



ニトロメタンを鋭感剤とした炭鉱用エマルジョン

爆薬の研究開発

服部勝英*, 深津嘉章*, 高橋正雄*, 酒井 洋*

炭鉱用爆薬は、安全度を厳しく考慮するため、感度的に鈍いものとならざるを得ない。炭鉱用含水爆薬は、更にその上に水を含有しているために、より感度は鈍いものとなり爆薬としての性能上において問題を生ずることとなる。又一方、使用現場においては、従来からダイナマイトを使用してきたために、感度的に異質である水ゲル状の含水爆薬は、感度的にも又取り扱いの上からも種々問題を生じた。そこでダイナマイトと薬質的に類似の、含水爆薬の一種であるエマルジョン爆薬を採用することにより、感覚及び取り扱い上の問題の解決を、且危険物の範疇に入るニトロメタンを鋭感剤として含有させることにより感度上の問題の解決をこころみた。本報告は以下の項より成る。

- (1) 炭鉱用エマルジョン爆薬の組成決定
- (2) 安全性及び安全度試験
- (3) 受検結果
- (4) 試験発破

本研究の結果、エマルジョン爆薬は炭鉱用爆薬にとどまらず、極めて価値のある爆薬であることが確認された。

1. 緒言

1.1 研究開発の発端

含水爆薬の導入以来、その安全性を十二分に活用する上からも炭鉱用含水爆薬の研究開発が鋭意行われ、その甲斐あって短時日の間に炭鉱用含水爆薬は完成した。然し一方では、含水爆薬が、鉱山、土木工事に使用され、その普及が広がるにつれ不発残留薬等の問題が生じ、後に報告¹⁾も見られるようになった。そこで不発残留薬の問題について調査したところ、含水爆薬がダイナマイトに比べて感度が鈍く、気泡を多く含んでいることに起因するものと推察され、そのための確認実験を水中爆発試験により行った結果、雷管の絞り、変形が含水爆薬に発生し易く、気泡含有量が多い程助長されるといことが判明した。²⁾

又一方では、導入された含水爆薬の形態が水ゲル化物であったため、従来からダイナマイトを扱ってきた発破技術者に異和感を与え、且親ダイ作りとか、薬の装填等の取り扱いに関しても問題を投げかけた。

そこで、これらの問題を解決するために、それ迄研究を行ってきていた鋭感剤としてのニトロメタンとエ

マルジョンとの組み合わせに依る炭鉱用エマルジョン爆薬の研究開発を開始した。

1.2 エマルジョン爆薬とは

エマルジョンは、油中水型エマルジョンと水中油型エマルジョンとに分けられ、前者の代表的製品としては、マーガリンとかマヨネーズとかがあり、後者のそれとしては、牛乳とか化粧用クリームとかがある³⁾。

エマルジョン爆薬は前者の油中水型エマルジョンに属し、酸化剤溶液が燃料としての油、パラフィン等に包み込まれた形態をなしている。つまり酸化剤溶液が分散相、燃料が連続相を形成しているものである(Fig. 1参照)。エマルジョン爆薬が、初めて、現われたのは今から十数年前であるが⁴⁾、その頃は、エマルジョン爆薬の利点が見落され、全くと言ってよい程に注目を集めなかった。ところが、エマルジョン爆薬の特徴である、少量の燃料で大量の酸化剤溶液を包み込むため、燃料と酸化剤との接触面積が極めて大きくなり、その結果、爆発反応性が著しく向上すると思われる点と装填機によりボアホールに流し込むことの出来る程度の流動性のある薬質からダイナマイトと同程度の硬い薬質のもの迄、汎用性のある爆薬となり得る点等が見直され、数年前より鋭意研究されるようになった⁵⁾。

