

## **PRODUKCJA PROCHÓW NITROCELULOZOWYCH W POLSCE: HISTORIA, STAN OBECNY I PERSPEKTYWY**

**Streszczenie:** Rozwój Państwowej Wytwórni Prochu (PWP) w Pionkach przypada na lata dwudzieste ubiegłego wieku i jest związany z wybitną postacią dr inż. Jana Prota, który nie tylko miał gruntowne wykształcenie w kierunku znajomości fizykochemicznych procesów technologicznych, ale również był dobrym organizatorem. Pod jego kierownictwem zakład realizował nowoczesną technologię prochu, co spowodowało bardzo szybki rozwój miasta. Po wojnie zakład produkował duże ilości prochów, ale nie modernizował technologii. Obecnie wykorzystywana jest technologia w dużej mierze oparta na osiągnięciach z lat 20-tych, co całkowicie uniemożliwia konkurowanie z innymi producentami. W Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych opracowano fizykochemiczne podstawy energooszczędnej technologii prochów impregnowanych. Stworzenie możliwości technicznych w ZPS w Pionkach pozwoliłoby wykonać skok z technologii lat 20-tych do technologii obecnie realizowanych na świecie.

## **PRODUCTION OF NITROCELLULOSE BASED PROPELLANTS: HISTORY, AT PRESENT AND FUTURE**

**Abstract:** The development of State Factory of Gunpowder (PWP) dates back to the 1920s and was integrally connected with the prominent personage of dr. eng. Jan Prot, who was thoroughly educated in the field of physicochemical technological processes. He was also an excellent organizer. Under his guidance the Factory launched modern production of gunpowder what caused also dynamic growth of the small city Pionki. After the second world war the Factory continued an intensive manufacturing of gunpowder, but the technology was not modernised. At present the applied technology is mainly based on achievements from the twenties of the last century, what make the competition with another produces completely impossible. In the Division of High-energetic Materials a modern physicochemical rudiment of energy saving technology of modified propellants was developed. The modernization of the plant i.e. ZPS Pionki would allow to make a technological jump from twenties to modern production carried out nowadays in different countries.

### **1. Zarys historyczny państwowej wytwórni prochu w Pionkach [1]**

Ministerstwo Spraw Wojskowych działające w ścisłym porozumieniu z Ministerstwem Przemysłu i Handlu w 1922 roku podjęło decyzję o budowie zakładu produkującego proch i materiały kruszące, a rok później rozpoczęto budowę w Pionkach. W 1925 r. rozpoczęto produkcję prochu czarnego i nitrogliceryny, a następnie prochu bezdymnego. Szybki rozwój Państwowej Wytwórni Prochu i Materiałów Kruszących (PWP) związany był z człowiekiem o wybitnych zdolnościach kierowniczych i organizacyjnych dr inż. Janem Protym, absolwentem Politechniki Lwowskiej i Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie. Był asystentem prof. Ignacego Mościckiego, ojca polskiego przemysłu chemicznego. Obronił

dysertację doktorską z zakresu chemii fizycznej. Jego przygotowanie zawodowe pozwoliło na opracowanie w Pionkach wielu wartościowych patentów dotyczących technologii materiałów wybuchowych. Jako dyrektor naczelny (1927-1939) doprowadził do tego, że pionkowska PWP stała się jedną z największych wytwórni prochu w Europie i mogła skutecznie konkurować z firmami zagranicznymi. Ta wysoka pozycja zakładu była efektem dbałości dyrektora o unowocześnianie metod produkcji, poszerzanie asortymentów wyrobów i prowadzeniu prac badawczo-rozwojowych. Kształcenie kadry technicznej, opracowanie i wdrażanie nowych gatunków prochu realizowano w stacjach badawczych, balistycznych i w laboratorium centralnym. Koncern PWP finansował laboratoria na Politechnice Lwowskiej i Warszawskiej oraz na Uniwersytecie w Poznaniu.

