

発破の後ガスに関する研究

(第一報) ビツヘルボンパ内生成ガスと実際発破の後ガスとの比較

(昭和26年5月20日受理)

村田 勉・山本昂二

(日本油雷株式会社武豊工場)

I 緒言

発破の後ガス中の有毒ガスたる一酸化炭素や酸化窒素は、煙薬の成分組成による他岩石の種類や発破の条件に左右されることが多い。それは煙薬の爆轟性が周辺物体の抵抗により変化するのみならず、破壊された物体の物理的・化学的性質が爆発生成ガスの二次的反應に触媒的影響を及ぼす如く考えられるからである。

此處に筆者は後ガスに関する最近の外国の研究を調査した後、ビツヘルボンパ内爆発の後ガスと実際発破の後ガスとを、比較実験することとする。又、後ガス中の有毒物質の速かなる浄化に関する外国の最近の研究をも紹介する。

II 発破の後ガスに関する外国の研究

工業爆薬は、完爆した場合に爆発生成ガス中に有毒ガスたる一酸化炭素や、酸化窒素を発生しないように組成が定められている。然し実際の発破の場合は若干のCOやNOが出る。アメリカ¹⁾では此の有毒ガス量により爆薬を、級別しているが、炭酸爆薬と岩石用爆薬で、その規格は異なっている。而して有毒ガス量の試験はビツヘルボンパ内で爆薬を爆発させ、それから生ずるガス量で決定する。その級別を表1に示す。

表1 アメリカに於ける後ガス級別表

A. 炭酸爆薬 (アメリカ鉱山局)

級別	1kgの爆薬から発生する有毒ガス量
A	78 l 以下
B	78~156 l
C	156~310 l

B. 岩石爆薬 (アメリカ火薬製造者協会)

級別	1kgの爆薬から発生する有毒ガス量
1	22.4 l 以下
2	22.4~46 l
3	46~94 l

この両表で分るように、岩石爆薬の有毒ガス量は炭酸爆薬〔検定爆薬〕の3分の1以下である。即ち、岩石爆薬の有毒ガス量は、ビツヘルボンパ内で爆発せしめた場合は極めて少くなければならぬ。さてビツヘル

ボンパ (Bichel bomb 又は Bichel gauge) 内で爆発した時と、岩石なり岩層なりの中で爆発した時の、後ガスが比例するかどうか問題である。其の間の関係に対する研究はアメリカ及びソ連で盛んに行われている。

ビツヘルボンパは空気を遮断した密閉爆発器であるから実際の発破の場合の如く、後ガスが外界の空気と混合して稀釈されない。従つて、ビツヘルボンパ内の爆発生成ガス中には、有毒ガス量が極めて多い。此のビツヘルボンパの場合と実際の発破の場合との有毒ガス²⁾ に関しアメリカ鉱山局の John son 及び Agnew は、ビツヘルボンパの場合にはダイナマイト 1 lb 当りの NO 量が、実際の発破の場合より 13 倍多いと言っている。之に反し、ソ連の Rossi³⁾ は、ビツヘルボンパ内では、CO は多く出るが NO は却つて少いと述べている。即ち NO に関してはアメリカとソ連との言うことが逆になっている。これは恐らく両国での使用ダイナマイトの種類が異なるのと発破の条件も違つたのであらうと考えられる。尙又最近アメリカ鉱山局の Tiffany, Murphy 及び Hanna⁴⁾ の後ガスに関する実験では、ビツヘルボンパと炭層発破との比較で、A 級爆薬と B 級爆薬との CO の量が両者の場合、略比例する。従つてビツヘルボンパの試験に依る後ガスの級別格付けは大體妥当であると記している。然し乍ら、後ガスの試験法の問題は之にて解決をみたとは言えない。

