

報 文

硫化鉱中の発破後ガスに就いて

(昭和 28 年 12 月 12 日 受理)

仁多 富男・岩崎 信治・阿坂 重文

(日本化薬株式会社 厚狭作業所)

結 言

同和鉱業柳原鉱業所の応援及び協力を得て、硫化鉱中の発破後ガスの試験を実施した。その結果普通ダイナマイトの発破後ガス中に存在する有毒ガスたる一酸化炭素及びニトロセガスは従来他の多くの鉱山で試験した結果と大差なく、むしろ少いにも拘らず、硫化鉱中の発破後ガスには猛烈な刺激性があり、同一口の爆薬で母岩中に於ける発破を行つた後ガスとは、その性質を全く異にしていた。そこで鉱石と発破後ガスとの反応を考慮し、硫化水素、亜硫酸ガスの試験を実施したところ何れも有毒な程度に於て一酸化炭素やニトロセガスを凌駕していることを見出した。この様な事は外国文献には見られるが我が国に於ては恐らく最初と考えられるから今後の鉱山に於ける発破後ガスに対する警戒や考察の参考となると考えて試験結果を発表する。

I 発破後ガスの試験

試験に使用したダイナマイトは従来から広く各鉱山に使用されている新桐ダイナマイト (32粒×112.5瓦) でその配合成分は表1に掲げる如きものであり、それより発生する有毒ガスとしては内外に於ける幾多の試験結果、一酸化炭素及びニトロセガス以外は問題になるとは考えられない。

表 1

爆薬名	ニトログ リセリン	ニトロセ ルローズ	硝酸アン モニウム	木粉及 澱粉	油 剤
新桐ダイ ナマイト	28~ 32%	1.0~ 1.4%	57.5~ 63.5%	5~9%	0~ 0.5%

そこで携帯用ハルダン型分析装置を用いてCO₂及びO₂を分析し携帯用グラハム式一酸化炭素分析装置 (I₂O₅法) によりCOを北川式検知管を利用してNO₂を分析した。その試験結果は表2に示す如くである。尙硫化鉱中の硫黄分は48~50%で、表中で充填薬とあるの

表 2

No.	月日	試験場所	供試 爆薬	穿孔 数	発破法	試 料 採 取	CO ₂ (%)	CO (%)	O ₂ (%)	NO ₂ (%)	備 考
1	10月20日	{ 12番坑 33條35号東向	新桐 115本	13孔	ピラミット 導火線	発破前	0.1	-	02.8	-	岩質輝綠岩 刺激性弱し
						発破後	2.7	0.16	19.3	0.006	
2	10月20日	{ 12番坑 33條35号西向	新桐 72本	9孔	加背割り導 火線	発破前	0.2	-	20.8	-	岩質硫化鉱 刺激性強し
						発破後	0.4	0.02	20.5	trace	
3	10月20日	{ 9番坑 34條西26号	新桐 110本	12孔	ピラミット 導火線	発破前	0.2	-	20.8	-	岩質輝綠岩 充填物刺激性 弱し
						発破後	1.2	0.11	20.1	0.0003	
4	10月20日	{ 10番坑 26條西25号	新桐 130本 10本	15孔 3孔	ピラミット 導火線 3孔磐下げ	発破前	0.1	-	21.0	-	岩質含銅硫 化鉱刺激性強し
						発破後	1.2	0.04	20.2	0.0005	
5	10月21日	{ 上一番坑 7條20号南向	新桐 131本	15孔	導火線	発破前	0.1	-	21.0	-	岩質硫化鉱 救命器使用
						発破後	0.8	0.04	20.1	trace	
6	10月21日	{ 上一番坑 7條20号東向	新桐 140本 20本	15孔	ピラミット 小割導火線	発破前	-	-	-	-	岩質硫化鉱 救命器使用
						発破後	1.0	0.04	20.0	trace	
7	10月21日	{ 上二番坑 北向新切取	新桐 120本	15孔	ピラミット 導火線	発破前	0.1	-	20.8	-	岩質珪化輝 綠岩刺激性弱し
						発破後	0.7	0.04	20.4	0.0005	