Kształcenie w dziedzinie technologii materiałów wybuchowych na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej rozpoczął prof. Józef Bogucki w roku 1923. W roku 1934 oddano do użytku Gmach Technologii Chemicznej, w którym znaczącą część zajmowała Katedra Materiałów Wybuchowych, której zadaniem głównym była realizacja prac na rzecz obronności kraju i ścisła współpraca z przemysłem.

25 marca 1926 roku został powołany Instytut Badań Artylerii, którego zadaniem było opracowanie nowej broni i taktyki obronnej. Od 1965 roku placówka ta funkcjonuje jako Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia z siedzibą w Zielonce k/Warszawy. W tym okresie rząd widział dużą potrzebę ścisłej współpracy nauki z przemysłem i znalazł sposób na jej urzeczywistnienie.

W PWP-Pionki produkowano:

- a) nitrocelulozę dla celów wojskowych, nitrocelulozę kolodionową do lakierów, dynamitów i celuloidu,
- b) prochy nitrocelulozowe do amunicji różnych kalibrów, prochy nitroglicerynowe różnych rodzajów,
- c) eter i spirytus wysokorektyfikowany,
- d) materiały górnicze,
- e) prochy czarne,
- f) celuloid,
- g) termity do spawania szyn.

O dynamizmie rozwoju regionu może świadczyć fakt, że na początku lat dwudziestych we wsi Zagózdzon i w Pionkach mieszkało 850 osób, w dwie dekady później miasto liczyło już ponad 7700 mieszkańców. Rozwój miasta Pionki w dużej mierze był finansowany przez zakład. Po wybuchu wojny większość liderów, w tym wspaniały wizjoner dr inż. Jan Prot znaleźli się na emigracji. Po zakończeniu wojny realizowano produkcję prochu w oparciu o technologie z lat 20-tych. Pomimo dużej produkcji prochu w okresie konfliktu koreańskiego nie inwestowano w rozwój technologii. W latach 80-tych podjęto decyzję zbudowania instalacji do prochów kulkowych na dużą skalę, ale z braku środków finansowych inwestycję wstrzymano pomimo zaawansowanego stopnia realizacji. Podjęto próbę wdrożenia produkcji w skali ułamkowej bez powodzenia. Zbudowana instalacja uległa degradacji naturalnej. Kłopoty finansowe zakładu (PRONIT) doprowadziły w 2000 roku do upadłości. Od tego czasu następowała szybka dewastacja instalacji i budynków. W roku 2003 Ministerstwo Gospodarki sfinansowało wykup części majątku od syndyka. Zakład Produkcji Specjalnej w Pionkach pomimo wdrożenia do produkcji amunicji 120 mm różnych typów nie wyszedł z kłopotów finansowych. Mieszkańcy Pionek, którzy utrzymywali się z pracy w ZPS-ie utracili pracę, a zatrudnieni pracowali w zmniejszonym wymiarze, co również prowadziło do głębokiej frustracji. Próby ratowania Zakładu poprzez zakup nowych technologii i instalacji nie powiodły się. Koszty szacunkowe takiego zakupu oceniono na 1,5 miliarda dolarów (OFFSET), co ze względu na olbrzymią kwotę uniemożliwiało realizację.

Analizując rozwój Zakładu po zakończeniu wojny do chwili obecnej można stwierdzić, że na złoty okres działalności prochowni w Pionkach przypadają lata 1925-1939.

Obecnie w Pionkach produkuje się głównie prochy nitrocelulozowe ziarniste jednokanalikowe i siedmiokanalikowe o różnej grubości warstwy palnej oraz prochy rurkowe do amunicji wielkokalibrowej. Stosowana jest ciągle technologia z lat 20-tych z rozwiązaniami technicznymi adekwatnymi do tamtego okresu. Otrzymane prochy nie są konkurencyjne w stosunku do prochów produkowanych w innych krajach.

