

# 雷汞の多量生産に就て

(昭和31年8月24日 受理)

又 木 武 一

(帝國火工品川越工場)

## I. 緒 言

工業雷管に使用される起爆薬としては最近 D.D.N. P. やニトロマンニット等があるけれども、大部分は昔ながらの雷汞とアジ化鉛が多い。現在我国で製造されて居る雷管も総て雷汞で、且其の製法は硝子製レトルトを使用する実験室的製法を拡大したものに過ぎず、過去数十年間同一製造方法を採用して居て、何等著しい進歩が行はれて居ない。然し一般化学工業は最近に至り急速な発達が行はれ所謂オートメーションの時代になって来て居る。此の間にあつて起爆薬だけが危険であるとの理由から、旧態依然たる方法を採用して居る事は許されない。適当な防禦方法を行へば、起爆薬の連続製造も可能であつて、既に独逸では雷汞の連続製造が実用化されて居る様である。現在我国に於て一足飛びに雷汞の連続製造に移る事は困難であるから、既に報告した雷汞の製造条件(工・火・23. p. 107)並(工・火・31. p. 234)を基礎として、現在我国で使用されて居る雷汞製造装置で雷汞の多量生産法を研究し、将来連続生産への足がかりを得る事とした。

尙雷汞製造の主原料である水銀は、生産量が極めて少く我國需要量の約10%しか満す事が出来ず、大部分は外国から輸入されて居る。故に雷汞製造時に生ずる母液並に濃縮液中から水銀を回収して再生する事は、水銀資源並に雷汞生産費の減少と云つた点から極めて重要な事である。従つて回収水銀に関する研究を進めると共に之を使用して製造した雷汞に就て検討を行つた。

## II. 従来の製造法

普通工業的に雷汞を製造する場合には、先づ濃度60%の硝酸 5.7kg に水銀 600g を溶解して硝酸水銀の溶液を作り、之を予め 4.7kg のアルコールを入れた約 100 立入の硝子製レトルトに注加して反応を行はせる。原料として使用する水銀は我国に於ける水銀全需要量の約 1割が火工品に使はれて居る。普通水銀は約 35kg が鉄製のポンプに入れてあるが、表面は空気と接触して居るので脱皮等の目の細かなもので濾過して

不純物を除去すれば、銀白色の純粋な水銀が残る。水銀を 600g 宛秤量して硝酸の中に入れる。既に報告した如く、硝酸の濃度が高い場合に使用量が多い場合には雷汞製造時の反応温度が高くなつて出来た雷汞の純度が悪くなるので、硝酸は先づ 500kg 入りの硝酸タンク(不銹鋼製)に注入し、充分に攪拌して均一な濃度の液にした後比重計を入れて比重を測定し、硝酸濃度が61%になる様に調整する。濃度の決定した硝酸は 5~10 立入の蓋付硝子瓶に 5.7kg 宛入れる。此の硝酸に水銀 600g を入れると水銀は溶解して硝酸水銀が出来るとは、硝酸が過剰にあるから過酸化窒素瓦斯が発生して液は黒褐色となる。硝酸水銀の温度が低いと、雷汞製造の反応が遅くなつて雷汞中に水銀が遊離混入する。反対に温度が高いと反応が激しくなつて出来た雷汞の純度が下る。故に 20°C の水を張つた水槽中に硝酸水銀の置入つた硝子瓶を入れて、約 2 時間放置後一定温度になつた(20°C)硝酸水銀溶液を使用する。従つて冬期には加温する必要がある。20°C に於ける此の硝酸水銀溶液の比重は約 1.47 である。次にアルコールはエチルアルコールを使用するが、純エチルアルコールではなくて雷汞製造中に生ずる蒸餾液を蒸溜して得られる再蒸溜液を約 1割加へた変性アルコールが使用される。濃縮液を蒸溜する場合には 70~90°C の間で蒸溜する気体を冷却凝縮して使用するので、再蒸溜液はエチルアルコールとアルデヒドが大部分である。従つて変性アルコール中の不純物は極く僅かである。然しアセトン等の低沸点化合物が混入すると、雷汞製造の反応中泡立ちが激しくなつて出来た雷汞の純度が下るので、不純物特に低沸点化合物が混入してはいけない。

