

Table 1 Sample explosive composition

	Sample explosive type	composition
A	AN-FO(Ammonium nitrate-fuel oil)	Oil 6wt% content
B	No.2 ENOKI Dynamite	Nitoroglycerin 30wt% content
C	Standard emulsion explosive	Oxidizer 80.3 Water 11.0 Oil 5.2 GMB (wt%) 3.3
D-1	Heat resistant emulsion explosive	Type C containing 1 wt% of Thiourea (TU dissolve in oxidizer solution)
D-2	Heat resistant emulsion explosive	Type C containing 1 wt% of Thiourea (TU is mixed into emulsion as pulverulent body)
E	Heat resistant emulsion explosive	Type C containing 1-13wt% of Calcium Carbonate
F	Heat resistant emulsion explosive	Type C containing 1 wt% of Thiourea and 7 wt% of Calcium Carbonate
G	Heat resistant emulsion explosive	Type C containing 2 wt% of Thiourea and 11 wt% of Calcium Carbonate

しい条件での爆薬の熱安定性を見た。

試験方法 1

Fig. 1に示す様に試料爆薬50gと粉碎(100 mesh pass)した豊羽鉱山の硫化鉱50gと同鉱山の鉱水5gとを完全に混合し、内径36mmのステンレス鋼管内に装薬する。このステンレス管を一定温度に調温されたオイルバスに投げ加熱する。予め試料中に熱電対を挿入し、試料の分解による急激な温度変化をレコーダーで記録して加熱直後から分解開始までの時間を発火待時間とし、各温度における発火待時間を測定した。試験

は試料爆薬A, C, D-1, D-2, E, F及びGの7種類について行った。

試験に使用した硫化鉱(大部分が黄鉄鉱)及び鉱水の成分分析値をTable 2に示す。

試験方法 2

試料爆薬のみ50gを内径30mmの試験管に入れ、上記と同様の試験を行った。また、24時間後に試料を取り出して試料の状態を観察した。試験は試料爆薬C, D-1, D-2, E, F及びGの6種類について行った。

2.4 熱重量分析試験

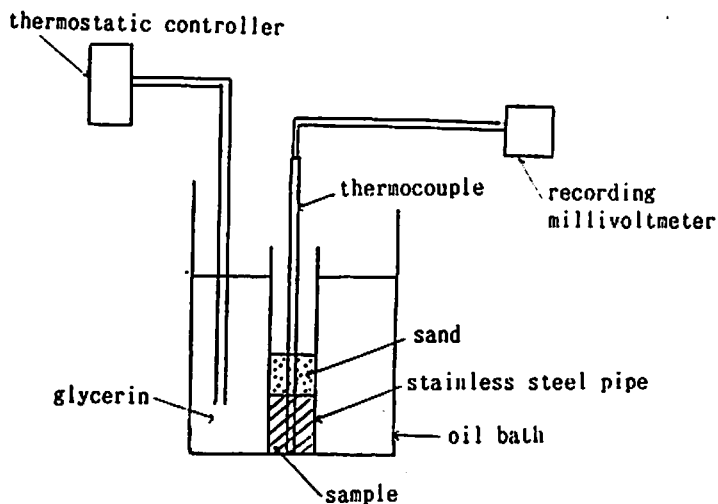


Fig. 1 Heating test apparatus

Table 2(a) Ingredient of pyrites

Ingredient (%)							
Fe	S	Cu	Pb	Zn	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃
43.85	48.86	0.10	0.27	0.68	0.10	2.95	0.30

Table 2(b) Ingredient of mine water

Ingredient (mg/l)							
Fe	Fe ²⁺	Zn	Mn	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₄
1216	565	1298	641	305	604	340	8860

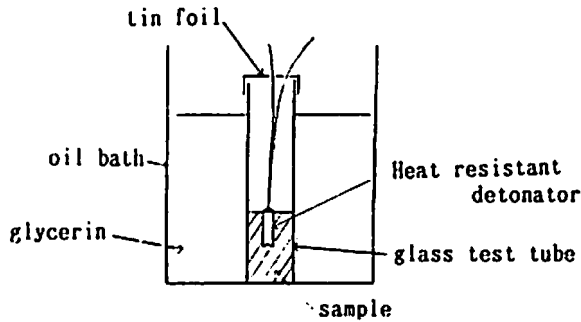


Fig. 2 Initiation test apparatus

試料爆薬のみの一定温度における分解の状況を判断するため熱重量分析によって、試料の重量減少を測定した。装置はセイコー電子工業製のDTA/TG500を用い、試料爆薬F、Gについて約25mgをプラチナ製のオーブンセルに入れ、セルを予め180℃にホールドしたか内に置く。セルを炉内に置いた時点から測定を開始し、180℃で20時間、TG及びDTAの測定を行った。