Informacje o metodach produkcji prochów nitrocelulozowych w innych krajach można zebrać pośrednio z patentów i publikacji naukowych. Informacje z tej dziedziny ujawniane są tylko wyrywkowo, często dotyczą rezultatów końcowych i rozwiązań nie mających praktycznego zastosowania. Patenty są zwykle ogłaszane po wielu latach od chwili zgłoszenia lub nigdy nie są ujawniane. Osiągnięcia naukowe prowadzące do nowych technologii stanowią głęboką tajemnicę i są ujawniane tylko wtedy, gdy tracą praktyczne znaczenie najczęściej, kiedy wprowadzone są bardziej efektywne technologie. Nie są ujawniane prace dotyczące kluczowego procesu, jakim jest żelatynizacja (plastyfikacja) w technologii prochów nitrocelulozowych. Brak jest informacji o środkach smarujących lub przyspieszających żelatynizację, metodach usuwania rozpuszczalników procesowych (etanol, eter) oraz modyfikacjach warstwy palnej i jej wpływu na właściwości użytkowe w określonej amunicji. Z wymienionych wyżej względów, aby realizować postęp, należy opracować fizykochemiczne podstawy technologii produkcji prochu. Typowe prochy jednobazowe nie spełniają wymagań stawianych nowoczesnej amunicji. W latach osiemdziesiątych opracowano technologię prochów wytłaczanych impregnowanych (EI), które nie posiadają typowych wad prochu jednobazowego. Wprowadzane są składniki zwiększające efektywność energetyczną prochu poprzez kontrolowane wprowadzenie nitrogliceryny. Ze względu na dodatni bilans tlenowy składnik ten podnosi efektywnie kaloryczność prochu i zmniejsza porowatość warstwy palnej. W Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych (ZMW) Politechniki Warszawskiej podjęto się opracowania fizykochemicznych podstaw technologii prochów impregnowanych.

## **2. Opracowanie prochów o poprawionych parametrach balistycznych dla ładunku miotającego wyrobu 120 mm APFSDS-T [2]**

W 2005 roku w ramach Projektu Celowego MNiI nr 224/BO/B „Opracowanie prochów o poprawionych parametrach balistycznych dla ładunku miotającego wyrobu 120 mm APFSDS-T” modyfikowano warstwę palną prochów siedmiokanalikowych o grubości 0,9 mm, 1,0 mm, 1,2 mm i 1,4mm. W skali laboratoryjnej proces realizowano w ZMW, a w skali wielkolaboratoryjnej (około 7 kg prochu) ze względów na bezpieczeństwo realizowano na terenie ZPS-u w Pionkach. Proces prowadzono w roztworze trójskładnikowym etanol-woda-nitrogliceryna zmieniając skład roztworu, który wymuszał wytrącanie się NG na powierzchni prochu. Szybkość wytrącania NG była tak dobrana, aby ziarna zachowały swoją swobodę podczas całego procesu. W tej skali produkcji prochy spełniały stawiane wymagania techniczne. Do warstwy palnej wprowadzano do 25 phr NG, co zwiększało kaloryczność prochu o kilkadziesiąt procent. W początkowej fazie procesu roztwór miał właściwości palne, co stwarzało zagrożenie pożarowe.

### **3. Opracowanie podstaw technologii impregnacji prochów na przykładzie amunicji podkalibrowej 23 mm i amunicji standard NATO 7,62 x 51 mm [3]**

W Zakładzie Materiałów Wysokoenergetycznych Politechniki Warszawskiej (ZMW PW) są prowadzone systematyczne badania nad możliwościami modyfikacji właściwości warstwy palnej w prochach ziarnistych o różnej geometrii. Otrzymane rezultaty wskazują na duże możliwości zmiany tych właściwości poprzez zmianę składu warstw podpowierzchniowych. Z dotychczasowych badań wynika, że możliwe jest modyfikowanie produkowanych w Pionkach różnych jednobazowych prochów (zielonych) i dopasowanie ich do konkretnego typu amunicji. W ten sposób zostanie wykorzystane duże doświadczenie załogi ZPS w produkcji prochu bazowego (zielonego) do szeregu typu amunicji. Proces modyfikacji warstwy palnej (impregnacja, modyfikacja) umożliwia dopasowanie produkowanego prochu bazowego (zielonego) do stawianych wymagań.

