

エマルション爆薬の燃焼特性(第1報)

— 加圧容器試験 —

廣崎義一*, 鈴木 聡*, 高橋康博*, 加藤幸夫*

気泡保持材としてガラスマイクロバルーン(GMB)または樹脂バルーン(RMB)を含有するエマルション爆薬の密閉容器中での燃焼挙動を調べた。エマルション爆薬の製造工程における安全性評価を目的としたために、多くの実験は爆薬初期温度が約100℃で行われた。GMBを含有する爆薬は初期圧力0.3MPa以上で燃焼するが、RMBを含有する爆薬は燃焼性に乏しく、実験を行った最高圧力である1.5MPaでも燃焼が継続しないことを実験により示した。このように気泡保持剤の種類によって爆薬の燃焼性が大きく影響される理由として、以下の要因が大きいことが示された。すなわち、圧力下においてRMBは収縮し、熱源であるヒーターと爆薬との間に空間が生じ分解熱が拡散しにくいこと、ならびに樹脂の分解によって熱が奪われるために安定した燃焼が継続しないことが推察された。平均粒径が約33 μmのアルミニウム粉が添加された爆薬は、その爆薬の酸素バランスがゼロ付近でその最低燃焼圧力が最も低く、燃焼性が高い。爆薬の酸素バランスが燃焼性に大きく影響することが別の実験からも示された。

1. 緒 言

エマルション爆薬は、従来の膠質系ダイナマイトに比べて衝撃感度が低く、流動性に富むことからポンプでの輸送が可能である。エマルション爆薬の製造工程においても、乳化および混和の工程を経たものがポンプによって包装機に送られる場合がある。そういったポンプ輸送中において爆発事故を生じた例が最近も報告されている¹⁾。それらの爆発原因を解明するために行われた実験では、dry pumping(ポンプの空運転)やdead head(ポンプ出口側の閉塞)によってポンプ内の爆薬が摩擦加熱され、燃焼から爆発にいたることが示された。また、爆薬中に含まれる気泡保持材やアルミニウム粉などの影響が大きいことも知られている。含水爆薬の燃焼性としてはスラリー爆薬の燃焼特性²⁾が報告されているが、エマルション爆薬の燃焼性に関しては報告例が少ない^{1,3,4)}。

エマルション爆薬の製造工程においてポンプが使用されている場合に、ポンプ内で発火が生じると密閉空間内であるために燃焼から爆轟への転移が生ずる可能

性があり、保安上の大きな問題となりうる。われわれはエマルション爆薬の製造工程中における安全性評価の一環として、その燃焼特性を評価する実験を行い知見を得たのでそれらの結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

実験に用いた爆薬試料組成をTable 1に示す。エマルションマトリックスとして2種類用い、Aは硝酸アンモニウムと硝酸ナトリウムを主要な酸化剤としたものでありその密度は1.39g/cm³、BはAの硝酸アンモニウムのうち5.5部を硝酸ヒドラジンで置き換えたものでありその密度は1.42g/cm³である。エマルションマトリックスに起爆性を持たせるために添加される気泡保持剤として、Table 2に示すような2種類を用いた。ガラスマイクロバルーン(GMB)は平均粒径が63 μmの単一球でありその粒子密度は0.21g/cm³、レジマイクロバル

Table 1 Formulation of emulsion matrix

Ingredient	A	B
Ammonium nitrate/Sodium nitrate	83.4	78.7
Hydrazine nitrate	—	5.5
Water	11.2	11.0
Emulsifier/Wax	5.4	4.8

*1999年9月17日受理

*日本油脂(株)愛知事業所武豊工場研究開発部
〒470-2398 愛知県知多郡武豊町字北小松谷61-1
TEL 0569-72-0921
FAX 0569-73-7376
e-mail nofrdfx@gld.mmtr.or.jp

Table 2 Microballoons used as density control material

	Material	Average diameter (μm)	Particle density (g/cm^3)
GMB	Glass	63	0.21
RMB	Polystyrene	470	0.051

ン(RMB)はポリスチレン樹脂製の平均粒径が $470 \mu\text{m}$ の複合球でありその粒子密度は $0.051\text{g}/\text{cm}^3$ である。それらの顕微鏡写真をFig. 1に示す。また、アルミニウム粉を添加した場合に用いられたアルミニウムは平均粒径が $33 \mu\text{m}$ のアトマイズドアルミニウムである。

