報　　文

鹽素酸及過鹽素酸爆藥の特徴數計算[1)]

(第3類工業爆藥特徴數の計算)

(昭和23年12月1日受理)

山　家　信　次
(関東電氣工業株式會社)

主題の系統にぞくする工業爆藥に次の三つの場合がある。

Ⅰ) $A_o > 2A_c + A_h$ の場合，生成瓦斯は CO_2, O_2, H_2O, Cl_2, HCl, N_2 でこの間に行はれる主反應は鹽酸酸素反應 (Deacon 反應)

$$HCl+\frac{1}{4}O_2=\frac{1}{2}Cl_2+\frac{1}{2}H_2O$$

Ⅱ) $2A_c+A_h-A_l \leqq A_o$ の場合，發生瓦斯は CO_2, CO, O_2, H_2O. HCl, N_2 でこの間に行はれる主反應は CO_2 の解離反應で

$$CO_2=CO+\frac{1}{2}O_2$$

Ⅲ) $2A_c+A_h-A_l>A_o$ の場合，即ち酸素の最も少い場合で CO_2, CO, H_2, H_2O, HCl, N_2 が發生する。このときの主反應は水性ガス反應で $CO_2+H_2=CO+H_2O$ である。以下これらの三つの場合につき例によつて說明する。

第3類のⅠ) 酸素過剩の場合　$A_o>2A_c+A_h$

爆藥內成分の分子割合並に生成可能な物質との關係は次の如くなる。

C	A_c	CO_2	$x=A_c$
O	A_o	O_2	$\theta=\frac{1}{2}(A_o+A_l-2A_c-A_h-l)$
H	$2A_h$	H_2O	$w=A_h-A_l+l$
Cl	$2A_l$	Cl_2	l
N	$2A_n$	HCl	$hl=2(A_l-l)$
		N_2	$n=A_n$

これらの瓦斯平衡に Deacon 反應の條件を入れ，その平衡常數を K_d とすれば

$$K_d=\frac{(HCl)(O_2)^{\frac{1}{4}}}{(Cl)^{\frac{1}{2}}(H_2O)^{\frac{1}{2}}}=\frac{hl\times\theta^{\frac{1}{4}}}{l^{\frac{1}{2}}\times w^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{P}{M}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$=\frac{2(A_l-l)\left[\frac{1}{2}(A_o+A_c-2A_c-A_h-l)\right]^{\frac{1}{4}}}{l^{\frac{1}{2}}(A_h-A_l+l)^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{P}{M}\right)^{\frac{1}{4}} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ここに

$$M=x+\theta+w+l+hl+n$$

$$=\frac{1}{2}(A_o+A_h+3A_l-l)+A_n \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

そして K_d の溫度式は既に前報告に與へられてゐるがその後の發表文獻により訂正して次式によつた。然し計算數値の差はわづかである。

$$\log K_d=-\frac{6{,}583}{4.571T}+\frac{5}{8}\log T+0.107$$
$$+\frac{1}{4.571}\int\frac{dT}{T^2}\int\left[RE\left(\frac{4{,}150}{T}\right)+\frac{1}{4}RE\left(\frac{3{,}300}{T}\right)-\frac{1}{2}RE\left(\frac{830}{T}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}RE\left(\frac{2{,}290}{T}\right)-\frac{1}{2}RE\left(\frac{5{,}160}{T}\right)-\frac{1}{2}RE\left(\frac{5{,}360}{T}\right)\right]dT \quad \cdots\cdots\cdots(3)$$

次に Q_1 及 Q_2 を掲げると

$$Q_1=\int_{298}^{T}(x+\theta+w+l+hl+n)C_v dT$$
$$=A_cE_{CO_2}+\left(\frac{1}{2}A_o+\frac{1}{2}A_l-A_c-\frac{1}{2}A_h+A_n-\frac{1}{2}l\right)E_d$$
$$+(A_h-A_l+l)E_{H_2O}+lE_{Cl_2}+2(A_l-l)E_{HCl} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

$$Q_2=P-q=xq_{CO_2}+wq_{H_2O}+hlq_{HCl}-q$$
$$=A_cq_{CO_2}+(A_h-A_l+l)q_{H_2O}+2(A_l-l)q_{HCl}-[HF]$$
$$=94.20A_c+57.85A_h-(A_l-l)(57.85-43.8)-[HF] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

ここに E_{CO_2} 及 E_d…… は CO_2 及二原子氣體……の

1) 本報告は爆藥特徴數の計算の第3報で記號その他は前報告による，火兵學會誌 32 (1939) 512; 33. (1939) 30.

