz niebywałą w skutkach katastrofę w Texas-City w U.S.A. Sama przez się niepalna, w mieszaninie z substancjami organicznymi, jak smary, mączka drzewna, węgiel drzewny itp., stanowi mieszaninę wybuchową. Liczne eksplozje w latach 1939—1944, przekonały, że niewinny ten napozór surowiec, wymaga dużej ostrożności i zabezpieczenia przy składowaniu i wszelkich manipulacjach. Odpowiednio przyrządzona mieszanina saletry amonowej z domieszką 10% węgla drzewnego była podstawą prochu amonowego, używanego w poprzedniej wojnie, szczególnie w mieszaninie z prochem bezdymnym, jako materiał nietający w dalekonośnej artylerii, a powodujący mniejszą korozję długich luf. Sporządzenie materiału wybuchowego z saletry amonowej, polega na wprowadzeniu do niej substancji tlenobiorczych, jak mączka drzewna, węgiel, mononitro-naftalen itp., substancji, zwiększających kruszność, czyli zapewniających dostatecznie miażdżące działanie materiału, jak dwu i trójnitro-toluen (trotyl) oraz substancji, czyniących materiał należycie czułym — detonującym, czyli rozkładającym się z najwyższą właściwą dla danej mieszaniny szybkością na składniki gazowe, przy jednoczesnym wywiązywaniu się dużych ilości ciepła,

pod wpływem detonacji nasłabszej spłonki górniczej. Takim dodatkiem uczulającym jest nitrogliceryna, wchodząca do niedawna w skład większości materiałów wybuchowych w ilości 4%. Część saletry amonowej może być zastąpiona innymi substancjami utleniającymi, jak: saletra potasowa, sodowa lub nadchloran potasu. Niektóre spośród materiałów, służących do kruszenia skał, zawierają glin metaliczny, glinokrzem, lub żelazo-krzem, zwiększające prężność gazów powybuchowych, dzięki wysokiemu ciepłu spalania. Wreszcie, zasadniczym warunkiem dla materiałów bezpiecznych, które można stosować w kopalniach węgla, bez obawy zapalenia pyłu węglowego lub występującego w niektórych kopalniach metanu, jest zawartość w nich soli, obniżających wielkość oraz temperaturę płomienia, towarzyszącego wybuchowi. Solami tymi mogą być: sól kuchenna, najczęściej stosowana, o odpowiednim rozdrobnieniu, chlorek potasu, salmiak itp. Na cechy, charakteryzujące materiały wybuchowe amonowo-saletrzane, składają się ich własności strzelnicze, którymi są:

1) czułość — wyrażająca się w zdolności detonowania pod wpływem najsłabszej spłonki.
2) Przenoszenie fali detonacji, stanowiące wyrażoną w centymetrach odległość, w której nabój detonujący, pod wpływem najsilniejszej spłonki górniczej nr 8, spowoduje detonację drugiego naboju bez spłonki, ułożonego w prostej linii z pierwszym, w odległości kilku centymetrów. Maksymalna odległość, przy której przy 10 kolejnych próbach nastąpi pewna detonacja, stanowi tzw. przenoszenie. Wynosi ono, w zależności od rodzaju materiału kilka, a nawet kilkanaście cm.
3) Szybkość detonacji, czyli szybkość rozkładu materiału wybuchowego na składniki gazowe, wyrażające się w metrach na sekundę; wynosi ona dla materiałów amonowo-saletrzanych zazwyczaj 2 — 4 tys. mtr na sekundę, czyli z chwilą zainicjowania słupa materiału wybuchowego, długości 1 mtr. z jednego końca, drugi koniec słupa zdetonuje po upływie 1/2000 do 1/4000 sek. Pomiar ten dokonuje się za pomocą chronografu iskrowego.
4) Tak zwany blok Trauzl'a, stanowiący wyrażoną w cm^3 wielkość wydęcia, spowodowanego detonacją 10 g. badanego materiału w otworze cylindrycznym 25 x 125 mm, wywierconym w bloku 200x200 mm z czystego ołowiu, przy czym nabój 10 g. w tutce z cynfolii przysypany jest piaskiem o określonej wielkości ziarna. Blok ten stanowiący różnicę pomiędzy objętością utworzonego po strzale wydęcia, a objętością pierwotną otworu i po uwzględnieniu wydęcia samej spłonki Nr 8, użytej do zainicjowania detonacji, wynosi w zależności od rodzaju materiału, 200 — 450 cm^3.

Teoretyczne dane, obliczone na podstawie równania rozkładu chemicznego, a charakteryzujące materiały wybuchowe amonowo-saletrzane są:

a) ciepło wywiązujące się przy rozkładzie 1 kg materiału wybuchowego wynoszące zazwyczaj 600 — 900 kalorii/kg.
b) Temperatura wybuchu 2000 — 3000° C.
c) Ilość gazów z rozkładu 1 kg mat. wybuch., zredukowana do 0° i ciśnienia 760 mm wynosi 700 — 900 ltr.
d) Ciśnienie właściwe, będące ciśnieniem gazów przy rozkładzie 1 kg mat. wyb. w objętości 1 ltr., wynosi przeciętnie od 6 — 10 tys. atm.
e) Kruszność, będąca do pewnego stopnia miarą miażdżącego działania mat. wyb., wyrażona jako tysięczna część iloczynu z gęstości materiału, ciśnienia właściwego i szybkości detonacji, wynosi od 12000 — 40000 tzw. jednostek Kasta, będąc liczbą oderwaną.

Przed rokiem 1939 rozróżniano dwie grupy materiałów amonowo-saletrzanych: 1. materiały powietrzne, stosowane w kopalniach węgla, bezpieczne wobec pyłu węglowego i metanu, posiadające blok 240 — 300 cm^3, oraz 2. materiały skalne, o bloku ± 400 cm^3 używane wszędzie tam, gdzie nie zachodzi niebezpieczeństwo zapalenia metanu lub pyłu węglowego. Najnowsze badania wykazały, jednak, już przed wojną, że jedynie materiały o bloku najwyżej 240 cm, dają gwarancję, że nie zapalą metanu, natomiast materiały o bloku 240 — 300 cm^3 można stosować w kopalniach jedynie takich, gdzie metan nie występuje. Dlatego też rozróżniamy obecnie 3 grupy mat. wyb. amonowo-saletrzanych:

a) powietrzne, czyli bezpieczne wobec metanu, o bloku do 240 cm, zwane *metanitami;*

b) węglowe, czyli *karbonity*, o bloku około 270 cm, bezpieczne jedynie wobec pyłu węglowego;

c) skalne — o bloku powyżej 300 cm — *amonity* i *donaryty*.

W każdej z wymienionych grup może występować kilka materiałów o różnych blokach i szybkości detonacji, co pozwala na dopasowanie materiałów do właściwości węgla w danej kopalni. Metanity i karbonity znakowane są literami, zaś skalne materiały cyframi arabskimi. Przed wojną wszystkie materiały amonowo-saletrzane, prócz skalnych, musiały zawierać przepisowo conajmniej 4% nitrogliceryny, jako środka uczulającego, aby zapewnić poza dostateczną czułością pewne zdetonowanie, czyli „odejście" naboi i nie dopuścić do zjawiska deflagracji, będącej bardzo powolnym rozkładem materiału, połączonym z wydzielaniem się dużych ilości trujących gazów, jak tlenek węgla i tlenki azotu, oraz powstaniem dużego płomienia. Na deflagrację, bowiem, jako na zjawisko bardzo niebezpieczne z punktu widzenia możliwości zatrucia obsługi, jako też możliwości zapalenia metanu lub pyłu węglowego, wpływa jako jedna z przyczyn — niedostateczna czułość materiału. W kopalniach używany jest czasem karbonit bez nitrogliceryny i bez nadchloranu potasu. Wszystkie omawiane materiały mają tak drobny skład, że gazy powybuchowe zawierają pewien mały nadmiar tlenu, wynoszący 2 — 5 g wolnego tlenu na 100 g mat. wybuch. i dlatego w „czadach" unikamy tlenku węgla, którego zawartość, zgodnie z przepisami, nie może przekraczać 0,15% CO, ze względu na jego silnie trujące własności. Materiały amonowo-saletrzane stanowią drobnoziarniste proszki o różnej barwie, która zależy od użytych surowców, najczęściej jasno-żółte na skutek zawartości nitrozwiązków lub ciemno szare, o ile zawierają węgiel drzewny, względnie szare, połyskliwe, przy zawartości glinu metalicznego, pyłu lub płatków (amonit 5). Gęstość ich waha się w granicach 0,95 — 1,1. Naboje o średnicy od 30 — 32 mm sporządza się maszynowo, długość ich przy wadze 100 g wynosi 13 — 15 cm. Naboje 100 g., stanowią papierowe gilzy parafinowane, napełnione materiałem i zaciśnięte z obu końców; łączy się je po 10 szt. w 1 kg. paczki, oklejone i zaparafinowane, te zaś układa się po 25 szt. do skrzyń drewnianych lub tekturowych.

Kolor papieru nabojowego i paczkowego dla materiałów powietrznych jest biało - kremowy, dla węglowych niebieski, a dla skalnych czerwony. Naboje i paczki zaopatrzone są odpowiednim nadrukiem z podaniem kolejnej numeracji paczek i skrzyń. Omawiane materiały odznaczają się dużym bezpieczeństwem poręcznym, a więc przy wszelkich czynnościach i wpływach mechanicznych. W płomieniu spalają się spokojnie, nawet w dużych ilościach, o ile tylko gazy mają swobodne ujście i nie wytworzy się niebezpieczne w następstwach ciśnienie. Detonują jedynie pod wpływem inicjacji, czyli pobudzenia detonującą spłonką, która ze swej strony detonuje pod wpływem płomienia lontu, lub zapalnika elektrycznego, połączonego przewodami z maszynką strzałową, tzw. zapalarką. Niemiłą ich własnością jest wrażliwość na wilgoć, na skutek hygroskopijności głównego składnika — saletry amonowej, wobec czego koniecznym warunkiem jest odpowiednie składowanie i gromadzenie zapasów na przeciąg czasu nie dłuższy niż jeden miesiąc, a dla niektórych materiałów 2 tygodnie. Z zawilganiem materiałów, szczególniej w porze letniej, połączone jest czasami niemiłe zjawisko twardnienia naboi, które należy przed użyciem zmiękczyć w dłoniach, w przeciwnym bowiem razie mogą zajść zjawiska odmowy deflagracji itp. W ogóle, podkreślić należy, że przy najlepszym nawet materiale różne niedomagania w działaniu i nienależyty efekt strzału, spowodowane być mogą niewłaściwym obchodzeniem się z materiałami oraz usterkami techniki strzelniczej, jak niezmiękczanie naboi, nie oczyszczanie naboi z miału węglowego, gromadzącego się między nabojami i hamującego przenoszenie się fali detonacji z naboju na nabój, niewłaściwa pozycja naboju ze spłonką, niedostateczna przybitka, czyli zaklejenie otworu z umieszczonymi w nim nabojami gliną, na określonej przepisami długości otworu, itp. szczegóły, których omawianie wykracza poza zakres tego popularnego artykułu.

Materiały amonowo-saletrzane, jak zresztą i wszelkie inne o ściśle określonym składzie i o określonych własnościach strzelniczych, dopuszczane są do użytku w górnictwie, przez Wyższy Urząd Górniczy na podstawie wyników badań, przeprowadzonych przez Kopalnię Doświadczalną. Bezpieczeństwo materiałów wobec pyłu węglowego i metanu, bada się okresowo w wytwórniach, t. zw. sztolniach doświadczalnych; tam strzela się materiał z moździeża stalowego, bez użycia przybitki w atmosferze mieszaniny metanu z powietrzem w najniebezpieczniejszym jej procentowym składzie, lub w atmosferze rozpylonego wentylatorem pyłu węglowego o ściśle określonym gatunku i przesiewie. i ustala się t. zw. ładunek graniczny, czyli maksymalną ilość materiału jaką można odstrzelić bez obawy zapalenia metanu lub pyłu węglowego. Ładunek ten dopuszczony również jako maksymalny ładunek, mogący być odstrzelony na kopalni w otworze, wynosi dla metanitów i karbonitów 500 g.

Fabrykacja materiałów wybuchowych amonowo-saletrzanych sprowadza się do starannego wyczyszczenia, zmielenia i przesiania wszystkich składników, ściśle odpowiadających obowiązującym normom oraz wymieszania ich przy pomocy specjalnych urządzeń, po czym gotowe materiały, bez opakowania, przechowuje się w międzyskładach, skąd po określonym czasie przewozi się do oddziału patroniarek, pakowni i magazynów.

Na pozór prosta i nieskomplikowana operacja wymaga wielkiej ostrożności i jak najściślejszego przestrzegania przepisów bezpieczeństwa we wszystkich fazach wyrobu, gdyż nigdy nie wiadomo, kiedy pozornie niewinna mieszanina wyzwoli, przy lekceważącym jej traktowaniu, olbrzymie zasoby utajonej energii.

Zużycie materiału na 1 tonę wydobytego węgla wynosi przeciętnie, w zależności od warunków, panujących na kopalni, najczęściej 150 — 190 g.

Summary:

The most important group of coal-mine explosives used in Poland, are the amminium nitrate mixtures. Their foundamental ingredient is ammonium nitrate, which may be partly replaced by other oxidising agents. By adding some salts, the temperature and the size of the flame of explosion can be reduced.

Potassium perchlorate is sometimes used to replace nitroglycerine.

Each explosive should be approved by the High Mining Office after a test by the Coal-Mine Experimental Station.

Krótki zarys wiadomości o wyrobach pirotechnicznych

Inż. *Kazimierz Hertyk* i kierownik produkcji *Tomasz Sześ.*

W ramach niniejszego krótkiego artykułu mówić będziemy o czystej pirotechnice, obejmującej dział produkcji ogni sztucznych, zarówno dla celów widowiskowych, jak i dla sygnalizacji lądowej i morskiej, w odróżnieniu od często pojmowanej pod mianem pirotechniki elaboracji, względnie rozbrajania amunicji wojskowej, bomb, min itp.

Pirotechnika, jako umiejętność uzyskania przeróżnych efektów świetlnych, przez spalanie mieszanin odpowiednich składników, jest kunsztem bardzo starym, datującym się od niepamiętnych czasów, szczególniej na wschodzie, a zwłaszcza w Chinach, gdzie od wielu setek lat, o ile nie od tysięcy, znane były różne mieszanki, służące do uzyskania efektów świetlnych, mniej lub więcej zbliżone składem swym do dzisiejszego prochu czarnego. Ogień grecki, stosowany w Bizancjum, oraz mieszaniny palne, użyte przez Tatarów w bitwie pod Lignicą w XIII wieku, stanowiły podwalinę współczesnej pirotechniki, aczkolwiek stosowano je, bynajmniej, nie gwoli rozweselenia widzów. We Włoszech w okresie baroka i rokoka rozwija się pirotechnika, w której włosi przodują przez szereg wieków. Już za panowania księcia Alfonsa d'Este w Ferrarze odbyły się w roku 1520 turnieje i pokazy ogni sztucznych z racji urodzin w Polsce Zygmunta Augusta, syna Zygmunta Starego i Bony Sforzy, kuzynki d'Estów. W drugiej połowie XVII w. za pontyfikatu Klemensa IX Rzymianie podziwiali w dzień św. Piotra wspaniałą „Girandolę",

ognie sztuczne, spalone na zamku św. Aniola, a w latach 1770 — 1800 punktem kulminacyjnym uroczystości karnawałowych w Wenecji był pokaz ogni sztucznych, demonstrowanych na „piazzecie". Stare podręczniki pirotechniczne z pierwszych dziesiątków lat ubiegłego stulecia, podają opis wyrobów pirotechnicznych widowiskowych; odpowiadają one niemal wszystkim dzisiaj istniejącym a sporządzanym przy użyciu surowców w znacznej większości i dziś stosowanych.

Nowoczesne artykuły pirotechniczne podzielić można w zależności od ich przeznaczenia na następujące grupy:

1) artykuły widowiskowe,
2) środki sygnalizacyjne dla wojska i marynarki,
3) drobne wyroby pirotechniczne t. zw. galanteria pirotechniczna,
4) środki pozorujące wybuchy bomb lotniczych, gazowych, pożary itp. dla celów OPL — jak przed 1939 r. — ćwiczeń straży ogniowych, przedstawień teatralnych itd.

Omówimy kolejno każdą z tych grup. W artykułach widowiskowych rozróżniamy następujące typy wyrobów:

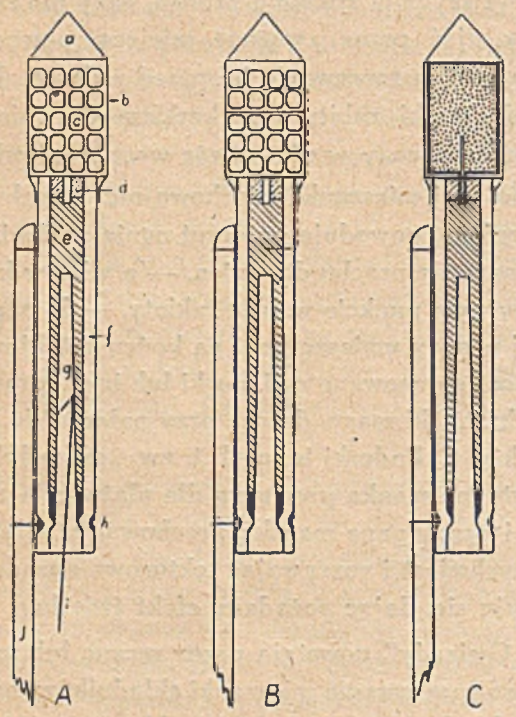
A. Artykuły pirotechniczne o wysokim wzlocie, do których należą najważniejsze i najefektowniejsze wyroby, jakimi są rakiety i bomby. Rakiety, będące najdawniej znanym rodzajem efektów pirotechnicznych, stanowią grubościenną tutkę cylindryczną, klejoną z kilkunastu warstw papieru, o grubości ścianek, zależnej od kalibru t.j. zewnętrznej średnicy. Grubość ta przy średnicy zewnętrznej 30 mm wynosi około 5 mm, długość zaś około 200 mm. Jeden z końców tutki zwęża się przez ściśnięcie, jeszcze w stanie wilgotnym w ręcznej prasie oraz ściągnięcie sznurkiem, poczem tutkę ubija się ręcznie; lub małą praską, ręcznie uruchamianą mieszanką czarnego prochu, specjalnie dobraną swym składem, co do szybkości palenia. Po ubiciu tutki, wierci się w masie prochowej, od strony zwężonego miejsca kanał, którego średnica i głębokość zależy od kalibru rakiety. Kanał ten również może powstać w ten sposób, że rakietę ubija się na podstawce z lekko stożkowatym prętem, sięgającym w głąb tutki. Stempel do ubijania posiada otwór, odpowiadający grubości pręta. Kanał ma na celu umożliwienie palenia się prochu od razu na dużej powierzchni, przez co gazy uchodząc z wielką szybkością przez zwężone ujście, powodują odrzut tutki w kierunku przeciwnym. Dla nadania właściwego kierunku wzlotu, do tutki przymocowana jest w 2-ch miejscach drutem tyczka drewniana. Zbyt płytki i wąski kanał powoduje powolny i niski wzlot rakiety, podczas, gdy przy nadmiernie szerokim kanale i zbyt szybkim spalaniu prochu, gazy nie zdążyłyby ujść przez zwężone miejsce, powodując tym samym rozerwanie jej przed wzlotem. Drugi koniec tutki zabity jest korkiem drewnianym, a przewiercony w nim otwór wraz z kawałkiem napojonej mieszanką prochową nici bawełnianej (stopiny), powoduje przerzut ognia w chwili dopalania się prochu do końca, — a więc w kulminacyjnym punkcie wzlotu rakiety, — do papierowej nasady umieszczonej na końcu tutki i mieszczącej sprasowane cylinderki lub inne sprasowane kształtki masy, dające przy paleniu się różne efekty. Cylinderki te, czyli t. zw. „gwiazdy", pokryte mieszanką prochową dla ułatwienia zapłonu i przesypane mączką prochową, zapalają się natychmiast i rozrywając tekturową nasadę rozlatują się, dając pożądany efekt świetlny.

„Gwiazdy" powstają przez ręczne lub maszynowe sprasowanie mieszanki składników, na które składają się, zazwyczaj chloran potasu, sól barwiąca płomień i środek lepiący, jak żywica, guma arabska, dekstryna itd. Chloran potasu dostarcza niezbędnego do palenia tlenu, dając równocześnie wysoką temperaturę płomienia, który dzięki tej temperaturze zabarwia się na kolorowo. Przed sprasowaniem masę zwilża się wodą lub spirytusem w zależności od użytego lepiszcza, po czem sformowane gwiazdy suszy się i pokrywa mieszanką prochu z dodatkiem środka lepiącego. Barwę płomienia nadają chlorany, azotany, węglany, szczawiany itp. różnych metali, przy czym

sole miedzi barwią płomień na niebiesko
sole wapnia barwią płomień na różowo
„ strontu „ „ „ czerwono
„ sodu „ „ „ żółto
„ baru „ „ „ zielono

Pewne dodatki, jak chlorek rtęciowy itp., pogłębiają barwę; siarczek antymonu dodaje blasku, a glin metaliczny, magnez w ziarnie i pyle, cyrkon itp. daje olśniewająco białe światło.

Rakiety, stosowane do celów widowiskowych, mają zazwyczaj średnicę 25 — 30 mm i wysokość wzlotu 100 — 150 mtr. Rakietę z przymocowaną do niej tyczką umieszcza się w pozycji pionowej, tyczką na dół, wsuwając tyczkę do wkopanej w ziemię rury żelaznej, nadającej kierunek lotu, lub przeciągając ją przez 2 pierścienie metalowe, umieszczone pionowo jeden nad



Rys. 1.

RAKIETY

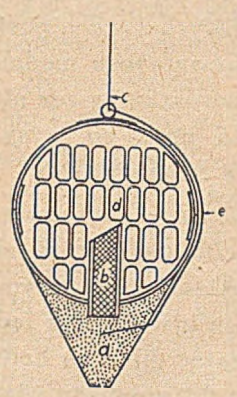
A. Rakieta gwiazdowa
B. Rakieta dwuzmienna
C. Rakieta z hukiem

a — stożek papierowy
b — nasadka papierowa
c — gwiazdy ognia kolorowego
d — krążek z drzewa twardego
e — mieszanka prochowa
f — tutka papierowa
g — dusza
h — gardziel
i — lont (stopina)
j — tyczka drewniana

drugim, przez które tyczka przesuwa się bez oporu i tarcia. Kawałek stopiony, wystającej ze zwężonego końca rakiety, służy jako zapał. Rakiety strzela się pojedyńczo, lub seryjnie — przez umieszczenie na odpowiednim stojaku i połączenie wszystkich zapałów przewodem stopinowym lub ścieżką prochową w metalowej rynience. Łącząc zapały poszczególnych rakiet kawałkami wolnopalącego lontu, uzyskamy wzlot rakiet jedna po drugiej, w dowolnych odstępach czasu. Rakieta średnicy 30 mm unosi ze sobą „ładunek" gwiazd kolorowych w ilości niecałych 100 gr, dlatego też efekt jej jest ograniczony. Większe bez porównania możliwości, przedstawiają pod tym względem bomby kuliste i walcowate, wyrzucane miotającym ładunkiem prochu z moździerzy stalowych, stanowiących rury bez szwu, zaopatrzone w dno i wkopane w ziemię na 3/4 ich długości.

Mniej trwałe, choć znacznie bezpieczniejsze w wypadku rozerwania, są rury z klejonego papieru, o grubości ścian kilku centymetrów. Bomby kuliste stanowią kule, złożone z 2-ch połówek, wyprasowanych na gorąco pod ciśnieniem z kilku warstw klejonej tektury. Półkule, po wypełnieniu ich gwiazdami i podsypką prochową, składa się i starannie okleja w miejscu złączenia paskami płótna. W jedną z połówek kuli wmontowany jest, w kierunku jej promienia, zapalnik czasowy w postaci kawałka lontu, lub grubościennej rurki papierowej z ubitą w niej mączką prochową. Czas palenia zapalnika czasowego, zależny od długości jego w wypadku użycia lontu, lub też od grubości warstwy prochu, ubitego w rurce, reguluje się w zależności od tego, na jakiej wysokości chcemy uzyskać rozprysk bomby. Z kulą, od strony zapalnika, połączony jest stożek papierowy, zawierający miotający ładunek czarnego prochu. Komora prochowa połączona jest przewodem stopinowym w izolacji papierowej, wystającym na zewnątrz moździerza. Miotający ładunek, w chwili wyrzucania bomby z lufy moździerza, zapala jednocześnie zapalnik czasowy bomby i w zależności od jego czasu palenia się, na dowolnej wysokości, następuje rozprysk. Wysokość wzlotu dobiera się tak, ażeby z jednej strony uzyskać jak największy efekt, który traci przy zbyt znacznej wysokości, z drugiej zaś strony — ażeby uniknąć spadania niedopalonych gwiazd na ziemię i możliwości wywołania pożaru. Średnica bomb kulistych wynosi zwykle około 10% mniej od średnicy wewnętrznej moździerza, a więc przeciętnie od 90 mm do 140 mm, a nawet do 190 mm. Bomby, napełnione specjalną mieszanką, dają w kulminacyjnym punkcie wzlotu błysk i potężny huk. Poza tym mogą ją wypełniać najprzeróżniejsze drobne wyroby pirotechniczne, jak świstki, żabki itp. Opisane bomby kuliste, najprostsze w konstrukcji i najłatwiejsze do elaboracji, należą do t. zw. bomb jednozmiennych, choć i tu można wprowadzać przeróżne kombinacje i urozmaicenia, np. w dużej kuli umieścić kilka mniejszych z zapalnikami, różniącymi się pomiędzy sobą czasem palenia, celem uzyskania rozprysku kilku bomb

w dowolnej kolejności. Najefektowniejsze, a zarazem i najtrudniejsze do przygotowania są bomby kilkozmienne, kształtu cylindrycznego, t. zw. włoskie. Składają się one z kilku kondy-

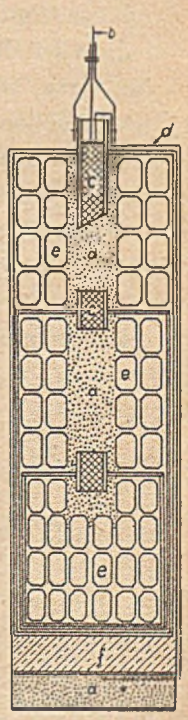


Rys. 2.

gnacji, „pięter", komunikujących się pomiędzy sobą za pośrednictwem zapalników (opóźniaczy) w formie opisanych już wyżej rurek papierowych z ubitym w nich prochem, przy czym ściany bomby i płaszczyzny dzielące ją są sporządzone z kilku warstw mocnego papieru, a całość wzmacnia się przez gęste osznurowanie bardzo mocną, grubą nicią, sklejenie lub tp. Po wyrzuceniu bomby z lufy, za pomocą ładunku miotającego, zapala się zapalnik piętra najwyższego, który na żądanej wysokości, zależnej od czasu palenia opóźniacza i wielkości ładunku miotającego, rozrywa się, przy czym zapala się opóźniacz, łączący już rozerwane najwyższe piętro z „piętrem niżej".

