



**ODTAJNIONE, POLSKIE WYNAŁAZKI Z TECHNOLOGII
INDYWIDUALNYCH, KRUSZĄCYCH MATERIAŁÓW WYBUCHOWYCH**
**POLISH DISCLOSED SECRET PATENTS ON TECHNOLOGY
OF INDIVIDUAL HIGH EXPLOSIVES**

Maciej MISZCZAK, *miszczakm@witu.mil.pl*, ORCID: 0000-0003-2737-1517
Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, ul. Pr. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
Military Institute of Armament Technology, 7 Wyszyńskiego St., 05-220 Zielonka, Poland

DOI 10.5604/01.3001.0053.5919

Streszczenie: W artykule przedstawiono rezultaty poszukiwań i analiz treści odtajnionych opisów patentowych polskich wynalazków z zakresu technologii kruszących materiałów wybuchowych w postaci indywidualów chemicznych, takich jak nitroskrobia, trotyl, dinitrotoluen, tetryl, pentryt, heksogen i oktogen. W wyniku poszukiwań znaleziono dziewięć opisów patentowych wynalazków [1-9], przy czym trzy [2-4] dotyczyły stabilizacji nitroskrobiei, jeden [1] stabilizacji pentrytu i heksogenu, jeden [6] oczyszczania trotylu od kwasów ponitrujących, jeden [7] - suszenia trotylu i dinitrotolenu oraz trzy [5,8,9] – sposobów otrzymywania odpowiednio tetrylu, trotylu i oktogenu. Wynalazki te zgłoszono jako tajne do Urzędu Patentowego w latach 1948-1996, zaś o zdjęciu z nich klauzuli tajności ogłoszono w Wiadomościach Urzędu Patentowego RP w latach 2007-2016.

Słowa kluczowe: indywidualne kruszące materiały wybuchowe, technologia, wytwarzanie, stabilizacja, oczyszczanie, suszenie, polskie odtajnione patenty

1. Wstęp

Od 2007 roku w Wiadomościach Urzędu Patentowego RP zaczęły ukazywać się ogłoszenia o zdjęciu klauzuli tajności z patentów

Abstract: Results of searches and analyses of the Polish disclosed secret patents on technology of high-explosives in the form of such chemical individuals as nitrostarch, trotyl, dinitrotoluene, tetryl, penthrite, hexogen and octogen, are presented in the paper. As a result of the above searches, nine patent descriptions [1-9] of inventions were found, and among them three [2-4] dealt with nitrostarch stabilization, one [1] with stabilization of penthrite and hexogen, one [6] with trotyl cleaning from post-nitrating acids, one [7] with trotyl and dinitrotoluene drying, and three [5,8,9] with obtainment of tetryl, trotyl and octogen, respectively. The inventions were applied as secret ones to the Patent Office in 1948-1996, and the secrecy clause was lifted from them by the announcements of the News of the Patent Office of the Republic of Poland in 2007-2016.

Keywords: individual high-explosives, technology, obtainment, stabilization, cleaning, drying, the Polish disclosed secret patents

1. Introduction

Since 2007, in the News of the Patent Office of the Republic of Poland, announcements have been published on secrecy rem-

na wynalazki i praw ochronnych na wzory użytkowe.

1. Wyniki poszukiwań i analiz patentowych

W wyniku przeglądu Wiadomości Urzędu Patentowego RP pod kątem ogłoszeń o zdjęciu klauzuli tajności z opisów patentowych i wzorów użytkowych, znaleziono dziewięć opisów patentowych [1-9] odtajniowych wynalazków dotyczących technologii kruszących materiałów wybuchowych w postaci indywidualów chemicznych, takich jak nitroskrobia, trotyl, dinitrotoluen, tetryl, pentryt, heksogen i oktogen. Zakres tematyczny znalezionych opisów patentowych stanowi istotny obszar zainteresowań Wojskowego Instytutu Technicznego Uzbrojenia, zwłaszcza w kontekście badania amunicji i jej elementów zawierających materiały wybuchowe. Wynalazki te zgłoszono jako tajne do Urzędu Patentowego w latach 1948-1996 w następującej kolejności: P.02 [1], P.06 [2], P.07 [3], P.08 [4], P.051 [5], P.057 [6], P.0343 [7], P.0478 [8] i P.0642 [9].

Na podstawie analizy tytułów opisów patentowych pogrupowano je według dwóch następujących obszarów tematycznych:

- technologia wytwarzania tetrylu - P.051 [5], trotylu - P.0478 [8] i oktogenu - P.0642 [9];
- procesy stabilizacji nitroskrobia - P.06 [2], P.07[3], P.08 [4], pentrytu i heksogenu - P.02 [1], trotylu - P.057 [6] oraz trotylu i dinitrotolenu - P.0343 [7].

2.1. Technologia otrzymywania tetrylu, trotylu i oktogenu

Otrzymywanie tetrylu

Przedmiotem wynalazku P.051[5] jest ciągły proces technologiczny wytwarzania tetrylu przy użyciu dimetyloaniliny (DMA)

oval from patents of inventions and protective rights of utility models.

2. Results of Patent Search and Analyses

After the scrutiny of the News of the Patent Office of the Republic of Poland focused on announcements on secrecy removal from patent and utility model descriptions, nine disclosed patent descriptions of inventions [1-9] were found, concerning the technology of high explosives in form of such chemical individuals as nitrostarch, trotyl, dinitrotoluene, tetryl, penthrite, hexogen and octogen. The thematic scope of these patent descriptions, falls into the important field of interest of the Military Institute of Armament Technology, especially in the context concerning testing munitions and its explosive components. The inventions were applied as secret ones to the Patent Office within 1948-1996 in the following order: P.02 [1], P.06 [2], P.07 [3], P.08 [4], P.051 [5], P.057 [6], P.0343 [7], P.0478 [8] and P.0642 [9].

On the basis of analysis of titles of patent descriptions the inventions were grouped into two following thematic fields:

- technology on manufacture of tetryl - P.051 [5], trotyl - P.0478 [8] and octogen - P.0642 [9];
- stabilisation of nitrostarch - P.06 [2], P.07[3], P.08 [4], penthrite and hexogen - P.02 [1], trotyl - P.057 [6]), trotyl and dinitrotoluene - P.0343 [7].

2.1. Manufacture Technology of Tetryl, Trotyl and Octogen

Tetryl manufacture

The subject of the invention P.051[5] is continuous technological process for tetryl manufacture with use of dimethylaniline

oraz mieszaniny nitrującej.

Istota procesu według niniejszego wynalazku polegała na tym, że DMA siarczanuje się stężonym kwasem siarkowym w dwóch reaktorach, przy zachowaniu w pierwszym reaktorze temperatury do 30 °C, zaś w drugim do 40 °C. W pierwszym reaktorze wprowadzany jest cały namiar DMA i kwasu siarkowego, w wyniku czego powstaje siarczan dimetyloaniliny, zaś w drugim siarczanowaniu ulegają pozostałości DMA z pierwszego reaktora. Kwas siarkowy i DMA są zmieszane w stosunku masowym mieszczącym się w zakresie od 6/1 do 10/1.

Otrzymany siarczan dimetyloaniliny poddaje się następnie nitrowaniu w dwóch etapach. Podczas pierwszego etapu nitrowania, do DMA wprowadza się dwie grupy nitrowe, nie przekraczając temperatury 40 °C, zaś w drugim wprowadza się dalsze grupy nitrowe, nie przekraczając 80 °C. Siarczan dimetyloaniliny łączy się w sposób ciągły od razu, tj. z całym wsadem mieszanki nitrującej potrzebnej do otrzymania końcowego produktu (tetrylu). Mieszanina nitrująca składa się z (52-54)% kwasu siarkowego, (26-28)% kwasu azotowego i (19-21)% wody.