比熱 C_{vCO_2}, C_{vd} ……の溫度 15°C から T°K 迄の積分値でこの値は熱力學の $u-u_0$ 表として作表されてゐるから計算に便利である。

計算例 1　過鹽素酸アンモニア 90, 木粉 10 の混合爆藥（この生成熱 838 Cal/kg とする）。

	過安	木粉		
C	-	3.75	$A_c=3.75$	$x=3.75$
O	30.68	3.02	$A_o=33.65$	$\theta=5.665-\frac{1}{2}l$
H	30.63	6.67	$2A_h=37.30$	$w=14.82+l$
Cl	7.66	-	$2A_l=7.66$	$hl=7.66-2l$
N	7.66	-	$2A_n=7.66$	$n=383$

$$M=35.725-\frac{1}{2}l$$

$$Q_2=353.25+1078.90-(A_l-l)14.05-838$$

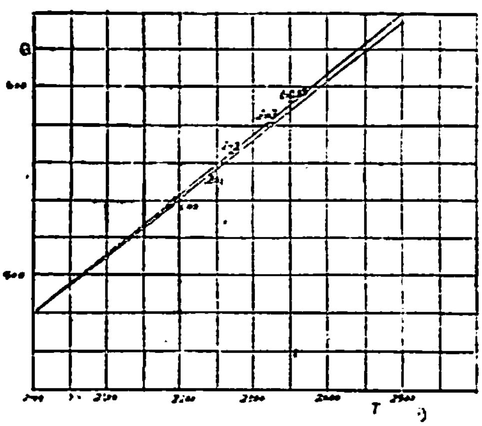
$$Q_1=3.75E_{CO_2}+\left(9.525-\frac{1}{2}l\right)E_d+(14.82-2l)E_{HCl}$$

先づ $A_l-l=0$ の場合を考へ $Q_2=594.15$ に對し $T_0=3,000°$; 2,500°; 2,000°K を假定して E を求めこれに相當する Q_1 を見出す。例へば 3,000°K の場合には*

*	E_{CO_2}	E_d	E_{H_2O}	E_{Cl_2}	
	31.75	17.61	25.37	20.39	
$Q_1=$	119.06	133.66	473.15	78.09	$=803.96$

先づ Q T, 軸に Q_2 を取り T 軸に平行に Q_2 直線を引き，次に Q_1 の値を各溫度につき求めて Q_1 及 Q_2 線との交點が求むる溫度 2,350°K を得る。（第 1 圖）

第 1 圖



次に一般の場合として 2,000°; 2,200°; 2,500°K につき l が 0; 1; 2; 3 について同樣の計算を行ひ Q_1 及 Q_2 の交點を求めて T_0 を得る。即ち，表 1

表 1

l		0	1	2	3	3.83
$(9.505-\frac{1}{2}l)$		9.505	9.005	8.505	8.005	-
$(14.82+l)$		14.82	15.82	16.82	17.82	-
$(7.66-2l)$		7.66	5.66	3.66	1.66	-
Q_1	2,000°K	480.85	481.26	481.69	482.12	482.29
	2,200°K	542.70	543.37	544.04	544.71	-
	2,500°K	637.41	638.39	639.38	640.36	641.19
Q_2		540.34	554.39	568.44	582.39	594.15
T_0		2,190	2,235	2,270	2,320	2.350

これを前第 1 圖に同樣に記入してそれぞれの交點から T_0 を見出す。これが上表の T_0 であつて Cl_2 の HCl への變移によつては T_0 は殆ど變化しない。

