

Dr. inż. T. URBAŃSKI, inż. J. HACKEL, inż. B. KWIATKOWSKI

Skrobia, jako surowiec do fabrykacji materiałów wybuchowych *)

Zagadnienie obrony państwa łączy się ściśle z problemem odpowiedniej organizacji przemysłu wojennego. Zasadniczym postulatem, stawianym na czas wojny przemysłowi wojennemu jest: zdolność zwiększenia produkcji i możność dostosowania metod fabrykacyjnych do zmiany w czasie wojny warunków na rynku surowców. Spełnienie tych postulatów uzależnione jest w wysokiej mierze od organizacji wszystkich placówek gospodarczych i przemysłowych w kraju, — organizacji tak ujętej, by zapewniała stałą i pewną dostawę surowców, potrzebnych wytwórniom sprzętu, amunicji i materiałów wybuchowych.

Rozchód surowców w wytwórniach amunicji i materiałów wybuchowych jest w ścisłym związku z pokrywaniem zapotrzebowań armji, te zaś zależą od rozwoju operacji wojennych. Doświadczenie wojny światowej wykazało, że żądania armji wzrastały z każdym miesiącem wojny i to w takim stopniu, że przemysł krajów wysoko uprzemysłowionych z trudem tylko mógł je zaspokoić. Celem odzwierciedlenia stosunków, jakie panowały w tej dziedzinie we Francji, podajemy kilka liczb, zaczerpniętych ze źródeł francuskich — a dotyczących żądań Naczelnego Dowództwa co do produkcji amunicji działowej. Francuski plan mobilizacyjny przewidywał, począwszy od 8-go dnia po mobilizacji zwiększenie produkcji pocisków 75 mm do ilości 13 600 sztuk dziennie. Zanim jednak zdążono uruchomić produkcję, odpowiadającą planowi mobilizacyjnemu — podnosi Naczelne Dowództwo swe żądanie do 50 000 sztuk dziennie; żądanie to zostaje spełnione dopiero w marcu 1915 r. Dopiero zaś na wiosnę 1916 (kwiecień — czerwiec) osiąga przemysł taką produkcję dzienną pocisków 75 mm i 155 mm, która całkowicie zaspokaja zapotrzebowania armji.

TABELA I.
Pociski 75 mm

Miesiąc	Rok	Żądano	Produkowano
19 wrzesień . .	1914	50 000	
listopad	"		13 000
styczeń	1915	80 000	
marzec	"		50 000
wrzesień	"	150 000	80 000

TABELA II.
Pociski 155 mm

Miesiąc	Rok	Żądano	Produkowano
24 grudnia . . .	1914	2 000	
29 "	"	3 000	300
24 czerwca . . .	1915	12 000	2 500
czerwiec	1916		18 000

*) Referat wygłoszony przez dr. T. Urbańskiego dnia 27-go stycznia 1934 r. na posiedzeniu Komisji Materiałów Wybuchowych Towarzystwa Wojskowo-Technicznego.

Ogromny wzrost amunicji działowej wymagał równoległego wzrostu produkcji prochów i materiałów kruszących. Przed wojną 1914/18 wytwórnie francuskie produkowały bardzo małe ilości materiałów wybuchowych wojskowych; produkcja trotylu nie przekraczała 150 kg dziennie, a kwasu pikrynowego 1 000 kg dziennie. Na wypadek wojny posiadano zapas nitrozwiązków aromatycznych, mający — według przewidywań francuskiego sztabu generalnego — wystarczyć na przeciąg około 10 miesięcy wojny. Rzeczywistość już pierwszych tygodni wojny wykazała całkowitą nierealność tych przewidywań. Wobec ogromnego wzrostu zapotrzebowań musiano znacznie powiększyć istniejące wytwórnie i równocześnie stwarzać nowe. Mimo wielkich inwestycji w tym kierunku nie osiągnięto całkowitego zaspokojenia zapotrzebowań armji i musiano uciec się do zakupów zagranicą. Francuskie wytwórnie prochów pokrywały tylko 70% zapotrzebowania na prochy bezdymne; w dziedzinie materiałów kruszących osiągnięto całkowite pokrycie zapotrzebowań produktami wytwórni krajowych. O wzroście zapotrzebowań świadczą liczby przedstawione w tabeli III. Liczby te wyrażają dzienne zapotrzebowanie materiałów wybuchowych w tonach.