次に約 100 立入の硝子製レトルトに先づアルコールを注入する。アルコールの量が少いと反応温度が上昇して出来た雷汞の純度が下るので、必ず一定量 4.7kg を別の容器に入れて其の量を確認した後レトルト内に注加する。アルコールの量は規定より少し位多くても反応には余り影響が無いけれども、多過ぎると雷汞製造時の反応速度が遅くなつて出来た雷汞中に水銀が

混入する。レトリット内のアルコールに予め用意した20°Cの硝酸水銀溶液を加へると、自然に反応が促進されて反応温度も次第に上昇して行く。反応開始後5分を経過すると図1に示す如く反応温度は急激に高くなつて、10分後にはエチルアルコールの沸点78°Cを越すので反応液の泡立ちも極めて激しくなつて、レトリットの高さの8割位にも発泡が達する。故に之以上多量の原料を使用すると泡がレトリット外に溢れ出て仕舞うので、100立入のレトリットの場合には600g以上の水銀を使用する事は困難である。反応母液の温度は反応開始後直ちに80°C以上となるので、アルコール及アルコールが酸化されて出来るアルデヒド類は沸点を越すので、反応液は盛んに蒸発して其の量は減少して行く。レトリット内の反応経過に対する反応母液の重量との関係を図1のII'曲線に示す。

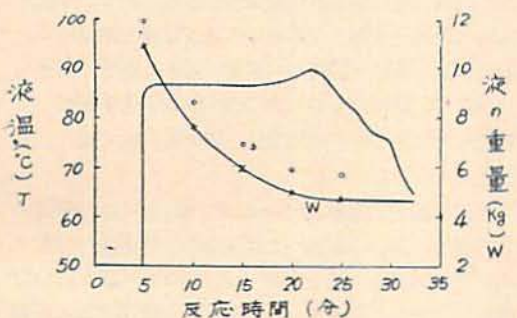


図 1

反応母液の重量は最初 11kg であつたものが、反応開始後5~10分の反応が激しい間は重量の減少も大きくなって約6kgに半減して居る。即ち発泡量が多い程多量の瓦斯が発生してレトリットから逃げて行く。此の蒸発した瓦斯は凝縮器の中で冷却されて液体となるので、凝縮液を成るべく多量に得る為には凝縮器は出来るだけ冷却した方が宜しい。反応開始後20分近くで第2回目のアルコール 300gを加へるが、以後母液の重量減少は僅かで30分後には4.8kgに迄達するが以後殆ど変化なく4.8kgで終つて居る。即ち最後の重量は最初の43.7%に減少して居る。反応後に於ける母液は微黄色の液体で硝酸、アルコール、アルデヒド、硝酸エチル水及水銀塩等を含んだ複雑なもので比重は1.05~1.10である。

反応中に於ける此の母液は既に報告した如く90°C近くにも達するので、生成された雷汞の一部は母液に溶解して居るものと思はれる。今90°C以下の各温度に於ける母液1kgに対する雷汞の溶解量を測定した結果が図2である。

