

VI 結 論

(1) モノクロル醋酸及亜硝酸ソーダよりニトロメタンを合成し(収率 34%) 2, 3 の性質を調べた。

(2) ニトロメタン及ホルムアルデヒドよりニトロインブチルグリセリンを合成し(収率 69%), 再結晶のみに依る精製では融點 160°C 以上の純品を得難いことを認めた。

(3) ニトロインブチルグリセリンを硫酸混酸で硝化し, 三硝酸ニトロインブチルグリセリンを得たが, 其の精製法に就ては將來の研究に俟つ。

(4) 三硝酸ニトロインブチルグリセリンの火藥的特性を試験した結果, ニトログリセリンと比較して威力大, 感度鈍感膠化性大で優秀な高性能火薬と認められた。原料ニトロメタンの製造容易となれば將來性がある。

本実験に御助言を賜つた千藤三千造博士並に火藥的諸試験を擔當された諸氏に感謝の意を表する。

文 献

(1) Stettbacher; Nitrocellulose, 5, 203 (1934)

- (2) V. Meyen; Ann., 171, 32 (1874)
Bewad; J. Russ. Phys. Chem. Ges., 24, 126
- (3) Walden; Ber., 40 3,216, 4,301 (1907)
- (4) Bamberger & Seligmann; Ber., 35, 4,299 (1902)
- (5) Kolbe; J. pr. [2] 5, 427 (1872), 8, 316 (1874)
Ber., 41, 4,457 (1908)
- (6) Hass; Ind. Eng. Chem., 32, 427 (1940)
- (7) 邦譯 Organic synthesis p. 437
- (8) Schitt; Ber., 19, 567
- (9) Gabriel; Ind. Eng. Chem., 32, 887 (1940)
- (10) Perkin; Soc., 55, 687
- (11) Berthelot & Matignon; A. ch., [6] 30, 567
- (12) Thomson; Ph. Ch. 52, 343
- (13) Aubry; Mem. Poudr., 201 (1932~3)
- (14) Hoffwimmer; Z. ges. S. S. 7, 43 (1912)
- (15) Gorski & Nakarow; Ber., 67, 996 (1934)
- (16) Stettbacher; Z. ges. S. S., 28 86~95 (1933)

混酸組成とニトログリセリン收量との關係に就て

(昭和 23 年 10 月 5 日 受理)

南 坊 平 造

(日本化薬株式会社)

I) 緒 論

1. 化學方程式

名 稱	グリセリン	硝 酸	ニトログリセリン	水
分 子 式	$C_3H_5(OH)_3$	$+3HNO_3$	$=C_3H_5(NO_3)_3$	$+3H_2O$
分 子 量	92	3×63	227	3×18
比 率	100	205.4	246.7	58.7

2. 脱水劑の必要

ニトログリセリンの製造には, 反應の進行と共に水を生じ, その爲に硝酸が稀釋されて, 従つてこの化學反應の速力が次第に鈍くなり, 遂に平衡状態に達する故にこの反應を完全に進行せしむるには, この生成した水を取去るため, 脱水劑を加へる必要があり, 従つて硫酸が脱水劑として, 使用せらるゝに至つたのである。脱水劑としての硫酸は成るべく少量で, この目的を達せしむるため, 濃硫酸(96% H_2SO_4)より發煙硫

酸(遊離 SO_2 22%~50%)へと進んだ。又硝酸も 98% のものを用うる様になつた。

3. ニトログリセリンの工業的收量

ニトログリセリンの工業的製造に際しての收量は, 上の反應方程式より計算したグリセリンに對して, 249.7% 取り得るかといふ事には就ては次の事を考慮せねばならぬ。

(イ) 使用されたグリセリンの全部が化學方程式通りニトログリセリンとなるか

大部分はニトログリセリンとなるが、少量のチニトログリセリン及モノニトログリセリンを生ずることは実験的にも証明されてゐる。後の二つは可溶であるから、水洗中に逸散する。この低硝化物の生成は脱水劑たる濃硫酸分の濃度に關係するから、この濃度が或一定濃度以下にならない様にする必要がある。

(ロ) ダイナマイトグリセリンの純度

ダイナマイトグリセリンの品位は、グリセロールの通常 99% 以上とされてゐる。今之を 99% とすればニトログリセリンの収量は $100 \times 2.45\%$ 減少する譯である。

(ハ) 混酸中に溶解したり又は浮遊してゐるニトログリセリンの量

混酸がニトログリセリンを吸収する事がなければ問題は簡單であるが、實際問題としては吸収する量がかなり多量であつて、今日 N. G. の得率が理論に合致しないのは、主として之に起因してゐる。吸収されたニトログリセリンには、直ちに分解されてグリセリンと水になるもの、溶解状態になるもの、