TABELA III.

Data	Prochy t	Nitrozwiązki t	Materiały chloranowe t
Plan mobilizacyjny	24	0	0
2/I — 1915 r.	90—100	160	15
24/VII — 1915 „	186	410	15
19/X — 1915 „	313	654	82
1/III — 1916 „	352	549	194
31/VII — 1916 „	511	699	208
25/XII — 1916 „	555	936	189
16/VII — 1917 „	650,5	940	124

Produkcja materiałów wybuchowych kruszących, przeznaczonych do celów wojskowych, opiera się na podstawowym surowcu, jakim są węglowodory aromatyczne. Benzen i jego homologi oraz podstawione pochodne szeregu aromatycznego są substancjami wyjściowymi przy otrzymywaniu kwasu pikrynowego, trotylu, tetrylu i heksylu. Zwiększenie produkcji tych materiałów wybuchowych zależy od stanu zapasów i od zasobności źródeł dostarczających węglowodorów aromatycznych. Brak ich w ilości, odpowiadającej wzmożonemu zapotrzebowaniu na nitrozwiązki aromatyczne, dawał się odczuwać we wszystkich państwach, prowadzących wojnę, i wywołał konieczność wprowadzenia nowych materiałów, t. zw. zastępczych, opartych zasadniczo na surowcach dostępnych w kraju w czasie wojny. W rozwiązywaniu zagadnienia materiałów wybuchowych zastępczych państwa europejskie poszły drogą zastosowania materiałów amonosaletrowych typu

ametoli, sznejderytu, amonali. Natomiast Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, które tak samo odczuwały brak węglowodorów aromatycznych, użyły prócz amonosaletrowych materiałów wybuchowych również materiałów, opartych na nitroskrobi. O znaczeniu nitroskrobi jako materiału zastępczego świadczy wielkość produkcji, która na podstawie źródeł amerykańskich osiągnęła wartość 2 250 ton miesięcznie. Produkcja nitroskrobi w Ameryce była niewiele mniejsza od produkcji trotylu, jak to zresztą wynika z danych, przedstawiających średnią miesięczną produkcję Stanów Zjednoczonych za okres od kwietnia 1917 do listopada 1918 (Tabela IV).

TABELA IV.

Średnia produkcja miesięczna
od VI-1917 do XI-1918 r.

Trojnitoluen . . .	5 350 000	lbs czyli	2 450 t metr.
Tetryl	65 700	" "	30 " "
Kwas pikrynowy . .	2 012 800	" "	910 " "
Pikrynian amonu . .	653 000	" "	295 " "
Saletra amonowa . .	5 037 000	" "	2 270 " "
Nitroskrobia . . .	5 000 000	" "	2 250 " "

Departament Uzbrojenia armii amerykańskiej dopuścił do użytku wojska trzy typy materiałów wybuchowych nitroskrobiowych, a mianowicie: „Trojan Grenade Explosive”, „Trojan Trench Mortar Shell Explosive” i „Grenite”. Skład dwóch pierwszych nieznacznie różnił się między sobą, a procentowa zawartość składników przedstawiała się następująco:

Trojan Explosive

Nitroskrobia	23 — 27%
Saletry amonowej	31 — 35%
Saletry sodowej	36 — 40%
Węgla	1,5 — 2,5%
Olejów mineralnych lub parafiny	0,5 — 1,5%
Subst. odkwaszających	0,5 — 1,5%
Dwufenylaminy	0,2 — 0,4%

W skład materiału wybuchowego „grenite” wchodziła jedynie nitroskrobia z niewielką ilością oleju mineralnego i ciał wiążących, np. gumy arabskiej.

