

炭鉱爆薬の燃焼防止剤について

有機化合物 第I報

香月 収・古閑 豊・手島利之・田中 誠*

1. 緒 言

炭鉱の採炭発破が深部に進むにつれガスおよび爆発性炭じんの発生量も増加するので使用爆薬も安全度の高いものが要望されるようになる。爆薬の安全度をより高くするためには多少爆力を犠牲にしても消焰剤等を多く加えなければならない。消焰剤が多くなると当然爆発反応においてマイナスの面が強くなり燃焼の問題が起つてくる。最近北海道の炭鉱では Eq. S 爆薬を使用するようになって特に爆薬の燃焼が起る頻度が多くなつたといわれており九州においても 2~3 件爆薬の燃焼が原因と思われるガス燃焼等の災害が発生している。

諸外国においても同様の爆薬の燃焼現象が報告されている。イギリスでは Carrifrax や Carribel の試用中に爆燃事故があり¹⁾、ドイツでは Klasse II, III の燃焼が報告されている²⁾。またソ連でもアンモン爆薬の燃焼報告³⁾がある。従つて爆薬の燃焼に関する各国の関心は深く不燃剤等の添加による爆薬の改造が行なわれている。第11回(1963年)の国際鉱山保安研究会議では火薬発破関係の論文14編中爆薬の燃焼に関する論文は6編に達しており、1967年の同会議では火薬関係論文14編中燃焼関係の論文は5編が報告されている。

我国でも1964年に爆薬の爆燃と燃焼について資源技術試験所ならびに各爆薬製造メーカーが研究会を開き、考察および実験報告が出された⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾。尚昭和39年福岡鉱山監督局から火薬の燃焼災害に対する警告が出されている。

筆者等は Muraour, Crow, Grimshaw 等¹⁰⁾の爆薬燃焼機構ならびに原因等を考察して、燃焼防止剤および実験装置を試作し防止剤の有効性について検討を加えた。

2. 爆薬燃焼の原因

発破に際して爆薬が燃焼を起す条件を考察すると、まず次のことがらが上げられる。

イ. 雷管の不完全爆轟

例 添装薬の死圧等による異状爆発(管鳴り等)

ロ. 爆薬の変質

例 吸湿または固化等を起した爆薬

ハ. 雷管の装着不完全

例 雷管が結着不十分で親ダイから抜け出し管体破片の固体投射等を爆薬が受けた場合

ニ. 装薬孔の掃除不完全のため爆薬間に異物がつまつた場合

ホ. 爆薬に炭じんが混入した場合

例 薬包の切断や装填中薬包紙の破損等により炭じんが混入した場合¹¹⁾、特に親ダイの雷管装入口附近に炭じんが混入した時

ヘ. 異物が混入した爆薬が地熱により加熱された場合

例 金風鉱山で起る場合がある。硝安の分解は 195~205°C で始まるが、硝安に土と黄鉄鉱が混合したものである(混合比 2:3:1) 120°C から分解が始まる¹²⁾。

ト. 装薬不完全で爆薬間が殉爆距離以上隔れ親ダイの高温高压ガスを直接受けた場合

チ. 炭層の亀裂があり前段の発破で亀裂を通つてきた爆轟ガスの高温高压を受けた場合¹³⁾。

リ. 近接発破による衝撃で次段の雷管が変形し死圧に近い状態となり、異状爆発または爆燃を起した場合。

ヌ. 近接発破により次段の爆薬が圧縮され死圧状態になつた後に雷管が起爆した場合

ル. 透し掘りの場合に炭層の奥が折れ親ダイと増マイトが隔れ親ダイの高温高压ガスを受けた場合。

以上のべた条件の時に主として爆薬の燃焼が起つておりそれ等に対する対策が各国において検討されている。

3. 爆薬燃焼防止剤

爆薬の燃焼について M. Marcel は次のことを仮定している。

1) 爆薬の燃焼は気相に於て行なわれる。

2) 与えられた条件では燃焼不能な爆薬の表面の層にエネルギーが移る場合そのエネルギーは主として蒸

年月日受取

* 資源技術試験所九州支所権井分室 福岡県嘉穂郡権井町西郷

発に使用せられるに違いない¹⁰⁾。

またイギリスの O. A. Gurton と W. Dick は爆燃または燃焼防止に対する条件として次のことを報告している。

- 1) イオン交換型爆薬と等価の通常爆薬は類似の傾向を持つ。
- 2) 有機可燃物の量を減らすと燃焼しやすさも減少する。
- 3) 焦げたり 燻つたりする 可燃物は 燃焼を 助長する。
- 4) 鋭感剤 (ニトログリセリン) の量の増加は燃焼しやすさも増大する。

