

- F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 718 (1955).
 50) P. B. 925.
 51) G. F. Wright, "Organic Chemistry, Advanced Treatise" (Edited by H. G. Gilman), Vol. IV p. 974 (1953).
 52) C. F. Papazoni, U. S. Pat., 2,402,180 (1946).
 53) 難波桂芳, 工火協 **7**, 14 (1947) 参照。
 54) F. J. Stubbs, C. D. Williams and C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 1065.
 55) J. B. Castner, U. S. Pat., 2,385,128 (1945).
 56) M. Meyer, "The Science of Explosives," p. 258~9, Thomas Y. Crowell Co., New York, 1943.
 57) C. Watkin, *Mem. Poudres.*, **33**, 21 (1951).
 58) A. Stettbacher, "Die Schiess- und Sprengstoffe," S. 259~95, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1933.
 59) 岩田貞夫, "火薬, 爆薬, 火工品" p. 311~2.
 60) 日本海軍, 九一式爆薬製造法。
 61) 日本陸軍 (宇治) 茶揚薬操作要領。
 62) 吉川英吉, 欧州視察談。
 63) Holleman, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **11**, 248 (1908).
 64) F. M. Vásquez, *Z. f. Schiess-u. Sprw.*, **6**, 301 (1911).
 65) 朽木, 鈴木文庫, **4**, (1914).
 66) R. Escales, "Nitrosprengstoffe" S. 140~51, Verlag von Veit and Comp. Leipzig, 1915.
 67) H. Kast, "Spreng- und Zündstoffe" 251~74 (1921).
 68) 渡辺卓郎 (岩田, "火薬, 爆薬, 火工品" より)
 69) 上野繁蔵 "芳香族ニトロ化合物" (旧海軍報告)
 70) P. B. 77729.
 71) Hoeck, *Dutch Pat.*, 60,480 (1948).
 72) E. R. Riegel, "Industrial Chemistry," 5th Edn., p. 713, Reinhold, New York, 1949.
 73) De Beule, *Bull. soc. Chim., Berg.*, **42**, 27 (1933); through Venkataraman's "The Chemistry of Synthetic Dyes" Vol. 1, p. 72, (1952).
 74) C. Weigand, "Organic Preparations" p. 281, Interscience, New York, 1945.
 75) Langenscheidt, *Z. f. Schiess-u. Sprw.*, **7**, 425 (1912).
 76) Thomas, U. S. Pat., 1,814, 980 (1927).
 77) P. B. 89275.

Consideration on Toluene Nitration (1)

Discussion of Previous Toluene Nitration

by Ken Yamasue and Tadao Yoshida

(Asa Factory, Nippon Kayaku Co. Ltd.)

Summary

Previous methods of toluene nitration were considered. In order to clarify various conditions of the methods, such factors as D.V.S., nitric acid ratio, mixed acid ratio, reaction temperature, feeding method of raw materials, and agitation effect were selected as process variables. The effect of these factors on both nitration reaction and purity of the products was discussed in general terms. The process variables of each nitration stage were taken from those which were actually used in nitration though not found in literature,

and those found in previous literature. In order to make the discussion more specific, nitric acid ratio, D.V.S., and so forth were calculated according to Groggins' method, and then the results were shown in histograms, and, at the same time, the nitration lines were drawn. The consideration on each nitration stage was done by using these process variables. Finally, the historical changes of the above mentioned variables and the characteristics of particular nitration methods were discussed.

鉛丹・珪素延時薬製造に関する研究(1)

(昭和33年11月10日受理)

若 園 吉 一

(京都大学工学部鉱山学教室)

1. 緒 言

過マンガン酸カリ・アンチモン系の延時薬(燃焼秒時約5秒)の製造研究はPB Report¹⁾において報告されているが、第二次大戦中、兵器(火導薬)として盛んに使用された鉛丹・珪素系延時薬(燃焼秒時約10秒)については、その資料は残っていない。

第二次大戦後、ミリセコンド爆破法が導入されたので、著者はMS雷管の製造にあたり、その延時薬として鉛丹・珪素混合物を使用して、20~50msの短秒時間隔のものを得ようと試み、種々の実験を行って検討を加えた。

