

## Industrial Explosives Containing Urea Derivatives (N-explosives) Part 1

By K. Hino, and J. Sato

Three kinds of industrial explosives which contain urea nitrate are prepared. Urea nitrate has better explosive capacity than ammonium nitrate alone, produces no harmful gases such as  $Cl_2$ ,  $HCl$  which are produced by ammonium perchlorate, is not hygroscopic, forms eutectic mixtures with urea, ammonium nitrate which enables the amount of nitroglycerin-gel necessary for the preparation of gelatin dynamite, to be reduced moreover, and urea nitrate is synthesized from air, water and coal by modern economical plant. Fundamental explosion properties and the results of a preliminary blasting are described.

(Nippon Kayaku Co. Ltd., Asa Laboratory)

## 爆薬の湿式製造法

(尿素系爆薬の研究 第一報)

(昭和26年8月25日受理)

鶴崎好幸

(日本化学株式会社厚狭作業所)

硝酸可溶のジニトロナフタリン (DNN), トリニトロトルオール (TNT), トリニトロナフタリン (TNN), ヘキソゲン, ピクリン酸, トリニトロアゾール (TNA) の如き高強度鋭感剤を濃硝酸を溶媒として溶解し, その溶解物を尿素の如き塩基性物質を含有する爆薬成分中に混入するか硝酸に可溶の DNN 又は TNT の如き鋭感剤とを含有する爆薬成分中に尿素の如き塩基性を有する物質を混入する事に依り硝酸を塩基性物質に依り中和して硝酸尿素の如き物質とし, 一方溶質である DNN, TNT 等をその爆薬成分に良く接着せしめて爆薬の性能を向上せしめる方法で, 従来の如きエッチランナー等に依る加熱処理強力なる機械的混合を必要としない。塩基性物質としてアンモニアを使用することも可能である。

### I 実験結果

#### 1. 湿式製法に依る爆薬の製造法とその性能

##### (1) 性能

爆薬の名称配合	製造法	殉爆	田嶋拡大容積	Hess 猛度	比重	メタン着火 (小型白砲)	用途
No. 22 [DNN 8, 硝酸尿素 27, $NH_4NO_3$ 65]	粉状混合	接触 (1 inch × 50 g)	328 cc	9.1m/m	0.95	-	金層 鉱山用
No. 23 [DNN 8, 硝酸尿素 27, $NH_4NO_3$ 65]	湿式	2.5倍 (1 inch × 50 g)	340 ♪	12.0	0.95	-	金層 鉱山用
No. 24 [TNT 8, 硝酸尿素 34, $NH_4NO_3$ 58]	粉状	接触 ( ♪ )	311 ♪	9.5	♪	-	♪
No. 25 [TNT 8, 硝酸尿素 34, $NH_4NO_3$ 58]	湿式	1.5倍 ( ♪ )	330 ♪	12.7	♪	-	♪

No. 26	[TNT 3, DNN 5, 硝酸尿素 20, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 72]	2.5倍 (但し 32mm×112.5g)	316	11.0	-	-
No. 27	[DNN 5, TNT 3, 硝酸尿素 20, NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 57]	2.0倍 (1inch×50g)	270	13.0	1.02	二号 硝爆級 炭鉄用

## (2) 製造条件

上記爆薬の中濕式法に依るものの製造条件を簡単に記す。

	使用機械	製造時間	製造中最高温度	製造量	冷却
No. 23	播撒機	30分	20°C	450g	行はず
No. 25	〃	23	58	4462	〃
No. 26	〃	15	20	4000	水冷 (外套)
No. 27	〃	27	40	4000	行はず

## (3) 濕式製造法実施例 (No. 23 について記す)

配合: DNN 8, 硝酸尿素 27, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 65

製造量: 4462g の時

材料	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 工業用 20 mesh pass	2285g
	尿素	600
	DNN	〃 粒状 20 mesh pass 356
	HNO <sub>3</sub>	〃 純度 98.12% 620