Materiały wybuchowe nitroskrobiowe używane były do wypełniania pocisków broni okopowej i granatów ręcznych. Według danych statystycznych napełniano nimi miesięcznie:

1 750 000 granatów ręcznych,
160 000 pocisków broni okopowej.

Amerykański Departament Uzbrojenia, wprowadzając materiały nitroskrobiowe, wyszczególnione wyżej, oparł się na istniejących już typach materiałów, produkowanych przez wytwórnie amerykańskie. Nitroskrobia nie była bynajmniej nowością na rynku amerykańskim, przeciwnie materiały nitroskrobiowe jako t. zw. „non freezing explosives” (nie marznące) stosowane były w technice wybuchowej od dłuższego czasu.

Pierwszą wytwórnią, która uruchomiła, jednak bez większego powodzenia (w r. 1900), produkcję, była fabryka „Azote Powder Co”. Podobne próby produkowania nowego materiału wybuchowego były dokonane przez „Standard Explosives Co”. Właściwa jednak fabrykacja nitroskrobi zaczęła się w 1903 r., od chwili gdy dwaj chemicy F. Hol-

mes i J. Bronstein zatrudnieni w Eastern Laboratories należących do „Du Pont Co” opracowali metodę otrzymywania i stabilizacji nitroskrobi.

Wkrótce powstaje szereg fabryk, wyrabiających nitroskrobię i nitroskrobiowe materiały wybuchowe. Wszystkie one w 1915 r. złączyły się pod nazwą „Trojan Powder Co”.

Szerokie zastosowanie materiały te znalazły przy budowie kanału panamskiego.

W Europie natomiast, ani przed wojną 1914-18 r., ani po wojnie nie używano nitroskrobiowego materiału wybuchowego.

Przez nitroskrobię rozumiemy mieszaninę azotanów skrobi, otrzymaną przez estryfikację skrobi kwasem azotowym lub mieszkankami nitracynjnymi. Przebieg estryfikacji jako reakcji odwracalnej zależy od czynników, warunkujących ustalenie się równowagi chemicznej między powstającą nitroskrobią a mieszkanką nitrującą. Badania autorów niniejszego referatu *) wyjaśniły szereg zależności własności nitroskrobi od warunków estryfikacji, a w szczególności wyjaśniły wpływ składu mieszanek nitrującej na stopień zestryfikowania skrobi.

O stopniu zestryfikowania skrobi świadczy zawartość azotu w nitroskrobi (liczba azotowa). Tabela V podaje obliczone zawartości azotu dla nitroskrobi różnie zestryfikowanych, przyczem pod uwagę wzięto wzór skrobi o 24 atomach węgla $C_{24}H_{40}O_{20}$.

TABELA V.

Wzór nitroskrobi	Zawartość azotu w %
$C_{24}H_{28}O_8 (ONO_2)_2$ 12	14,14
$C_{24}H_{29}O_9 (ONO_2)_2$ 11	13,48
$C_{24}H_{30}O_{10} (ONO_2)_2$ 10	12,74
$C_{24}H_{31}O_{11} (ONO_2)_2$ 9	11,96
$C_{24}H_{32}O_{12} (ONO_2)_2$ 8	11,11
$C_{24}H_{33}O_{13} (ONO_2)_2$ 7	10,17
$C_{24}H_{34}O_{14} (ONO_2)_2$ 6	9,15
$C_{24}H_{35}O_{15} (ONO_2)_2$ 5	8,01

Grupy azotanowe (ONO_2) obecne w cząsteczce skrobi nadają nitroskrobi cechy właściwe materiałom wybuchowym. Zwiększenie ilości grup azotanowych, wyrażające się wzrostem liczby azotowej, powoduje wzrost siły wybuchowej nitroskrobi.

Badania, przeprowadzone nad nitroskrobią o różnej zawartości azotu, wykazały, że prędkość detonacji i wydęcie w normalnym bloku ołowianym (Trauzla) wzrastają zgodnie ze wzrostem azotu w nitroskrobi. Równolegle ze wzrostem siły wybuchowej wzrasta też wrażliwość na bodźce mechaniczne. Wykres, niżej podany, przedstawia zależność prędkości detonacji w m/s, wydęcia w bloku ołowianym w cm^3 i wrażliwości na uderzenie w mm wysokości spadającego ciężaru 2 kg *) od zawartości azotu w nitroskrobi.