2.5 起爆試験

爆薬の装薬から発破までの時間は通常数時間であるが、高温条件下では爆薬の分解による起爆感度の低下が考えられる。そこで、高温で爆薬を放置した後の雷管起爆感度を見た。試料爆薬F30gを内径30mmの試験管の中に入れ、試料爆薬の中心に耐熱6号電気雷管を挿入する。この試験管をFig.2に示すように180℃に調温されたオイルバスに投げ加熱した。4時間後及び7時間後に試験管を取り出し、内径35mmの鉄管の中に入れ、試料温度150~170℃において起爆試験を実施した。

3. 実験結果及び考察

3.1 熱分析試験

各種試料爆薬のDSCのチャートをFig.3に示す。発熱開始温度は2号複ダイナマイトが約170℃と最も低い。それに対し、エマルジョン爆薬は酸化剤水溶液の微細な粒子をワックスの薄膜により包んだ構造をしており、高温下においても水分の蒸発が比較的少なく、発熱開始温度は約230℃となっている。また、分解抑制物質としてチオ尿素又は炭酸カルシウムを配合することによってエマルジョン爆薬の発熱開始温度は高温側に移行している。

3.2 耐熱試験

3.2.1 試験方法1

爆薬の分解時にレコーダーに記録される温度変化の一例として、160℃における試料爆薬Gの分解時の温度変化をFig.4に示す。Fig.4から分かるように硫化鉍と混合した場合の試料爆薬の分解は激しく、分解ピーク温度は400℃~500℃に達している。

Fig.5に各種試料爆薬の発火待時間と温度のアレキウスプロットを示す。また、Table3に活性化エネルギー

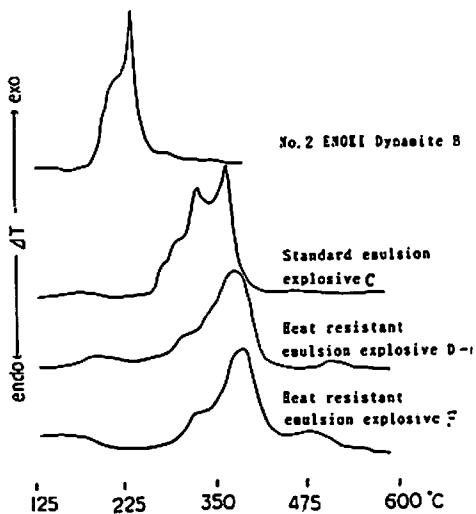


Fig. 3 Experimental curves registered at DSC for No. 2 ENOKI dynamite B, standard emulsion explosive C, heat resistant emulsion explosive D-1 and heat resistant emulsion explosive F.

ギーを示す。一般にエマルジョン爆薬組成中の大部分は硝酸アンモニウムであり、ANFO爆薬も同様であるが、熱安定性はエマルジョン爆薬の方が格段に優れており、活性化エネルギーもANFO爆薬が7.2 cal/molに対し、エマルジョン爆薬が14.9 cal/molと高くなっている。ANFO爆薬の発火待時間は100℃で3時間であるのに対し、エマルジョン爆薬は110℃で26時間、140℃で2時間である。

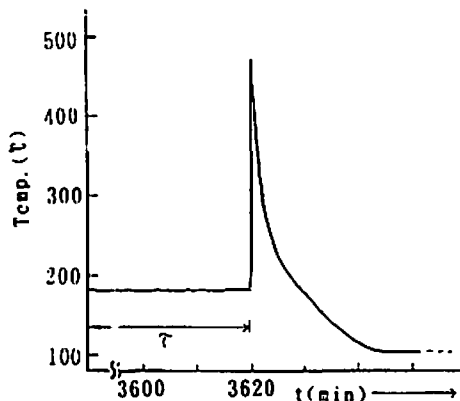


Fig. 4 Temp.-time curve at decomposition for heat resistant emulsion explosive G at 160°C

