

硫黄鉱及び硫化鉱の発破に於ける 硫化水素発生反応の検討

(昭和29年5月10日受理)

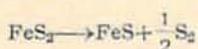
山家 信次・丸山 修二

(日本カーリット株式会社)

硫化鉱や硫黄鉱の採掘のための発破に於て微量の硫化水素が発生し、このために事故を起した例もあると言われる。この硫化水素がどのようにして発生したものであるかに就いては種々論議され、又いくつかの鉱山に於ける突測による検討、原因の推定もなされている⁽¹⁾⁽²⁾。本報告に於ては硫化鉱や硫黄鉱に対する爆発の爆発生成気体中の水蒸気及び塩化水素の作用を熱力学的な平衡の算出によつて比較し、いくつかの突測例や、すでに報告されている実験的研究を併せて検討した。

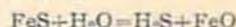
1. 硫化水素発生反応に就いて

硫化鉱には黄鉄鉱、白鉄鉱、黄銅鉱等があり、熱力学的な数値もいくらか異つているが、黄鉄鉱に就いては相当に詳しく研究されて居り、高温では次のように分解することが明かにされている。



この分解圧が1気圧に達するのは565°C~680°C、即ち838°K~953°Kと色々な報告⁽³⁾⁽⁴⁾があつて一定しないが、通常の爆発温度は3,000°K乃至4,000°Kであるから、このような高温では勿論一方的に分解してゆくとみてよい。その他の硫化鉱については熱力学的な値が詳細にわかつていないが、白鉄鉱は黄鉄鉱より不安定であり、黄銅鉱はCuS₂、CuSの生成熱からみて黄鉄鉱よりは多少安定であると思われる。しかしやはり爆発温度のような高温ではいずれも分解して硫黄の蒸気が発生することは黄鉄鉱の場合と同様であろう。我々の問題とする所は爆発生成ガス成分のうち水蒸気と塩化水素のみであるから、次の4つの反応を考えて夫々の平衡を求め、何れが硫化水素発生の主原因であるかをみることにする。

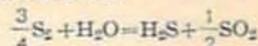
A) 硫化鉄と水蒸気との反応;



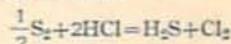
B) 硫化鉄と塩化水素との反応;



C) 硫黄蒸気と水蒸気との反応;

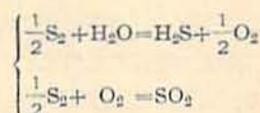


D) 硫黄蒸気と塩化水素との反応;

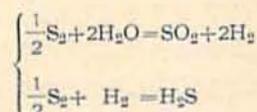


この場合、実際の反応機構が必ずしも一度分解して生じたFeSやS₂が更に反応すると言うことは言えない。即ち固相のFeS₂に直接H₂OやHClが作用するかも知れない。しかし前述のようにFeS₂の分解は一方的に進行してゆくのであるから平衡を比較するにはこの4反応を考えれば足りる。

又、反応Cは

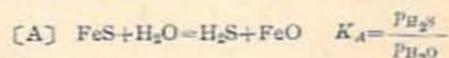


又は



の二つの反応を合せたものであり、これらのうちSO₂の生成反応は後述するように殆ど完全に進行するからこの合せた反応の平衡を求めれば足りることになる。又H₂Sは高温になるとかなり解離するがこれについては更に後に考慮に入れる。

2. 平衡定数の計算



FeO, FeS に関しては、前者は常温から1,800°Kまで、後者は同じく常温から1,500°Kまでのエンタルピー及びエントロピーの値が標準状態からの増加量として求められている。(3)(4) これらは分子熱、転移熱、融解熱等をすべて考慮に入れて計算されたものである。標準状態に於けるそれらの値 H_{298} 及び S_{298} はすべて既知であるから(5), 各温度に於ける H_T 及び S_T は直ちに得られ、表1及び表2のようになる。

表 1 (3)(5)