この研究は昭和27年~28年に行つたもので、日進月歩の斯界においては既に時代遅れの感もあり、また、このような製造上必要な研究は各製造会社において行われたものと思われるが、いずれも発表されていないので、ここに技術論文として報告し、批判を仰ぎたいと考える次第である。

ミリセコンド爆破において各段の段差が正確であるためには雷管中の延時薬の燃焼が均一であることが必要である。延時薬の燃焼ではその各成分の純度、粒度(粒子の大きさ及び形状)、配合率、混合状態、装填比重(空隙比)、含水量(吸湿性)、装填圧、全薬量の変動(秤量誤差)、貯蔵条件(経年変化)、管体及び内管の状態、燃焼時のガス圧等の影響を受ける。著者はこれらのうち、直接製造に関係があると思われる事項について実験を行つた。

2. 鉛 丹 Pb_3O_4

鉛丹の工業的製法としては一般に金属鉛を熔融し、約600°Cに加熱して一酸化鉛PbOをつくり、更にこのPbOを鉄鍋に入れて空気中で約500°Cに加熱する方法が用いられている。特殊な方法としては、PbOより鉛燐をつくり、この20%溶液を苛性アルカリの沸騰溶液中に注加することにより製造したり、または金属鉛より鉛白をつくりこれを約400°Cに加熱して製造することもある。

1) 純 度

上記の方法により得られた鉛丹は、いずれの製造法でも発光分光分析の結果、通常、鉄、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、銅、珪素等の不純物の存在が認められる。これらの不純物が混入する原因は製造過程にもよるが、大部分は最初の原料である鉛からくるものである。またPbOより Pb_3O_4 製造過程中、酸化が完全に行われずに粒子の中心部にPbOが残存したまま製品となり、 Pb_3O_4 としての純度が低くなる事が多い。故に純度の高い鉛丹を得るには99%以上の鉛地金を原料とし、更に Pb_3O_4 への酸化過程において、すなわちPbO生成後に粉砕を行って粒子を細かくし、各粒子の酸化を完全にさせることが必要である。

試料に用いた鉛丹(試料1~8)の化学分析結果は表1の通りである。

表 1 (%)

試料	Pb_3O_4 純度	Pb_3O_4 中のPb	試料中の総Pb	不純物中のPb	不純物PbO	total
1	97.55	88.44	89.75	1.31	1.41	98.96
2	95.74	86.81	90.60	3.79	4.08	99.82
3	93.07	84.39	90.19	5.80	6.25	99.32
4	93.54	84.81	88.75	3.94	4.24	97.78
5	82.23	74.56	89.18	14.62	15.75	97.98
6	84.09	76.24	89.03	12.79	13.78	97.87
7	70.77	64.17	88.21	24.04	25.90	96.67
8	64.27	58.27	87.78	29.51	31.79	96.06

Pb_3O_4 の純度はヨード滴定法(JIS²⁾、精しくはPamfilov法³⁾によつて求めた。また試料中に不純物として含まれるPbOは次の方法によつて求めた。すなわち先ず試料を分解して総Pb(Pb_3O_4 としての Pb^{IV} 、 Pb^{II} 及び不純物中の Pb^{II})を容量法により定量し、次にPamfilov法によつて得られた Pb_3O_4 の純度から Pb_3O_4 中のPb量(Pb^{IV} 、 Pb^{II})を逆算して総Pbとの差をPbO中の Pb^{II} と算出した。

分析結果の示すように、鉛丹中の不純物はほとんどがPbOで、鉛以外の金属の酸化物は少ない。

試料の鉛丹をそれぞれ珪素鉄と70%:30%の割合に

混合して延時薬をつくり、これを雷管として組立てその燃焼秒時を測定*した結果は表2の通りである。

表 2

試料 Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄ 純度 (%)	平均 (ms)	最小値~最大値 (ms)	範囲 (ms)	回数
1	97.55	125.4	121.0~129.5	7.5	20
2	95.74	111.2	108.0~115.0	7.0	20
3	93.07	126.4	120.0~129.5	9.5	20
4	93.54	123.1	118.0~130.0	12.0	20
5	82.23	162.8	154.0~168.0	14.0	20
6	84.09	139.5	124.0~149.0	25.0	20
7	70.77	182.6	167.0~198.0	31.0	20
8	64.27	206.2	180.5~232.2	52.0	20

