

## 塩素酸カリウムを含む煙火薬の安全性

潘 功配\*, 朱 長江\*, 王 昭群\*

塩素酸カリウムは独特な性能があるので、煙火工業に広く使われている。塩素酸カリウム自身の化学危険性とこのものを含む煙火薬の機械感度、熱感度を研究した。DTAで $\text{KClO}_3$ — $\text{Al—S—Sb}_2\text{S}_3$ を含む煙火薬剤を分析して、安全性の悪い原因を明らかにした。

### 1. 緒 言

仏国の化学者のBertholletは1786年に塩素酸カリウムを発明した。数年後、この化合物は煙火工業に用いられ、今日までもやはり煙火工業で最適な低温酸化剤で、色煙剤、爆竹、がん具煙火、マッチ及びカラー煙火などに広く使われている。

塩素酸カリウムの発明は煙火工業に活力をもたらし、同時に、その製造業に多くの不幸をもたらしているが、このものは良い経済性及び独特な煙火効果があるので、塩素酸カリウム及び塩素酸カリウムを含む煙火薬の安全性についての諸問題を深く研究することは大切な実証的な意義がある。

### 2. 塩素酸カリウム自身についての化学危険性

塩素酸カリウム自身の爆発性について、ある人人は単独の塩素酸カリウムは爆発性がないと考えている。例えば、T. Urbanskiは「Chemistry and Technology of Explosives」という本で1899年にイギリスのある塩素酸カリウム製造工場の倉庫で火災によって150トンの木おけに積み込まれた塩素酸カリウムの爆発がおこったことを書いている。この事故の原因は火炎中の塩素酸カリウムの融解したものと木おけの混合物が爆発性を持つからであると考えられている。しかし、中国には $\text{KClO}_3$ の倉庫で着火して爆発を引きおこした類似の事故もある。この倉庫での上層と外層との塩素酸カリウムを放れる鉄おけは爆発して、中心の鉄おけは爆発していない。爆発した後の鉄おけには大きい穴があって、穴の鉄ブリキがまた存在した。この事実によって、融解する塩素酸カリウムと鉄おけの混合物は高温で爆発せず、 $\text{KClO}_3$ 自身が爆発することがわかる。

塩素酸カリウム自身の爆発性という問題を明らかにするために、化学的に純粋の $\text{KClO}_3$ 及び工業製品の

$\text{KClO}_3$ のDTA分析をした。その結果を図1と図2に示す。図1は化学的純品の $\text{KClO}_3$ のDTA曲線で、362℃に吸熱ピークがあつて、475℃に放熱ピークを現

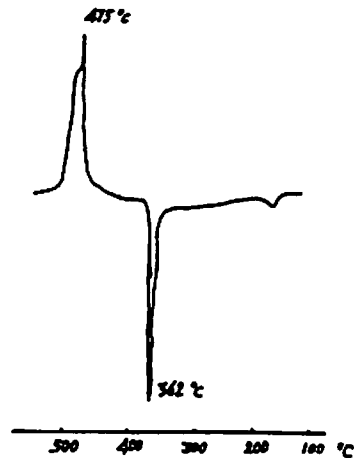


Fig. 1 DTA curve of CP  $\text{KClO}_3$

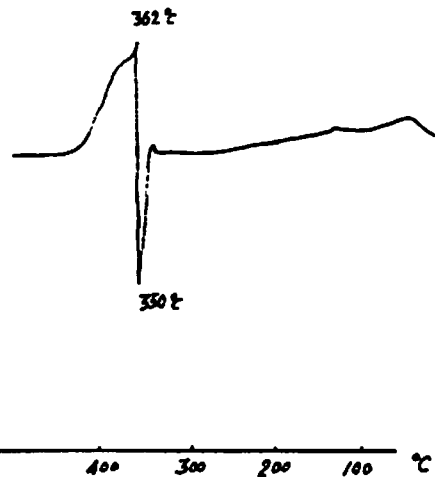


Fig. 2 DTA curve of industrial product  $\text{KClO}_3$

1989年11月10日受理

\*南京華東工学院煙火研究室  
中国南京市孝陵街 200号

れている。図2は工業製品の $\text{KClO}_3$ のDTA曲線で、その吸熱ピークが350℃に、放熱ピークが362℃に現れている。工業製品の $\text{KClO}_3$ の放熱ピークは化学的純品のものより100℃ほど低い。これらの結果によって次の二つの結論を得た。(1) $\text{KClO}_3$ はDTA曲線に放熱ピークがあるから、自身爆発の要因を含み、爆発の可能性がある。(2)工業製品の $\text{KClO}_3$ の安全性は化学的に純粋のものより悪い。その原因は工業製品の $\text{KClO}_3$ の不純物の含有量が化学的純品のそれより高く、不純物があるので、塩素酸カリウムの結晶格子がゆるみ、破れ目或は欠陥があって、反応性を上げると考えられる<sup>1)</sup>。