エマルジョン爆薬は、W/O比(分散相容積/連続相容積)の点で、マーガリンの如き通常のエマルジョン

昭和55年10月23日受理

*日本油脂㈱ 武豊工場

〒470-23 愛知県知多郡武豊町宇西門 82

TEL 05697-2-1221

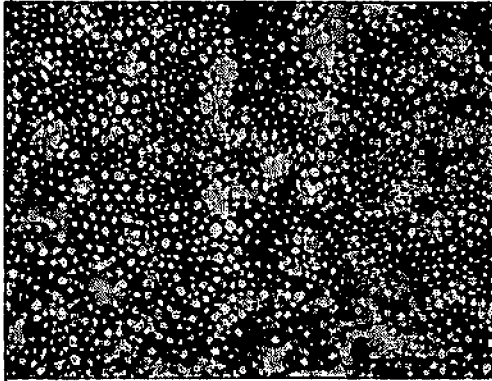


Fig. 1 W/O Emulsion (×1000)

に比べはるかに厳しく、100/5~100/12 という極めて困難な比率の所に位置しているため、これに起因した問題を解決する必要がある。

1.3 ニトロメタン含有の目的

炭鉱用爆薬の組成を決定する場合、安全度の面から爆発熱量を低くするという、爆速を低くするということを少なくとも考慮しなければならない。この二点を組成面から満足させるには、水の含有量を増やすか、硝酸ソーダとか硝酸カルシウム等の含有量を増やすか、将又径の大きい中空球体を使用するか等の方法を少なくとも併用する必要がある。然し乍ら、このような組成とすると、その起爆感度及び殉爆感度が低下し、炭鉱用爆薬としての性能を保証し得ないものとなる。そこで、ニトロメタン鋭感剤として使用することにより、低下した感度を向上させ、炭鉱用爆薬としての性能を保証することとなった。

2. 実験方法

2.1 温度サイクル試験

試料を 40℃ 恒温槽に 7 時間、続いて 0℃ 恒温槽に 17 時間保管、計 1 日の保管を 1 サイクルとした。

2.2 起爆試験

試料を所定温度に調温後、直ちに 6 号瞬発電気雷管により起爆し、音及び試料の存否により起爆の可否を決定した。

2.3 爆速測定

試料を所定温度に調温後、イオンギャップ法により爆速を測定した。

2.4 殉爆感度試験

試料を 5℃ に調温後、砂上殉爆試験法により殉爆感度を測定した。

2.5 弾動臼砲比試験

試料による振子の振れ角と比較基準薬としての TNT の振れ角とを測定することにより、試料の弾動臼砲比を求めた。

2.6 爆轟伝播性試験

内径 42 mm、長さ 2 m の鉄製パイプの中に試料をつめ（デカップリング係数は 1.4）、6 号電気雷管により起爆させ、試料全てが完爆したか否か、鉄管の破壊状況及び試料の存否より判定した。

2.7 耐水性試験

内径 50 mm の鉄製パイプより作製された密閉容器に 6 号電気雷管装着の試料を入れた後、温度 5℃ の水により水圧を加え、30 分後に起爆させ、鉄製容器の破壊状況、試料の存否により完爆したか否かを判定した。

2.8 後ガス測定

外径 20 cm、内孔径 4.5 cm、長さ 60 cm という形状を有する中空の円柱コンクリートのポアホールに、6 号電気雷管装着の試料 200 g を装填し、約 500 g の砂でタンピングした後、このコンクリートをタンピングのある方を外側にして臼砲ポケットに挿入し、試料を爆発させ、直ちに爆発ドームのシャッターを降ろし、ガス採取孔より NO_x 及び CO ガスを採取し、NO_x はグリース試薬による比色法により、CO は五酸化ヨウ素法により分析した。

2.9 銃撃感度⁹⁾

径 15 mm、長さ 15 mm の軟鋼製平頭弾と SS ダブルベース発射薬とにより、あらかじめ薬量と弾丸飛翔速度との関係を求めた後、長さ 50 mm の試料を、銃口に向け、置き、各薬量で弾丸を発射し、3 回共爆発及び 3 回共不発の薬量、即ち弾速を求めた。

2.10 安全度試験

当社美明工場に設置してある試験坑道を使用した。その形状は以下の如くである。

径	1.2 m	長さ	7.5 m
爆発室内径	60 cm	長さ	2.05 m
容積	2.32 m ³		
臼砲孔径	55 mm	長さ	1.2 m
溝切半径	19 cm	長さ	1.0 m
角度	上向き 90 度		