Bomba, uszczuplona o część już rozerwaną leci chwilę wyżej, poczem następuje rozrzut gwiazd drugiego z kolei piętra itd., jednym słowem, uzyskuje się szereg rozprysków, następujących jeden po drugim, w odstępach czasu tak unormowanych, że rozrzut gwiazd następnej części bomby następuje w pewną chwilę po poprzedniej. Przy różnych kolorach gwiazd, którymi napełnia się poszczególne piętra bomby, uzyskuje się piękny efekt „nakładania" się barw. Bomby włoskie bywają 3 — 4 zmienne, kaliber ich wynosi zwykle 100 — 150 mm; za granicą były demonstrowane bomby kalibru około 250 mm. Wyrób bomb włoskich wymaga ogromnej praktyki i wprawy ze strony pracowników, wykonujących całą elaborację ręcznie, a jakość użytych do wyrobu surowców i opakowania musi być w pierwszorzędnym gatunku, w przeciwnym bowiem razie bomba może w całości eksplodować jeszcze w lufie, przed wzlotem, co szczególniej przy większych kalibrach, stanowić może źródło poważnego niebezpieczeństwa. Z tego też względu stalowe lufy wkopuje się do ziemi na 3/4 długości, aby uchronić otoczenie przed rażącymi odłamkami w razie jej rozerwania. Na dużych pokazach odpala się conajmniej kilkadziesiąt bomb kulistych i cylindrycznych, montując moździerze w ilości odpowiadającej ilości bomb, aby uniknąć ładowania podczas trwania pokazu. Wystające poza brzegi luf przewody stopinowe z małymi opóźniaczami, zapala się ręcznie po kolei, bądź też łączy się całą baterię przewodami elektrycznymi i zapala się jednocześnie wszystkie zapały, a włączone pomiędzy zapalniki elektryczne i zapały komór prochowych bomb, opóźniacze, w coraz to dłuższym czasie palenia pozwalają na wzlot bomb w żądanych odstępach czasu.

Bomby włoskie, przy kalibrze 100 mm, ważące od blisko 2 kg, do kilku kg, umożliwiają uzyskanie najprzeróżniejszych efektów, poza rozpryskiem płonących gwiazd kolorowych. Kształtki sprasowanej mieszanki prochowej o specjalnym



Rys. 3.

a — proch strzelniczy
b — zapalnik 15 sekundowy
c — zapalnik czasowy
d — stopina
e — ognie (gwiazdy) kolorowe
f — krążek drzewa twardego

składzie, stanowiące segmenty walca z centralnie umieszczonym zapałem, rozlatują się w kierunkach promieni, dając efekt palmy. Niektóre mieszanki dają piękne zjawisko smug, jakie ciągną za sobą opadające płonące gwiazdy, inne dają efekt różnokolorowego iskrzenia itp.

B. Poza rakietami i bombami, stanowiącymi wyroby pirotechniczne o wysokim wzlocie, należy wspomnieć choć ogólnie o efektach „niskopiennych", jak:

a) Fontanny w formie walców tekturowych, umieszczonych na ziemi, wyrzucające snop płonących gwiazd kolorowych,

b) świece rzymskie, stanowiące długie grubościenne tutki papierowe, w których ubija się kolejne warstwy mieszanki prochowej wolnopalącej się, mieszanki prochowej pędnej i mocno sprasowane gwiazdy w 8 — 10 warstwach, przez co uzyskuje się wzlot gwiazd kolorowych w kilkusekundowych odstępach czasu. Świece rzymskie, ustawione bateriami, lub wkopane w ziemie w ilości kilkudziesięciu sztuk, dają przy równoczesnym ich zapaleniu bardzo ładny efekt,

c) bąki, będące krótkimi grubościennymi tutkami papierowymi, napełnionymi iskrzącą masą palną. Wystrzelone z baterii rur żelaznych, dzięki działaniu pary sił przy wypływie gazów, przez odpowiednio umieszczone otwory, wirują w powietrzu i dają bardzo ładny efekt przy wystrzelaniu dużej ich ilości,

d) wiry, będące kombinacją dwóch na krzyż zmontowanych ze sobą palników; całość unosi się do góry, tryskając snopami iskier i wykonując jednocześnie ruch obrotowy. Najprzeróżniejsze kombinacje, będące wytworem fantazji i pomysłowości pirotechnika, są możliwe w nieograniczonej ilości.

C. Z efektów „parterowych" wymienić należy jako najbardziej typowe:

a) wodospady, stanowiące gilzy papierowe z ubitą mieszanką, umieszczone poziomo na długiej na kilka do kilkudziesięciu metrów listwie, prostopadle do niej. Mieszanka daje, przy równoczesnym zapaleniu palników, kaskadę opadających gęsto srebrzystych, lub złotych iskier, co przy umieszczeniu całości na wysokości kilku metrów daje bardzo ładny efekt,

b) napisy, wizerunki, desenie itp., wymagają wielkiego nakładu pracy, gdyż na ażurowym drewnianym szablonie kontury napisu, czy też innego obrazu, należy obramować świeczkami, stanowiącymi papierowe rurki z ubitą w nich mieszanką o żądanym kolorze palenia. Poszczególne świeczki łączy się pomiędzy sobą przewodem stopinowym w rurce papierowej, przez co uzyskuje się możność bardzo szybkiego równoczesnego zapalenia się wszystkich świeczek, dających napisy, postacie, obrazy itp. Części drewnianego modelu mogą być ruchome i poruszane przez niewidzialnego pirotechnika, przez co uzyskuje się najprzeróżniejsze możliwości;

c) młynki, będące kombinacją grubościennych gilz, napełnionych palną mieszanką o różnych efektach, przy czym gazy płonącej masy mają ujście przez jeden koniec gilzy. Umieszczając gilzy na końcach 1 lub 2 ramiennego drewnianego wiatraka, obracającego się lekko w płaszczyźnie pionowej na osi, uzyskuje się dzięki parze sił obrót całego układu. Wprowadzając dodatkowe efekty, jak umieszczone na ramionach „świeczki" kolorowe, oraz stosując w palnikach mieszanki o przeróżnych efektach itp., stwarza się najróżnorodniejsze możliwości w uzyskaniu odpowiednich wrażeń wzrokowych;

d) różnokolorowe ognie bengalskie, służące do oświetlenia terenu.

Akcesoriami, urozmaicającymi opisane rodzaje ogni sztucznych, będą różne efekty jak świstki, dające, przy spalaniu się specjalnej mieszanki w grubościennych gilzach papierowych, świszczący odgłos, detonację przez odpalenie mieszanki prochowej, lub innej, w grubościennych, szczelnie oklejonych pudełkach tekturowych dla uniknięcia niebezpiecznych odłamków itp. Fantazja pirotechnika ma tu nieograniczone pole do popisu, a pirotechnik musi być z konieczności w pewnym stopniu artystą.

II. Spośród środków sygnalizacyjnych na użytek marynarki handlowej, wymienić należy jako najbardziej typowe wyroby:

1) pochodnie sygnałowe o różnej barwie płomienia i o czasie palenia, przynajmniej, 1 minuta, stanowiące drewnianą rękojeść z osadzoną na niej tutką papierową, napełnioną palną mieszanką, odpowiednio zabezpieczoną przed wpływem wilgoci,

2) rakiety i bomby sygnałowe, odpowiadające zasadzie działania wyżej opisanym bombom i rakietom.

3) bojki świetlne, będące pływającymi lampami karbidowymi, zapalonymi samoczyn-

nie przy wrzuceniu do morza wraz z kołem ratunkowym przez płomyk fosforowodoru, wydzielonego przy zetknięciu się wody morskiej z fosforkiem wapnia, umieszczonym w małym zbiorniku tuż przy palniku, przez który wydziela się acetylen. Bojki świetlne mają czas palenia 1 godz.

4) rakiety linowe dla nadbrzeżnych stacji ratunkowych, wyrzucane ze stojaka pod kątem 45° w kierunku barki lub okrętu, który osiadł na mieliźnie, lub na skałach niedaleko wybrzeża i któremu grozi zatonięcie. Rakieta wagi kilkunastu kg, z zaprasowaną hydraulicznie w stalowym korpusie mieszanką pędną, ciągnie za sobą mocną linę konopną, rozwijaną bez trudu i tarcia ze specjalnego pudła. Lina opada na zagrożony statek, którego załoga na bloku przedostaje się na brzeg.

5) amunicja sygnałowa, strzelana z ręcznej rakietnicy, lub przy większych kalibrach z małego moździerza, przy czym wzlatują kolorowe gwiazdy pojedyńcze, podwójne lub potrójne. Gwiazdy mogą być zaopatrzone w spadochrony, dzięki czemu przez cały czas palenia unoszą się w powietrzu. We dnie mogą być wyrzucane wraz ze spadochronem ładunki masy, dającej przy spalaniu obłok kolorowego dymu, w kolorze żółtym, niebieskim i czerwonym.

Oprócz powyższych artykułów sygnalizacyjnych, pirotechnika znalazła ogromne zastosowanie do wyrobu wszelkich środków ćwiczebnych, które szczególnie przed wojną cieszyły się olbrzymim powodzeniem jako środki pozorujące wybuchy bomb gazowych, lotniczych, burzących, zapalających itp., wprawdzie okazały się one mdłym naśladownictwem wojennej rzeczywistości, tym nie mniej jednak dały duże korzyści, szczególniej przy szkoleniu OPL. Bomby, w formie granatów ręcznych, których zapalnik z opóźniaczem uruchamiano przez pociągnięcie uchwytu, dawały przeciągły gwizd, naśladujący nadlatujący pocisk, wreszcie błysk i huk. Blaszanki, zawierające olej maszynowy z dodatkiem olejku gorczycowego, rozrywane słabym ładunkiem prochu, dawały plamę imitującą plamę iperytu. Bańki, napełnione gazoliną z umieszczonym w wewnętrznej wkładce ładunkiem termitu, stanowiły całkowicie odpowiadający rzeczywistym wojennym warunkom typ groźnej bomby zapalającej. Kule, złożone z dwóch półkulistych połówek, prasowanych z papieru lub bakelitu, napełnione mieszanką wybuchową, uszczelnione przez pogrążenie w gorącej smole, były ulubionym typem petardy, które po zapaleniu kawałka wystającego lontu i wrzuceniu do wody, dawały wspaniały efekt wzrokowy i akustyczny. Przykłady podobnych wyrobów mnożyć by się dało w nieskończoność.

Wreszcie, na zakończenie poświęcimy kilka słów drobnym wyrobom pirotechnicznym tzn. galanterii pirotechnicznej, do której należą wszelkie kapiszony dziecinne, korki strzelające, zimne ognie choinkowe, żabki itp. Produkcja tych „drobiazgów", aczkolwiek jak w wypadku kapiszonów i korków bardzo niebezpieczna, ze względu na operowanie mieszaninami fosforu czerwonego, chloranu potasu itp., jednak jako produkcja masowa jest rentowna, szczególnie w przemyśle chałupniczym, ogromnie rozwiniętym przed wojną w Niemczech, w Turyngii w wioskach podgórskich.

Na ogół, produkcja wyrobów pirotechnicznych, choć dla wielu laików wydać się może mało poważną, jest produkcją bardzo niebezpieczną, wymagającą z jednej strony ogromnego przestrzegania wszelkich przepisów bezpieczeństwa i wprowadzania wszelkich możliwych zabezpieczeń indywidualnych, jak okulary, kaptury, maski z siatki, rękawice, ubrania niepalne itp., z drugiej zaś strony wymaga personelu bardzo wyrobionego i sumiennego. Przeważnie ręczna elaboracja, oraz trudność nabycia w kraju wielu podstawowych surowców, decyduje o wysokiej cenie wyrobów. Przed 1939 r., niezniszczona poprzednią wojną Europa, mogła sobie pozwolić na spalenie na wielkim pokazie w Niemczech lub Francji, w ciągu kilkunastu minut, ogni sztucznych na sumę odpowiadającą 50 — 100 tysiącom złotych przedwojennych, a w samych Niemczech było kilkanaście dużych fabryk pirotechnicznych, zatrudniających każda powyżej 100 pracowników. Niektóre drobne wyroby były eksportowane w kolosalnych ilościach do Indii i Chin. Produkcja polska nie ustępowała pod względem jakości wykonania zagranicy, a polscy pirotechnicy i polskie wyroby nielada tryumfy odnosiły nawet w Estonii. W okresie powojennym odbudowująca się Polska Ludowa ma tysiące pilniejszych zadań i potrzeb poza kosztownymi demonstracjami ogni sztucznych, dlatego też większe pokazy pirotechniczne należą do zja-

wisk rzadkich, jednak zawsze stanowią one wyczyn chlubny dla polskich pirotechników.

Summary:

The article deals with rypotechnics including the production of fireworks for display and signalling on land and sea. Some recent groups of pyrotechnical articles have been dealt with.

The most important and effective property of fireworks is their high flight.

The production of pyrotechnical articles is dangerous. Therefore safety precautions should be strictly observed to protect the workers.

Produkcja spłonek górniczych

Inż. J. Zacharewicz

Materiały wybuchowe, nie detonujące bezpośrednio od płomienia, można w sposób zupełnie pewny pobudzić do detonacji, czyli zainicjować, przez działanie krótkotrwałej fali bardzo wysokiego ciśnienia. Taką falę ciśnienia uzyskuje się przez umieszczenie w materiale wybuchowym spłonki i spowodowanie jej wybuchu. Spłonka jest to łuska metalowa, zawierająca niewielki ładunek materiału wybuchowego, który można zainicjować przez doprowadzenie ciepła. Materiał wybuchowy, posiadający tę własność nazywamy materiałem inicjującym.

Doprowadzenie dostatecznej ilości ciepła do materiału inicjującego powoduje zapalenie się zewnętrznej jego warstwy. Wydzielone przy paleniu ciepło powoduje zapalenie się następnej warstwy. Równocześnie następuje wzrost ciśnienia, spowodowany powstaniem dużej ilości gazowych produktów spalania. Ciśnienie przyspiesza palenie w ten sposób, że spalanie przechodzi w deflagrację. Powoduje to z kolei tak duży wzrost ciśnienia i tak szybkie wydzielenie energii cieplnej, że deflagracja przechodzi w detonację. Szybkość, z jaką spalanie przechodzi w detonację, jest różna dla rozmaitych materiałów inicjujących.

Im większa jest ta szybkość, tym krótsza droga, na której spalanie przechodzi w detonację. Im krótsza jest ta droga, tym mniejsza ilość materiału inicjującego wystarcza do zdetonowania materiału wybuchowego, inaczej — tym mniejszy jest ładunek graniczny.

Materiały inicjujące i wybuchowe w spłonkach

Jak już raz wspomniano, spłonka musi w swym ładunku zawierać materiał inicjujący, tj. taki, który detonuje od zwykłego płomienia. Istnieje dość dużo połączeń chemicznych, które są materiałami inicjującymi, lecz niewiele znalazło praktyczne zastosowanie, gdyż muszą one ponadto odpowiadać następującym wymaganiom:

a) Dostateczne bezpieczeństwo w obchodzeniu się.
b) Duża zdolność inicjowania.
c) Zachowanie własności inicjujących po długotrwałym składowaniu.
d) Możliwie tania fabrykacja.

Należy zawsze pamiętać, że materiały inicjujące są bardzo wrażliwe na uderzenie, tarcie, płomień i iskrę elektryczną, więc przy posługiwaniu się nimi należy dokładnie przestrzegać przepisów bezpieczeństwa.

Obecnie stosowane materiały inicjujące do produkcji spłonek górniczych — to azotek ołowiu i trójnitrorezorcynian ołowiu, a z materiałów wybuchowych — trotyl i pentryt. Ponieważ materiały inicjujące są na ogół mało znane, wydaje się celowym podanie krótkiej ich charakterystyki.

Azotek ołowiu

Otrzymuje się go w następujący sposób: do roztworu azotanu lub octanu ołowiu dodaje się roztwór azotku sodu. Wydzielony w postaci drobnokrystalicznego proszku azotek ołowiu odsącza się, przemywa, suszy i przesiewa. Strącanie azotku ołowiu należy prowadzić w ten sposób, aby nie powstawały duże kryształy, zwłaszcza iglaste. Są one bardzo niebezpieczne ze względu na swą wielką wrażliwość na działanie mechaniczne. Ułamanie czubka dużego kryształu powoduje jego detonację, która przenosi się na resztę azotku ołowiu.

Ciężar właściwy azotku ołowiu wynosi 4,80. Strącony w drobnokrystalicznej postaci jest mniej wrażliwy na uderzenie niż piorunian rtęci, a znacznie mniej czuły na płomień. Z tego względu stosuje się go w spłonkach w miesza-

ninie z trójnitrorezorcynianem ołowiu, który ułatwia jego zapalność. Azotek ołowiu w stanie luźnym, nawet w bardzo małych ilościach, wybucha od płomienia z silnym trzaskiem i dużą zdolnością inicjacji. Z tego powodu wystarcza znacznie mniejsza ilość azotku ołowiu, niż piorunianu rtęci dla pobudzenia materiału wybuchowego do detonacji.

Detonacja 1 kg azotku ołowiu wyzwala 364 duże kalorie ciepła. Jest on mało wrażliwy na wilgoć, bo z zawartością 30% wody ma te same własności inicjujące, co suchy. Można prasować go pod znacznym ciśnieniem, gdyż nawet przy 2000 kg/cm^2 nie zaprasowuje się na martwo.

Wadą azotku ołowiu jest uleganie rozkładowi na węglan ołowiu pod wpływem wilgotnego powietrza, zawierającego dwutlenek węgla. Wydziela się przy tym bardzo niebezpieczny gaz — azotowodór, a poza tym azotek ołowiu traci swą wrażliwość na płomień. Z tego powodu spłonki z azotkiem przechowywać należy w pomieszczeniu suchym i niezawierającym dwutlenku węgla.

Trójnitrorezorcynian ołowiu (TNR-Pb)

Jest on solą ołowiu trójnitrorezorcyny czyli kwasu styfninowego. Otrzymuje się go przez działanie roztworu azotanu ołowiu na roztwór trónitrorezorcynianu magnezu w postaci drobnych brązowych kryształów o ciężarze właściwym 3,01. TNR-Pb jest bardzo wrażliwy na płomień i z tego powodu stosuje się go jako domieszkę do azotku ołowiu, aby ułatwić jego zapalenie. Ze względu na łatwą zapalność oraz wybitną zdolność elektryzowania się przez tarcie, obchodzenie się z nim wymaga specjalnej ostrożności.

Opis spłonki górniczej

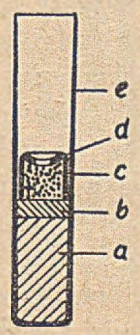
Do wyrobu spłonek z ładunkiem pierwotnym azotku ołowiu używa się łusek i czapeczek aluminiowych lub cynkowych. Łusek miedzianych nie można stosować z następującego powodu:

Pod wpływem wilgotnego powietrza, zawierającego dwutlenek węgla, azotek ołowiu w zetknięciu z miedzią tworzy niebezpieczny, ze względu na swoją wrażliwość, azotek miedzi. Równocześnie następuje uszkodzenie łuski miedzianej. Posługiwanie się takimi spłonkami byłoby więc bardzo niebezpieczne. Na aluminium natomiast azotek ołowiu nie działa.

Nie wolno jednak stosować spłonek aluminiowych w kopalniach gazowych, gdyż aluminium przy strzale może zapalić się i spowodować wybuch gazu kopalnianego. Z tego powodu w kopalniach gazowych stosuje się spłonki azotkowe z łuskami i czapeczkami cynkowymi.

Spłonki azotkowe muszą być przechowywane w pomieszczeniu suchym i wolnym od dwutlenku węgla. Wobec wilgoci bez dwutlenku węgla spłonki azotkowe są o wiele odporniejsze niż piorunianowe i nie wykazują zmniejszenia siły inicjującej.

Budowę współczesnej spłonki przedstawia rysunek.



Rys. 1.

Ładunek spłonki zaprasowany jest w łusce metalowej — e —, której średnica określona jest przepisami urzędowymi. Od góry ładunek jest zamknięty czapeczką metalową — d — z otworkiem, który umożliwia zetknięcie się płomienia z ładunkiem inicjującym — c —. W dolnej części łuski znajduje się ładunek trotylu — a —, który nazywamy ładunkiem wtórnym, nad nim podsypka pentrytu — b —. Nad podsypką widzimy materiał inicjujący — e —, który nazywamy ładunkiem pierwotnym. Powyżej czapeczki znajduje się wolna przestrzeń, do której wprowadza się lont lub główkę zapalnika elektrycznego. Wysokość jej jest określona warunkami urzędowymi i wynosi co najmniej 15 mm.

Czapeczka uniemożliwia wysypywanie się ładunku pierwotnego, chroni bardzo czuły mate-

rial inicjujący przed tarciem, jakie może nastąpić przy wprowadzaniu lontu do wolnej przestrzeni, oraz utrudnia dostęp wilgoci. Obecnie dopuszczone są wyłącznie spłonki z czapeczką.

Działanie spłonki przedstawia się w sposób następujący: od płomienia lontu lub zapalnika elektrycznego następuje detonacja ładunku pierwotnego — c —, która pobudza podsypkę —b—, a ta z kolei ładunek wtórny — a —. Od ładunku wtórnego detonacja przenosi się na nabój, w którym została spłonka umieszczona.

Dość złożona budowa spłonki pomyślana została w tym celu, aby przy użyciu możliwie niewielkiej ilości kosztownego i niebezpiecznego materiału inicjującego, uzyskać dużą siłę pobudzającą spłonki. Spłonka Nr 8 zawiera 0,3 g materiału inicjującego, reszta — to podsypka i ładunek wtórny w ilości około 0,7 g. Spłonka Nr 8 bez podsypki i ładunku wtórnego zawierałaby 2 g piorunianu rtęci. Gdyby spłonka nie zawierała podsypki na ładunku wtórnym, musielibyśmy zastosowaś większy ładunek pierwotny ze względu na to, że trotyl ładunku wtórnego jest trudniejszy od pobudzenia niż tetryl lub pentryt podsypki. Celem uzyskania dużej siły inicjującej spłonki, należy jak najlepiej wykorzystać siłę wybuchu ładunku wtórnego, gdyż głównie on decyduje o sile spłonki.

Zastosowanie ładunku wtórnego zwiększyło siłę inicjującą spłonek, gdyż składa się on z trotylu, który detonuje z większą szybkością i wyzwala przy wybuchu więcej energii niż materiały inicjujące.

Spłonki wyrabia się w sposób następujący: trotyl dozuje się do łusek za pomocą odpowiedniego przyrządu i zaprasowuje stemplami odpowiednim ciśnieniem. Następnie dozuje się podsypkę (pentryt) i materiał inicjujący. Przyrząd, dozujący materiał inicjujący, obsługiwany jest spoza ściany, aby w wypadku wybuchu pracownik nie odniósł obrażeń. Następnie wkłada się do łusek czapeczki i zaprasowuje pod mniejszym ciśnieniem, niż był prasowany trotyl. Robi się to nie tylko dlatego, aby nie zaprasować ładunku pierwotnego na martwo, ale również aby uniknąć strzelania spłonek w czasie prasowania. Prasa oddzielona jest od obsługującego ją pracownika mocnym pancerzem. Gotowe spłonki wysypuje się do worka z trocinami i odnosi się do czyszczenia.

Do czyszczenia służą bębny z trocinami, do których wsypuje się spłonki i puszcza bębny w ruch. Po oczyszczeniu odsiewa się trociny a spłonki oddaje do sortowania dla usunięcia wadliwych, (np. o pękniętych łuskach itp.).

Opakowanie spłonek

Spłonki pakuje się po 25, 50 lub 100 sztuk do pudełek tekturowych, które okleja się paskiem papieru i parafinuje dla zabezpieczenia od dostępu wilgoci. Pudełko jest szczelnie wypełnione spłonkami, aby nie mogły one poruszać się.

Na pudełku przyklejona jest kartka z napisem, podającym firmę i fabrykę, rodzaj spłonek, ilość spłonek i rok produkcji. W pudełku znajdować się powinna kartka, wskazująca kiedy spłonki zostały wyprodukowane.

Pudełka tekturowe pakuje się do skrzyni drewnianej, a tę skrzynię do większej i uszczelnia wełną drzewną. Pokrywy skrzyń nie mogą być zabijane gwoździami, lecz zakręcane na śruby lub zamykane na klamry. Tak opakowane spłonki dopuszczone są do transportu kolejowego.

Produkowane u nas spłonki górnicze pokrywają całkowite zapotrzebowanie.