は試験的に薬綯を使用したのである。

以上の試験に於て判明したことは当鉱山に於ては加背が2.2×2.5米位で普通の鉱山より大きく従つて発破後ガス中の有毒ガスたる一酸化炭素及びニトロセガスの量は少いと考えられる。然し母岩中に於ける発破後ガスの刺激は他鉱山に比較して差異が認められないが硫化鉱中に於ける発破に際しては刺激が特に著しく耐え得られない程度であるため鉱石と後ガスの反応が考慮される。D. E. Gardner 氏等の報告¹⁾の中にも硫化鉱中に於ける発破後ガス中に SO₂ 0.09%, H₂S 0.07%を見出した試料の事等が報せられている故、発破後ガス中の硫黄系ガスの試験を行う必要を感じ、第2回目の試験を実施した。

II 発破後ガス中の硫黄化合物の試験

第1回の試験の結果に基いて Gardner 氏等の用い

表 3

No.	月日	試験場所	供試爆薬	穿孔数	発破法	岩質	採取時刻	CO ₂ (%)	CO (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (%)	SO ₂ (%)	NO ₂ (%)
1	11月6日	10番坑26 6日\條西25号	新桐 110本	13孔	ピラミット 導火線	硫化鉱	6分後	2.7	0.069	19.6	0.298	0.028	0.0001
2	11月6日	12番坑33 6日\條35号西向	新桐 60本	9孔	加背 割線	〃	〃	1.0	0.030	20.5	0.065	0.004	trace
3	11月7日	0番坑11 7日\條17号	新桐 130本	15孔	ピラミット 導火線	輝綠岩	11分後	2.3	0.149	19.9	0.002	0.000	0.0030
4	11月7日	上一番坑7 7日\條20号南向	新桐 130本	15孔	ピラミット 導火線	硫化鉱	15分後	1.4	0.059	20.0	0.058	0.012	0.0010

備考 CO₂, O₂ はハルダン型分析装置, COはグラハム式, NO₂は北川式検知管による。

硫化水素: 10ccのアンモニア性塩化カドミウムを水で稀釈したものを入れた2個の吸収管に試料の一定量を通じたものを、坑外に持出し亜硫酸ガスを除去するために空気を10立通した。

次に溶液を吸収管から500ccのピーカーに移し250ccまで稀釈した。硫化カドミウムの黄色沈澱は攪拌し乍ら溶液が無色になり、リトマスに酸性を呈するまで徐々に濃塩酸を加えて溶解した。そして直ちに0.04N沃素規定液で澱粉を指示薬として滴定した。アンモニア性塩化カドミウム溶液は塩化カドミウム2瓦を水400ccに溶解し、濃アンモニア水250ccを加えた後全体を1立に稀釈して作った。

亜硫酸ガス: 亜硫酸ガス吸取には0.04N沃素溶液10ccを適当な高さまで蒸留水で稀釈した吸収管0.04Nチオ硫酸ソーダ2ccを水で稀釈した補助吸収管及び機械的に飛出して来るチオ硫酸ソーダを捕捉する蒸留水を入れた吸収管の3個を連結したものに試料ガスの一定量を通した後坑外に於て250ccピーカーに洗ひ出し、澱粉を指示薬として、残存せる沃素をチオ硫酸ソーダ

の試験法を利用して硫黄系ガスの試験を実施した。今回の試験では試料の採取は鉱山側の救命器を持つた人に行つてもらつた。試料採取場所は引立前5米の附近で胸の高さから天盤附近までということに願つた。試料ガスの補集に當つては従来の如き二連球とゴム球を用いることは硫黄系ガスの採取に対して反応することが予想されるので、ライファン袋の空気を吸引して充分排気したものを利用したライファン袋は導火線の燃焼ガスで予備試験した結果では硫黄系ガスの濃度変化は半時間では目立たなかつた。そして補集したガス試料は坑内で直ちに一定量の沃素規定液を入れた洗気瓶及び塩化カドミウムのアンモニア溶液を入れた洗気瓶に別々に一定量を通じ、残部の試料でCO₂, CO, O₂の試験を実施した。その結果を表3に示す。

表3に掲げた硫黄系ガスの分析法は Gardner 氏等¹⁾に従つて次の如く行なつた。

の規定液で滴定した。次に同様に一定量の空気を通し空試験を行い補正す。硫化水素も亜硫酸ガスも沃素に対し全く同様に働くので亜硫酸ガスの量は、この%から硫化水素の%を差引いて算出した。

III 結果の考察

ダイナマイトの発破後ガスは、その配合成分からも明らかな如く、普通炭酸ガス、一酸化炭素、水蒸気、窒素、水素、炭化水素、窒素の酸化物であり、それらの割合はダイナマイトの組成や発破の條件によつて異なる。之等のガスの空気中に混入した場合の生理作用に関しては筆者も詳細を知らないで一般に權威ありとされているフルーリー及びベチェルニク著「有毒ガス」²⁾及び Gardner の報告¹⁾を参考として考察する。

