

~96, 82, 50~54 and 74% respectively. The rate of dehydration of nitroalcohols were in the following order: nitroethanol > 2-nitropropanol > 1-nitropropanol > 2-nitro-1-butanol > 2-nitro-2-butanol (3-nitro-2-pentanol). In the dehydration of primary nitroalcohols, the decrease of molar ratio (phthalic anhydride/nitroalcohol) was not affected on the yields

of nitroolefins.

It was deduced that phthalic anhydride did not show the behavior of dehydration agent, but of dehydration catalyst. Characteristic infrared absorption bands of nitroolefins were as follows:

$$\text{das}(\text{NO}_2) = 1,519 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{ds}(\text{NO}_2) = 1,347 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$$

小径爆薬のメタン着火についての実験的考察

伊藤 功一・小関 英雄*

1. 緒 言

爆薬に依るメタン-空気混合ガスの着火に就ての研究は従来より種々なされて居り。多々報告されて居るが、小径の爆薬についての報告は余り見かけない。

筆者等は PETN, RDX の高性能爆薬に依る小径爆薬のメタン-空気混合ガス着火について実験を行ない、消炎剤の効果、爆速の効果等につき、2, 3 の知見を得たので以下に報告する。

此の実験が他の爆薬のメタン着火(以下メタン-空気混合ガスへの着火をメタン着火と記す)試験と大いに異なる点は、小径爆薬の薬量は非常に少ないが、高爆速を有している点である。

2. 装 置

装置は Fig. 1 に記す通りの、内径 48.5cm 長さ 79cm の鉄製ドラムを爆発室とし、クラフト紙をはつて、ガスを密閉した。ドラムの中心軸方向に試料を懸吊し、6 号電気雷管で起爆してメタンへの着火を調べた。(メタン%; 9 ± 0.2) 着火率は原則として 5 発中の着火発数で表わし、0/5 を以て不着火量を定めた。試

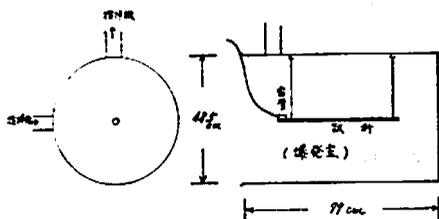


Fig. 1 実験装置

料は内径 3m/m 及 4m/m, 肉厚 1m/m のポリエチレン製パイプに薬を装填したもので、長さは原則として 50cm, 装填比重は底を木製台上で 2・3 回叩いて落ち着いた所で定めた。

3. 着火率に対する種々の塩類の影響

PETN, RDX, に NaCl, NaHCO₃, KNO₃, Na₂SiF₆, KI, KClO₄, タルクを種々の % 添加して、内径 3m/m のポリエチレン管に詰め、これのメタン着火性を調べた。その結果を表 1 に掲げる。又 PETN, RDX 及び添加した塩類の粒度は表 2 の通りである。Fig. 2 は添加塩類のと爆速、メタン着火の関係を示したものである。

表 1 着火率に対する種々の塩類の影響

添加剤種類 (%)	比重	爆速 (m/sec)	着火率
PETN のみ	0.94	5080	5/5
PETN+NaOI 10%	0.99	4910	2/4
" " 20%	1.04	4600	1/5
" " 30%	1.01	4070	0/5
" NaHCO ₃ 10%	1.00	4940	2/5
" " 15%	1.00	4700	0/5
" " 20%	1.02	4490	0/5
" KNO ₃ 10%	1.05	5280	3/3
" " 20%	1.10	5120	2/4
" " 30%	1.16	4870	0/5
" Na ₂ SiF ₆ 20%	1.18	4810	2/2
" " 30%	1.18	4810	0/5
" KI 20%	1.15	4840	3/4
" " 30%	1.21	4580	0/5
PETN+KCl ₄ 20%	1.10	5170	4/4
" " 30%	1.22	5240	2/2

昭和37年10月11日受理

* 日本カーリット株式会社 保土谷工場 横浜市保土谷区仏内町

添加剤種類 (%)	比重	爆速 (m/sec)	着火率
PETN+タルク	10%	0.92	3/3
	20%	0.86	
RDX のみ		1.16	5/5
RDX+NaCl	10%	1.16	3/3
" "	20%	1.16	
" NaHCO ₃	10%	1.20	"
" KNO ₃	10%	1.22	5/5
" "	20%	1.23	不完爆
" Na ₂ SiF ₆	10%	1.23	"