浮遊してゐるものの三通りがある。この吸収量は古酸の成分によつて變るものであるが、成べく溶解度の少い混酸を選ぶことが望ましい。例へばグリセリンの 5 倍の混酸があるとして、この吸収率が 3% とすれば 15% だけ収量が減少する譯である。

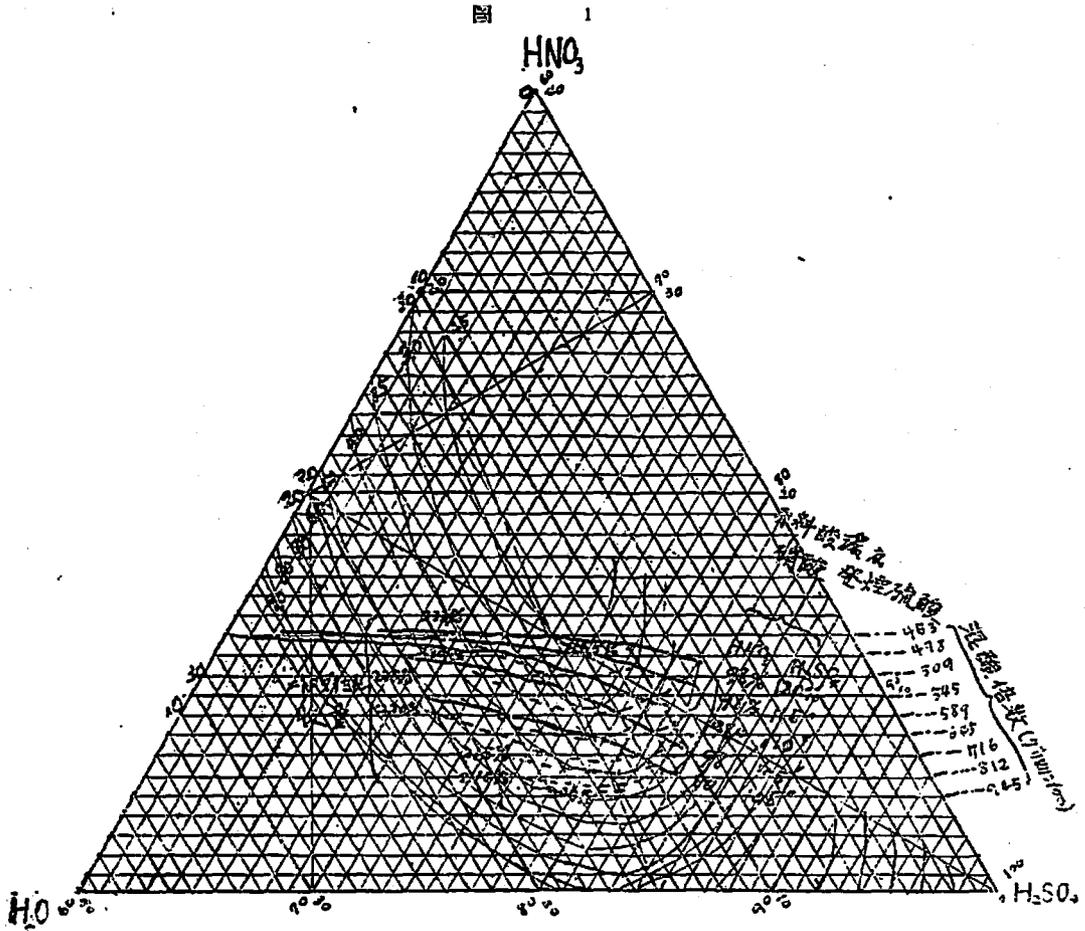
(ニ) 豫洗及洗滌作業中の逸散

従つて(ロ)(ハ)だけ収量の減少があるとしても以上の如き場合に於ては $246.8 - (2.5 + 15.0) = 229\%$ 以上の収量が取り得ないといふわけになる。

4. 硝酸の過剰使用

従つてニトログリセリンの得率を多くせやうとすれば、大なる原因を混酸成分に求めねばならない。所が後に述べる如く、この溶解度は硝酸分が 10% 附近であることを必要とする。即ち混酸中に硝酸の殘留を必要とするために、結晶元の混酸中の硝酸は、化學反應式の示す量以上に加へねばならぬことになる。

著者は以上を考慮に入れて、先づ混酸成分と N. G. 得率の間の關係を計算する方式を定め、次にその方式に従つて多數の實例に就き計算を行ひ、更に N. G. 溶解度曲線より逆に混酸成分の限界を求めて見た。