Proces technologiczny otrzymywania tetrylu, wykorzystujący maksymalnie materiałowy transport grawitacyjny między urządzeniami linii technologicznej rozlokowanymi szeregowo i kaskadowo, przede wszystkim między reaktorami, nitratorami, przedstawiono na rys. 1, w ramach przykładu realizacji wynalazku.

Do reaktora (1) dozuje się w sposób ciągły DMA przez rotametry albo zwężki (13) ze zbiornika (7) oraz stężony kwas siarkowy (94-98)% ze zbiornika (8), przy czym na jedną część wagową DMA przypada co najmniej sześć części wagowych kwasu siarkowego, lecz nie więcej niż dziesięć. Jednocześnie, zawartość reaktora (1) jest

(DMA) and nitrating mixture.

The essence of the technological process due to above invention, is based on DMA sulphation by concentrated sulphuric acid into two reactors. Inside the first reactor is kept temperature of 30 °C and in the second one - temperature of 40 °C. All charge of DMA and sulphuric acid is put into the first reactor to get dimethylaniline sulphate, and in the second reactor the DMA residues from the first reactor are completely sulphated. Sulphuric acid and DMA are mixed at their mass ratio in the range from 6/1 to 10/1.

Dimethylaniline sulphate obtained in this way is nitrated in two stages. During the first stage of nitration, two nitrous groups are introduced into the DMA, keeping the temperature not exceeding 40 °C, and in the second stage successive nitrous groups are introduced at the temperature not exceeding 80 °C.

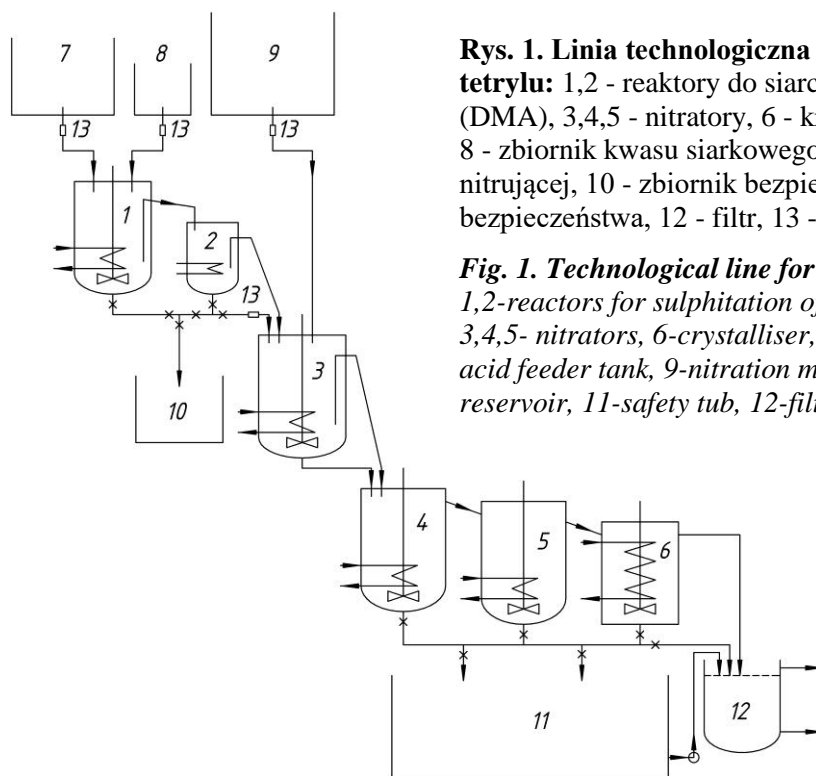
Dimethylaniline sulphate reacts immediately in a continuous way with all charge of the nitrous mixture needed to obtain the end-product (tetryl). The nitrous mixture is composed of (52-54)% sulphuric acid, (26-28)% of nitric acid, and (19-21)% of water.

The technological process for tetryl obtainment with using gravitational transportation in maximum degree between technological devices, mainly between nitrators and reactors forming series and cascades, is presented in the Fig.1 in the frame of an example of invention realisation.

Into the reactor (1) there are dosed continuously DMA through the rotameters or orifices (13) from the feeder tank (7) and concentrated sulphuric acid (94-98)% from the feeder tank (8). For one DMA weight part fall at least six weight parts of the sulphuric acid, but not more than ten parts of this acid. Simultaneously the content of the

energicznie mieszana mieszadłem łopatkowym. Wydzielone ciepło podczas reakcji siarczanowania DMA jest odprowadzane za pomocą wężownicy umieszczonej wewnątrz reaktora (1). Chłodzenie musi być na tyle intensywne, aby temperatura zawartości reaktora (1) nie przekroczyła 30 °C.

reactor (1) is mixed vigorously by the paddle stirrer. The heat released during sulphation reaction of DMA is directed out by means of a coil mounted inside the reactor (1). The cooling must be such intensive to keep the temperature of the reactor (1) content below 30 °C.



Rys. 1. Linia technologiczna ciągłego procesu otrzymywania tetrylu: 1,2 - reaktory do siarczanowania dimetyloaniliny (DMA), 3,4,5 - nitratory, 6 - krystalizator, 7- zbiornik DMA, 8 - zbiornik kwasu siarkowego, 9 - zbiornik mieszaniny nitrującej, 10 - zbiornik bezpieczeństwa, 11- kadź bezpieczeństwa, 12 - filtr, 13 - zwężki lub rotametry

Fig. 1. Technological line for continuous production of tetryl: 1,2-reactors for sulphitation of dimethylaniline (DMA), 3,4,5- nitrators, 6-crystalliser, 7-DMA feeder tank, 8-sulphuric acid feeder tank, 9-nitration mixture feeder tank, 10 – safety reservoir, 11-safety tub, 12-filter, 13 -orifices or rotameters

Roztwór siarczanu dimetyloaniliny w kwasie siarkowym przepływa przewodem syfonowym z reaktora (1) do mniejszego reaktora (2) zabezpieczającego przed dostaniem się DMA do nitratora (3), która nie uległa siarczanowaniu. Przedostanie się pozostałości DMA do nitratora (3) spowodowałyby zesmolenie lub zapłon nitrozwiązków powstających w nitratorze (3). Roztwór siarczanu dimetyloaniliny w kwasie siarkowym ma stężenie uniemożliwiające wytrącenie krystalicznego siarczanu dimetyloaniliny, dzięki czemu roztwór ten łatwo przepływa do nitratora (3). Roztwór siarczanu dimetyloaniliny doprowadzany do nitratora (3) syfonową rurą spotyka się z mieszaną

The solution of dimethylaniline sulphate into the sulphuric acid flows through the siphon overflow device from the reactor (1) to the smaller reactor (2) protecting against getting not-sulphated DMA residues into the nitrator (3). The access of such DMA residues into the nitrator (3) would produce a tar or ignition of nitro-compounds formed into the nitrator (3). The solution of dimethylaniline sulphate in the sulphuric acid has got the concentration preventing precipitation of crystalline dimethylaniline sulphate, and due to it the solution can flow easy to the nitrator (3) via the siphon tube to meet with the nitration mixture continuously directed from the feeder tank (9).

nitrującą doprowadzaną w sposób ciągły ze zbiornika (9). W nitratorze (3), w temperaturze (33-35) °C zachodzi reakcja nitrowania DMA do dinitro-dimetyloaniliny. Roztwór dinitro-dimetyloaniliny w nadmiarze kwasu azotowego i siarkowego przepływa do nitratora (4), gdzie w temperaturze (72-74) °C zachodzi dalszy proces nitrowania, w wyniku którego powstaje drobnokrystaliczny tetryl. W środowisku reakcji nitratora (4) zachodzi energiczny rozkład produktów ubocznych, któremu towarzyszy intensywne wydzielanie gazów, powodujących pienie się zawartości nitratora (4). A zatem, w nitratorze (4) konieczne jest efektywne mieszanie. Dzięki zastosowaniu ww. dwuetapowego nitrowania w ww. zakresach temperatur unika się przejściowego stopnia znitrowania DMA, przy którym taki produkt nitrowania staje się mazisty, lepki i okleja wnętrze nitratorów. Powstawanie produktów nitrowania DMA o przejściowym stopniu znitrowania uniemożliwiało zastosowanie ciągłego procesu do wytwarzania tetrylu.