これら気泡保持剤やアルミニウム粉をエマルションマトリックスに添加し、均一に分散するようによく混和し、所定の密度のエマルション爆薬組成物とした。この爆薬 100g を直径が 25mm の円筒状に成形して試料とした。

2.2 試験装置

実験に用いた加圧容器試験装置をFig. 2に、計測系をFig. 3に示す。加圧容器は内容積 1570cc であり、容器に接続されたガスボンベ(窒素または空気)によって、初期圧力 1.5MPa まで加圧できる。加圧容器の中央部分にセットされた爆薬試料は所定圧力に加圧された後直径 1mm のニクロム線によって着火され、加圧容器内

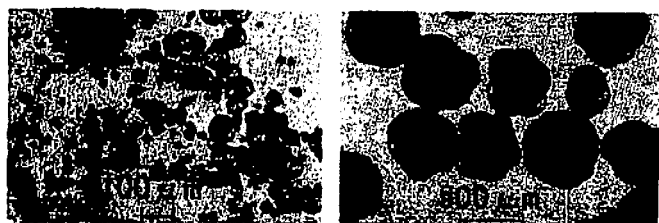


Fig. 1 Microscopic photographs of glass microballoons (left) and resin microballoons (right)

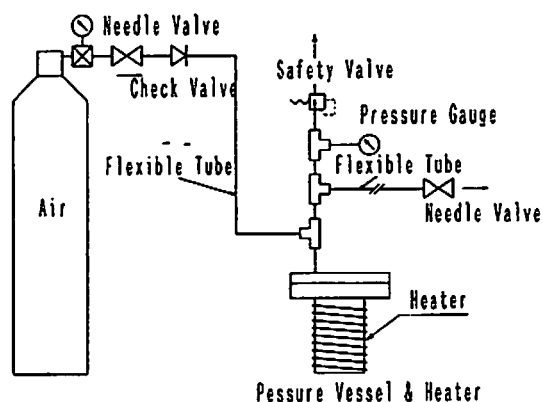


Fig. 2 An experimental set-up

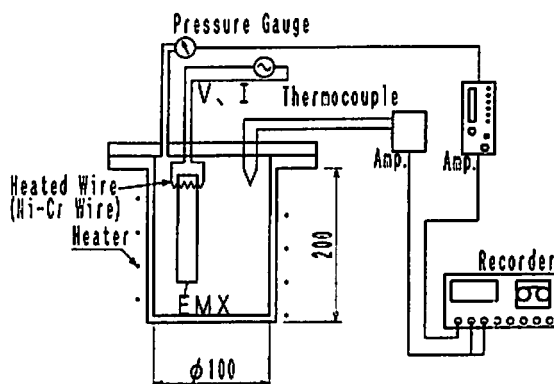


Fig. 3 A measurement system

部の圧力変化をひずみ式圧力センサー(共和電業製, PGS-200KA, $0 \sim 200\text{kgf}/\text{cm}^2$)およびアンプ(共和電業製, CDV-230, 周波数DC $\sim 200\text{KHz}$)で連続的に記録されるとともに、容器内に挿入された熱電対(岡崎製, Type-K)およびアンプ(YOKOKAWA製, GT5-TK, $0 \sim 1000^\circ\text{C}$)によって内部温度が測定され、データレコーダ(TEAC製, RD-111T, 周波数DC $\sim 5\text{KHz}$)によって記録された。爆薬試料とニクロム線との接触長さは 25mm とし、ニクロム線の温度は約 350°C および約 470°C の2水準とし、加熱時間は最長5分までとした。この実験は先にも記したようにエマルション爆薬製造時の安全性評価を行う観点から、乳化・混和物の温度領域に近くするため、爆薬を含む加圧容器の温度が $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ となるように、あらかじめ調温したのち着火操作を行った。なお、加圧容器には約 3MPa で作動するように設定された安全弁が設置されており、過剰圧力が開放されるようになっている。