薬量: 1.0g

この結果から明らかなように、一般に鉛丹の純度の高いものは燃焼秒時は短くばらつきの範囲も狭い。

2) 粒度

試料の鉛丹中、純度が90%以上の1,2,3,4及び純度の低い5,8を選び、それらの粒子の大きさを水派一荒川式自動粒度測定器を用いて測定した。(分散剤は0.2%メタ磷酸ソーダ溶液)その結果、図1に示すような粒度分布曲線が得られた。

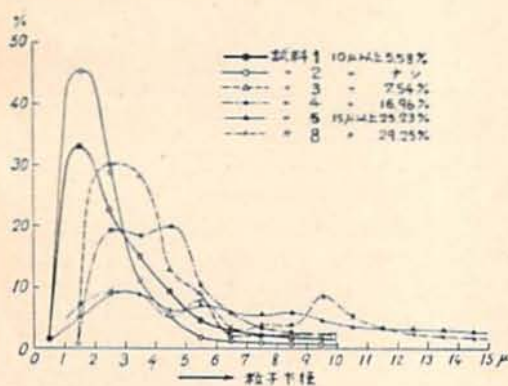


図 1

試料1~4の粒子は2,1,3,4の順に細かくその分布範囲も狭い。また試料5,8の粒度分布曲線から明らかなように、純度が低くなるに従って粒度はあらか、その分布範囲も広くなる。1~4の純度はいずれも95%附近であるからほぼ等しいものとして、鉛丹の粒度が燃焼秒時におよぼす影響を表2に示した秒時によって検討すると、粒子が小さくよく揃ったものの方が燃焼秒

* 燃焼秒時の測定は延時薬を雷管に組立て、その爆発時間をオシログラフを使用して測定する方法をとった。

時のばらつきが少ないことがわかる。

延時薬の燃焼は固体反応である以上、粒度の小さいものの方が反応しやすく、その速度のばらつきも少ないことは当然であると考えられるが、既に述べたように、鉛丹の純度はその製造時の酸化度如何によつて決まり、その酸化度は原料の粒子の小さいもの程完全であるから、純度と粒度は不可分の関係にある。すなわち一般に高純度の鉛丹はその粒度が小さく分布範囲も狭い。従つて延時薬に使用した場合、燃焼のばらつきも少ない。これに反して純度の低い鉛丹は粒度も大きくその分布範囲も広いことが多いのでばらつきも大きい。故に延時薬の成分としての鉛丹は純度のみを問題として検討して差支えないものと思われる。

3. 珪 素

珪素を工業的に製造するには、石英砂をコークスと共に電気炉中で加熱する。その際、炭化珪素となることを防ぐため、あらかじめ鉄を加えておくので、製品としては完全に純粋なものも得難く、数%以上の鉄を含む珪素鉄となる。延時薬には、通常、珪素90~95%の珪素鉄が使用されている。

1) 純 度

試料として用いた珪素鉄中には不純物として表3の如くマンガン、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム等が数%含まれている。また市販の純珪素と称せられるものにも微量の鉄、アルミニウム、カルシウムの存在が認められる。

表 3 (%)

	Si	Fe	Al	Mg	Ca
珪素鉄	90.44	4.43	2.90	0.50	0.18
珪 素	98.11	0.90	0.61	—	0.08
	Mn	C	P	S	total
珪素鉄	0.05	0.60	trace	trace	99.10
珪 素	—	—	—	—	99.70

以上の珪素と珪素鉄とをそれぞれ鉛丹と混合して延時薬をつくり、燃焼秒時を測定した。その結果は表4に示す通りである。

表 4 (ms)