FeO: $H_{298} = -64600 \text{ cal.}$, $S_{298} = 13.4 \text{ cal/deg.}$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	8920	-55680	15.18	28.58
1200	11670	-52930	17.68	31.08
1300	13080	-51520	18.81	32.21
1468	15500	-49100	20.57	33.97
1500	15900	-48600	20.88	34.28

表 2 (4)(5)

FeS: $H_{298} = -23100$, $S_{298} = 16.10$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	11250	-11850	19.99	36.09
1200	14150	-8950	22.63	38.73
1300	15680	-7420	23.86	39.96
1468	18350	-4750	25.79	41.89
1468*	26080	+2980	31.05	47.15
1500*	26620	+3520	31.42	47.52

* 1468°Kが融点で、それ以上の温度では液相になる。
一方 H_2O , H_2S に関しては比熱から求めた同様な値がすでに計算されている(6)。表3及び表4にこれを示す。

表 3 (6)(6)

H_2O : $H_{298} = -57880$, $S_{298} = 45.13$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	6118	-51764	10.85	55.98
1200	8136	-49744	12.72	57.85
1300	9160	-48720	13.85	58.71
1468	11000	-46880	14.90	60.03
1500	11340	-46540	15.14	60.27

2000	17100	-40780	18.50	63.63
2500	23300	-34580	21.30	66.43

表 4 (5)(6)

H_2S : $H_{298} = -4800$, $S_{298} = 49.15$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	6580	1780	11.58	60.73
1200	8840	4040	13.65	62.80
1300	9960	5160	14.60	63.75
1468	11950	7160	16.08	65.23
1500	12340	7540	16.33	65.48
2000	18550	13700	19.95	69.10
2500	25000	20200	22.87	72.02

これらの資料から1,000~1,500°K間の反応Aの平衡を求めると表5及び図1のようになった。

表 5

$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{FeO}$: $K_A = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$

$T^\circ\text{K}$	ΔH_T (cal/mol)	ΔS_T (cal/deg/mol)	$\log K_A$
1000	+9714	-2.76	-2.61
1200	+9804	-2.70	-2.38
1300	+9780	-2.71	-2.23
1468	+9680	-2.72	-2.03
*1468	+1950	-7.98	-2.03
*1500	+1960	-8.03	-2.05

* 1468°K以上では原系のFeSが液相になる。

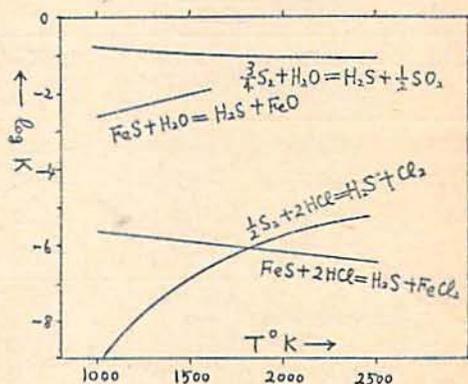
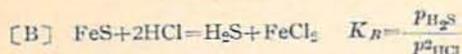


図1 各反応の平衡恒数



この反応に関係する物質のうち、FeS, H₂S については表2, 表4に H_T, S_T が得られているが、HClについては比熱の温度関係式 $C_p = \frac{7}{2}R + E\left(\frac{4200}{T}\right)$ を用いて各温度の H_T, S_T を求め得る。表6がこれである。FeCl₂ に関しては H_{298}, S_{298} 以外に熱的な資料がなく、比熱も高温度まで測定されていない。又FeCl₂ は677°C(940°K)で融解し、1023°C(1296°K)で気化する。その上気化と同時に、 $3\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Fe}$ のような分解が起るといふ。FeCl₃ については気化点 592°K まで比熱が測定されている⁽⁹⁾。しかしそれ以上の温度では熱力学的な数値がわかつていない。従つて反応Bの平衡を高温度まで正確に求めることが出来ないから、近似的に FeCl₂ の H_T や S_T の変化が FeS のそれと等しいとして計算する。