3. 実験結果

3.1 爆薬組成・気泡保持材の影響

エマルションマトリックスAおよびBに気泡保持剤としてGMBまたはRMBを添加した爆薬を調製し、燃焼圧力および加圧容器内雰囲気温度の時間変化を観察した。結果をTable 3に、代表的な燃焼時のP-t曲線およびT-t曲線をFig. 4に示す。加圧された加圧容器内の爆薬試料はヒーター(ニクロム線)で加熱され、ある遅れ時間の後に燃焼が開始した場合には、容器内圧力の増大ならびに容器内温度の上昇が観察された。

気泡保持材としてRMBを用いた試料の場合、継続的な燃焼が確認されたものはなかった。試験終了後の試料を観察したところ、ヒーター(ニクロム線)の周囲数cmの爆薬試料が分解していることが確認された。その様子をFig. 5に示す。また、気泡保持剤としてGMBが用いられた場合には、試験終了後の試料はGMBと思われる燃焼残さが確認されたのみであった。

Table 3 Results of minimum burning pressure test

Emulsion matrix	Balloon	Explosive initial density	Initial pressure (MPa)	Miximum pressure (MPa)	Miximum temperature (°C)	Ignition delay time (sec)	Temperature of heat wire (°C)	Remarks
A	GMB	1.16	0.29	1.80	560	105	350	Fig. 4 (a)
A	GMB	1.16	0.49	3.00 ↑	650	075	350	Fig. 4 (b)
A	-	1.39	0.29	-	-	-	470	No-burn
A	RMB	1.09	1.50	-	-	-	-	No-burn 35°C
B	GMB	1.10	0.49	Failed	635	130	350	Fig. 4 (c)
B	RMB	1.10	0.29	-	-	-	-	No-burn
B	RMB	1.10	1.47	-	-	-	470	No-burn
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.29	-	-	-	350	No-burn
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.29	2.14	595	122	470	Fig. 4 (d)
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.29	2.00	520	101	470	
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.49	-	-	-	350	No-burn
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.49	2.60	750	56	470	Fig. 4 (e)

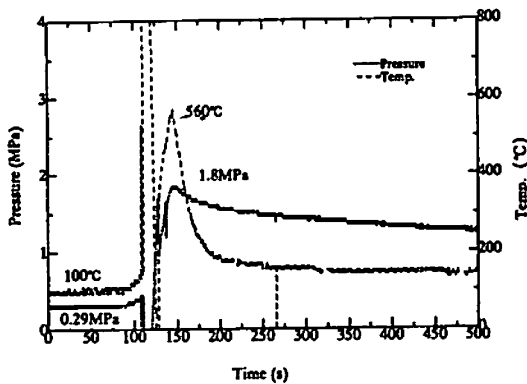


Fig. 4(a) P-t and T-t curves of sample A with GMB at the initial pressure of 0.3MPa

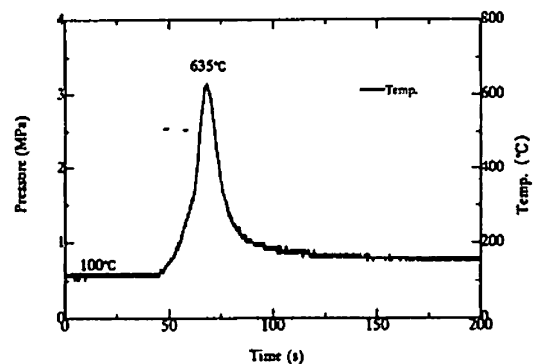


Fig. 4(c) P-t and T-t curves of sample A with GMB and Al(3%) at the initial pressure of 0.5MPa

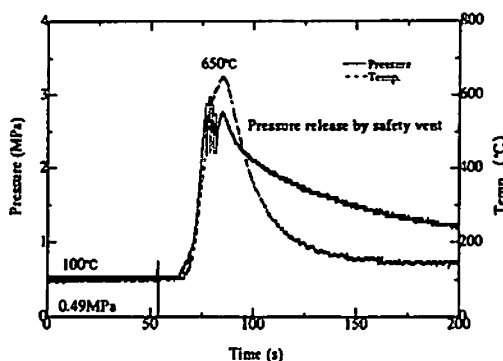


Fig. 4(b) P-t and T-t curves of sample A with GMB at the initial pressure of 0.5MPa