この試験坑道を使用して、下記の試験を実施した。

- (1) メタン着火試験
- (2) 炭塵着火試験
- (3) 溝切臼砲試験
- (4) 懸垂試験

3. 結果並びに考察

3.1 炭鉱用エマルジョン爆薬の組成決定

エマルジョン爆薬中で分散相を形成する酸化剤溶液の成分比率は、下記二点を考慮して決定した。

- (1) エマルジョンの経時安定性は、酸化剤溶液中の塩の種類、その配合比、水の含有量による影響が大きいこと。

Table 1 Formulation of Solution

No	AN (%)	SN (%)	CN (%)	H ₂ O (%)	Density at 55°C (g/ml)	E. P (C)
1	51.8	17.2	17.2	13.8	1.55	45
2	57.2	14.9	14.9	13.0	1.54	52

Note AN ; Ammonium nitrate
 SN ; Sodium nitrate
 CN ; Norsk Hydro Calcium nitrate
 F. P ; Fudge Point

(2) 炭鉱用爆薬としての安全度を保証するため、水の含有量がある程度以上必要であること。
 以上より定めた酸化剤溶液比率を Table 1 に示す。

3.1.1 乳化剤の決定

約 500 種類の界面活性剤について、乳化試験及び乳化したもののエマルジョンにつき経時安定性試験を実施したところ、幾つかの新しい乳化剤を見出すことが出来たが⁹⁾、安定性を考慮すると、系統的には、ノニオン系の界面活性剤が乳化効果及びエマルジョンの安定性において秀れていることが判明した。その中でも Table 2 に示す如く HLB が 4 近辺の乳化剤に

Table 2 Results of tests for determining emulsifier

Nonionic emulsifier		Emulsion	Mixing with nitromethane	After 7 temp. cycles	
Name	HLB			Consistency	Detonability at -20°C
A	8.6	Bad	Bad	—	—
B	5.0	Good	Bad	—	—
C	4.3	Good	Good	Good	Deto.
D	3.7	Good	Good	Good	Deto.
E	1.8	Bad	Bad	—	—

Table 3 Formulation in tests shown in Table 2

Solution No. 2 (%)	Mixture of emulsifier & paraffin (%)	Nitromethane gel (%)	Micro balloon (%)
76.3	3.7	15.8	4.2

よって作られたエマルジョンは、エマルジョンそのものの安定性も良く、且つニトロメタンゲルとの混和に対しても安定であったため、低温起爆感度の秀れたものとなった。エマルジョンに関する多くの実験から、エマルジョンの形態の良いもの程、低温起爆感度が向上するという考えから、以後使用する乳化剤は、C又はD、又はCとDとの混和物とした。

3.1.2 微少中空球体の効果

3.1.2.1 量の効果

炭鉱用爆薬は安全度を厳しく考慮するため、感度的には鈍いものにならざるを得ない。従って、性能を保証するために、一般の含水爆薬と同様、気泡をより多く含有させ低比重にすることが必要となる。一方、比重を低くするために、微少中空球体の量を多くすると威力の低下につながり好ましくなく、必要最少限度に押えることが肝要となる。そこで、微少中空球体の量

を変えて試料を作成し、爆速及び殉爆感度を測定した。その結果を Table 4 に、微少中空球体を除いた試料の組成を Table 5 に示す。

炭鉱用爆薬は殉爆感度として2倍を保証する必要がある、実験結果によると、比重を1.17以下に調整すれば2倍を保証することが出来るが、この感度は経時により低下するという事を考慮するならば、最も殉爆感度を高くしている組成を採用すべきであろう。以上より、微少中空球体の含有量を約6重量%とした。

3.1.2.2 添加方法による効果

ニトロメタンゲルを含有したエマルジョン爆薬は、大別して、爆薬の主剤とも言うべきエマルジョンの部分と鋭感剤の役割を担うニトロメタンゲルの部分とに分けられる。微少中空球体が起爆点になると考えるならば、微少中空球体とニトロメタンゲルとを接触させておくことが爆薬の感度向上の上で効果的であると考

Table 4 Results of tests for determining quantity of microballoon

Quantity of microballoon (%) ¹⁾	Density (g/cm ³)	D. V ²⁾ at 20 °C (m/sec)	S. D ³⁾ at 20 °C (mm)
3.3	1.20	3540	45
4.3	1.17	3710	60
5.4	1.15	3880	75
6.4	1.10	3790	105
7.4	1.03	3650	90