一俵爆薬の爆轟の仕方は、その組成によつて先ず異なり、次に同一爆薬でもそれを包む容器の強度によつて異なり、更に又後ガスは圍繞物質の物理的・化学的性質によつても影響を受けるものであるから、一部の試験値から全般的議論をすることは間違ひを生ずることになる。例えば、Crawshaw 及 Jones の実験に依れば、穿孔内に爆薬と共に炭塵を装填して、後ガスを検するに炭塵が孔の奥にあれば CO が増さないけれど、爆薬より手前にあると甚しく CO が増す。此れは外界の空気中の酸素と後反応を起すからである。又 Suvo-rov⁵⁾ は Dolgov bomb 内爆発と坑内爆発との後ガスを実験し、発破の周囲の媒体や爆薬中の硝安の性質爆

薬の製造条件が、後ガスに影響すると述べている。此の様な事実を考慮すれば、後ガスの問題は尙今後大に研究を要することであると言わねばならぬ。

III ビツヘルボンブ内後ガスと実際発破の後ガスとの比較値

さて筆者も後ガスの研究を行つているが、その中の

表 2 炭鉱爆薬の後ガス（ビツヘルボンブ内と炭坑内実際発破との比較値）

条 件	薬 種	CO %	NO %	CO/kg	NO/kg	計 l/kg
ビツヘル ボンブ内	硝安ダイナマイト	17.77	0.0193	54.4	0.059	54.46
	二号特硝安ダイナマイト	16.70	0.0125	55.5	0.042	55.54
炭層発破	硝安ダイナマイト	0.0278	0.0067	19.5	4.7	24.2
	二号特硝安ダイナマイト	0.0333	0.0041	20.6	2.9	23.5

但しビツヘルボンブの場合は、2.9 l の内容積中に 50 g の爆薬をパラフィン紙筒入りの儘、爆発せしめた場合である。又炭層発破は、昭和 25 年 12 月 1 日井華鉱業、奈井江礦第三坑後向 8 番引込にて行つたもので、断面積 6.2 m² の切羽に 1 孔 112.5 g × 2 = 225 g を装填し、電気雷管を使用し 2 発宛齊発し、発破後 40 秒して切羽面から 1 m の所の空気を採取して分析したものである。後ガスの煙は 5 m 附近まで拡散した時刻であるから分析値から、次の如くして計算する。

例 硝ダイの CO 量を l/kg で示す

$$\text{CO l/kg} = 6.2 \times 5 \times \frac{0.0278 \times 1000}{100 \times 0.45} = 19.5$$

又、ビツヘルボンブ内のガス量は、火薬特徴数計算法にて、先づ 1 kg の爆薬から出る全ガス量を算出し、それから凝結する水蒸気の容積を引いた値に、分析値

表 3 岩石爆薬の後ガス（ビツヘルボンブ内と実際の坑内岩石発破との比較値）

条 件	薬 種	CO %	NO %	CO/kg	NO/kg	包装材料
ビツヘル ボンブ	新桐ダイナマイト	10.4	0.040	42.8	0.61	紙
	桂ダイナマイト	7.7	0.043	29.6	0.17	ライファン
岩石発破	新桐ダイナマイト	0.018	-	2.8	-	紙
	桂ダイナマイト	0.028	-	4.4	-	ライファン

但し岩石発破は、昭和 25 年 7 月同和鉱業柳原鉱山にて行つたもので、加背面積 6 m² の石英斑岩の所に新桐 112.5 × 100 = 11.25 kg 桃 112.5 × 170 = 19.12 kg を導火線を用いて、全部発破した直後に飛び込んで後ガスを採取したのである。

此の成績によれば、CO の発生量はビツヘルボンブの場合よりも岩石発破の場合がずつと少い。又新桐ダイナマイトと桂ダイナマイトでは、両者の条件で CO の量が逆になつてゐる。NO は極めて微量の如く考えたので分析しなかつた。但し別に岩石発破で桂ダイナマイトの NO は 0.85 l/kg の値を得たから、ビツヘ