この試験でギ酸カルシウムは可燃物一消焰剤 (冷却剤) の結合した適当な燃焼防止剤であることがわかった¹⁾。

以上のことを検討して蒸発の潜熱による爆薬燃焼表面の温度降下, またアルカリ性イオンの消焰性が燃焼防止に良いと考え, 低沸点有機酸 4 種類および有機酸のアルカリ化合物 15 種類を系列別に選定し燃焼防止性の比較を行なった。尚本報告においては有機化合物を主として取扱い第 2 報において無機塩類の作用を検討する。

有機化合物では現在燃焼防止剤としてシユウ酸アンモニヤ, ギ酸カルシウム等 2~3 種類知られているが, これが系列的に実際のどの程度有効であるか明確には知られていない。

燃焼防止剤の種類は次の通りである。

アンモニヤ系列: シユウ酸アンモニヤ, ギ酸アンモニヤ, 酒石酸アンモニヤ,

カリウム系列: シユウ酸カリウム, ギ酸カリウム, 酒石酸カリウム,

カルシウム系列: シユウ酸カルシウム, ギ酸カルシウム, 酒石酸カルシウム,

ナトリウム系列: シユウ酸ナトリウム, ギ酸ナトリウム, 酒石酸ナトリウム,

水素カリウム・ナトリウム系列: シユウ酸水素カリウム, 酒石酸水素カリウム, 酒石酸水素ナトリウム,

低沸点有機酸系列: 酒石酸, マロン酸, クロトン酸, 無水マレイン酸。

4. 試験方法

図 1 に示す通り白砲内に 6 号電気雷管を結着した励爆包 50 g を孔の一番奥に逆起爆の型に装着し, 受爆包 50 g を一番手前の約 1 m 離れた殉爆距離外の箇所に装着する。励爆包 (燃焼防止剤を配合していない爆薬) を起爆させ, その高圧高熱ガスによる受爆包 (燃焼防止剤を配合した試験爆薬) の燃焼状態を調べる。

実際の発破現場では亀裂等がありボアホール内の完

全密閉はあまり考えられない。また完全密閉状態で励爆包 50 g の試験を行なうと殆んどの爆薬は完全に燃焼してしまう。また励爆包の薬量が少な過ぎると受爆包の燃焼も少ないので, 燃焼防止剤の有効性を調べるのが難しい。ある程度高圧高熱ガスを抜くため密閉栓の鉄板中央に 2~3 種径の異なる孔を開けた栓を作り, その孔の名称を狭隙孔とする。

5. 爆薬燃焼試験装置

図 1 および図 2 に示す通り大型白砲 (砲口径 5.5 cm, 孔長 120 cm) を使用し, 口元に長さ 45 mm のゴムの密閉栓 (ゴム栓の中央に内径 5 mm の銅パイプを挿入し, 砲の方に雷管の脚線を通すだけの孔 2 mm を開け, 砲口の出口の側に 3 mm の鉄板を張りつけたもの, またこの鉄板にも脚線を通るだけの孔 2 mm と中央に狭隙孔を開けたもの) を施し, 白砲内の爆発でゴム栓が飛び出さないよう固定板 (砲口中央真横に脚線取り出しのためと, 狭隙孔からの爆発ガス吹きぬけ用に幅 10 mm, 深さ 6.5 mm の溝を施したもの) に押しつけ, 白砲の後側には角材で出張支保を取りつけた。次に砲内圧力を測定するため白砲側面中央上部よ