Celem projektu było opracowanie podstaw technologii modyfikacji warstwy palnej prochu bazowego do wybranych typów amunicji. Zdecydowano się przeprowadzić realizację celu na przykładzie dopasowania prochów bazowych do amunicji podkalibrowej 23 mm, jako przedstawiciela amunicji średniokalibrowej i dla amunicji Standard NATO 7,62 x 51 mm, jako przedstawiciela amunicji strzeleckiej.

Badania podstawowe w zakresie fizykochemicznych podstaw technologii prowadziły do opracowania takiego sposobu modyfikacji, aby różne rodzaje prochów można było realizować na tej samej instalacji przemysłowej (zestawie urządzeń). Wybranie określonych typów amunicji pozwoliło określić drogę realizacji procesu od nitrocelulozy do amunicji, jako gotowej formy użytkowej.

Realizacja projektu składała się z trzech bloków współdziałających ze sobą, aż do osiągnięcia założeń technicznych dla przyjętych w projekcie typów amunicji. W pierwszym bloku prac były wykonane analizy możliwości zastosowania dotychczas produkowanych prochów, które potencjalnie mogły być wykorzystane jako prochy bazowe, do realizacji dwóch proponowanych typów amunicji. Pod uwagę były brane następujące parametry: geometria ziarna, skład masy prochowej, właściwości balistyczne i właściwości mechaniczne. W wyniku analizy wstępnej zostały wybrane dwa potencjalnie najlepsze prochy bazowe, które zostały wyprodukowane w ilościach zabezpieczających początkowe próby.

W drugim bloku prac były wykonane badania związane z modyfikacją warstwy palnej. Prace prowadzono w skali laboratoryjnej z użyciem około 50 g prochu i w skali wielkolaboratoryjnej w ilościach kilogramowych. Zmiany właściwości warstwy palnej realizowano w roztworze poprzez wymuszenie ruchu ziarna dwoma metodami A i B. W metodzie A ruch ziarna w roztworze był wymuszony przez obrót kolby żebrowanej w wyparce, a w metodzie B był wymuszony pracą mieszadła w naczyniu typu reaktora. Obie metody były analizowane w aspekcie efektywności adhezji i wnikania modyfikatorów do warstwy palnej ziarna tak, aby nie została zmieniona jego geometria. W procesie impregnacji ważnym i trudnym problemem było zapewnienie takiej dynamiki przemieszczania ziaren, która zabezpieczała je przed procesem sklejania. W procesie wprowadzania modyfikatorów spalania o właściwościach żelujących nitrocelulozę występuje wzrost adhezylności powierzchni ziarna. W zależności od właściwości prochu bazowego i wymagań stawianych dla konkretnych prochów dobierano skład mieszaniny impregnującej i ustalano warunki procesu: temperaturę oraz sposób osadzania modyfikatora na powierzchni ziarna. Sprawdzano efektywność osadzania modyfikatora na powierzchni ziarna prochu stosując trzy metody:

- 1) kontrolowane usuwanie etanolu z roztworu wodno - etanolowego w procesie destylacji,
- 2) kontrolowane dozowanie wody zmniejszające rozpuszczalność modyfikatorów w etanolu,

3) kontrolowane dozowanie stężonego roztworu modyfikatora do zawiesiny wodnej prochu bazowego, co wymuszało wytrącanie i osadzanie.

Po zmodyfikowaniu warstwy palnej w efekcie dyfuzji osadzonego modyfikatora, proch był suszony i grafitowany.

W trzecim bloku prac wykonano badania fizykochemiczne zmodyfikowanych prochów i określono ich właściwości balistyczne. W zależności od otrzymanych w tym bloku rezultatów prac wprowadzano zmiany w procesie impregnacji lub zmiany składu prowadzące do osiągnięcia wymagań technicznych stawianych wybranym prochom. Wszystkie prace miały doprowadzić do otrzymania prochów spełniających wymagania techniczne.

