

木粉・木炭の發火燃燒性と無機鹽類の影響

(昭和22年2月20日受理)

會員 正、 田 強*

第一報 連續秤量法による
發火燃燒性試験

緒 言

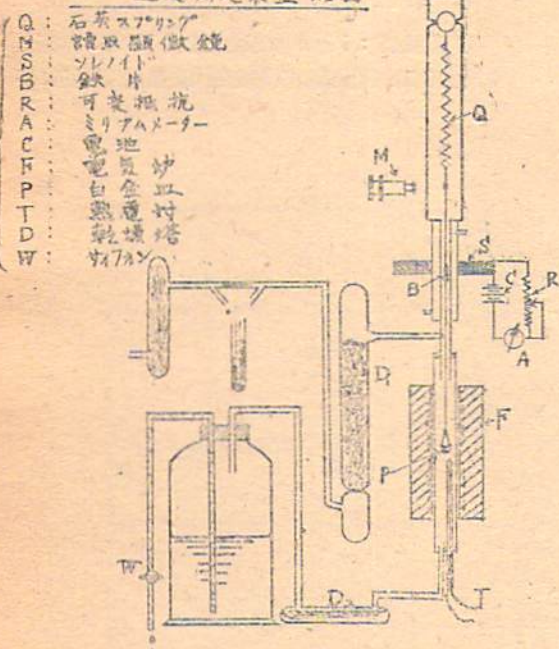
本研究は固體粉末の燃焼と爆發に関する研究の一端として行つたもので、木粉、褐色木炭、黒色木炭及び活性炭と漸次炭素含量の多い四種の試料に就き、その發火及び燃焼狀況を調べ且つこれらに対する無機鹽類添加品の影響を種々の角度より検討せんとしたものである。

I 實驗装置及び方法

装置には大島福田氏がコークス及び木炭の燃焼研

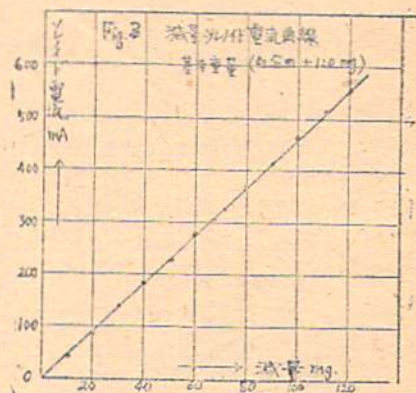
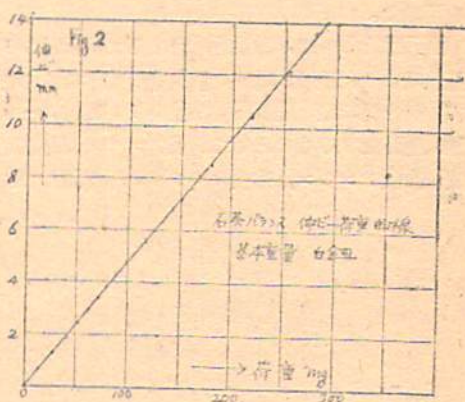
白金線を介して白金皿を吊し、試料 120 mg を入れ一定流速の乾燥空氣 (110 c.c./min) を通じつゝ一定速度で加熱して行く。それに應ずる重量を零位法により、鐵片を一定位置に止めるに要するソレノイド電流をミリアンペアにて讀取る。下部より挿入した熱電對を試料に近接せしめ温度を測る。之より温度重量減少曲線を描き、150°C 近傍迄の減量を水分とし、900°C 以上にて殘存した部分を灰分としこの兩者を控除した量に對する減量曲線を描き之を燃焼曲線と呼ぶ事にする。反應が急激となり始める點を發火點とする。本法により最初の緩慢酸化反應、發火及び其以後の燃焼狀況を追跡する事が出来る。但し留意すべきは、發火後は試料の自己加熱が