註 試料は内径 3m/m 肉厚 1m/m 長さ 50cm のポリエチレン管に装填したものを用いた。爆速はデジタルカウンターで測定した。

表 2 PETN, RDX 塩類の粒度

	比表面積 cm ² /g	平均粒径 μ	篩分(タイラー篩)に依る分布 %			
			100 [#] 止	150 [#] 止	250 [#] 止	250 [#] 通
NaCl	531.2	52.2	27	40	33	—
NaHCO ₃	776.5	35.8	5	17	40	38
KNO ₃	1461.9	19.5	4	16	58	22
KI	246.1	77.8	50	12	17	21
KClO ₄	2436.8	9.8	1	1	2	96
Na ₂ SiF ₆	696.7	32.1	1	3	36	60
RDX	783.2	41.2	24	6	23	47
PETN	636.4	53.3	15	30	35	20

註 比表面積、平均粒径はブレン空気透過法¹⁾に依り測定した。

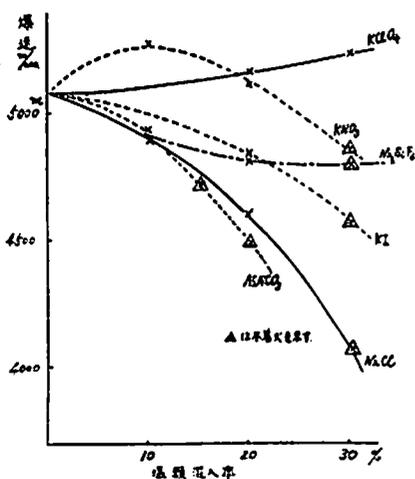


Fig. 2 添加塩類%と爆速及びメタン着火の関係

添加した塩類の比表面積が試料の都合で一定でない故一概に消炎効果を云々出来ないが、此の結果から見

ると、強い酸化剤である KClO₄ は % が増加しても高爆速を保ち、且つ消炎効果は無く、所謂消炎効果は持つが²⁾ 酸化剤である KNO₃ も比較的高爆速を保ち乍ら、30% で不着火に至る。又試めした大体の塩類は 30% の混入率で不着火を示し、同時に爆速も相当減少する。比較的高爆速でしかも一番少ない % で不着火を示す NaHCO₃ が用いた塩類の中では最も消炎効果がある様に思われる。

RDX は塩類を混合した場合、この径では完爆し得なかつた。従つて以下の実験では PETN のみを調べる事とした。

4. 着火率に対する試料の長さの影響

試料の長さを 50cm から 10cm 迄変化させてメタン着火率を調べた。結果は表 3 に掲げる。

表 3 着火率に対する長さの影響

種類	仮比重	長さ cm				
		50	40	30	20	10
PETN のみ	0.94	3/3	2/2	2/2	2/2	2/2
PETN+NaCl 10%	0.99	2/4	3/5	2/5	1/5	1/5
" 20%	1.04	1/5	0/5	0/5		
" NaHCO ₃ 10%	1.00	2/5	2/4	3/3	2/3	1/5

註 試料は内径 3m/m 肉厚 1m/m 長さ 50cm ポリエチレン管に装填したものを用いた。

メタン着火率は長さを短くしても殆んど減少しない。

此の事は着火源を形成する為にはある長ささえあれば十分であつて、エネルギー的に少量しか要しない事を示して居る。

5. 着火率に対する消炎剤の粒度の差に依る影響

NaCl を 65[#]~100[#]、150[#]~250[#]、NaHCO₃ を 100[#]~150[#]、250[#]全通、の粗、微の 2 通りに夫々を分け、PETN に混入してメタン着火試験を行なつた。その結果は表 4 に掲げる。

表 4 粒度の差に依る着火率

消炎剤	NaCl (65 [#] ~100 [#])		NaCl (150 [#] ~250 [#])	
	20%	30%	20%	30%
着火率	3/5	1/5	1/5	0/5
仮比重	1.03	1.05	1.01	1.00
爆速 m/sec	4670	4120	4400	4010