II) 混酸及廢酸の成分及量と N. G. 收量との相關的計算方法

以下の計算中下の如く記號を決めて置く、量は凡てグリセリン 100 瓦に應ずるものである。

- | | | |
|---|---|---|
| $\left\{ \begin{array}{l} n \dots \text{硝化中の } \text{HNO}_3 \% \\ s \dots \text{硫酸中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \% \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} N \dots \text{硝酸所要量} \\ S \dots \text{硫酸所要量} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} M \dots \text{混酸所要量 (kg)} \\ W \dots \text{廢酸生成量 (kg)} \end{array} \right.$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} n' \dots \text{混酸中の } \text{HNO}_3 \% \\ s' \dots \text{混酸中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \% \\ w' \dots \text{混酸中の } \text{H}_2\text{O} \% \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} N' \dots \text{混酸中の } \text{HNO}_3 \text{ の量 (kg)} \\ S' \dots \text{混酸中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の量 (kg)} \\ W' \dots \text{混酸中の } \text{H}_2\text{O} \text{ の量 (kg)} \end{array} \right.$ | |
| $\left\{ \begin{array}{l} n'' \dots \text{廢酸中の } \text{HNO}_3 \% \\ s'' \dots \text{廢酸中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \% \\ w'' \dots \text{廢酸中の } \text{H}_2\text{O} \% \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} N'' \dots \text{廢酸中の } \text{HNO}_3 \text{ の量 (kg)} \\ S'' \dots \text{廢酸中の } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の量 (kg)} \\ W'' \dots \text{廢酸中の } \text{H}_2\text{O} \text{ の量 (kg)} \end{array} \right.$ | |
| $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \dots \text{廢酸生成率 (混酸に對する)} \% \\ \beta \dots \text{廢酸の N. G. 吸收率} \% \\ \beta_{20} \dots \text{廢酸の N. G. 吸收率 (20^\circ\text{C に於けるもの)} \end{array} \right.$ | | $\left\{ \begin{array}{l} C \dots \text{作業中の減耗量 (kg)} \\ Y \dots \text{N. G. 實際收量 (kg)} \\ Y_0 \dots \text{N. G. 化學式上の收量 (kg)} \end{array} \right.$ |
| $\left\{ \begin{array}{l} S_m \dots \text{混酸中濃硫酸分の濃度} \\ s_w \dots \text{廢酸中濃硫酸分の濃度} \end{array} \right.$ | | $\left\{ \begin{array}{l} N_0 \dots \text{硝化作用中失はれる } \text{HNO}_3 \text{ の量 (kg)} \\ W_0 \dots \text{硝化作用中増加する } \text{H}_2\text{O} \text{ の量 (kg)} \end{array} \right.$ |

1) 原料酸濃度 n 及 s
混酸成分が判つてゐる時に於ては

$$N = \frac{n'M}{n} \dots \dots \dots (1)$$

$$S = \frac{s'M}{s} \dots \dots \dots (2)$$

$$M = N + S \dots \dots \dots (3)$$

(3) に (1) 及 (2) を代入すれば $\frac{n'}{n} + \frac{s'}{s} = 1$ となり、之より

$$\left. \begin{array}{l} n = \frac{n'}{1 - \frac{s'}{s}} \\ s = \frac{s'}{1 - \frac{n'}{n}} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (A)$$

故に硝酸か、硫酸か何れかの濃度を與へると、他は直ちに計算することが出来る。

2) 原料酸所要量 N 及 S

(イ)

$$\left. \begin{array}{l} N = \frac{N'}{n} \\ S = \frac{S'}{s} \end{array} \right\} \dots \dots \dots (B)$$

(ロ) 廢酸中濃硫酸分を豫定して硝酸量より直ちに硫酸量の計算

$$s_w = \frac{sS}{N + S - N' + W_0}$$

$$S = \frac{N - N' + W}{\frac{s}{s_w} - 1} \dots \dots \dots (C)$$

3) 混酸所要量 M は

$$\left. \begin{array}{l} M = N + S \\ M = N' + S' + W' \end{array} \right\} \dots \dots \dots (D)$$

又は

$$M = W + N_0 - W_0 \dots \dots \dots (E)$$

4) 混酸成分 n', s', w'

$$\left. \begin{array}{l} n' = \frac{N'}{M} \\ s' = \frac{S'}{M} = \frac{S''}{M} \\ w' = 100 - (n' + s') \end{array} \right\} \dots \dots \dots (F)$$

5) 混合内容 N', S', W'
混酸の量及成分を基礎とすると

$$\left. \begin{array}{l} N' = n'M \\ S' = s'M \\ W' = w'M \end{array} \right\} \dots \dots \dots (G)$$