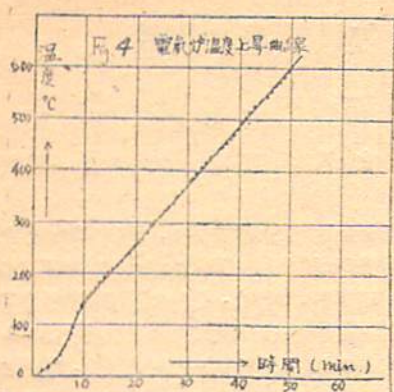
Fig. 1 バネ秤による發火燃焼速度測定装置略圖



究に用ひられた高温バネ秤装置を適用した。(工化 32 734) 略圖を Fig. 1 に示す。石英スプリングに

* 東京大學第一工學部火藥學教室





生じて爐温より高くなつておる事であつて燃焼速度を考へる場合、爐温は燃焼温度では決していないのである。

パネ秤法の基礎資料である伸び一荷重曲線、減量一ツレノイド電流曲線、及び爐温上昇曲線を Fig. 2 ~ 4 に示す。

II 試料

四種の試料に就き元素分析(炭素、水素、灰分定量、他は 100 より控除)した結果は表 1 の如である。

試料は攪邊篩にて一時間篩ひ粒別し、無機鹽類を

表 1

	炭素%	水素%	酸素、窒素、其他%	灰分	備 考
活性炭	87.24	2.05	8.91	1.80	市販品(朝日化学)
黒色木炭	78.56	5.70	15.24	0.50	収炭率 33% 黒色火薬用、樟木
褐色木炭	60.05	7.10	32.05	0.80	収炭率 75%、原材樟木
木 粉	50.70	6.00	42.60	0.70	ダイナマイト用、原材樟木

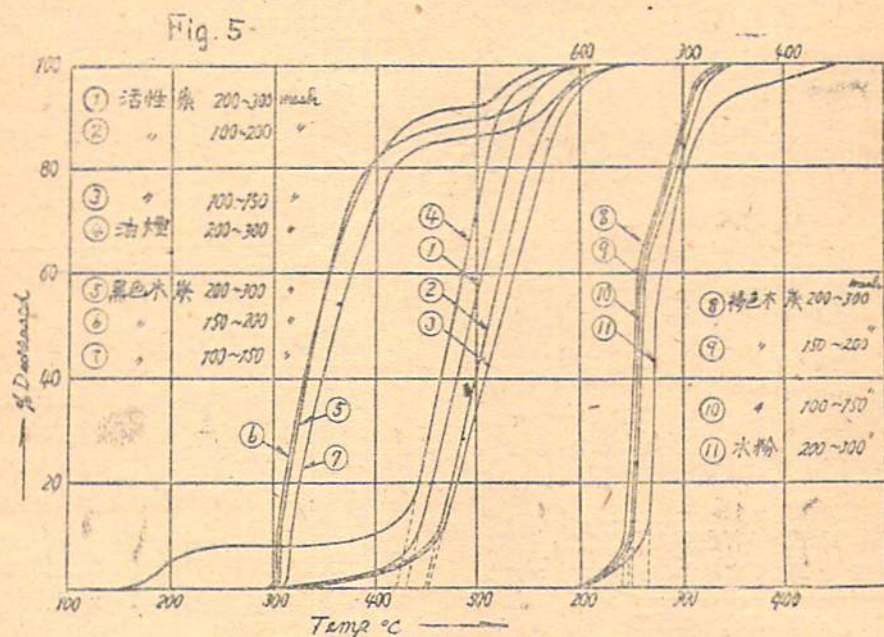
混合する場合の試料は凡て 200~300 mesh のものを用ひた。

混入鹽としては、酸素運傳體として鹽素酸カリ、過鹽酸カリ、硝石、硝安、發火を促進するものとして、鹽化第二銅、醋酸鉛、苛性カリ、苛性ソーダ、發火を阻止するものとして磷酸アンモン(磷安)、硫酸、弗化アンモン、弗化カルシウム等を選んだ。混

合は主として5%とし、充分混合する。苛性アルカリは溶液として混じたる後乾燥す。

III 實驗結果

A) 活性炭: Fig 5 に示した如く 200°C 附近より始まる長い緩慢酸化反應を経て定常的な燃焼に移る。



細粒の物程發火點は低く、燃焼速度は早い。曲線の急上昇する部分を伸して温度軸と交る點を發火點と呼ぶ事にすれば ①②③④ 試料の發火點は夫々 430°, 445°, 448° 及び 420°C である。①は活性炭 200~300 mesh のもの、②は 150~200 mesh、③は 100~150 mesh ④は参考として油厘(200~300 mesh)に就き行つたもので油厘は 200°C 近傍で揮發する成分を若干含有する他は活性炭と殆ど同じ経過を辿る。