Następnie, zawiesina drobnokrystalicznego tetrylu w kwasach przepływa z nitratora (4) do nitratora buforowego (5), w którym utrzymywana jest również jak w nitratorze (4) temperatura (72-74) °C. W nitratorze (5) zachodzi donitrowanie dinitro-dimetyloaniliny do tetrylu oraz dalszy rozkład produktów ubocznych do możliwego minimum w tych warunkach reakcji. Nitrator buforowy (5) spełnia również rolę nitratora rezerwowego stosowanego w razie konieczności zwiększenia sprawności procesu technologicznego (linii technologicznej).

Zawartość nitratora buforowego (5) przepływa do krystalizatora (6), w którym zawiesina tetrylu w kwasach ponitracyjnych jest schładzana do temperatury 20 °C, a następnie kierowana na filtr (12), na którym osadza się tetryl. W razie sytuacji awaryjnej

In nitrator (3) at the temperature (33-35) °C, the nitration reaction of DMA to dinitro-dimethylaniline goes. Solution of dinitro-dimethylaniline kept in the excess of nitric and sulphuric acids flows into the nitrator (4), where at the temperature (72-74) °C the process of nitration is continued to get in effect the fine-crystalline tetryl. In the environment of reaction in the nitrator (4) a vigorous decomposition of by-products goes on, accompanied by intense evolving of gaseous products with foaming of nitrator's (4) content. So, inside the nitrator (4) it is necessary to keep intensive stirring. Usage of the above two-stage nitration in the above ranges of the temperature prevents formation of intermediate degree of DMA nitration. Such intermediate products are greasy, viscous, sticky and they wrap the interior of the nitrator (4). Therefore, such products of DMA nitration made impossible to use continuous process to tetryl obtainment.

Next, the suspension of fine-crystalline tetryl in post-nitration acids, flows from the nitrator (4) into the buffer nitrator (5) where this suspension is also kept in temperature (72-74) °C, like in the nitrator (4). In the nitrator (5) the nitration of dinitro-dimethylaniline to tetryl is completed, and decomposition of by-products is continued to reach minimum concentration for such reaction conditions. The buffer nitrator (5) fulfills a role of a reserve nitrator used in the case when the efficiency of the technological process (technological line) has to be increased.

The content of the buffer nitrator (5) flows into the crystalliser (6) where the tetryl suspension in post-nitration acids is cooled to the temperature 20 °C, and then this suspension is directed onto the filter (12) where the tetryl is embedded. In the case of the emergency situation (danger), the reservoir (10) is ready to fast introduction of

(niebezpiecznej), zbiornik (10) służy do szybkiego przyjęcia zawartości reaktorów (1 i/lub 2), zaś kadź (11) zawartości nitratorów (4 i/lub 5). Powstające w wyniku procesu wytwarzania tetrylu kwasy ponitracyjne zawierają do około 1,2% nitrozwiązków. Wydajność procesu otrzymywania tetrylu według wynalazku wynosi ok. 90%.

Otrzymywanie trotylu

Opis patentowy P.0478 [8] przedstawia sposób otrzymywania symetrycznego trotylu (2,4,6-trinitrotoluenu) w wyniku kilkustopniowego nitrowania dinitrotoluenów mieszaninami kwasu azotowego i siarkowego o stężeniu całkowitym od ok. 85% podczas pierwszego stopnia nitrowania do 98% w ostatnim stopniu nitrowania, w temperaturze odpowiednio od 80 °C do 95 °C. Znitrowanie dinitrotoluenów następuje do zawartości (90-99)% trotylu. Otrzymane nitrozwiązki odkwasza się wodą i roztworem alkalicznym, w celu usunięcia nadmiaru kwasu siarkowego i resztek kwasu azotowego oraz ewentualnie produktów ubocznych, takich jak czteronitrometan oraz tzw. „biała substancja, czyli mieszanina dwukarboksy-czteronitroazo-benzenu i trójnitrobenzenu. Obecność czteronitrometanu ze względu na jego dużą lotność stwarza zagrożenie wybuchem, zaś „biała substancja” z powodu małej rozpuszczalności w kwasach nitrujących gromadzi się w reaktorach, okleja ich wnętrza, co utrudnia, a następnie uniemożliwia prowadzenie procesu technologicznego. Do alkalizowania surowego produktu – mieszaniny nitrozwiązków zawierających przede wszystkim trotyl – stosuje się węglan sodowy, wodorotlenek sodowy lub wodorotlenek amonowy. Alkaliczne nitrozwiązki przemycywa się wodą, a następnie zakwasza rozcieńczonym kwasem siarkowym do kwasowości nieprzekraczającej 0,01%. Po rozdzielaniu, mieszaninę nitrozwiązków poddaje

the contents from the reactors (1 and/or 2), and tub (11) is ready to fast introduction of contents from the nitrators (4 and/or 5). Post-nitration acids arising during technological process of tetryl production, contain ca. 1.2% of nitro-compounds. The yield of this process according to the invention was ca. 90%.

Trotyl manufacture

Patent description P.0478 [8] presents the way of obtainment of symmetrical trotyl, i.e. 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) as a result of multi-stage nitration of dinitrotoluenes by means of mixtures of sulphuric and nitric acids being of total concentration from 85% during the first stage of nitration up to 98% in the last stage of nitration at respective temperatures from 80 °C to 95 °C. Nitration of dinitrotoluenes goes on to the (90-99)% trotyl content. In order to remove the excess of the sulphuric and the residues of nitric acid, and optionally by-products, such as tetranitromethane and so called “white substance”, i.e. mixture of dicarboxy-tetranitroazo-benzene and trinitrobenzene, obtained compounds are deacidified by water with alkaline solution. The presence of tetranitromethane, due to its high volatility, poses a risk of explosion, and the "white substance" due to its low solubility in nitrating acids accumulates in the reactors, sticks to their interiors, which makes it difficult and then impossible to carry out the technological process. Sodium carbonate, sodium hydroxide or ammonium hydroxide are used for alkalizing the raw product – the mixture of nitro-compounds with the prevailing presence of trotyl. The alkaline nitro-compounds are washed with water and then acidified with dilute sulfuric acid to an acidity not exceeding 0.01%. After separation, the mixture of nitro compounds is sub-

się krystalizacji frakcjonowanej w temperaturze od 85 °C do 60 °C z szybkością chłodzenia 0,3 °C/h. Po osiągnięciu temperatury 60 °C, mieszanina nitrozwiązków jest ogrzewana z szybkością 0,1 °C/h. Podczas ogrzewania mieszaniny odbierany jest wytapiający się z niej eutektyk, stanowiący mieszaninę niesymetrycznych trinitrotoluenów. Po osiągnięciu przez mieszaninę reakcyjną temperatury 78 °C, podwyższa się szybko jej temperaturę do 85 °C, w celu wytopienia pożądanego produktu (2,4,6-trinitrotolenu). W wyniku krystalizacji frakcjonowanej usuwa się z produktu mieszaninę eutektyczną wraz z nieznitrowanymi dinitrotoluenami. Zawartość niepożądanych związków w surowym produkcie stanowi 4,5% jego masy.