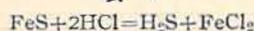
表 6

$$\text{HCl: } H_{298} = -21890, \quad S_{298} = 44.66$$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	6363	-15527	11.60	56.26
1500	10003	-11887	13.12	57.78
2000	13603	-8287	14.66	59.72
2500	17390	-4500	16.07	60.73

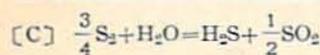
これらの資料を用いて求めた反応(B)の平衡は表7及び図1に示すようになる。FeCl₂ の H_{298} 及び S_{298} は夫々 -69130 cal/mol, 49.15 cal/deg/mol を用いた⁽⁹⁾。

表 7



$$K_B = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{HCl}}^2}$$

$T^\circ\text{K}$	ΔH_T (cal/mol)	ΔS_T (cal/deg/mol)	$\log K_B$
1000	-13196	-38.49	-5.63
1500	-14716	-36.78	-5.90
2000	-15756	-36.24	-6.20
2500	-16830	-36.14	-6.43



$$K_C = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{SO}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{S}_2}^{\frac{3}{4}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

この反応にあずかる物質のうちH₂S, H₂Oに関しては表4, 表5の値を用い、S₂については比熱に $C_p = \frac{7}{2}R + E\left(\frac{1040}{T}\right)$ を用いて計算した表9の値を用いる。SO₂についてはすでに計算されている⁽⁹⁾ からその値(表8)を用いる。

表 8⁽⁹⁾

$$\text{SO}_2: H_{298} = -70940, \quad S_{298} = 59.24$$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	8058	-62855	14.40	73.64
1500	14680	-56260	19.90	79.14
2000	21400	-49540	23.80	83.04
2500	28520	-42690	26.92	86.16

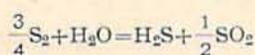
表 9

$$\text{S}_2: H_{298} = +29200, \quad S_{298} = 54.41$$

$T^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}$ (cal/mol)	H_T	$S_T - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_T
1000	5341	34541	10.08	64.49
1500	9760	38960	13.68	68.09
2000	14171	43391	16.25	70.66
2500	18643	47843	18.20	72.61

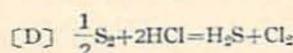
これらから求めた反応の平衡は表10図1のようである。

表 10



$$K_C = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{SO}_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{S}_2}^{\frac{3}{4}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$T^\circ\text{K}$	ΔH_T (cal/mol)	ΔS_T (cal/deg/mol)	$\log K_C$
1000	-3713	-6.79	-0.74
1500	-3250	-6.28	-0.90
2000	-2834	-6.01	-1.00
2500	-2470	-5.78	-1.04



$$K_D = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{\text{HCl}}^2}$$

S_2Cl_2 等は高温では存在しないとみてよから、
 これの生成は考える必要がない。 S_2 , H_2S , HCl につ
 いては夫々表10, 表4, 表6の値を用い、 Cl_2 につい
 ては、比熱に $C_p = \frac{7}{2}R + E\left(\frac{601}{T}\right)$ を用いて求めた表 11
 の値を用いる。

表 11
 Cl_2 ; $H_{298} = 0$, $S_{298} = 53.31$

$T^\circ K$	$H_f - H_{298}$ (cal/mol)	H_f	$S_f - S_{298}$ (cal/deg/mol)	S_f
1000	6043	6043	10.31	63.62
1500	10481	10481	13.91	67.22
2000	14928	14928	16.60	69.91
2500	19386	19386	18.45	71.76

求めた平衡は表12及び図1のようである。

表 12

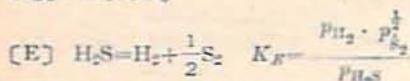
$$\frac{1}{2}S_2 + 2HCl = H_2S + Cl_2, K_A = \frac{P_{H_2S} \cdot P_{Cl_2}}{P_{S_2}^{1/2} \cdot P_{HCl}^2}$$

$T^\circ K$	ΔH_f (cal/mol)	ΔS_f (cal/deg/mol)	$\log K_A$
1000	+21606	-20.62	-9.23
1500	+22315	-16.91	-6.95
2000	+23506	-14.66	-5.77
2500	+24664	-13.99	-5.22