## 製法

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 2886g と尿素 600g を石川式小型播撒機に仕込み 5分間 15°C~30°C の温度にて混合し他方 HNO<sub>3</sub> (98.12%) 620g に DNN 356g を溶解しそれを除々に又は一時に仕込む、一時に仕込む時は冷却が必要である。

此の時薬温はその液体の仕込速度に於て差があるが大体 20分位にて冷却せずに仕込む際 40~60°C 程度となる。その間尿素と HNO<sub>3</sub> の反応は HNO<sub>3</sub> が DNN にて稀釈され且尿素は NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> とよく分散して居る為尿素単味に HNO<sub>3</sub> (98.12%) を加える時の様に反応中一部分解する事無く然し速やかに反応する。仕込中薬温が 50~60°C 程度となると NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 尿素 + 硝酸尿素的共融物が生成し、膠質ダイナマイト状のものとなり攪拌が難しくなる。外套にて冷却すればそれを避ける事が出来る。仕込が終りに近づくにつれて次第に薬はサラサラとなり DNN は完全に NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 及硝酸尿素に分布して居る。仕上り後の收率は 99.9% で仕上り、薬に殆んど遊離酸は認められない為、反応は円滑に且つ完全に終了せるものと思われる。(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> に DNN+HNO<sub>3</sub> を仕込み後で尿素を仕込んで大体同様の結果を得る。)

## (4) 分析結果

硝酸尿素は水に溶解しアルカリ滴定にて定量する事が出来る。上記爆薬成分を各々分離する事を研究してみたが、極めて困難で現在の処成功していない。従つてアルカリ滴定にて硝酸尿素を計算し AgNO<sub>3</sub> 滴定

に依る塩素分を NaCl として求め残量を NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> とした。

No. 23 配合率 DNN 8, 硝酸尿素 27, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 65

分析値 DNN 7.9, 硝酸尿素 26.5, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 65.6

No. 27 配合率 DNN 5, TNT 3, 硝酸尿素 20 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 57 NaCl 15

分析値 DNN+TNT 7.9, 硝酸尿素 19.4, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 57.9, NaCl 14.8

## 2. 濃硝酸と爆薬成分との関係

## (1) 濃硝酸と鋭感劑

DNN, TNT, TNN, ヘキソゲン, P/A, TNA, ヘキシル等は極めて良く濃硝酸に溶解する。溶解する時に TNT は吸熱し、DNN は発熱する。其の他は純度さえ良ければ大して吸熱も発熱もしない様である。

DNN は溶解して後温度に依つて速度は異なるが硝化され、反応によつて生ずる H<sub>2</sub>O に依り硝酸が稀釈され DNN の溶解度を減じ析出して来る。然し TNT を少量 DNN と共に溶解すると DNN の硝化速度は遅くなり DNN の析出する時間が極めて長くなる。且又 DNN 溶解時の発熱も防ぐ事が出来る。

1. HNO<sub>3</sub> (98.12%) 10g + DNN (粒状工業用) 6g  
30°C 以下にて溶解 20°C に冷却後放置  
(気温 20~30°C)

沈澱析出始迄の時間 75分

2. HNO<sub>3</sub> (98.12%) 10g + DNN (粒状工業用) 6g + TNT 1g  
30°C 以下にて溶解 20°C に冷却後放置  
(気温 20~30°C)

同 115分

鋭感劑を2種類溶解し HNO<sub>3</sub> を何等かの方法で除去し硝酸尿素等となせば、その2種類の鋭感劑は共融物を生成する。例えば TNT 3, DNN 5 を硝酸 (98.12%) 10 に溶解し水に投じて DNN+TNT を析出せしめるとこのものは加熱にて DNN 3 と TNT 5 を共融せしめたものと同様な性状をもつ、又 No. 27 の爆薬を水に投ずれば 40~50°C 附近にて粘着性の強い無定形状の DNN+TNT を得る。TNT のみを HNO<sub>3</sub> に溶解せるものでは水に投ずればその結晶を得る。今粉状混合、加熱混合、HNO<sub>3</sub> に依る混合の融点を示すと大要次の如くである。