Przykład realizacji wynalazku.

100 g mieszaniny dinitrotoluenów o składzie: 79% części wagowych 2,4-dinitro-tolenu, 19% części wagowych 2,6-dinitro-tolenu oraz 2% części wagowych innych izomerów dinitrotolenu, otrzymanej w wyniku nitrowania toluenu poddaje się trójstopniowemu nitrowaniu mieszaninami nitrującymi o stężeniach całkowitych wynoszących odpowiednio 85%, 90% i 95%. Mieszaniny te zawierają odpowiednio 5%, 6% i 8% kwasu azotowego, zaś ich temperatura wynosi odpowiednio 80 °C, 90 °C i 95 °C. Otrzymana w wyniku trójstopniowego nitrowania mieszanina nitrozwiązków o masie 119,6 g zawierająca nieznitrowane dinitrotolueny, jest kolejno przemywana 100 g wody, 30 g 2% roztworu wodorotlenku sodowego, 50 g wody oraz 30 g 0,1% roztworu kwasu siarkowego o kwasowości nie większej niż 0,01%.

Po dokładnym rozdzieleniu faz, nitrozwiązki przelewa się do krystalizatora rurowego, w którym są chłodzone z szybkością 0,3 °C/h od temperatury 85 °C do temperatu-

jected to fractional crystallization at a temperature of 85 °C to 60 °C with a cooling rate of 0.3 °C /h. After reaching the temperature of 60 °C, the mixture of nitrocompounds is heated at a rate of 0.1 °C /h. When the mixture is heated the eutectic composition melts out of it as a mixture of unsymmetrical trinitro-toluenes. After the mixture reaches a temperature of 78 °C, its temperature is rapidly increased to 85 °C in order to smelt the desired product (2,4,6-trinitrotoluene). So, as a result of fractional crystallization, the above eutectic mixture is removed from the product along with non-nitrated dinitrotoluenes. The content of these undesired substances in the raw product is 4.5% by weight.

An embodiment of the invention

100 g of a mixture of dinitrotoluene with the following composition: 79% of parts by weight of 2,4-dinitrotoluene, 19% of parts by weight of 2,6-dinitrotoluene and 2% of parts by weight of other dinitrotoluene isomers, obtained by nitration of toluene, is subjected to three-stage nitration with nitrating mixtures with total concentrations of respectively 85%, 90% and 95%. These mixtures contain respectively 5%, 6% and 8% nitric acid and their temperatures are respectively 80 °C, 90 °C and 95 °C. The mixture of nitro compounds with a mass of 119.6 g, containing non-nitrated dinitrotoluenes, obtained as a result of three-stage nitration, is successively washed with 100 g of water, 30 g of 2% sodium hydroxide solution, 50 g of water and 30 g of 0.1% sulfuric acid solution with an acidity of not more than 0.01%.

After thorough phase separation, the nitro compounds are poured into a tubular crystallizer where they are cooled at a rate of 0.3°C /h from 85 °C to 60°C. Then, the

ry 60 °C. Następnie, mieszaninę nitrozwiązków ogrzewa się do temperatury 78 °C z szybkością 0,1 °C/h, odbierając wyciekający eutektyk w ilości 47,6 g. Po wytopieniu eutektyku, zawartość krystalizatora podgrzewa się do temperatury ok. 85 °C i wytapia się pozostałą zawartość krystalizatora, którą stanowi 2,4,6-trinitrotoluen koloru jasnego o temperaturze krzepnięcia 80,3 °C.

Otrzymywanie oktogenu

Przedmiotem wynalazku P.0642 [9] jest sposób otrzymywania oktogenu w formie polimorficznej beta.

Sposób według wynalazku polega na nitrowaniu mocznika mieszaniną kwasu azotowego o stężeniu powyżej 98% i stężonego kwasu siarkowego zawierającego ok. 25% wolnego trójtlenku siarki, zmieszanych w stosunku wagowym 1:1. Nitrowanie mocznika prowadzi się w temperaturze od -10 °C do 10 °C. Powstały dinitromocznik, rozpuszczony w kwasach ponitracyjnych kondensuje się z urotropiną lub formaldehydem, rozpuszczonymi w wodzie, utrzymując temperaturę od 20 °C do 50 °C. Kwaśny roztwór, w temperaturze (10-30) °C, zobojętnia się amoniakiem gazowym lub w roztworze wodnym do pH wynoszącym $4,8 \pm 0,2$. Wytrącony osad dinitropentametylenotetraaminy (DPT) odfiltruje się, przemywa wodą od soli amonowych i wilgotny albo suchy poddaje nitrolizie w temperaturze do -10 °C do +10 °C, w stężonym powyżej 98% kwasem azotowym z udziałem azotanu amonu. Powstałą masę reakcyjną miesza się w temperaturze (70-90) °C z wodą do uzyskania stężenia 50% kwasu azotowego, w celu wytrącenia produktu końcowego – oktogenu o postaci polimorficznej beta, oraz w celu utlenienia liniowych nitroamin. Całość mieszaniny chłodzi się do temperatury (20-30) °C, a następnie odfiltruje z niej surowy oktogen postaci polimorficznej

mixture of nitro compounds is heated to 78 °C at a rate of 0.1 °C/h, collecting 47.6 g of leaking eutectic. After melting out the eutectic, the content of the crystallizer is heated to a temperature of approx. 85 °C and the remaining content of the crystallizer is melted, which is the light-coloured 2,4,6-trinitrotoluene with a freezing point of 80.3 °C.

Octogen manufacture

The subject of the invention P.0642 [9] is a method of obtaining octogen in the beta polymorphic form.

The method according to the invention consists in nitration of urea with a mixture of nitric acid with a concentration above 98% and concentrated sulfuric acid containing approx. 25% of free sulphur trioxide, mixed in a 1:1 weight ratio. Urea nitration is carried out at a temperature of -10 °C to 10 °C. The resulting dinitrourea, dissolved in post-nitric acids, is condensed with urotropine or formaldehyde, dissolved in water, maintaining the temperature from 20 °C to 50 °C. The acidic solution is neutralized at (10-30) °C with gaseous ammonia or in aqueous solution to a pH of 4.8 ± 0.2 . The precipitated dinitro-pentamethylene-tetraamine (DPT) is filtered off, washed with water to remove ammonium salts, and wet or dry, subjected to nitrolysis at temperatures from -10 °C to +10 °C, in nitric acid concentrated above 98% with ammonium nitrate participation. The resulting reaction mass is mixed at a temperature of (70-90) °C with water to obtain a concentration of 50% nitric acid, in order to precipitate the final product - polymorphic beta octogen, and to oxidize linear nitroamines. The whole mixture is cooled to a temperature of (20-30) °C, and then the crude polymorph beta octogen is filtered out, which after washing with water and drying

beta, który po przemyciu wodą i wysuszeniu ma temperaturę topnienia (i początku rozkładu termicznego) wynoszącą 270 °C.

Proces otrzymywania oktogenu postaci polimorficznej beta można prowadzić w trybie periodycznym albo ciągłym. Odpady w tym procesie stanowią: ok. 50% kwas azotowy oraz roztwór wodny azotanu amonu i siarczan amonu, które mogą być wykorzystane jako nawóz.