Porównanie własności wybuchowych nitroskrobi z własnościami najbardziej używanych substan-

*) J. Hackel i T. Urbański: Roczniki Chemji 1932, 1933 r. Z. ges. Schiess-Sprengstoffwesen 1933, 1934.

*) Podana jest najmniejsza wysokość, z której uderzenie wywołuje wybuch substancji.

cyj wybuchowych jest widoczne z zestawienia na tabeli VI. Wielkość prędkości detonacji nitroskrobi o zawartości 13% azotu jest mniej więcej tego rzędu, co prędkość detonacji trotylu; pod względem wydęcia w bloku ołowianym przewyższa nitroskrobia nitrozwiązki aromatyczne, a pod względem wrażliwości na uderzenie odpowiada mniej więcej materiałom chloranowym.

TABELA VI.

Nazwa materiału	Najwyższa prędkość detonacji w m/s	Wydęcie w bloku Trauzla w cm ³	Wrażliwość na uderzenie od 2 kg ciężaru w cm
Bawełna strzelnicza o 13% azotu	6 300	375	5—10
Nitrogliceryna . .	7 450	515	4
Tróinitrotoluen (trotyl)	6 660	290	150—160
Kwas pikrynowy . .	6 850	275	100—110
Peutryt	ponad 8 000	470	20
Szedyt	3 000	255	30
Nitroskrobia . . .			

Ze wzorów chemicznych nitroskrobi wynika, że brak jej tlenu, potrzebnego do całkowitego spalania węgla i wodoru na CO₂ i H₂O. Ilość tlenu, zawarta w cząsteczce nitroskrobi, zwiększa się ze zwiększeniem ilości grup ONO₂ — stąd też nitroskrobie silniej zestryfikowane wykazują mniejszy niedobór tlenu, potrzebnego do całkowitego spalania. Niedobór tlenu wykazują też i inne materiały wybuchowe, n. p. bawełna strzelnicza, trotyl, kwas pikrynowy. Wprowadzenie odpowiedniej ilości tlenu, pod postacią t. zw. nośników tlenu umożliwia całkowite spalanie węgla i wodoru, co w następstwie powoduje zwiększenie objętości właściwej (V₀) gazów tworzących się przy wybuchu i zwiększenie wydęcia w bloku ołowianym. Najczęściej używanymi nośnikami tlenu są saletra amonowa, sodowa i potasowa. Mieszanina, składa-

podstawie szeregu oznaczeń prędkości detonacji i wydęcia w blokach ołowianych ustalono zależność tych własności wybuchowych od składu mieszanin, zawierających nitroskrobie i saletrę amonową, względnie sodową. Zależności te przedstawione są na wykresach II i III (p. wyżej), w których na osi odciętych są zaznaczone procentowo zawartości nitroskrobi w mieszaninie.

Ocena własności wybuchowych nitroskrobi oraz mieszanek jej z saletrami prowadzi do wniosku, że nitroskrobia jest doskonałym materiałem podstawowym do wyrobu mieszanek wybuchowych. Dobór odpowiedniej zawartości azotu pozwala na regulowanie własnościami wybuchowymi materiałów nitroskrobiowych, a tem samem pozwala na przyrządzenie materiału wybuchowego, dostosowanego do celów, jakim ma służyć. Okoliczność ta tłumaczy do pewnego stopnia obecność i rozpowszechnienie się bardzo wielu typów i odmian materiałów nitroskrobiowych w Ameryce.

