

# 発破による硫化鉱の燃焼に関する研究

(昭和27年7月7日受理)

清水 達 英

(日本油脂株式会社武豊工場)

## I 緒 言

硫化鉱の鉱山では発破による火災は全然発生しない。又自然硫黄の鉱山も発破時の火災は非常に少ない。しかし松尾鉱山の様に硫化鉄 ( $FeS$ ,  $FeS_2$ ) 中に遊離の硫黄を含有するところでは発破により火災を発生し大事に至ることを吾々は屢々聞いている。然るに発破により如何にして火災が起るか云うこと即ち如何にして火災に到達するかと云う木質的原因是今日迄のところ明確にされていない。

現在松尾鉱山で防火対策として実施している方法即ち発破の前後を通じて採掘附近一帯に散水する方法は効果があるが火災が絶無と云う訳ではない。よつて吾々は発破より火災に至る原因を発破の見地から探究を試みた。

## II 推定原因

試験に使用した鉱石は松尾鉱山提供のものでその要因は表1に示す通りである。火災発生に至る原因としては次の6つの場合が考えられる。

- i) 爆薬の爆焰(直火)又は爆発高温ガスの接触により鉱石が引火して燃焼する。
- ii) 高速度で飛散する鉱石塊が他の鉱石に衝突してそれが保有する運動エネルギーが熱エネルギーに変じて高温となり燃焼する。
- iii) 発破による鉱石の剪断及圧縮破壊の際発熱し燃焼する。
- iv) 爆焰又は飛散鉱石塊の衝突による火花、或は爆轟の際の断熱圧縮により空間に遊離する粉塵が燃焼しこの火焰により鉱石が引火燃焼する(断熱圧縮)
- v) 爆薬に接触する穿孔内壁の鉱石は爆轟によつて生起せられる高温のガスに可なり長時間接触するため高温となり空間中に放出されて燃焼する。
- vi) 導火線のもえくず(被覆物)の残火により鉱石が引火燃焼する。

以上の推定原因につき、逐次実験的にその可能性につき検討した。

## III 研究経過

- i) 爆薬の爆焰又は爆発高温ガスの接触により鉱石が引火燃焼することの能否を図1の方法、即ち破砕した鉱石を鉄筒中に積しこの上方一定の高さに新綱ダイナマイトを吊し、これが爆轟による鉱石の引火燃焼を試験した。尙皮間試験も行い爆轟及燃焼を写真と肉眼により観測した。その成績を表2及図2に示す。

表 1

鉱石 種目	成 分			瞬間発 火点 (°C)
	FeS	遊離硫黄 %	全硫黄	
a	11	55	61	274
b	21	14	30	274
c	11	28	34	273

備考 発火点測定用の鉱石は粉碎して100メッシュ通過のものである。

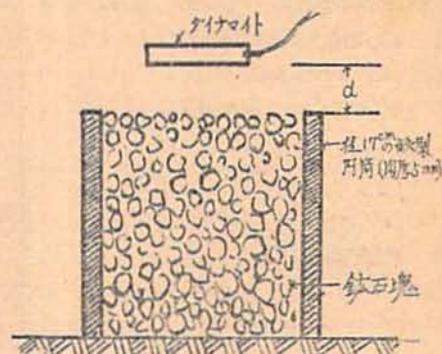


図 1

表 2

爆 薬	鉱石の 種 類	爆薬と鉱石 との間隔 d(cm)	引火燃焼の能否
新綱ダイナ マイト225g	a	5	0/2(X,X,X,X,X)
	b	5	0/2(X,X,X,X,X)
	c	5	0/2(X,X,X,X,X)
	c	10	0/2(X,X,X,X,X)