Sposób według wynalazku bliżej zaprezentowano za pomocą następujących dwóch przykładów realizacji wynalazku.

Przykład 1. 100 części wagowych mocznika dozuje się do mieszaniny składającej się z 346,8 części wagowych stężonego kwasu azotowego i 346,8 części wagowych oleum o zawartości 25% SO₃. Podczas dozowania utrzymywana jest temperatura 0 °C. Po zakończeniu dozowania mieszanina reakcyjna jest mieszana przez 30 minut w tej samej temperaturze. Następnie, mieszaninę reakcyjną dozuje się do roztworu 225,8 części wagowych urotropiny w 1032,2 częściach wagowych wody. Podczas dozowania utrzymuje się temperaturę 40 °C. Po zakończeniu dozowania mieszanina reakcyjna jest mieszana przez 30 minut w tej temperaturze. Następnie, do masy reakcyjnej dodaje się 25% wodny roztwór amoniaku w takiej ilości, aby pH powstającej mieszaniny wynosiło 4,8±0,2. W wyniku tej reakcji powstaje zawiesina DPT w wodnym roztworze soli amonowych, tj. azotanu amonu i siarczanu amonu. Zawiesinę filtruje się, a odsączony osad zawierający 209,7 części wagowych DPT, po obmyciu wodą dozuje się do roztworu 131,8 części wagowych azotanu amonu w 1751,9 częściach wagowych stężonego kwasu azotowego. Nitrolizę DPT prowadzi się w temperaturze 5 °C przez 1h. Po zakończeniu nitrolizy, masę reakcyjną rozcieńcza się 2224,5 częściami wagowymi wody i wygrzewa przez 1h

has a melting point (accompanied with the beginning of thermal decomposition) 270 °C.

The process of obtaining polymorph beta octogen can be carried out in a batch or continuous mode. The wastes in this process consist of approx. 50% nitric acid and an aqueous solution of ammonium nitrate and ammonium sulphate, which can be used as fertilizer.

The method according to the invention is presented in more detail by means of the following two embodiments of the invention.

Embodiment 1. 100 parts by weight of urea are dosed into a mixture of 346.8 parts by weight of concentrated nitric acid and 346.8 parts by weight of oleum containing 25% SO₃. The temperature is kept at 0 °C during dosing. After dosing completion, the reaction mixture is stirred for 30 minutes at the same temperature. Next, the reaction mixture is dosed into a solution of 225.8 parts by weight of urotropine in 1032.2 parts by weight of water. The temperature is maintained at 40 °C during dosing. After dosing completion, the reaction mixture is stirred for 30 minutes at this temperature. Then, a 25% aqueous solution of ammonia is added to the reaction mass in such an amount that the pH of the resulting mixture is 4.8 ± 0.2. As a result of this reaction, a suspension of DPT is formed in an aqueous solution of ammonium salts, i.e. ammonium nitrate and ammonium sulphate. The suspension is filtered and the filtered precipitate containing 209.7 parts by weight of DPT, after washing with water, is added to a solution of 131.8 parts by weight of ammonium nitrate in 1751.9 parts by weight of concentrated nitric acid. DPT nitrolysis is carried out at 5 °C for 1 hour. After completion of nitrolysis, the reaction mass is diluted with 2224.5 parts by weight of water and heated for 1 hour at 80 °C. The reaction mixture is

w temperaturze 80 °C. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 20 °C i odfiltrowuje wytrącony osad - oktogen. Po przemyciu i wysuszeniu osadu otrzymuje się 145,7 części wagowych oktogenu zawierającego ponad 98% części wagowych formy polimorficznej beta, posiadającego temperaturę topnienia z jednoczesnym rozkładem, wynoszącą 270 °C.

Przykład 2. 100 części wagowych mocznika dozuje się do mieszaniny składającej się z 346,8 części wagowych stężonego kwasu azotowego i 346,8 części wagowych oleum o zawartości 25% SO₃. Podczas dozowania utrzymywana jest temperatura 0 °C. Po zakończeniu dozowania mieszanina reakcyjna jest mieszana przez 30 minut w tej samej temperaturze. Następnie, mieszaninę reakcyjną dozuje się do roztworu 145,6 części wagowych formaldehydu w 258,8 częściach wagowych wody. Podczas dozowania utrzymuje się temperaturę 40 °C. Po zakończeniu dozowania mieszanina reakcyjna jest mieszana przez 30 minut w tej temperaturze. Następnie, do masy reakcyjnej dodaje się 25% wodny roztwór amoniaku w takiej ilości, aby pH powstającej mieszaniny wynosiło 4,8±0,2. W wyniku tej reakcji powstaje zawiesina DPT w wodnym roztworze soli amonowych, tj. azotanu amonu i siarczanu amonu. Zawiesinę filtruje się, a odsączony osad zawierający 209,7 części wagowych DPT, po obmyciu wodą dozuje się do roztworu 131,8 części wagowych azotanu amonu w 1751,9 częściach wagowych stężonego kwasu azotowego. Nitrolizę DPT prowadzi się w temperaturze 5 °C przez 1h. Po zakończeniu nitrolizy, masę reakcyjną rozcieńcza się 2224,5 częściami wagowymi wody i wygrzewa przez 1h w temperaturze 80 °C. Mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 20 °C i odfiltrowuje wytrącony osad - oktogen. Po przemyciu i wysuszeniu osadu otrzymuje się 145,7 części wagowych oktogenu zawierającego ponad

cooled to 20 °C and the octogen precipitate is filtered off. After washing and drying the precipitate, 145.7 parts by weight of octogen containing over 98% of parts by weight of the beta polymorph, having a melting and decomposition point of 270 °C, are obtained.

Embodiment 2. 100 parts by weight of urea are dosed into a mixture of 346.8 parts by weight of concentrated nitric acid and 346.8 parts by weight of oleum containing 25% SO₃. The temperature is kept at 0 °C during dosing. After dosing completion, the reaction mixture is stirred for 30 minutes at the same temperature. Next, the reaction mixture is dosed into a solution of 145.6 parts by weight of formaldehyde in 258.8 parts by weight of water. The temperature is maintained at 40 °C during dosing. After dosing completion, the reaction mixture is stirred for 30 minutes at this temperature. Then, a 25% aqueous solution of ammonia is added to the reaction mass in such an amount that the pH of the resulting mixture is 4.8 ± 0.2. As a result of this reaction, a suspension of DPT is formed in an aqueous solution of ammonium salts, i.e. ammonium nitrate and ammonium sulphate. The suspension is filtered and the filtered precipitate containing 209.7 parts by weight of DPT, after washing with water, is added to a solution of 131.8 parts by weight of ammonium nitrate in 1751.9 parts by weight of concentrated nitric acid. DPT nitrolysis is carried out at 5°C for 1 hour. After completion of nitrolysis, the reaction mass is diluted with 2224.5 parts by weight of water and heated for 1 hour at 80 °C. The reaction mixture is cooled to 20 °C and the octogen precipitate is filtered off. After washing and drying the precipitate, 145.7 parts by weight of octogen containing over 98% of parts by weight of the beta poly-

98% części wagowych formy polimorficznej beta, posiadającego temperaturę topnienia z jednoczesnym rozkładem, wynoszącą 270 °C.

2.2. Proces stabilizacji pentrytu, heksogenu, trotylu, dinitrotoluenu oraz nitroskrobii

Stabilizacja pentrytu i heksogenu

W opisie patentowym P.02[1] przedstawiono sposób stabilizacji pentrytu i heksogenu w stanie surowym, tj. zawierających zanieczyszczenia technologiczne, które mogą spowodować ich rozkład fizykochemiczny. Sposób, według wynalazku, polega na przemywaniu pentrytu i heksogenu wodnymi roztworami soli, najkorzystniej - słabo alkalicznymi wodnymi roztworami soli, np. saletry wapniowej.