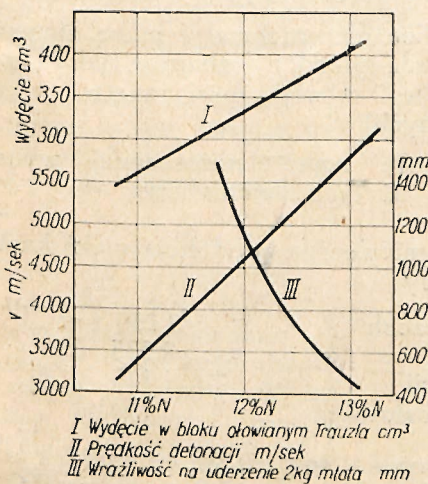
W ogólnej klasyfikacji wszystkie materiały nitroskrobiowe można podzielić na trzy grupy:

I-wsza Grupa. Materiały składające się wyłącznie z nitroskrobi; typowym przedstawicielem tej grupy jest wspomniany już poprzednio „Grenite”.

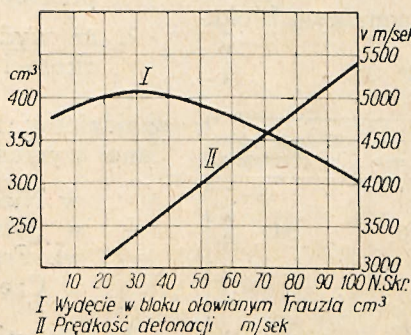
II-ga Grupa. Materiały wybuchowe, w których nitroskrobia występuje w ilościach, dochodzących do 50%. Resztę stanowią azotaty nieorganiczne i stabilizatory (np. wspomniany „Trojan Explosive”).

III-cia Grupa. Materiały wybuchowe o małej zawartości nitroskrobi.

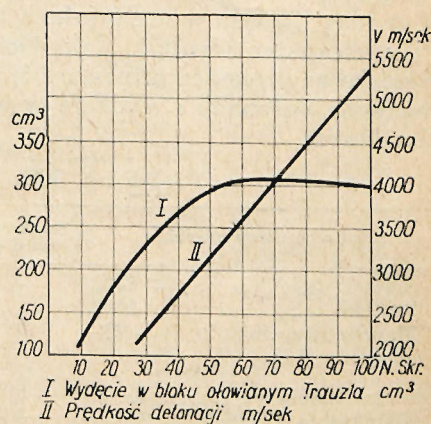
Grupę pierwszą cechuje wielka prędkość detonacji, wielka kruszność, natomiast średnie war-



Wykres I.



Wykres II.



Wykres III.

jąca się z nitroskrobi i saletry sodowej lub amonowej, dobranej w ilości zapewniającej całkowite spalanie wykazuje największe wydęcie w bloku ołowianym. W przypadku nitroskrobi o 12,8% azotu mieszanina całkowitego spalania składa się z 37,4% nitroskrobi i 62,6% saletry amonowej i daje wydęcie 440 cm³; 58,4% nitroskrobi i 41,6% saletry sodowej wykazuje wydęcie 320 cm³. Na

tości wydęcia w bloku ołowianym i wielka stosunkowo wrażliwość na bodźce mechaniczne.

W grupie drugiej i trzeciej własności te ulegają pewnej zmianie, a mianowicie prędkość detonacji, kruszność i wrażliwość są mniejsze — natomiast większe jest wydęcie w bloku ołowianym.

Materiały grupy pierwszej o wielkiej sile kruszącej nadają się specjalnie do celów wojskowych,

do prac minerskich — słowem do wszelkich prac, wymagających bardzo silnych efektów kruszących.

Materiały wybuchowe, należące do grupy drugiej, to materiały, odpowiadające według naszego słownictwa materiałom górniczym i skalnym. Używać ich można do prac wybuchowych w kamieniołomach, przy rozszadaniu twardych skał, przy przebijaniu tuneli i t. d.

Materiały grupy trzeciej nadawać się mogą do kopalni węgla, gdzie dzięki małej kruszności, a względnie dużemu wydęciu w bloku ołowianym dadzą urobek grubych sortymentów i niewiele miału. Materiały te z dodatkami, obniżającymi temperaturę wybuchu, dopuszczone zostały przez amerykańskie władze górnicze do użytku w kopalniach węgla jako materiały bezpieczne wobec metanu i pyłu węglowego.