	平均	最小値~最大値	範囲	測定回数
珪素鉄	199	185~205	20	20
珪 素	195	188~209	21	20

粒度: 200メッシュ以下 薬量: 1.0g

表より明らかなように、珪素鉄と珪素の間には鉛丹の場合のような差異は認められない。これは珪素鉄中の鉄、アルミニウム等も還元剤として働らくためであると思われる。

2) 粒度

石英砂とコークスから製造された珪素鉄は塊状であつて、これを粉砕機にかけて粉体として始めてMS雷管用延時薬に使用されるものである。従つて粉砕の条件が問題となつてくる。例えば粉砕時間によつても粒度が異つてくるから、粉砕時間を種々変えたものを試料として、それらの粒度を測定し、更にそれぞれを延時薬の一成分として用いた場合の燃焼秒時を測定した。

粗粉砕した200メッシュ以下の珪素鉄を更にボールミルにかけ、1時間、3時間、5時間粉砕して、それぞれの場合の粒度を水渡一荒川式自動粒度測定器によつて測定した結果、各試料は図2のような粒度分布を示す。

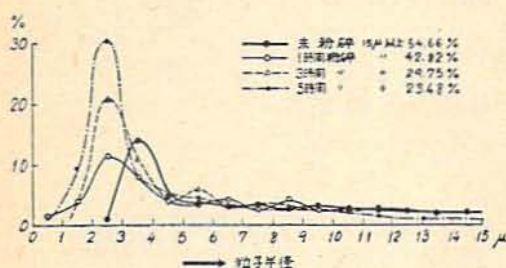


図 2

この4種の珪素鉄をそれぞれ鉛丹(試料1)と混合して(Pb₃O₄ 70% : Fe-Si 30%)延時薬とし、燃焼秒時を測定した結果は表5の通りである。

表 5 (ms)

粉砕時間	平均	最小値~最大値	範囲	測定回数
未粉砕	234.3	221.0~241.2	20.2	10
1時間	207.0	199.0~215.0	16.0	10
3時間	126.3	122.0~130.1	6.1	10
5時間	101.4	94.8~104.1	9.3	9

薬量: 1.0g

燃焼秒時は粉砕時間の長いもの程、すなわち粒度の細かいもの程速くなつていくが、ばらつきは3時間粉

砕のものが少ない。

また図3に示すような、混流式粉砕機によつて粉砕風篩した粒度の異なる珪素鉄A, B, C, D, Eについて燃焼秒時を測定した結果は表6の通りである。

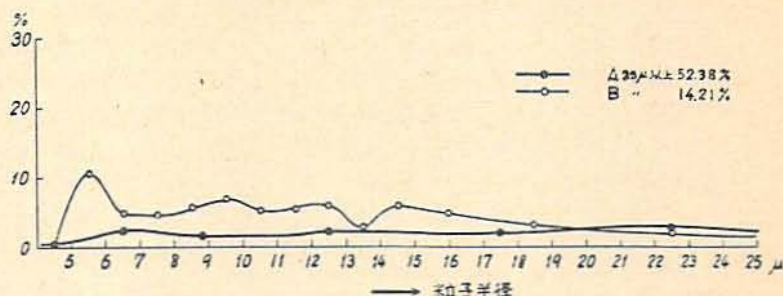


図 3-1

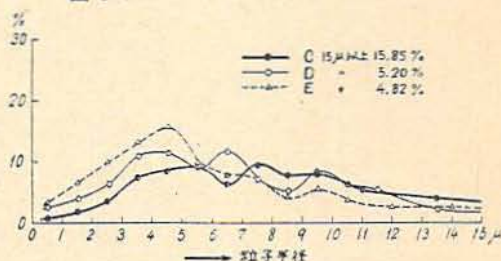


図 3-2

表 6 (ms)

試料 Fe-Si	平均	最小値~最大値	範囲	測定回数
A	306.8	280.4~343.5	63.1	20
B	320.5	297.0~345.5	48.5	20
C	121.7	114.6~129.1	14.5	20
D	95.7	91.7~103.0	11.3	20
E	71.0	64.7~75.0	10.3	20