LITERATURA

Nowsza literatura z dziedziny materiałów inicjujących i spłonek wnosi właściwie bardzo niewiele. Od czasu wprowadzenia azotku ołowiu i trójnitrorezorcynianu ołowiu, nowsze materiały inicjujące nie pojawiły się. Prowadzone jeszcze przed wojną badania nad zależnością między wielkością ładunku inicjującego granicznego, a jego kształtem i zamknięciem, doprowadziły do opracowania spłonek o znacznie mniejszym ładunku, lecz ze względu na trudności przy masowej produkcji, typ ten nie utrzymał się. Wydaje się, że jakieś rewelacje w dziedzinie spłonek są mało prawdopodobne, chyba że wynaleziony zostanie materiał inicjujący, zupełnie różny od dotychczas poznanych.

Dla dokładniejszego poznania materiałów inicjujących i spłonek polecić można następujące dzieła:

Beyling u. Drehkopf: Die Sprengstoffe und Zündmittel
Karpow: Kapsiulnoje dzieło,
Andrejew: Inicjiruszczije wzrywczatyje wieszczestwa
Zoricz: „ „ „
Kuksinskij: „ „ „

Summary:

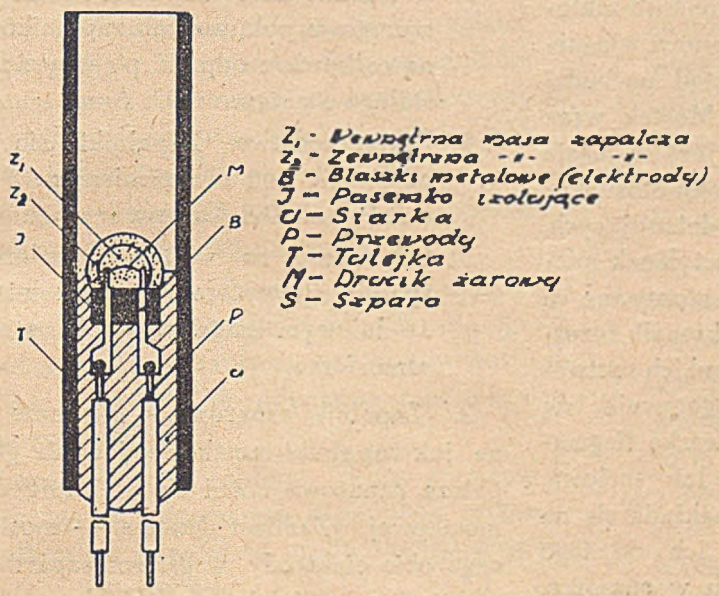
The elements of detonation caps are described.

Lead azide and lead trinitroresorcinol are used as initiating ingredient tetryl and penthrite as detonating explosives.

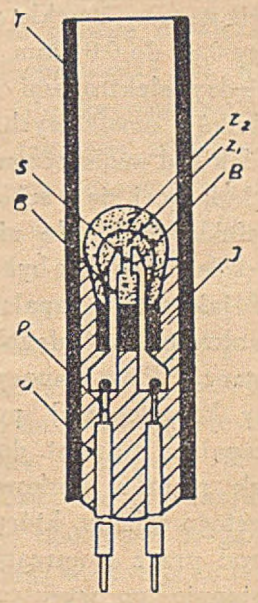
Zapalniki elektryczne, ich budowa, działanie i odpalanie

Dr Wiktor Załachowski.

1. Dzięki łatwości i wszechstronności zastosowania, energia elektryczna weszła do każdej dziedziny życia, a zwłaszcza do techniki. Co więcej, uważamy, że dowolne zagadnienie techniczne jest rozwiązane w sposób racjonalny dopiero wtedy, gdy dane procesy, czy reakcje sterowane są przy pomocy elektryczności za naciśnięciem guzika, czy obrotem korbki. Nawet do naszej, ekskluzywnej dziedziny materiałów wybuchowych, elektryczność weszła w postaci zapalników elektrycznych i zapalarek, służących do odpalania ładunków materiału wybuchowego na myśli zastosowanie zapłonu elektrycznego w górnictwie, szczególnie węglowym. Zaletą zapłonu elektrycznego w stosunku do odpalania lontem jest przede wszystkim możliwość odpalania większych serii strzałów, stąd szybsza robota i niższy koszt wydobycia węgla, dalej większe bezpieczeństwo, gdyż odpalanie odbywa się zdala od załadowanych materiałem wybuchowym otworów. Z drugiej strony, stosunkowo skomplikowana technika strzelania, wymagająca bardzo dobrego wyszkolenia i stosunkowo dużo wiedzy z dziedziny elektryczności, jest raczej ujemną



Rys. Nr 1. Zapalnik mostkowy



Rys. Nr 2. Zapalnik szparowy

Jest to najnowszy i najbardziej ekonomiczny sposób doprowadzania materiału wybuchowego do eksplozji.

Przy odpalaniu elektrycznym, cały przebieg wybuchu składa się właściwie z 3-ch etapów. W pierwszym, prąd elektryczny zapalarki powoduje zapalenie się zapalnika. W drugim, płomień zapalnika wywołuje detonację nasadzonej na zapalnik spłonki. Wreszcie w trzecim etapie, detonująca spłonka inicjuje detonację ładunku materiału wybuchowego. Cały proces zapłonu i wybuchu trwa zaledwie kilka mili/sek.

Jak każda rzecz, tak i odpalanie materiału wybuchowego przy pomocy zapalników elektrycznych ma swoje zalety i wady. Mam tutaj cechą w stosunku do prostej manipulacji lontami. Staranność i dokładność w pracy, ważna w ogóle przy manipulowaniu materiałami wybuchowymi, nabiera przy strzelaniu elektrycznym szczególnego znaczenia.

Używamy dzisiaj w górnictwie tylko dwa rodzaje zapalników: mostkowe i szparowe. Są one zupełnie podobne do siebie i różnią się na zewnątrz tylko kolorem tulejki (tulejki żółte dla mostkowych, tulejki czerwone dla szparowych zapalników). Zapalniki zbudowane są w ten sposób, że w tulejce z papieru lub metalu, tkwi główka zapalacza i końce przewodów są umocowane w tulejce przez zalanie ich z jednej strony siarką lub woskiem niepalnym, tak aby tylko

czoło główki wystawało w kierunku drugiej otwartej strony tulejki. Długość tulejki wynosi około 50 mm, średnica 10 mm. Światło tulejki jest dokładnie dopasowane do średnicy spłonki, którą wsuwa się do tulejki zapalnika. Przewody długości $1^1/_2$, 2 do 3 m, w zależności od warunków kopalnianych, wykonane są z miękkiego drutu żelaznego, ocynkowanego i izolowane papierem smołowanym, bądź niepalną masą plastyczną. I to właściwie jest cały zapalnik.

2. Bardziej skomplikowana jest budowa główek zapalczych. Główka zapalcza zapalnika mostkowego składa się z 2-ch wąskich blaszek mosiężnych (elektrody) przytrzymywanych sztywno izolowaną klamerką. Górne końce elektrod łączy cieniutki drucik oporowy, tzw. drucik żarowy. Drucik żarowy, zwykle chromowo-niklowy, o średnicy 0,03 do 0,04 mm, stanowi właśnie mostek pomiędzy elektrodami i stąd pochodzi nazwa zapalników mostkowych. Mostek wraz z końcami elektrod umieszczony jest w masie zapalczej, składającej się z substancji stosunkowo łatwo wyfukujących, ale nie detonujących. Dotąd najczęściej używany był acetylenek miedzi. Obecnie, jako masy zapalcze stosowane są również sole ołowiowe nitrofenoli, krezoli, rezorcyn itp. substancje. Przy pomocy lepkich roztworów bawełny kolodionowej przygotowuje się substancję zapalczą z ewent. domieszką flegmatyzatora, jak mączka korkowa lub torfowa, w postaci gęstego szlamu, który nakłada się na końce elektrod przez zanurzanie ich do tego szlamu. Następnie, po wysuszeniu w suszarce, nakłada się na elektrody takim samym sposobem jeszcze drugą masę zapalczą, wytwarzającą silny płomień, np. mieszaninę chloranu potasu z węglem drzewnym. Wreszcie, dla zabezpieczenia od wilgoci i uszkodzeń mechanicznych, powleka się tak utworzoną główkę jedną lub kilkoma warstwami lakierów ochronnych.

Działanie zapalnika mostkowego jest następujące: w momencie przepływu prądu elektrycznego przez główkę zapalczą, drucik żarowy w główce rozgrzewa się i ze swej strony zagrzewa masę zapalczą, bezpośrednio go otaczającą. Gdy temperatura w środku mostka przekroczy temperaturę zapłonu masy zapalczej, ta wyfuka, zapala drugą masę zapalczą i całą główkę. W efekcie z tulejki zapalnika wystrzela płomień powodujący detonację nasadzonej spłonki. Z powyższego wynika, że własności zapalników mostkowych zależą w pierwszym rzędzie od temperatury zapłonu masy zapalczej i od oporu właściwego oraz od przekroju drucika żarowego. Przy fabrykacji zapalników należy więc przede wszystkim baczyć na taki dobór tych czynników, aby własności wyprodukowanych zapalników odpowiadały urzędowym przepisom górniczym.

Zapalniki elektryczne mostkowe muszą odpowiadać następującym warunkom dopuszczenia do użytku w górnictwie:

1) Opór. Opór główek zapalczych winien się mieścić w granicach od 1 do 3 omów.
2) Czułość zapłonu. Czułość zapłonu mierzona impulsem prądu zapalczego musi się mieścić w granicach od 0,8 do 3,0 Miliwatsek/om.
3) Równomierność zapłonu. Seria z pięciu szeregowo połączonych zapalników powinna całkowicie odpalić po włączeniu prądu stałego o natężeniu 0,8 Amp.
4) Bezpieczeństwo. Zapalniki nie powinny odchodzić pod obciążeniem prądu stałego o natężeniu 0,8 Ampera w ciągu 5 minut.
5) Odporność na wilgoć. Zapalniki muszą spełnić powyższe warunki również po 14-dniowym magazynowaniu w wilgotnej atmosferze.

3. Zapalniki szparowe są tak samo zbudowane, jak zapalniki mostkowe, jedynie główka zapalcza szparowa różni się wybitnie od główki mostkowej. Zamiast drucika — mostku łączącego obie elektrody, w główce szparowej końce elektrod są oddzielone od siebie szparą o szerokości od 0,2 — 0,8 mm. Stąd właśnie nazwa tych zapalników. Na końce elektrod razem ze szparą nakłada się masę zapalczą w taki sam sposób jak przy główkach mostkowych. Jednakże, ponieważ między elektrodami nie ma połączenia metalicznego, a sama substancja zapalcza nie przewodzi prądu, trzeba do masy zapalczej dodać składniki przewodzące, jak: grafit, sadze, proszek aluminiowy itp. dla umożliwienia przepływu prądu przez zapalnik. Pozostałe składniki główki, tj. wtórna masa zapalcza i lakiery ochronne są takie same jak w główkach mostkowych. Tak skonstruowana główka szparowa jest do pewnego stopnia półprzewodnikiem, opór główek szparowych waha się w granicach od 10^4 do 10^5 omów i jest zależny od napięcia prądu. Proces zapłonu zapalnika szparowego jest zbyt skomplikowany, by móc go w ramach

szczupłego artykułu szczegółowo zanalizować. W rzeczy samej i tu ciepło Joule'a prądu elektrycznego jest przyczyną zapalenia się główki, ale, ponieważ już lokalne przegrzanie masy zapalczej, ponad temperaturę jej wyfuknięcia w dowolnym minimalnym punkcie szpary wystarcza do zapłonu całej masy zapalczej, więc natężenie prądu zapalczego w tym „wąskim gardle" może być bardzo małe (kilka miliamp.), w przeciwieństwie do zapalników mostkowych, w których dla rozżarzenia całego druciku potrzeba jednak znacznie większego natężenia prądu (powyżej 180 miliamp.).

Z drugiej strony, zapalniki szparowe mają tę szczególną właściwość, że do odpalania ich potrzebny jest prąd o stosunkowo wysokim napięciu (powyżej 15 woltów), podczas gdy zapalniki mostkowe odchodzą już od prądu o napięciu poniżej 1 wolta. To właśnie daje zapalnikom szparowym pewną przewagę nad mostkowymi wobec niebezpieczeństwa prądów błądzących w zelektryfikowanych kopalniach.

Warunki dopuszczenia, jakim muszą zapalniki szparowe odpowiadać, są następujące:

1) Czułość zapłonu. Prąd wyładowania kondensatora o pojemności 1 mikrofarada, naładowanego do napięcia 120 woltów powinien wystarczyć do odpalania zapalników szparowych.
2) Równomierność zapłonu. Seria z pięciu szeregowo połączonych zapalników winna całkowicie odpalić od prądu stałego o napięciu 220 woltów.
3) Bezpieczeństwo. Zapalniki szparowe nie powinny odchodzić pod obciążeniem prądu stałego o napięciu 15 woltów w przeciągu 5 minut.
4) Odporność na wilgoć. Zapalniki muszą spełnić powyższe warunki również po 14-dniowym magazynowaniu w wilgotnej atmosferze.

4. Jak już wyżej zaznaczono, obydwa rodzaje zapalników są zewnętrznie zupełnie podobne do siebie. Dla odróżnienia ich od siebie na pierwszy rzut oka, tulejki zapalników mostkowych są zabarwione na żółto, zapalników szparowych zaś — na czerwono. Obydwa rodzaje zapalników wykonuje się w kilku postaciach:

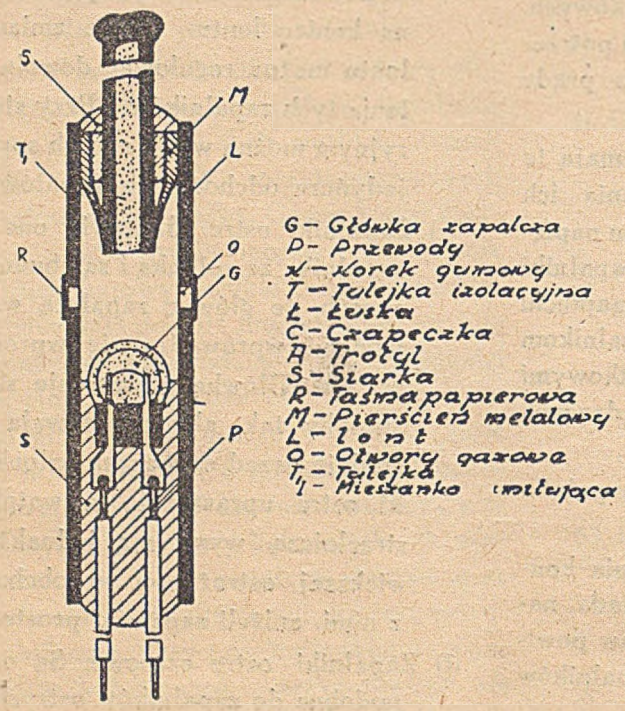
a) Zapalniki proste. Składają się one tylko z główki zapalczej, zalanej w tulejce i z przewodów. Spłonkę wkłada się bezpośrednio przed strzelaniem do tulejki zapalnika.
b) Zapalniki czasowe z lontem. W tych zapalnikach po drugiej stronie tulejki, naprzeciwko główki, znajduje się kawałek lontu prochowego. Płomień główki zapala najpierw lont, palący się z prędkością około 1 cm/sek, a dopiero wytrysk ognia z lontu powoduje detonację spłonki, nasadzonej na koniec lontu. Przez zmianę długości lontu można regulować dowolnie czas palenia tych zapalników. Przy strzelaniu seryjnym można w ten sposób sprawdzać pojedyńcze odchodzenie strzałów.
c) Zapalniki ostre. Stanowią one zespolenie zapalnika ze spłonką i są zbudowane w ten sposób, że główkę zapalczą wraz z przewodami wprowadza się wprost do łuski spłonki. Główkę umocowuje się na różne sposoby tak, aby znajdowała się bezpośrednio przed czapeczką spłonki. Zapalniki ostre upraszczają niewątpliwie pracę strzelniczą, wymagają jednakże znacznie większej ostrożności w obchodzeniu się z nimi, aniżeli zapalniki proste.
d) Zapalniki ostre czasowe. Są one zupełnie podobne do zapalników ostrych, tylko nieco dłuższe. Pomiędzy główką zapalczą, a czapeczką spłonki znajduje się jeszcze specjalny opóźniacz bezgazowy. Zapalniki te odchodzą w odstępach sekundowych, zależnie od długości opóźniacza. Ponieważ są zupełnie szczelnie zbudowane, nadają się doskonale do robót strzałowych w miejscach mokrych.

Wszystkie wymienione zapalniki, zarówno mostkowe jak i szparowe, wykonywane są w dwóch podstawowych formach, jako zapalniki zwykłe i jako zapalniki powietrzne. Zapalniki zwykłe, jako tańsze, stosowane są w niegazowych kopalniach węgla, w kopalniach rudy, kamieniołomach i przy wszelkich robotach naziemnych. Natomiast w powietrznych kopalniach węgla, tj. w kopalniach, zawierających palne i zdolne do eksplozji gazy kopalniane jak np. metan, stosowane być muszą zapalniki powietrzne. W zapalnikach zwykłych tulejki są wykonywane z papieru, główka zalana jest w tulejce siarką, a przewody są izolowane smołowanym papierem. Zapalniki powietrzne zaś, z uwagi na niebezpie-

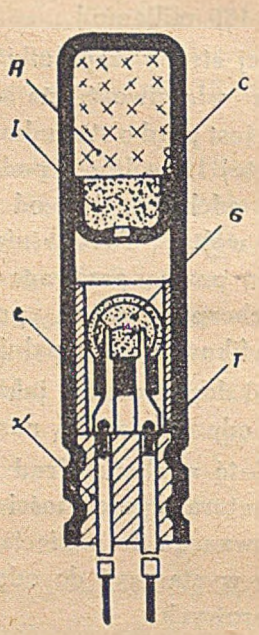
czeństwo zapalenia się gazów kopalnianych, są tak zbudowane, że oprócz główki zapalczej wszystkie inne części zapalnika są wykonane z materiałów niepalnych. I tak, tulejka jest metalowa, przewody izolowane są niepalną masą plastyczną, a główka w tulejce zalana jest woskiem niepalnym.

Jak już wyżej zaznaczono, odpalanie strzałów przy pomocy zapalników elektrycznych nie odbywa się pojedyńczo, lecz seriami. W tym celu górnik wierci szereg otworów strzelniczych w węglu lub skale, ładuje je nabojami materiału wybuchowego, do ostatniego naboju każdego otworu wkłada zapalnik ze wsuniętą spłonką i szczelnie zamyka otwory przybitką, tak że tylko przewody zapalników wychodzą na zewnątrz. Następnie łączy zapalniki ze sobą w szereg, a wolny drut pierwszego i pozostały drut ostatniego zapalnika łączy z przewodami specjalnego kabla strzelniczego, prowadzącego do ustawionej zdala zapalarki, zabezpieczonej od skutków wybuchu. Należy przy tym baczyć na jak najstaranniejsze przygotowanie całego obwodu strzałowego, gdyż tylko w ten sposób można się uchronić od niewypałów. Usuwanie bowiem niewypałów zabiera dużo czasu, jest kłopotliwe i niebezpieczne. Dlatego jest wskazane, by przed samym odpaleniem przeprowadzić kontrolę połączeń obwodu strzałowego przy pomocy omomierza lub specjalnego wskaźnika.

5. Do odpalania zapalników elektrycznych może teoretycznie służyć każde źródło prądu o wystarczającej dla odpalenia danej serii zapalników energii. Może to być na przykład dostatecznie duża bateria akumulatorów, czy ogniw, lub prąd przemysłowy, ale koniecznie stały, gdyż przy prądzie zmiennym, mogą zachodzić niewypały przy włączaniu go w momencie przejścia przez potencjał zerowy. W praktyce jednak te wszystkie źródła prądu zarzucono, czy to ze względów praktycznych czy też bezpieczeństwa, i dziś do odpalania zapalników używa się wyłącznie zapalarek, specjalnie do tego celu skonstruowanych. Są to po prostu małe prądnice dynamo-elektryczne, poręczne, w postaci puszek, o wadze kilku kilogramów. Napęd jest zwykle ręczny, korbką lub zębatką: niektóre większe zapalarki posiadają napęd sprężynowy. Dla obu rodzajów zapalników skonstruowane są osobne zapalarki; mostkowe dla zapalników mostkowych i szparowe dla zapalników szparowych. Stosownie do wymogów każdego rodzaju zapalników, zapalarki mostkowe dają prąd o większym natężeniu przy niższym napięciu, odwrotnie, zapalarki szparowe dają prąd o wysokim napięciu przy niskim natężeniu. Oba rodzaje zapalarek



Rys. Nr 3. Zapalnik czasowy



Rys. Nr 4. Zapalnik ostry

mają specjalne urządzenie kontaktowe, które przepuszcza wzbudzony przez obrót korbki prąd do obwodu zewnętrznego dopiero w chwili osiągnięcia maksimum prądu i tylko przez krótki okres czasu — około 4 mili/sek. To wystarcza dla odpalenia zapalników, a zabezpiecza przed niebezpieczeństwem przepływu prądu przez obwód zewnętrzny już po wybuchu. Zapalarki produkowane są w kilku wielkościach — najmniejsze są 10-strzałowe, większe 20-strzałowe i największe 50-strzałowe. Każda zapalarka musi posiadać taką moc, aby przesłany przez obwód strzałowy impuls prądu zapalarki był większy od impulsu zapłonu, potrzebnego do odpalenia najmniej czułego zapalnika serii. Ponieważ dolną granicę czułości zapalników stanowi impuls 3 miliwatsek/om (patrz wyżej warunki dopuszczenia zapalników), zapalarki muszą przy oporze zewnętrznym, równym sumie oporów wszystkich zapalników pełnej serii (tj. 10, 20 lub 50 sztuk), wraz z kablem strzelniczym, dać impuls co najmniej 4 miliwatsek/om. Nadwyżka impulsu zapalarki stanowi margines pewności odejścia strzałów.

Wszystkie nowoczesne zapalarki są szczelnie zamknięte w swoich puszkach, tak aby nieuniknione iskrzenie na kolektorze twornika nie mogło w żadnym wypadku spowodować eksplozji gazów palnych, znajdujących się w atmosferze kopalń gazowych.

PATENTY DOTYCZĄCE ZAPALNIKÓW ELEKTRYCZNYCH

Nr patentu	Data udziel.	Firma lub nazwisko właściciela patentu	Licencjat	Nazwa patentu
19128	2.10.1933 r.	Lignoza S. A. Katowice	Lignoza Bierun Stary	Urządzenie elektryczne do wprawiania w działanie zapalników górniczych.
23058	2. 4.1936 r.	Lignoza S. A. Katowice	Lignoza Bierun Stary	Masa niepalna do zalewania zapalników elektrycznych
29930	16. 7.1941 r.	Lignoza S. A. Katowice	Lignoza Bierun Stary	Urządzenie kontaktowe do zapalnic zapalających naboje wybuchowe.
31508	18. 2.1943 r.	Lignoza S. A. Katowice	Lignoza Bierun Stary	Urządzenie do uruchamiania zapalników elektrycznych.
417907 ang.	1937 r.	I. C. I. London	I. C. I. London	Zastosowanie dwunitroortokrezolanu ołowiu jako masy zapalczej dla zapalników elektrycznych.
154187 szwajcarski	1933 r.	D.A.G. Troisdorf	W. Eschbach Troisdorf	Opróżniacz do zapalników czasowych z mieszaniny nadmanganiu potasu i antymonu.

Summary:

The most economic means of initiating the explosion are the electric detonators.

Higher effectiveness and lower mining costs may be obtained by using the electric detonators.

On the contrary, the technique of electric ignition is relatively complicated.

Several types of electric detonators are used at present.

Dynamity

Inż. Stefan Struk

Głównym składnikiem materiałów wybuchowych o charakterze dynamitów, jest nitrogliceryna. W zależności od składu chemicznego dynamitów rozróżniamy: dynamity, zawierające nitroglicerynę w czystej formie, t. zw. nieżelatynowane i dynamity, zawierające nitroglicerynę żelatynowaną, o nazwie dynamitów żelatynowanych.

Grupa I-sza, tj. zawierająca czystą nitroglicerynę, dzieli się na dwie podgrupy, a mianowicie: pierwsza podgrupa: dynamity z nitrogliceryną i reaktywnym składnikiem i druga podgrupa: dynamity z nitrogliceryną i niereaktywnym składnikiem. Jak sama zatem nazwa wskazuje, dynamity z reaktywnym składnikiem będą to te materiały wybuchowe, w których składnik bierze udział w eksplozji, tj. ulega rozkładowi chemicznemu, natomiast w podgrupie drugiej składnik nie ulega rozkładowi chemicznemu.

Dla wyjaśnienia podaję, że składnik wchodzący w skład dynamitu, jest substancją wchłaniającą nitroglicerynę.

Grupa dynamitów żelatynowanych dzieli się również na podgrupy, a mianowicie: I podgrupa — dynamity żelatynowe, tj. takie, w których nitrogliceryna zawiera bawełnę kolodionową, powodującą żelatynowanie nitrogliceryny, i II podgrupa — żelatyna wybuchowa, w skład której wchodzi tylko nitrogliceryna i bawełna kolodionowa. Dla lepszego przeglądu powyższego podziału dynamitów podaję poniższe zestawienie:

1. Dynamity z nitroglicerynią nieżelatynowaną:

a) z reaktywnym składnikiem

b) z niereaktywnym chłodnikiem.

2 Dynamity z nitroglicerynią żelatynowaną:

a) żelatyna wybuchowa

b) dynamity żelatynowane.