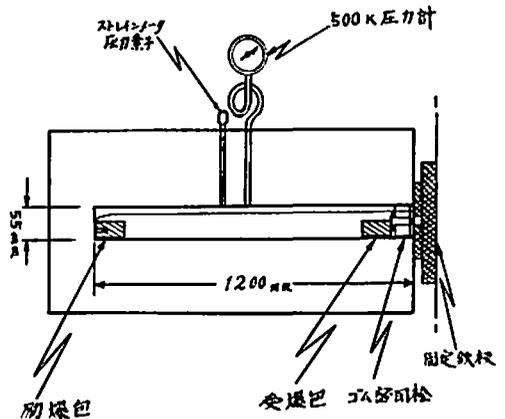


図 1 爆薬燃焼試験装置

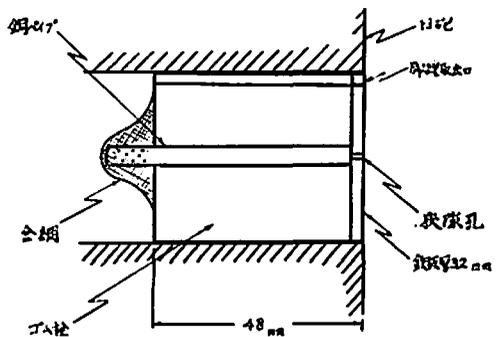


図 2 密閉栓取付部

り砲孔に向つて垂直に1cmの穴を2ヶ開け、圧力素子およびブルドン型圧力計を取りつけたが、爆発後ブルドン型圧力計はガスによるドレンが詰り測定不能となった。またストレインメーター型圧力素子による測定値は第2報に報告する。

6. 試料作成

励爆包には炭鉱爆薬 Eq. S-I 爆薬クラス（組成：ニトログリセリンおよび綿薬9.12%，硝安53.88%，木粉7.0%，食塩30%，各成分共許容誤差±0.5%，弾道振子値51.7mm）およびEq. S-II 爆薬クラス（組成：ニトログリセリンおよび綿薬10%，硝安43%，硝酸ソーダ5%，硅藻土2.5%，木粉6%，その他0.5%，弾道振子値48mm）を使用し、受爆包にはこれ等の爆薬に防止剤を配合した。

試験の際は励爆包にEq. S-I 爆薬を使用した場合、受爆包にはEq. S-I 爆薬に外割3%の防止剤を配合したものを用いる。また励爆包にEq. S-II 爆薬を使用した場合、受爆包にはEq. S-II 爆薬に外割3%の防止剤を配合したものを用いる。燃焼防止剤は少量で効果の上かるものが望ましいので配合限度を3%とした。なお防止剤試料には試薬1級品を使用した。