代表的な試験成績を炭礦爆薬と岩石爆薬に就き、ビツヘルボンブ内燃発の場合と実際発破の場合とを比較して示せば、表 2 及表 3, 4 の如くである。表の中の % は容積%としての分析値その儘であり、それを爆薬 1 kg 当りに換算したのが l/kg である。

% を乗じて計算したものである。前掲表に於ける炭層発破は、比較的良好な発破であつた。前掲表から筆者等は一酸化炭素の量は、実際の発破の場合にはビツヘルボンブの場合よりも少く、約半分以下であることを知つた。又酸化窒素の方は、反対に炭層発破の場合が断然多く、ビツヘルボンブの場合よりも 70~80 倍にも達するのである。発破が過装薬で行われる時は、CO はこの奈井江礦の例の 2 倍になり NO は 10 倍にもなることがある。この筆者の実験結果によれば、ビツヘルボンブの場合には実際の発破の時より CO は多く出て NO は少く出るから、前述した外国の研究結果と対比すれば Rossi の言つてゐることに一致するわけである。然し之があらゆる爆薬に対し、又あらゆる岩石や石炭に対し常に成立する関係であると筆者はまた断言しない。

次に岩石用一般爆薬の後ガスの成績の例を示す。

ルボンブの場合の 5 倍となる。何れにせよ CO の量は、岩石発破の場合にはビツヘルボンブの場合の大約 10 分 1 の程度になると見做して大過ないようである。然し薬種が異れば、実際発破とビツヘルボンブ内とで、CO の量は比例するとは言えない。

次に日本油脂株式会社武豊工場中洲実験坑道を使用して、前と同様にして実際発破のガスと、ビツヘルボンブ内ガスとを比較した成績は表 4 の通りである。但し岩石は、頁岩にて、試用爆薬は少しく組成を変えた桂ダイナマイト 3 種である。雷管は共に電気雷管を使用した。

表4 中州実験坑道に於ける発破の後ガス

條 件	薬 種	CO %	NO %	CO/kg	NO/kg	包 装 材 料
ピツヘル ポンプ内	柱ダイナマイト A	8.4	0.024	44.3	0.13	ライファン
	” B	8.6	0.017	48.6	0.10	”
	” C	9.6	0.029	51.4	0.16	”
岩石発破	柱ダイナマイト A	0.014	0.032	1.02	2.3	ライファン
	” B	0.030	0.035	2.6	3.0	”
	” C	0.023	0.022	2.7	1.7	”

本成績は実験坑道内の実際発破であるが、岩質の不
均等のため使用薬量に若干の相違があつたが成る可
く条件を一定にした積りである。これによれば組成を少
しく変更した薬種 A, B, C の間に余り差異は認め
られない。然し、何れにせよ筆者の目的とするピツ
ヘルポンプ内のガスと、実際発破の場合のガスとの間の
比較の研究には役立つ。即ち実際発破の場合には、爆
薬の単位重量当りの CO は、ピツヘルポンプ内のガ
スより減少するが NO は却つて増加する。此のことは
発破の対象が石炭でも岩石でも同様である。

上記3つの表の値は何れも発破直後飛び込んで行つ
てガスを採取したものであるから実際作業の場合は待
時間のため此の値より小さい。

IV ピツヘルポンプ内砂充填の後ガスに及 ぼす影響と其の考察

前記の如く炭層発破にせよ、岩石発破にせよ、爆薬
1 kg から発生する CO の量は、ピツヘルポンプの場
合よりも若干減少するのであるが、NO 量は却つて増
大する。これは抵抗が大きいときは、爆薬の爆発温度
が高くなるために NO が増すのか、或は実際発破の
場合には、ピツヘルポンプの場合よりガスの冷却が急
激であるから、酸素と窒素との反応により生成した
NO が速かに凍結して、其の量が減らないのか何れか
であろう。今此の点を確認するために、ピツヘルポン
プ内に砂袋（ライファン袋）を入れ其の中で普通の硝
安ダイナマイト 50 g を爆発させて後ガスを分析した。
但しこの場合硝安ダイナマイトの薬包の紙には、バラ
フィンが付着せしめていない。其の成績を表5に示
す。

