2020. 8. 6

畑 啓之

レバノンで爆発 硝酸アンモニウムが爆轟 は昨日の一大ニュースであった

私のホームページの爆発に関する記事 (<http://alchemist.jp/hpea171007.pdf>) の閲覧回数が跳ね上がった。非常に注目度の高かった記事と言えよう。

硝酸アンモニウムは化学式で書くと NH_4NO_3 であり、これはアンモニア (NH_3) と硝酸 (HNO_3) より作られる。アンモニアは還元剤、要するに燃えるもの、燃料であり、硝酸は燃やすもの、要するに酸化剤である。この両者が触れると燃焼が起こる。

このアンモニアと硝酸を同時に一つの分子内に併せ持つのが硝酸アンモニウムである。この分子が分解すると、アンモニアが硝酸で燃やされたと同じく熱を出す。その熱で回りにあった硝酸アンモニウムがまた分解する。その分解速度は加速度的に速くなっていき、やがて分解端から発した衝撃は音速を超える。このスーパーソニック (超音波) はエネルギーであるので、そのエネルギーが到達した硝酸アンモニウム塊は発熱を伴って分解する。かくして爆轟に至るわけである。

下表より、硝酸アンモニウムの爆速 (爆轟時の分解速度) は 1100~2700m/秒である。

ホームページの爆発に関する記事より、硝酸アンモニウムに関する部分を切り出して、後ろに貼付した。

爆発性化合物の性質

化合物	発火点 °C	生成熱 kcal/mol	爆発熱 kcal/kg	爆速 m/s	落槌感度 Nm	合成年 西暦
ニトログリセリン	222	-88.4	1580	7700	0.2	1846
ニトロセルロース	230	-200	1030	7300	3	1832
ピクリン酸	322	-52.1	810	7260	7.4	1742
トリニトロトルエン	475	-15.1	1020	6930	15	1863
硝酸アンモニウム	-	-87.3	630	1100-2700	>50	
雷こう(雷酸水銀(II))	210	63.0	410	5400	1-2	

※ 硝酸アンモニウム NH_4NO_3 融点170°C、210°Cで分解

レバノンで爆発 78人死亡

首都の港湾、4000人負傷

4日、ベイルートで起きた爆発で立ち上る煙—Talal Traboulsi提供・ロイター

現地紙デーリー・スタ
に治療を受けており、軽
傷だという。

【イスタンブール木】近い港湾地区で、ロイ
寺もも子】中東レバノン
の首都ベイルートで4日
夕、大規模な爆発が起き
た。現場は中心部からほ
衛生相の話として伝えた
ところによると、これま
で、テロの犯行声明は出
ていない。レバノンのデ

ニア首相は爆発現場の
倉庫に推定で2750ト
の硝酸アンモニウムが保
管されていたと述べた。
日本の外務省幹部は5
日午前、爆発で日本人1
人が負傷したのを確認し
たと明らかにした。すで
に治療を受けており、軽
傷だという。

出典：フリー百科事典
『ウィキペディア (Wikipedia)』

二酸化窒素 (にさんかちつそ、英: nitrogen dioxide) は、 NO_2 という化学式で表される窒素酸化物で、常温・常圧では赤褐色の気体

しによると、爆発は2度
起きた。市街地で建物が
崩れたり、窓ガラスが割
れたりするなどの被害も
報告されており、家から
出られなくなっている人
も多数いるもようだ。S
NS (交流サイト) では
巨大なキノコ雲のような
爆発やピンク色の煙の映
像が流れた。
日産自動車元会長のカ
ルロス・ゴーン被告のベ
イルートの自宅も被害を
受けたもようだ。元会長
の妻、キャロル容疑者が
ブラジル大手紙エスタド
・ジ・サンパウロに「我
々は大丈夫だが、家が壊
れた」と語った。爆発現
場から自宅は約5キロ離
れているという。
ロイター通信によると
レバノンの民兵組織ヒズ
ボラと敵対関係にある隣
国イスラエルの当局者は
関与を否定した。トラン
プ米大統領は4日の記者
会見で、米軍関係者の見
立てとして「爆弾のよう
なもの」による攻撃の可
能性があると述べた。
レバノンは3月に国債
のデフォルト(債務不履
行)を宣言。新型コロナ
ウイルスの感染拡大の影
響も加わり、深刻な経済
危機に陥っている。3日
には政府の改革の遅れを
理由に外相が辞任を表明
するなど、政治的な混乱
も広がっていた。