消炎剤	NaHCO ₃ (100 [#] ~150 [#])			NaHCO ₃ (250 [#] 通)		
	10%	15%	20%	10%	15%	20%
着火率	2/5	2/5	0/5	5/5	1/5	1/5
仮比重	0.97	0.98	0.99	1.01	1.02	1.06
燃速 m/sec	4800	4570	4370	4880	4880	4810

註 試料は内径 3m/m 肉厚 1m/m 長さ 50cm のポリエチレン管に装填したものをを用いた。

表 4 の結果を考察すると、NaCl は粒度の粗い方が着火率が良いと云う普通予想される結果を得たが NaHCO₃ の場合は逆の興味深い結果を得た。即ち、粗の方は 20% の混入率で不着火となるのに、微粉は 20% の混入率でも着火している。

一方燃速を見ると、NaCl の場合は同じ%で粗い方が燃速が高く、NaHCO₃ の場合は反対に微粉の方が燃速が高い。これは NaCO₃ の微粉の方が NaCl に比べこまかい為、塩類混入に依る仮比重の増加が大きい為である。混入率が増加すると仮比重が増加するのは PETN の粒度が比較的粗い為である。此の事は表 1, 2 に於て最もこまかい KNO₃ が同じ様な真比重を持つ他の塩類に比し (真比重 KNO₃; 2.109, NaCl; 2.164, NaHCO₃; 2.159) 最も仮比重が大きく、燃速が高い事からもうかがわれる。

従つて、表 4 の場合 NaHCO₃ の微粉は高燃速、即ち衝撃波が強い為粗のものより着火性がよいのではな

からうか。

Dollan³⁾ は消炎剤の効果としては消炎剤の g 数が問題ではなく、比表面積の総和が問題である。即ち粒子の小さい比表面積の大きいものは少量で不着火に至るが粒子の粗い比表面積の小さいものは多量でないと不着火に至らないと云っている。

本実験の場合、NaCl はこの理論にあてはまる。しかし NaHCO₃ の場合から考えると、PETN の如き高燃速の小径爆薬の場合は、例え消炎剤の比表面積が大きくなつても、仮比重が増加して燃速が高まる様な場合は、消炎剤の消炎効果より燃速の影響の方が強いと云えるのではなからうか。此の事は 7 の実験で更に強められた。

又 NaCl(150[#]~250[#]) と NaHCO₃(100[#]~150[#]) を比較した時、NaCO₃ の方が粒度が粗く且つ少ない%で高燃速にも拘らず不着火である事は消炎剤として NaHCO₃ の方が NaCl より秀れている事を示している。

6. 着火率に対する被覆の厚さの影響

PETN に塩類等の添加物を加えないで、ポリエチレン管の厚さを変化させて着火率を調べて見た。結果は表 5 に示す通りである。

被覆の厚さはポリエチレン管の太いものを順次重ねて変化させた。表中、1m/m+1m/m と書いてあるのは肉厚 1m/m のものを 2 本重ねた事を示す。

表 5 着火率に対する被覆の厚さの影響

種 類	芯薬の径 m/m	仮 比 重	被 覆 の 厚 さ m/m				
			1	1+1	1+1+1.5	1+1.5	1+1.5+2
PETN	3	0.94	3/3	1/5	0/5		
	4	0.95				3/5	1/4
PETN+NaCl 10%	4	1.00	2/2			2/3	1/5

註 試料の長さは 50cm

表に見る通り、着火率への被覆の厚さの影響は非常に少なかった。

7. 被覆に消炎剤を入れた場合のメタン着火

Fig. 3 に図示する様にポリエチレン管を 2 重にして、中心に PETN、ポリエチレン管同志の隙間に消

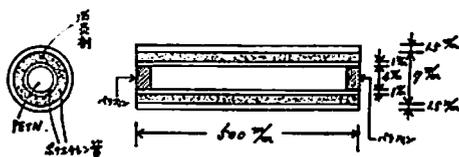


Fig. 3

表 6 被覆に消炎剤を入れた場合と薬に混じた場合の比較

(A) 芯薬に消炎剤を混じた場合				
消炎剤種類	仮比重	燃速 m/sec	着火率	
NaCl	10%	0.88	4550	2/2
	20%	0.90	4290	3/3
	30%	0.93	4230	0/5
NaHCO ₃	20%	0.91	4760	1/5
	30%	0.95	4480	0/5
Na ₂ SiF ₆	30%	1.05	4330	2/2
	40%	1.05	3890	1/5