Stabilizacja trotylu i dinitrotoluenu poprzez suszenie

Przedmiotem wynalazku P.0343 [7] jest sposób suszenia trotylu i dinitrotoluenu gorącym powietrzem, polegający na tym, że powierzchnię wilgotnego, stopionego trotylu i/lub dinitrotoluenu rozwija się w pionowej, ciśnieniowej kolumnie na pierścieniach Raschiga, Lessinga, pakietach siatek, rusztach lub najkorzystniej - na pierścieniach Bialeckiego mających postać cylindrów z ponacinanymi ściankami bocznymi w kształcie trójkątów równoramiennych, które są odgięte pod kątem ostrym do środka cylindra. Następnie, do kolumny wprowadza się przeciwnie gorące powietrze o temperaturze nie wyższej niż 120 °C. W masie suszonego trotylu i dinitrotoluenu utrzymuje się temperaturę (90-100) °C, uzyskując w suszonym materiale zawartość wilgoci poniżej 0,07% jego masy.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu suszenia trotylu i dinitrotoluenu, aby ze względów bezpieczeństwa, przy możliwie jak najmniejszej ich ilości (rzędu

morph, having a melting and beginning of thermal decomposition point of 270 °C, are obtained.

2.2. Stabilisation Process of Hexogen, Penthrite, Trotyl, Dinitrotoluene and Nitrostarch

Penthrate and hexogen stabilisation

Patent description P.02[1] presents a method of stabilizing penthrate and hexogen in the raw state, i.e. containing technological impurities that may cause their physicochemical decomposition. The method according to the invention consists in washing penthrate and hexogen heated to a temperature of (120-130) °C with aqueous salt solutions, preferably with weakly alkaline aqueous salt solutions, e.g. calcium saltpetre.

Trotyl and dinitrotoluene stabilisation through drying

The subject of the invention P.0343 [7] is a method of drying TNT and dinitrotoluene with hot air, in which the surface of wet, molten TNT and/or dinitrotoluene are/is developed in a vertical pressure column on Raschig rings, Lessing rings, mesh packages, grates or, most preferably - on Bialecki rings in the form of cylinders with notched side walls in the shape of isosceles triangles, which are bent at an acute angle to the centre of the cylinder. Hot air at a temperature of not more than 120 °C is introduced into the column counter-currently. The mass of dried TNT and dinitrotoluene is kept at a temperature of (90-100) °C, resulting in a moisture content of less than 0.07% of mass in the dried material.

The aim of the invention was to develop such a method of drying TNT and dinitrotoluene that, for safety reasons, with the smallest possible amount (of the order of several dozen kilograms), in the shortest

kilkudziesięciu kilogramów), w jak najkrótszym czasie ich przebywania w kolumnie osuszającej, tj. w ciągu kilku minut i w jak najniższej temperaturze, skutecznie je suszyć.

Szybkość wprowadzania trotylu i dinitrotoluenu do pionowej kolumny osuszającej dobiera się tak, aby ww. materiały wybuchowe spływały cienką warstwą po powierzchni wypełnienia kolumny. Kierunek przepływu tych materiałów jest wielokrotnie zmieniany ze względu na zastosowane wypełnienie kolumny i przeciwny przepływ gorącego powietrza, co sprzyja laminarnemu mieszanemu i w rezultacie - efektywnemu suszeniu. Sposób według wynalazku umożliwia bezpieczne i stosunkowo szybkie suszenie trotylu i dinitrotoluenu bez zanieczyszczania otoczenia oparami tych nitro związków.

Sposób, według wynalazku, jest dokładniej opisany w ramach przykładu jego realizacji za pomocą linii technologicznej przeznaczonej do osuszania trotylu, przedstawionej na rys. 2.

Przykład. Do ciśnieniowej, pionowej kolumny (1) wypełnionej pierścieniami Białeckiego doprowadza się ze zbiornika (2) przez miernik dozowania (3) stopiony trotyl o temperaturze (90-95) °C z szybkością 2000 kg/h. Od dołu kolumny (1) wprowadza się za pomocą dmuchawy (6) gorące powietrze o temperaturze ok. 110 °C przemieszczające się w przeciwnym kierunku do spływającego trotylu. Wypływający z dolnej części kolumny (1) trotyl zawiera (0,04-0,06)% wilgoci. Osuszony trotyl kierowany jest bezpośrednio do łuskownika (4) lub jest zbierany w beczkach. Gorące powietrze jest odprowadzane szczytem kolumny (1) poprzez wymienny filtr/łapacz (5) pyłów i par, wypełniony warstwą węgla aktywnego, który po zużyciu jest niszczonej (spalany).

possible time of their presence in the drying column, i.e. within a few minutes and at the lowest possible temperature, can dry them effectively.

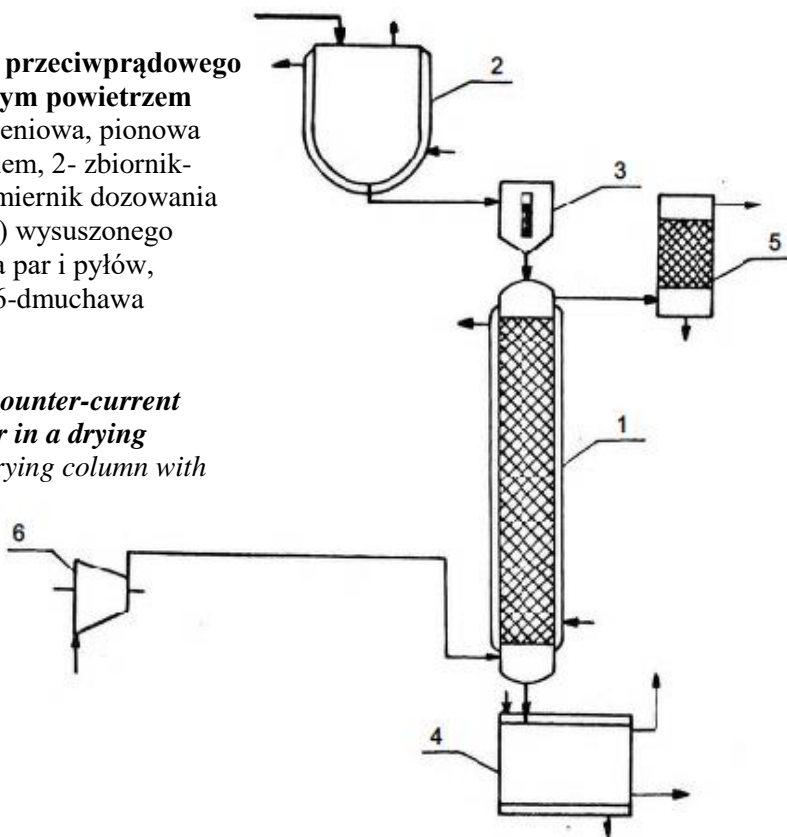
The rate of introduction of TNT and dinitrotoluene into the vertical drying column is matched so that the above-mentioned explosive material flowed in a thin layer on the surface of the column filling. The direction of the flow of these materials is repeatedly changed due to the column packing and the counter-current flow of hot air, which promotes laminar mixing and, as a result, effective drying. The method according to the invention enables safe and relatively quick drying of TNT and dinitrotoluene without polluting the environment with vapours of these nitro compounds.

The method according to the invention is described in more details as an example of its implementation using a technological line for TNT drying, shown in Fig. 2.