分解抑制物質としてチオ尿素を酸化剤水溶液に溶解させた場合 (Type D-1) と粉体として添加した場合 (Type D-2) の熱安定性は160℃において、Type D-1が8時間で分解しているのに対して、Type D-2は5時間で分解しており、酸化剤水溶液中に溶解させた方が分解抑制効果が大いことが明らかになった。チオ尿素の分解抑制機構については明らかではないが、Yeal Miron等¹¹⁾によれば、尿素は硫化物中の金属イオンと錯体を作り硝酸アンモニウムの分解を抑制している。しかし、類似の挙動を示すと考えられるチオ尿素においては上記の結果より、硫化物中の金属イオンとの錯体の生成による分解抑制効果は少ないと考えられる。他の抑制機構としては、酸化剤の分解によ

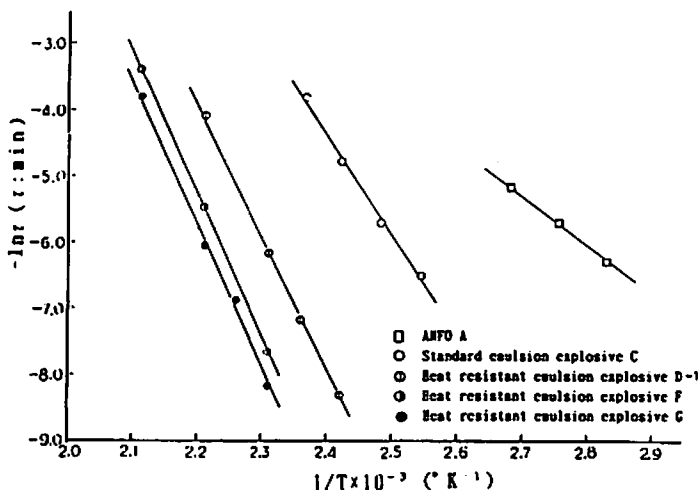


Fig. 5 Arrhenius plots of ANFO, standard emulsion explosive C, heat resistant emulsion explosive D-1, F and G.

Table 3 Arrhenius parameter of the thermal decomposition of sample explosives

Sample explosive type	Activation energy
	E(kcal/mol)
A	7.2
C	14.9
D	19.7
F	21.7
G	21.3

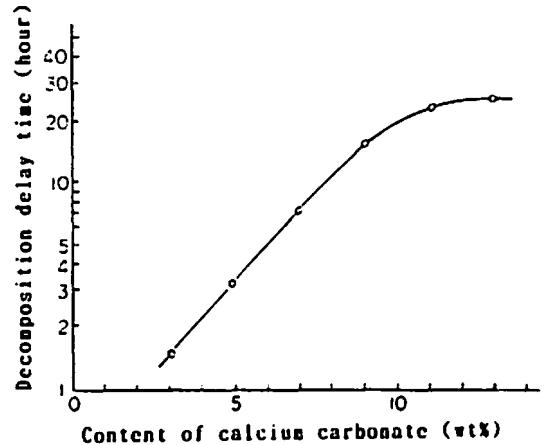


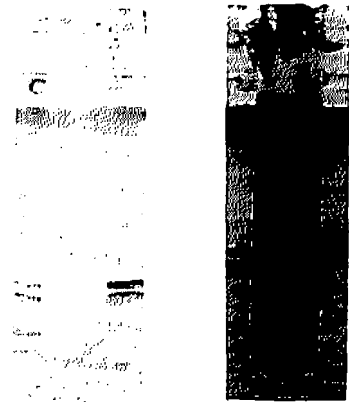
Fig. 6 The relation between content of calcium carbonate added and decomposition delay time at 160°C

って生成する N_2O 、 NO_2 等の活性種との反応によって分解を抑制することが考えられる。

耐熱組成エマルジョン爆薬Eの160°Cにおける炭酸カルシウムの添加量と発火待時間の関係をFig.6に示す。Fig.6より、炭酸カルシウムの添加量の増加に伴って分解抑制効果は大きくなっているが、11wt%以上添加しても分解抑制効果の増大は見られなかった。炭酸カルシウムの抑制機構についても明らかではないが、蔡等⁷⁾によれば、カルシウムイオンは水酸イオンを媒介として黄鉄鉱表面に吸着されるとしており、これによって酸化剤と硫化鉄(黄鉄鉱)の反応を抑制していると考えられる。