W wyniku przeprowadzonych prac podstawowych doszliśmy do wniosku, że za właściwości użytkowe prochu odpowiedzialne są nanostruktury prochu i ich zagospodarowanie składnikami wchodzącymi w skład modyfikatora spalania. W celu łatwiejszego zrozumienia sprawozdanie zostało przedstawione w aspekcie zbadanych właściwości od materiału głównego, jakim jest nitroceluloza, poprzez właściwości prochu bazowego (zielonego) do prochu gotowego do badań balistycznych.

#### **4. Opracowanie nowej metody usuwania eteru i etanolu oraz modyfikacja warstwy palnej prochów w skali doświadczalnej dla amunicji przeciwlotniczej [4]**

Proces technologiczny prochów realizowany w ZPS Pionki składa się z wielu etapów. Opis został ograniczony do tych etapów wytwarzania, które zostaną zmodyfikowane w wyniku realizacji tego projektu rozwojowego.

**Podsuszanie prochów po skrojeniu (rekuperacja właściwa)** prowadzona jest w szafach rekuperacyjnych z zastosowaniem wentylacji wyciągowej podłączonej do adsorberów z węglem aktywnym. Operacja ma na celu powolne i równomierne odparowanie alkoholu i eteru do określonej zawartości w prochu, odzyskanie ich po desorpcji z węgla aktywnego. Proch podsuszany jest w workach lnianych luźno tkanych o pojemności 20kg wypełnionych do  $\frac{3}{4}$  pojemności (około 10kg).worki z prochem układane są w podsuszkach na półkach w szafie rekuperacyjnej w jednej warstwie i mieszane przez obracanie co 4godz., po połowie czasu podsuszania następuje przełożenie prochu z półek dolnych na górne i odwrotnie.

warunki prowadzenia operacji:

- temperatura suszenia  $28 \pm 3$  °C,
- wilgotność powietrza suszącego powyżej 65%
- czas podsuszania: 24godz.

**Moczenie prochów** prowadzone jest w dyfuzorach (pojemniki zamknięte z instalacją podgrzewania, studzenia i cyrkulacji wody) i ma na celu powolne usunięcie nadmiaru alkoholu i eteru do poziomu, określanego jako nieusuwalne ciała lotne, w ściśle kontrolowanych warunkach tak by nie spowodować deformacji ziarna prochowego, moczenie prochów drobnoziarnistych odbywa się w lnianych woreczkach luźno tkanych i następuje bezpośrednio po krojeniu. W większości przypadków moczenie odbywa się granicach temp. 25-60°C z zastosowaniem 3-5 wymian wody począwszy od temperatury najniższej wzrastającej o 5-10°C po każdej zmianie wody. Przykładowy program moczenia prochów w dyfuzorach.

Warunki prowadzenia operacji:

- temperatura moczenia  $20-60^{\circ} \pm 2^{\circ}C$
- czas moczenia od 15 do 48 godz.

**Wstępne grafitowanie na mokro** prowadzone jest w bębnie polerowniczym po 1 godzinnym odciekaniu wody (grafitowaniu po moczeniu poddawany jest proch w gatunku

WT). Do bębna polerowniczego ładowany jest proch gdzie jest mieszany z grafitem podawanym w trzech porcjach. Warunki prowadzenia operacji: 150 kg prochu w przeliczeniu na suchy, grafit 150-200 g w trzech porcjach, mieszanie 0,5godz.

**Suszenie i nawilżanie prochu** prowadzone jest w suszarniach wannowych i ma na celu usunięcie nadmiaru wody wchłoniętej w czasie moczenia do poziomu 0,5-0,8% i następnie dowilżenie prochu parą wodną do poziomu ciał lotnych usuwalnych wymaganych przez WT (w czasie dowilżania odprowadzone są nagromadzone w czasie suszenia ładunki elektrostatyczne), prochy kierowane bezpośrednio do mieszania (4,7; 5,7) suszone są do ciał lotnych wymaganych WT. Suszenie odbywa się przez przetłaczanie powietrza przez warstwę prochu załadowanego do wanien. Warunki prowadzenia operacji: temperatura powietrza 50-55<sup>0</sup>C, czas suszenia – zależnie od gatunku prochu.