燃焼の速度は發火後 80% 減量する迄を平均すると ① 4.83 ② 4.71 ③ 4.60 ④ 5.70 mg/min 程度であり概ね均等に燃焼が進行して行くが 50~60% 燃焼した縁で最大速度を持つ。本法による實驗の再現性は發火點の位置に $\pm 5^\circ\text{C}$ 程度の開きが出るが燃焼曲線は極めて良好な類似形をとり、只位置が僅かづれるのみである。

B) 黑色木炭

Fig 5 に示した如くで活性炭と異なる點は緩慢酸化期間がなくて突然に發火し 10% 附近迄急速に以後比較的均等に燃えて 80% 附近に至ると反應は一時中斷されるが爐温の上昇と共に再び反應を始める。發火點は ⑤ 205° ⑥ 200° ⑦ 210°C で粒度による影響は認め難い。燃焼速度は粒子の細い物が稍早く 200~300 mesh のもので最初の 10% 附近迄が 16 mg/min 10~30% 迄 8.4 mg/min、30~70% 迄 5.7 mg/min、で活性炭より稍早く、油厘と同程度で燃焼が進行する。100~150 mesh のもので上に對應す

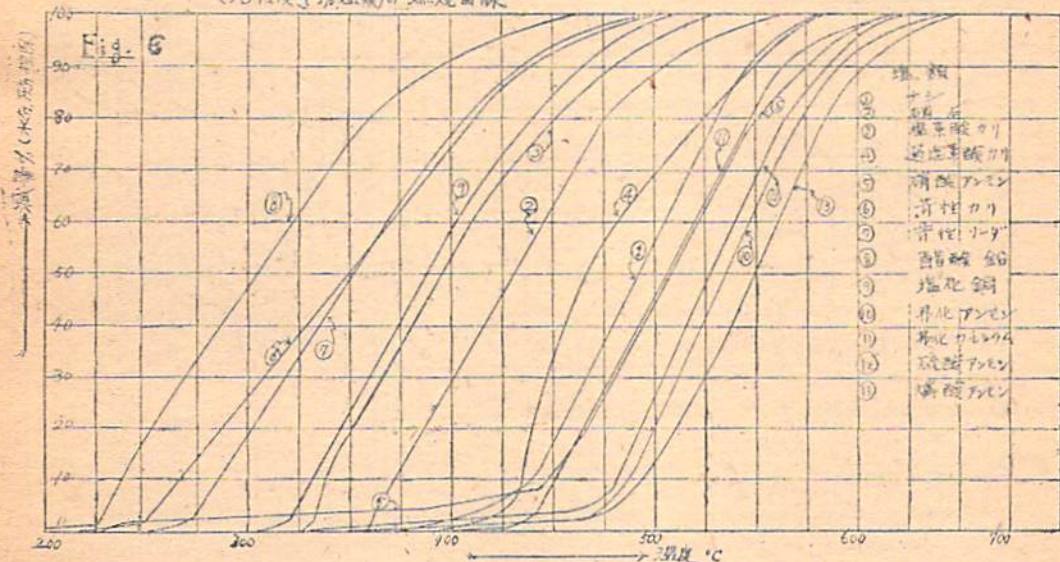
る燃焼速度は 7.9, 4.9, 4.2 mg/min である。尙圖示してないが 200~300 mesh 黑色木炭を 40% 硫酸にて煮沸 4 時間、浸漬 40 日後水洗して乾燥した試料の發火點は 205°C、燃焼速度は 7.0, 5.4, 6.0 mg/min で燃焼がより均等となり最初の急激な分解が消失してゐる點より考へると此の急激な分解は木炭中の有機物によるもので硫酸處理の影響はこの易分解物を溶出し去つた爲ではないかと推察される。80% 邊で反應が中絶状態になるのも一つの特徴である。

C) 褐色木炭及び木粉

Fig 5 に示した如くで、褐色木炭と木粉はその燃焼経過が酷似してゐる。若干の緩慢酸化の期間があり、此の間に有機物の分解が起り可燃ガスを生ずるが、この分解による發生熱の爲次第に試料の温度が上昇し激しく分解が生ずる。(分解ガスは可燃性であるが發着してゐるか否かは本法ではわからぬ)。この事は黑色木炭、活性炭の表面燃焼とは根本的に異なるもので 50~60% 迄は急激に分解が進み、後には炭化せられた木炭(おき)が残つて之が續いて表面燃焼を行ふ。褐色木炭のこの後期の燃焼速度は丁度黑色木炭の主燃焼速度に匹敵する。木粉は有機物のみである爲か炭化の過程がより緩慢に生じてゐる。