	HNO <sub>3</sub> 10g に溶解後水に投入	加熱処理	粉状混合文獻
TNT 6.6	P/A 3.4 初融 51.5~完融 65°C	初 50.5 完 65.5	初 50~完 69.5 55°C <sup>1)</sup>
TNT 3.0	DNN 50 初 41.5 完 148.0	初 49 完 137	初 58 完 147 -
	此の際 TNT 59°~81°C	DNN 82~166°C	

従つて鋭感劑を數種混溶せしめて濕式法にて爆薬成分に密着せしめれば、加熱処理にて附着せしめると同様な結果を得るであろう。TNT の如き結晶質の鋭感劑を單味使用すれば、その結晶質なるが故に濕式法にては加熱処理にて melt して爆薬成分に密着せしめる程良く密着しないものと思われる。

次回は各種鋭感劑の 98% HNO<sub>3</sub> に対する溶解度である。



図 1

(2) 濃硝酸と NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> との関係

95% HNO<sub>3</sub> 100g は NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を 30°C にて 125g

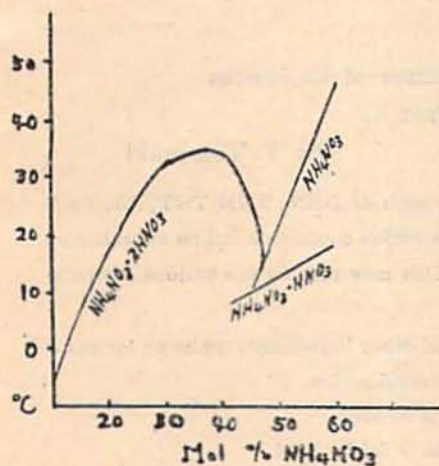


図 2

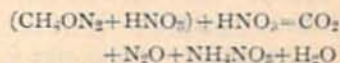
15°C にて 110g, 0°C にて 100g 溶解する。

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-HNO<sub>3</sub> 系では安定な液底体 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 及 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>·aHNO<sub>3</sub> と不安定な液底体 HNO<sub>3</sub>·NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> とが現われる。

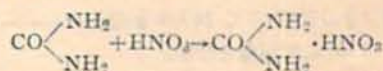
筆者の試験に依ると NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を 98% HNO<sub>3</sub> に投ずれば発熱して溶解する。然し TNT 等の如き鋭感劑を溶解している HNO<sub>3</sub> は硝安を溶解しない様である。又逆に NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> を溶解した HNO<sub>3</sub> は TNT 等の鋭感劑は溶解しない。

(3) 硝酸と尿素又は硝酸尿素との関係

尿素は濃硝酸に依り NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> に分解する。



尿素の溶液は過剰の硝酸に依つて結晶質の硝酸尿素の沈澱を生ずる。



即ち 98% HNO<sub>3</sub> を直接尿素に作用せしめると硝酸尿素は生成と同時に分解して去る。然し濕式法に依る場合は鋭感劑に依り稀釈されて居る為分解する事はない。而も此の際出来る硝酸尿素は尿素溶液と HNO<sub>3</sub> NH<sub>3</sub> 又は尿素と稀硝酸に依つて出来る結晶よりも遙かに微細なる結晶が出来る。濃硝酸と NH<sub>3</sub> に依り硝安を製造する際も此の様な現象が認められて居る。微細なる結晶が出来ること云う事はその爆薬の威力を増すと思われる。