化学反応の関与する事故を中心に 畑啓之（化学部門）

自己紹介

化学の歴史

爆発のいろいろ

粉塵爆発 ガス爆発

炭鉱爆発 爆薬・火薬（含花火）の爆発

静電気による爆発 混触反応

化学反応の暴走（非定常作業時）

危険性評価試験

労働安全衛生法とHAZOP

硝酸アンモニウムの性質と用途・そして事故

NPO兵庫県技術士会からの依頼事項
化学設備の爆発事故防止、リスク
アセスメントなどに関する講演

ハーバー・ボッシュ法

NH₃を1トン製造必要エネルギー

	33	GJ
H ₂ に	31	GJ
N ₂ に	0.5	GJ
NH ₃ に	1.5	GJ

全人類の消費エネルギーの1%強。

原子力発電所が約200基分

製品NH₃とほぼ同量のCO₂がこの反応で発生する。

33GJがLNG発電によるとすると4.3トンのCO₂が発生する。

Prof. Smil

硝酸の製造

硝酸アンモニウムの製造

硝酸アンモニウムの物性

吸湿性が強い。

32.5°Cを挟んで温度が上下すると、粉化が起こる。

硝安の溶解度

温度 (°C)	0	20	40	60	80	100
溶解度 (g/100 g 水)	118.3	192.0	297.0	421.0	580.0	871.0

硝安の結晶系

相	V	IV	III	II	I	(溶融)
結晶系	六方晶系	斜方晶系	単斜晶系	正方晶系	等軸晶系	
転移点 (°C)	-18	32.5	84.5	125	169	
比重	1.75	1.70	1.57	1.60	1.55	
容積変化 (cc/g)	-0.016	+0.0221	-0.008	+0.013		

硝酸アンモニウムの発熱分解

標準状態（25°C、1気圧） s は固体、g はガス

$$1\text{kcal}=4.184\text{kJ}$$

（参考）一酸化窒素の発熱分解

液体および固体NOは爆轟する

爆発性化合物の性質

化合物	発火点 °C	生成熱 kcal/mol	爆発熱 kcal/kg	爆速 m/s	落槌感度 Nm	合成年 西暦
ニトログリセリン	222	-88.4	1580	7700	0.2	1846
ニトロセルロース	230	-200	1030	7300	3	1832
ピクリン酸	322	-52.1	810	7260	7.4	1742
トリニトロトルエン	475	-15.1	1020	6930	15	1863
硝酸アンモニウム	-	-87.3	630	1100-2700	>50	
雷こう(雷酸水銀(II))	210	63.0	410	5400	1-2	

※ 硝酸アンモニウム NH_4NO_3 融点170°C、210°Cで分解

爆発性化合物の分解反応式

黒色火薬

ニトログリセリン

ピクリン酸

トリニトロトルエン (TNT)

硝酸アンモニウム

爆発危険性の推定方法

物質	ΔH_{max}	$ \Delta H_c - \Delta H_{max} $
黑色火薬	-0.75	0
ニトログリセリン	-1.58	0
ピクリン酸	-0.81	1.19
トリニトロトルエン	-1.02	1.78
硝酸アンモニウム	-0.63	0

※ 黑色火薬は混合物

ΔH_{max} 最大分解熱 kcal/g ΔH_c 燃焼熱 kcal/g

火薬に関する事故例（初期のもの）

オランダ デルフト大爆発（1654年）

火薬庫に蓄えられていた40tの火薬が爆発、市街の大部分が破壊され、約1,200人が死亡し、1,000人以上の負傷者が出た。

大阪城大爆発（1660年）

焰硝蔵（火薬庫）に落雷、火薬82tが爆発し天守や御殿などが損壊、家屋千数百棟が倒壊、32人が死亡。

イタリア ブレシア・聖ナザロ教会爆発事故（1769年）

聖ナザロ教会に落雷、通廊に保管されていた80トンの火薬に引火して爆発、都市の1/6が破壊され、3,000人の死者を出す大事故となった。

ギリシャ ロドス島騎士の宮殿爆発事故（1856年）

騎士団長の居城とされた宮殿に落雷、地下火薬庫が爆発し4,000人が死亡。

人によって引き起こされた核爆発以外の大爆発一覧（Wikipedia）

硝酸アンモニウムのかかわる事故

ドイツ オッパウ大爆発（1921年）

4,500tの化学肥料を貯蔵していたサイロが爆発し、560名が死亡、160名が行方不明、2,000名以上が負傷した。爆発の規模はTNT火薬で1-2kt程度と推定され、被害は周囲30kmに及んだ。

吸湿して固化した約4500トンの硫硝酸混成肥料（硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウムの1:2（モル比）複塩）の一部をダイナマイトで発破して崩す作業をした際、爆発が起きた。発破作業は大爆発が起こるまでに約3万回、事故なく行われてきた。

硝酸アンモニウムのかかわる事故

ベルギー テッセンデルロー肥料工場爆発事故（1942年）

肥料工場で、野積みされていた塩化カリウムの山をダイナマイトで崩そうとして誤って硝酸アンモニウムの山を爆発させてしまった事故。**硝酸アンモニウム150トン**が爆発し、工員と市民合わせて189人が死亡した。

テキサスシティ大災害（1947年）

港で汽船が爆発した。この船には**8,500tの硝酸アンモニウム**が積まれており、爆発により581名の死者と5,000名以上の負傷者が出た。

硝酸アンモニウムのかかわる事故

北朝鮮 龍川駅列車爆発事故（2004年）

龍川駅で石油と硝酸アンモニウムを積んだ貨物列車同士が衝突し、大爆発（TNT換算で推定800t相当）が起こり、龍川駅を中心に半径約2kmが被害を受けた。死者150名以上、負傷者1,200名以上（3,000名以上との説もあり）となった。