W dynamitach żelatynowanych mamy wiele rodzajów zmodyfikowań, polegających na tym, że nitrogliceryna całkowicie, albo częściowo w tych dynamitach zastąpiona jest takimi materiałami, jak dwunitrochlorhydryna, nitroglikol itd. Te ostatnie dynamity różnią się od pozostałych tym, że posiadają wielką odporność na zamarzanie i bardzo często noszą nazwę dodatkową „trudno-zamarzalne".

Omawiając szczegółowo materiały wybuchowe dynamitowe, zajmiemy się w pierwszym rzędzie omówieniem dynamitów nieżelatynowanych ze składnikiem niereaktywnym.

Jak wiadomo, wynalazcą dynamitów był Alfred Nobel (1866). Dynamit Nobla składał się z nitrogliceryny 75% i ziemi okrzemkowej 25%. Ziemia okrzemkowa przed zmieszaniem jej z nitroglicerynią, musi być dokładnie oczyszczona od mułów, przepalona i odsiana przez gęste sito. Po zmieszaniu nitrogliceryny z ziemią okrzemkową, masę taką przeciera się kilkakrotnie przez sita, a w końcu patronuje się. Główną wadą tych dynamitów jest to, że nitrogliceryna z ziemi okrzemkowej jest łatwo wypierana przez wodę. Prócz tego, dynamity takie, w otworach wilgotnych nie mogą być stosowane, nitrogliceryna bowiem wyparta z ziemi okrzemkowej przez wodę, wsiąka w szczeliny, pokładów a przy następnym wierceniu otworów strzelniczych może zdetonować.

Dynamitami ze składnikiem reaktywnym są te, w których składnikami takimi jest mączka drzewna, węgiel drzewny, torf itp. substancje, ulegające spalaniu, tj. rozkładowi podczas reakcji wybuchu.

Celem obniżenia zawartości tlenku węgla w podobnych materiałach dynamitowych, dodaje się różnego rodzaju azotanów. W ten sposób powstają tzw. dynamity mieszankowe. Dla orientacji podaję typowy skład jednego z powyższych dynamitów:

nitrogliceryna	40%
saletra sodowa	45%
mączka drzewna	12%
węglany i wilgoć	3%

Te dynamity, zarówno jak dynamity z ziemią okrzemkową, mają tę właściwość, że nitrogliceryna jest z nich wyciskana przez wodę.

Przechodząc z kolei do dynamitów z nitroglicerynią żelatynowaną, zaczniemy od najprostszego z tej grupy, a mianowicie żelatyny wybuchowej. Żelatyna wybuchowa składa się z 92%—94% nitrogliceryny i 6% — 8% bawełny kolodionowej.

Do żelatynowania nitrogliceryny nadaje się bawełna kolodionowa o zawartości 11 — 12,2% azotu; musi ona być w stanie suchym.

Proces żelatynizacji odbywa się w odpowiednich wannach, ogrzewanych wodą do temperatury 45 — 50°, gdzie nitrogliceryna, zadana bawełną sproszkowaną, jest z nią dokładnie wymieszana i na przeciąg ½ godziny pozostawiona w spokoju. W ten sposób powstaje masa żelatynowata, która jest poddawana ugniataniu w przeciągu 10 — 20 minut. Po zagnieceniu, żelatyna wybuchowa ma wygląd koloru żółtawego, poddaje się łatwo krajaniu i formowaniu, niezmieniając swojej formy plastycznej. Na działanie wody jest niewrażliwa. Spoistość fizyczna żelatyny wybuchowej jest tym większa, im większą posiada zawartość bawełny kolodionowej.

Im twardsza jest żelatyna wybuchowa, tym trudniej ulega inicjacji i tym mniejszą jest zdolność przenoszenia detonacji. Oprócz tego należy nadmienić, że im starsza jest żelatyna wybuchowa, tym mniej jest wrażliwa na detonację. Prawdopodobnie zależy to od tego, że powietrze, zawarte w żelatynie wybuchowej uchodzi, żelatyna wybuchowa staje się gęstsza, a stąd jak wszystkie inne materiały wybuchowe — ze zwiększeniem gęstości, ma słabszą czułość na inicjację. Nie mniej jednak, zawartość bawełny

kolodionowej musi być utrzymana w optymalnych granicach, gdyż po przekroczeniu pewnej zawartości w dół, żelatyna wybuchowa, przy nieco wyższej temperaturze, ulega „poceniu się", tj. pewna ilość nitrogliceryny występuje w formie kropelek rosy z żelatyny wybuchowej. Normalna gęstość żelatyny wybuchowej wynosi 1,63. Żelatyna wybuchowa jest idealnym materiałem wybuchowym wówczas, gdy mały nadmiar tlenu powstający przy rozkładzie nitrogliceryny, wystarczy do pokrycia nadmiaru tlenu przy rozkładzie bawełny kolodionowej. Żelatyna wybuchowa ma tę przodującą własność przed pozostałymi materiałami wybuchowymi, że w świeżym stanie ma największą szybkość fali detonacyjnej i największą kruszność, stąd nadaje się do zrywania najtwardszych skał. W miększych pokładach stosowanie żelatyny wybuchowej jest niecelowe. Szczególnie nadaje się żelatyna wybuchowa do prac podwodnych.

Dla scharakteryzowania własności fizycznych i strzelniczych żelatyny wybuchowej, podaję niżej kilka charakterystycznych danych:

1 kg żelatyny wybuchowej po eksplozji daje 760 litrów gazu przy temperaturze 20° i ciśnieniu 760 mm słupa rtęci.

Szybkość detonacji wg. Dautiche	7 800 m/sek.
Ciepło wybuchu	1 555 kal./kg
Temperatura wybuchu (obliczona)	4 210° C
Ciśnienie gazów powybuchowych	12 020 at. l/kg

Zasadnicza różnica pomiędzy żelatyną wybuchową, a dynamitem żelatynowanym polega na tym, że poza nitroglicerynią i bawełną kolodionową, dynamit żelatynowany zawiera inne składniki. Ponieważ dynamit żelatynowany zawiera znacznie mniej żelatyny, stąd jest on o wiele mniej sprężysty, a więcej ciastowaty, a to dlatego, że żelatyna jest wchłonięta przeważnie przez składniki proszkowe.

Pomimo jednak mniejszej zawartości bawełny kolodionowej, dynamit taki jest jeszcze w dużym stopniu odporny na działanie wody. Z drugiej strony, mniejsza zawartość bawełny kolodionowej, podwyższa czułość na inicjację i przenoszenie fali detonacyjnej.

Na skutek składników w stanie proszku w dynamitach żelatynowanych, można uzyskać różnorodne własności kruszności, a stąd można go prędzej przystosować do żądanego wymagania. Składnikami proszkowymi dynamitu żelatynowanego jest przeważnie mączka drzewna i azotany.

Dla przykładu podam niżej typowy skład dynamitów żelatynowanych:

Nitrogliceryny	63 %
Bawełny kolodionowej	2 %
Saletry sodowej lub amonowej	28 %
Mączki drzewnej	6,8%
Barwika (obojętnego chem.)	0,2%

Gęstość właściwa takiego dynamitu wynosi 1,53.

Dla zorientowania się, co do właściwości strzelniczych dynamitu o składzie podanym, niech nam posłużą poniżej zamieszczone dane liczbowe:

Objętość gazów powybuchowych

651 l przy 20° C. i ciśnieniu	760 mm
Szybkość detonacji wg. Kasta	6 500 m/sek
Ciepło wybuchu	1 330kal/kg
Temperatura wybuchu	3 600° C
Ciśnienie gazów powybuchowych	8.910 at. l/kg

Zmieniając wzajemny stosunek składników głównych w podanym dynamicie wzorcowym, uzyskamy mocne, względnie, słabsze dynamity co do siły wybuchu, w zależności od celu, do jakiego mają być użyte.

Jednakże rozpuszczalność azotanów w wodzie powoduje niemożliwość stosowania takich dynamitów przy robotach podwodnych. Prócz tego, dynamity nie są obliczone na dłuższe przechowywanie, a szczególnie w wilgotnych miejscach, gdyż po pewnym czasie nitrogliceryna skrapla się z nich, czyli następuje tzw. pocenie się dynamitu. Czysta wykraplana nitrogliceryna na skutek swej wrażliwości, wymaga ostrożnego obchodzenia się z takimi dynamitami, by uniknąć ewentualnego nieszczęśliwego wybuchu.

Ujemną stroną dynamitów żelatynowanych w okresie mrozów, jest ich łatwa zamarzalność (nitrogliceryna), co powoduje silną wrażliwość dynamitu na eksplozje przy odtajaniu dynamitu.

Dziś jednakże zaradzono już temu przez dodawanie do nitrogliceryny nitrozwiązków w niej rozpuszczalnych, a zamarzalnych w niskiej temperaturze np. dwunitrochlorohydryna, nitroglikol itp.

Jak już uprzednio nadmieniłem, zastosowanie dynamitów w zależności od ich składu chemicznego, może być różnorodne. Jak wskazuje sama nazwa, te materiały wybuchowe stosuje się przeważnie do robót, wymagających wielkiej siły wybuchu. Nie mniej, jednak, używa się również dynamitów żelatynowanych o specjalnych składach chemicznych, przy których szybkość deto-

nacji nie przekracza 4000 m/sek, w kopalniach węgla, i to niebezpiecznych pod względem gazów kopalnianych, jak też i pyłów węglowych.

Dynamity żelatynowane, używane do kopalń zagazowanych, noszą nazwę powietrznych, a używane w kopalniach, zawierających pyły węglowe, noszą nazwę węglowych.

Zasadniczym składnikiem w powyższych dynamitach, uniemożliwiającym zapalność, zarówno gazów kopalnianych jak też i pyłu węglowego, jest sól kuchenna.

Na zakończenie dodam, że dynamity i żelatynę wybuchową patronuje się w papier pergaminowy, względnie, w zwykły papier celulozowy parafinowany. Patrony (naboje) dynamitowe, w zależności od ich przeznaczenia, są od 50 gramów do kilku kilogramów. Dla kopalnictwa węgla, patrony są przeważnie 100 g, a w kopalnictwie naftowym stosuje się ładunki kilku kilogramowe, zwane minami torpedowymi.

Summary:

Either pure or gelatinised nitro-glycerine can be used to manufacture dynamites. Nitro-glycerine may partly or entirely be replaced by dinitrochlorhydrin, nitroglicol etc. to depress the freezing point.

Proch lontowy

Inż. Wacław Goliszewski.

Proch lontowy należy do grupy prochu czarnego (dymnego) i posiada zastosowanie do wyrobu lontów czasowych typu Bickforda.

Już przed wojną, prochy czarne produkowanie były w Polsce, a po zakończeniu działań wojennych, w 1946 r. produkcję prochu wznowiono.

Produkcja prochów czarnych obecnie ogranicza się do trzech rodzajów:

prochu lontowego
„ strzelniczego
„ myśliwskiego,

przyczym dominujące stanowisko utrzymuje proch lontowy, jako ściśle związany z przemysłem węglowym i kamieniołowym.

W miarę wzrostu wydobycia węgla i prac w kamieniołomach, wzmaga się zaptrzebowanie na lonty, a tym samym i na proch lontowy.

Wytwórnia prochu lontowego stale współpracuje z Wytwórnią lontów, musi poznać wszystkie jej maszyny i urządzenia i dostosować się do surowców, z których produkowany jest lont prochowy. Chcąc w zupełności odpowiedzieć zadaniu, wytwórnia taka winna wszystkie próby gotowego prochu, wykonywać na wytwórni lontów, albo posiadać u siebie jeden komplet maszyn, narzędzi i surowce, identyczne z wytwórnią lontów, do której dostarcza proch.

Wytwórnia Lontów stawia następujące wymagania:

1) Proch lontowy powinien być wolny od pyłu, piasku i innych ciał obcych.
2) Rozsypany na białym, gładkim papierze, po zsypaniu, nie powinien dawać żadnych pozostałości.
3) Ziarna prochu winny być twarde, dobrze polerowane i grafitowane.
4) Zawartość wilgoci max. 0,85%.
5) Czas palenia 1 mb. lontu o zawartości 4.5 gr. prochu winien mieścić się w granicach 110 — 125 sek., przy czym różnica z jednej przesyłki nie może przekraczać ± 4 sek./min.

Aby odpowiedzieć temu zadaniu, wytwórnia prochów bacznie śledzi jakość i jednorodność surowców, oraz poszczególne etapy produkcji.

Mając na uwadze zmienny nasz klimat, niedopuszczalność jakiegokolwiek ogrzewania na budynkach produkcyjnych (poza suszarnią gotowego prochu) oraz ciągłości produkcji przez cały rok, jasnym jest, że przy wytwarzaniu prochu pewną rolę odgrywają mróz, upał lub wilgoć.

Proch lontowy jest mieszaniną jednorodną o przybliżonym składzie:

75% — saletry potasowej
15% — siarki
10% — węgla.

Ostatnim składnikiem, nie wchodzącym w skład mieszaniny, a tylko uodporniającym od zewnątrz ziarna prochu od wilgoci i nadającym poślizg, tak niezbędny przy fabrykacji lontów, jest drobno sproszkowany grafit.

Składnikom, wchodzącym w skład prochu lontowego, stawiamy następujące wymagania:

Saletra potasowa winna zawierać min. 99.2 KNO_3 i mieć ciężar gatunkowy 2.09. Siarka oczyszczona, wolna od kwasów i arsenu.

Węgiel drzewny dobrze zwęglony z drzewa olchowego, lub bukowego.

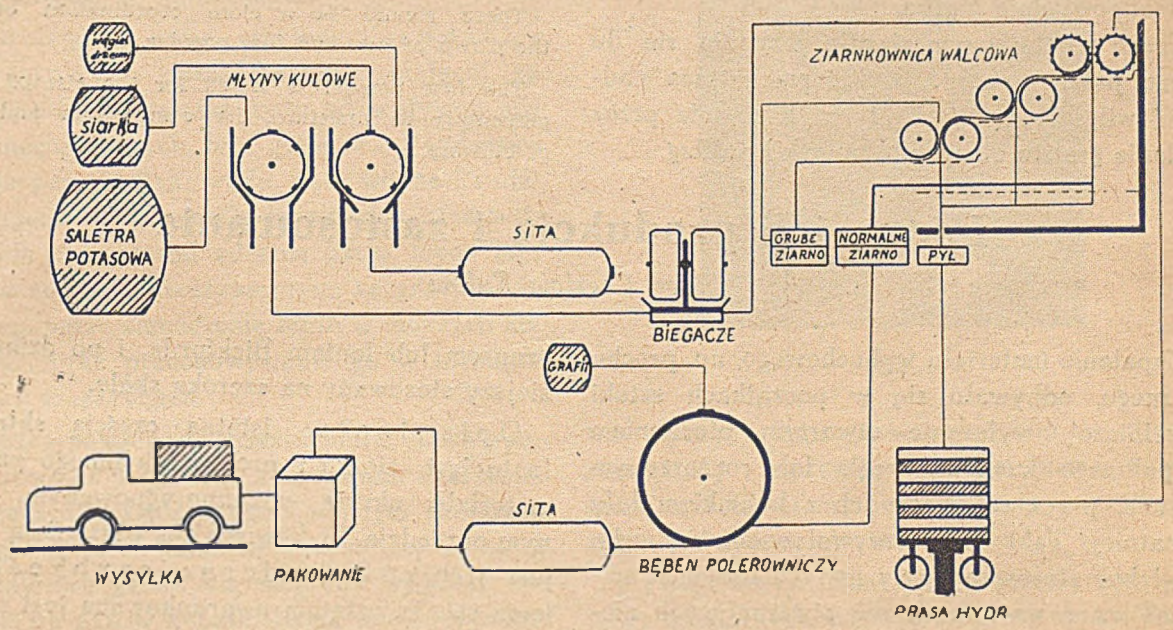
Popularny w dawniejszych czasach węgiel kruszynowy, ze względu na cenę i trudności dostawy nie stosuje się obecnie, tym bardziej, że daje się łatwo zastąpić pierwszymi dwoma.

Grafit drobno sproszkowany z dostateczną przylepnością.

ulega dokładnemu zmieszaniu, oraz dodatkowemu rozdrobnieniu.

Dla uniknięcia nadmiernego pylenia na biegaczu, w zależności od temperatury zewnętrznej, w czasie mieszania dodajemy wodę w ilości od 1-go do 3-ch litrów, przy czym niewielka zawartość wilgoci w pyle prochowym ma doniosłe znaczenie dla dalszej operacji, t.j. do prasowania placków prochowych.

Wybrany pył prochowy z biegacza odwożony jest na prasę hydrauliczną. Prasowanie pyłu przeprowadza się nie pojedyńczo, a prasuje się cały słup, który zawiera od 15 — 20 warstw.



Rys. 1.

W zależności od czystości saletry i siarki oraz rodzaju drzewa, użytego na węgiel, ilość składników waha się w granicach 1.5%, przy czym wahania te z reguły dotyczą siarki i węgla, saletra pozostaje bez zmiany.

Pierwszym warunkiem dla otrzymania jednorodności i intensywnego palenia się prochu, winny być, wszystkie składniki dobrze zmielone i dokładnie przesiane. Czynność tę wykonywa się na młynach, oddzielnie dla saletry, oddzielnie dla siarki i węgla.

Wobec tego, że przy mieleniu samej siarki, pod nieobecność CO_2, następuje często jej samozapalenie się, można poddać zmieleniu siarkę i węgiel w jednym bębnie, zachowując stosunek %-wy tych składników do ustanowionej serii prochu.

Po dokładnym odważeniu porcji składników do ogólnej wagi 75 kg., przewieziona jest ona na biegacz, gdzie w czasie około 2½ godzin

Warstwy te formuje się za pomocą ramki drewnianej, o określonych wymiarach, w zależności od wielkości prasy, przy czym jedna warstwa od drugiej oddzielona jest płytą miedzianą i gumową, lub płócienną. Przy układaniu warstw specjalną uwagę zwraca się na jednakowe rozprowadzenie pyłu prochowego w ramce oraz na pionowy układ słupa. Po zaprasowaniu placków następuje pierwsze badanie na gęstość prochu, przy czym próbki pobiera się z różnych miejsc słupa. Od gęstości sprasowania zależy czas palenia prochu i dalsze operacje, które mają wpływ na %-ą ilość dobrego ziarna.

Normalnie 1 dcm.^{3} placka waży 1.7 — 1.8 kg. Po zdjęciu placków z prasy, przewozi się je na ziarnkownicę walcową, gdzie następuje kruszenie placków i segregowanie na sitach. Wielkość ziaren reguluje się rozstawieniem walcy. Pomocą do ziarnkownicy walcowej jest ziarnkownica kulowa. Jest to bęben drewniany, obrotowy, ogra-

niczony na obwodzie szczeblami z twardego drzewa, zawierający wewnątrz kule gwajakowe lub z mas plastycznych. Poza szczeblami znajduje się siatka mosiężna lub z gazy jedwabnej o oczkach równych max. wielkości ziarna, które chcemy otrzymać. Całość posiada szczelną osłonę z drzewa. Pokruszony proch zbiera się na dole ziarnkownicy do skrzynki drewnianej. Od ilości kul, ich wagi, pojemności ziarnkownicy, oraz dopływu grubego ziarna prochowego, odsetek pyłu sprowadzamy do minimum. Proch z ziarnkownicy kulowej podaje się na sito cylindryczne, które sortuje proch, oddzielając pył i nieodpowiednie ziarna.

Proch o właściwym ziarnie wsypuje się do bębna polerowniczego, w którym zatraca nadmiar wilgoci i ostre kanty, a następnie przez dodanie grafitu otrzymuje połysk i poślizg.

Bęben polerowniczy daje pewien % pyłu, który należy usunąć przez powtórne odpylenie na sicie cylindrycznym.

Gotowy proch poddany jest badaniom na:

wielkość ziarna
ciężar grawimetryczny
% wilgoci i składników, oraz
czas palenia.

Summary:

The fuse powder belongs to the group of black powder.

There should be a close coordination between the plants of fuse and fuse powder.

The fuse powder is tested for the size of grain, percentage of moisture, its composition and time of burning.

Lonty, ich produkcja i zastosowanie

Mgr. Czesław Kulma

Zapalanie materiału wybuchowego, np. prochu czarnego, odbywało się w początkach sztuki strzelniczej, wyłącznie otwartym płomieniem rozpalonego kawałka węgla lub rozżarzonym drutem, przez zetknięcie ich z ładunkiem lufy armatniej. Taki sposób wywoływania wybuchu mógł być stosowany przy małych ilościach materiałów, w warunkach nie stwarzających niebezpieczeństwa dla zajętych przy tym i nieukrywających się ludzi. Równolegle z nowymi koncepcjami zastosowania materiałów wybuchowych do rozsadzania skał, tak na powierzchni jak i w głębi ziemi, musiało powstać zagadnienie zapalania materiałów wybuchowych z odległości większych — od kilkudziesięciu metrów do kilku kilometrów. Odległość zapalania wyznaczano w zależności od spodziewanego efektu wybuchu, bacząc na całkowite zagwarantowanie bezpieczeństwa zatrudnionym przy tym ludziom. Pierwotnie rozwiązano to zagadnienie, zapalając ładunek wybuchowy, przy pomocy nasypanej ścieżki prochu, łączącej ładunek z miejscem ukrycia ludzi. Znacznym ulepszeniem tego sposobu, było użycie łodyg słomy, wypełnionej drobnoziarnistym prochem. W 1831 r. Anglik Bickford, udoskonala ostatecznie metodę zapalania, oplatając ścieżkę prochową nićmi konopnymi, które z kolei poddał impregnacji smołą. Tą drogą powstał sznur, jako nowoczesny i pewny środek zapalczy spłonek górniczych, zwany sznurem lub lontem Bickforda, i po dzień dzisiejszy stosowany na szeroką skalę.

Opis lontu: istotną częścią składową lontu jest ścieżka z prochu lub innego palnego materiału, ukryta w zaimpregnowanym, nicianym oprzędzie. Podstwową zaś własnością lontu, jest jego równomierna szybkość palenia się. Ta ostatnia uwarunkowana jest rodzajem użytego materiału palnego, tworzącego nieprzerwaną, gęstą ścieżkę, w celu zagwarantowania spalania.

Ze względu na szybkość palenia się rozróżniamy:

1) lont wolnopalny, prochowy, szybkość palenia 1 cm/sek.
2) lont szybkopalny, szybkość palenia 30—300 m/sek.
3) lont detonacyjny lub piorunujący, szybkość palenia 3 — 7 km/sek.

W górnictwie stosowany jest tylko lont wolnopalny. Pozostałe używane są głównie do celów saperskich. Produkcja i działanie lontu wolnopalnego, przystosowane są całkowicie do potrzeb i warunków pracy górników w kopalniach węgla, rud i kamieniołomów.

Ścieżkę lontu górniczego, zwaną także duszą, tworzy proch lontowy, o ściśle określonych własnościach. Dusza prochowa opleciona jest gęsto odtłuszczonymi nićmi jutowymi lub bawełniany-

mi, które znów oplecione są w kierunku przeciwnym nićmi nieco cieńszymi od pierwszych. Taki oplot zabezpiecza wysypanie się prochu w razie srkęcania lontu podczas pracy i daje tzw. lont pojedyńczy. W wypadkach dalszego oplatania duszy nową warstwą, uzyskujemy lonty podwójne i potrójne.

Do wykonania oprzędu ścieżki lontów, oprócz nici konopnych, jutowych i bawełnianych, stosowano również nici papierowe lub nawet tasiemkę papierową. Ze względu na trudności w produkcji uzyskania odpowiedniego gatunku papieru, stosowania go zaniechano.

Na szczególną uwagę zasługują sposoby impregnacji oprzędów lontu, mającej za zadanie ochronę ścieżki lontu od wpływów nie tylko mechanicznych, lecz głównie od wpływów atmosferycznych jak: woda, para wodna i zmiany temperatury. Czynniki te wskutek ujemnego działania na materiał rdzenia lontu, mogą lont uczynić zupełnie nieużytecznym, co zdarzyć się może np. przez zamoczenie lontu w mokrych kopalniach, oraz przechowywanie go w nieodpowiednich magazynach.

Podczas palenia się ścieżki lontu, ulega spaleniu również i oprzęd, z objawami iskrzenia, oraz żarzenia. Otóż drugim ważnym zadaniem impregnacji jest stłumienie tych objawów, które w kopalniach gazowych, mogłyby wywołać zapalanie się gazów kopalnianych, powodując katastrofalny wybuch.

Z wymienionych wyżej powodów dobierano różne materiały impregnacyjne dla oprzędów lontów górniczych. Najważniejsze z tych materiałów to: smoła, klej skórny, kreda, talk, gutaperka oraz masy sztuczne, jak np. tzw. mipolam.

Rodzaj zastosowanej impregnacji ma zwykle również wpływ na kształtowanie się samej nazwy lontu.

W górnictwie spotykamy następujące gatunki lontów:

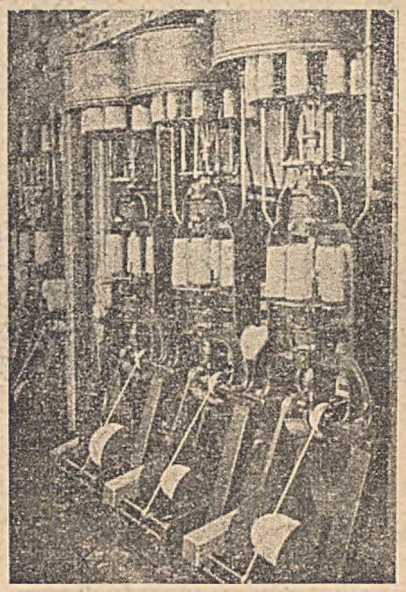
A. lonty wodoszczelne, całkowicie odporne na wodę, impregnowane gutaperką lub mipolamem.

1) lont pojedyńczy gutaperkowy
2) lont podwójny gutaperkowy.

B. lonty zwykłe mniej lub więcej odporne na wodę, jak:

1) lont podwójnie smołowany
2) lont potrójnie smołowany
3) lont podwójny biały
4) lont potrójny biały
5) lont potrójny klejowy.