**Flegmatyzowanie** prowadzi się w bębnach polerowniczych osadzonych na osi poziomej, grafitowanie prowadzone jest na zimno, a flegmatyzacja na gorąco. Temperaturę flegmatyzacji osiąga się przez ogrzanie powietrzem sali bębnów polerowniczych. Warunki prowadzenia operacji: flegmatyzacja kamforą w temp 30 ± 2<sup>0</sup>C (WT, 5/7 4/7), flegmatyzacja centralitem I w temp. 45-50<sup>0</sup>C, grafitowanie prowadzi się w aktualnej temperaturze na sali bębnów polerowniczych.

Wymienione wyżej operacje technologiczne są przeprowadzone w termostatowanych całych pomieszczeniach, co powoduje bardzo duże straty ciepłe.

Planujemy, że wymienione procesy będą prowadzone w reaktorze lub w bębnie obrotowy typu „sweete barel”. W ten sposób zapobiegnie się oddziaływaniu par etanolu i eteru na pracowników, zmniejszy zagrożenie pożarowo-wybuchowe, a energia zostanie efektywnie wykorzystana na zmiany temperatury procesów technologicznych.

## 5. Perspektywy rozwoju

W wyniku realizacji badań w ramach projektu B+R [2,3] opracowano fizykochemiczne podstawy technologii prochów impregnowanych na bazie prochów zielonych produkowanych w ZPS w Pionkach. Stosując różne modyfikatory spalania można zmieniać w dużym zakresie właściwości użytkowe, co oznacza, że proch zielony o tej samej geometrii ziarna może być bazą do otrzymania prochów do różnej amunicji. Procesy prowadzono w skali wielkolaboratoryjnej pozwalającej na otrzymanie jednorazowo około 7 kg prochu, ilości pozwalającej na wykonanie pełnych badań różnych właściwości. Aktualnie ZPS w Pionkach nie dysponuje aparaturą pozwalającą na zwiększenie skali. Z tego względu realizowany jest projekt rozwojowy [4], w ramach którego będzie budowana instalacja, w której będą określone optymalne warunki procesu dla wsadu prochu około 80 kg. Większość operacji będzie realizowana w reaktorze, co pozwoli na efektywne wykorzystanie energii i uniknięcie wielu operacji stosownych w obecnej technologii. Przy dobrze skoordynowanym wysiłku kadry inżyniersko-technicznej ZPS-u i kadry naukowej ZMW Politechniki Warszawskiej jest możliwe wykonanie skoku technologicznego z lat 20-tych do technologii realizowanych obecnie w różnych zakładach produkujących proch.

## Literatura

- [1] Sebastian Piątkowski, Państwowa Wytwórnia Prochu i Materiałów kruszących w Pionkach. Historia Okresu Międzywojennego, realia okupacji oraz perspektywy powojennej odbudowy zakładu w dokumentach z lat 1939-1944. Pionki 2007.
- [2] Raport z projektu badawczo-rozwojowego „Opracowanie prochów o poprawionych parametrach balistycznych dla ładunku miotającego wyrobu 120 mm APFSDS-T”.

- [3] Raport z projektu badawczo-rozwojowego nr 0004/R/2/TOO/06/02 (2007 – 2009) „Opracowanie podstaw technologii impregnacji prochów na przykładzie amunicji podkalibrowej 23 mm i amunicji standard NATO 7,62 x 51mm”
- [4] Projekt rozwojowy nr 0043/R/TOO/2010/12 (2010 – 2012) „Opracowanie nowej metody usuwania eteru i etanolu oraz modyfikacji warstwy palnej prochów w skali doświadczalnej dla amunicji przeciwlotniczej”. Projekt w realizacji.

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 – 2012 jako projekt rozwojowy nr OR00004312.*

*Scientific work financed from funds for science in the years 2008-2010 as a development project.*