- 発破後ガス中の窒素、炭酸ガス、炭化水素、水素等は吸収しても実際上害はないがその含有量が高くなり、酸素が安全限界以下になれば危険である。
- 一酸化炭素: 坑内に於けるガス中毒の際よく引

合に出され、又実例も多い有毒ガスである。無色無味無臭で化学的にも比較的安定であるから滞留し易い。

- c) 亜硫酸ガス：ダイナマイトの後ガス成分ではないが鉄石中で発破された際に発生することは古くから云われている。粘膜に対する烈しい刺激性をもつガスで刺激は特に眼及び咽喉に起る。この刺激には習慣性がある。
- d) 硫化水素：これもダイナマイトの後ガス成分ではないが硫化鉄中の発破で見出された例はある。小量でも臭気で判る。然し濃度が高くなると低濃度に於けるが如く強力、不快でなくなる。又亜硫酸ガスが共存すると臭気が弱まる。
- e) 窒素の酸化物：ダイナマイトの後ガス中に存在する有毒ガスの一つで臭気や刺激により判る。このガスは中毒した場合、見掛は恢復し、数時間又は数日後死ぬことの多い点で、一酸化炭素と異なる。
- f) 其の他の発破に伴う有毒ガスとしては、青酸、アンモニア、アクロレイン等が考えられるが之等に基づく発破後ガス事故は見当らない。又ダイナマイトの後ガス試験で問題となる量発生した文献も見当らない。

以上問題となるガスの単独に空気中にある場合の人間に対する影響は研究者により、相当区々であるが「有毒ガス」中に掲げられている表を表4に掲げる。

表4と実験値を比較すると一酸化炭素やニトロゼガスと云うよりも硫黄系ガスの危険であることが明らかである。尙酸素欠乏は他に有毒ガスのない場合には問題とならない程度である。

次に発破後ガスによる実際中毒の際には以上の各ガスが混在するのであるから単一ガス中毒の場合と異なり、累加されるだけでなく、累加した以上の作用増強のあることもあり、相互に作用を減弱させることもあり、又複合作用によつて、新しい特異な作用を呈することもあると云われているから、真に問題は複雑である。然し一般に硫化鉄中に於ける後ガスが母岩中に於けるものよりも危険だということが云われている。

次に硫黄系ガスが硫化鉄中の発破に於て、発生される理由は Gerdner 氏等に依れば硫化鉄から出た硫黄が爆薬の酸素と結合して亜硫酸ガスとなる。時として空気中の酸素がその反応に加わるようであるという。硫化水素の発生する原因は未だ明らかでない。硫黄蒸気に水蒸気的作用や硫化鉄に酸的作用によるものが考えられるが高温に於ては前者によると考えられるとしている。

表4 有毒ガス及び蒸気の人体に対する効力表(フルリーチュルニック：有毒ガス566~568頁)

	即死量	½~1時間 で即死又は 致命死(%)	½~1時間 で重症(%)	½~1時間 耐え得られ 後害なし(%)	数時間作用し て初めて効果 あり(%)	6時間後認め べき微候なし(%)
炭酸ガス	20 (9)	5~6.7	3.35~4.45 (3.0)	3.35~3.9 (3.0)	1.1~1.7	0.55
一酸化 炭素	- (0.5)	0.18~0.26	0.18~0.26 (0.2)	0.045~0.09 (0.1)	0.018	0.009
ニトロ ゼガス	- (0.05)	0.032~0.053	— (0.01)	0.0105~0.0210 (0.005)	-	0.0105
亜硫酸 ガス	- (0.3)	0.0530~0.0650	0.005~0.019 (0.04)	0.0065~0.0235 (0.01)	0.0002~0.0012	0.0025~0.0040
硫化水素	0.068~0.200 (0.08)	0.0430~0.0600	0.0360~0.0500 (0.04)	0.0170~0.0260 (0.02)	0.0070~0.0100	0.0086~0.0130
アンモ ニア	- (0.5)	0.2150~0.3900	0.3600~0.6500 (0.25)	0.0260~ (0.025)	0.0140	0.0085
塩化水素	- (0.3)	0.1200~0.1750	0.1000~0.1350 (0.10)	0.0040~0.0040 (0.01)	0.0007	0.0009
塩素	- (0.05)	0.0035~0.0050	0.0014~0.0020 (0.05)	0.00035 (0.0005)	0.000035	0.0001~0.0002
青酸	0.0270 (0.02)	0.0110~0.0135	0.0110~0.0135 (0.010)	0.0045~0.0055 (0.005)	0.0020~0.0035	0.0020~(0.0035)
ホスゲン	- (0.005)	0.0005~0.0052	0.00125 (0.0025)	- (0.0001)	-	-

