

Explosion limits of Alcohol-Air and Alcohol-Ether-Air

By Mantaro Uetake and Masafumi Hamasaki

It is well known that, in manufacturing smokeless powder, the mixed gas of alcohol-air or alcohol-ether-air is in danger of explosion on the process of solvent recovery. The purpose of the present experiment is to determine the explosion limits of the mixed gases and conditions for safety operations in manufacturing smokeless powder.

As reported in this paper, the mixed gases of various proportions were prepar-

ed under atmospheric and reduced pressures and their explosion limits for spark ignition were determined. We have come to the conclusion that to avoid such explosion hazards, the gas densities in the apparatus must be kept out of the explosion limits or chain reactions should be controlled by introducing 50% inert gas (N_2 gas).

(Sakanoichi Plant, Asahi
Chemical Industry Co., Ltd.)

ピクリン酸, トリニトロアニソール及び トリニトロトルエンの熔融体の粘度式

(昭和 31 年 12 月 20 日 受理)

伊 東 威

(防衛大学校 化学教室)

I ま え が き

爆薬の溶漬を行うにあつて、熔融爆薬の粘度 (η) と温度 (T) との関係を求めておく事が必要である。1949年 O. K. Khaishbashev¹⁾ はトリニトロトルエン (TNT) 及び TNT-テトリール混融物の η - T 関係が Tammann の粘度式によつて表わされる事を述べている。筆者はピクリン酸 (PA), トリニトロアニソール (TNA) 及び TNT の熔融体について粘度を測定した。本報の目的は之等の試料について η - T 関係式を提示することにある。

II 実 験

(1) 試 料

PA, TNA 及び TNT は夫々水又はアルコールで

精製再結晶した。融点の測定値は PA [122.°C] TNA [67.6] 及び TNT [80.6] である。

(2) 粘度測定

測定は Ostwald 粘度計の毛細管径 0.4mm 及び 0.3mm の 2 種を使用した。恒温槽は流動パラフィンを満たしこの中に加熱用ニクロム線を浸し水銀温度調節器により温度調整した。その温度動揺は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。恒温槽を所定の温度に維持して粘度計の大球に入れられた一定量の爆薬を溶漬する。この熔融爆薬を二連球を用いて粘度計の流下基準目盛まで押し上げ、而かる後流下時間を測定する。

粘度の絶対値算出は水を粘度の標準物質とし Poiseuille の式から導かれる次式を用いて算出する。

$$\eta = \rho t \eta_w / \rho_w t_w \quad (1)$$

表 1

試料	温度 (°C)	流下時間 <i>t</i> (sec)	毛管径 (mm)	比重 ρ	粘度 η (poise)	
PA	125	393	0.3	1.55	0.130	
	130	340	0.3	1.54	0.112	
	135	291	0.3	1.54	0.0954	
	140	259	0.3	1.53	0.0846	
	145	228	0.3	1.53	0.0740	
	150	203	0.3	1.52	0.0657	
	155	182	0.3	1.51	0.0586	
	160	167	0.3	1.51	0.0536	
	165	152	0.3	1.50	0.0485	
	170	141	0.3	1.50	0.0448	
TNA	75	543	0.4	1.50	0.216	
	80	455	0.4	1.49	0.180	
	85	398	0.4	1.49	0.157	
	90	345	0.4	1.48	0.135	
	95	365	0.3	1.48	0.115	
	100	324	0.3	1.47	0.102	
	105	285	0.3	1.47	0.0890	
	110	255	0.3	1.46	0.0795	
	115	222	0.3	1.46	0.0690	
	120	196	0.3	1.45	0.0606	
	TNT	85	361	0.3	1.45	0.111
		90	305	0.3	1.44	0.0938
95		280	0.3	1.44	0.0856	
100		251	0.3	1.43	0.0765	
105		227	0.3	1.43	0.0690	
110		201	0.3	1.42	0.0608	
115		184	0.3	1.41	0.0560	
120		166	0.3	1.41	0.0497	
125		151	0.3	1.40	0.0450	
130	137	0.3	1.40	0.0408		

ここに η , ρ 及び t は夫々熔融爆薬の粘度, 比重及び流下時間であり, η_{10} ($=0.01789$ poise, 0°C), ρ_{10} ($=0.99987$) 及び t_{10} は水のそれである。

流下時間 t は熔融爆薬中に存在し得る微小不純物によつて甚だしく影響される。この影響は毛細管に細いニクロム線を入れて液を所定部位に押し上げることににより可成り除去される。然しながら ± 5 秒程度の誤差は避け得ない。斯かる誤差を伴う故温度変化によるガラス膨脹の影響は無視される。