(4) 硝酸と NaCl との関係

NaCl と HNO<sub>3</sub> は極めて良く反応する。

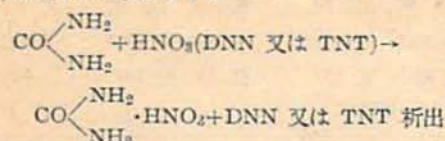


濃硝酸とは発熱して反応し HCl 瓦斯を発生する。DNN TNT にて 40% 程度に稀釈された HNO<sub>3</sub> も NaCl を投入すると矢張り HCl を発生して反応する。No. 27 製造の際に最初 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 尿素 NaCl を混和し後 HNO<sub>3</sub> を仕込んでも HNO<sub>3</sub> は NaCl と反応せず尿素と反応するようである。それは尿素と HNO<sub>3</sub> との反応が NaCl と HNO<sub>3</sub> との反応より速度が速いとすれば理解出来る。然し乍ら實際の製造に際しては NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> と尿素を混和し、次に HNO<sub>3</sub> を仕込み後 NaCl を仕込んでも爆薬の性能に変化はない為 NaCl と HNO<sub>3</sub> の反応は考慮する必要はない。

(5) 濕式製造法の反応

No. 23, No. 25, No. 26 及 No. 27 の製造の際 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> と尿素の混合物に濃硝酸 (TNT, DNN を含有する) を作用せしむる時は收率が 100% 近い事及遊離

酸は殆んどない事からして



の如く反応すると思われる。

此の尿素系は最初  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  と混和している為粒子と粒子の間は幾分共融していると思われ、従つて生成

する  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \cdot \text{HNO}_3$  は  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  に良く密着して

居り且 TNT 及 DNN は  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  及  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$

$\text{HNO}_3$  の表面に良く分布して居ると思われる。

製造後爆薬の安定度試験として採用されている減量試験及アベル耐熱試験を行った。安定度を見る為でなく遊離酸をみる為である。

#### ① 減量試験

試料 1g, 72°C にて 24 hrs 減量をみたのに 0.1% 減少し 1 hr にて恒量となる。

#### ② アベル耐熱試験

アベル耐熱試験の要領にて 72°C にて行い KI 澱粉紙が着色する迄の時間を読み、着色と同時に試験管のゴム栓を開放し、3分後に試験紙を入れてその着色迄の時間を求め更にくり返した。

第1回 KI 澱粉紙着色迄の時間	8分
第2回	16分
第3回	17分

第4回	23分
第5回	24分
第6回	33分

上記の結果は  $\text{HNO}_3$  の遊離に存在するものは極少量なる事を示している。従つて  $\text{HNO}_3$  は  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$  の形でも  $\text{HNO}_3$  の形でも存在しないと思われる。

## II 結 論

エッチランナー等に依る爆薬の製造法と、その優劣を比較するのは未だ研究が初期段階にある為困難であるが、現在迄の処で推察するに混和時間が短くて良い。加熱処理はいらない。強力な機械的混合を必要としない等の有利な点がある様に思われる。

終始御指導と御援助を頂いた日野、吉川、山本、南坊の諸氏、分析関係にて御協力を賜った沖元啓三氏及実験を援助して頂いた長岡、野原、岩井三君に厚く感謝します。

## 文 献

- 1) 火研報乙第 97 号共融点便覧 (1932)
- 2) Kazantzev 1923, 1925 Seidell p. 1045 火爆報甲 42 号 p. 26
- 3) Handbuch der Organischen Chemie Gmelin syst. No. 23
- 4) Franchimont, R2 96:3, 219 Beilstein syst. No. 205. p. 47
- 5) Chemical Review 45 (1949)
- 6) Gmelin syst No. 21 p. 271.

## Wet Process for the Manufacture of Explosives (U Explosives Part 2)

By Y. Tsurusaki

Conc. nitric acid solution of brisant sensitizers such as DNN, TNN, TNT, PA, TNA or Hexogen are mixed with explosive ingredients which contains alkaline substance as urea or ammonia to make a neutral explosive. This new process has various advantages.

- 1) Urea nitrate produced by neutralization and other ingredients make an intimate mixture with sensitizers precipitated by neutralization.
- 2) No heating or edgerunner mixing process is needed.
- 3) Stability of explosives made by this process is fairly good.

(Nippon Kayaku Co. Ltd. Asa Laboratory)