7. 燃焼状態等級

写真A～Fに見るように励爆包の起爆により高熱高圧ガスを受けた受爆包の燃焼状態を微燃焼から完全燃焼まで10の区分に分け、等級1から等級10とした。等

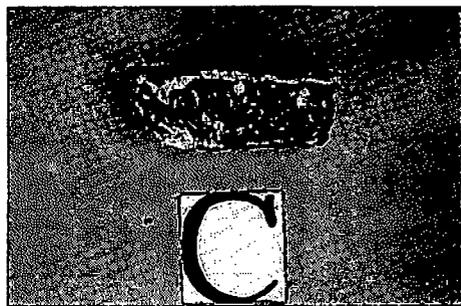


写真 C 等級 5

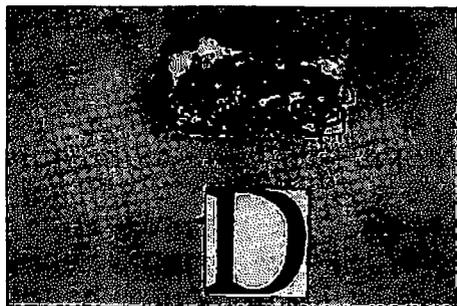


写真 D 等級 7

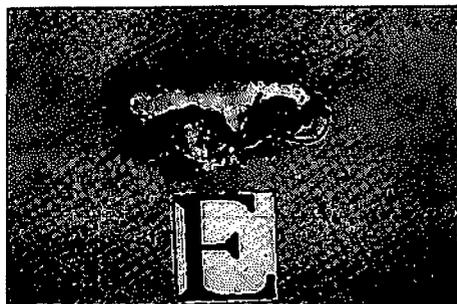


写真 E 等級 9

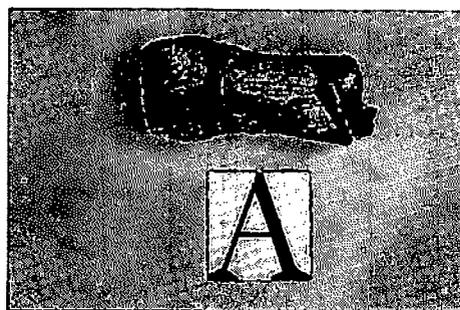


写真 A 等級 1

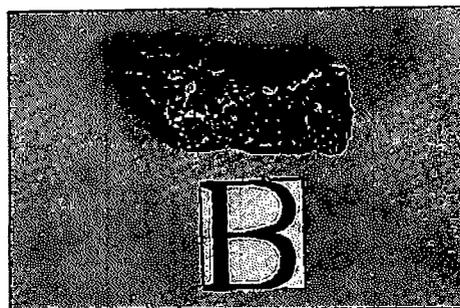


写真 B 等級 3

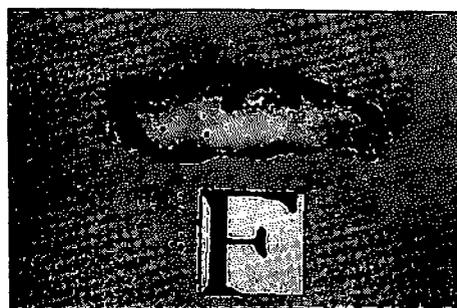


写真 F 等級 10

級別燃焼状態を図に示すと図3のようになる。斜線が燃焼した部分で等級10は完全燃焼であるから図から除いた。

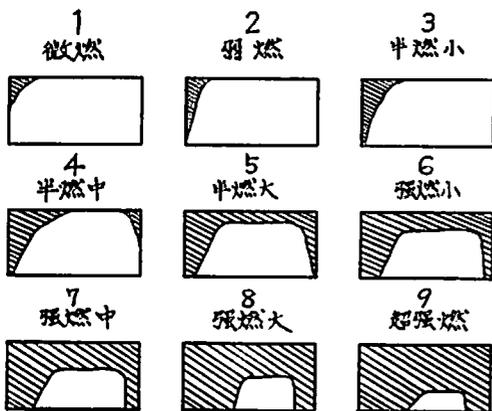


図3 等級別燃焼状態

8. 結果

試験は狭隙孔の口径 2 mm のものを主体に行なった。

結果の判定としては、励爆包 Eq. S-I 爆薬または Eq. S-II 爆薬クラス 50 g の高熱高圧を受爆包が受けるのであるから燃焼しない爆薬はないので、どの程度までの燃焼でおさえられた時その防止剤の防止性能があつたと認めるかが問題である。筆者等は多少厳格ではあるが、炭鉱の採炭発破であるのでガス、炭じん爆

発災害の危険性を考慮して、Eq. S-I 爆薬を使用した場合は等級1の微燃焼から等級5の半燃大までを防止剤の効果があつたとし、Eq. S-II 爆薬を用いた場合は等級1から等級3の半燃小までを効果ありとして検討を行つてみた。

試験の判定は1回でも認定等級を上廻つたものについては有効としない。

8-1 狭隙孔径 2 mm の場合

表1に示す通り狭隙孔径 2 mm で励爆包に Eq. S-I 爆薬を使用し、受爆包に燃焼防止剤の配合していない同一の Eq. S-I 爆薬を用いると等級10で完全燃焼である。この受爆包に防止剤を配合すると燃焼状態が変わり、アンモニア系列ではシユウ酸アンモニアが等級5を示し、カリウム系列においてはシユウ酸カリウムが等級4と5でギ酸カリウムが等級5を示している。またカルシウム系列においては酒石酸カルシウムが等級3と5を示し、ナトリウム系列ではシユウ酸ナトリウムが等級3と5でギ酸ナトリウムが等級5を示している。水素カリウム・ナトリウム系列と低沸点有機酸系列には等級5以下の認定はなかつた。

また表2に示す通り狭隙孔径 2 mm で励爆包に Eq. S-II 爆薬を使用し、受爆包に燃焼防止剤の配合していない同一の Eq. S-II 爆薬を用いると等級10で完全

表1 爆薬の防止剤別燃焼状態

狭隙孔径 2 mm 基剤薬 Eq. S-I

等級	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
防止剤名称										
Eq. S-I 爆薬										○
シユウ酸アンモン					○					
ギ酸アンモン					○	○				
酒石酸アンモン						○				
シユウ酸カリウム				○	○					
ギ酸カリウム					○	○				
酒石酸カリウム							○	○		
シユウ酸カルシウム							○	○		
ギ酸カルシウム							○	○		
酒石酸カルシウム			○		○					
シユウ酸ナトリウム			○		○					
ギ酸ナトリウム					○					
酒石酸ナトリウム						○	○			
シユウ酸水素カリウム						○	○		○	
酒石酸水素カリウム			○			○	○	○	○	
酒石酸水素ナトリウム					○	○			○	○
酒石酸								○	○	
マロン酸							○	○		
クロトン酸			○				○	○		
無水マレイン酸				○	○	○	○	○	○	