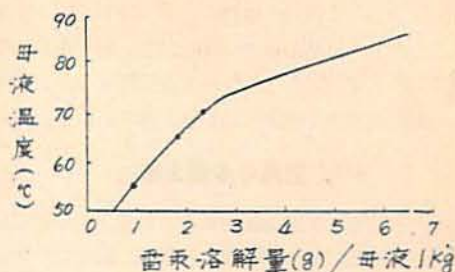


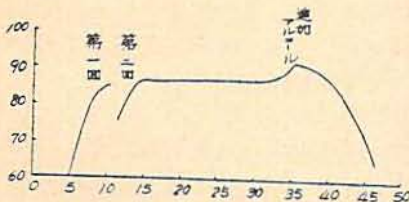
図 2

即ち液の温度が下るに従つて雷汞の母液に対する溶解量も減つて行く。雷汞を製造する際、反応開始後30分では図1に示した如く母液の温度は75°Cに下るが、此の温度では尙相当量の雷汞が母液に溶解して居る。75°Cに於ける雷汞溶解量は母液1kg当り3.3gである。600gの水銀を使用すると約720gの雷汞が出来るので、反応30分後に於ける液量4.8kg中母液の量は $4.8 - 0.72 = 4.08\text{kg}$ である。従つて此の母液中に溶解して居る雷汞の量は $3.3 \times 4.08 = 13.5\text{g}$ となる。従つて雷汞の収率を増加する為には母液の温度を成るべく下げて、此の中に溶解して居る雷汞を出来るだけ析出させる事が必要である。5日間母液を放置して雷汞を充分に析出させた後の液体に就て、水銀量を測定した処其の量は極めて微量であつた。従つて雷汞を製造する時には母液の最後の温度を成るべく下げて、母液から成るべく多量の雷汞を析出させる事が望ましいけれども、レトリット数の制限、出来た雷汞を多量に作業室内に放置して置く事は保安上不可の事、及び雷汞を母液中に余り長い間貯蔵して置く事は出来た雷汞の分解を促進して純度が低下する事等を併せて考へて、反応開始から出来た雷汞を母液から分離させる迄の時間は約1時間が普通である。沈殿した雷汞の結晶は母液から分離した後、メチルオレンジを指示薬として酸性反応が無くなる迄充分に水で洗滌する。洗滌した雷汞は水中で0.7mm目の篩を通して雷汞中の異物を除く。普通異物は無いが時には木屑、硝子片、及砂等が混入して居る事があるので、水中篩は必要である。雷汞の洗滌並に次回雷汞製造の準備等を考へると、1回の雷汞製造所要時間は1.5時間と見るのが適當である。今日日の作業を午前8時から午後4時迄と考へて其の間1時間の休憩時間を取ると、作業時間は7時間となる。1回の雷汞製造所要時間は1.5時間であるから、結局1日の作業は4回となる。レトリット1基に対し水銀を600g使用すれば雷汞は工業的に720g出来るので、1日4回では2880gの雷汞が製造出来る。之以上の雷汞

を製造しようとすれば、現在の方法ではレトルト1基に対し1回の水銀使用量を600g以上に増す事は困難であるから、更に大きなレトルトを使用するか、レトルトの数を増加する以外には方法が無い。

### III. 雷汞の多量生産法

従来の雷汞製造反応過程を見ると、泡立ちが激しいのは反応開始後10分程度で此の時期には泡がレトルトの高さの約8割位迄達するので、100立入のレトルトでは600g以上の水銀を使用する事は困難である。然し泡立ちは反応開始後10分を最大にして以後反応温度は上昇しても反応の関係から次第に泡の量が減少して行くので、第1回の反応開始後10~15分を経過してから同一レトルトで第2回目の反応を行はせた。即ち100立入のレトルト内に4.7kgのアルコールと硝酸水銀(硝酸5.7kg+水銀600g)を加へて第1回の反応を行はせ、発泡の最盛期を過ぎた10~15分後に次の方法を行はせた。即ちA法は2.35kgのアルコールと20°Cの硝酸水銀(硝酸2.85kg+水銀300g)を加へB法は4.7kgのアルコールと20°Cの硝酸水銀(硝酸5.7kg+水銀600g)を加へて反応を続行させた所、A法の場合には図3に示す如く第2回目の原料液を注入した瞬間に温度は急激に下るけれども、直ちに86°Cに達して発泡が再び激しくなる。然し発泡もレトルトの高さの約8割位の高さで止つて溢れる事は無い。反応は続行し30分頃から温度が上昇し初めるので、35分頃0.45kgの追加アルコールを加へると、反応温度は次第に下り反応も終りに近づく。B法の場合にも略同一経過を辿るけれども、発泡の量はA法よりも大きいがレトルトの高さの約9割を越す事は無く反応は充分に行はれる。此の方法に就ては既に1年以上も実地試験を行い約570kgの雷汞を製造したが、其の純度は総て98.5~99.3%の間にあつて、収率は水銀を100Tとした場合120~125Tである。