Embodiment of the invention. To the pressurized, vertical column (1) filled with Bialecki rings, molten TNT at a temperature of (90-95) °C is fed from the tank (2) through the dosing meter (3) at a rate of 2000 kg/h. From the bottom of the column (1), hot air with a temperature of approx. 110 °C is introduced by means of a blower (6), moving counter-currently to the flowing TNT. The TNT flowing out of the lower part of the column (1) contains (0.04-0.06)% moisture. Dried TNT is directed directly to the flaker (4) or is collected in barrels. Hot air is discharged through the top of the column (1) via a replaceable filter/catcher (5) for dusts and vapours, filled with a layer of activated carbon, which is destroyed (incinerated) after its wear.

Rys. 2. Linia technologiczna do przeciwprądowego suszenia ciekłego trotylu gorącym powietrzem w kolumnie osuszającej: 1-ciśnieniowa, pionowa kolumna osuszająca z wypełnieniem, 2- zbiornik-doownik stopionego trotylu, 3- miernik dozowania trotylu, 4-odbieralnik (łuskownik) wysuszonego trotylu, 5-filtr do wychwytywania par i pyłów, wypełniony węglem aktywnym, 6-dmuchawa (sprężarka) gorącego powietrza

Fig. 2. A technological line for counter-current drying of liquid TNT with hot air in a drying column. 1-pressurized vertical drying column with filling, 2-tank-feeder for molten TNT, 3-TNT dosing meter, 4-receiver (flaker) for dried TNT, 5-filter for capturing vapours and dusts, filled with activated carbon, 6-blower (hot air compressor)



Stabilizacja trotylu poprzez jego oddzielenie od kwasów ponitracyjnych

Opis patentowy wynalazku P.057 [6] dotyczy sposobu przyspieszonej separacji trotylu od kwasów ponitracyjnych (mieszaniny ponitracyjnej). Istota sposobu według niniejszego wynalazku polega na tym, że do mieszaniny ponitracyjnej dodaje się kwas azotowy, w celu obniżenia lepkości środowiska, w którym znajduje się trotyl, przy czym wskazane jest, aby do mieszaniny ponitracyjnej dodać stężony kwas azotowy w takiej ilości, aby jego zawartość w tej mieszaninie stanowiła (9-25)% jej masy. Pod wpływem kwasu azotowego zachodzi szybki proces koagulacji i separacji zawiesiny trotylu. Mieszanina ponitracyjna może być wykorzystana do procesu nitrowania we wcześniejszych jego etapach. Skrócenie czasu separacji trotylu umożliwi zmniejszenie wielkości separatorów, tym samym czyniąc

Trotyl stabilisation through its separation from post-nitration acids

Patent description of the invention P.057 [6] concerns the method of accelerated separation of TNT from post-nitration acids (post-nitration mixture). The essence of the method according to the present invention is that nitric acid is added to the post-nitration mixture in order to lower the viscosity of the environment in which TNT is presented, and it is advisable to add concentrated nitric acid to the post-nitration mixture in such an amount that concentrated nitric acid content in this mixture constituted (9-25)% of its mass. Under the influence of nitric acid, a rapid process of coagulation and separation of the TNT suspension takes place. The nitration mixture can be used for the nitration process in its earlier stages. Reducing the TNT separation time allows to reduce the size of the separators, thus making the sepa-

znacznie bezpieczniejszym proces separacji.

Stabilizacja nitroskrobii

W opisach patentowych P.06 [2], P.07 [3] i P.08 [4] przedstawiono sposoby stabilizacji nitroskrobii, np. w postaci mąki ziemniaczanej. Sposoby te polegają na tym, że nitroskrobię poddaje się operacjom rozdrabniania mechanicznego, takim jak mielenie czy holendrowanie do uzyskania średnicy ziarna wynoszącej 1 μm i opcjonalnie spęczaniu, a następnie zabiegom stabilizacyjnym w postaci ogrzewania, korzystnie przez 2 h w (10-50) krotnej ilości 3% roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, a następnie płukania gorącą wodą. Powyższe operacje technologiczne powodują usunięcie resztek kwasów ponitracyjnych i produktów nietrwałych z granul nitroskrobiowych. Tak wystabilizowana nitroskrobia wykazuje trwałość chemiczną dorównującą trwałości chemicznej nitrocelulozy o tej samej zawartości azotu.

Inny sposób stabilizacji nitroskrobii, przedstawiony w opisie patentowym wynalazku P.08 [4] polega na tym, że nitroskrobię po wymyciu nadmiaru kwasu ponitracyjnego, ogrzewa się pod ciśnieniem atmosferycznym w wodzie przez 10 h, a następnie po usunięciu fazy wodnej, ogrzewa się ponownie z wodą w autoklawie pod zwiększonym ciśnieniem, w temperaturze (105-120) °C od 15 minut do 10 h. Czas ogrzewania (gotowania) jest tym dłuższy, im więcej azotu zawiera nitroskrobia.

3. Podsumowanie i wnioski

Opisy patentowe dotyczące otrzymywania indywidualnych materiałów wybuchowych, tj. tetrylu P.051 [5], trotylu P.0478 [8], oktogenu P.0642 [9] oraz suszenia trotylu i dinitrotolenu P.0343 [7] są najbardziej rozbudowane i szczegółowe spośród wszystkich omawianych wynalazków. W pozostałych opisach

ration process much safer.

Nitrostarch stabilisation

Patent descriptions P.06 [2], P.07 [3] and P.08 [4] present methods of stabilizing nitrostarch, e.g. in the form of potato flour. These methods consist in the fact that nitrostarch is subjected to mechanical grinding operations, such as milling, or hollanding to obtain a grain size of 1 μm and optionally swelling, and then stabilization treatments in the form of heating (boiling), preferably for 2 hours in (10-50) times of amount of 3% acidic sodium sulphite solution followed by rinsing with hot water. The above technological operations remove the remains of post-nitration acids and unstable products from nitrostarch granules. The stabilized nitrostarch exhibits chemical stability equal to the chemical stability of nitrocellulose with the same nitrogen content.

Another method of stabilizing nitrostarch, presented in the patent description of the invention P.08 [4], consists in the fact that nitrostarch, after washing out the excess of nitrate acid, is heated (boiled) under atmospheric pressure in water for 10 hours, and then, after removing the water phase, it is boiled again with water in an autoclave under increased pressure at a temperature of (105-120) °C from 15 minutes to 10 hours. The longer the heating (boiling) time, the more nitrogen the nitrostarch contains.

2. Summary and Conclusions

Patent descriptions for the obtainment of individual explosives, i.e. tetryl P.051 [5], TNT P.0478 [8], octogen - P.0642 [9] and dealing with drying TNT and dinitrotoluene P.0343 [7] are the most extensive and detailed in comparison with the rest discussed patent descriptions, i.e. dealing with stabili-

patentowych, tj. dotyczących stabilizacji nitroskrobii P.06 [2], P.07 [3], P.08 [4], stabilizacji pentrytu i heksogenu P.02 [1] oraz separacji trotylu od kwasów ponitracyjnych P057 [6], podano znacznie mniej szczegółowych informacji na temat tych procesów technologicznych.

Zastrzegane, podstawowe elementy nowości wynalazków, zawarte w omawianych opisach patentowych [1-9] zebrano w tabeli.

zation of nitrostarch P.06 [2], P.07 [3], P.08 [4], stabilization of penthrite and hexogen - P.02 [1] and separation of TNT from post-nitration acids P057 [6].

The claimed, basic elements of the novelty of inventions contained in the discussed patent descriptions [1-9] are summarized below in the Table.