褐色木炭の發火點は ⑧ 240°, ⑨ 250°, ⑩ 247°C 木粉は ⑪ 265°C、燃焼速度は發火後 55% 迄は ③ で 38.0 mg/min、55~75% 間が 6.2, 75~95% 間が 5.4 mg/min である。木粉では夫々 49.0, 9.1,

(活性炭+5%油厘)の燃焼曲線



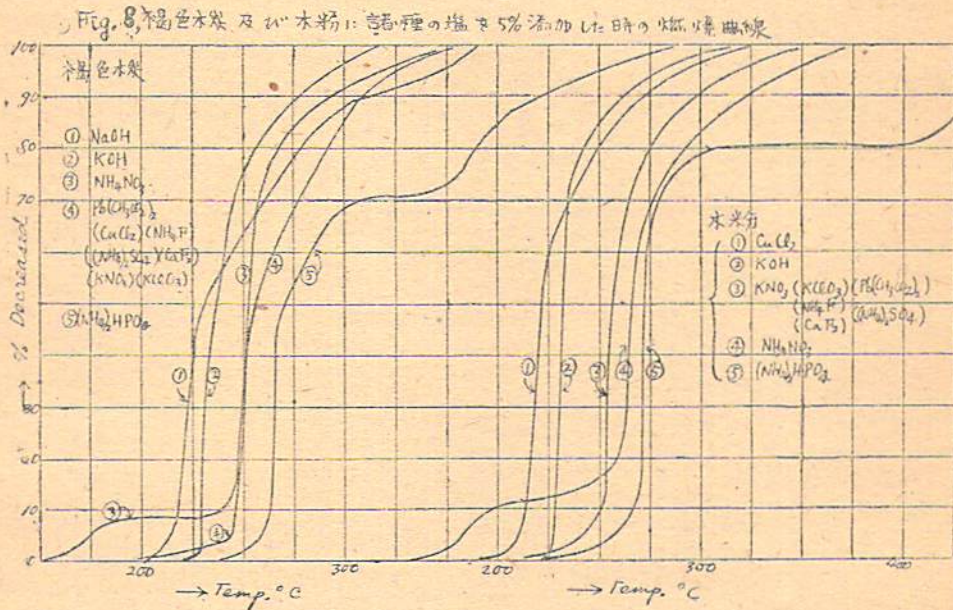
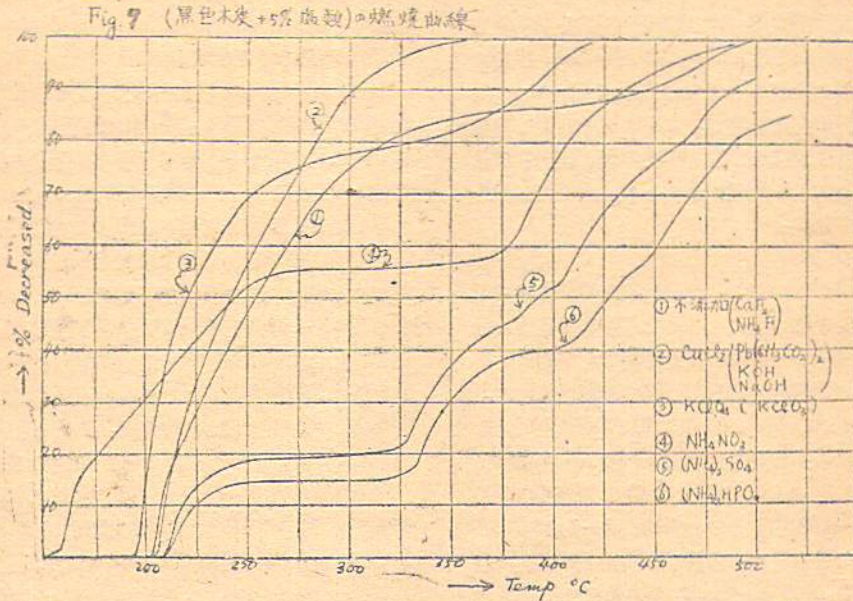
5.2 mg/min で發火以前に分解する量は木粉が 15% で褐色木炭は約 7% である。

D) 無機鹽類添加の影響

活性炭に種々の鹽を 5% 混入した時の結果は Fig 6 に示す。添加鹽の影響は發火點に對し極めて顯著であるが燃焼曲線の形状には大した影響がない事を知る。酸素過飽和を混じた場合は何れも初期の反應が加速せられており特に $KClO_4$ にて著しく、