標準のエマルジョン爆薬と各種耐熱組成エマルジョン爆薬の熱安定性はFig.5より、標準のエマルジョン爆薬の発火待時間が150°Cで45分であるのに対して、分解抑制物質としてチオ尿素を1wt%添加した耐熱組成エマルジョン爆薬D-1は150°Cで22時間である。また、チオ尿素と炭酸カルシウムを添加した耐熱組成エマルジョン爆薬F、Gはさらに耐熱性が向上し、160°Cで24時間以上の発火待時間になっている。このことから、チオ尿素、炭酸カルシウムがエマルジョン爆薬の分解を抑制するのに有効であり、チオ尿素と炭酸カルシウムを併用することで、鉱石中に硫化鉄を含有する鉱山で、岩盤温度が160°Cという苛酷な条件下でも十分使用可能であることが分かった。

また、標準のエマルジョン爆薬に分解抑制物質を添加することによって、活性化エネルギーは大きくなっているが、耐熱組成エマルジョン爆薬Fと耐熱組成エマルジョン爆薬Gはほぼ同じ値であり、これ以上分解



before test after 24 hours

Fig. 7 Results of special heating test for heat resistant emulsion explosive G. (test method 2)

抑制物質を添加しても分解抑制効果は少ないことが予想される。

3.2.2 試験方法 2

Fig.7に試験前の試料の状況と24時間後の試料の状況の写真の一例を示す。

試料爆薬C、D-1、D-2、E、F及びGの6種類について、試験温度140°C、150°C、160°Cで試験を行ったが、全てレコーダーには急激な分解ピークは見られず、24時間後にはFig.7に示すように試料爆薬が分解し炭化していた。分解した成分の大部分は、酸化剤であると考えられる。従って、爆薬が硫化鉄と接触しない場合の分解速度は非常に緩やかであると云える。

3.3 熱重量分析試験

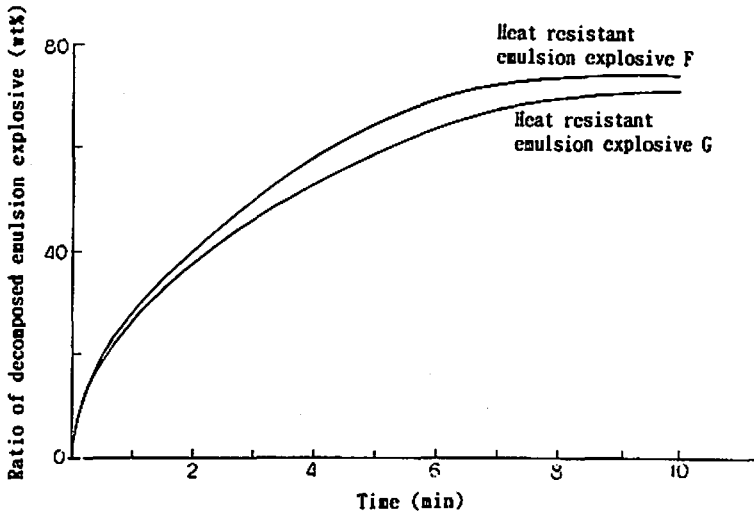


Fig. 8 Isothermal decomposition of heat resistant emulsion explosive F and heat resistant emulsion explosive G.

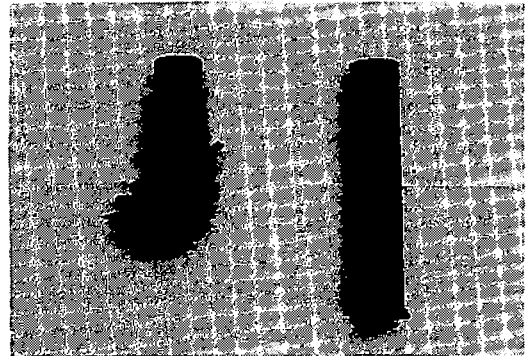
Fig. 8に経過時間による試料爆薬の分解率を示す。耐熱試験-試験方法2の結果と同様に試料爆薬の分解によるDTAの発熱は見られなかった。Fig. 8に示すように試料爆薬の分解は試料爆薬が約70wt%減少するまで、緩やかに分解しており、分解抑制物質の添加量を多くした試料爆薬ほど分解速度が遅くなっている。