3 図

其の中の主な製造結果を表1に示す。今迄にA法を約3,000回、B法を約2,000回行つた。1回の製造作

業を見ると、反応時間は従来の方法では30分であるが、A法並にB法では45分となつて約15分増加する。反応以外の準備並に洗滌作業に必要な時間は同一であるから、A法並にB法による1回の作業時間は1時間45分と考へれば良い。従つてA法若くはB法を採用しても1日に4回の製造は可能である。然し1日に製造される雷汞の量は従来の方法に比較してA法では約5割増、B法では10割増となるので製造量は著しく増加し、1日にはレトルト1基でA法では4,320g、B法では5,760gの雷汞が製造出来る。即ち同一レトルトを使用して生成雷汞の量を増加させる事が出来る。レトルトだけの重量は約2kgであるから、反応終了時に於ける重量は母液並に沈澱した雷汞量を合せてレトルト1基分は、従来の方法では約7kg、A法で約9.8kg、B法で11.7kgとなる。洗滌する場合には此のレトルト、母液及生成雷汞の全重量和を取扱うので、B法では少し重過ぎる事となるのでA法が最適と思はれる。尚A法並にB法で製造した雷汞の結晶は稍小さい傾向を示すが、従来のものと全く同一形状で之を使用して製造した工業雷管の点爆力並に爆発率に於て殆ど差異が認められなかつた。

洗滌の終つた雷汞は10kg宛硝子瓶(若くは伝導性のゴム壺)に入れ水を張つた後蓋をして水蓄庫に貯蔵する。此の硝子瓶1基を1lotとして純度試験を行い合格したものを工業雷管の原料として使用する。日製100,000個の6号雷管を製造する為に必要な爆粉量は42kgである。レトルト1基では1回の製造で720g出来るので、1日4回の作業では $0.72 \times 4 = 2.88$ kg出来る。従つて1日100,000個の工業雷管を製造する為に必要なレトルトの数は $32.76 \div 2.88 = 11.4$ 即ち12基あれば良い。(雷汞爆粉は雷汞78%と塩素酸加里22%との配合であるから、雷汞所要量は $42 \times 0.78 = 32.76$ kgである)然し新しい多量生産のA法に依れば9基、B法ならば6基で充分である。

### IV. 凝縮液並に水銀の回収

雷汞を製造する際、最初レトルト内には硝酸、アルコール及水銀が合計11kgあるけれども、反応の終りには半分以下に減少する。之は反応によつて液温が高くなる為、アルコール、水銀の微粒子及共の他反応の結果出来た低沸点のアルヒド、硝酸エチル等が瓦斯となつて逃げて行つた為である。故に之等は凝縮瓶で冷却されて液化し凝縮液となる。雷汞製造用レトルト1基からは平均約1kgの凝縮液が得られる。レトルト1基に使用されるアルコールの量は5.3kgであるから

表1 雷汞の多量生産法

方 法	図 1			図 2			追 加 アルコール	反 応 時 間	純 度	收 量	收 率 (水銀を 100T)
	水 銀	硝 酸	アルコール	水 銀	硝 酸	アルコール					
	g	kg	kg	g	kg	kg	kg	分	%	kg	
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	44	98.68	1,093	121
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	45	99.10	1,103	122
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	45	99.10	1,110	124
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	44	99.00	1,095	121
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	45	99.00	1,105	122
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	45	99.17	1,098	122
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	44	99.36	1,091	121
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	44	98.92	1,088	121
A	600	5.7	4.7	300	2.85	2.35	0.45	40	99.17	1,082	120
B	600	5.7	4.7	600	5.7	4.7	0.60	43	99.00	1,440	120
B	600	5.7	4.7	600	5.7	4.7	0.60	45	99.17	1,461	122
B	600	5.7	4.7	600	5.7	4.7	0.60	41	98.85	1,435	119
B	600	5.7	4.7	600	5.7	4.7	0.60	45	99.20	1,452	121
B	600	5.7	4.7	600	5.7	4.7	0.60	44	99.14	1,458	122