NH_4NO_3 では低温 225° で酸化が生じておるが混入量の少い爲か燃焼に至らぬ。一般的に低温で發火してゐる場合には燃焼曲線の勾配が緩かで速度が少ないが之は鹽類の影響といふよりもむしろ爐温の低い爲放散熱量が大きく燃焼熱による自己加熱が滅殺される事に原因するものと思はれる。發火點は一括して表 2 に示した。

次に黒色木炭に對する鹽類添加の影響は Fig 7 に



示したが混亂を避ける爲發火點は稍異なるが曲線の形狀が相似的のものは括弧を付して指示するに止め曲線は描かなかつた。發火點を低下せしめてゐるのは硝安、過鹽素酸カリ、苛性ソーダ、弗化カルシウム等で、燐安硝安は稍上昇せしめ他は大差ない。(表1参照) 燃焼曲線の形狀は活性炭と異り複雑な變化を蒙つてゐる。即ち硝安、燐安、硝安を混入した物は階段的に酸化が進行して 400°C の邊で何れも最後の燃焼段階に入つてゐる。原試料にもこの傾向は認められた。所が鹽化銅苛性ソーダ等を混入した場合は最後まで均齊に燃焼してゐる。

褐色木炭及び木粉に対する影響を Fig 8 に圖示した。この兩者に対する影響は各鹽共良く似てゐる。硝安の影響は何れの試料に對しても最初の一部分のみ酸化するが本來の燃焼には至らぬ。苛性カリは誘導期間を短縮して發火を促進する。苛性ソーダ、鹽化銅、鹽化鉛等も促進的傾向が認められる。燐安の影響は特長的で黑色木炭同様反應を中斷せしめるがその位置は褐色、木粉と純炭素分の少い程上昇してゐる。即ち燐安の阻止作用は炭水化合物に對しては効果なく純炭素に近付いた組織になつた時に効果が現はれるものと云へる。

表1 活性炭、黑色木炭、褐色木炭及び木粉の發火點に及ぼす鹽添加の影響
(添加量は何れも 5%)

	混入鹽	活性炭	黑色木炭	褐色木炭	木粉
0	ナシ	430°C	205°C	240°C	265°C
1	KNO ₃	360°(-70°)	—	252°(+12°)	250°(-15°)
2	KClO ₃	330°(-100°)	200°(-5°)	260°(+20°)	265°(0)
3	KClO ₄	430°(0)	190°(-15°)	—	—
4	NH ₄ NO ₃	~430°(0)	160°(-45°)	240°(0)	250°(-15°)
5	KOH	240°(-190°)	195°(-10°)	225°(-15°)	220°(-45°)
6	NaOH	270°(-160°)	190°(-15°)	210°(-80°)	—
7	Pb(CH ₃ CO ₂) ₂	222°(-203°)	195°(-10°)	240°(0)	248°(-23°)
8	CuCl ₂	320°(-110°)	200°(-5°)	250°(+10°)	200°(-65°)
9	NH ₄ F	470°(+40°)	195°(-10°)	258°(+18°)	250°(-15°)
10	CaF	445°(+15°)	190°(-15°)	258°(+18°)	260°(-5°)
11	(NH ₄) ₂ SO ₄	468°(+38°)	208°(+3°)	240°(0)	265°(0)
12	(NH ₄) ₂ HPO ₄	480°(+50°)	206°(+1°)	260°(+20°)	255°(-10°)