テキサス州肥料工場爆発事故（2013年）

テキサス州で発生した大規模爆発。死者15人、負傷者300人以上。工場は270tの硝酸アンモニウムを保管していた。爆発によってマグニチュード2.1の地震が発生し、事故現場には30メートルにも及ぶ巨大なクレーターが形成された。

硝酸アンモニウムのかかわる事故

天津滨海新区倉庫爆発事故（2015年8月）

国際物流センター内にある危険物倉庫で発生した大規模爆発。死者165人、行方不明者8人、負傷者798人の惨事となった。

天津爆発事故の調査報告書（「化学業界の話題」より）

爆発の原因については、不適切に保管された可燃性の強いニトロセルロースの保湿剤（エタノール）がなくなったため乾燥し、気温の上昇で自然発火し、近くのコンテナの硝酸アンモニウムなど他の物質の爆発を引き起こしたとしている。コンテナヤードには合計111種 11,384トン、うち硝酸アンモニウム 800トン、シアン化ナトリウム 681トン、ニトロセルロース類229トンを保管していた。

硝酸アンモニウムのかかわる事故 関連

アメリカ ペプコン大爆発（1988年）

ロケット燃料工場で火災が発生。チャレンジャー事故によるスペースシャトル計画凍結のため、出荷されずに工場建物内に保管されていた過塩素酸アンモニウム3,900トンが乾燥過程において炎上爆発し死者2名、負傷者372人の被害を出した。マグニチュード3.0～3.5の規模と観測され、工場から16km離れたラスベガス市街地にも被害を及ぼした。

150°Cで分解開始、400°Cで発火

エアバッグの構造と圧力

薬室内の圧力展開

60 l タンク内の圧力展開

エネルギー物質ハンドブック 第2版 p 327

日本特許調査 (特許庁ホームページ)

タカタ×エアバッグ 1391件、タカタ×PSAN 0件

タカタ×(エアバッグ+インフレーション)×(硝酸アンモニウム+硝安) 0件

タカタ エアバッグとリコール (Wikipedia)

2008年頃より重要部品である、膨張ガスを発生させるインフレーター関連の不具合が相次いで判明、米国とマレーシアでは破裂したインフレーターの金属片により死亡事故も起きている。

ロイター 2014年10月22日

メキシコに北米市場向けインフレーターのほぼ全量を生産する自社工場がある。この工場では2001年以降、**溶接やさびなどの欠陥**も含め、製品の不良につながる危険がある様々な問題が記録されていた。

2001年から2003年の間に少なくとも45件のインフレーター製造上の問題が起きている。2002年には、出荷したインフレーター**100万個の中に60から80ほどの欠陥品**がみつかった。それはタカタが品質管理上の上限としている数量の6倍から8倍にもなる水準だった。

2005年には、米国のエンジニアリングコンサルティング会社が溶接の不良があったことを見つけた。さらに、**溶接が不十分なインフレーターが誤って出荷**されたことも明らかになった。

- $\pm \sigma$ 68.27%
- $\pm 2\sigma$ 95.45%
- $\pm 3\sigma$ 99.73%
- $\pm 4\sigma$ 99.99%
- $\pm 5\sigma$ 99.9999%
- $\pm 6\sigma$ 99.999999%

3 Sigma Vs 6 Sigma

タカタ製エアバッグ・インフレーターに係るリコールの更なる改修促進について

～リコール対象車をご使用の皆様へ、国土交通省からのお知らせ～

タカタ製エアバッグ・インフレーターに係るリコールについては、平成21年以降に届出され、その対象台数は 1,260万台に達しており、現在のリコールの改修状況は3月末時点で54%となっています。

米国等においては、これまで関連する事故で少なくとも8人が死亡しています。日本国内においても、6件の事故が確認されており、昨年10月には、リコールの改修が終わっていなかった車両において負傷事故が発生しています。

※ 2015年5月 米運輸省に対して全米で約3,400万台のリコール（回収・無償修理）を行うと合意。

吸湿後の破裂は「分からなかった」 硝安“悪玉論”にタカタ技術者が語る
Automotive 2015年12月10日

硝安は温度で体積が変わる相転移。エアバッグが異常破裂する可能性は高。
タカタが開発したPSANは、相転移を抑えた「相安定化」を実現。

化合物	硝酸アンモニウム	相安定化硝酸アンモニウム (PSAN)
主な用途	硝酸油剤爆薬 (ANFO)、ロケット用固体推進剤の酸化剤、窒素肥料	インフレーターへのガス発生剤
製造法	硝酸とアンモニアの化学反応	硝酸アンモニウムと硝酸カリウムの混合液から造る共結晶を再結晶
相転移	-18、32、84、125℃で相転移し、結晶構造が変わる	119℃以下では結晶相が安定する
吸湿性	高い	高い

燃焼面積変化と圧力

管状グレインの燃焼における圧力，速度の変化

各種グレインの形状による
圧力-時間曲線 (計算値)