Tabela

Material wybuchowy	Proces technologiczny	Patent	Podstawowe reagenty oraz etapy procesu technologicznego
Tetryl	otrzymywanie	P.051	Dwuetaapowe siarczanowanie dimetyloaniliny (DMA) stężonym kwasem siarkowym, a następnie dwuetapowe nitrowanie siarczanu dimetyloaniliny mieszaniną nitrującą składającą się ze stężonego kwasu azotowego, siarkowego i wody.
Okto-gen polimorficzny postaci beta	otrzymywanie	P.0642	Nitrowanie mocznika do uzyskania dinitromocznika, następnie skondensowanego z urotropiną lub formaldehydem, w wyniku czego powstaje dinitropentametylenotetramina (DPT). DPT nitrolizuje się i wytrąca okto-gen.
Trotyl	otrzymywanie i stabilizacja	P.0478	Dinitrotoluen nitruje się do trinitrotoluenu, który kolejno przemywa się wodą, alkalizuje, przemywa rozcieńczonym kwasem siarkowym, oczyszcza za pomocą krystalizacji frakcjonowanej, a następnie końcowy produkt - trotyl wytapia się (bez potrzeby jego suszenia).
	oddzielanie od kwasów ponitracyjnych	P.057	Do kwasów ponitracyjnych zawierających trotyl, dodaje się kwasu azotowego, korzystnie w takiej ilości, aby jego zawartość w kwasach ponitracyjnych wynosiła (9-25)% masowych. Pod wpływem dodatku kwasu azotowego zachodzi szybka koagulacja i separacja trotylu od kwasów ponitracyjnych.
Trotyl i dinitrotoluen	suszenie	P.0343	W celu osuszenia trotylu (TNT) i dinitrotoluenu (DNT) do zawartości wilgoci poniżej 0,07%, powierzchnię wilgotnego, stopionego TNT i DNT rozwija się w pierścieniach Raschiga, Lessinga, pakietach siatek, rusztach lub najkorzystniej w pierścieniach Białeckiego upakowanych w pionowej kolumnie ciśnieniowej, w której wprowadza się przeciwwądo-wo gorące powietrze o temperaturze nieprzekraczającej 120 °C.

Pentryt lub heksogen	stabilizacja	P.02	Pentryt lub heksogen ogrzewa się do temperatury (120-130) °C, a następnie przemywa wodnymi, słabo alkalicznymi roztworami soli, najlepiej saletry wapniowej.
Nitroskrobia	stabilizacja	P.06 P.07 P.08	Nitroskrobia poddawana jest rozdrabnianiu i/lub spęczaniu, a następnie ogrzewaniu w wodzie lub roztworze kwaśnego siarczynu sodowego i opcjonalnie płukana gorącą wodą.

Table

Explosive	Technological process	Patent	Basic reagents and stages of technological process
Tetryl	manufacture	P.051	Two-step sulphiting of dimethylaniline (DMA) with concentrated sulphuric acid followed by two-step nitration of dimethylaniline sulphate with a nitrating mixture consisting of concentrated nitric acid, sulphuric acid and water.
Octogen with beta polymorph	manufacture	P.0642	Nitration of urea to dinitrourea, which is then condensed with urotropine or formaldehyde to form dinitropentamethylenetetramine (DPT). Finally, DPT is nitrolized and the octogen precipitates.
Trotyl	manufacture and stabilisation	P.0478	Dinitrotoluene is nitrated to trinitrotoluene (TNT), which is successively washed with water, alkalized, washed with dilute sulfuric acid, purified by fractional crystallization, and then the final product - TNT - is smelted (without the need for drying).
	separation from post-nitration acids	P.057	Nitric acid is added to the nitration acids containing TNT, preferably in such an amount that TNT content in the nitration acids is (9-25)% by weight. Under the influence of the addition of nitric acid, rapid coagulation and separation of TNT from post-nitric acids takes place.
Trotyl and dinitrotoluene	drying	P.0343	In order to dry TNT and dinitrotoluene (DNT) to a moisture content less than 0.07%, the surface of wet, molten TNT and DNT is developed in Raschig rings, Lessing rings, mesh packs, grates or most preferably in Bialecki packed rings in a vertical, pressure column into which hot air at a temperature not exceeding 120 °C is introduced counter-currently.
Penthrite or hexogen	stabilisation	P.02	Penthrite or hexogen, it is heated to a temperature of (120-130) °C and then washed with slightly alkaline salt solutions, preferably calcium nitrate.
Nitrostarch	stabilisation	P.06 P.07 P.08	Nitrostarch is grinded and/or swelled, and then it is heated (boiled) in water or in acidic sodium sulphite and optionally nitrostarch is washed with hot water.

Omawiane opisy patentowe [1-9] tworzą cenne, dotąd niepublikowane źródło informacji, warte poznania, rozszerzające wiedzę o stanie techniki w zakresie technologii chemicznej podstawowych, klasycznych, indywidualnych kruszących materiałów wybuchowych.

Z dziewięciu omawianych opisów patentowych [1-9], pięć opracowano w Instytucie Przemysłu Organicznego (Warszawa) [5-9], jeden [1] w Zjednoczeniu Przemysłu Materiałów Wybuchowych (Katowice; Bieruń Stary; 1948 r.), zaś trzy [2-4] w Warszawie.

The discussed patent descriptions [1-9] create valuable, not yet published source of information worth to be known to extend knowledge about state of the art in the field of chemical technology for basic, classical, individual high explosives.

From the nine patent descriptions discussed [1-9], five were developed at the Institute of Industrial Organic Chemistry (Warsaw) [5-9], one [1] at the Explosives Industry Association (Katowice; Bieruń Stary, 1948), and three [2-4] in Warsaw.

Literatura / Literature

- [1] Janczyk, E. (1948). Sposób stabilizacji pentrytu lub podobnych nitrozwiązków w stanie surowym. Opis patentowy P.02.). Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007
- [2] Urbański, T., Hackel, J. (1952). Sposób stabilizowania nitroskrobii, Opis patentowy P.06. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007
- [3] Urbański, T., Hackel, J. (1952). Sposób stabilizowania nitroskrobii. Opis patentowy P.07. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007
- [4] Urbański, T., Hackel, J. (1952). Sposób stabilizowania nitroskrobii. Opis patentowy P.08. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007
- [5] Partyka, K., Zdrojek, T. (1957). Ciągły sposób wytwarzania trójnitrofenylometylonitroaminy (tetrylu). Opis patentowy P.051. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 11/2007
- [6] Pawlak, B., Rodowicz, H., Zdrojek, T. (1957). Sposób przyspieszania separacji nitrozwiązków, szczególnie TNT od kwasów ponitracyjnych. Opis patentowy P.057. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 12/2007
- [7] Dębowski, A., Zdrojek, T., Ziółko, M., Głazowska, B., Janczyk, E. (1976). Sposób suszenia dwu- i trójnitrotoluenu, Opis patentowy P.0343. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 5/2008
- [8] Ziółko, M., Matys, Z., Lisiecki, A., Chlebowski, W. (1982). Sposób wytwarzania trotylu. Opis patentowy P.0478. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 8/2007
- [9] Chlebowski, W., Czajka, J., Gruszka, Z., Chart, Z., Wierzchoń, K., Górniwski, W., Głanowska, E., Matys, Z., Ziółko, M., Zygmunt, B. (1996). Sposób otrzymywania cyklotetrametylenotetranitroaminy. Opis patentowy P.0642. Ogłoszenie o zdjęciu klauzuli tajności w Wiadomościach Urzędu Patentowego Nr 9/2016