原料酸を基礎とすると

$$\left. \begin{array}{l} N' = nN \\ S' = sS \\ W' = 100 - (N' + S') \end{array} \right\} \dots \dots \dots (H)$$

廢酸の成分及量を基礎とする場合は

$$\left. \begin{array}{l} N' = N'' + N_0 \\ S' = S'' \\ W' = W'' - W_0 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (I)$$

6) 廢酸生成量 W

混酸量を基礎とする場合は

$$W = M - N_0 + W_0 \dots \dots \dots (J)$$

廢酸成分を基礎とする場合は

即ち

$$W = \frac{N''}{n''} = \frac{S''}{s''} = \frac{W''}{w''} \dots \dots \dots (K)$$

7) 廢酸内容 N'', S'', W'' (混酸内容と同様に計算し得)

廢酸量及成分より

$$\left. \begin{aligned} N'' &= n''W \\ S'' &= s''W \\ W'' &= w''W \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (L)$$

混量内容より

$$\left. \begin{aligned} N'' &= N' - N_0 \\ S'' &= S' \\ W'' &= W' + W_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (M)$$

廢酸生成量 W と廢酸中濃硫酸濃度 s_w より廢酸内容を計算するには

HNO_3 量

$$N'' = N' - N_0$$

(M) 式より

H_2SO_4 量

$$s_w = \frac{S''}{S'' + W''} = \frac{s''}{W - N''} \dots\dots\dots (N)$$

故に

$$S'' = (W - N'')s_w$$

H_2O 量

$$W'' = (W - N'')(1 - s_w)$$

8) 廢酸成分 n'', s'', w''

廢酸量より

$$n'' = \frac{N''}{W}, \quad w'' = \frac{W''}{W}, \quad s'' = \frac{S''}{W} \dots\dots\dots (O)$$

混酸内容より

(N) に (L) 及 (J) を代入すれば

$$\left. \begin{aligned} n'' &= \frac{N' - N_0}{M - N_0 + W_0} \\ s'' &= \frac{S'}{M - N_0 + W_0} \\ w'' &= \frac{W' + W_0}{M - N_0 + W_0} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (P)$$

9) N. G 収量 Y の計算

N. G 實際収量 = N. G 理論収量 - 古酸の吸収量 - 其他の減耗

即ち

$$Y = Y_0 - \beta W - C \dots\dots\dots (Q)$$

$20^\circ C$ に於ける古酸の吸収量を β_{20} とし温度係数を δ とすれば

$$\beta = \{1 - \delta(20 - \theta)\} \beta_{20}$$

之を (P) に代入すれば

$$Y = Y_0 - \{1 - \delta(20 - \theta)\} \beta_{20} W - C \dots\dots\dots (R)$$

III) 廢酸の N. G 吸収率と N. G 得率

廢酸中に N. G 吸収される量に就ては英國 Royal gun powder Factory の詳細なる研究がある (Marshall Explosive 1915 P. 204-205)。彼は次の實驗を行ひ 3 種の圖表で表した。

1. 吸収量は $20^\circ C$ に於ける實驗による。

2. N. G を混酸中に投じてよく振盪して全吸収量を測定しその溶解量はクロロホルムにて迅速に N. G を浸出したもので示しその差を分解量とする。

3. 實驗は次の三通りにて行はれた。

$$\frac{H_2O}{HNO_3} = 1.1 \text{ の時 } H_2SO_4 \text{ 0-100\%}$$

$$\frac{H_2SO_4}{H_2O} = 5.8 \text{ HNO}_3 \text{ 0-50\%}$$

$$\frac{H_2SO_4}{HNO_3} = 10.4 \text{ の時 } H_2O \text{ 4-20\%}$$

所で、この3つの圖表では、ある成分を豫定して、之に應ずる吸収量を見出すことは仲々厄介であるからこれを基礎とし、三角座標式のものに改め、圖1を作つて見た。この圖を利用すれば任意の廢酸成分に應ずる N. G の吸収率 ($20^\circ C$) が直ちに計算することが出来る。

尙 N. G の吸収率に就ては Naoum: Nitroglycerin und Nitroglycerin Sprengstoffe P. 88 に6通りの混酸に就て N. G 吸量が表示されてゐる。之を圖1に適用するに略一致してゐる。