[註] *印は特に燃焼曲線と對比して見る必要ある事を示す。() は原試料との差を示す。

IV 考 察

以上の實驗結果より注目すべき諸點を記し若干の考察を加へる。

1) 活性炭は發火點最も高く緩慢酸化の誘導期を経て發火中心が形成せられ、以後均齊な燃焼を持続し、灰分の蓄積、可燃分の減少と共に燃焼速度は漸減して行く。

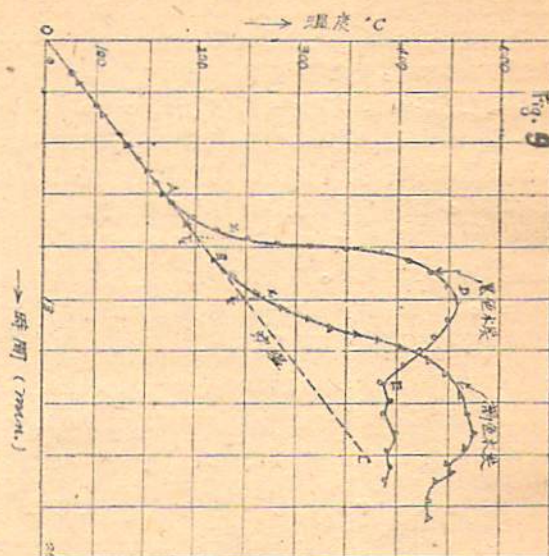
2) 黑色木炭は木粉と活性炭の中間に位する炭素含有量を持ち若干の酸水素含有の有機物を含む。加熱してゆくとこの有機物が先づ酸化分解し次で炭素燃焼に移行するが木粉褐色木炭と著しく異なる點は、黑色木炭では誘導期間が無く突然に發火する事である。この原因は尙明かでないが著者の推定では、黑色木炭の有機物は褐色木炭の夫よりも更に分解の進

んだ状態に在り従つて低温分解を行はぬ爲或る温度迄は變化を受けぬが有機物の發火點に至りそれが分解するとその分解の傳播は活性炭等の純炭素に近い場合よりも極めて容易に進行し(水素、炭素の介在に依り)急激に發火に至るものと思はれる。又今一つの黑色木炭燃焼の特長は 70~80% 燃焼後反應が一時中斷爐温 400° 近傍で再び燃焼を始める事である。この理由も判然としないが、燃焼の傳播を容易ならしめる水素、酸素含有成分が燃焼を完結して炭素のみ残り、之は前者に比し大なる活性化熱を要する爲散逸熱の方が大となつて反應が一時止るが爐温上昇によりて炭素の表面燃焼が開始されるのではないかと考へられる。即ち活性炭の場合の發火燃焼状況に近い状態となるものである。

3) 褐色木炭及び木粉は易分解有機物を含む爲比

較的低温度より分解を始めるが最初分解に要する熱量が分解による發生熱よりも比較的大きい爲に自己加熱は黒色木炭の場合より緩慢に生ずる。この間の事情を証するものとして Fig 9 を示す。之は坩堝に試料約 10g を入れ、その内部に熱電對と空氣送尿管を入れ、直線的に温度を上昇せしめて黒色木炭と褐色木炭の温度變化を見たものである。即ち黒色木炭では温度上昇が極めて急速に行はれる事を知る。

各鹽類の影響に就ては次報に總括して述べる事とするが活性炭に對しては發火點に對する影響が極めて大きく、燃焼速度には大なる影響はない。又黒色木炭等では發火點はそれ自體低い爲鹽によりても左圍の影響はないが燃焼曲線には相當の影響を受ける。之は黒色木炭等は活性炭の如く比較的純粋な炭素ではなくして多くの殘存有機物を含み、燃焼過程自身が随時變化しつゝある爲鹽の影響を受ける反應



と然らざる反應とが存する爲と考へられる。(續く)

炭礦爆薬の爆發時に於ける食鹽の機能に就いて

(昭和 23 年 1 月 25 日受理)

會員 村 田 勉*

(第一報)

I 緒 言

炭礦爆薬中の一成分たる食鹽の作用に關しては、從來爆發時には食鹽は融解するだけで大して熱を奪はないから爆勢には大きな低下を來さしめないが、爆發後の瓦斯の膨脹の際氣化して大なる氣化熱を奪ひ瓦期温度を低下せしめると考へられてゐる、然しかゝる定性的な説明では現象の正確なる認識とは言へないので、此處には定量的に理論的計算を行つて考察することとする。

II 食鹽の既知性質

1 氣壓の下で温度と食鹽の状態變化との關係で既知のものは次の如くである。

* 日産化學工業株式會社武豊工場

表 1

變 化	温度 (°K)	熱の吸収量 (Kcal/mol)
融 解	1,073	7.2
蒸 發	1,712	44.68
解 離	3,000	69.8

但し解離の場合

$2\text{NaCl}(\text{氣態}) \rightleftharpoons 2\text{Na}(\text{氣態}) + \text{Cl}_2 - 139.6$ の解離度は $3,000^\circ\text{K}$ にて 0.00947 即ち 1% 足らずであり、その際の解離熱は常温の場合のものである。此の解離度は山家信次教授の計算値である。

III 炭礦爆薬の爆發温度及び火薬力の計算

一例として次の如き成分の确实ダイナマイトに就き計算して見る。

NG. Gel	8%
NH_4NO_3	64%