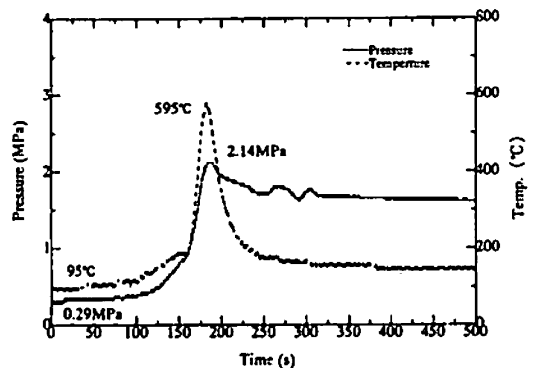


Fig. 4(d) P-t and T-t curves of sample A with GMB and Al(3%) at the initial pressure of 0.3MPa

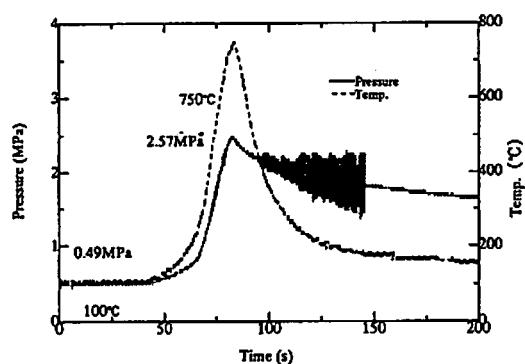


Fig. 4(e) P-t and T-t curves of sample A with GMB and Al(3%) at the initial pressure of 0.5MPa

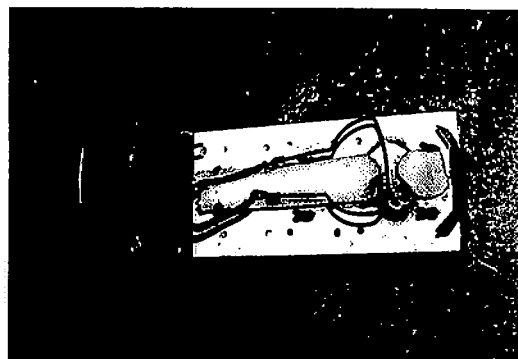


Fig. 5 Photograph of the partially burnt sample which contains RMB

爆薬試料への着火しやすさの度合いを評価するために、以下で定義される着火エネルギーを求めて比較した。

着火エネルギー(J) = 爆薬試料に接しているニクロム線の出力(W) × 着火時間(s)

ここで、着火時間は通電開始から着火温度に至るまでの時間、着火温度は初期温度と最高温度との差をTとしたとき、初期温度がTの10%上昇したところの温度である。結果をTable 4 および5に示す。エマルション組成の違いによる着火性の差は見られず、気泡保持材の違いによる影響が大きい。

3.2 アルミニウム粉の影響

エマルションマトリックスAに添加するアルミニウム粉の比率を変化させた場合の燃焼有無をアルミニウム粉含有比率に対してプロットした結果をFig. 6に示

す。アルミニウム含有率が約5%のときに最も低い初期圧力で着火することが示された。

4. 考 察

4.1 着火性に及ぼす因子

気泡保持材としてRMBが添加された爆薬試料はいずれの実験においても着火しなかった。また、エマルション組成の違いによる着火性への影響は見られなかった。一方、アルミニウム粉の添加率によって最低着火圧力に違いが見られた。これらの理由としては以下のことが考えられる。

- (1) GMBはRMBに比べて粒径が小さいため、局所的にみたときの断熱性が高く、ヒーターで加熱された部分の爆薬の分解熱によって近傍の爆薬成分が連鎖的に反応し燃焼が継続する。
- (2) RMB自体は加熱されることによって吸熱分解し、

Table 4 Electrical energy required for ignition of emulsion explosives

Emulsion matrix	Balloon	Explosive initial density	Initial pressure (MPa)	Temperature of heat wire (°C)	Ignition energy (J)
A	GMB	1.16	0.29	350	269
A	GMB	1.16	0.49	350	192
A	-	1.39	0.29	470	-
A	RMB	1.09	1.50	450	-
B	GMB	1.10	0.49	350	333
B	RMB	1.10	0.29	470	-
B	RMB	1.10	1.47	470	-
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.29	350	-
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.29	470	703
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.29	470	582
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.49	350	-
A (Al: 3%)	GMB	1.16	0.49	470	323