以上の結果は $20^\circ C$ に對するもので温度係数が判つてゐないから、各種の温度に對する吸収率は今の所計算出来ない。

N. G の収量の計算式は第二章 (Q) 及 (R) 式に示されてゐる。

$$Y = Y_0 - \beta W - C \dots\dots\dots (Q)$$

$$Y = Y_0 - \{1 - \delta(20 - \theta)\} \beta_{20} W - C \dots\dots\dots (R)$$

IV) 各種文獻に表はれたる數値を基礎とせる N. G 製造用混酸廢酸及 N. G 収量の相關的計算

普通文獻に表はれる數値は極めて僅かであり、且その表示法も一定しない、従つてその収量の眞偽の判定、原料酸の成分及所要量の推定等に就て一通りの吟味を行ふ必要がある。著者は前述の諸式を利用して各種文獻に現はれたもの約 60 についてこれらの相關的計算を行つた。

以下計算方法の二、三の例を擧げると

例一! Nathan の實驗

與へられた數値

$$\left\{ \begin{aligned} \text{混酸成分} & \left\{ \begin{array}{ll} HNO_3 & 45.8 \\ H_2SO_4 & 54.2 \end{array} \right. \text{混酸倍數 } 593.9 \\ & \left. \begin{array}{l} H_2O \\ N. G \text{ 得率} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 225.5\% \end{array} \right. \end{aligned} \right.$$

1. 混酸内容 N', S', W', S_m

(G) 式より

$$\begin{cases} N' = n/M = \frac{45.8}{100} \times 594 = 273 \text{ kg} \\ S' = s/M = \frac{54.2}{100} \times 594 = 321 \text{ kg} \\ W' = 0 \text{ kg} \\ S_m = \frac{S'}{S' + W'} = \frac{321}{321} \times 100 = 100\% \end{cases}$$

2. 酸液内容 N' , S' , W' , 及酸液量 W

化学反応で減少する HNO_3 の量	205 K
硝化槽内攪拌等による HNO_3 の耗散量	10 K
<hr/>	
合計(混酸中の HNO_3 量 中反応後減少する量)	215 K = N_0
化学反応により生ずる H_2O の量	59 K
空気攪拌等に依る吸水量	11 K
<hr/>	
合計(混酸中の H_2O 量 反応後増加する量)	70 K = W_0

上の如く N_0, W_0 を假定すれば (M) 式より

$$\begin{aligned} \text{HNO}_3 \text{ 量 } N'' &= N' - N_0 = 273 - 215 = 58 \text{ kg} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 量 } S'' &= S' = 321 \pm 0 = 321 \text{ kg} \\ \text{H}_2\text{O} \text{ 量 } W'' &= W' + W_0 = 0 + 70 = 70 \text{ kg} \end{aligned}$$

故に

$$W = N'' + S'' + W'' = 58 + 321 + 70 = 449 \text{ kg}$$

同上得率

$$a = \frac{W}{M} = \frac{449}{594} = 75.6\%$$

濃硫酸濃度

$$s_w = \frac{S''}{S'' + W''} = \frac{321}{321 + 70} = 82.0\%$$

3. 酸液成分 n'' , s'' , w'' は (O) 式より

$\text{HNO}_3\%$

$$n'' = \frac{N''}{W} = \frac{58}{459} = 12.9\%$$

$$s'' = \frac{S''}{W} = \frac{321}{449} = 71.5\%$$

$$w'' = 100 - (12.9 + 71.5) = 15.6\%$$

4. N. G 收量

圖1により (3) の酸液成分に應ずる N. G 吸收量を見ると、

$$\begin{aligned} \text{酸液の N. G. 吸收率} \\ \beta = 3.1\% \end{aligned}$$

故に

酸液の N.G. 吸收量

$$B = \beta W = \frac{3.1}{100} \times 449 = 14 \text{ kg}$$

N. G の實際收量

$$Y = 225.5 \text{ kg}$$

なれば

N. G の減耗

$$C = Y_0 - Y - \beta = 246.7 - 225.5 - 14 = 7.2 \text{ kg}$$

即操作中の N. G 減耗量は非常に多い、之は實驗的操作なる爲であらう。

5. 原料酸濃度 n 及 s

(A) 式より硫酸濃度 $s = 105\%$ なる發煙硫酸を使用すると假定すれば

$$n = \frac{n'}{1 - \frac{s'}{s}} = \frac{45.8}{1 - \frac{54.2}{105}} = 94.6\% \text{ HNO}_3$$