表5 ピツヘルポンプ内砂充填量と後ガス表

砂の量 (g)	ガ ス (容積 %)				NO (l/kg)
	CO ₂	O ₂	CO	NO	
0	21.4	0.0	12.8	0.0195	0.059
50	23.5	0.1	10.5	0.0322	0.098
100	24.4	0.2	9.2	0.633	1.92
500	27.0	0.3	11.4	1.505	4.57

本表に依れば砂の量を増すに従い、NO の量は著し
く増加するが、CO の量は余り変化しない。即ち抵抗

が大なるときは、NO の発生量が増加することは事実
と言わなければならぬ。其の理由としては、高温に於
ける NO 生成のガス反応平衡が温度が低下するに従
い、NO 減少の方に向うのであるが、それが砂が多い
ときは急激に冷却される結果、反応が速かに凍結し、
従つて多量の NO が其の儘常温まで残るものと考え
られる。

今爆薬の爆発の場合、NO の生成する次の二つの反
応を考える。

A. 窒素と酸素とよりの NO 生成反応



$$K_P = \frac{(NO)^2}{(N_2)(O_2)}$$

平衡恒数 K_P の温度函数は次の如くである。

$$\log K_P = \frac{-9451}{T} + 1.09 \text{ (Nernst)}$$

$$\log K_P = \frac{-9450}{T} + 1.6 \text{ (Pollitzer)}$$

尚、Cook も K_P を計算しているが今 $T=2400^\circ$
に於ける K_P の値を記すれば、表6の通りである。

表6 NO 生成の平衡恒数

著 者	Nernst	Pollitzer	Cook
K_P			
$\log k_p (2400^\circ K)$	-2.85	-2.34	-2.602

此れに依れば Cook の値は、Nernst と Pollitzer
との中間にある。此等の平衡恒数を用いて後ガス中の
量を概略計算して見るに、 N_2 の分圧 0.25、 O_2 の分
圧 0.02 とすれば、NO の生成分子率を x とするとき
 $2400^\circ K$ では

$$\frac{x^2}{0.25 \times 0.02} = 0.0025 \quad \therefore x = 0.00353$$

故に 1 kg の全発生ガス量を 736 l とすれば、NO の
生成量は 2.6 l/kg となる筈である。此の値は抵抗あ
る場合の実験値に近い。

B. 一酸化炭素と酸化窒素の反応



$$K_P = \frac{(N_2)(CO_2)^2}{(NO)^2(CO)^2}$$

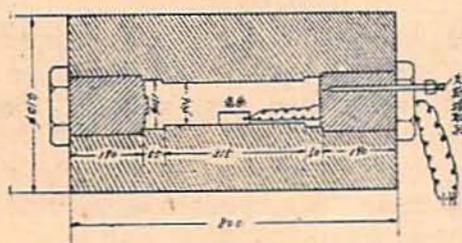
$$\log K_P = \frac{179000}{4,575 \times T} - 1.75 \log T - 5.0 \text{ (Nernst)}$$

之に依れば、温度が高くなれば K_p 小となり、従つて NO 生成量が増加する。以上 A, B の 2 反応より考へて、爆発の場合の抵抗が大きく実際の爆発温度が高くなれば、同一爆薬でも NO が増し、又其の際冷却が速いときは多量の NO がその儘凍結して常温まで残ることが説明され得る。

V ビツヘルボンに依る爆発発生ガスの採取法

図1の如き内容積約 2.9 l の Bichel Bomb 中に爆薬 50 g を密閉して、6号電気雷管を用いて起爆する。但し Bomb 中の気圧は大気圧のまま行う。