記事 鉱石塊の大きさは一辺が3cm以下のものである

以上の実験により明らかな如く爆焰或は高温ガスにより鉍石が直接引火燃焼することはないが、爆轟衝撃

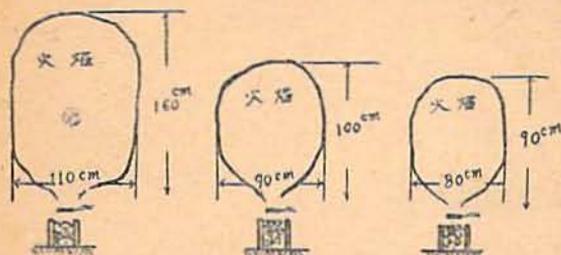


図 2

図 2 の説明

1. ダイナマイトと鉍石との距離 5cm
2. 鉍石の上面は強く発光する (衝撃波の衝突による)。
3. 火焔は爆轟衝撃により発生した鉍石粉塵が新熱圧縮により点火し燃焼するものようである。

により生じた鉍石の粉塵が断熱圧縮又は爆焰の直火により燃焼する。此の火焔の大きさは本実験の範囲では鉍石中に混存する遊離硫黄の量の多い程大である。

ii) 高速で飛散する鉍石塊が他の鉍石に衝突してその保有する運動のエネルギーが熱エネルギーに変じ、その鉍石が高温になるのではないかと言うことは吾々が、かつて飛行破片等について屢々経験したことから一応考えられるところである。実験としては図 3 の白磁に装填された新鋭ダイナマイトの爆発により、その前方にある鉍石を撃ち出してこれが鉄板に衝突した場合の状況を夜間実験により観測したが、全く発火の現象は認められなかつたし鉄板に衝突した場合に火花さえも発見出来なかつた。(肉眼及写真)

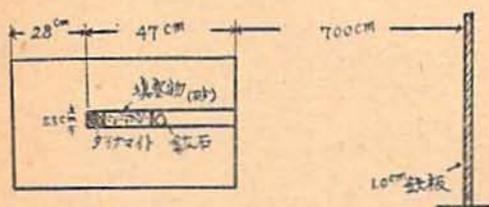


図 3

尚鉍石の大きさは一辺が4cm程度のものが新鋭ダイナマイト 10g の爆轟で約 200m/sec, 20g で 300m/sec の初速であつたが、いずれの場合も鉍石は鉄板に衝突し砕けて粉塵となつて四散した。(試料 a につき 10 回試験した)

iii) 鉍石の剪断或は圧縮破壊の際摩擦熱衝撃により発熱発火することの有無を、鉍石に重錘を落して試験し

たが全然発熱発火する様にはなかつた。(図 4 及表 3 参照)

表 3

鉍石の種類	発火の有無	記 事
鉍石 a	0/100	鉍石は砕
鉍石 b	0/100	けて数個
鉍石 c	0/100	となる

iv) 爆焰及衝撃波の断熱圧縮又は飛散する鉍石

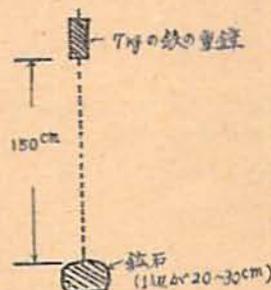


図 4

塊の衝突による火花により空間に浮遊する粉塵が燃焼することは一般に認められるところである。従つて此の粉塵の燃焼焔により鉍石に引火するか否かを図に示す方法により実験した。

図に於て燃焼室は木製であり、両側面には観測用のガラス板が付けてある。攪拌用のプロペラの長さは約 20cm にして回転数は 毎分 250 回であつた。粉塵は 100 メッシュ通過のもの 100g を徐々に投入し、投入完了の直前にロダン鉛 50 : 塩素酸カリ 50 の混合物約 0.1g を電気点火して(点火玉)粉塵に点火した。実験成績を表 4 に示す。

此の実験中に明らかになつたことは 1-2mm 程度の

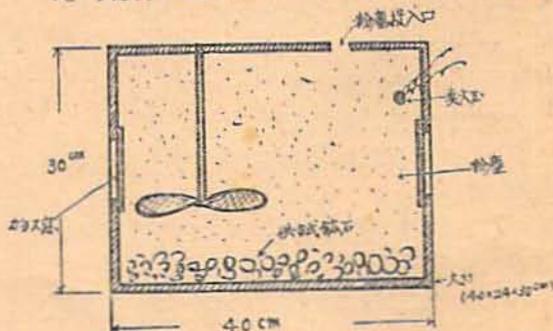


図 5

小粒であつても乳鉢等で粉砕した鋭角のない粒は粉塵の燃焼により引火しないが、発破により発生する鋭角のある小粒或は小塊は粉塵の燃焼により引火することである。即ちこれが火種となつて火災をひき起すものと思われる。