Note 1) Percent by weight of the total composition

2) D. V ; Detonation velocity

3) S. D ; Sympathetic detonation

Table 5 Formulation

Solution No. 1 (%)	Mixture of emulsifier & paraffin (%)	Nitromethane gel (%)
78.9	4.5	16.6

Table 7 Results of tests for determining quantity of nitromethane gel

Sol. 1 ¹⁾ No. 2 (%)	Mix. of ²⁾ emul. & para. (%)	NM gel (%)	MB ³⁾ (%)	Density (m/cm ³)	D. V at 20 °C (m/sec)	S. D at 20 °C (mm)	M. I. T ⁴⁾ (°C)
73.6	3.6	16.8	6.0	1.10	3820	105	-35
77.6	4.9	11.2	6.3	1.08	3650	75	-25
80.7	5.7	7.0	6.6	1.07	3510	45	-15
86.0	7.0	—	7.0	1.06	3330	15	-10

Note 1) Sol. ; Solution

2) Mix.; Mixture, emul ; emulsifier, para. ; paraffin

3) MB ; Microballoon

4) M. I. T. ; Minimum initiation temperature

えられる。そこで、微少中空球体の含有量は一定とし、5部づつ、ニトロメタンゲルに含有されている微少中空球体を減らし、代って、エマルジョン部分にそれを5部づつ加えて試料を作成し、その効果を観察した。その結果を Table 6 に示す。

Table 6 は、微少中空球体と、ニトロメタンゲルとを、接触させた方が、爆速、殉爆感度共に高くなる

Table 6 Effect of adding microballoon to nitromethane gel and emulsion

Quantity of microballoon		D. V at 20 °C (m/sec)	S. D at 20 °C (D=60mm) ²⁾
NM ¹⁾ gel (%)	Emulsion (%)		
6.4	—	3790	2/2 Deto.
5.3	1.1	3640	2/2 Deto.
4.3	2.1	3570	2/2 Deto.
3.2	3.2	3450	1/2 Deto ³⁾
2.1	4.3	3380	Fail. ⁴⁾

Note 1) NM ; Nitromethane

2) D ; Distance between donor and acceptor

3) One of two trials results in detonation

4) Both of two trials result in failure

5) Formulation ; Same as one shown in Table 5

ということを示している。つまり、ニトロメタンゲルにより起爆点の発生熱値が大きくなったために、それらが、向上したものと考えられる。

3.1.3 ニトロメタンの効果

3.1.3.1 量の効果

エマルジョンと異質な物質であるニトロメタンを含むことはエマルジョンの安定性上好ましくなく、

Table 13 Formulation of permitted emulsion explosives

No.	Solution (%)	Mixture of emulsifier & paraffin (%)	Nitromethane gel (%)	Micro balloon (%)
1	74.3 ¹⁾	4.1	15.3	6.3
2	78.1 ²⁾	4.8	10.9	6.2

Note 1) The solution is No.1 solution containing about 1 % NaCl by weight of the total composition

2) The solution is No. 2 solution containing about 2 % NaCl by weight of the total composition

Table 14 Results of tests for permitted emulsion explosives (400g)

No.	Gallery Test				S. D (mm)	BP ²⁾	Chem. anal. ³⁾	License number
	Temp. (°C)	R. H ¹⁾	CH ₄	Coal dust				
1	18-19	70-78	0/10	0/5	5/5	62.2	Passed	Kyukun 6229
2	18-19	73-78	0/10	0/5	5/5	60.4	Passed	Kyukun 6230

Note 1) R. H ; Relative humidity

2) BP ; Ballistic pendulum

3) Chem. anal. ; Chemical analysis

ルシオン爆薬組成物を 400 g 炭鉱用爆薬について受検したところ、Table 14 に示す結果を得た。

3.4 試験発破

エマルシオン爆薬として、初めて炭鉱用爆薬に合格した後、製造技術の確立に努めた結果、昭和54年12月に通産省よりエマルシオン爆薬試験製造設備の認可を受けた。その後、本炭鉱用エマルシオン爆薬と組成的に類似の爆薬を鉱山に毎月数十ケース出荷し、試験発破をこころみ、評価を行なってきた。