次に式 (1) より

$$K_d\sqrt{l(A_h-A_l+l)}=2(A_l-l)\left[\frac{1}{2}(A_o+A_l-2A_c-A_h-l)\right]^{\frac{3}{2}}\left(\frac{P}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

と書きこの左邊を x_1, 右邊を x_2 とし $o<l<3.83$ の間の l の値に對して x_1 及 x_2 を求める。この場合 P を 1, 10^4 及 10^6 氣壓の場合を考へて置く。先づ x_2 の計算としては

l	$hl\theta^{\frac{3}{2}}$	$M^{\frac{1}{2}}$	x_2 P=1	P=104	P=10^6
0	11.81	2.445	4.830	48.30	152.72
1	8.533	2.436	3.503	35.03	110.76
2	5.380	2.428	2.216	22.16	70.07
3	2.372	2.419	0.981	9.81	31.01
3.83	0	2.411	0	0	0

x_1 の計算には式 (3) より Q の計算によつて求めた溫度に對して K_d を定め次の結果を得る。

l	$\log K_d$	T	K_d	x_1
0	1.079	2,190	12.82	0
1	1.090	2,235	12.85	51.11
2	1.104	2,270	12.88	74.70
3	1.119	2,320	13.16	96.22
3.83	1.1285	2,350	13.45	113.67

斯くして lx を軸として x_1 及 x_2 線の交りを求めた（第 2 圖）この結果は

p	1	10^4	10^6
l	0.05	0.67	1.96

從つて爆發瓦斯成分は

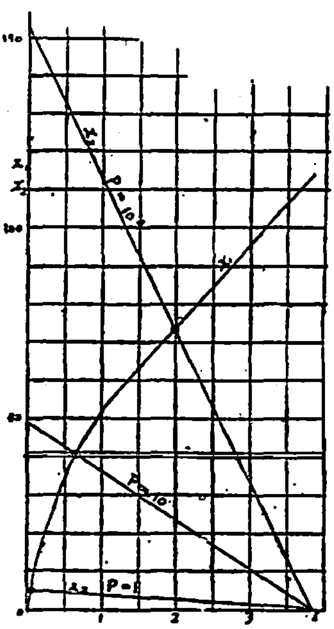
	$p=1$	10^4	10^6		1	10^4	10^6
x	3.75	3.75	3.75	CO_2	10.50	10.70	10.79
θ	5.64	5.00	6.69	O_2	15.80	16.09	13.48
w	14.87	15.49	16.78	H_2O	41.65	44.18	48.32
l	0.05	0.67	1.96	Cl_2	0.14	0.19	5.64
hl	7.56	6.32	3.74	HCl	21.18	18.02	10.75
n	3.83	3.83	3.83	N_2	10.73	10.82	11.02
M	35.70	35.06	33.75		100.00	100.00	100.00

從つて3種の p に對する特徴數は

p	1	10^4	10^6
V_0	800.2	785.8	771.0
T_0	2,170	2,225	2,275
f	6,567.2	6,612.5	6,651.3

この結果より見れば壓度に大差なく V_0, f も特に計算する必要がない，問題は Cl_2 と HCl との平衡であるが爆發瓦斯が大氣に放出されるときは全部 HCl になると考へてよい。

第 2 圖



參考として全部 HCl となつた時の特徴數を掲げると次の如くなる。

CO_2	O_2	H_2O	N_2	HCl	Cl_2	合計
10.50	15.85	41.48	10.72	21.45	0	100

M	Q	T_0	V_0	f
35.73	540.3	2,190	800.7	6,633

實際の爆藥として O_2 が斯く過剰に存在するものは有り得ないから普通の爆藥では $Cl_2=0$ として計算したもので差支ないことになる。

第3類のII） $2A+A_c-A^l<A_o$ の場合

C	A_c	CO_2	x
O	A_o	CO	$z=A_c-x$
H	$2A_h$	O_2	$\theta=A_o+A_l-A_c-A_h-x$
Cl	$2A_l$	H_2O	$w=A_h-A_l$
N	$2A_n$	HCl	$hl=2A_l$
		N_2	$n=A_n$