6. 原料酸所要量 (B) 式より

硫酸所要量

$$N = \frac{N'}{n} = \frac{273}{94.6/100} = 289$$

硝酸所要量

$$S = \frac{S'}{s} = \frac{321}{105/100} = 305$$

例—2 Du Pont 社に於ける研究

アメリカ Du Pont 社 I. W. Lawne 氏の著書 Glycerol and Glycol 1928 に依れば、次の如き形式に發表してゐる。

	記號	計算式	A41	A42	A43	A44	A45	A46	A47
混酸に 100 K 對する グリセリン量	G	$\frac{100}{M} \times 100$	17.33	17.79	16.72	15.61	16.02	22.54	20.75
グリセリン 100 K に對 する混酸中 HNO_3 量	N	-	228	228	228	228	228	230	230
酸液中の硫酸倍率 D.V.S.	S	$s'' + W''$	3.50	4.12	4.60	4.99	5.50	3.24	3.99
グリセリン 100 K に對 する N. G 收量	Y	-	208.9	221.9	222.7	223.2	222.4	222.0	228.4

この式を一般に使用する形式に改むるには

混酸使用量

$$M = \frac{100 \times 100}{G} \dots\dots\dots (1)$$

酸液中の硫酸分

$$s_w = \frac{S''}{S'' + W''} = \frac{S''/W''}{S''/W'' + 1} \dots\dots (2)$$

1), 2) 兩式に依り、上の表を書き直せば

		A41	A42	A43	A44	A45	A46	A47
混酸所要量	M	578	562	598	640	666	444	482
混酸中 HNO ₃ 量	N	228	228	228	228	228	230	230
混酸中硫酸濃度	s _w	77.8	80.5	82.1	83.5	84.6	76.7	80.0
N. G. 収量	Y	208.9	221.9	222.7	223.2	222.4	220.0	228.4

尙アメリカは硝化槽内の攪拌は空気攪拌によらず機械攪拌を行ふ故に、

硝酸の消耗量 N₀=205 (理論数の通り)

水分の増加量 W₀=70

以上を基数として A41 に就て計算を行へば

1) 廢酸生成量と得率 (J) 式より

廢酸生成量

$$W = M - N_0 + W_0 = 578 - 205 + 79 = 443 \text{ kg}$$

廢酸得率

$$\alpha = \frac{W}{M} = \frac{443}{578} = 76.6\%$$

2) 廢酸内容 N'', S'', W'' (M) 式及 (N) 式より

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ の量 } N'' = N' - N_0 = 228 - 205 = 23 \text{ kg} \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の量 } S'' = (W - N'') \times s_w \\ \hspace{10em} = (443 - 23) \times \frac{77.8}{100} = 327 \text{ kg} \\ \text{H}_2\text{O} \quad W'' = W - (N'' + S'') = 93 \text{ kg} \end{array} \right.$$

3) 廢酸成分 n'', s'', w (O) 式より

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{HNO}_3\% \quad n'' = \frac{N''}{W} = \frac{23}{443} = 5.2 \\ \text{H}_2\text{SO}_4 \quad s'' = \frac{S''}{W} = \frac{327}{443} = 73.8 \\ \text{H}_2\text{O} \quad w'' = \frac{W''}{W} = \frac{13}{443} = 21.0 \end{array} \right.$$

4) N. G. 収量に関する計算 例1 と全く同じ

$$\beta = 7.5\%$$

$$B = \beta W = \frac{7.5}{100} \times 443 = 33 \text{ kg}$$

$$Y = 208.9$$

なれば

$$C = Y_0 - Y - B = 246.7 - 208.9 - 33 = 4.9 \text{ kg}$$

5) 混酸の内容及成分

$$\text{HNO}_3 \quad N' = N'' + N_0 = 23 + 205 = 228 \text{ kg}$$

$$n' = 39.5\%$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \quad S' = S'' \pm 0 = 327 \pm 0 = 327 \text{ kg}$$

$$s' = 57.5\%$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad W' = W'' - W_0 = 93 - 70 = 23 \text{ kg}$$

$$w' = 4.0\%$$

6) 原料酸濃度 n 及 s; (A) 式より

硫酸濃度 = 105% なる發煙硫酸を使用するとす

れば

硝酸濃度

$$n = \frac{n'}{1 - \frac{s'}{s}} = \frac{39.5}{1 - \frac{57.5}{105}} = 87.4\%$$

7) 原料酸所要量 N 及 S (B) 式より

$$N = \frac{N'}{n} = \frac{228}{87.4} = 261 \text{ kg}$$

$$S = \frac{S'}{s} = \frac{327}{105} = 317 \text{ kg}$$

例-3 95% 濃硝酸と 105% 發煙硫酸を適當に配

合して N. G 用混酸を作り之に應ずる廢酸及 N. G

収量を計算せよ

今

$$N_0 = 205 + 10 = 215 \text{ kg}$$

即

$$N' = 255 \text{ kg}$$

$$W_0 = 59 + 11 = 70 \text{ kg}$$

$$s_w = 80\%$$

$$C = 3.2\%$$

と假定すれば

1) 原料酸所要量 N 及 S (B) 及 (C) 式より

$$N = \frac{N'}{n} = \frac{255}{0.55} = 268 \text{ kg}$$

$$S = \frac{N - N' + W_0}{\frac{s}{s_w}} = \frac{268 - 255 + 70}{\frac{105}{80} - 1} = 266 \text{ kg}$$