薬量: 1.0g

この結果より明らかなように、珪素鉄の粒度が燃焼速度におよぼす影響は大きい。

先に述べたようにSi 90%以上の珪素鉄を使用した場合は、鉛丹の場合と異なり純度が燃焼に影響することはなく、粒度が問題となる。珪素鉄の場合は粉砕のみによつて粒度が決定されるから、延時薬の燃焼秒時にはそれに用いた珪素鉄の粉砕条件が大きく影響するわけである。

4. 混 合

混合の問題は成分粒子相互間の粒度如何によつて非常に異つてくるものであつて一概に言えないが、試料として鉛丹は2の試料1, 珪素鉄は200~325メッシュ

のものを選んだ場合の混合時間の影響を検討した。すなわち石川式小型播種機 (100g, 回転数50回/分) を用いて、攪拌時間を20分, 40分, 60分, 80分, 100分, 120分として延時薬をつくり、それぞれの燃焼秒時を測定して比較した。その結果は表7, 図4の通りである。

表 7 (ms)

攪拌時間 (分)	平均	最小値~最大値	範囲	測定回数
20	229	210~241	31	20
40	220	205~231	26	20
60	204	196~215	19	20
80	190	181~198	17	20
100	184	179~194	15	20
120	181	177~193	16	20

Pb₃O₄ 70% : Fe-Si 30%, 薬量 : 1.0g

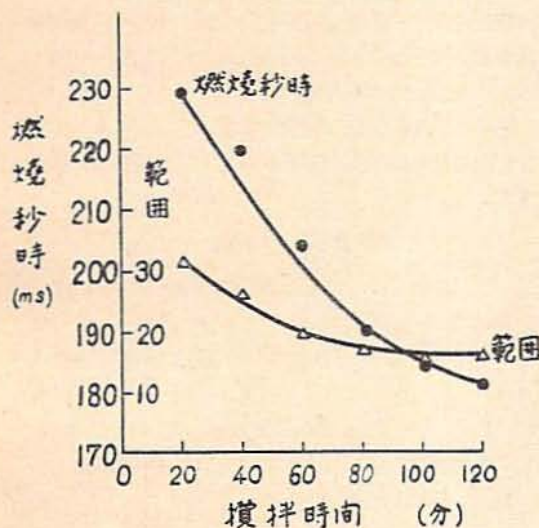


図 4

この実験では混合時間が60分以上になると結果に大差がなくなってくるが、実際には使用機械の種類、混合する延時薬の量によってこの時間が決まるわけである。

5. 圧 填 圧 力

延時薬を雷管管体中に装填する場合の圧填圧力を種々変化させて、延時薬の高さ(薬高と略称する)及び燃焼秒時を測定した。

1) 薬 高

各種の圧填圧力〔雷管(内径6mm)1本当りの圧力で以て表わす〕による延時薬の高さをデブス・ゲージにより測定した結果は表8, 図5の通りである。

表 8

圧力 (kg)	薬 高 (mm)			燃焼秒時 (ms)		
	平均	最小値~最大値	範囲	平均	最小値~最大値	範囲
40	6.70	6.60~6.80	0.20	94.7	85.0~100.0	15.0
60	6.45	6.40~6.55	0.15	94.1	87.0~100.0	13.0
80	6.25	6.10~6.30	0.20	96.6	93.0~106.5	13.5
100	6.10	5.95~6.15	0.20	97.9	89.0~101.0	12.0
120	6.09	5.90~6.10	0.20	93.8	90.0~98.2	8.2

Pb₃O₄ 70% : Fe-Si 30%, 薬量 : 0.5g

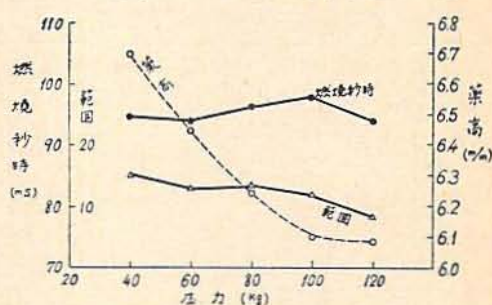


図 5

薬高は圧填圧力の上昇に従って減少するが100kgを越えると差が少なくなる。これは粒子間の空隙が100kg程度の圧力で最小限に近づくことを示すものと思われる。またいずれの圧力の場合もばらつき範囲は極めて狭い。