以上A乃至Dの4つの反応について平衡を求めた
 が、直接に比較する前に硫化水素の平衡圧に影響する
 因子がまだ外にもあるので、次節にこれを考察する。

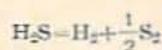
3. その他の考察すべき反応について

H_2S の発生反応については前節でその平衡を求めた
 が、硫化水素の解離、或はその他の反応による H_2S の
 消失が考えられるので、これらの硫化水素の消失反応
 に就いて考える。



この解離平衡は表13のようである。これを見ると
 H_2S は1000°Kでもある程度解離して居り、温度の上昇
 と共に更に解離してゆき、2000°K 以上では殆ど解離
 していることになる。従つて前節の各反応の平衡に於
 ける H_2S 平衡圧を求めるためには反応Eも考慮に入
 れなければならない。

表 13



$$K_E = \frac{P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2}}{P_{H_2S}}$$

$T^\circ K$	$\log K_E$
1000	-1.00
1500	+0.58
2000	+1.35
2500	+1.78

その他酸素が存
 在するときは H_2S
 は酸化されて殆ど
 消失する。しかし
 今の場合は酸素が
 高温に於て充分供
 給されず、この消
 失はないものと考
 える。

4. 各 H_2S 発生反応の平衡に於ける H_2S 平衡圧

A乃至Dの平衡は図1のように求められたが、これ
 と、 H_2S の解離平衡Eを考慮に入れて各反応の平衡に
 於ける H_2S 分圧を求める。

$$[A] \quad \begin{cases} FeS + H_2O = H_2S + FeO; K_A = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2O}} \\ H_2S = H_2 + \frac{1}{2}S_2; K_E = \frac{P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2}}{P_{H_2S}} \end{cases}$$

平衡で H_2O の $(\alpha + \beta)$ 部が H_2S に変化し、その
 H_2S のうちの β 部が解離して H_2 及び S_2 になつてい
 るとすると、夫々の気体は次のような量だけ存在して
 いることになる。

$$\begin{cases} H_2O : & 1 - (\alpha + \beta) \text{ 部} \\ H_2S : & \alpha \text{ 部} \\ H_2 : & \beta \text{ 部} \\ S_2 : & \frac{\beta}{2} \text{ 部} \end{cases}$$

全体では $1 - (\alpha + \beta) + \alpha + \beta + \frac{\beta}{2} = 1 + \frac{\beta}{2}$ であるか
 ら全圧が1気圧とすると、各気体の平衡圧は次のよう
 になる。

$$\begin{cases} P_{H_2O} = 1 - (\alpha + \beta) / \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \\ P_{H_2S} = \alpha / \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \\ P_{H_2} = \beta / \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \\ P_{S_2} = \beta / 2 \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \end{cases}$$

従つて平衡定数 K_A , K_E と組合せると次の関係が

$$\begin{cases} K_A = \frac{\alpha}{1 - (\alpha + \beta)} \\ K_E = \frac{\beta \cdot \left(\frac{\beta}{2(1 + \beta/2)}\right)}{\alpha} \end{cases}$$

得られる。或はこの対数をとると

$$\begin{cases} \log K_A = \log \alpha - \log [1 - (\alpha + \beta)] \\ \log K_B = \frac{2}{3} \log \beta - \log \alpha - \frac{1}{2} \log 2 - \frac{1}{2} \log \left(1 + \frac{\beta}{2} \right) \end{cases}$$

この二つの方程式を解いて α, β を求めると、 H_2S の分圧は前記のように α と β で表わしうるから A, E の両反応が平衡した時の H_2S の分圧が計算される。この方程式は K_A, K_B について $\log \alpha, \log \beta$ を両軸にとつて図示し、上記二つの式から得られる二つの曲線の交点より $\log \alpha, \log \beta$ を求めることによつて解いた。この α, β の値を $\log p_{H_2S} = \log \alpha - \log \left(1 + \frac{\beta}{2} \right)$ に入れて得た $\log p_{H_2S}$ の値を表14に示す。これからわかるように適度の温度範囲内では $\log p_{H_2S} \approx \log K_A$ と置いて差支えない。