Table 5 Comparison of the ignition energy required for various conditions

Heater temperature (°C)		340		470	
Initial pressure (MPa)		0.29	0.49	0.29	0.49
Ignition energy (J)*	A	269	192	-	-
	B	-	333	-	-
	A (Al:3%)	No-burn	-	582-703	323

Note

*) Calculated from the equation ; Ignition energy = electrical energy supplied for a limited length of heating wire which contacts with a charge (W) × time for ignition (sec)

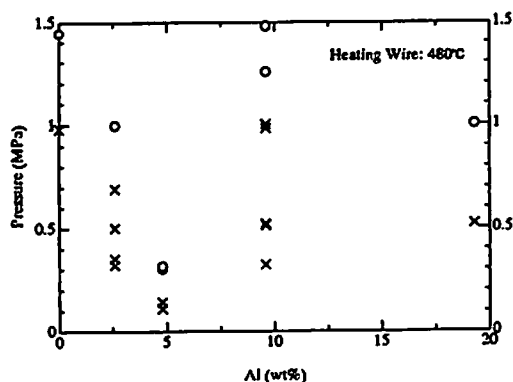


Fig. 6 Minimum burning pressure determined for the emulsion explosives containing aluminum powder of different amount
○ ; burnt, × ; no burnt or partial decomposition around the heating wire

熱を吸収するため爆薬の反応が進行しない。

- (3) RMBは外部から加圧されると収縮しやすいため、ヒーター近傍の爆薬成分の熱分解によって発生したガスの圧力によってRMBが収縮し、ヒーターと爆薬との間に空隙が生じる。このことによってヒーターから爆薬への伝達熱量が不足して爆薬の熱分解が

進行しない。

- (4) アルミニウム粉は熱伝導性がよいために着火エネルギーとして加えられた熱が逸散しやすく、爆薬に着火しにくい。

- (5) アルミニウム粉の燃焼熱が大きいため、ある添加率において熱量の発生量と散逸量とがバランスする。

以上の推定理由の妥当性を検討した。まず、含有される気泡保持材の違いやアルミニウム粉の添加量によって爆薬の熱伝導率に差があるかどうかを実測によって比較した。測定は京都電子製の迅速熱伝導率計(モデルQTM-500)を用いて行い、非定常細線加熱法(熱線法)によって求めた。結果をTable 6に示す。気泡保持材を含まないエマルジョンマトリックスの熱伝導率は水のそれ(0°Cにおいて0.561W/m·K)に近く、気泡保持材はその内部が空気と考えて差し支えないため、空気の熱伝導率(0°Cにおいて0.0241W/m·K)に近いと考えられる。したがって気泡保持材の量の増加(爆薬比重の低下)とともに爆薬の熱伝導率は小さくなるが、GMBとRMBとで大きな差はない。アルミニウムの熱伝導率は0°Cにおいて236W/m·Kであり、その添加量の増大とともに爆薬の熱伝導率も大きくなる。

Table 6 Thermal conductivity of various type of emulsion explosives

Emulsion matrix	Balloon type	Aluminium content (%)	Explosive density (g/cc)	Thermal conductivity (W/m·K)
A	Not added	-	1.39	0.485
A	GMB	-	1.16	0.362
A	RMB	-	1.21	0.410
B	RMB	-	1.11	0.373
A	GMB	3	1.14	0.355
A	GMB	5	1.16	0.398
A	GMB	10	1.19	0.431
A	GMB	20	1.28	0.571

Table 7 Factor for the thermal decomposition of the emulsion matrix or emulsion explosives

	Activation energy (kcal/mol)	Ln(Frequency factor)
Emulsion matrix A	73.2	12.73
Emulsion explosive A	70.0	11.94
Emulsion matrix B	73.6	12.70

4.2 発火点試験

エマルジョンマトリックス組成の違いならびに気泡保持剤の有無によって熱分解性に及ぼす影響を評価するために、次の3種類の試料に対してクルップ発火点試験を行った。試料量は20mg程度とした。