### 3. 塩素酸カリウムを含む煙火薬の安全性

$\text{KClO}_3$ を含む煙火薬の危険性の内在的な要因は $\text{KClO}_3$ の低い融点(356℃)と低い分解温度である。そのうえ、 $\text{KClO}_3$ の分解反応が放熱反応で、放出する熱量が煙火薬の反応速度を加速するので、 $\text{KClO}_3$ を含む煙火薬はすこし外部エネルギーを入力すれば、激しい反応を行うことができる。

$\text{KClO}_3$ 自身の危険性もあるが、 $\text{KClO}_3$ と混合する物質は $\text{KClO}_3$ におよぼす影響が大きくて、混合によ

って $\text{KClO}_3$ の安定性が低くなり、分解を加速させて、薬剤の反応性を上げる。実験によって明らかになったことは塩素酸カリウムは多くの化学物質によって敏感になることである。有機物、硫黄、硫化物、酸類或はほかの酸化されて易しい物質と混合したものは熱或は衝撃或は摩擦によって激しい燃焼或は爆発を起すことができる。そして、 $\text{KClO}_3$ を含む煙火薬の機械感度は普遍的に高くなって、発火点も低い。表1は $\text{KClO}_3$ を含む煙火薬の性質を実験によって測定した結果である。

表1によって、塩素酸カリウムの含有量が大きくなるにつれて、機械感度が上がることがわかる。

A. A. Shidlovskiyは塩素酸カリウムを含有する煙火薬の爆発性を研究して、 $\text{KClO}_3$ の含有量が60%を超過すれば爆発反応が発生して易しくなるだけでなく、爆発がよく伝播できるという結果を得ている。この結果を表2に示す。

### 4. $\text{KClO}_3$ -S-Al-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を含む爆竹煙火薬の安全性

$\text{KClO}_3$ -S-Al-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を含む煙火薬の安全性は悪い。これは生産中の多くの事故によって実証された。

Table 1 The rational data from the test results for pyrotechnic compositions containing  $\text{KClO}_3$

$\text{KClO}_3$ content (%)	Impact sensitivity (%)	Friction sensitivity (%)	Luminous point (°C)	Remarks
13.0	74	82	254+5	(a) In the impact sensitivity test hammer weight:10kg
16.7	76	88	241+5	
20.0	76	96	225 5	(b) In the friction sensitivity test hammer weight:1.5kg swinging angle:60 pressure:1452kg/cm <sup>2</sup>
28.6	92	100	225 5	
33.3	100	100	218 5	
42.0	100	100	235 5	
58.8	100	100	240 5	

Table 2 The rational data from the test results for the mixture of  $\text{KClO}_3$  with different reductant

Reductant	Reductant content (%)	Density of compositions	Detonation speed (m/sec)
Sulphur	28	1.36	1600
Charcoal	13	1.27	1620
Wood flour	25	0.90	2600
Carbon	13	1.44	500
Aluminium powder	25	0.90	1500
TNT			6700

その薬剤の安全性の悪い要因を明らかにするために、私たちはDTAで研究を行った。図3はその薬剤のDTA曲線で、図2、4、5、6はその薬剤の原材料のDTA曲線である。

アメリカのHoneywell会社はDTA方法で純爆薬と混合物の相容性を判定する標準を提案している<sup>3)</sup>。これは放熱ピークが低温へ移動の値及び純爆薬の分解温度と混合物の分解温度との差で相容性を4個の等級に分けている。(表3)  $\text{KClO}_3$ -S-Al- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ を含む煙火薬のDTAピークの値を表4に示す。

表4の結果によって、混合物のピーク温度(吸熱ピークと放熱ピーク)はみんな低温の方向へ移動して、放熱ピークの移動の値は15℃よりずっと大きいので、この薬剤の使用は禁止すべきである。

### 5. 結 語

(1) 塩素酸カリウムの化学危険性については分解温度以下で爆発性がなからうが、高温、即ち融点以上、分解温度に達して爆発の可能性があると考えられている。塩素酸カリウム中の不純物は $\text{KClO}_3$ の安全性が悪くなる重要な要因である。 $\text{KClO}_3$ を酸化剤とする場合