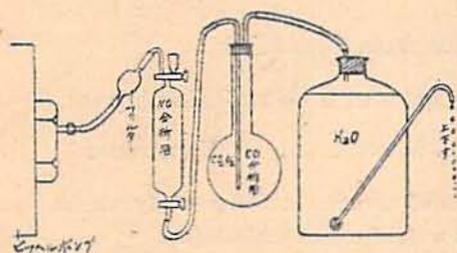
図1 ビツヘルボン



以上の方法で爆薬を爆発せしめ発生した爆発生成ガスを図2の如き装置にて採取し同時に発生ガス量を測定する。

即ち、Bomb の採取孔を開いて Bomb 中が大気圧と等しくなるまで瓦を採採取容器及びガス量測定装置

図2 ガス採取装置



を通して排出する。ガス量測定装置中には予め爆発生成ガスで飽和した水を充し尚高の如く排水管を上下することに依り、常に大気圧にてガス量が測定出来る様にしてある。採取容器は清浄に洗滌し、特に NO 分析用ガス採取容器は良く乾燥されたものでなければならぬ。

VI 爆発生成ガスの分析法

ビツヘルボンによる爆発生成ガスの CO_2 , O_2 , CO の分析は、すべてオルザット瓦斯分析装置を用

いて行う。即ちガス採取容器中のガスを水（爆発生成ガスにて飽和したもの）で置換することに依り、オルザット瓦斯分析装置に移し分析する。

NO の分析は採取容器中のガスに H_2O_2 溶液 (25 容量 % の H_2O_2 50 cc と 2N の H_2SO_4 1 cc を混じり 100 cc に H_2O で稀釈したもの) 10 cc を加え、時々振盪しながら約 3 時間放置する。その後内部溶液を 100 cc 位の蒸発皿に注ぎ出し、これにフェノールフタレインを指示薬として $N-KOH$ を加え、弱アルカリ性となし更に $N-HCl$ を一滴加え弱酸性にする。これを静かに蒸発乾涸し然る後に H_2O で濕し pH を大體中性となし、これに Griesz 試薬 (酒石酸 88 g を乳鉢でよく搗りつぶし、之に α -naphthylamin 1 g とスルファニール酸 10 g を加え、更に亜鉛末 1~1.5 g を混じり寧ろに乳鉢で磨り合せたもの) を加えピンク色を発色させる。これを KNO_3 で作った標準溶液と、Dubosque 型比色計で比色定量する。

坑内発破の後ガスは、 CO 分析用ガスは約 1 l のフラスコにて水置換に依つて採取し、 I_2O_5 法により定量する。即ち CO_2 、不飽和炭化水素、水分等を濃硫酸及び苛性カリにて除去した採取ガスを、 $160^\circ C$ に加熱された I_2O_5 の入った U 字管を通し、 CO ガスにて遊離された沃度を KI 溶液に吸収し、これをチオ硫酸ソーダにて滴定する。

NO_2 分析用ガスは、スプレイを用いてビツヘルボンのガス分析に用いたと同様の採取容器に採取し、同じく同様の分析法にて定量する。

VII 後ガス浄化に関する最近の研究

発破の後ガスを排除するために、我国では専ら通風量を増すことをやっている。勿論これはよい方法であるが、最近の外国文献によると、参考になる改良法が考案されている。それらは、発破の際の岩石や炭塵や後ガスを吸収せんとするものが多く、ドイツの Brämer は噴霧状に水を坑道上部に掲置した水管から撒くことを実験し、長さ 12~15 mm に霧雨の壁を極く短時間形成させることにより、発破後の待時間を短縮し、其の坑道の掘進速度を倍加し、1ヶ月 100 m 迄掘進し得るようになった。