表 14

反応A, Eの平衡における硫化水素分圧の計算

T°K	log K _A	log K _B	log α	log β	log p _{H₂S}
1000	-2.61	-1.00	-2.61	-2.30	-2.61
1200	-2.38	-0.22	-2.38	-1.64	-2.38
1300	-2.23	+0.08	-2.24	-1.34	-2.25
1500	-2.05	+0.58	-2.10	-0.90	-2.21

[B] K_A と K_B の同じに成立するときの H_2S 平衡圧もAの場合と同様にして行うことができる。しかしやはりこの場合も $\log p_{H_2S} \approx \log K_B$ と置き得た。

[C]

$$\begin{cases} \frac{3}{4} S_2 + H_2O = H_2S + \frac{1}{2} SO_2 : K_C = \frac{p_{H_2S} \cdot p_{SO_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{S_2}^{\frac{3}{4}} \cdot p_{H_2O}} \\ H_2S = H_2 + \frac{1}{2} S_2 : K_B = \frac{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2S}} \end{cases}$$

硫黄の蒸気 S_2 は遊離硫黄の蒸気であつても、 FeS_2 の熱分解であつても蒸気圧、分解圧は $1000^\circ K$ 以上のような高温では1気圧以上であるから $p_{S_2} = 1$ と置き得る(全圧を1気圧とするから)。又 H_2O も充分に存在するとして $p_{H_2O} = 1$ とおく。そのときは平衡関係から次のような二つの方程式が得られる。

$$\begin{cases} K_C = p_{H_2S} \cdot p_{SO_2}^{\frac{1}{2}} \\ K_B = p_{H_2} / p_{H_2S} = \frac{2p_{SO_2} - p_{H_2S}}{p_{H_2S}} \\ \therefore p_{SO_2} = \frac{p_{H_2S} + p_{H_2}}{2} \end{cases}$$

これを解くと $\log p_{H_2S}$ は次の様にあらわされ、各温度の K_B, K_C を用いて求めることができる。求めた値は表15のようである。

$$\log p_{H_2S} = \frac{2}{3} \log K_C - \frac{1}{3} \log (K_B + 1) + \frac{1}{3} \log 2$$

表 15

反応 C, E の H_2S 平衡圧

T°K	log p _{H₂S}
1000	-0.43
1500	-0.85
2000	-1.20
2500	-1.44

[D]

$$\begin{cases} \frac{1}{2} S_2 + 2HCl = H_2S + Cl_2 : K_D = \frac{p_{H_2S} \cdot p_{Cl_2}}{p_{S_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{HCl}^2} \\ H_2S = H_2 + \frac{1}{2} S_2 : K_B = \frac{p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2S}} \end{cases}$$

この場合も反応 C, E の時と同様 $p_{S_2} = 1, p_{HCl} = 1$ とおくと、次の二つの方程式が得られる。

$$\begin{cases} K_D = p_{H_2S} \cdot p_{Cl_2} \\ K_B = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}} \end{cases}$$

これを解いて次のような関係が得られる。

$$\log p_{H_2S} = \frac{1}{2} \log K_D - \frac{1}{2} \log (1 + K_B)$$

表 16

反応 D, E による H_2S 平衡圧

T°K	log p _{H₂S}	これから計算した 反応D, Eが平衡に なつたときの H_2S 分圧は表16のよう になる。 A乃至Dの硫化 水素平衡圧をまと めて図2に示した。
1000	-4.27	
1500	-3.69	
2000	-3.58	
2500	-3.50	