- ①エマルジョンマトリックスA
- ②エマルジョンマトリックスAに気泡保持剤としてGMBを3%添加した爆薬
- ③エマルジョンマトリックスB

発火点試験の結果をまとめてFig. 7に示す。この試験において発火まで至った試料は全体の2割程度で、他は発煙が見られたのみである。熱分解の活性化エネルギーおよび前指数因子はそれぞれTable 7に示すように互いに大きな差は認められず、熱分解性に差はないものと判断される。

4.3 アルミニウム粉の影響

アルミニウム粉含有組成においてアルミニウム粉が完全反応すると仮定した場合のアルミニウム含有率(重量比率)と酸素バランスをTable 8に示す。

もっとも小さな最小燃焼圧力を与えるアルミニウム添加量との差はあるものの、Table 8とFig. 6との比較から両者は互いに関係していることが推測される。そのことを確認するために着火性に及ぼす爆薬の酸素バランスの影響を調べた。

4.3 酸素バランスの影響

エマルジョンマトリックスAにおいて、油剤の量を調整することによって酸素バランスを+3.42および-

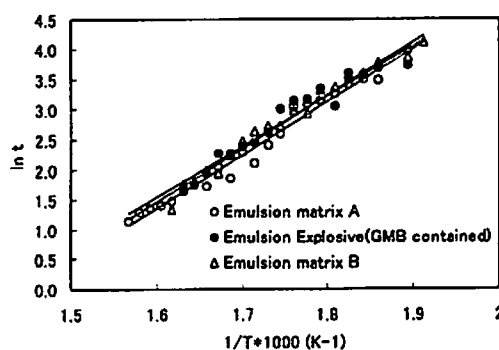


Fig. 7 Ignition delay of the emulsion matrix or emulsion explosives

Table 8 Oxygen balance of the emulsion explosives containing aluminum powder

Aluminum content (%)	Oxygen balance (g/100g)
0	+ 2.84
2.6	+ 0.19
4.8	- 1.58
9.6	- 6.01
19.3	- 14.92

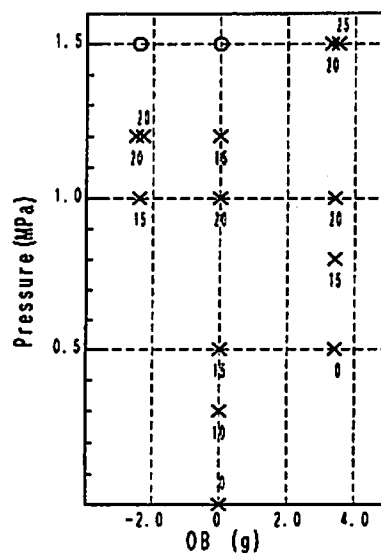


Fig. 8 Burning characteristics of the emulsion explosives of different oxygen balance at the initial temperature of 35 °C

○; burnt, ×; no burn or partial decomposition around the heating wire
Figures near the symbol denote the approximate distance in millimeters between the heating wire and the burnt surface of the explosive

2.40に調整し、加圧容器試験に供した。結果をまとめてFig. 8に示す。酸素バランスがプラスに比べてマイナス側ないしゼロのほうが燃焼しやすいことが示されたが、これは次に示す熱分析結果からも支持された。すなわち、エマルジョンマトリックスおよび気泡材が添加されたエマルジョン爆薬の熱分解性を高压熱分析

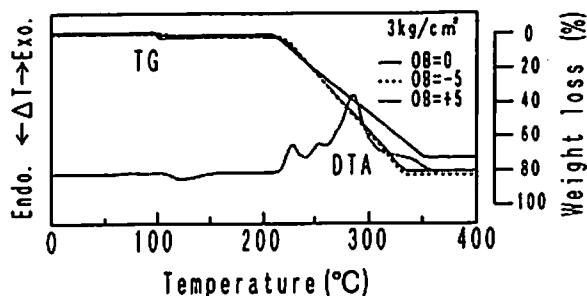


Fig. 9 Results of thermal analysis for sample A with different oxygen balance (OB) determined under the pressurized condition ($3\text{kg}/\text{cm}^2$) Differential thermal analysis (DTA) curve is for the sample of OB=0 Thermo gravimetry (TG) curves are for the sample of OB=-5, 0 and +5