3.4 起爆試験

Fig. 9に180℃-4時間後及び7時間後の試料爆薬Gの起爆試験後の鉄管の破壊状況の写真を示す。Fig. 9から4時間後と7時間後では明らかに爆薬の性能の差がでている。熱劣化されていない同一薬量の爆薬及び雷管のみでの鉄管内起爆試験による鉄管の破壊状況とFig. 9に示した結果との比較において、4時間後では爆薬はほぼ完爆しており、7時間後では雷管のみの起爆力であることが確認された。熱重量分析試験より、180℃、4時間後では、試料爆薬の数十wt%は分解していると考えられるが、雷管起爆することが分かった。

4. 結論

- (1) 産業用爆薬の熱安定性は、エマルジョン爆薬が2号履ダイナマイト、ANFO爆薬に比べ安定であり、さらにエマルジョン爆薬に分解抑制物質としてチオ尿素、炭酸カルシウムを添加することで耐熱性が向上する。
- (2) 硫化鉱と接触しない場合のエマルジョン爆薬の分解は、試料重量が約70wt%減少するまで緩やかに分解し、分解抑制物質の添加量を多くしたエマルジョン爆薬ほど分解速度が遅くなる。
- (3) 硫化鉱と接触した場合でも、エマルジョン爆薬に分解抑制物質としてチオ尿素、炭酸カルシウム



after 4 hours after 7 hours

Fig. 9 The state of iron tube after initiation test for heat resistant emulsion explosive F.

を添加することで、160℃という苛酷な条件下で24時間以上急激な分解を起こさない耐熱性を付与することができる。

文献

- 1) D. R. Forshey, T. C. Ruhe, C. M. Mason, Mining Congress Journal, 55 (1), P34~35 (1969)
- 2) Yael Miron, T. C. Ruhe, W. Watson, Bureau of Mines Report of Investigations 837 (1979).
- 3) 池田義之, 田辺芳雄, 井上篤雄, 山本顕一郎, 工業火薬, 45 (4), (1984).
- 4) 佐藤俊一, 椿 五男, 末永忠雄, 工業火薬, 38 (5), (1977).

- 5) 松本 栄, 田中雅夫, 採鉱と保安, 31 (12), (1985).
6) 下村行雄, 酒井 洋, 工業火薬, 23 (3), (1962).
7) 蔡 敏行, 松岡 功, 下飯坂潤三, 日本鉱業会誌, 1006 (1987).
8) 建部敏雄, 日本鉱業会誌, 75 (848), (1959).

Heat resistant properties of industrial explosives

by Tetsuya SAWADA*, Koichi KUROKAWA*,
Fumihiko SUMIYA* and Yukio KATO*

In some metal mine, it is a serious problem that the decomposition of explosive occurs suddenly by contact with ore containing pyrites under high temperature conditions. In the present paper, we investigated heat resistant properties of ammonium gelatine dynamites and emulsion explosives containing thiourea and calcium carbonate as decomposition inhibitors, in case of contacting with ore containing pyrites under high temperature conditions.

The results of thermal analysis show that thermal decomposition of emulsion explosive occurs at about 230°C and that of No. 2 ENOKI dynamite (nitroglycerin 30wt% content) occurs at about 170°C. It is shown that thermal decomposition of emulsion explosive containing thiourea and calcium carbonate as decomposition inhibitors sifted to higher temperature.

The results of heating test simulating the conditions in actual mine show that decomposition delay time of emulsion explosive is 5 hours and that of No. 2 ENOKI dynamite is only 5 minutes at 130°C. It is shown that decomposition delay time of heat resistant emulsion explosives containing 1 wt% of thiourea and 7 wt% of calcium carbonate as thermal decomposition inhibitor is over one day (24 hours) at 160°C.

(* Research & Development Section, NOF CORPORATION
61-1 Kitakomatsudani, Taketoyo-cho, Chita-gun, 470-23)