註 試料は内径 4m/m 厚 1m/m 長さ 50cm のポリエチレン管に装填したものをを用いた。

(B) 被覆に消炎剤を入れた場合

消炎剤種類	PETN量 g	仮比重	爆速 m/sec	消炎剤量 g	着火率
NaCl	5.15	0.82	5130	6.0	2/5
NaHCO ₃	"	"	"	4.5	1/5
Na ₂ SiF ₆	"	"	"	7.5	1/5
H ₂ O	"	"	"	5.4	0/5

消炎剤を入れてメタン着火を調べた。ポリエチレン管の都合で芯薬の径は4m/mで行なつた。これと比較する為芯薬の径4m/mで芯薬に消炎剤を入れたもののメタン着火も調べた。結果は表6に示す。

同じ消炎剤について、消炎剤を芯薬の中に入れたもの(A)と被覆に入れたもの(B)を比較すると、(B)は(A)に比し適かに多量の消炎剤を用いたに拘らず、不着火に至らない。一方爆速を見ると、(B)はPETN本来の高爆速を示し(A)は消炎剤の%に従つて漸減している。同じ消炎剤同志ではここでもメタン着火に対する爆速の効果が認められた。(B)の場合の様に高爆速のものに対しては消炎剤のdustの雲のみで着火源形成を抑制する事は甚だ難しい事をこの結果は示している。消炎剤は消炎効果よりむしろ、芯薬に混じて爆速をさげる事で不着火に貢献している様である。

又、水は特殊な消炎効果を示し、消炎剤として最も

秀れた能力を持つている様である。

8. むすび

メタン-空気混合ガスの爆薬による着火の原因としては、従来より、火焰、灼熱粒子、器壁における反射衝撃波、反射集中衝撃波、爆薬生成ガスの膨脹によるメタン-空気混合ガスの断熱圧縮等があげられて来ている。

しかし以上の本実験を考察すると、詳しい着火機構はこの程度の実験では勿論つまびらかに出来ないがメタン-空気混合ガスへのPETNの小径爆薬での着火は爆速、即ち衝撃波の強さが一番影響を与えて居り、所謂消炎剤の効果はその比表面積の総和もさる事ながら、PETNに直接混入して爆速をさげる事で意味があると云う事が、殊に5, 7の実験結果から認められた。

付記、本文の内容は昭和37年4月21日工業火薬協会研究発表会で発表した。本実験に協力された野辺地、橋谷の両氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 丸山修二;工火協誌 18, 374 (1957)
- 2) 村田勉, 友石尚之;工火協誌 14, 84 (1953)
- 3) J. E. Dolan; Sixth Symposium on Combustion 787 (1956)

The Methane-Air Ignitions by Small Diameter Cartridge of Explosives
by K. Itoh and H. Ozeki

In this paper, the suppressive effect of added salts, and the influence of detonation rate upon the methane-air ignitions were observed by using small diameter cartridge of PETN or RDX.

PETN or RDX was charged in the tube of Polyethylene (3~4mm. in diameter, 50cm in length, 1mm in thickness) with additional salts, such as NaCl, NaHCO₃, Na₂SiF₆, KI, KNO₃ and KClO₄.

Sample was hanged and fired by No. 6 detonator along the axis in the iron explosion chamber (48.5cm. in diameter, 79cm. in length), which filled with 9±0.2% methane-air mixture.

Suppressive effect of the particle size of additional salts on methane-air ignitions was observed. It is interesting that, in the case of NaCl, finer granulation was more suppr-

essive than coarse one, but in the case of NaHCO₃, it was contrary.

This would be due to the difference of the rate of detonation, because fine particles of NaCl decrease the rate of detonation of PETN mixture, but NaHCO₃ increase the density and consequently the rate of detonation of the mixture, owing to the relation between the particle sizes of PETN and NaHCO₃ or NaCl.

The suppressive effect of the salt was more effective when the salts was mixed with high explosive, than when the salts placed surrounding the cartridge.

It seemed that the influence of detonation rate of cartridge was most important in the methane-air ignitions by small diameter cartridge of high explosive such as PETN.

(Hodogaya Plant, Japan Carlit Co. Ltd.)