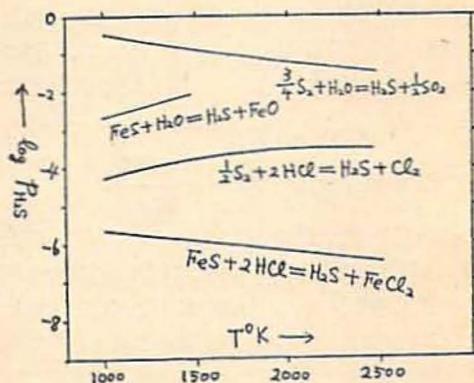


図2 各反応の硫化水素平衡圧

5. 水蒸気及び塩化水素の H_2S 発生作用の検討

以上に求めた各反応の $\log p_{H_2S}$ の値を図2から比較して明らかのように、硫黄蒸気と水蒸気との反応が圧倒的であり、他の反応、殊に塩化水素の作用は全く無視し得る程小さい。幸いこの問題に関する実測例が二三あるのでこれと比較してみる。表17に示されたように実際に認められる H_2S 分圧は反応Cによるものの計算値に比べて遙かに少ない。

表 17

硫化鉄発破の実測例

爆薬 A (9)	爆薬 B (7)	
H_2S	H_2S	SO_2
0.116%以上 (0~15分)	0.298%	0.028%
0.115 (10~15分)	(6分後)	(6分後)
0.03 (15~20分)	0.058	0.012
0.02 (20~30分)	15分後	(15分後)

表 18

爆発生成ガス中の H_2O , HCl

	爆薬 A	爆薬 B
H_2O	46%	53%
HCl	25%	0%
爆発温度	4110°K	3050°K

これは拡散等が実際には起るので当然のことである。しかし我々の結論通り、 H_2S の発生量は HCl を発生するとしなるとに拘らず結同程度であつて、この点からも H_2S は水蒸気の作用で発生したものであることが肯定されよう。

実際の硫化鉄や硫黄鉱の発破では、 H_2S 発生量の濃度が、爆薬ガス成分や爆発温度の外、鉱石の種類、坑内の通気、換気の状態によって大いに变化してくるであろうから、爆発生成ガスの組成や爆発当時の温度等のみから H_2S の全発生量、濃度等を定量的に論ずることは出来ないし、ちがう爆薬を同一条件で実験的に比較することも困難であろう。

爆発温度は、明らかに高い程 H_2S 発生量も増すものと考えられる。高温に保たれている短時間の間に(即ち急速に冷却されて反応が停止するまでに)反応がより多く進み得るからである。しかし実測例からはこの点はわからない。

6. 塩化水素が酸として常温で作用する場合

以上は爆発時の高温に於ける各気体の作用について

考えたのであるが、塩化水素が水滴、霧等に吸収されて塩酸溶液となり、酸として硫化鉄に作用する場合についても考えなければならぬ。濃い塩酸が硫化鉄に作用する場合は勿論 H_2S の発生が起り得る。



実際に用いられる爆薬のうち HCl を最も多く発生するもの(爆薬A)の発生ガス中の H_2O , HCl は夫々46%及び25%である。爆発終了後この H_2O が皆蒸発して水となり(坑内での湿度は100%とみてよいから)これに HCl が吸収されるとする。その時は塩酸水溶液の濃度と HCl 蒸気圧の既知関係からみて相当高濃度まで吸収される可能性があり、従つてこれが FeS (黄鉄鉱の分解生成物)と反応して H_2S をかなり発生することも考えられる。但しこれは HCl が完全に用いられた時の事であつて、実際には水への吸収速度と大気中への HCl の拡散速度の大小を考えると、吸収される HCl は極く僅かであるものとみられ、これによる H_2S の発生も殆ど問題にならぬ量になると思われる。

この反応は前に考えた気体の作用に比べて時間的にかなり遅れて始まり、 H^+ の濃度がある程度以下になるまで次第に進んでゆく性質のものである。

前記の実測例からみて、爆発生成ガス中の HCl の有無が H_2S の検出量に無関係な事、及び H_2S 濃度が時間的にかなり早く減少している事からみてやはりこの酸としての作用は、今の場合無視し得るものと思う。