装置で評価したところ、Fig. 9に示すように試料は加圧下においては酸素バランスがプラス側よりもマイナス側からゼロ付近においての方が分解速度が大きい。高温ではエマルジョン構造が破壊し、硝安を主体とする溶融酸化剤の中にワックス等の燃料成分が分散した形態になっているために、燃料リッチすなわち酸素バランスのマイナス側で反応しやすくなっているためと考えられる。

5. まとめ

気泡保持材としてGMBまたはRMBを含有するエマルジョン爆薬の燃焼挙動を加圧容器試験によって評価した。GMBを含有する爆薬はある初期圧力以上では燃焼し、場合によっては初期圧力が大気圧でも燃焼する。一方、RMBを含有する爆薬は燃焼持続性に乏しく、実験を行った最高圧力である1.5MPaでも燃焼が継続しなかった。これらの要因として種々の検討を行ったところ、以下のことが判明した。

- (1) GMBを含有するエマルジョン爆薬とRMBを含有するそれとで熱伝導率に違いは見られない。
- (2) 硝酸ヒドラジンを含有するエマルジョン爆薬と含有しない爆薬とで熱分解性に大きな差はない。

- (3) 酸素バランスの違いによって燃焼性に違いが見られ、酸素バランスがゼロ付近で最も燃焼性が高い。
- (4) アルミニウム粉の添加の燃焼性への影響は、熱伝導性が影響しているのではなく、酸素バランスの影響が大きい。酸素バランスがプラス側よりもマイナス側で反応性が高いが、これは酸素バランスが若干マイナスにおいて試料の熱分解性が高いことによるものである。
- (5) RMBを含有するエマルジョン爆薬は初期圧力1.5MPaでも燃焼が継続しなかった理由としては、熱源であるニクロム線ヒーター付近の爆薬が分解するとともに、分解ガスの圧力によって気泡材が収縮してヒーターと爆薬との間に空間が生じ、熱分解が進行しないためであろうと推察される。

謝 辞

熱分析においては九州工業大学物質工学科原研究室のご協力を得ました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. Perlid, "Pump Safety Tests Regarding Emulsion Explosives", Proceedings of the 22nd Annual Conference in Explosives and Blasting Technique, pp.101-111, 1996
- 2) S.K. Chan, J. Kirchnerova, "Ignition and Combustion Characteristics of Water-gel Explosives", Minutes of 18th Explosives Safety Seminar, US. Dept. of Defense Explosives Safety Board, Alexandria, Va. AD-A066, 568/7SL, pp.193-208, 1978
- 3) 山本顕一郎, "ICI Groupによる産業爆薬の化学反応危険性について", Explosion, Vol.2, No.1, pp.19-24, 1992
- 4) M. Braithwaite, "Thermal Hazard Testing of Aqueous Emulsion Explosives", International Exchange of Experience on Industry-Connected Accidents of the Explosives Industries, Nice-France, pp.150-166, 1993

Burning characteristics of emulsion explosives (I) Pressurized vessel test

Yoshikazu HIROSAKI*, Satoru SUZUKI*, Yasuhiro TAKAHASHI* and Yukio KATO*

The burning characteristics of the emulsion explosives in a pressurized vessel were examined. The emulsion explosives containing glass microballoons (GMB) or resin microballoons (RMB) as a density control material were used as sample explosives. Most of the tests were carried out at the elevated initial temperature of around 100°C to evaluate the safety in the manufacturing process of the emulsion explosives. The emulsion explosives sensitized by GMB caused reaction at low initial pressure down to 0.3MPa. On the contrary, the emulsion explosives containing RMB showed no steady reaction at the initial pressure up to 1.5MPa. The endothermic decomposition of RMB at the pressurized and elevated temperature condition and decrease of heat transfer from heater to sample explosive by the shrinkage of RMB seem to be the major reasons for the insensitiveness of the emulsion explosives containing RMB. The oxygen balanced composition gave the lowest minimum burning pressure (MBP) for the GMB-sensitized emulsion explosives containing aluminum powder of 33 μm. Similar conclusion was obtained from other experiments for the effect of the oxygen balance on the burning behavior of the emulsion explosives.

(*NOF Corporation 61-1 Kitakomatsudani, Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi 470-2398, JAPAN)