Lonty białe, impregnowane są mieszaniną kleju i kredy. Rzadziej stosowane są tzw. lonty chronione, posiadające jeden, dwa lub



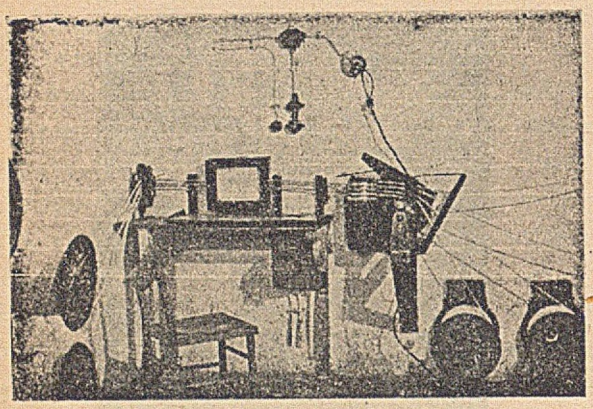
Rys 1

trzy oprzędy impregnowane, z tym że oprzęd zewnętrzny impregnowany jest masą wodoszczelną i chroniony jeszcze przez dodatkowy oplot z nici, tasiemki lub drucika.

Produkcja: lont produkuje się przy pomocy specjalnych maszyn, zwanych oplatarkami, których zespół uwidoczniony jest na ryc. 1. Strumień prochu, wypływający z dyszy, umieszczonej w górnej części maszyny, zostaje owijany dwoma oplotami przędzy bawełnianej o przeciwnych kierunkach. Potrzebne do tego szpulki przędzy umieszczono na dwóch wirujących w przeciwnych kierunkach talerzach, położonych jeden na drugim. Przez metalową dyszę przesuwa się cienka barwna nitka rozpoznawcza, ułatwiająca spływ prochu z leja, znajdującego się nad maszyną, oraz umożliwiająca stwierdzenie pochodzenia lontu. Każda z produkujących fabryk ma inną nić rozpoznawczą. Tworzący się lont nawija się automatycznie na szpule skąd przechodzi do drugiego oddziału, gdzie impregnuje się go, przepuszczając przez stopioną mieszankę impregnacyjną, po czym nawija się ponownie na szpule.

Po tej operacji, otrzymany *w ten sposób lont pojedyńczy*, zostaje poddany kontroli aparatów Rentgena. Ryc. 2 przedstawia nam wnętrze kabiny kontrolnej z widocznym pośrodku ekra-

nem rentgenowskim. Sama lampa z przynależnościami znajduje się w odrębnej ubikacji poza ekranem. Prześwietlenie lontu daje obraz ścieżki prochowej, która winna być równomierna i nieprzerwana. Wszelkie braki muszą być na-



Rys. 2.

tychmiast usuwane, aby lont zachował przepisową szybkość palenia się i nie zgasł. W następnej fazie produkcji lont może być poddany ponownemu opleceniu i impregnowaniu. W końcowej operacji lont talkuje się i nawija na specjalny bęben o obwodzie 8 m, na którym zostaje przecięty na odcinki długości 8 m. Te ostatnie zwijane są w krążki i wiązane w pakiety po 25 sztuk.

Fabryki produkujące w naszym kraju lonty górnicze, zaspakajają całkowicie rynek wewnętrzny.

Normy techniczne: lonty, dopuszczane do prac kopalnianych, muszą odpowiadać ściśle określonym warunkom, zmierzającym do osiągnięcia maksymalnego bezpieczeństwa pracy, a mianowicie:

1) *średni czas palenia 1 m lontu musi leżeć w granicach 100 — 130 sek.*

3 kawałki lontu po 2 m spala się na ziemi, mierząc sekundomierzem czas palenia. Analogiczne pomiary przeprowadza się po dwóch tygodniach składowania w temperaturze pokojowej. Z otrzymanych wyników oblicza się średni czas palenia, a wyniki pojedyńczych prób nie mogą wykazywać większych odchyleń od czasu średniego niż 10 sek.

2) *zdolność zapalania się*

sprawdza się przez skośne odcięcie 3 — 5 cm przy końcu lontu w celu uzyskania większego przekroju duszy prochowej, po czym zapala się otwartym płomieniem lub potarciem o pudełko główki zapałki, przyłożonej do końca lontu.

3) *Zdolność zapalania (np. spłonki górniczej).*

Polega ona na działaniu wytrysku płomienia na ładunek wybuchowy. Wytrysk musi być dostatecznie energiczny i zainicjować eksplozję materiału. Próbę przeprowadza się z kawałkiem lontu, którego koniec został obcięty prostopadle do osi lontu. W odległości 5 cm nasypuje się kupkę prochu i zapala lont. Proch musi pewnie zapalić przy 5 próbach. Inna metoda polega na użyciu dwu równo obciętych kawałków lontu, umieszczonych w wąskiej rynience naprzeciw siebie w odstępie 5 cm. Przeskok płomienia podczas 5 prób jest dowodem spełnienia tego warunku przez lont. Metodę tę zmodyfikowano później o tyle, że zamiast w rynience, umieszczono lont w rurce szklanej o średnicy większej o 2 mm niż średnica lontów.

4) *Odporność na wilgoć.*

Badania przeprowadzamy następująco: umieszczamy lont w naczyniu zamkniętym, nad wodą w temperaturze pokojowej. Po 2 i 4 tygodniach, mierzymy jego szybkość palenia. Odchylenia od średniego czasu palenia, nie mogą przekraczać 10 sek.

Lonty wodoszczelne winny wykazać się odpornością na wodę w temperaturze normalnej przez 2 tygodnie.

Kawałek lontu długości 2,5 m zanurza się do wody tak, aby końce jego wystawały nad powierzchnię. Po upływie przepisowego czasu, sprawdza się czas palenia, który może wykazać różnice 10 sek. od czasu średniego.

5) *Odporność na działanie mechaniczne*

kontroluje się przy pomocy próby gięcia. Uchwycony lont w dwóch miejscach, w odległości 2 cm przegina się o 180° po 5 razy w przeciwne strony. Oprzęd nie może uledz uszkodzeniu, mogącemu spowodować wysypanie się prochu.

6) *Odporność na gorące składowanie.*

Lonty przechowuje się 4 tygodnie w temperaturze 40° C i sprawdza czas palenia. Dopuszczalne odchylenie od czasu średniego, wynosi 10 sek.

Dodatkowy warunek dla lontów, które mają być zastosowane w kopalniach gazowych, — to niewykazywanie zjawiska iskrzenia, czyli wyskakiwania iskier palącego się rdzenia prochowego pasa impregnowanego oprzędem oraz zjawiska żarzenia, spalającego się równolegle z prochem oprzędu.

Oba te zjawiska mogą stać się przyczyną zapalenia wybuchowej atmosfery kopalnianej (mieszaniny powietrza i metanu względnie pyłu węglowego).

Lonty szybkopalne o szybkości palenia 30 — 300 m/sek. nie mają w górnictwie zastosowania, a używane są dla celów wojskowych.

Zastosowanie: lonty prochowe mają zastosowanie w kopalniach o niepalnej atmosferze, a więc w kamieniołomach, kopalniach rud mineralnych, kopalniach soli i niegazowych kopalniach węgla. Użycie praktyczne polega na pobieraniu kawałków lontu o długości 1,5 m, Na jeden z równo obciętych końców lontu nakłada się spłonkę górniczą, którą z kolei umieszcza się wewnątrz naboju materiału wybuchowego. Nabój wraz z lontem wsuwa się w głąb wywierconego otworu górniczego, otwór wypełnia wilgotną gliną (tzw. przybitką), po czym zapala się drugi koniec wystającego otworu lontu, zapałką lub zapalniczką. Palący się lont zapala wpierw spłonkę, która detonując powoduje wybuch założonego ładunku. Należy przy tym zwrócić uwagę na to, że w warunkach praktycznych czas palenia lontu pod przybitką, skraca się w przybliżeniu o 40%. Dzieje się to wskutek podwyższenia ciśnienia na ścieżkę prochową przez ochłodzony i kurczący się oprzęd, oraz nie mające ujścia gazy powstające podczas palenia się lontu.

Dzięki taniości i opisanej wyżej prostocie praktycznego stosowania, lonty są w praktyce silnie rozpowszechnione.

Ujemnymi stronami lontów są: niemożność oddania kilku strzałów równocześnie i niebezpieczeństwo stosowania w kopalniach gazowych. Poza wymienionym przypadkiem stosowania lontów, używa się ich jeszcze w bardzo małych ilościach do produkcji czasowych zapalników elektrycznych.

Lont detonacyjny (piorunujący)

Duszę, czyli rdzeń takiego lontu sporządza się z bawełny strzelniczej, dynamitu, trójnitrotoluenu, lub też z flegmatyzowanych materiałów inicjujących. Początkowo, w miejsce oprzędu, chroniącego palną ścieżkę lontu, używano rurki ołowianej lub cynowej. Obecnie produkuje się lonty detonacyjne jak i wodoszczelne, stosując jako materiał palny czysty tetranitropentaerytryt, lub w połączeniu z tetranitrotoluenem względnie flegmatyzowany piorunian rtęci $Hg(CNO)_2$. Pod wpływem przyłożonej spłonki, lont taki detonuje z szybkością 3000 — 7000 m/sek. Przy użyciu należy lont równo i bez załamań ułożyć, albowiem te ostatnie mogą pod wpływem fali detonacji spowodować jego rozerwanie.

Zaletą lontu detonacyjnego jest możliwość szybkiego i równoczesnego zainicjowania detonacji kilku ładunków wybuchowych, położonych w dość dużych odległościach. Stąd też stosowany bywa głównie do celów wojskowych, wysadzania mostów i innych obiektów. Ze względu na równomierność fali detonacyjnej tego lontu, używa się go jeszcze do pomiarów fali detonacji materiałów wybuchowych. Ciekawą kombinacją lontu wodoszczelnego z lontem piorunującym jest lont wynaleziony przez Harle'a, w którym lont detonacyjny otoczony jest pierścieniowo płaszczem prochowym.

Zależnie od potrzeby, zapalamy rdzeń środkowy piorunujący lub też wolnopalny pierścień prochowy.

W literaturze fachowej znajdujemy jeszcze wiele prac na temat ulepszania lontów, które w praktyce miały w specjalnych wypadkach działać lepiej.

Ramy niniejszego artykułu nie pozwalają na bliższe ich omówienie. Znaczenie lontu dla gospodarki krajowej jest dość duże. Łatwość i taniość produkcji, oraz prostota stosowania, znajdują chętnych nabywców i długo jeszcze utrzymają ten środek zapalczy w praktyce górniczej, choć musi on konkurować z nowocześniejszymi środkami, jak zapalniki elektryczne. Fabryki krajowe zaspakajają nie tylko potrzeby wewnętrzne, lecz dzięki dużej zdolności produkcyjnej mogą również produkować na eksport.

W pierwszym roku narodowego planu trzechletniego, fabryki lontów wykonały swój plan w 141%, przyczyniając się do wydobycia cà 30 milionów ton węgla

Summary:

The most important property of fuse consists in its steady combustion. This type of fuse is used only in the minning industry. The quick burning detonators and fulminating fuse are applied chiefly to engineering. To make fuse no more paper threads but cotton threads or canvas are applied.

Instructions on handling the fuse should secure the maximum safety.

Spawanie mieszankami ferromitowymi

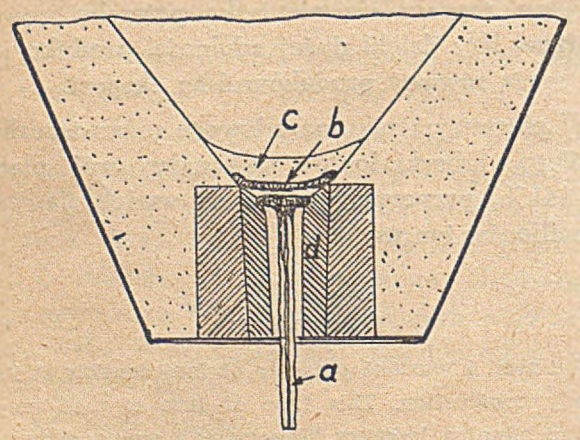
Inż. Al. K. Postułka

Nazwa „Ferromit" jest odpowiednikiem niemieckiego „Thermit" tj. mieszaniny, składającej się z magnetycznego tlenku żelaza i metalicznego sproszkowanego glinu. Przy zapalaniu tej mieszaniny specjalnym zapałem, zachodzi reakcja chemiczna, w wyniku której sproszkowany glin spala się na tlenek z równoczesnym wydzielaniem czystego żelaza z jego tlenku. Reakcja posiada przebieg egzotermiczny, powodując podniesienie się temperatury w środowisku reakcji powyżej 3000° C. Teoretyczny przebieg powyższej reakcji przedstawia się następująco:

$$3Fe_3O_4 + 8Al \longrightarrow 4Al_2O_3 + 9Fe + 722{,}5 \text{ kal.}$$

Ponieważ reakcja zachodzi w krótkim czasie i osiąga tak wysoką temperaturę, jest ona w stanie roztopić końce szyn, pomimo masywnego ich przekroju i dobrego przewodnictwa cieplnego. Możemy zwiększyć masę płynnego żelaza, dodając do „Ferromitu" tzw. gradowin, — produkt odpadkowy przy wyrobie gwoździ. Jeżeli powstające żelazo ma zawierać określone ilości manganu, chromu, czy krzemu, dodaje się do mieszanek „ferromitowych" odpowiednie ferrostopy w takiej ilości, aby procentowy skład żelaza odpowiadał stawianym wymaganiom.

Samą reakcję termiczną przeprowadza się w specjalnym tyglu, wykonanym z materiałów ogniotrwałych. Najważniejszą dolną część tygla przedstawia rysunek 1.



Rys. 1

Na dnie tygla znajduje się wymienny słupek kanałowy (d), zamknięty trzpieniem żelaznym (a) i krążkiem azbestowym (b), na który nasypuje się warstwę piasku magnezytowego (c), lub sproszkowaną szlakę, otrzymaną z reakcji termicznej. Odpuszczenie leizny następuje po skończonej reakcji przez podbicie trzpienia żelaznego. Płynne żelazo wylewa się przez otwór słupka kanałowego do formy z magnezytu, otaczającej końce szyn, które mamy spawać.

Przy spawaniu „Ferromitem" możemy odróżnić dwie zasadnicze grupy:

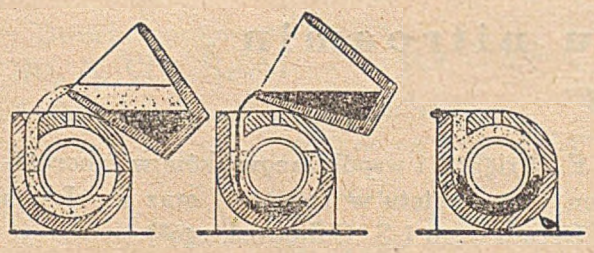
1. Spawanie przez ściskanie,
2. Spawanie przez stapianie.

Pierwsza grupa wyzyskuje ciepło, wytworzone przez reakcję termiczną, druga — wysoko ogrzane płynne żelazo, które dostaje się w przestrzeń, pozostawioną między częściami spawanymi, nadtapia je i łączy ze sobą. Z obu tych grup możemy tworzyć różne kombinacje, posługując się dodatkowo tzw. aparatem zaciskowym. Jeżeli chodzi o spawanie szyn, w użyciu znajduje się kilka metod, a mianowicie:

1. Spawanie metodą w przytyk, z zastosowaniem aparatu zaciskowego.
2. spawanie metodą zlewną, bez aparatu zaciskowego.
3. spawanie metodą zlewną, z zastosowaniem aparatu zaciskowego.
4. spawanie metodą - oblewową, z blachą wkładkową pomiędzy częściami spawanymi, bez aparatu zaciskowego.
5. spawanie metodą kombinowaną, z blachą wkładkową, z zastosowaniem aparatu zaciskowego.

Niektóre z powyższych metod wyszły już z użycia praktycznego; obecnie stosuje się tylko dwie: zlewną i kombinowaną, z zastosowaniem aparatu zaciskowego. Mieszanki „ferromitowe" możemy nie tylko wykorzystać do spawania szyn, ale także do łączenia rur, części maszyn itp. Przy łączeniu rur końce ich ujmuje się aparatem zaciskowym o specjalnej konstrukcji, dostosowanej do wymiaru rury, zaś samo miejsce spawane otacza się formą z blachy żelaznej. Reakcję termiczną przeprowadza się w tyglu specjalnym, bez upustu dolnego. Po przereagowaniu mieszanki „ferromitowej", produkty reak-

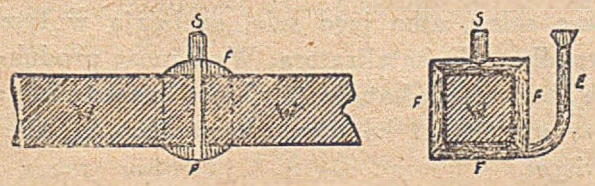
cji, przez przechylenie tygla, wlewa się do formy. Ponieważ górna warstwa zawartości tygla stanowi roztopioną szlakę, która nie łączy się z żelazem, przeto ona w pierwszym rzędzie dostanie się do formy i wytworzy na wewnętrznych ścianach formy oraz zewnętrznych rury, warstwę ochronną, niedopuszczającą płynnego żelaza. Jest to o tyle wygodne, że po zdjęciu formy, żelazo termitowe i szlakę można łatwo odbić od części spawanych. Po wlaniu szlaki i żelaza do formy roztopionej, oba końce rury rozgrzewają się do stanu plastycznego, a wtedy aparatem zaciskowym dociskamy końce rur. Na rysunku 2 przedstawiono schematycznie przebieg spawania.



Rys. 2.

Po zdjęciu formy, oczyszcza się miejsce spawane ze szlaki przez oziębianie, lub opukiwanie młotkiem.

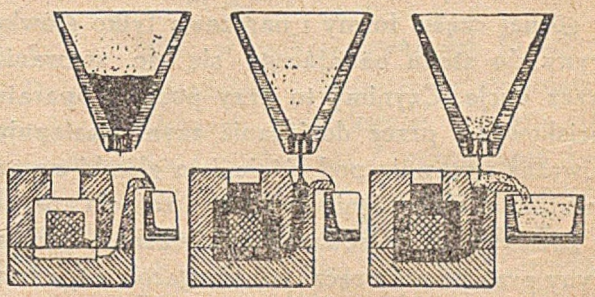
Płynne żelazo, uzyskane z reakcji termicznej, możemy wykorzystać do spawania części uszkodzonych maszyn, przy czym żelazo ferromitowe stanowi materiał stapiający i łączący części, które mamy spawać. Przy prowadzeniu spawania należy najpierw, przez wypalenie aparatem elektrycznym, rozszerzyć szczelinę między obu częściami, następnie nakłada się formę odpowiedniego kształtu z cienkiej blachy żelaznej, która stanowi szkielet dla właściwej formy z magnezytu i, po przeprowadzeniu reakcji termicznej w tyglu, wylewamy zawartość tygla do formy. Szlaka udziału w spawaniu nie bierze i zostaje odprowadzona kanałem z formy na-



Rys. 3

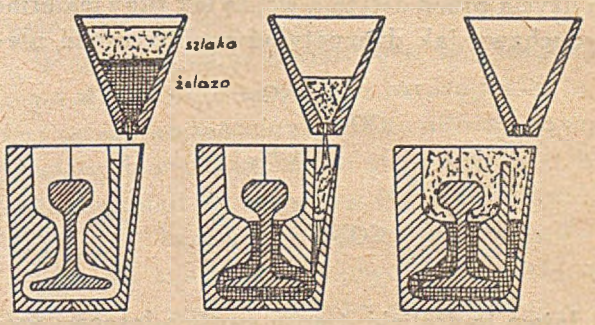
zewnątrz. Rysunek 3 i 4 przedstawia przebieg spawania żelaza profilowego o przekroju kwadratowym.

Na rysunku 3 mamy przekrój podłużny i poprzeczny dwu kawałków żelaza (W), formę z cienkiej blachy (F), wylot (S) i wlot (E) formy.



Rys. 4.

Spawanie szyn tramwajowych i kolejowych zostało wprowadzone po raz pierwszy w 1900 roku w Niemczech. Od tego czasu datuje się rozwój spawania szyn na długie nitki torowe we wszystkich krajach europejskich. Początkowo spawano szyny na długości do 30 m, później przeprowadzono próby z dłuższymi ogniwami. W roku 1924/25 na linii Düsseldorf - Oberkassel ułożono szyny spawane w odcinkach po 1000 m, które pracowały do 1939 roku. W Polsce wprowadzono termiczne spawanie szyn metodą kombinowaną w roku 1931. Ponieważ jest to metoda, wymagająca wprawdzie większego nakładu pra-



Rys. 5.

cy, ale za to jest pewna, opiszemy ją przeto bliżej. Przy tym sposobie należy płaszczyzny czołowe szyn dobrze oczyścić przez zdjęcie cienkiej warstwy metalu, za pomocą ręcznej strugarki wahadłowej. Następnie między oczyszczone czoła szyn wkładamy blachę żelazną grubości 4 — 6 mm i dociskamy czoła szyn, za pomocą aparatu zaciskowego. Na tak zaciśnięte szyny nakłada się formę i ogrzewa styk, przy pomocy specjalnego palnika benzynowego, do temperatury około 850° C. Gdy styk już jest należycie nagrzany, zapalamy mieszankę „ferromitową"

specjalnym zapałem i po ukończeniu reakcji, wypuszczamy wytworzone żelazo do formy. Tworzenie się wieńca oblewowego przedstawiono schematycznie na rys. 5.

Szlaka, wytworzona w reakcji, znajduje się w górnej części formy i nagrzewa tylko główkę szyny do stanu nadającego się do spawania przez kucie. Czynimy to przy pomocy aparatu zaciskowego, przez dociskanie szyn. Następuje wówczas spawanie pod ciśnieniem główki szyny z wkładką. Po ostygnięciu szyny i zdjęciu aparatu zaciskowego ogrzewamy powierzchnię boczną szyny przy pomocy ręcznych strugarek. Styk jest gotowy i może być oddany do użytku.

Termit w handlu, zależnie od jego pochodzenia, posiada kilka nazw jak np. „Thermit" — Niemcy, „Thermoxyd" — Czechosłowacja, „Calonit" — Francja, „Ferromit" — Polska, jednak skład poszczególnych mas jest w zasadzie ten sam.

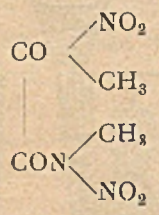
Summary:

The name „ferromit" corresponds to the german product, called „thermit". Ferromit is used for welding rails as well as pipes, parts of different machine etc. In 1931 there was adopted in Poland a combined method for thermal welding of all sorts of rails.

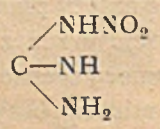
O otrzymywaniu nitroamin

Inż. *L. Heger*

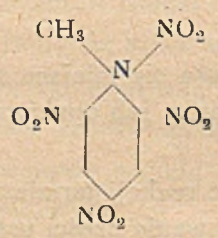
Do ostatnich czasów nasza znajomość nitroamin była niekompletna, czego przyczyny należy szukać w trudnościach, na jakie natrafiono przy wprowadzaniu grupy nitrowej do grupy aminowej, amin alifatycznych, oraz w braku zainteresowania się tą sprawą, ze względu na stosunkowo nie duże zapotrzebowanie na nitroaminy. Tę niechęć do nitroamin pogłębiły pewne obserwacje nietrwałości nitroamin, np. proponowany do użycia przed ostatnią wojną tak silny materiał wybuchowy jak dwumetylodwunitrooxamid ule-



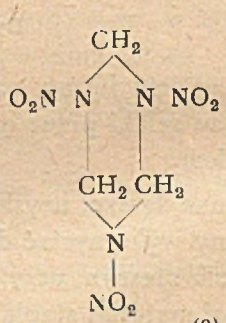
ga łatwo hydrolizie, tracąc swoje własności wybuchowe, a nawet dobrze znany tetryl, gotowany z rozcieńczonym ługiem również ulega hydrolizie na kwas pikrynowy. Dopiero zastosowanie nitroguanidyny



do produkcji prochów bezdymnych, opracowywanie nowych metod produkcji tetrylu (1) i szerokie zastosowanie jakie znalazł hexogen, (2) połączone z rozwojem nowych ciekawych metod produkcyjnych, wpłynęło wydatnie na zainteresowanie w otrzymywaniu i zastosowaniu nitroamin. Dowodem tego są prace licznych badaczy jak np. G. F. Wrighta, i współpracowników w laboratorium uniwersytetu w Toronto[1]) oraz z polskich T. Urbańskiego i S. Galinowskiego[2]).



(1)



(2)

W czasie ostatniej wojny G. F. Wright i współpracownicy na zlecenie amerykańskich władz wojskowych opracowywali w Toronto nitrowanie amin alifatycznych. Ze względu na otrzymane wyniki o dużej wartości jedynie teoretycznej, pracę tę pozwolono im opublikować.

Opisują oni nitrowanie amin alifatycznych w bezwodniku octowym stężonym kwasem azotowym w obecności kwasu solnego lub jego soli. Kwas solny, albo jego sole, spełniają w tym wypadku rolę katalizatora. Wydajność produktów, bez użycia katalizatora, jest bardzo niska; przy użyciu zaś katalizatora wzrasta do 90% i więcej.

Nitrację prowadzono w sposób następujący:

Do roztworu 108 g bezwodnego kwasu octowego i 3,8 g kwasu azotowego 99% w temp. 0°, dodaje się mieszając 16,7 g HNO_3 i 22 g dwucja-

nometyloaminy, $NH(CH_2CN)_2$, o temp. 10 — 15° C. Po 25 minutach wytrąca się biały krystaliczny osad związku kompleksowego. Następnie mieszaninę ogrzewa się przez 10 min. do 40° C., później oziębia do 5° C i wylewa do 1,5 l. wody z lodem. Wytrąca się osad dwucjanometylonitroaminy, $(CH_2CN)_2 N.NO_2$, który oczyszcza się przez rozpuszczenie w acetonie i wytrącenie wodą. Wydajność 27,7 g (93,4%), t.t. 96 — 7° C.