$$M = N + S = 268 + 266 = 534 \text{ kg}$$

2) 混酸成分 (F) 式より

$$n' = \frac{nN}{M} = 0.95 \times \frac{268}{534} = 47.7$$

$$s' = \frac{sS}{M} = 1.05 \times \frac{266}{534} = 52.3$$

$$w' = 100 - (n' + s') = 100 - 100 = 0$$

3) 廢酸生成量 W 及廢酸得率 α は (J) 式より

$$W = M - N_0 + W_0 = 534 - 215 + 70 = 389 \text{ kg}$$

$$\alpha = \frac{W}{M} = \frac{389}{534} = 72.9\%$$

4) 廢酸成分 n'', s'', w''

HNO₃%

$$n'' = \frac{N''}{W} = \frac{40}{389} = 10.3$$

$$s'' = \frac{sS}{W} = \frac{1.05 \times 266}{389} = 72.5$$

$$w'' = 100 - (n'' + s'')$$

$$= 100 - (10.3 + 72.5) = 17.2$$

5) N. G 收量に関する計算 圖1より上の廢酸成分に應ずる N. G 吸収率を見出せば

N. G 吸収率 $\beta=4.0\%$ となる。

N. G 收量

$$Y = Y_0 - \beta W - C = 246.7 - \frac{40}{100} \times 389 - 3.2 = 223.0\%$$

V) 廢酸の N. G 吸収率を基礎としたる N. G 用混酸の限界

既に IV) に於て各種文獻に表はれた諸数値の比較を行つた爲めに假定すべき数値の概念を得たから、圖1を利用して、各種の場合に於ける混酸廢酸の成分及量、N. G 收量を II) の計算法により算出しその實行の限界點を探究した。

- 假定 1. ……硝化機の攪拌は壓縮空氣によること。
- 2. ……硝化操作は 20°C にて行ふ。
- 3. ……混酸及廢酸中の HNO₃ の量は次の如く假定す。

化學反應により消費さる HNO ₃ の量	205 kg	} N ₀
硝化機内空箱攪拌等による HNO ₃ 逸散量	10 kg	
廢酸中に殘留すべき HNO ₃ の量	40 kg	N''
合計 (混酸中に必要なる HNO ₃ の量)	255 kg	N'

4. 硝化により増加する水分

化學反應により生じた H ₂ O 量	59 kg
空氣攪拌による吸水量	9 kg
グリセリン中に含有さる H ₂ O	2 kg

合計 (硝化作業により増加する H₂O 量) 70 kg = W₀

5. グリセリン中の水分による N. G の減耗及硝化作業中の N. G 減耗。

6. 濃硝酸は 98% 以上の品位のものなし、従つて普通は發煙硫酸 105% を利用することとし、次に HNO₃ 5-13% の範圍内に於て N. G 吸収率との關係を見出した。

今一例として圖1に於て HNO₃ 8% 線と N. G 吸収率との交點とを順次に見出すと

	HNO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	N. G 吸収率
B12	8.0	83.0	5.0
13	8.0	82.7	4.0
14	8.0	80.0	3.5
15	8.0	78.5	3.0
16	8.0	77.0	3.5
17	8.0	75.0	4.0
18	8.0	73.0	5.0