2) 燃焼秒時

圧填圧力と燃焼秒時との関係を表8, 図5に示した。40kg以上では圧填圧力は燃焼秒時にほとんど影響しないが、ばらつきは圧力の上昇に従って少なくなる。薬高の測定結果からも明らかなように、圧力の上昇によつて粒子間の空隙が小さくなるため、燃焼が均一に進行してばらつきが少なくなるのである。

以上の実験より100kg以上のプレスが良いように思われる。低い圧力、例えば40kg, 60kgで圧填を行うことは好ましくない。

6. 配 合 比

延時薬の組成の燃焼秒時への影響を検討するため、鉛丹(試料I), 珪素鉄(試料E)を用いて種々の配合比の延時薬をつくり、それぞれの燃焼秒時を測定した。結果は表9の通りで、これを図示したものが図6である。

鉛丹の増加に従って燃焼秒時は短くなりPb₃O₄ 90% : Fe-Si 10% 附近が最も速く、更に鉛丹が増えるに従い燃焼秒時は長くなる。ただし Pb₃O₄ 40% 以下

表 9 (ms)

Pb ₃ O ₄ :Fe-Si (%)	平均	最小値~最大値	範囲	測定回数
50:50	327.2	315~346	31	20
60:40	175.0	167~192	25	20
70:30	41.9	39~46	7	20
80:20	34.3	31~35	4	20
90:10	25.4	7~33	26	20
95:5	87.6	77~95	18	20
96:4	129.4	106~145	39	20
97:3	217.1	158~244	66	20
98:2	476.4	431~514	83	20

薬量: 1.0g

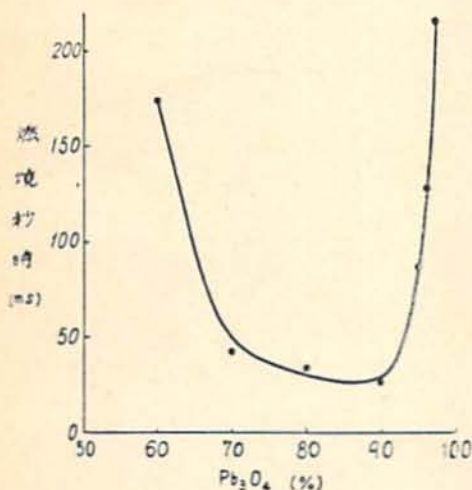


図 6

では着火しないことがある。

7. 結 言

以上の各種の実験結果から、適当な燃焼秒時の鉛丹・珪素系延時薬を得るためには、その製造に関して次の事柄を考慮に入れなければならない。

1) 純度の高い鉛丹は、その粒度分布状態もまた良好であるから、延時薬の原料としては高純度の鉛丹を選ぶのが良い。

2) 珪素(珪素鉄)は粉砕の条件を考えて、出来るだけ粒度をそろえることが必要である。

3) 鉛丹と珪素鉄の混合条件は両者の粒度、分量、攪拌機の性能等によって決まるが、著者の行った実験では60分以上の攪拌時間が必要である。

4) 直横式延時装置においては圧潰圧力は管体1本あたり100kg以上にするのが好ましい。

5) 鉛丹と珪素鉄の配合比のPb₃O₄ 90%:Fe-Si 10%附近のものが燃焼速度は最大であるが、一万燃焼秒時のばらつきはPb₃O₄:Fe-Siが70%:30%~80%:20%の配合のものが少ない。

最後に本実験に対して援助を受けた日本化学株式会社仁豊野作業所所長山田正幸氏及び津島敏夫氏に感謝する。

文 献

- 1) Dynamit A. G., Troisdorf: PB 74697, Part 1, Fr. 3116~3153
- 2) 日本標準規格: 鉛丹試験法, JIS, 146号, 類別 K 19
- 3) Pamfilov: Zeit. Anal. Chem., 78, 40, (1929)
- 4) 水波英二, 荒川正文: 京都大学化学研究所報告, 22, 7, (#27)

On Preparation of Delay Composition in Millisecond Detonator. (1)

by Yoshikazu Wakazono

Cautions to be taken in the preparation of the minium-silicon delay composition for millisecond detonator are as follows:

1. High purity minium is desirable as the oxidizing agent because of its fineness and good size distribution.

2. Silicon as the reducing agent may be

substituted by ferro-silicon (containing more than 90% silicon). Silicon or ferrosilicon should be powdered mechanically so that the particles may be of uniform size.