W podobny sposób otrzymano:

Dwucjanoacetometylonitroiminę,

$NO_2 . N (CH COCH_3CN)_2$

— t. t. 94 — 5,2° C wyd. 93,1%

Dwucjanodwumetyloacetonitroiminę,

$NO_2 N (CH_2CH_2C O CH_3CN)_2$

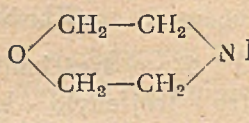
— t.t. 52 — 3° wyd. 100%.

Dwucjanopropiononitroiminę,

$NO_2 N (CH_2CH_2CN)$ — t.t. 55.7 — 6,7° C.

Kwas nitroiminodwupropionowy,

$NO_2 N (CH_2CH_2 COOH)$ — t.t. 162 — 2,5° C.

Nitromorfolinę  t.t. 53,0 — 3,8° C.

Dwuizopropylonitroiminę,

$NO_2 N (CH_3 CH CH_3)_2$

— t. wrz. 108 — 8,5° C.

Dwuetylonitroiminę, $NO_2 N (CH_2 CH_2)_2$ — t. wrz. 203 — 5° C.

Dwubutylonitroiminę,

$NO_2 N (CH_2 CH_2 CH_2CH_2)_2$

— t. wrz. 129 — 30° C. t.t. — 29° C. 11 mm.

Dwucyklohexylonitroiminę, $NO_2 (C_6H_{11})_2$ t. t 134 — 4,5° C.

Dwuizobutylonitroiminę,

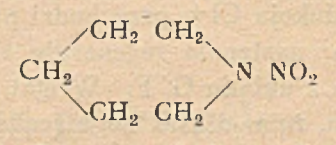
$NO_2N (CH_3 CH_2 CH. CH_3)_2$

W dalszym ciągu otrzymano silny materiał wybuchowy, dwunitrooxydwuetylonitroiminę, $(NO_2OCH_2 CH_2)_2 N.NO_2$ — t. t 49,5 — 51,5° C. przez nitrowanie wobec HCl w $(CH_3CO)_2O$ dwuetanoloaminy, $(CH_2CH_2OH)_2N H$. — wydajność 90%.

Przy pracach tych zaobserwowano ciekawy wpływ katalityczny kwasu solnego i $ZnCl_2$ na aminy pierwszo i drugorzędowe. Mianowicie stwierdzono, że obecność kwasu solnego lub $ZnCl_2$ w reakcji nitracji amin alifatycznych, ułatwia nitrowanie i wyraźnie podnosi wydajność, tak np. $ZnCl_2$ użyty jako katalizator podnosi wydajność dwumetylonitroiminy

$(CH_3)_2N.NO_2$

z 5% do 65% i nitropiperydyny



z 4% na 58%, w reakcji trwającej 45 minut.

Dalej stwierdzono, że nitracja chloroamin przebiega tak samo bez kwasu solnego, jak i w obecności tego kwasu. Z porównania tych faktów wyciągnięto wnioski, że przy nitrowaniu amin alifatycznych w bezwodniku octowym wobec HCl lub $ZnCl_2$, jako nietrwały produkt przejściowy powstaje chloroamina.

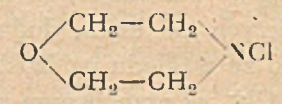
Fakt ten potwierdzony został doświadczalnie przez wyodrębnienie produktów pośrednich, takich, jak 2,2' dwunitrooxydwuetylochloroamina $(O_3NCH_2CH_2)_2 N Cl$, ciecz zielono - żółta, o d_4^{25} 1,433, niestała przy 0° C;

dwubutylochlorimina, $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2N. Cl$ jako olej w t. krz. — 60°;

Dwuizopropylochlorimina,

$(CH_3CH CH_3)_2N.Cl$ t. wrz. 1,6 mm 21°

oraz 4-chloromorfolina



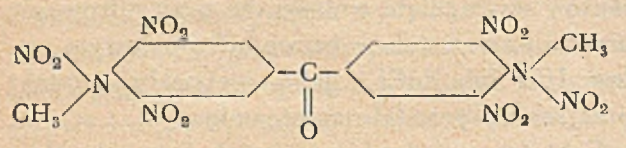
t. wrz. 40,5 — 44°, która ulega natychmiastowemu rozkładowi.

W dalszym ciągu stwierdzono, że zasadowość amin w kwasie octowym jest bardzo mała, że są one częściowo zasocjowane, i że nitrowanie amin drugorzędowych, zapomocą stężonego — HNO_3, w bezwodniku octowym jest tym trudniejsza, im amina jest bardziej zasadowa; w przypadkach nitrowania amin o stosunkowo dużej zasadowości należy używać HCl, jako katalizatora, w dużych ilościach.

Ze spostrzeżeń powyższych wyciągnięto wnioski, że nie sam chlorowodór, ale powstający w czasie reakcji dodatni jon chlorowy, wpływa na szybkość i wydajność nitrowania amin alifatycznych i że reakcję zapoczątkowuje działanie kwasu azotowego na chlorek, względnie chlorowodór.

Wobec tego, że nitrowanie wobec katalizatorów jest reakcją łańcuchową, wydawałoby się, że wystarczy zapoczątkować nitrację niewielkim dodatkiem HCl, aby w dalszym ciągu przebiegała samorzutnie dalej.

Tak jednak nie jest. Przeprowadzone analizy wykazały, że w układzie reagującym: kwas azotowy, kwas solny, bezwodnik octowy — zużycie NO_2^- i produkcja Cl^+ przechodzi przez pewne maximum; następnie regeneruje się HNO_3, a Cl^+ znika z układu G. F. Wright i inni tłumaczą to tym, że w czasie biegu reakcji tworzy się jakiś ester chlorowy, który na skutek rozkładu, wydziela wolny chlor, to zaś stwarza stałe zapotrzebowanie na HCl, gdyż zmniejszenie stężenia Cl^+ sprzyja regeneracji HNO_3.

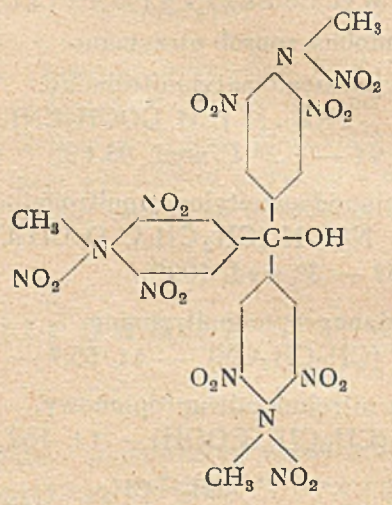


3, 5, 3', 5' - czteronitro - 4, 4' - bis - metylonitroamino - benzofenon.

W daszym ciągu stwierdzono, że w przypadku łatwo nitrujących się amin, dodatek $ZnCl_2$ wpływa dodatnio ze względu na bardzo szybkie gromadzenie się Cl^+, w przeciwnym zaś wypadku, w razie trudno zachodzącego nitrowania na skutek tworzenia się estru CH_3COOCl, wpływ ten jest ujemny, gdyż wskutek niezużywania przez chloroaminę estru, ulega on rozkładowi i wydzielający się pierwiastek chlor działa destrukcyjnie na samą aminę. Z tych samych powodów uważa się, że w przyszłych nitacjach w układzie HCl — HNO_3 — $(CH_3CO)_2O$, ani kwasy chlorooctowe, ani kwas nadchlorowy nie będą mogły być używane.

Na zakończenie pragnąłbym kilka słów dodać o nowych nitrozwiązkach, otrzymanych przez S. Galinowskiego i T. Urbańskiego.

Związki te: 3, 5, 3', 5' — czteronitro -4, 4'-bismetylonitroaminobenzofenol „i 3, 5, 3', 5', 3'', 5''— sześcionitro - trój - 4, 4', 4'' metylonitroaminotrójfenylo - karbinol, otrzymane przez nitrowanie auraminy i fioletu krystalicznego mają ciekawą budowę:



3, 5, 3', 5', - 3'', 5'' — sześcionitro - trój - 4, 4', 4'', - metylonitro - trójfenylo - karbinol.

Związki powyższe należą do grupy tzw. „politetrylów".

LITERATURA:

1. Wright G. F. i inni. (Can. J. Research 26 B, 89—103 (1948): 104—113, 114—37, 138—53; C. A., 42, 14, 16 (1948). Can. J. Research 26 B, 257—70 (1948); 271—83; 284—93; 294—308).
2. S. Galinowski i T. Urbański, Products of nitration of some derivatives of dimethylaniline: auramine and crystalviolet (J. Chem. Soc. — w druku).

Summary:

A general description of the work which was carried out by G. F. Wright, University of Toronto is described.

Also a quotation of the paper by Galinowski and Urbański is given.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

W. BRYTANIA

Zagadnienia pyłowe w przemyśle

The Chemical Age, 2 październik 1948.

Z inicjatywy angielskiego Towarzystwa Przemysłu Chemicznego odbyła się na uniwersytecie w Leeds, w końcu września rb., specjalna konferencja, poświęcona zagadnieniom pyłowym w przemyśle, szczególnie ważnym ze względu na tzw. choroby zawodowe, którym podlegają pracownicy, najczęściej fizyczni, zatrudnieni w fabrykach.

Ważną rzeczą jest sprawa szybkiego wykonania analizy cząsteczek pyłu, a także ustalenia punktów na terenie obiektów przemysłowych, z których one pochodzą. Jako przykład lekceważenia zdrowia oraz pewnego hazardu można podać fakt, że w Ameryce budowano fabryki-olbrzymy, w których cyrkulujący pył wynosił 30 ton na minutę.

Za mało ostrożnie, ze względu na eksplozję pyłu, pracuje się także, przygotowywując paliwo sproszkowane przy wyrobie materiałów wybuchowych.

Dla porównania, można wyprowadzić szereg analogii, co do zapalności i wybuchowości mieszanin gazowych i pyłowych. Moment zapłonu zależy tu od temperatury gazu; na temperaturę zapłonu wskazuje wartość kaloryczna mieszaniny gazowej. Przy zastosowaniu tych zasad do pyłów, obserwuje się pewne anomalie: np. wartość kaloryczna dolnej granicy mieszaniny pył-powietrze może być dużo niższa, niż odpowiedniej mieszaniny gaz-powietrze ilość ciepła doprowadzona do mieszaniny gaz-powietrze, powodująca eksplozję, nie wystarcza dla mieszaniny pył-powietrze. Tłumaczy się to założeniem, że płomień w eksplozjach pyłowych nie jest ciągły, jak to ma miejsce w środowiskach gazowych, lecz, że każda cząsteczka pyłu w przestrzeni spalania posiada oddzielny obszar, objęty płomieniem, tak że płomień eksplozji posiada jak gdyby strukturę ziarnistą. Z drugiej strony wartość kaloryczna wyżej wzmiankowanych mieszanin może być dużo większa dla pyłu niż dla gazu, co zależy od temperatury zapłonu oraz łatwości zapłonu paliwa.

Większe znaczenie ostatniego czynnika, w wypadku eksplozji pyłowych, przypisuje się większej pojemności cieplnej paliwa stałego, szczególnie w porównaniu z przestrzenią, jaką zajmuje.

Zwrócono uwagę na prawdopodobny efekt zmieniających się szybkości granicznych cząsteczek pyłu, wywierany na mechanizm przenikania płomienia przez chmurę pyłową i na rolę lotności, która ułatwia zapalenie i przenoszenie się płomienia.

Chmura pyłowa może być doprowadzona do zapłonu przez wyładowania elektrostatyczne; ważnym czynnikiem określającym zapłon jest tu energia wyładowania. Okazuje się, że w procesach przemysłowych, w warunkach nienormalnych, lecz w żadnym wypadku nie niemożliwych, ładunki elektrostatyczne mogą się magazynować i wytwarzać energie do 0,01 joula, a tym samym wyładowania iskrowe. Spotyka się także energie pięciokrotnie większe.

Magazynowanie ładunków może następować na każdym izolowanym przewodniku, także na ciele człowieka.

W przemyśle, najlepszą metodą ochrony przed ewentualnością eksplozji pyłowych jest zapobieżenie akumulowaniu się ładunków elektrostatycznych oraz zbieranie i usuwanie wytwarzanych pyłów.

Uziemienie wszystkich przewodników zapobiegnie zbieraniu się na nich wolnych ładunków, jednak będą się one zbierać dalej na ciałach nieprzewodzących, jak np. pasy gumowe itp.

W przemyśle barwników i półproduktów mamy również bardzo często do czynienia z pyłami. Do reakcji najczęściej używa się ciała sproszkowane; powstaje więc problem odpowiedniego załadowania takiej substancji do reaktora. Różne operacje, jak rozdrabnianie, suszenie substancji rozdrobnionej, a właściwie sproszkowanej, nastręczają duże trudności.

Przy ogrzewaniu pieców koksowniczych gazem zdarza się, że regeneratory są zanieczyszczone ciałami stałymi. Gaz wymywany w skruberach za pomocą wody, opuszczał je, zawierając ciała stałe o dość wysokim procencie chloru. Jak wykazano, chlor ten nie pochodził z wody, lecz z koksu. Zainstalowano odpylacze elektrostatyczne, jednak nie można było z nimi długo pracować, ze względu na wytwarzające się stalaktyty, które można było usunąć jedynie przez wydrapywanie. Problem oczyszczania gazu rozwiązano w końcu w ten sposób, że w gazie odparowywano pewną ilość oleju smołowego, który kondensował się na stałych cząstkach, przed wejściem gazu do odpylacza.

Skraplanie się cząstek ciekłych na stałych i tworzenie się mgły smołowej, występuje również w gazie węglowym oraz w karburowanym gazie wodnym. Kropelki smoły w szybkobieżnych ekshaustorach wykazują, że nie zależy to jedynie od obwodowej szybkości ekshaustora, lecz od temperatury gazu, opuszczającego chłodniki oraz od budowy tych ostatnich. Te dwa czynniki są bardzo ważne dla określenia wielkości kropelek, wchodzących do ekshaustora. Dla jaknajdalej idącego usunięcia jest pożądana kondensacja danej ilości smoły — raczej na małą ilość dużych kropel, niż na dużą ilość małych.

Trochę światła na tworzenie się kropelek cieczy drogą kondensacji w parach przesyconych, rzuca sprawa tworzenia się żywicy zawierającej azot w gazie węglowym. Fenomen ten da się wytłumaczyć na zasadzie występowania kondensacji na cząstkach stałych, jonach gazowych, lub też spontanicznie, bez jądra, zależnie od stopnia przesycenia.

H. B.

FRANCJA

Badania australijskie nad zastosowaniem oleju kartamowego

Peintures, Pigments, Vernis N 4. 1948.

Niewystarczająca podaż na rynkach światowych olejów schnących, spowodowała, że w Australii zarówno jak gdzieindziej, bada się możliwości zastosowania produktów zastępczych — zwłaszcza w wypadkach stosowania oleju lnianego.

Badania „Waite Agricultural Research Institute" (Rolniczy Instytut Badań) i „Munitions Supply Laboratories" (Laboratoria Dostaw Amunicji) przyczyniły się do zrozumienia znaczenia, jakie ma kwiat kartamy i olej zawarty w ziarnach tej rośliny. Obecnie uprawa i handlowa eksploatacja kartamy rozwijają się coraz bardziej w krajach rolniczych.

Kartama, sprowadzona do Australii ze Stanów Zjednoczonych w r. 1940, jest rośliną dobrze przyjmującą się i, w zależności od gruntu, dochodzi do wysokości 60 cm — 1.20 m.; Jest to roślina wieloletnia, z rodziny Asteraceae, o kwiatach kremowych lub pomarańczowych, mająca ziarna białawe, dość podobne do ziarenek szyszek świerkowych. Bardzo ceniona kiedyś jako źródło kartaminy, barwnika czerwonego, była uprawiana przede wszystkim w Egipcie i w Indiach Angielskich, dziś jest poszukiwana głównie jako dostarczycielka ziarn oleistych w okolicach mało wilgotnych. Nie jest wrażliwa ani na mróz, ani na suszę, z powodu korzeni, dochodzących do głębokości około 2 m.; jest to roślina bardzo odporna. Co więcej, łatwo wytrzymuje długą przerwę między okresem dojrzewania, a czasem zbioru, bez obawy zniszczenia przez ptaki i słoty.

Dzięki pracom i badaniom specjalistów australijskich, dokonanych w przeciągu ostatnich 6 lat, z ziarn tej rośliny otrzymano surogat oleju lnianego, przeznaczony do produkcji farb i lakierów. Były dokonane liczne próby uprawy w różnych warunkach klimatycznych i na różnych glebach. Oprócz ziarna amerykańskiego sprowadzono również i inne odmiany z Kanady i Indji Angielskich, mając na celu stworzenie jednej lub kilku odmian Kartamy silnie oleistej i najlepiej przystosowanej do warunków australijskich. Ziarna kartamy w dobrym gatunku zawierają od 22 — 28% oleju. W Stanach Zjednoczo-

nych odmiany selekcjonowane dają do 34%, a ze zbiorów w Afryce Płd. otrzymano 35%. W Australji stwierdzono, że zawartość oleju w zbiorze z roku bardziej deszczowego, wzrasta zwykle o 1 — 2%, podczas gdy liczba jodowa oleju maleje o 4 — 5 jednostek. Poniższa tabela daje średnie własności oleju kartamowego:

Liczba jodowa	145
Gęstość przy 15° C . . .	0,900
Liczba zmydlenia	192
Zawartość części nie zmydlających się	1%
Spółczynnik załamania n w 15° C. .	1,462

Wydobycie oleju

Tytułem eksperymentu pewną ilość ziarn, zebranych na początku roku (lato w Australii), zmagazynowano do października, a potem oddano do Munitions Supply Laboratories. W tym laboratorium ziarno, które zawierało około 90% wilgoci, zostało naprzód zgniecione, następnie pięciokrotnie ekstrahowane rozpuszczalnikiem Shel X 2 w temperaturze pokojowej.

Następnie olej regenerowano przez odparowanie rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. Analiza tego oleju, w porównaniu z analizą oleju lnianego, przedstawia się następująco:

	Rodzaje ziarna		
	Kartama		Len
	USA	AUSTRALIA	
Ciężar właściwy 25° C	0,922	0,921	0,928
Spółczynnik załamania n, 25° C . . .	1,4745	1,4741	1,4797
Lepkość przy 25° C	48,4	47,7	—
Barwa (Lovibond) warstwa 1 cm. . . .	0,8R 14Y	0,7R 6 Y	1,0R 20 Y
Zdolność absorbcji oleju (przy użyciu ZnO) %	15	18	13
Liczba kwasowa (mg KOH na g) . . .	1,1	1,0	7,5
Liczba zmydlania (mg. KOH na g) . .	190	191	193
Liczba jodowa (Wijs, 1 godz.)	146,0	145,8	185,0
Bromki nierozpuszczalne	—	—	49
% części niezmydlających się	85,9	85,3	120,7
Kwasy nasycone (metodą Bertram) . . .	8,6%	7,3%	9,2%

Jak dotychczas, składu oleju, nie można było określić z całkowitą dokładnością. Można jednak powiedzieć, że zawiera on głównie:

Kwas linolowy . . .	około 70%
Kwas olejowy . . .	15 — 25%
Kwasy nasycone . . .	5 — 10%

Te liczby, według zdania wielu rzeczoznawców, wskazują na to, ce olej kartamowy jest artykułem pożądanym w przemyśle lakierniczym i farbiarskim, gdyż nie żółknie i może być stosowany w farbach pokostowych, używanych do malowania wnętrz. Doświadczenia, zmierzające do ocenienia jego odporności na zewnątrz — na powietrzu, wykazały, że dodatek oleju kartamowego do farb, zawierających olej lniany, poprawił wyraźnie ich jakość. Tak samo farby, zawierające biel ołowianą, zyskują przy dodaniu oleju kartamowego. Olej, wydobyty w roku 1935 z ziarn kartamy, plantowanej w Stanach Zjednoczonych w celach doświadczalnych, został natychmiast zakupiony przez amerykańskich fabrykantów farb.

Z tego widać, że oba gatunki oleju kartamowego są bardzo do siebie podobne, a od oleju lnianego różnią się 1) liczbą jodową (dużo niższą) i 2) prawie całkowitym brakiem kwasów tworzących bromki nierozpuszczalne. Uważa się powszechnie, że żółknięcie błony, utworzonej przy użyciu olejów, takich jak olej lniany, pochodzi od obecności w nich kwasu linolenowego. Oleje słonecznikowe i sojowe, które wcale lub prawie wcale, tego kwasu nie zawierają, nie wykazują tej ujemnej cechy. Ilość kwasu linolenowego waha się, według różnych badaczy, w oleju kartamowym od 2,75% — 5,7%. Badania, prowadzone różnymi metodami ustaliły następujący skład oleju kartamowego:

KWAS	Metoda spektrofotometryczna	Metoda z założeniem nieobecności kwasu linolenowego	obecności kwasu linolenowego
	%	%	%
Olejowy . . .	15,5	19,0	17,9
Linolowy . . .	76,9	75,2	71,9
Linolenowy . .	0	0	2,6
Kwasy nasycone .	7,6	5,8	7,6

Ogólnie można powiedzieć, że doświadczenia wykazały, iż kwas linolenowy w oleju kartomowym bądź nie występuje wcale, bądź też w bardzo małych ilościach. Własności schnące oleju odmiany amerykańskiej i australijskiej zostały porównane z własnościami analogicznymi oleju lnianego czystego oraz z dodatkeim sykatyw obcych.

Warstwa grubości około 0,025 mm. została nałożona na płytkę szklaną i następnie osuszona w świetle rozproszonym w temperaturze od 20 — 25° C.

Wyniki były następujące:

Procent dodanej sykatywy metalicznej	Olej kartamowy		Olej lniany
	Odmiana amer.	Niphad/austr.	
Bez dodatku . .	więcej niż 7 dni	więcej niż 7 dni	5 1/2
0,5 ołowiu . .	20 godz.	18 godz.	30 — 40
0,03 manganu . .	8 — 16 „	8 — 16 „	18 godz.
0,05 kobaltu . .	7 „	7 1/2 „	7 1/2

Jak widać stąd, olej kartamowy bez dodatku sykatyw schnie wolniej, zaś przy dodatku sykatyw, prędzej niż olej lniany.

Co się tyczy szybkości gęstnienia oleju kartamowego, to doświadczenia wykazały, że wzrost lepkości oleju kartamowego dokonuje się z początku wolniej w porównaniu z olejem lnianym, ale potem wyrównuje się to i maksymum gęstości osiągają prawie w tym samym czasie. Co się tyczy barwy i kwasowości oleju kartamowego w wyższej temperaturze w porównaniu z olejem lnianym, otrzymujemy następujące zależności:

Olej	Temperatura	Barwa (Lovibond) Warstwa 1 cm.	Kwasowość mg. KOH na g.
Kartamowy	280	1,5 R LOY	2,8
	300	4,6 R 28Y	4,9
Lniany	280	3,5 R 27Y	2,9
	300	6,2 R 27Y	4,3

Wzrost kwasowości przebiega w obu olejach praktycznie tak samo, lecz intensywność barwy w oleju kartamowym jest słabsza. Co się tyczy zastosowania oleju kartamowego do lakierów. to na podstawie badań, przeprowadzonych nad pewną ilością lakierów, przygotowanych na podstawie żywic alkilowych i fenolowych, stwierdzono wyższość tego oleju nad lnianym, zwłaszcza, jeżeli chodzi o dużo jaśniejszą barwę. Schną równie szybko, lecz błona wysuszona z oleju kartamowego jest nie taka twarda. Odporność na wodę i alkalia jest w przybliżeniu taka sama, oprócz lakierów o podstawie żywic alkylowych; lakiery zawierające olej kartamowy są bardziej odporne.

Farby białe, kremowe, czerwone i brązowe, przygotowane na oleju kartamowym, z sykatywami 0,5 ołowiu i 0,05 manganu, suszone w ciągu 7 dni w ciemności dały wyniki na korzyść oleju kartamowego, nie wykazując żółknięcia.

Badania nad emaliami z użyciem oleju kartamowego wykazują możność zastąpienia nim oleju lnianego. Ponieważ badania są jeszcze w toku, więc trudno jest sądzić konkretnie o wynikach.

I. D.

SZWAJCARIA

Oznaczenie kolorymetryczne bizmutu w preparatach farmaceutycznych i biologicznych

Schweizerische Apotheker Zeitung 1948 r. Nr 2.

Oznaczenie bizmutu w preparatach farmaceutycznych nie nastręcza, zwykle specjalnych trudności. W wielu wypadkach, jednak, oddzielenie od innych substancji towarzyszących, nastręcza duże trudności. Dla szybkiego oznaczenia bizmutu dałaby się wykorzystać reakcja jego związków z tiomocznikiem. Powstający związek kompleksowy posiada barwę żółtą, która utrzymuje się w ciągu paru godzin.

Substancję do oznaczenia należy, ogrzewając, rozpuścić w kwasie azotowym i wodzie. O ile mamy do czynienia z roztworem olejowym lub z zawiesiną, wtedy rozpuszcza się preparat w chloroformie, lub eterze, a związek bizmutowy wyodrębnia przez destrakcję 10% kwasem azotowym. Przez ogrzewanie usuwa się z ekstraktu ślady rozpuszczalników organicznych.

Roztwór tiomocznika przygotowuje się przez rozpuszczenie 10 cz. substancji w 100 cz. 1 n kwasu azotowego. Reakcja ta może mieć szerokie zastosowanie praktyczne.