7. 結 論

- (1) 硫化鉄、硫黄鉱の発破の際の硫化水素の発生は、発破のための高温度のために生じた硫黄の蒸気が、爆発生成ガス中の水蒸気と反応して生じるのであり、今まで推定されていた塩化水素と硫化鉄の作用によるとの説⁽⁹⁾は信じられない。
- (2) 塩化水素が坑内に生じた水滴に吸収され、酸として硫化鉄等に作用することはあり得るけれども、高温での水蒸気と硫黄との反応に比べれば問題にならないと思われる。
- (3) 実際に検出される H_2S の量は、拡散、空気による稀釈によって稀薄になるから熱力学的平衡圧に比べて非常に少量である。これは高温での H_2S 生成反応が急速な冷却で直ちに停止してしまうからである。実際に検出される量を決める因子は使用爆薬の外、鉱石、坑内の条件等が入ってくるから、これに関しては又別の見地から論じなければならぬ。

参 考 文 献

- (1) D. E. Gardner: U. S. Bur. Mines Bull. (1927) 287
- (2) G. Wunderlich: Z. Elektrochem 56 218 (1952)
- (3) S. Todd & K. R. Bonnickson: J. Am. Chem. Soc. 73 3894 (1951)
- (4) J. P. Coughlin: J. Am. Chem. Soc. 72 5445 (1950)
- (5) ここでは「化学便覧」(丸善) p557, p579 からとつた。
- (6) E. Justi "Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie, Disoziation technischer Gase" Berlin (1938)
- (7) 仁田富男他: 工業火薬協会誌 14 207 (1953)
- (8) J. P. Coughlin: J. Am. Chem. Soc. 73 4184 (1951)
- (9) 鉱山保安局: 日本鉱業協会誌 69 360 (1953)
- (10) 石原, 須藤: 東北大学選研彙報 8 189 (1953) 同上 ..Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A6 561 (1953)

爆薬近傍に於ける力の観察

(昭和 29 年 6 月 20 日 受理)

田 中 一 三

(日本油質 武豊工場)

I 緒 言

爆薬が爆発するとき、その周辺に現れる動的、静的な力の分布を知ることは、実用的な意味ではもちろん、爆こう理論の観点からも、きわめて興味ある問題である。薬包中の爆こう波の構造⁽¹⁾、噴出する衝撃波⁽²⁾、ガス流⁽³⁾等について、これを理論的に取扱った論文は数多く見られ、それぞれ相当な実験データを基礎として組立てられてはいるが、この領域での実験データは、まだ今のところそれがはらんで整理に困るという段階ではなく、むしろ少きに過ぎると言つてもよからう。従つてそれに伴う理論も、今後多くの実験をまつて、更に修正発展の余地が残されているものと見なければならぬ。

爆こうのように複雑且つ短時間の現象では、これを個々の状態量に分離して測定するのは並大抵のことではなく、このことが爆こう現象の解析を非常に困難なものとしている。しかし現象を複合したままの形で取扱えば、この領域での実験もまたいろいろ方法を考えることが出来る。例えば爆発薬包の内部又はかたわらに置いた物体の挙動を調べる⁽⁴⁾ようなことは爆発によつて出来る力の場の解明上、簡単且つ有効な方法と思われる。ただその場合、これを以て現象の本質を云々しようとするためには、得られたデータが何と何との

複合因子からよつて来たものであるかという判断を、慎重にして見誤らないことが必要である。

筆者はその意味で、ここに一連の実験結果を述べるにあたり、先ず現象の本質に対する二三の仮定を立て、それをいろいろな角度から検討してゆく方法をとりたいと思う。

II 実 験 法

図1の如く、爆発薬包の後端にベアリング用の鋼球を装着し爆発時の力を利用して球を一定距離隔てた鉛



図1 侵入度の測定

図2 侵入度の定義

ブロックに打ちあてる。もちろん球はブロックの中にめり込むが、普通の工業爆薬でいどの力では、鉛ブロックに3×7×7cmのものを使えば、球のあたつたブロックの裏側にふくらみを生ずるようなことはない。従つて同じ大きさの球を用いたときには、球の飛行速度と、その鉛への侵入度(図2の定義)入との間には、ある簡単な関係を予想し得る。すなわちこの侵入度は、