昭和55年8月、炭鉱用エマルシオン爆薬であるチタゲル410号(400g)の炭鉱における最初の試験発破を北炭真谷地炭鉱において実施し、下記の如き結果を得た。

1. 発破箇所 海拔下 432m 第2添卸

10片から11片への展開

2. 試験条件

(1) 3特白梅と同一条件で使用

(2) ガス及び水はなし

(3) 1番方より3番方まで、全てチタゲル410号を使用

3. 引立

(1) 断面積 14.4㎡

(2) 孔数 約50孔

(3) 薬量 約17kg

(4) 岩盤 頁岩(幌内層)

4. 使用数量 50ケース(1000kg)

5. 試験期間 8月下旬より9月中旬迄の約20日間

6. 試験結果

(1) 薬質 若干軟かい。

(2) 発破効果 3特白梅と同程度である。

(3) 後ガス におい及び刺激性ガスがなく、3特白梅に比べてはるかに良い。

(4) 煙 3特白梅に比べて、はるかに少ない。

(5) 不発残留薬 なし

以上の結果、北炭真谷地炭鉱より、薬質が若干硬くなれば3特白梅に比べはるかに良い炭鉱用爆薬であるとの評価を得た。

4. 結論

本炭鉱用エマルシオン爆薬は、後ガス及び煙について従来からの爆薬である3特白梅よりも優れているこ

とが明らかとなった。含水爆薬の一つの問題点である威力については、本研究が炭鉱用爆薬であったため問題とはならなかったが、鉱工用エマルション爆薬を指向する場合には、問題点の一つとなろう。

エマルション爆薬の発明は十数年前に遡るが、注目され始めたのはここ数年である。エマルション爆薬の利点は数多くあるが、その中でも特に優れていると思われる点は、爆薬としての汎用性と安価になり得る可能性にあると思われる。本報告では、エマルション爆薬として初めての炭鉱用爆薬の研究開発を記したが、まだまだ多くの問題点を有している。これらを改善することによってエマルション爆薬の利点を更に引き出し、炭鉱用爆薬にとどまらず、より良いエマルション爆薬を開発したいと考えている。

5. 謝辞

本炭鉱用エマルション爆薬の試験発破に際し、北炭真谷地炭鉱株式会社、並びに、同社、宝金氏、そして

谷島氏の御協力を頂きました。この紙面を借りて謝意を表します。

文 献

- 1) 楨田, 工火協誌, 第40巻, 122 (1979)
- 2) 中野等, 工火協55年度年会講演要旨集, 58, (1980)
- 3) 辻, 「乳化, 可溶化の技術」, p. 61, p. 192, (1976), 工学図書
- 4) R. S. Egly, et al., U. S. P 3, 161, 551
- 5) Charles G. Wade, Proceedings of the Fourth Conference on Explosives and Blasting, 222, 1978
- 6) D. Eldh, et al., Explosivestoffe, Nr. 5, 97-103 (1963)
- 7) 中野等, 工火協54年度秋季研究発表講演会要旨, 39, (1979)
- 8) 服部等, 特開昭 55-75993等
- 9) 南光, 工火協誌, 第38巻, 121 (1977)
- 10) 中野等, 工火協51年度年会講演要旨集, 62 (1976)

Permitted Emulsion Explosives Containing Nitromethane as Sensitizer

by Katsuhide HATTORI*, Yoshiaki FUKATSU*,
Masao TAKAHASHI*, and Hiroshi SAKAI*

Permitted explosives become less sensitive to detonation in order to get the safety in coal mines. Workers, who have used dynamites in mines for a long time, don't like some explosive like water-gel because of the consistency and the handling. We have solved the problems of sensitivity and handling by making emulsion contain nitromethane as sensitizer, because we could get emulsions having some consistency just like dynamites. As the result of study, the emulsion explosives have passed the official test for permitted explosives, 400 g in the test of methane gas and coal dust without stemming.

(*Taketooyo Plant, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nishimon, Taketooyo-cho, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)