Charakterystyczna reakcja α hydroksykwasów

Pharmaceutica Acta Helvetiae Nr. 3 1948

Przy ogrzewaniu substancji tych z 80% lub też stężonym kwasem siarkowym, następuje rozpad z wydzieleniem kwasu mrówkowego lub jego produktów rozkładu oraz substancji, zawierającej grupę aldehydową lub ketonową. Aldehydową w wypadku, gdy substancja wyjściowa posiadała grupę CHOH, ketonową — gdy posiadała grupę COH.

Grupę aldehydową i ketonową można łatwo wykryć.

Przykłady.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} = HCOH + CH_2O$$

Kwas glikolowy

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ COHCOOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} = HCOO + \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

Kwas cytrynowy — Kwas acetonodwukarbonowy

U. S. A.

Fluidyzacja

W piśmie Chem. Eng. Progr. 44, (7), 511 (1948) ukazał się artykuł M. Leva i współpracowników pt. „Wstęp do fluidyzacji". Podajemy skrót tego artykułu.

W ciągu kilku ostatnich lat, przez zastosowanie fluidyzacji, został dokonany znaczny postęp w dziedzinie procesów kontaktowych. Fluidyzacja, tj. proces, polegający na tym, że rozpylony katalizator przybiera własności płynu, ma wiele zalet, a mianowicie: dobre warunki przenoszenia ciepła, wyrównanie temperatur, prosta budowa aparatury, ciągłość i łatwość prowadzenia procesu.

Najszersze zastosowanie techniczne znalazła obecnie fluidyzacja przy krakowaniu w nafciarstwie. Powodzenie tam osiągnięte, skłania do stosowania tego procesu przy gazowaniu węgla i wytwarzaniu paliw syntetycznych. W ostatnim przypadku musi być stosowany katalizator, dający minimum parafiny (niszczącej fluidyzację).

Celem tej pracy są studia nad mechanizmem fluidyzacji i wyprowadzenie zależności przydatnych przy projektowaniu reaktorów. Głównym tematem jest badanie przepływu gazu przez ładunek nieruchomy aż do momentu ekspansji.

Jeżeli rzucimy ziarnisty materiał do naczynia, przybierze on pewien ciężar usypowy, zależny od kształtu i wymiarów ziarnek. Uderzając w ścianki tego naczynia, można osiągnąć bardziej gęste zbicie. Jeżeli przez ten ładunek będziemy przepuszczali gaz od dołu, będziemy mogli stwierdzić określony spadek ciśnienia na pokonanie oporów przypływu. Przy wzroście szybkości gazu rośnie również to ciśnienie, aż do momentu, gdy przewyższy ono ciężar słupa pyłu.

Wyrazi się to równaniem:

$$\triangle P = \frac{V_T}{A_T}(1-\delta)(\rho_s - \rho) \quad . \quad . \quad (1)$$

gdzie $\triangle P$ — ciśnienie, V_T — objętość słupa pyłu A_T — przekrój poprz. kolumny, δ — ułamek objętości swobodnej słupa pyłu (między ziarnami), ρ_s — ciężar wł. ziarn., ρ — ciężar wł. gazu. Dalszy wzrost szybkości przepływu gazu nie zwiększa już ciśnienia, ale powoduje ekspansję złoża i przejścia w stan fluidalny, tj. ruch ziarnek.

Specjalne znaczenie ma właśnie ta ułamkowa objętość swobodna, odpowiadająca pierwszemu momentowi fluidyzacji. Dalszy wzrost przepływu gazu zwiększa intensywność ruchu pyłu. Ruch ten nie jest całkiem chaotyczny, ale przypomina ruch cieczy ogrzewanej w rurce pionowej. Przy jeszcze wyższej szybkości powierzchnia górna słupa pyłu wyraźnie fluktuuje. Można

zauważyć pęcherzyki gazu, przedzierające się do góry. W kolumnach o małej średnicy może to przekształcać się w „korki" — tj. unoszenie części ładunku do góry i rozsypywanie go po drodze. Ciśnienie przy tym bardzo wyraźnie waha się w szerokich granicach. Czasami spotykamy się też z innym zakłóceniem, a mianowicie z tworzeniem się kanałów w ładunku, którymi przepływa główny strumień gazu. Tworzenie się tych kanałów jest uwarunkowane różnymi czynnikami.

Jednym z nich może być wilgoć w ładunku, zlepiająca pył w grudki, przez które gaz toruje sobie drogę. Przy małej średnicy kolumn, kanały powstają przy ściance, co spowodowane jest tym, że opór dla przepływu jest większy wzdłuż osi kolumny.

Dla dużych aparatów zjawisko to jest mocno zredukowane. Przy wyższych szybkościach przepływu, kanały te są zniszczone przez wstrząsy i silniejsze mieszanie. Stwierdzono również, że kanały łatwiej się tworzą w pyle o drobniejszym ziarnie, co jest obecnie niezrozumiałe.

Specjalnym zagadnieniem, ważnym dla techniki, jest możność przewidywania szybkości gazu, przy której zaczyna się ruch pyłków. Rozważanie tego zagadnienia wymagało zdefiniowania zastępczej średnicy pyłków.

$$Dp = \sum_{z=1}^{z} (Xd_p)_z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

gdzie dp, to średnice różnych ziarnek frakcji pyłu, X — to ułamki wagowe tych frakcji, Dp — zastępcza średnica ziarnek.

Uwzględniono również czynnik kształtu pyłku jako:

$$\lambda = 0.205 \cdot \frac{A}{V^{2/3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

gdzie A — powierzchnia ziarnka V — jego objętość. Definicja taka ma tę zaletę, że dla ziarnek dokładnie kulistych $\lambda = 1$. Dla wszelkich innych kształtów $\lambda > 1$

Dawniejsze badania autora [Chem. Eng. Progr. 43, 10, 549 (1947)] dowiodły, że opór dla gazu, przepływającego przez nieruchomą warstwę materiału sypkiego, może być przedstawiony w następujący sposób:

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{4f.(1-\delta)^2}{\delta^3} \cdot \frac{L}{D_p} \cdot \frac{W^2}{2g} \cdot \lambda^2 \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

gdzie L — to wysokość słupa materiału sypkiego, w — szybkość liniowa gazu, liczona na pustą kolumnę.

Faktyczna część doświadczalna tej pracy polegała, na pomiarach współczynnika f. Okazało się, że można go przedstawić jako funkcję zmodyfikowanej liczby Reynolds'a

$$Re = \frac{Dp.G}{\eta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

gdzie G — to wydajność przepływu gazu ($G = W.\rho$) zaś η — to lepkość gazu. Co więcej dla $Re < 100$, funkcja ta ma bardzo prosty charakter.

$$f = \frac{C}{Re} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

gdzie C — stała, zależna od kształtu cząstek. Dla kulistych ziarnek C = 100. Dla piasku o okrągłych ziarnkach C = 135. Dla piasku o ziarnkach ostrych C = 225. Ponieważ spory są proporcjonalne do λ^2, więc dając dla kuli $\lambda = 1$, można znaleźć dla gładkiego piasku $\lambda = 1{,}16$, dla ostrego $\lambda = 1{,}50$

Uwzględniając te osiągnięcia otrzymano z (4)

$$\Delta P = \frac{200\ G.\eta.L.\lambda^2(1-\delta)^2}{Dp^2.\rho g.d^3} \quad . \quad . \quad (7)$$

Przyrównując do (2), otrzymamy wydajność przepływu gazu przy pierwszym poruszeniu, nieruchomego poprzednio ładunku materiału sypkiego (ekspansja ładunku)

$$G = \frac{0.005\ Dp^2\delta^3(\rho_s - \rho)\rho.g}{\lambda^2.(1-\delta)\ .\ \eta} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Znaczenie tego wzoru ilustruje załączony przykład:

Badanie mikroskopowe wskazuje, że kształt ziarn piasku, użytych w pewnym procesie, jest pośredni między ostrym i okrągłym. Dla następujących warunków należy znaleźć minimum szybkości powietrza, niezbędnej dla ekspansji ładunku.

Średnica kolumny D	=	10 cm
Ciężar złoża M	=	4,5 kg
Wysokość słupa pyłu L	=	38 cm
Średnica ziarnek Dp	—	0,0088 cm
Ciężar wł. ziarnek ρs	—	2,65
Temperatura t	=	20° C.
Ciśnienie pow. wchodz. P	=	1,06 kg/cm²

Obliczamy przede wszystkim objętość swobodną

$$\delta = \frac{V\,całk - V\,pias.}{V\,całk} = \frac{\frac{\pi D^2}{4} \cdot L - \frac{M}{\rho^3}}{\frac{\pi D^2}{4} \cdot L} =$$

$$= \frac{\frac{3{,}14 \cdot 10^2}{4} \cdot 38 - \frac{4500}{2{,}65}}{\frac{3{,}14 \cdot 10^2}{4} \cdot 38} = 0{,}44$$

Stąd:

$$\frac{1-\delta}{\delta^3} = 6{,}3$$

Czynnik kształtu:

$$\lambda = \frac{1{,}16 + 1{,}50}{2} = 1{,}33$$

Ciężar wł. powietrza

$$\rho = \frac{29}{22{,}4} \cdot \frac{273}{293} \cdot \frac{1{,}06}{1} = 1{,}28\ kg/m^3$$

Szybkość liniowa powietrza (liczona na pustą rurę) będzie wedł. (8)

$$w = \frac{G}{\rho} = 0{,}005 \cdot \frac{(0{,}000088)^2}{(1{,}33)^2} \cdot \frac{2650}{6{,}3} \cdot \frac{1000}{0{,}02} =$$

$$= 0{,}45\ m/s$$

J. C.

Z. S. R. R.

Struktura katalizatorów szkieletowych i ich geneza

Katalizatory szkieletowe należą do stosunkowo nowych i mało poznanych typów katalizatorów do reakcyj niejednorodnych. Posiadają one znaczenie nie tylko w technice laboratoryjnej[1]) przy syntezach, szczególnie jako b. aktywne katalizatory uwodorniające, lecz znalazły również zastosowanie w technice fabrycznej. Między innymi nikiel, sporządzony wg M. Raney'a[2]), stosowany był przez I. G. Farbenindustrie przy otrzymywaniu rozpuszczalnika — metylopentandiolu — drogą uwodorniania (bezciśnieniowego) alkoholu dwuacetonowego.

Jak podaje Alton E. Bailey, niklu Raney'a używa się również do uwodorniania tłuszczów i olejów, jak też i w wielu procesach technicznych uwodorniania.

Zaletą główną, wysuwaną przez fachowców, jest prostota aktywacji.

Przygotowanie tego katalizatora nie wymaga pieców redukcyjnych i wody destylowanej w odróżnieniu od katalizatorów otrzymanych na drodze mokrej.

Podstawową zasadą otrzymywania katalizatorów szkieletowych jest selektywne usuwanie, przeważnie drogą wyługowywania, jednego ze składników związku intermetalicznego (t.j. stopu, którego składniki tworzą związek chemiczny) i wytwarzanie tą drogą t. zw. struktury szkieletowej.

Dotychczas M. Raney, jak też i G. M. Schwab[4]) sądzili, że aktywność katalityczna stopów tego rodzaju jest wynikiem powstawania (przy wyługowywaniu) t. zw. siatki niepełnej (z defektami) t.j. siatki z miejscami pustymi tam, gdzie uprzednio w Ni_2Al_3 znajdowały się atomy glinu. Na skutek tego rodzaju siatki krystalicznej, występowałoby niepełne nasycenie wartościowości pozostających atomów metalu.

Zupełnie nowe światło na strukturę katalizatorów szkieletowych rzuciły prace S. L. Lelczuka i jego współpracowników, opublikowane w Dokł Ak. N. Z.S.R.R.

Wyługowane stopy o składzie, odpowiadającym Ni_2Al_3 oraz $CuAl_2$, były poddane badaniom rentgenowskim[5]).

Badania te pozwoliły wyjaśnić procesy, zachodzące w rezultacie selektywnego usunięcia jednego ze składników stopu.

Przede wszystkim S. L. Lelczuk stwierdza, że w wyniku selektywnego usunięcia jednego ze składników związku intermetalicznego, pozostałe atomy drugiego składnika ulegają przegrupowaniu, tworząc siatkę krystaliczną, właściwą pozostałemu pierwiastkowi. Pozostające atomy niklu po usunięciu atomów glinu z Ni_2Al_3, ule-

gają przegrupowaniu, tworząc normalną siatkę niklu (wzgl. miedzi) — układu regularnego.

Rentgenogramy stopu ługowanego Ni_2Al_3 (wzgl. $CuAl_2$) scharakteryzowane zostały jako rentgenogramy Ni (wzgl. Cu) z pewnymi liniami produktu wyjściowego.

Następnie w/g S. L. Lelczuka oddzielne kryształki Ni_2Al_3 (wzgl. $CuAl_2$) ulegają rozpadowi na mnóstwo malutkich kryształków, wielkości rzędu 10^{-6} — 10^{-7} cm tj. w wyniku ługowania zachodzi silne rozprószenie katalizatora.

Przy wymienionym wyżej przegrupowaniu atomów w Ni_2Al_3 (wzgl. $CuAl_2$) powstają oddzielne skupienia niklu (wzgl. miedzi). Jednak pełna rekrystalizacja tu nie zachodzi, gdyż otrzymuje się strukturę „pulchną", a nie zwykłą, np. miedź plastyczną.

Pomiędzy powstałymi skupieniami atomów pozostają miejsca puste — kanaliki, wielkość których zależy prawdopodobnie od stopnia wyługowania i charakteru usuwanego składnika, jego atomowej średnicy i temp. wyługowania.

Przy usuwaniu atomów jednego ze składników związku intermetalicznego, zachodzi zmiana energii wewnętrznej substancji i, oczywiście, dlatego nikiel (wzgl. miedź), powstający w rezultacie takiego przegrupowania, jest znacznie aktywniejszy.

Takie przegrupowanie atomów z utworzeniem osobnych skupień niklu (wzgl. miedzi) z pustymi przestrzeniami między nimi, można objaśnić termodynamicznie. Dla aktywności katalizatora, prawdopodobnie, byłoby korzystniej, gdyby zachowała się siatka niepełna (z defektami), posiadająca wielką powierzchnię katalityczną, przy równoczesnym dużym zapasie energii wolnej.

Jednakże każdy układ dąży do przejścia w taki stan, przy którym wolna energia będzie posiadać najmniejsze znaczenie.

Przy rozpatrywaniu procesu wyługowywania związku Ni_2Al_3, należy stwierdzić, że atomy niklu przesuwają się jeden w stosunku do drugiego, tworząc skupienia atomów o normalnej siatce niklu.

Dla zapełnienia całej objętości, uprzednio zajmowanej przez Ni_2Al_3 (wzgl. $CuAl_2$), ilość samych atomów jest niedostateczna. Oczywiście na skutek tego, winny powstawać albo kanaliki — przestrzenie wolne pomiędzy skupieniami niklu wzgl. (miedzi), lub też objętość winna się zmniejszyć na tyle, by zapełnić całą przestrzeń.

Proces ten jednak nie zachodzi samorzutnie i tylko doprowadzenie ciepła z zewnątrz sprzyja w pewnym stopniu rekrystalizacji, a co za tym idzie — zmianie porowatości.

Prawdopodobnie, zbliżeniu się oddzielnych skupień atomów niklu (miedzi) przeszkadza zaadsorbowany wodór, wydzielający się w procesie ługowania, lub też odległości między skupieniami są tak wielkie, że dla ich zbliżenia potrzeba dodatkowej energii.

Dlatego dla otrzymania bardziej aktywnych struktur katalizatora, niewskazanym jest przygotowanie go przy wysokich temperaturach, przy których już jest możliwy proces rekrystalizacji. Istotnie, przy przygotowaniu katalizatorów żelaznych, Dupont G. i Piganiol P., ługując stop żelazowo-glinowy przy temp. wyższej niż 100°, otrzymali nieaktywny tlenek żelaza, a R. Paul i G. Hilly, traktując stop przy 80° — 90° w ciągu godziny, otrzymali jednak katalizator aktywny.

Pomimo dużego materiału, jaki nagromadzono dotychczas w dziedzinie przygotowania katalizatorów szkieletowych, w zagadnieniu istotnym o genezie tych katalizatorów, było wiele niejasności.

W związku z tym w jednej z ostatnich swych prac[6]) S. L. Lelczuk usiłował wyjaśnić podstawowe zagadnienia genezy tych katalizatorów. Są to zagadnienia metod topienia stopów, chłodzenia stopów i wytwarzania struktury szkieletowej.

Metody topienia składników. Z możliwych typów pieców, należy dać pierwszeństwo takiemu, w którym osiąga się lepsze wymieszanie w czasie topienia.

Mieszanie automatyczne prowadzi się w piecach wysokiej częstotliwości.

W związku z tym katalizator, otrzymany w piecu wysokiej częstotliwości winien być bardziej aktywny. Rzeczywiście znalazło to potwierdzenie w reakcji otrzymywania syntiny w obecności katalizatora Co — Si — Al.

S. L. Lelczuk, badając reakcję estryfikacji alkoholu w obecności katalizatora Cu — Al — Cr, nie ujawnił tej zależności. W obecności katalizatora, otrzymanego w piecu wysokiej częstotliwości, powstawało tyleż octanu etylu, co i w obecności katalizatora otrzymanego w piecu kryptolowym.

Niezgodności te należy tłumaczyć tym, że do otrzymywania syntiny katalizatory były przygotowywane z trudno topliwych składników, co wymagało zastosowania pieca wysokiej częstotliwości, podczas, gdy S. L. Lelczuk przygotowywał katalizator ze składników łatwo topliwych. W tym wypadku dostateczne przemieszanie osiąga się w piecu typu dowolnego.

Metody ochładzania stopu. Możliwe są dwa krańcowe wypadki:

a) powolne chłodzenie, celem wytworzenia przy stygnięciu struktury równoważnej, odpowiadającej danemu składowi,

b) szybkie chłodzenie stopu, hartowanie. W tym wypadku stan równowagi przy wysokich temp. zostaje utrwalony przy temp. pokojowej.

W obu wypadkach stop o tym samym składzie będzie posiadał różną strukturę i, oczywiście, różną aktywność katalityczną.

Dla reakcji powstawania octanu etylu przy odwodornianiu alkoholu etylowego S. L. Lelczuk otrzymał nast. wyniki:

Warunki chłodzenia	Chłodzenie w piecu do całk. ochłodzenia (12 godz.)	Chłodzenie 30 min.	Granulacja stopu wprost do oleju
wyd. estru w %	27,7	33,8	40,8

Do analogicznych wniosków doszły N. W. Wengerowa i E. A. Gastewa, badając szereg stopów Ni do hydrogenizacji olejów roślinnych.

Metody tworzenia struktury szkieletowej

Wytwarzanie struktury szkieletowej katalizatora przeprowadza się różnymi metodami, podstawą ogólną których jest zasada selektywnego usuwania jednego ze składników stopu — związku intermetalicznego. Najbardziej rozpowszechnione są stopy, w których usuwanym składnikiem jest glin lub krzem. Usuwa się je działając ługiem. We wszystkich wypadkach w katalizatorach pozostaje pewna ilość nieusuniętego glinu (min. ilość ok. 1%).

Bardzo ważną jest zależność pomiędzy stopniem wyługowania i aktywnością katalizatora. Sprawa nie polega tu wyłącznie na zwiększeniu powierzchni, o czym można sądzić wg S. L. Lelczuka, z tego, że w niektórych wypadkach obserwowano optymalny stopień wyługowywania. Np. Rappaport i Silczenko stwierdzili, że po usunięciu 40% Al, ze stopu Ni — Co — Al otrzymuje się bardziej aktywny katalizator do uwodorniania fenolu i naftalenu, niż przy większym lub mniejszym stopniu wyługowania.

Przy reakcji estryfikacji alkoholu, S. L. Lelczuk obserwował zwiększenie aktywności katalizatora wraz ze zwiększeniem stopnia wyługowywania.

Stopień wyługowania	0	25	50	75	90	~ 100
Wyd. estru w %	2,1	16,5	21,7	24,2	28,3	34,5

Analizując zagadnienie wyługowywania, powinno się brać pod uwagę 4 możliwe wypadki, a mianowicie: rozpuszczalny składnik może

1. wstrzymywać przeprowadzaną reakcję;
2. aktywować reakcję, będąc jednocześnie katalizatorem;
3. aktywować reakcję, będąc promotorem;
4. być obojętnym względem reakcji.

Oczywiście należy unikać składnika rozpuszczalnego, wstrzymującego reakcję (wypadek 1).

Jeżeli rozpuszcalny składnik jest jednocześnie katalizatorem, to koniecznym jest znaleźć optimum aktywności dla przeprowadzanej reakcji (wypadek 2).

Najbardziej pożądanym jest, gdy rozpuszczalny składnik jest promotorem. Ten wypadek posiada następujące zalety:

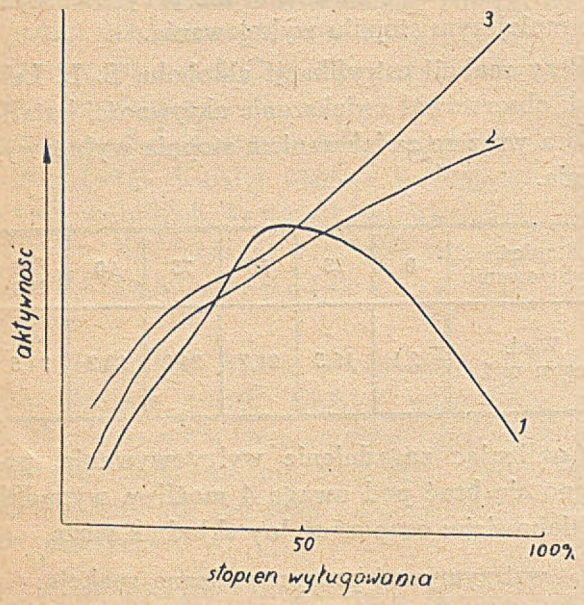
a) możliwość daleko idącego rozpuszczenia i tym samym utworzenia dużej powierzchni katalizatora,

b) nierozpuszczalna część stopu służy jako szkielet katalizatora.

Jeżeli rozpuszczalny składnik jest neutralny względem przeprowadzanej reakcji, to stopień wyługowania winien być maksymalny, pod warunkiem zachowania mechanicznej trwałości katalizatora (wypadek 4).

Dla rozstrzygnięcia zagadnienia przynależności badanego katalizatora do jednego z czterech wymienionych typów, należy przeprowadzić serię doświadczeń o różnym stopniu wyługowania. Specjalną uwagę należy zwrócić na doświadczenia, w których stosuje się katalizatory z b. małą ilością rozpuszczalnego składnika.

W tym wypadku, gdy rozpuszczalny składnik jest katalizatorem, aktywność ługowanego stopu przechodzi przez maksymum (rys. 1, krzywa 1).



Rys. 1

Jeżeli rozpuszczalny składnik jest neutralny względem badanej reakcji, to w miarę jego usuwania zwiększa się proporcjonalnie powierzchnia robocza, a zależność aktywności od stopnia wyługowania staje się bliską liniwej (rys. 1, krzywa 2).

W wypadku, gdy składnik rozpuszczalny jest promotorem, to przy dużym stopniu wyługowania, gdy go zostaje nie dużo, zaczyna przejawiać się jego promotorujący wpływ. W tym wypadku aktywność katalizatora zwiększać się będzie szybciej, niż w wypadku poprzednim (rys. 1, krzywa 3).

Katalizator badany przez Rappaporta i Silczenko należał do drugiego z wyżej rozpatrywanych wypadków (krzywa 1).

Zawarty w nim składnik rozpuszczalny, jest katalizatorem procesu i dlatego autorzy ci obserwowali maksymum aktywności, związane z określonym stopniem wyługowania.

W katalizatorze badanym przez S. L. Lelczuka rozpuszczony składnik (Al) jest promotorem.

Przemawia za tym przebieg obserwowanego wzrostu aktywności katalizatora:

% wyługowania	25—50	50—75	75—100
wzrost aktywności w %	2,5	4.1	6,3

Przy jednakowym zwiększaniu stopnia wyługowania o 25%, wzrost aktywności zachodzi szybciej.

E. T.

1) Neuere Methoden der preparativen organischen Chemie. 75 — 116 (1943).
2) Office of the Publication Board Report N 208 Alex. Wacker-Burghausen (Germany).
3) Alton E. Bailey. Industrial Oil and Fat Products, 593 (1945).
4) G. M. Schwab i H. Zorn. Z. phys. Chem. 32, 169 (1936).
5) Dokł. AK. N. Z.S.R.R. t IV, 6, 513 (1947).
6) Dokł. Ak. N. Z.S.R.R. t IV, 9, 933 (1947).

STATYSTYKA

Sprawozdanie Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego z działalności w III kwartale 1948

Organizacja

Najdonioślejszą zmianą organizacyjną w strukturze C. Z. P. Chem. w okresie sprawozdawczym było niewątpliwie *wyłączenie* na zasadzie zarządzenia M. P. i H. z dnia 8. 7. 1948 r. Nr CE VII A 1019 ze składu przedsiębiorstw podległych C. Z. P. Chem. — Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego i podporządkowanie jej *bezpośrednio Ministerstwu Przemysłu i Handlu.*

Dalsza współpraca Centralnego Zarządu z Centralą Handlową opierać się będzie na zasadzie szczegółowego regulaminu zatwierdzonego przez M. P. i H.

W okresie sprawozdawczym przeprowadzane były w dalszym ciągu prace przygotowawcze, zmierzające do reorganizacji struktury organizacyjnej przemysłu chemicznego.

Produkcja

Globalna wartość produkcji wg. cen podstawowych osiągnęła:

w lipcu	80,8 mil. zł.—
w sierpniu	90,4 mil. zł.—
we wrześniu	92,8 mil. zł.—

wobec średniej miesięcznej z kwartału poprzedniego — 83,8 mil. zł.