又別のアメリカの報告によると、此の霧雨に僅かの油を混入することにより、微小の岩粉もも吸収するようになつて発破後 10 分間にして何等の人間に対する苦痛を与えることなしに作業出来るようになつた。此の場合、撒水管は鑿岩機に取り付け切刃面から 9 m の所で霧を出している。又英国の Holt は、薄いソーダ液を霧状のカーテンとなすことにより、発破の後ガ

スを急激に吸収し、空気を清浄にしている。更に南アフリカの銅山では、アンモニア水を噴霧させることにより発破後ガス中の NO ガスを 60% 吸収させて、迅速作業を可能にらしめている。日本でも北海道大学佐山教授の提唱で風管の先にアンモニア水を滴下する方法が、一部北海道の炭礦で行われているけれども、未だ一般化していない。岩粉や後ガスの排除に対し物理的方法の他に、化学的方法を加味することは、甚だ有効であると考えられる。これにより、作業能率を高め且つ働く人の健康を保つことに大いに寄与することになる。

Ⅷ 結 論

1. 後ガス中の有毒ガス量に対する実験の結果は、炭礦爆薬を炭層発破に用いた場合と、ビッヘルボンブ内爆発後の生成ガスとを比較するに CO は炭層発破の場合減少するが、NO は却つて極端に増加する。
2. 岩石用爆薬を岩石発破に用いた場合の CO は、ビッヘルボンブ内の後ガス中の CO より減少する。
3. 爆発の場合の抵抗が大なるときは、NO が増加する。
4. アメリカの爆薬の後ガスによる級別分類は、ビッヘルボンブの後ガス分析で行っているが、其の規格は岩石用爆薬に対するものが炭礦爆薬に対するものより厳である。
5. 外国に於ける後ガスに関する最近の研究や、後ガス中の有毒ガスの迅速浄化に関する現場に役立つ化学的研究を紹介した。
6. 発破の後ガスは発破の条件に因り大いに変動す

るものであるから、今後尚多数の実験的研究が必要である。

終りに本実験に協力せられた井華鉱業株式会社並に、同和鉱業株式会社の人々に感謝する。

文 献

- 1) Du Pont, Blasters' Handbook [1949] 433
- 2) Johnson and Agnew, U. S. Bureau of Mines, Rept. Invest. No. 3673 [1942]
- 3) Rossi, Gornyi Zhur, 123, No. 4 [1946] 26
- 4) Tiffany, Murphy and Hanna. U. S. Bureau of Mines, Rept. Invest. No. 4663 [1950]
- 5) Crawshaw and Jones, Coal Age, vol. 30, No. 27 (1926), 906
- 6) Suvorov, Gornyi Zhur, No. 8 [1939], 33, No. 10—11 (1939), 42, C. A. 36 (1942), 4711
- 7) Cook, J. Chem. Phys. 16. No. 11 (1948), 1081
- 8) 松井明夫著 瓦斯分析法 474
- 9) Treacwell, Analytical Chemistry Vol. II 317 (1937)
- 10) Treadwell, Analytical Chemistry Vol. II, 710 (1937)
- 11) Brämer, Bergbau-Ind. 3 (1950), 40
- 12) Trans. Instn. Min. Engrs. 107 (1947/48) 593
- 13) Holt, Trans. Instn. Min. Engrs. 108 (1948/49) 44
- 14) Engng. Min. J. 149(1948) Oct. 83

Determination of Toxic Gases from Dynamites

I. Comparison of Fumes in Bichel gage and in Actual Blasting

By T. Murata and K. Yamamoto

We have analysed carbon monoxide and oxides of nitrogen in fumes of dynamites and calculated their amounts regarding to unit weight of the explosives.

In actual blasting of coal or rock, the amount of carbon monoxide is less than test in the Bichel gage, but the amount of oxides of nitrogen is exceedingly greater than Bichel gage test.

The amount of oxides of nitrogen increases according to the increase of confinement resistance of cartridge, reargardless of constancy of carbon monoxide.

(Nihon Yushi Co, Ltd. Taketoyo Factory)