0°C の蒸留水を用いて (1) 式の η_{10}/ρ_{10} の値を決定すれば次の如くである。尚 t_{10} の測定誤差は ± 0.2 秒である。

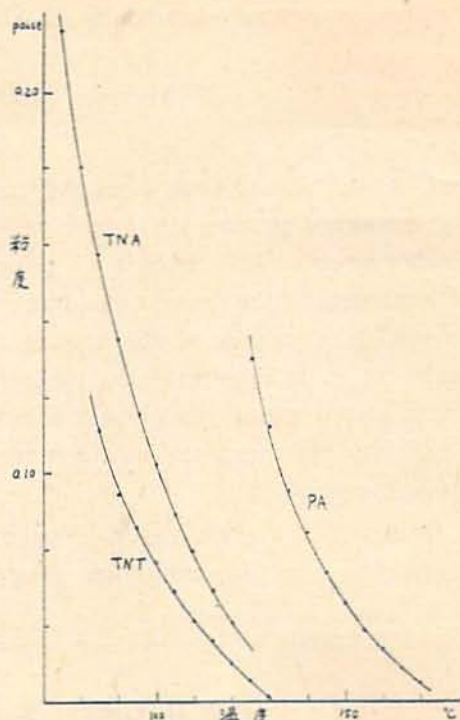


図 1 温度と粘度の関係

毛細管径 (mm)	t_{10} (sec)	η_{10}/ρ_{10}
0.3	63.8	0.000213
0.4	67.4	0.000265

(3) 比重測定

先に使用した恒温槽中に下部を封じたガラス管 (内径 6mm) を入れる。之に種々の既知量の水銀を入れ、ガラス管中の水銀長をカセットメーターにてよみ、長さ と容積の関係をグラフにとる。次に既知量の爆薬をこの管に入れ熔融し、各温度に於ける液柱の長さを読み上記グラフから容積を求め比重を算出する。

カセットメーターの判読範囲は、0.1mm にて測定値の有効数字は三桁である。従つて水銀の測定を 40°C で行い、爆薬の測定を 100°C 前後で行つたが、ガラス膨脹による誤差は無視される。