Obniżenie poziomu wytwórczego w lipcu, spowodowane było głównie przestojami na kilku większych zakładach dla przeprowadzenia planowych dorocznych remontów (m. in. P.F.Z.A. w Chorzowie i w „Stomilu"). Zaznaczyła się też w kwartale sprawozdawczym zwiększona ilość awarii ruchowych na wytwórniach (zwłaszcza w przemyśle sodowym) w związku ze znacznym zużyciem urządzeń produkcyjnych, pracujących od dłuższego czasu, niemal, już bez wyjątku, przy szczytowym obciążeniu. Z końcem kwartału zmniejszyły się ilości dostarczanej energii elektrycznej, powodując zakłócenia m. in. w produkcji karbidu.

Mimo tych trudności, dzięki dużym wysiłkom załóg, przy coraz to efektywniej zaznaczającym się ruchu współzawodniczym, udało się osiągnąć w sierpniu i wrześniu najwyższe dotychczas cyfry miesięcznej produkcji (90,4 wzgl. 92.8 mil, zł) uzyskując w sumie w stosunku do kwartału poprzedniego ogółem wzrost o 5%.

Spośród ważniejszych artykułów (vide tablica), największy wzrost w stosunku do kwartału poprzedniego wykazuje kwas siarkowy (o 10,6%), kwas solny (o 17,6%), acetylen o 11%), superfosfat (o 13,7%), produkty smołowe (o 12,4%), produkty benzolowe (o 34,8%), elektrody węglowe (o 20,9%), oleina (o 27,9%), sadza aktywna (o 18,2%), pasy i transportery (o 33,1%).

Z artykułów, które wykazują obniżenie ilościowego poziomu produkcji wymienić należy:

a) *karbid* — spadek o 3,6%, spowodowany zmniejszeniem dostaw prądu elektrycznego.

b) *nawozy azotowe* — (azotniak, saletrzak) — obniżenie produkcji w związku z planowym przestojem wytwórni w Chorzowie (w lipcu) oraz ze zmniejszeniem dostaw energii elektrycznej (we wrześniu).

c) *kwas octowy techniczny* — uszkodzenie kolumny estrowej w Gryfinie.

d) *klej skórny* — przejściowe obniżenie produkcji w okresie upałów letnich, uniemożliwiających magazynowanie większych ilości oddzierek skórnych.

a) *opony i dętki* — obniżenie produkcji w związku z przestojem wytwórni „Stomil" w lipcu (generalny remont),

f) *litopon* — zmniejszanie produkcji, spowodowane planowanym remontem w wytwórniach „Czarna Huta" (sierpień) i „Silesia" (wrzesień).

Wykonanie planu produkcyjnego — ogólnie biorąc — dało w kwartale III-cim obraz korzystny.

Szczególnie wysokie nadwyżki w stosunku do cyfr planowanych, wykazuje produkcja kwasu solnego (+13.8%), dwuchromianów (+24,3%), szkła wodnego (+14,9%), soli glauberskiej (+28,1%), tlenu (+18,4%), synt. związków azotowych (+10,3%), kwasu octowego techn. (+38,1%), prod. smołowych (+21,6%), elektrod węglowych (37,3%), barwników (+25,6%), oleiny (+31,3%), mydła (+10%), proszków do prania (+24,3%), kleju skórnego i kostnego (+56,2%), opon samochodowych (+20,6%), opon rowerowych (+44,1%), dętek samochodowych (+24%), ultramaryny (+22,4%), litoponu (+18.1%), bieli cynkowej (+15,5%).

Ze stosunkowo niewielkiej liczby artykułów, wykazujących ujemne odchylenie od planu, bliższego omówienia wymagałaby soda (surowa, kalcynowana i kaustyczna). Plan produkcji sody surowej zwiększony został w stosunku do kwartału poprzedniego o 11%, przy założeniu odpowiedniego zwiększenia zdolności produkcyjnej wytwórni w Borku. Ponieważ tempo prac inwestycyjnych tej wytwórni uległo pewnemu opóźnieniu, obie zaś główne fabryki sody (Borek i Mątwy) miały stosunkowo dużą ilość awarii ruchowych, udało się osiągnąć z końcem kwartału w sodzie surowej jedynie 96,2% planu, w sodzie kalcynowanej 93,8% planu. W sodzie kaustycznej odchylenie od planu jest zupełnie nieznaczne (o 0,2%).

Niewykonanie planu produkcji sadzy aktywnej pozostaje w związku ze zmniejszeniem zdolności produkcyjnej wytwórni w Łagiewnikach (na skutek pożaru), oraz niedostarczeniem zamówionych urządzeń wytwórczych dla fabryki w Tarnowskich Górach.

W sumie ogólnej plan produkcji całości przemysłu, podległego C. Z. P. Chem. wykonany został (wg. wartości w cenach podstawowych)

w lipcu	w 121,0%
w sierpniu	w 119,4%
we wrześniu	w 117,4%

łącznie w kwartale III-cim w 119,1%.

Z dniem 30.9. br. *plan roczny* wykonany został przez całość przemysłu chemicznego w 89%, a w niektórych artykułach jak barwniki, dwuchromiany sodu, szkło wodne, tlen, klej skórny i kostny, dętki rowerowe *już w 108%.*

Na podstawie dotychczasowego biegu produkcji przewidywać można, że plan roczny, zarówno całości produkcji, jak i ogromnej większości wytwarzanego asortymentu, wykonany zostanie ze znaczną nadwyżką. Natomiast bardzo dużych wysiłków wymagać będzie jeszcze realizacja rocznego planu produkcji na odcinku kwasu siarkowego, sody, mydła, gliceryny i stearyny.

Zatrudnienia i płace

Średni stan zatrudnienia w kwartale sprawozdawczym wyrażał się cyfrą 59,286 pracowników, co w stosunku do kwartału poprzedniego stanowi przyrost o 4,2%. Jakkolwiek tempo wzrostu zatrudnienia było — ogólnie biorąc — nieco słabsze od wskaźnika wzrostu produkcji (5%), a to ze względu na przejawiające się w niektórych wytwórniach tendencje do przerostu ilościowego stanu personelu, wydano zarządzenia, zmierzające do limitowania stanu zatrudnienia na poziomie 31.5 br.

Na odcinku płac robotniczych, sytuacja kształtowała się nadal pomyślnie. Średnia płaca miesięczna w grupie pracowników fizycznych wzrosła z 8.757 zł, w kwartale II-gim na 10.054 zł, w kwartale III-cim, to jest o 14,8%. Z uwagi na występujące w niektórych wytwórniach, poważne czasami, dysproporcje w płacach pewnych kategorii pracowników, zaszła konieczność szczegółowego przepracowania i zrewidowania istniejących norm. Prace nad ustaleniem norm — jakkolwiek nadal uciążliwe i żmudne — będą ukończone do końca bieżącego roku.

Zaznaczyć należy, że do wzrostu płac w dużym stopniu przyczynił się rozwijający się nadal silnie *ruch współzawodniczy*, obejmujący z końcem kwartału sprawozdawczego ponad 70% zatrudnionych, (w kwartale poprzednim 31%).

Akcja socjalna

Akcja socjalna rozwijała się — mimo szczupłości funduszów — dość pomyślnie. W sezonie letnim skierowano na wczasy ca 5.200 pracowników, na koloniach i półkoloniach przebywało 8.670 dzieci (w roku poprzednim 6.238 dzieci). Wzmożoną atkywność wykazywała praca oddziałów służby zdrowia. Organizowano m. in. specjalne kursy szkoleniowe dla lekarzy przemysłowych i lekarskiego personelu pomocniczego. Na kursach tych, których program obejmuje przede wszystkim zapobieganie i zwalczanie chorób zawodowych w przemyśle chemicznym, przeszkolonych będzie do końca roku 940 osób.

Zbyt

Ogólna suma obrotów w Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego, w kwartale III-cim wyraża się cyfrą ca 17 miliardów złotych, co w stosunku do kwartału poprzedniego (14,3 miliardów złotych) stanowi wzrost o 18,9%. Z uwagi na to, że ceny artykułów chemicznych pozostały na poziomie poprzednim, wzrost ten przypisać należy wyłącznie znacznemu zwiększeniu ogólnego tonażu masy towarowej, zwłaszcza w dziale nawozów sztucznych (w związku z jesiennym sezonem wysyłek).

Akcja wysyłkowa nawozów przebiegała sprawnie i terminowo. Dostarczono rolnictwu z produkcji krajowej 108,4 tys. ton nawozów azotowych, 133,9 tys. ton nawozów fosforowych i 15,7 tys. ton nawozów wapniowych, co oznacza w stosunku do analogicznego sezonu roku poprzedniego przyrost: w nawozach azotowych o 24%, w nawozach fosforowych o 34% i w wapnie nawozowym o 50%.

Eksport

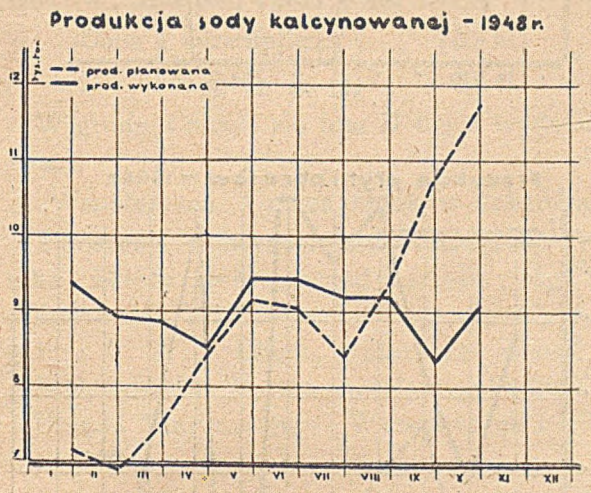
Eksport chemikalii wykazuje w kwartale sprawozdawczym wzrost wyjątkowo duży. Wartość dokonanego eksportu, wg. efektywnych cen kontraktowych wynosiła w kwartale III-cim 3.303 tys., S.U.S.A. wobec 1.303 tys. S.U.S.A. w kwartale II-gim. Wzrost tak duży (o 154%) przypisać należy, zarówno poważnemu wzmożeniu produkcji chemicznej w ubiegłych dwu kwartałach, umożliwiającemu oddanie na eksport znacznych nadwyżek, jak również wydatnej poprawie i usprawnieniu w działalności CIECH-u w okresie minionego kwartału.

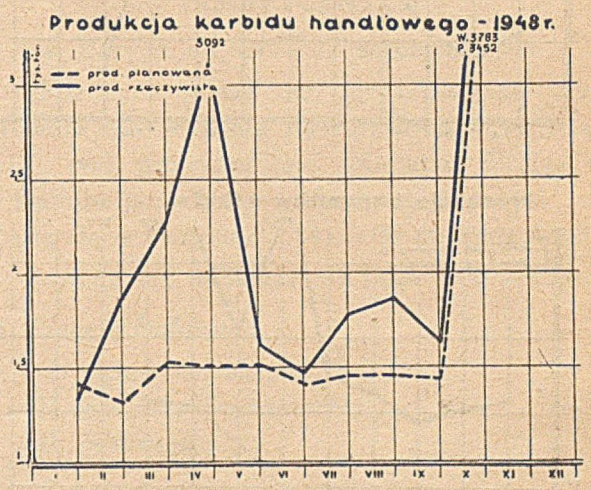
Instytut przemysłu chemicznego

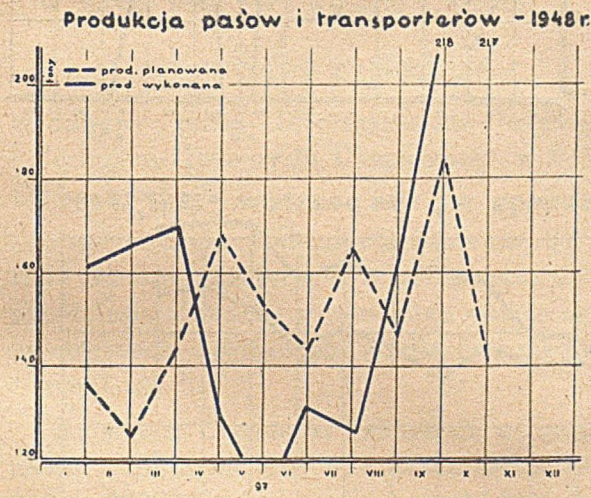
W Instytucie Przemysłu Chemicznego czynnych było w kwart. III-cim 22 pracownie (w dziale analitycznym 3, w dziale organicznym 9, w dziale nieorganicznym 5, w dziale fizykochemicznym 3 i 2 pracownie w oddziale instytutu w Gliwicach).

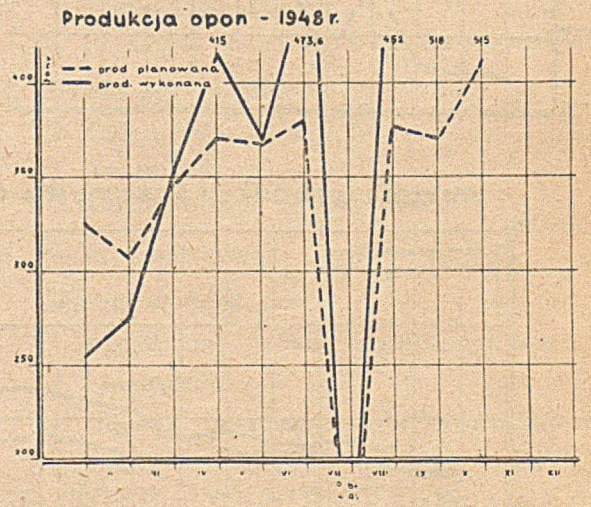
W pracowniach działu analitycznego dokonano 369 oznaczeń ilościowych i 73 oznaczeń jakościowych na zlecenie różnych instytucji państwowych, samorządowych i osób prywatnych.

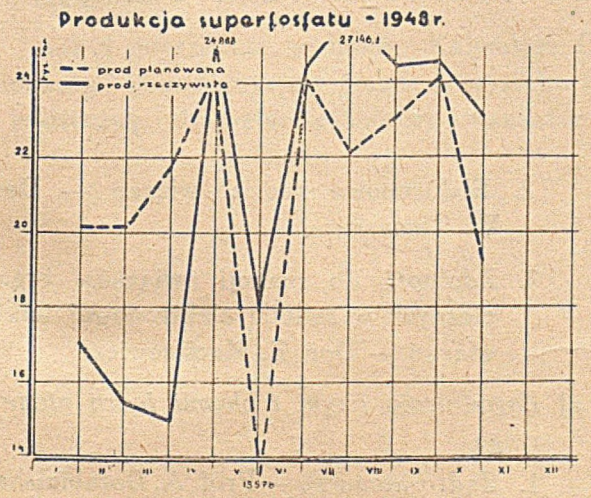
Kierownictwo Instytutu stwierdza pewne zwolnienie tempa prac ze względu na okres urlopowy i przenoszenie szeregu pracowni do innego gmachu.

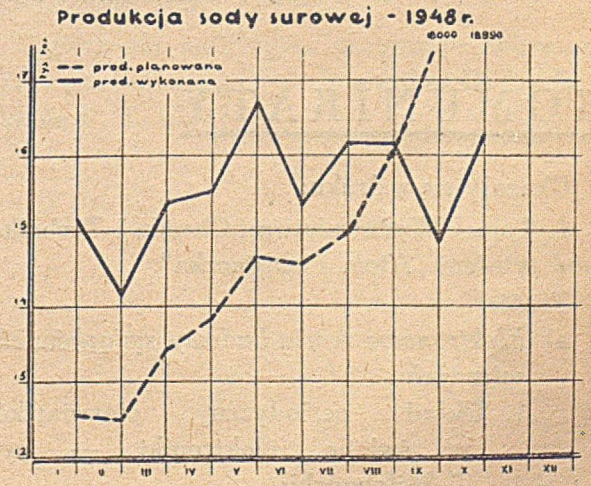


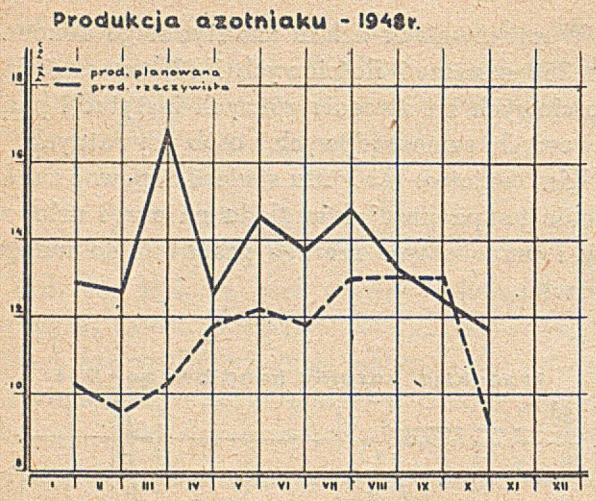


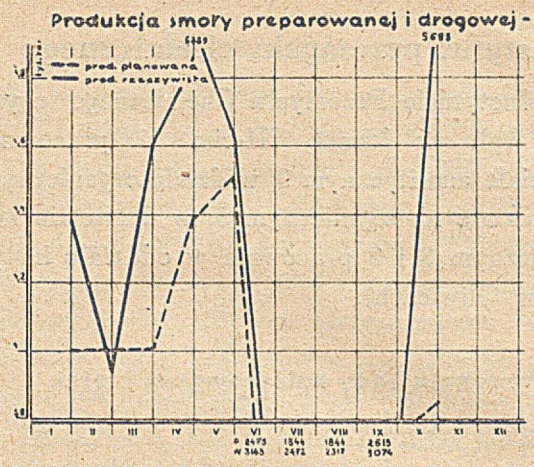


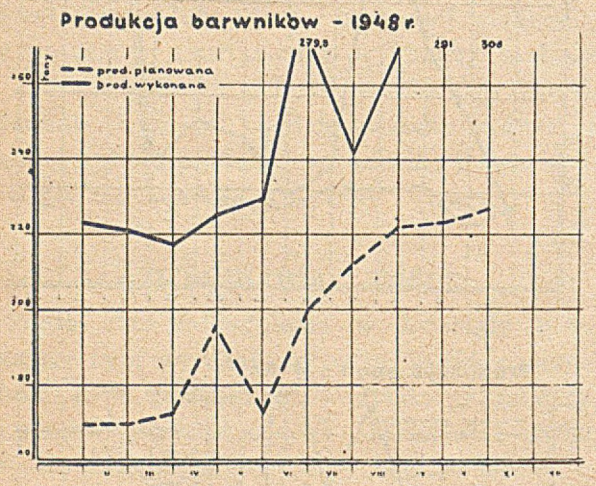


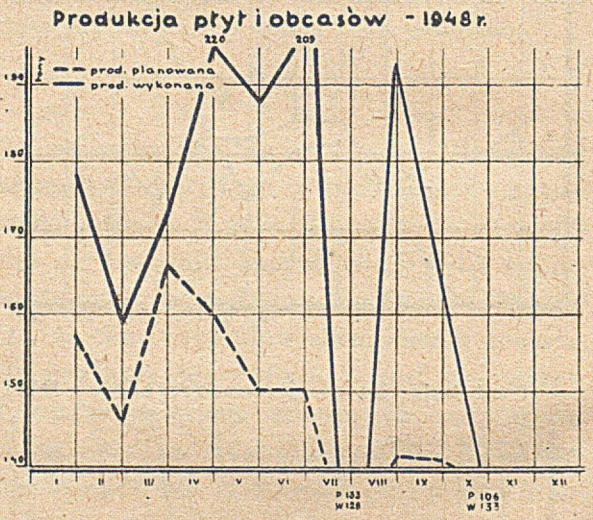


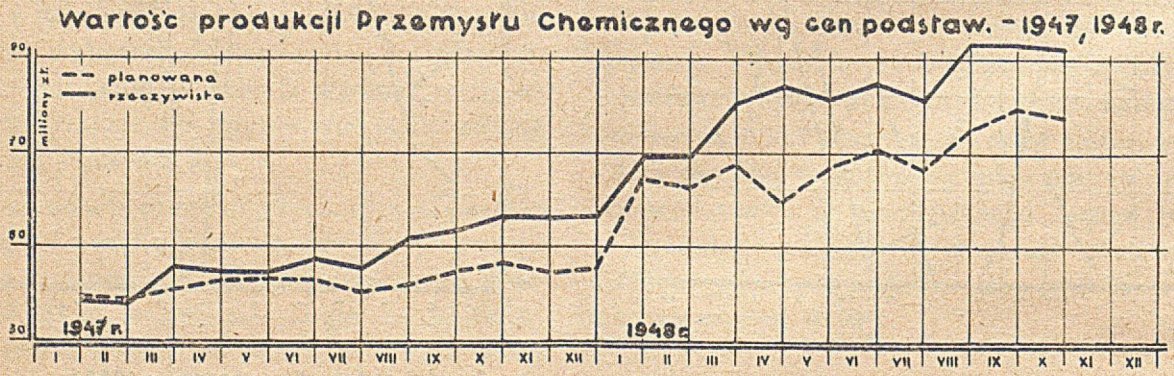












KOMUNIKATY

Ukazały się z druku:

1. Tom I Wydawnictwa „Chemia i Technika" pod tytułem „Atom i cząsteczka".

Treść:

a) *Elektronowa teoria budowy związków chemicznych*

1. Układ periodyczny pierwiastków w świetle elektroniki — prof T. Miłobędzki;
2. Elektronowa teoria wiązań — Doc. W. Tomassi;
3. Zdolność do reakcji związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań — Doc. Z. Macierewicz;

a) *Zagadnienia fizyki i chemii jądra atomowego*

1. Jądro atomowe — Prof. A. Dorabialska;

2. Promieniotwórczość naturalna — prof. A. Dorabialska;
3. Promieniotwórczość sztuczna — prof. A. Dorabialska;
4. Bomba atomowa—prof. A. Dorabialska;

Cena 1 egzemplarza 260 zł
Dla abonentów 200 zł

2. Aktywność w termodynamice chemicznej — Doc. W. Tomassi, część tomu IV.

Cena 1 egzemplarza 120 zł
Dla abonentów 90 zł

W grudniu ukaże się tom II tegoż wydawnictwa:

„Współczesna synteza środków lekarskich".

Zgłoszenia na wydawnictwo „Chemia i Technika" należy kierować pod adresem: Mgr. W. Minorska — Warszawa, ul. Lwowska 17, Delegatura C. Z. P. Chem., wpłaty zaś wnosić do P.K.O. 1—2101, Warszawa, właściciel r-ku Kasa I Urzędu Skarbowego — Warszawa na r-k bieżący 329.

W lutym 1949 roku wyjdzie z druku

„KALENDARZ CHEMICZNY"

wydawany przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Oddział w Łodzi.

Nowe wydanie „Kalendarza Chemicznego" zostało znacznie rozszerzone w porównaniu do poprzedniego. Zawarte w nim dane oparte są na najnowszych dostępnych źródłach naukowych i technicznych.

„Kalendarz Chemiczny" ukaże się w formacie znormalizowanym (B_6) i zawierać będzie około 750 do 800 stron druku, w tym około 70% tablic i rysunków.

Jak i poprzednie wydanie, „Kalendarz Chemiczny" pomyślany jest przede wszystkim jako podręczny informator techniczny i naukowy dla inżynierów i techników, zatrudnionych w przemyśle chemicznym oraz dla wszystkich osób studiujących w szkołach technicznych i interesujących się chemią. „Kalendarz Chemiczny" jest nieodzownym towarzyszem każdego chemika, dającym nieocenione usługi w codziennej pracy.

„MIĘDZYNARODOWE DNI MAS PLASTYCZNYCH"

w Paryżu od 24 — 27 stycznia 1949 r.

„Międzynarodowe dni" organizowane przez Towarzystwo Chemii Przemysłowej (we Francji) pod protektoratem Ministra Przemysłu i Handlu, poświęcone „masom plastycznym", odbędą się w Paryżu od 24 — 27 stycznia 1949 r.

Posiedzenia odbywać się będą w 5 sekcjach:

1. *Sekcja badawcza:*
   I. Skład i struktura
   II. Sposoby powstawania
   III. Własności
2. *Sekcja fabrykacji:*
   I. Technologia ogólna
   II. Przemysł poszczególnych działów żywic
3. *Sekcja przekształcania:*
   I. Technologia ogólna
   II. Narzędzia
   III. Technolologia szczegółowa
4. *Sekcja zastosowań.*
5. *Sekcja ekonomiczna:*
   I. Zagadnienia techniczno-ekonomiczne
   II. Laboratoria
   III. Higiena. Bezpieczeństwo. Prawodawstwo.

Bliższych informacji udziela SOCIETE DE CHIMIE INDUSTRIELLE, 20, rue Saint-Dominique, Paris (7°).—

Zgłoszenia na Kogres przyjmuje Sekretariat Zarządu Głównego oraz wszystkie Oddziały lokalne P. T. Ch.

Errata

Nr 4 kwiecień 1948 r.

str. 201, wzór III zamiast $\begin{matrix} | & H \\ Fe & OH.OO \\ | & H \end{matrix}$ winno być $\begin{matrix} | & H \\ Fe-OH.OO \\ | & H \end{matrix}$

Nr 7 — 8 lipiec — sierpień 1948 r.

str.	szpalta	wiersz od dołu	zamiast	winno być
385	II	1 „ „	ane	and
387	„	18 „ „	sól kuchenna, lód	-sól kuchenna/lód
389	„	24 „ „	van Rosse	van Rossem
389	„	10 „ „	wywlacowana	wywalcowana
390	I	14 „ „	doskonałe	dokonane
390	II	20 „ „	rozumienia	rozumowania

Prenumerata roczna 2000.— zł., 1/2 roczna 1000.— Cena numeru 200.— zł

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian, Prof. Leśniański Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.57.02 Konto w P.K.O. Nr. I-4680. Redaktor inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40 000 zł., 1/2 strony 25.000 zł., 1/4 strony 15.000 zł.

B—66320 — Druk Państw. Warsz. Zakł. Graf. Oddz. Drukarnia w Radomiu — 1252/48.