W tabeli VII podany jest skład i własności wybuchowe według danych amerykańskich dwu typowych materiałów, należących do grupy drugiej i trzeciej.

TABELA VII.

Skład procentowy mieszanki	Prędkość detonacji w m/s	Przenośność patronów (ø 32 mm)	Wydęcie w bloku ołowianym w cm ³	Zgniot cylindr. ołow. 3,75/625 mm
Nitroskrobia 13%N	50 %	4 200	5 cm	259
Saletra sodowa 47,5%	47,5%			
Olej mineralny 1,5%	1,5%			
Dwuwęgl. sodu 1,0%	1,0%			
Nitroskrobia . 15 %	4 150	75 ..	400	16 ..
Saletra amon. 73 %				
Trotyl 3 %				
Węgiel 2 %				
Aluminium . . 6 %				
Olej mineralny 0,5%				
Tlenek cynku . 0,5%				

Próby, przeprowadzone przez autorów referatu niniejszego, polegające na zastosowaniu nitroskrobi zamiast trotylu w materiałach typu „Amonitów” dały korzystne wyniki. Jak widać z tabeli VIII, materiał zawierający nitroskrobie wykazał większą prędkość detonacji i wydęcie w normalnym bloku ołowianym.

TABELA VIII.

Skład procentowy mieszanki	Prędkość detonacji w m/s	Wydęcie w bloku ołowianym
Saletra amonowa . . . 82%	3 100	345
Trotyl 16%		
Mączka drzewna (Amonit 2) . . . 2%		
Saletra amonowa . . . 82%	3 900	395
Nitroskrobia 12898 N . 16%		
Mączka drzewna . . . 2%		

Własności wybuchowe, nie ustępujące własnościom innych materiałów, umożliwia regulowania

w szerokich granicach własności wybuchowych, jakoteż taniość składnika podstawowego nitroskrobi — oto trzy czynniki, które tłomaczą rozpowszechnienie się materiałów nitroskrobiowych w Ameryce.

Obfitość zaś surowca skrobi — to czynnik zasadniczy, który zadecydował w czasie wojny o wprowadzeniu materiałów nitroskrobiowych do użytku armii amerykańskiej.

Mając w pamięci wyłuszczone na wstępie uwagi o postulatach, stawianych przemysłowi wojennemu i o konieczności wprowadzenia na czas wojny wzmoczonej produkcji materiałów wybuchowych, należałoby na zakończenie rozpatrzyć kwestję zasobności państw europejskich w skrobie. Przy rozpatrywaniu tej kwestji należy wyeliminować skrobie importowane (ryżowe, tapiokowe), skrobie zbóż i roślin strączkowych (gdźy te będą służyły do celów żywnościowych) a oprzeć się jedynie na skrobi ziemniaczanej.

Tabela IX przedstawia przeciętne wartości rocznych zbiorów ziemniaków w milionach kwintali w okresie 1927 — 1931 r.

TABELA IX.

Średnie roczne zbiory ziemniaków w 1927—31 r.

Niemcy	420 mil qu
Polska	296 „ „
Francja	150 „ „
U. S. A.	106 „ „
Czechosłowacja	97 „ „
W. Brytania	50 „ „
Hiszpanja	42 „ „
Belgia	35 „ „
Holandja	31 „ „

Biorąc pod uwagę tylko cztery państwa europejskie, stojące na pierwszym miejscu, a więc Niemcy, Polskę, Francję i Czechosłowację i zakładając:

1. że przeróbce na krochmal i mąkę ziemniaczaną ulegnie tylko 0,5% zbiorów (jak to rzeczywiście jest w większości państw, wyżej przytoczonych),
2. że wydajność mąki ziemniaczanej wynosi około 18% użytych ziemniaków,

znajdziemy, że miesięczna produkcja mąki kartoflanej wyniosłaby

w Niemczech	3 150 ton
w Polsce	2 235 „
we Francji	1 125 „
w Czechosłowacji	750 „

Z liczb tych wynika, że państwa europejskie rozporządzają doskonałym surowcem do produkcji materiałów wybuchowych zastępczych.