例一 B. 12 に関する計算

1) 廢酸成分と N. G 吸収率

HNO ₃ %	8.0%	} N. G 吸収率 5.0%
H ₂ SO ₄	83.0%	
H ₂ O	9.0%	

2) 古酸生成量 W (K) 式より

$$W = \frac{N''}{n''} = \frac{40}{8.0} = 500 \text{ kg}$$

3) 混酸所要量 M (E) 式より

$$M = W + N_0 - W_0 = 500 + 215 - 70 = 645$$

4) 混酸成分 n', s', w' (F) 式より

$$n' = \frac{N'}{M} = \frac{255}{645} = 39.5\%$$

$$s' = \frac{S'}{M} = \frac{S''}{M} = \frac{415}{645} = 64.4\%$$

$$w' = 100 - (39.5 + 64.4) = -3.9\%$$

5) 原料酸濃度 (A) 式より

$$n = 98\%$$

と假定

$$s = \frac{S'}{1 - \frac{n'}{n}} = \frac{64.4}{1 - \frac{39.5}{98}} = 107.9\%$$

6) 原料酸所要量 (B) 式より

$$N = \frac{N'}{n} = \frac{255}{98} = 260 \text{ kg}$$

$$S = \frac{S'}{s} = \frac{415}{107.9} = 285 \text{ kg}$$

7) N. G 收量に関する計算 (P) 式より

$$Y = R_0 - \beta W - C$$

$$= 246.7 - \frac{5.0}{100} \times 500 - 3.2 = 218.5 \text{ kg}$$

以上の算式によりて廢酸中の HNO₃ が 5 から 13 迄の各 % について關係諸数値の計算を行つた。

之によると廢酸中の HNO₃ の % が 5 から 13 に増加すると

混酸所要量は 945 から 453 に低下し、N. G 得量は 203 から 235 に増加するが、原料酸濃度は硫酸が 80% から 98% に上るとすれば、硫酸は 105% から 120% 附近のものを使用せねばならぬ。従つて原料酸の組成によつて自ら N. G 收量にはある限界が生ずる。

今計算を基礎としてこの限界を示すと次の如き結論が得られる。

但し前述した多くの假定を基礎としたもので、空氣攪拌式のグリセリン硝化の場合で、廢酸中の N. G は回収しないものとしての計算である。

1. 廢酸の N. G 吸収量曲線と N. G. 收量曲線とは相似のものであるが、後者の曲度は遙かに緩であるから N. G の高い收量は必ずしも N. G の吸収量の等

低點に限られない。

2. 混酸倍数は少い程 N. G 收量が大である。
3. 原料酸の濃度が與へられた時は N. G の最高收量

及之に應ずる混酸所要量及廢酸成分は略下の如く限定される。

原料酸濃度		N. G 收量	混酸所要量	廢酸成分 (%)		
硝酸 %	硫酸 %			HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ O
90	105	227	600	8.5	76.0	15.5
98	105	233	530	10.3	75.3	14.4
98	110	234	490	11.6	74.3	14.1
98	115	235	480	12.0	76.0	12.0

4. 實驗としては廢酸中の HNO₃% を 13% 以上として之以上の收量を得る事は可能であるかも知れぬが、工業的には之に伴ふ原料酸が、容易に手に入らない限り實行不可能であるから、結局 N. G 用廢酸の範圍は前項に上げた範圍に止ると考へて差支へない。

5. 以上の結論は幾多の假定を基礎としたもの故、實際問題に當つては必ずしも精確なる數字であると冒険いが略之に接近した結果になる事は計算結果に照しても證しうる。

導火線の燃焼秒時に就て

(昭和 24 年 1 月 15 日 受領)

大 木 秀 夫

(日本化薬株式会社岩鼻工場)

I) 緒 言

導火線の燃焼秒時が生命でありながら、なかなか正しく認識されてゐない。導火線の 1,000 m 入り木箱の表面には 1 m に付何秒と云ふ標示があるが、全部此秒時で燃焼すると思ふ人もあり或は此の記載秒時はあまりあてにならないと思つてゐる人もある。そこでこの記載秒時は如何なる性質のものか又これを如何に決定するのがよいかを、實驗成績から統計数理的な考察を行つて導火線燃焼秒時の概念を得る一助としたい。

尙導火線の燃焼秒時は普通 1 m に付何秒と云はれるがこれは僅かではあるが長さによつて燃焼速度が異なつて來るもので、つまり 25 cm 燃焼して決定した燃焼速度と、2 m から決定したものは値が異なる。此事に関しては既に、吉田銀次郎氏(本誌 18 年 6 月, 第 5 卷 1 號)の報告があり、其他でも製造工場で實驗と検討が行はれてゐる。又導火線の燃焼は中心の黒色藥の燃焼であるから、一般火藥と同様に燃焼する時の状況、即水分、溫度、壓力等の影響を受けるが、こゝではこれに觸れない。

II) (a) 導火線の燃焼秒時決定法

導火線 1 箱 (1,000 m) の燃焼秒時を如何に決定するのが合理的であるか。先づ 1,000 m を 1 m 宛に切つて全部燃焼してみた場合の 2, 3 の例を見よう。

表 1 導火線 1 箱全部の燃焼例

1. m の燃焼秒時	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
98	1	-	-	-	-	-
99	1	-	-	-	-	-
100	2	-	-	-	-	-
101	5	-	-	-	-	-
102	16	-	-	-	-	-
103	35	-	-	-	-	-
104	27	-	-	-	-	-
105	50	-	1	-	-	-
106	74	-	2	-	-	-
107	86	-	1	-	-	-
108	100	-	3	-	-	-
109	138	-	3	-	-	-
110	140	-	7	-	1	-