備考：(1) 表は Lehmann Hess Zangger による。

(2) ()内は K. B. Lehmann u. Henderson-Haggard の実験による。但し最初の欄は5~10分間の吸入により致死する濃度、其の他は概ね相当する欄に記入した。

上述の如くして生じた亜硫酸ガスと硫化水素は坑内の如く湿気の多い大気中では相互に反応して、硫黄と水になってしまうことが知られている。又亜硫酸は大気中の湿気により酸化されて硫酸となるためにも濃度が下る故に硫化鉱中に於ける発破後ガスを発破直後に呼吸することは危険度が益々増大する。必ず一定の待時間を置く必要がある。次に硫化水素等空気より重いガスは深凹所に集り災害の原因をなすことが多いと云われている。この点も充分注意が払われなくてはならないと考えられる。

IV 結 語

以上の実験並びに考察によれば、発破後ガスと硫化鉱との反応による異状組成の発破後ガスが発生することが明らかとなり、発破直後に於ける後ガス中の硫黄化合物の含有量は単独でも危険な程、存在し得ること

を明らかにした。そして同様に試験した場合でも硫化物を含んでいない場所では発破後ガス中には硫黄化合物の有害量は測定されなかつた。勿論発破後ガス中の一酸化炭素やニトロゼンガスに対しても充分注意警戒されなければならない。

以上の試験は同和鉱業標原鉱業所の関係各位の絶大なる応援と協力を得て実施されたことを記し、深く感謝の意を表します。

V 文 献

- (1) D. E. Gardner, S. P. Howell, and G. W. Jones: U. S. Bur. Mines Bull. 287, 1927.
- (2) フルリー・チェルニク: 有毒ガス: 第6陸軍技術研究所 (昭和17年訳)
〔昭和28年春季講演会に於て発表〕

発破後ガスの試験について (第II報)

仁多富男・岩崎信治・阿坂重文

(日本化薬厚狭作業所)

I 緒 言

前報に於て新設したガス捕集坑道は爆薬が坑内で実用される場合の発破後ガス試験装置として有効である点を報告した。其後坑内に於て発破後ガスの試験を実施したから、その結果及びガス捕集坑道での試験結果について報告する。

II 試験方法及結果

1. ガス捕集坑道に於ける試験

供試爆薬約100gを白砲に装填し、6号電気雷管で起爆し、扉を閉じて20分間攪拌した後捕集坑道の中心部よりガス試料を採取して一酸化炭素は I_2O_5 法、炭酸ガスは労研改良型 CO_2 分析装置を用いて分析した。 NO_2 は北川式検知管で試験して見たが痕跡程度だったので今回は問題にしないことにした。

試験結果を平均した値を表1に掲げる。

表1には平均値を掲げたが、この試験に於て炭酸ガス及び一酸化炭素の発生量は後ガス試料の分析結果に捕集坑道の容積を乗じて得た。試験に当り炭酸ガス発

表 1

	桐	新桐	二号新桐	藤	桂	
試験回数	4	8	8	4	4	
爆ガ 生ス	CO_2 /kg	146	138	133	127	127
	CO /kg	13	10	11	11	13

生量は十数 /kg 一酸化炭素発生量は数 /kg のばらつきがあつた。これは分析誤差のみでなく試験条件にもよるものと考えられるが平均した。

2. 坑内に於ける試験

後ガス捕集坑道に於て試験したと同じ製造口の爆薬を鉱山に送付し、通気の余りよくない適当な掘進切羽を撰定してその切羽の一発破を行い、できるだけ速に引立前約5mの所で天盤附近の坑気をゴム球に採り、坑外に持ち出し携帯用一酸化炭素分析装置(I_2O_5 法)及び携帯用ヘルマン分析装置を用いて採取した当日の間に一酸化炭素、炭酸ガス及び酸素を分析した。 NO_2 は北川式検知管による簡易測定だけを実施した。その際ガス試料は100ccの注射器に採り坑内で直ちに25秒で検知管に通じて測定した。

尙発破に当つてはニューバルブは閉めて置きガス試