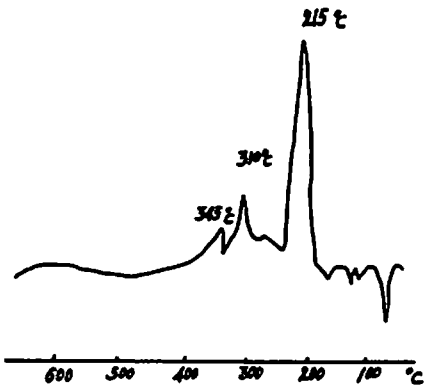


Fig. 3 DTA curve of the pyrotechnic composition in firecrackers

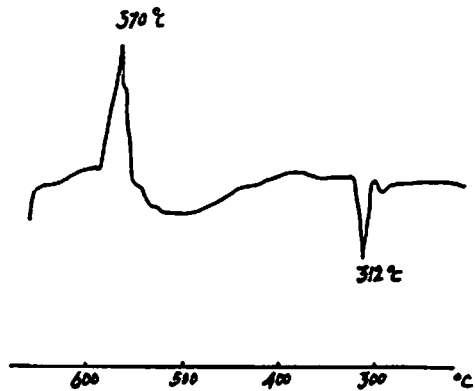


Fig. 5 DTA curve of Al(sheet)

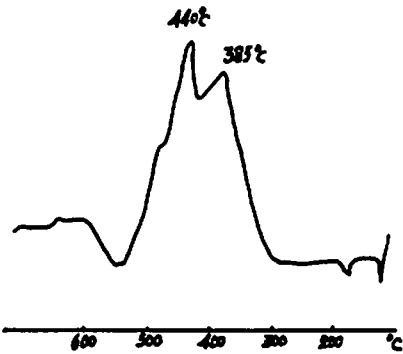


Fig. 4 DTA curve of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

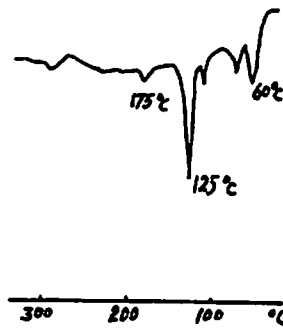


Fig. 6 DTA curve of S

Table 3 Four grades of compatibility

Peak drifting to low temperatuer	Grade	Compatibility	Result
0-2 °C	A	compatible	can be used safely
3-5 °C	B	less Uncompatible	can be used in short time
6-15 °C	C	sensitive	shouldn't be used
>15 °C	D	dengerous	can't be used absolutely

Table 4 The DTA peak temperature of firecracker mixtuer and its raw materials

Sample	KClO <sub>3</sub> (industrial product)	S (industrial product)	Al (sheet)	Sd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Mixture
Heat-absorbing peak temp. (°C)	350	60, -, 120, 180	310	160	50, 102, 120, 160
Heat-liberating peak temp. (°C)	-, -, 362		570	385, 440	215, 310, 345

にはKClO<sub>3</sub>の純度を注意すべきである。

(2) KClO<sub>3</sub>を含む煙火薬は機械感度が高く、発火点も低いで、KClO<sub>3</sub>の含有量が大きくなるにつれて、安全性が悪くなる。そのほか、このような煙火薬は爆発性がある。配合を科学的にデザインして、KClO<sub>3</sub>の含有量をできるだけ減少すべきである。

(3) KClO<sub>3</sub>-S-Al-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>を含む煙火薬の安全性が悪い。この薬剤の使用は禁止すべきである。

文 献

- 1) J. H. McClain, (PYROTECHNICS), The Franklin Institute Press, 1980
- 2) A. A. Shidlovskiy, (PRINCIPLES OF PYROTECHNICS), (3rd Edition), AD/A-001859, Foreign Technology Division, Wright Patterson AFB, Ohio, 1974
- 3) AD-721004

The Study of The Security of Pyrotechnic Composition  
Containing Potassium Chlorate

by Pan Gongpei, Zhu Changjiong and Wang Zhaoqun

In consideration of the extensive use, up to now, of the potassium chlorate (KClO<sub>3</sub>) in pyrotechnic industry owing to its peculiar properties, this paper discusses the chemical danger of KClO<sub>3</sub> itself and the mechanical and thermal sensitivity of the pyrotechnic compositions containing KClO<sub>3</sub>. Besides, we have also made the differential thermal analysis (DTA) of the unsafe pyrotechnic compositions which contain KClO<sub>3</sub>-sulphur-aluminium-silver power-antimony sulphide, thus revealing the cause of its low safety.