(4) 測定結果及び精度

流下時間 t 及び比重 ρ の測定値、並にそれに基づく粘度の計算値 η を総括して表 1 に示す。測定値は同一温度に対して 3 回の平均値をとつた。

(1) 式より η_{10} , ρ_{10} を常数として η の精度の式を出せば次の通りである。

$$\Delta\eta/\eta = \Delta\rho/\rho + \Delta t/t + \Delta t_{10}/t_{10}$$

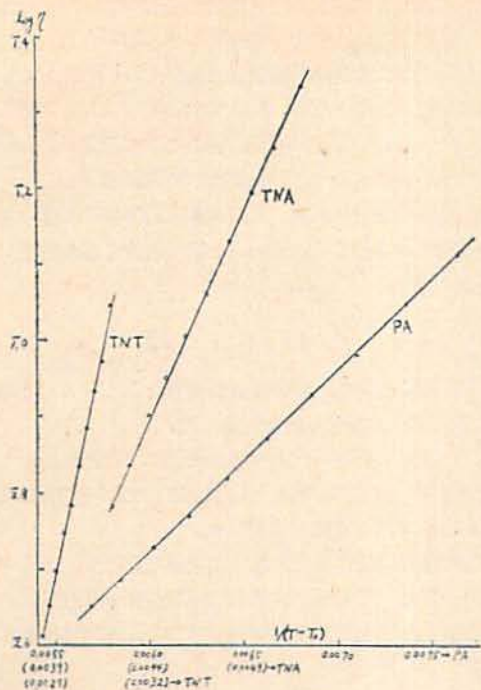


図2 $\log \eta$ と $1/(T-T_0)$

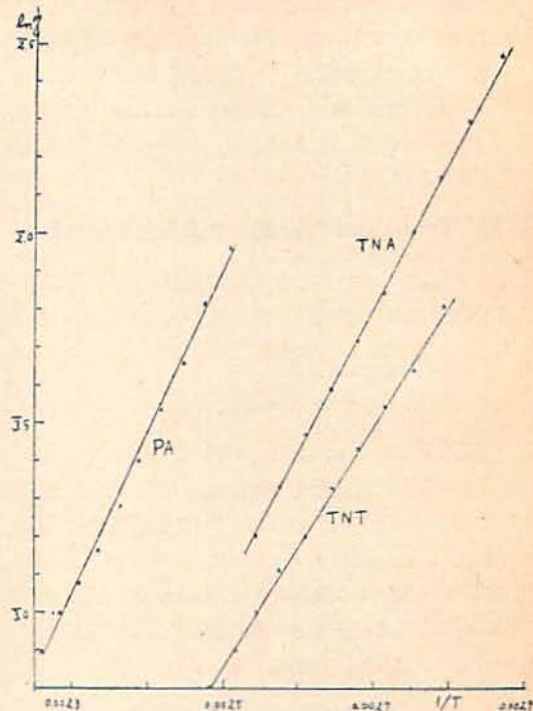


図3 $\ln \eta$ と $1/T$ の関係

表2 Tammann 式の常数

	PA	TNA	TNT
α	2.718	3.514	4.524
β	239.8	549.7	1,192
T_0	267	155	23

表3 Andrade 式の常数

	PA	TNA	TNT
A	3.075×10^{-6}	3.561×10^{-6}	1.667×10^{-5}
E/R	4.229×10^3	3.827×10^3	3.145×10^3

表4 計算値と実測値の比較

温度 (°C)	PA			TNA			TNT		
	計算値		実測値	計算値		実測値	計算値		実測値
	A 式	T 式		A 式	T 式		A 式	T 式	
75	-	-	-	0.213	0.216	0.216	-	-	-
85	-	-	-	0.157	0.156	0.157	0.109	0.108	0.111
95	-	-	-	0.117	0.117	0.115	0.0857	0.0853	0.0856
105	-	-	-	0.0892	0.0894	0.0890	0.0685	0.0682	0.0690
115	-	-	-	0.0685	0.0700	0.0690	0.0552	0.0552	0.0560
125	0.127	0.130	0.130	-	-	-	0.0451	0.0452	0.0450
135	0.0980	0.0962	0.0954	-	-	-	-	-	-
145	0.0760	0.0741	0.0740	-	-	-	-	-	-
155	0.0600	0.0590	0.0586	-	-	-	-	-	-
165	0.0480	0.0483	0.0485	-	-	-	-	-	-

流下時間の実測値は大体 400sec でその誤差は既述の如く $\pm 5\text{sec}$ である故 $dt/t=0.025$, 比重の実測値は大体 1.5 でその誤差は 0.01 である故 $d\rho/\rho=0.006$, t_{90} の実測値は大体 80sec で誤差は $\pm 0.2\text{sec}$ である故 $dt_{90}/t_{90}=0.005$ となる。従つて $d\eta/\eta=0.04$ 即ち誤差は約 4% となる。

III Tammann の粘度式の適用と常数の算出

η - T 関係については色々実験式が提出されているが図1の如く指数曲線を示す。今 Khaishbashev に従い Tammann の粘度式²⁾

$$\log \eta = -\alpha + \beta/(T - T_0)$$

の適用を試みる。 α , β 及び T_0 は常数で T は温度 ($^{\circ}\text{K}$) を示す。常数をIIの実測値から算出すると表2の如くなり、又 $\log \eta$ と $1/(T - T_0)$ の関係は図2の如くなる。Khaishbashev によつて TNT 及び TNT-テトリールに適用された Tammann 式は PA, TNA にも又よく適用され実測値と計算値の差は表4に示される如く僅少である。

IV Andrade の粘度式の適用と常数の算出

Tammann の式はよく実測値と一致するが3ヶの常数を含み実験値の整理に対して包括性の大きい事は当然である。一方 η - T 関係式中重要なものとして Andrade の式³⁾

$$\eta = A \exp(E/RT)$$

をあけることが出来る。この式に於て常数は2ヶであり、且Eは流動に対する活性化エネルギーとしての意味を有する。本実験の測定値に対して $\ln \eta$ と $1/T$ の関係は図3の如くなり、PA, TNA 及び TNT に対して Andrade の式も又適用し得ることが示される。そこでIIの実測値より3試料に対する常数を算出した。その結果を表3に示す。又実測値と計算値との差は表4に示される如く Tammann 式の場合と略同程度に僅少である。

V 総 括

1) 爆薬の熔塊に対する基礎資料として PA, TNA 及び TNT に就き粘度を測定した。

2) 前記3爆薬の粘度~温度関係に Tammann の式を適用し得るが、更に Andrade の式も適用し得る。以上に基く常数を算出した。

本実験の測定にあたり種々御指導を賜つた日本カーリット千藤三千造氏並に東京工業試験所水島技官に、又資料整理にあたり筆者を啓蒙された防衛大学校野村教授に厚く感謝する。

文 献

- 1) O. K. Khaishbashev: C. A., 45, 2762 c (1951)
- 2) G. S. Fulcher: J. Am. Ceram. S., 8, 339 (1925).
G. Tammann, W. Hesse: Z. anorg. allgem. Chem., 156, 245 (1926).
- 3) E. N. da C. Andrade: Nature, 125, 306 (1930);
Phil. Mag., 17, 497 (1934).

The Formulae for Viscosities of Picric Acid, Trinitroanisole and Trinitrotoluene under Fused State

by Takeshi Ito

The viscosities of picric acid (PA) at the temperatures of 125°C ~ 170°C , of trinitroanisole (TNA) at 75°C , and of trinitrotoluene (TNT) at 85°C ~ 130°C have been measured. The temperature dependence of viscosity was found to be represented by Tammann's equation as well as Andrade's one. The results obtained were as follows (η : poise, T : $^{\circ}\text{K}$):

Tammann's equation

$$\text{PA} : \log \eta = -2.718 + 239.8/(T - 267)$$

$$\text{TNA} : \log \eta = -3.514 + 549.7/(T - 155)$$

$$\text{TNT} : \log \eta = -4.524 + 1192/(T - 23)$$

Andrade's equation

$$\text{PA} : \eta = 3.075 \times 10^{-6} \exp(4229/T)$$

$$\text{TNA} : \eta = 3.561 \times 10^{-6} \exp(3827/T)$$

$$\text{TNT} : \eta = 1.667 \times 10^{-5} \exp(3145/T)$$

(Defence Academy)