$$M=x+z+\theta+w+hl+n=A_o+2A_l+A_n-x$$

この場合は第2類のII CO_2 の解離のみが行はれる計算と同樣に取扱つてよい。即ち

$$\begin{aligned}Q_1&=xq_{CO_2}+(A_c-x)q_{CO}+wq_{H_2O}+hlq_{HCl}-(HF)\\&=67.60\,x+26.60\,A_c+57.85(A_h-A_l)\\&\qquad+21.90\times2A_l-[HF]\cdots\cdots\cdots\cdots(6)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_2&=xE_{CO_2}+(A_c-x)E_d+(A_o+A_l-A_h-x)E_d\\&\qquad+(A_h-A_l)E_{H_2O}+2A_lE_d\\&=x(E_{CO_2}-2E_d)+E_d(2A_c+A_o+2A_l-A_h)\\&\qquad+(A_h-A_l)E_{H_2O}\cdots\cdots\cdots(7)\end{aligned}$$

次に

$$\begin{aligned}\log K_p''&=\log\frac{(CO)(O_2)^{\frac{1}{2}}}{(CO_2)}\\&=\log\left(\frac{A_c}{x}-1\right)+\frac{1}{2}\log\theta\\&\qquad-\frac{1}{2}\log M+\frac{1}{2}\log P\cdots\cdots\cdots\cdots(8)\end{aligned}$$

別に CO_2 の解離反應式[1)]

$$\begin{aligned}\log\frac{(CO)(O_2)^{\frac{1}{2}}}{(CO_2)}&=-\frac{66,760}{4.571\,T}+\frac{3.5}{2}\log T\\&\quad-0.330+\frac{1}{4.571}\int\frac{dT}{T^2}\int\left[\frac{3}{2}RE\left(\frac{3,300}{T}\right)\right.\\&\quad-2RE\left(\frac{960}{T}\right)-RE\left(\frac{1,890}{T}\right)\\&\quad\left.-RE\left(\frac{3,360}{T}\right)\right]dT\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(9)\end{aligned}$$

の4式によつて T_0 x が求められる。

計算例 2 過鹽素酸アンモン 80 木粉 20

	過安	木粉	混合物	生成物	
C	-	7.50	$A_c=7.50$	CO_2	x
O	27.22	6.04	$A_o=33.26$	CO	$z=7.50-x$
H	27.22	13.34	$2A_h=40.56$	O_2	$\theta=8.885-x$
Cl	6.81	-	$2A_l=6.81$	H_2O	$w=16.875$
N	6.81	-	$2A_n=6.81$	HCl	$hl=6.81$
	$M=43.475-x$			N_2	$n=3.405$

從つて式 (6) 及式 (7) に代入して

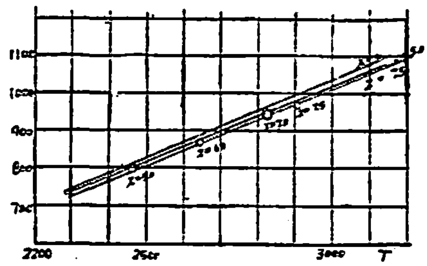
$$Q_1=67.60\,x+468.86;\ (HF=856)$$

$$Q_2=x(E_{CO_2}-2E_d)+34.79\,E_d+16.875E_{H_2O}$$

1) 火兵學會誌 32, p. 517 VII 式を修正せるもの。

先づ $x=5, 6, 7.0, 7.5$ に對し $T=3{,}000°K$, $2{,}500°K$ 等につき各 E を見出して Q_2T 線を描くこれに Q_1 點(各 x に對する)を同圖に求めて $T°K$ が求められる。(圖3)

第　3　圖



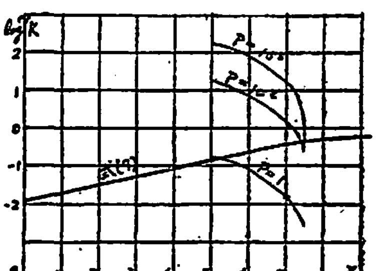
x	5	6	7.0	7.5
Q_1	806.86	874.46	942.06	975.86
$T°K$	2,460	2,640	2,820	2,900
M	38.48	37.48	36.48	37.98