表 4

粒塵の種類	供試鉱石の種類	供試鉱石の大きさ	引火の有無	引火状況
a	a	平均直径が10mm以上の塊	0/25	粉塵は必ず引火するが鉱石は燃焼しない、粉塵の引火は極めて良好
a	a	2mm~5mmの鋭角のある小粒	7/6	鋭角のある5mmの小粒は引火燃焼する
b	b	同	0/5	5回の内2回は粉塵にさえ火がつかなかった
c	c	同	1/5	鋭角のある5mm迄の小粒は引火燃焼する

(備考 供試鉱石は大塊をハンマーにてくだいたものをそのまま使用した)

尙試料aと局方の硫黄を使用して粉塵だけの燃焼試験を行ったが試料aの方が局方の硫黄より遙かに引火も良好であり、火焰の量も大であつたが局方の硫黄に1%の $Fe_2O_3$ を混合した粉塵はaより更に猛烈に燃焼した。此等の事実は硫化鉄及粉塵の燃焼により発生する酸化鉄が触媒となることを示すものであり、硫化鉄の存在及び酸化鉄の発生は益々粉塵の引火燃焼を助長することが推定せられる。

v) 穿孔内に於て爆薬が爆発して鉱石が破砕されそれが投げ出される迄の時間は可なり長く、土発破の場合 $1/30$ 秒程度である。此の様に長時間、高温高温の爆発ガスに触れている鉱石は当然可なり高温になるものがあることが考えられる。此の高温になつた鉱石が空中に放出されると燃焼することは考えられることである。これに対する試験として次の2実験を行った。

イ) 鉱石塊をハットン紙で包み、その中央に新岡ダイナマイトを挿入し、之を爆発させて爆焰写真を撮ると同時に約1.5米離れた処にある鉱石塊の引火燃焼を観測した。試験方法を図6に示す。勿論この方法も実際の場合とは可なり条件が相違しているが実験室的な方法としては此の方法が最も簡単であるから之による事とした。供試鉱石は種目aを使用したが大引火燃焼率は $1/3$ であり火災を起す有力な要素であることを確め得た。尙夜間実験に於いても爆焰以外に大きな粉塵燃焼と燃焼しつつ飛散する多数の鉱石粒を認めた。

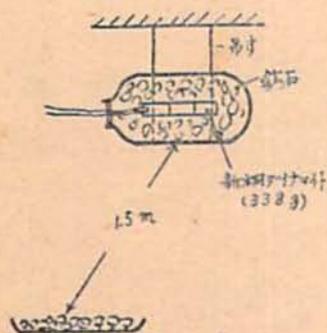


図 6

ii) 此の様に穿孔内壁の高温の鉱石が酸素の豊富にある空中に出て燃焼し火災の一因をなすものとするれば、それ等の温度を何等かの方法により低下せしむれば災害を防止し得ることは明らかである。よつて試みに水又は消火剤として効果のある四酸化炭素を揮散物の一部と置き代えて試験してみた。試験は白砲を使用し夜間実験により観察した。試験方法及成績を表5に示す。使用した白砲は図3と同一のものであり鉱石は種目aであつた。実験1~8はいづれも3回の平均である。此の実験室内で次のことが明らかとなつた。込物としては水が最もよい。四酸化炭素も水同様効果があるが(実験4)、過乾燥或は砂質等の不充分の場合(口元につめる砂の量が少い場合)には、これが空中に於て爆発的に燃焼する可能性があり却つて悪い影響を与えることがある(実験6)。尙坑内ガス及炭塵に対して有効な食塩も硫化鉄の燃焼に対し殆んどその効果は認められない。最近発表さ

表 5

実験	装薬及火燄発生状況	50cm以内の燃焼回数	燃焼回数(100%燃焼)	記事
1	大燄 本観が数秒	12	100 (7, 10, 10)	
2	大燄なし	0	5	
3	大燄なし	0	5	
4	大燄なし	0	5	
5	大燄	12 (10, 10, 10)	100	
6	大燄	14	100	40cm以内の燃焼回数11回あり
7	大燄	7	80	
8	大燄	1	10	

