

(constant)

C=electric capacity

R=electric resistance

t=time

Then formula of leakage, by Ohm's law, is as follow.

$$V=Ae^{-\frac{t}{CR}} \quad (2)$$

But, in case of material with high electric resistance as smokeless powder, we obtained

the following experimental formula,

$$V\alpha=(t+\beta)^{-r} + \epsilon e^{-\beta t} \quad (3)$$

And we concluded from formula(3), the leakage of charge on smokeless powder is caused by two leaky circuits. One of them contacts the powder with earth directly and another indirectly, and electric resistance of latter circuit increases linearly with time as below.

$$R=a+bt$$

グリセリン硝化作業の発熱量に就いて

南 坊 平 造*

グリセリン硝化作業の発熱量を反応熱と混酸中の濃硫酸分の稀釈熱の双方より計算し、ダイナマイト工場に於ける実績と対比し、冷却装置設計の基礎的データとした。

1) グリセリン硝化反応熱

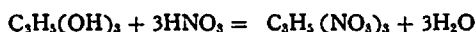
反応関係物質の生成熱は下の如く取った、

$C_3H_5(OH)_3$ 158 kcal/mol

$C_3H_5(ONO_2)_3$ 83.71 ¹⁾ "

HNO_3 41.404 ²⁾

H_2O 68.3174 ²⁾



量的 | 92g | 3×63 | 227 | 3×18

計算 | 100 | 205.4 | 46.7 | 58.7

熱量計算 -158 -3×41.4 + 83.7 + 3×68.3

= +6.4kcal

$$6.4 \div 0.092 = 70 \text{ kcal/kg}$$

2) Free SO_3 の溶解熱

近時の NG 混酸中には遊離の SO_3 を含んでいるものがある。Thomsenによれば



SO_3 の分子量 80.07 より、 SO_3 1kg の溶解熱は

$$21.3 \div 0.080 = 266 \text{ kcal/kg}$$

となる。

3) 濃硫酸の稀釈熱

Landolt, Börnstein: Physikalisch chemische Tabellen より表 1 の値を得た。

表 1 硫酸稀釈熱表

m*	Cs*	溶解熱 kcal/mol			著者計算値
mol	%	Thomsen	Pf	Berthelot	kcal/kg
0.5	91.7	—	+3.666	+3.75	31.8
1.0	84.4	+6.379	6.776	6.71	52.1
1.5	78.2	—	8.680	8.79	66.1
2.0	73.2	+9.418	9.998	10.02	—
2.5	68.5	—	10.955	—	83.8
3.0	64.4	+11.137	11.784	—	90.7

$$m = H_2SO_4 / (H_2SO_4 + mH_2O)$$

$$* Cs = H_2SO_4 / (H_2SO_4 + H_2O)$$

表 2 硫酸稀釈熱計算表

$H_2SO_4\%$	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91
Q_3 kcal/kg	0	5	10	15	20	25	30	34	38	42
$H_2SO_4\%$	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81
Q_3 kcal/kg	46	50	54	57	60	64	68	72	76	79
$H_2SO_4\%$	80	79	78	77	76	75	74	73	72	71
Q_3 kcal/kg	82	85	88	90	93	95	97	100	103	106

4) グリセリン硝化の発熱量計算例

著者は昭和24年当会誌 P26~33 に混酸、廢酸の組成と NG の収量との相關的計算について発表した。その中から若干の組成を引例して次に示す。量はグリセリン 100kg に対するものである。

表 1 より作成した図表により表 2 を作る。

昭和36年12月1日受理

*日本化薬株式会社

表 3 グリセリン硝化作業の発熱量算出表(例示)