次に式 (8) から $\log K_p''$ を求める。

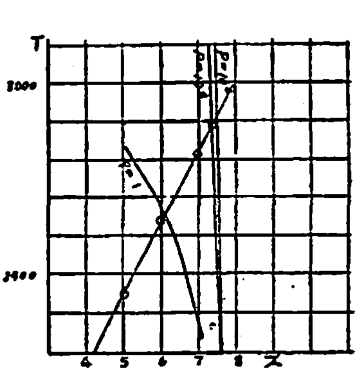
	x	5	6	7.0	7.3
P=1	$\log K_p''$	$\bar{1}.2211$	$\bar{2}.8411$	$\bar{2}.2018$	$\bar{3}.7588$
10^4	〃	$\bar{1}.2211$	0.8411	0.2018	$\bar{1}.7588$
10^6	〃	2.2211	1.8411	1.2018	0.7588

これらの値を $\log K_p''$, x 軸に記入して曲線を作り，同圖上に $\log K_p''T$〔式 (9)〕による値を記入する。(圖 4) この二つの曲線から各 P に對し xT の關係を求めこれを (圖5) の Tx 軸圖に記入し同時に (圖3) で求めた xT 曲線をこの上に描くときは求める Tx を得る。この結果

第　4　圖



第　5　圖



	P=1	$P=10^4$	$P=10^6$
x	5.90	7.30	7.45
T_0	2,620	2,880	2,895
M	37.575	36.175	36.025

これから各壓力に對し生成瓦斯の 1 kg 當りのモル數容積 % V_0, Q, f が求められる。

	P=1	10^4	10^6
CO_2	5.90	7.30	7.45
CO	1.60	0.20	0.05
O_2	2.985	1.58	1.44
H_2O	16.88	16.88	16.88
HCl	6.81	6.81	6.81
N_2	3.41	3.41	3.41
V_0	842.2	810.8	807.5
Q	870	970	980
f	8,346	8,787	8,811

第3類の Ⅱ：$2A_c+A_h-A_l>A_o$ の場合

C	A_c	CO_2	x
O	A_o	CO	$z=A_c-x$
H	$2A_h$	H_2	$y=A_h+A_c-A_l-A_o+x$
Cl	$2A_l$	H_2O	$w=A_o-A_c-x$
N	$2A_n$	HCl	$hl=2A_l$
		N_2	$n=A_n$

$$M=x+z+y+w+hl+n=A_h+A_c+A_l+A_n$$

この成分に於ては水性瓦斯反應を考へればよい，即ち

$$Q_1=xq_{CO_2}+zq_{CO}+wq_{H_2O}+hlq_{HCl}-[H.F]$$
$$=9.75\,x-31.25\,A_c+57.85\,A_o$$
$$+21.90\times 2A_l-[H.F] \cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

$$Q_2=xE_{CO_2}+zE_d+yE_{H_2}+hlE_d+nE_d$$
$$=xE_{CO_2}+(A_h+A_c-A_l-A_o+x)E_{H_2}$$
$$+(A_c+2A_l+A_n-x)E_d$$
$$+(A_o-A_c-x)E_{H_2O} \cdots\cdots\cdots\cdots(11)$$

外に平衡式

$$K=\frac{(CO)(H_2O)}{(CO_2)(H_2)}=\frac{z\cdot w}{x\cdot y}$$
$$=-\frac{9{,}646}{4.571\,T}+\frac{1}{2}\log T+0.904$$
$$+\frac{R}{4.571}\int\frac{dT}{T^2}\int\Big[E\Big(\frac{3{,}300}{T}\Big)$$
$$+E\Big(\frac{2{,}290}{T}\Big)+E\Big(\frac{5{,}160}{T}\Big)+E\Big(\frac{5{,}370}{T}\Big)$$
$$-2E\Big(\frac{960}{T}\Big)-E\Big(\frac{1{,}890}{T}\Big)-E\Big(\frac{3{,}350}{T}\Big)$$
$$-E\Big(\frac{6{,}100}{T}\Big)\Big]dT \cdots\cdots\cdots\cdots(12)$$