使用アルコールに対して約19%の濃縮液が得られる。濃縮液の比重は1.02で微酸性を呈す。

濃縮液に対し約10% (重量で) の石灰を加へて中和し、濃液は蒸溜して再蒸溜液を作る。蒸溜温度75°C附近で得られる再蒸溜液は使用原料アルコールの約5%となるが、アルコールの変性用に使用される。濃液を除去した上述の石灰は水銀を含んで居るから回収を行う。即ち濃過剰の石灰を充分に乾燥した後、之を鉄製ポンプに入れてコークスの直火で乾燥を行う。乾燥石灰3kgに対しコークスを約8kg使用し約3時間の乾燥で水銀300gが得られる。コークス1kgを12円とすれば8kgでは96円となる。故に水銀1kgを回収する為にはコークス代320円が必要である。現在水銀1kgの値段は3,300円であるから、乾燥用器材の消耗、人件費等を考慮しても当然回収すべきである。又我國の資源として水銀の生産量が極めて少く大部分を外国から輸入して居る現状では当然回収を考へなければならぬ。尙乾燥によつて得られた水銀は総て分析試験の結果純度99.9%で、之を原料として雷汞を製造すると純度96%のものが得られた。

水銀の回収方法としては上述の乾燥による方法が一般に行はれて居るけれども、更に簡単な方法としてイオン化傾向を利用したものゝ就て実験を行つた。即ち水銀イオンが存在して居る溶液内に之よりイオン化傾向の大きな金属を投入すると、投入された金属は溶解して水銀が析出する。今イオン化傾向の大きな金属と

してアルミニウムの切屑を使用した。濃縮液4.5kg中に金属アルミニウムの切屑を投入し析出した回収水銀量を測定した所次の結果を得た。

金属アルミニウム(g)	10	20	30	40
回収水銀(g)	4	6	9	12

次に母液4kgに対し同様に金属アルミニウム切屑を投入した所次の表に示す如く、アルミニウム40g以上では回収水銀量が一定となつて之以上投入する事は無駄である。

アルミニウム(g)	30	40	60	80	100
回収水銀(g)	12	14	14	14	14

然し金属アルミニウムを投入すると液温が上昇するので、アルミニウムの粒子が小さ過ぎたり、若くは一度に多量を投入すると爆発的に反応が起るので危険である。此の方法は金属アルミニウムを必要とするだけで手間が非常に簡単な利点を持つて居る。此の方法で回収した水銀は極く薄い硝酸で洗滌すれば直ちに純度99.9%の水銀が得られる。

## V. 結 論

従来の雷汞製造法を検討して、之が多量生産方式の基礎的研究を行つた。其の成果概要次の如し。

1. 従来の雷汞製造法に於て、製造経過に対する反応液の重量変化状況を調査した処、1個のレトルト内に於ける反応母液の重量は最初約11kgであるが、反応が開始すると共に高温になる為多量の反応瓦斯が外部

に逃げて行く結果、反応終了時には半分以上減少して約4.8kgとなる。

2. 母液に対する雷汞の溶解量は反応母液の温度が上昇する程増大なる。

3. 従来の雷汞製造法に於て反応開始時より10~15分経過後、同一レトリートに対し第2回目の反応液を注加

すれば、同一容器を使用し且略々同一時間内に於て雷汞の生産量を増加する事が出来る。

4. 雷汞を除去した反応母液内にアルミニウムの屑を投入すれば、イオン化傾向の差により容易に母液中の遊離水銀を回収する事が出来る。

(終り)

### A Method of Preparing Mercury-fulminate with Good Efficiency

by

Takeichi Mataka

At first, as in the usual method of preparing mercury-fulminate, 4.7 kg of Alcohol is reacted with the mixture of 61% nitric acid (5.7kg) and mercury (600g) in a glass retort of 100 l content; after 10~15 minutes the violent reaction tends to ceasing and at that time the second reactant consisting of (A) 2.35 kg of alcohol and the mixture of nitric acid 2.85kg and Mercury 300g or (B) 4.7kg of

alcohol and the mixture of nitric acid 5.7kg and mercury 600g is added to the mother liquid, and then 0.45kg of alcohol is added again after 30 minutes.

This process permits to prepare the more quantity of mercury-fulminate within unit time, that is 1.5-fold in case of (A) and twofold in case of (B) comparing with the usual method.

(Teikoku Kakōhin K. K.)