		D 8		E 10		F 12		X 1	
		%	kg	%	kg	%	kg	%	kg
混酸組成	HNO ₃	46.8	255	43.3	255	39.6	255	50.0	260
	H ₂ SO ₄	54.3	296	55.9	329	56.5	365	50.0	260
	H ₂ O	-1.1	-6	0.8	5	3.9	25	0	0
	計		545		589		645		520
廃酸組成	HNO ₃	10	40	9	40	8	40	12	45
	H ₂ SO ₄	74	296	74	329	73	365	69	255
	H ₂ O	16	64	17	75	19	95	19	70
	計		400		444		500		370
濃酸中のCs	混酸中	102	290	98.6	334	93.6	390	100	260
	廃酸中	82.2		81.5		79.4		78.6	
硫酸の稀釈熱 Toncal/100kg			21.8		24.0		20.3		22.4
グリセリン 反応熱 "			10.2		10.2		10.2		10.2
SO ₃ の溶解熱 "			* 7.0		0		0		0
計 "			39.0		34.2		30.5		32.6
" Toncal /700kg			280		240		210		230

$$* 266\text{kcal} \times 264 \times 100 \div 7.0\text{Toncal}$$

5) グリセリン硝化1回分の冷水量

表3中実際に近いD8, X1を探ると

	グリセリン 1kgにつき	グリセリン 700kgにつき
反応熱	102 kcal	72Ton cal
稀釈熱	220 "	154 "
計	322 "	226 "

厚狭作業所1937~1941年の5ヶ年の実績によると、CaCl₂ 20%のブライン水(氷点-14°C 比熱0.83)を春秋18t, 夏18t, 冬18t使っている。外気の影響を受けない春秋の18tを探ると

$$18\text{t} \times 16^\circ \times 0.83 = 240\text{Ton cal (春秋)}$$

となって上述の計算値は実績とよく一致している。
16°Cはブラインの入, 出の温度差の実数である。

6) 冷凍能力の計算

冷凍能力の計算には夏に於ける気温上昇を考慮して

$$24\text{t} \times 16^\circ \times 0.83 = 320\text{Ton cal (夏)}$$

それに冷却室と硝化室間の温度上昇2°Cを考慮して
360Ton calの吸熱が必要となる。1日3回硝化で360×3=1080Ton calとなる。1冷凍機は0°Cの水を24時間に0°Cの氷にする能力即ち80Ton cal/24hr (即ち3.3 Ton cal/hr)

360×3÷80=15tonの冷凍力で良いことになる。然し冷凍機の冷却は24時間で発揮されるのであるから、硝化作業による発熱を1サイクル3時間の間に冷却し終る訳に行かないので、50tonのブライン槽を使う場合20tの冷凍能力を使っても3回目硝化用のブラインの入温1回目-14°Cに対し3回目は-4°Cとなるので20tの冷凍能力のある冷凍機1台が必要になる。

	冷凍室 ブライン		硝化による 発熱	冷凍機による 吸熱	硝化器 ブライン	
	温度	比熱			入温	出温
硝化1回目始	-14	0.82	360	-200	-12	+4.0
" 2 " "	-10.1	0.79	360	-200	-8.1	+7.9
" 3 " "	-6.1	0.76	360	-200	-4.0	+12.0
" 終	-1.8	0.76		-480		
計			1080	-1080		

文 献

- 1) L. Medard; Mém. artill. fr. 28 415(1954)
- 2) Rossini; Selected Value of Chem. Thermodyn. Properties. National Bureau of Standard, Circular 511(1952)

Thermal Calculation of Glycerine Nitration

Heizo Nambo

1. From the chemical reaction equation, heat of reaction is 70 kcal per kg of glycerine.
2. Heat of dissolution of free SO₃ is 266 kcal per kg of free SO₃.
3. Heat of dilution of H₂SO₄.

H ₂ SO ₄ %	100	95	90	85	80	75
kcal/kg	0	25	46	64	82	95
4. From two examples of mixed acid composition and quantity, waste acid composition
- quantity produced and heat of dilution were calculated.
5. Thus total heat of glycerine nitration calculated are 220-230 ton-cal for 700 kg of glycerine, which is quite same with actual data of Asa NG Factory, 240 ton-cal in Spring and Autumn.

(Nihon Kayaku Co., Ltd.)