3. In order to obtain 100 gram mixture of the minium and silicon, one hour or more mixing time is needed when the Ishikawa

type of mixer is used:

4. In case the loading pressure is below 100kg per a detonator with a diameter of 0.6cm, the dispersion of burning time is large.

5. The burning time is shortest when the

ratio of minium to silicon is around 90/10, while the dispersion of burning time is smallest when the ratio is around 70/30.

(Faculty of Engineering, Kyoto University)

鉛丹・珪素延時薬製造に関する研究(2)

(昭和33年11月10日受理)

若 岡 吉 一*

1. 緒 言

前報においては、鉛丹・珪素系延時薬について原料の純度及び粒度、配合比、混合等、直接製造に関係のある因子をあげ、それらの燃焼におよぼす影響を検討したが、ここでは延時薬に対する外的影響すなわち貯蔵時間、湿度、MS雷管内の点火玉、内管等の影響を検討した。また延時薬の感度すなわち打撃、摩擦等に対する爆発の危険性をしらべた。

2. 薬 量

同一延時薬の薬量を順次増加して、燃焼秒時の変化を観測した。

試料として用いた延時薬は Pb_3O_4 70% : Fe-Si 30% の配合のもので、プレスはいずれも雷管1本当たり 100kg で行つた。その結果は表1及び図1の通りである。

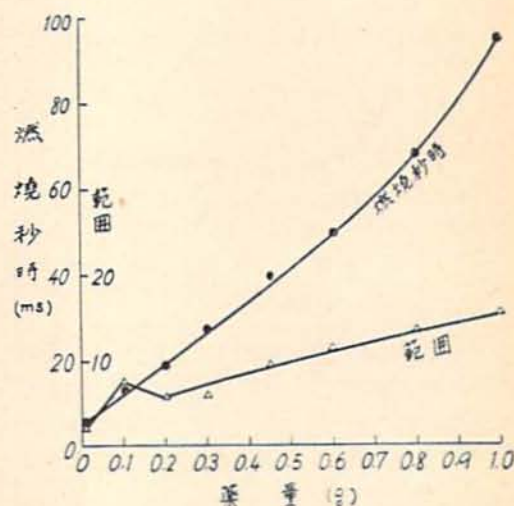
表 1 (ms)

薬 量 (g)	平均	最小値~ 最大値	範 囲	測定回数
瞬発雷管	6.4	5.0~ 7.1	2.1	30
0.10	12.9	9.0~ 16.5	7.5	♪
0.20	18.8	16.0~ 21.9	5.9	♪
0.30	27.1	23.8~ 29.7	5.9	♪
0.45	40.1	34.7~ 44.0	9.3	♪
0.60	50.3	48.0~ 59.6	11.6	♪
0.80	67.8	66.5~ 80.0	13.5	♪
1.00	95.2	89.2~104.5	15.3	♪

(註) 表中の瞬発雷管(延時薬なし)は比較のために掲げた。

* 京都大学工学部鉱山学教室

瞬発雷管においても約 2ms のばらつきがある。薬量の増加に従つて燃焼秒時は当然長くなり、ばらつきも大きくなる。0.1g の場合にばらつきが大きいのは着火面積(管体の断面積)に対して延時薬長が短いために、点火玉から延時薬への着火の際の燃焼面の不均一性が、そのままばらつきとしてあらわれる、すなわち凸凹の少ない層状の燃焼面にならない間に爆粉に着火するからである。これには更に装填時に管壁に附着する薬量の総薬量に対する割合が大きいかも影響がある。



1 図

3. 点火電流

点火電流の強さが、延時薬の燃焼に与える影響を検討した。

延時薬…… Pb_3O_4 70% : Fe-Si 30%