表 2 爆薬の防止剤別燃焼状態

狭隙孔径 2 mm 基剤薬 Eq. S-II

等級 防止剤名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eq. S-II 爆薬										〇〇
シユウ酸アンモン				〇	〇					
ギ酸アンモン	〇			〇						
酒石酸アンモン			〇					〇		
シユウ酸カリウム		〇〇								
ギ酸カリウム	〇		〇							
酒石酸カリウム	〇		〇							
シユウ酸カルシウム					〇〇					
ギ酸カルシウム		〇				〇				
酒石酸カルシウム	〇		〇							
シユウ酸ナトリウム			〇		〇					
ギ酸ナトリウム	〇	〇								
酒石酸ナトリウム					〇			〇		
シユウ酸水素カリウム								〇〇		
酒石酸水素カリウム			〇〇							
酒石酸水素ナトリウム								〇〇		
マロン酸				〇					〇	
クロトン酸				〇				〇		
無水マレイン酸		〇								〇

表 3 爆薬の防止剤別燃焼状態

狭隙孔径 3.2 mm 基剤薬 Eq. S-II

等級 防止剤名称	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Eq. S-II 爆薬										〇
シユウ酸アンモン		〇〇								
ギ酸アンモン				〇			〇			
酒石酸アンモン				〇			〇			
シユウ酸カリウム	〇									
ギ酸カリウム			〇							
酒石酸カリウム				〇						
シユウ酸カルシウム				〇						
ギ酸カルシウム				〇						
酒石酸カルシウム				〇						
シユウ酸ナトリウム			〇							
ギ酸ナトリウム			〇							
酒石酸ナトリウム				〇						
シユウ酸水素カリウム			〇							
酒石酸水素カリウム				〇						
酒石酸水素ナトリウム		〇								
マロン酸				〇						
クロトン酸		〇								
無水マレイン酸					〇					

燃焼である。この受爆包に防止剤を配合すると燃焼状態が変り、カリウム系列ではシウ酸カリウムが等級2、ギ酸カリウム等級1と3、酒石酸カリウム等級1と3を示し、カルシウム系列において酒石酸カルシウムが等級1と3である。またナトリウム系列においてはギ酸ナトリウムが等級1と2であり、水素カリウム・ナトリウム系列においては酒石酸水素カリウムが等級3を示している。アンモニヤ系列および低沸点有機酸系列には等級3以下の認定はなかつた。

8-2 狭隙孔径 3.2mm の場合

この孔径については試験回数が少なく検討は困難であるが参考までに結果を表3で示す。狭隙孔径が大きくなる程各燃焼防止剤の性質の差が小さくなり判定しにくい。

9. 炭鉱爆薬の燃焼等級

現在使用中の炭鉱爆薬がどの程度の燃焼等級を持っているか Eq. S-I 爆薬および Eq. S-II 爆薬、逆イ

オン系爆薬、ニトログリセリンなし硝爆、白梅ダイナマイトについて燃焼試験を行なつた。またこの爆薬の内、逆イオン系爆薬はドイツ Watter Carbonit 類似配合のものである。組成および弾道振子値を表4に示す。

試験の結果は表5に示す通り No. 1~4 は励爆包50gを Eq. S-I 爆薬または逆イオン系爆薬とした場合、受爆包の Eq. S-I 爆薬または逆イオン系爆薬がどのような燃焼をするかを狭隙孔径別燃焼等級で表したものである。No. 1および2の狭隙孔径2mmのもので受爆包の Eq. S-I 爆薬は等級10で完全燃焼であるが、逆イオン系爆薬では等級7および4で燃焼しにくい。また No. 3および4の励爆包50gに逆イオン系爆薬を使用した場合でも狭隙孔径1mmにおいて受爆包の Eq. S-I 爆薬は等級10の完全燃焼であり、逆イオン系爆薬は等級3と明らかに逆イオン系爆薬が燃焼し難いことが解つた。次に No. 5~9 は励爆包50gに Eq.