れた3連の研究報告<sup>\*)</sup>によれば、硫黄鉱山に於ける火災防止の爲に爆薬中に水の凍天ゲルをわり込んでいた。これは吾々の得た研究成果と符合することを示すものと思う。

以上5つの原因の他に燻焼する導火線被覆による鉱石の引火燃焼が考えられるので30回鉱石種目aにつき試験を行ったが、引火しなかつた。

<sup>\*)</sup> Sicherheitssprengstoffe für Schwefelbergwerke. L. W. Dubnow und N. S. Bacharewitsch: Chemisches Zentralblatt (1951) I 122Jg 1392

#### IV 結 言

- (1) 発破の際遊離硫黄の混在している硫化鉱が引火燃焼する原因は本研究の範圍に於ては次の2つであることが明らかになった。
- i) 爆薬に接触する穿孔内壁の鉱石は爆轟によつて生起せられる高温高压のガスに可なり長時間(測定によれば $10^{-1}$ 秒のorderである)触れているために発火温度以上となり酸素の存在する空間に放出されると燃焼し之が火種となつて火災を起すに至る。特に過被覆の場合には甚だしいものと思ふ。
  - ii) 爆破の際の断熱圧縮及爆轟或は飛散鉱石の衝突による火花により空間に浮ゆうしている硫化鉱の粉塵が燃焼し、此の火焰により鋭角のある鉱石粒

に着火する。これが火種となつて火災を起すに至る。

#### (2) 以上の原因に対する防火対策

- i) 填充物として水を適当な容器にいたしたものを普通の粘土填充物の前方に挿入すると非常に効果があると思われる。
- ii) 適正な穿孔をくり過被覆にならぬ様にして填充物を充分することが必要である。
- iii) 爆薬としては出来る限り爆発温度の低いものがよい。

#### (3) 松尾鉱山に於ける防火対策

火災には水という見地から松尾鉱山に於ては25年初めから発破前に切羽附近に散水し非常に効果を挙げることが出来た。その後更に散水時間を延長し発破中も水道栓を開放のままにして置くことにより、更に火災を減少することが出来る様になつた。即ち此等の実績は表により明らかである。

表6 (松尾鉱山提供)

散水の有無	散水なし	発破前散水	発破中も散水
一ヶ月の火災件数	13.2	1.9	1.2
備考	24年中的平均	25年の平均	26年の平均

終に本研究に対し御援助を賜つた松尾鉱山の藤田博士、伊藤探鉱部長及同鉱山の幹部各位並に実験補佐の原田敏夫、植田武夫、田村肇の諸氏に深甚な謝意を表す。

## ポーラログラフによる $\text{NO}_3^-$ の定量

(昭和27年7月18日受理)

峯 川 三 郎

(旭化成延岡工場研究部)

### § 1. 前 が き

S. Prät<sup>1)</sup>, T. Růžicka<sup>2)</sup> 以来  $\text{NO}_3^-$  は高原子価の陽イオンの存在で水銀滴下電極により還元されることは知られている。M. Toknoka<sup>3)</sup> は之を定量化しようとして種々の高原子価のカチオンについて系統的な研究を行った結果を報告している。それに依れば、 $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Th}^{++++}$  (Kolthoff は  $\text{UO}_2^{++}$  をあげている) が  $\text{NO}_3^-$  の還元波を出し、その中  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$  が最も適当であると述べている。又

H. Hohn<sup>4)</sup> も  $\text{La}^{+++}$  を用いて  $\text{NO}_3^-$  の定量が可能なことを示している。

本研究は工場の日常分析に於て  $\text{NO}_3^-$  をポーラログラフで如何程の精度をもつて定量し得るかを知らることが目的であつた。以上のカチオンの中  $\text{Th}^{++++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$  を除いた凡てについて、実験を行ったが、 $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  については全く還元波は得られなかつた。従つて支持電解質として、 $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{La}^{+++}$  を用いた場合の還元波について報告する。