で解が求められる。

計算例 3 過鹽素酸アンモン 70, 木粉 30

	過安	木粉	混合物	生成物	
C	-	11.25	$A_c=11.25$	CO_2	x
O	23.82	9.06	$A_o=32.88$	CO	$z=11.25-x$
H	23.82	20.01	$2A_h=43.83$	H_2	$y=x-2.695$
Cl	5.96	-	$2A_l=5.96$	H_2O	$w=21.63-x$
N	5.96	-	$2A_n=5.96$	HCl	$hl=5.96$
				N_2	$n=2.98$

[H.F]=874 M=39.125

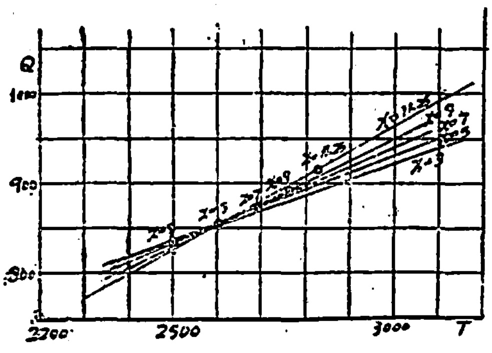
x の範圍は $A_c \sim A_h+A_c-A_l-A_o$ 即ち 11.25～2.695 であるが，水性瓦斯では $x=6\sim5$ 附近が所要の範圍と考へられる。この間の x に對して Q_2 を求め Q_1 との關係から T を求める。

Q_2 の計算

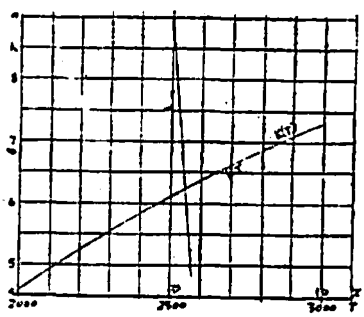
T	11.25	9.00	7.00	6.00	5.50	5.00
3,000°K	962.6	952.9	943.3	-	-	933.7
2,500°K	827.2	830.3	833.1	-	-	835.8
$Q_1=$	916.8	894.8	875.3	865.6	860.7	855.8
交點 T	2,850	2,780	2.680	2,665	2,635	2,600
$z\cdot w/x\cdot y$	-	0.5008	2.063	4.138	6.012	9.018

斯くて上表の 3,000°K 及 2,500°K による Q_2, T 線（直線と見てよい）に式 (10) で求めた上表3行目の Q_1 線との交點より4行目の交點 T が得られる。

第 6 圖

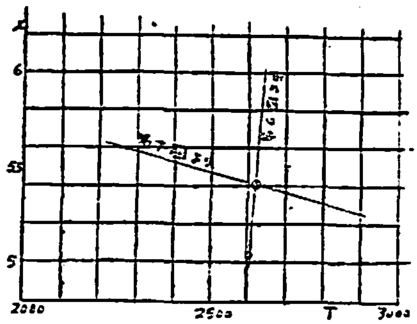


第 7 圖



次に式 (12) の第1項 $z\cdot w/x\cdot y$ を各 x に關し計算し Kx 曲線を（圖7）に描く，これに式 (12) から求めた KT 曲線をこの上に記入して xT 關係が求められる。これを（圖8）に描く，これに（圖6）で得た xT 關係を記入した曲線との交點から $x T_0$ が求められる。

第 8 圖



斯くし求めた特徴數は次の如くである。

瓦斯組成

			モル	%
$x=5.48$				
$Q=865$		CO_2	5.48	14.01
$V_0=877$		CO	5.77	14.74
$T_0=2{,}620$		H_2	2.79	7.12
$M=39.13$		H_2O	16.15	41.28
$=8{,}734$		HCl	5.96	15.23
		N_2	2.98	7.62
			39.13	100

尚これらの計算例で求めた特徴數を過鹽素酸アンモン及木粉の量に關し圖示すれば（圖9）に示す如くなり，一般の傾向が明かとなる。

第 9 圖