表4 組成および弾道振子値

組 成 名 称	ニトログリセリンおよび綿	TNT DNN TNN	硝 安	食 塩 又 塩化カリ	塩安	硝ソ-	木粉 澱粉	滑 石 又 珪 藻 土	その他	弾道振子 値
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	mm
Eq. S-I 爆 薬	10.4		49.2	17.5			5.4	17.5		45.8
Eq. S-II 爆 薬	9.23		53.63	28.0			5.62	2.5	1.02	50.8
逆イオン系爆薬	10.0				34.4	54.6			1.0	41.8
NGなし硝爆		8.0	76.5	12.0			3.5			63.6
白梅ダイナマイト	19.1	4.5	50.0	25.0			0.8		0.6	60.3

表5 狭隙孔径別燃焼等級

No.	励 爆 包	受 爆 包	狭隙孔径および燃焼等級		
			1 mm	2 mm	3.2 mm
1	Eq. S-I 爆 薬	Eq. S-I 爆 薬	10・10	10・10・10	4・4
2	Eq. S-I 爆 薬	逆イオン系爆薬	10・10	7・4	3・3
3	逆イオン系爆薬	Eq. S-I 爆 薬	10・10	1	
4	逆イオン系爆薬	逆イオン系爆薬	3・3	1	
5	Eq. S-II 爆 薬	Eq. S-I 爆 薬	10・10・10	10・10・7・5	8・5・3
6	同 上	Eq. S-II 爆 薬	10・10・10	9・8・3・7	3・3・3
7	同 上	逆イオン系爆薬	4・4・2・2	3・3・3・3	4・2・1
8	同 上	NGなし硝爆		3・3・3	2・3
9	同 上	白梅ダイナマイト	10・殉爆	7・殉爆	10・10

S-II 爆薬を使用し、受爆包50gに炭鉱爆薬の各系列を用いた燃焼等級であるが、逆イオン系爆薬およびニトログリセリンなし硝爆は狭隙孔径2mmで等級3と同一燃焼状態を示し、他の爆薬に比べ燃焼し難いことが判明した。

10. 総 括

以上の実験結果より次の結論が導かれる。

1. 単一の有機酸は燃焼防止剤として大して有効ではない。
2. 有機酸による冷却効果およびアルカリ塩による

消焰効果を併せ備えた有機酸のアルカリ化合物が燃焼防止剤として有効と考えられる。

3. 有機酸のアルカリ化合物の内、次のものが燃焼防止剤として有効であつた。

1. シュウ酸アンモニウム
2. シュウ酸カリウム
3. ギ酸カリウム
4. 酒石酸カルシウム
5. シュウ酸ナトリウム
6. ギ酸ナトリウム

終りに本研究にあつて色々御援助を賜つた旭化成(株)日本油脂(株)に心から感謝の意を表す。

昭和43年10月24日 工業大業協会秋季研究発表講演会に一部発表

文 献

- 1) O. A. Gurton & W. Dick: International Conference of Safety in Mines Research, Report

No. 27 (1967)

- 2) H. Ahrens, E. Eitz: Bergfreiheit, 32 [11], 245~250 (1967)
- 3) 吉田正: 工火誌, 25 [3], (1964)
- 4) В. И. Зенни, Ю. М. Цымбал: Безопасность Труда в Пром, 11 [6], 9~11 (1967) 抄録
- 5) 横川六雄: 工火誌, 25 [3], (1964)
- 6) 福田寛雄: 工火誌, 25 [3], (1964)
- 7) 篠原昌史: 工火誌, 25 [3], (1964)
- 8) 町田, 木内, 前島, 照井: 工火誌, 25 [3], (1964)
- 9) 吉富, 福山: 工火誌, 25 [3], (1964)
- 10) 火誌誌(資料): 4 [3~4], 276~279 (1944)
- 11) コール, マイン, セフティーサービス: 11巻10号(昭. 37)
- 12) В. А. Надубов: Безопасность Труда в Пром, 12 [2], 44~46 (1968) 抄録
- 13) 炭鉱保安情報, 33号(昭. 28)

Combustion Preventive Chemicals in Coal Mine Explosives

I—Organic Compounds

Osamu Katuki, Yutaka Koga, Toshiyuki Teshima
and Makoto Tanaka

A test for ability of organic chemicals to prevent combustion of coal mine explosives is described in this paper. The same method with regard to measurement of the ability as with sympathetic detonation test is adopted, provided that the acceptor charges added organic chemicals are burned by the detonation shock of donor charge in the semi-closed bore of mortar. The experimental results show that the chemicals which prevent effectively the combustion of coal mine explosives are ammonium oxalate, potassium oxalate, potassium formate, calcium tartrate, sodium oxalate and sodium formate.

(Resources Research Institute)