

The second small peak often appears at longer side of time. It is concluded that the theories in which the normal distribution is assumed for the firing time should be modified especially in the region of low ignition failure probability. Histograms of fired numbers of squibheads vs. time are also shown in figures 4, 5 when the square wave input voltage is applied. The type of the distribution is similar to the previous case. We can guess the firing time of squibheads connected in series after the current cut-off due to the firing of one of them.

Third, observations are made for the cut-off of bridge wires. The bridge wires are usually cut just after firing. But in case of low current input 2/3 remain unbroken after firing. When high current (6A in our experiment) is applied, the bridge wire is often cut (melted) before firing takes place. Temperature of the bridge wire just before cut-off are calculated from the resistance change. Typical deduced temperature rises are 100 to 200°C for 1A input current, and 600°C to 900°C for 3~4A input current.

NG-Ng 溶液の蒸気圧

横川六雄・浦川 孝・増富昭三*

1. 緒 言

産業用爆薬製造における NG 及び Ng に対する作業者の曝露の管理についての CIL の報告¹⁾によると、同製造所では、1936年より1964年迄紀約20年間の長期にわたり、非常に広範囲に Ng 曝露管理計画（測定法の改良、換気系の効率の改良、製造装置の改良）を実施し、NG中のNg量を25%より80%へ増加している。

此の期間中の爆薬製造作業者の病歴についての統計的解析の結果、Ng 中毒に最も影響する有意な要因は季節で、他の要因として、作業法、爆薬の型式、爆薬中の Ng の量をあげているが、病的な異常率は温度に正比例し、爆薬中の Ng の量及び割合については、それ程有意差を認めていない。温度の影響については、NG-Ng 混合物の蒸気圧からその効果を説明している。以上の点から NG-Ng 溶液の蒸気圧について実験を行なった。

先づ爆薬製造作業中の Ng ガスの発生過程を考えると、NG-Ng 溶液より Ng が発生し、次に発生蒸気の大气中への拡散が考えられる。此の場合最初の蒸発は NG-Ng 溶液の蒸気圧により発生し、次に大气中へ拡散した蒸気については、大气温度に相当する NG 及び Ng 単体の蒸気圧を呈し、ガス体として存在するか又大气温度が爆薬の表面温度より低い場合は、その一部は凝縮するものと考えられる。次にこれ等の蒸気圧に

ついて見ると、

1-1. Ng 蒸気単体の蒸気圧は表1に示す様に、過去及び最近の測定値は、何れも良く一致した値を示している。

Table 1 Vapor pressure of ethylene glycol dinitrate according to Brandner²⁾ and Lundborg³⁾

Temp. °C	P mmHg	
	Brandner ²⁾	Lundborg ³⁾
10	0.0185	0.020
15	0.0304	—
20	0.0490	0.052
25	0.0781	—
30	0.125	0.135
35	0.193	—
40	0.295	0.27
45	0.443	—
50	0.655	0.55

1-2. NG-Ng溶液の蒸気圧についても、Brandner²⁾によつて 10~50°C の温度範囲における任意の溶液の蒸気圧の計算式が導かれているが、此の式の誘導は NG-Ng 溶液の温度 40°C 及び 50°C で、20%、40%、60%、80%、Ng 濃度の蒸気濃度を測定し、理論濃度との一致を確認し NG-Ng 混合溶液が完全溶相であるという実験的根拠に基づき、熱力学との関係を求め計

昭和41年11月19日受理
* 日本化薬株式会社厚狭作農所 山口県山岡町厚狭

算式を誘導している。

製造時における NG-Ng 溶液は 10~35°C の範囲で取扱われているから、20~30°C の範囲で理論濃度と一致する事を実験により確認し、併せて Brandner の計算式を用い、10~35°C における NG-Ng 溶液の蒸気圧表を作成した。

2. 実験

2.1 試料 NG 及び Ng

測定に用いた試料は NG 及び Ng 各 50ml を低硝化物を除く為、6 回水洗し、シリカゲルを入れたデシケーター中に 5 日間静置脱水後、化学天秤で精秤し、調製した。

2.2 実験方法及び装置

測定法は Crater¹⁾ の動的方法に準じ、蒸気濃度は Crater の概説に基づいて、Brandner²⁾ が補正した式中の各項を視測し、化学分析により求めた。

(1) 装置

空気は吸引によつて、シリカゲル、無水塩化カルシウムを充填した管を通し、精製乾燥し、次に空気温度を測定温度にする為、恒温水槽に浸漬した U 字管を通した。此の空気を恒温水槽に浸漬した NG-Ng 溶液約 10g ずつを入れ直列に連結した 2 個のガイスラー管へ導入した。此処で空気は測定温度における NG-Ng 蒸気で完全に飽和し、次に此の飽和した空気を吸接管中に通過させ、空気中に飽和した NG 及び Ng 蒸気を水に溶解させた。空気は定量ポンプで水槽中の水を 1 時間 1.5l の定速で排出する方法によつて約 20l の水槽へ吸引し、水量を計量し、3l を排出した。空気吸引用の水槽には吸引中の空気温度を測定する温度計、吸引時の水槽内の減圧を測定する水銀圧力計をつけ密栓した。又ガイスラー管を通過した空気の圧力を補正する為、水槽とガイスラー管との間に水銀圧力計をつけた。各接続部はゴム管で連結し、連結部を針金でしめつけ、空気洩れを防止した。恒温水槽の温度は、標準温度計を用い ±0.1°C の範囲に調整した。又同時に大気圧、大気温度を測定した。使用した実験装置を図 1 に示す。

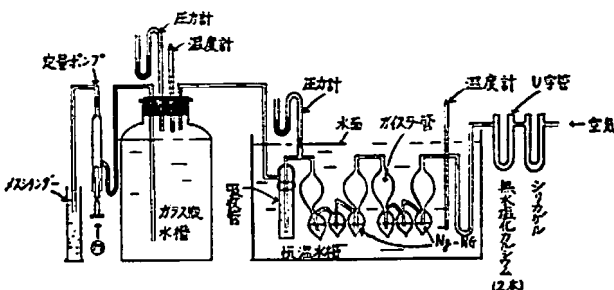


Fig. 1 Apparatus for the determination of vapor concentration

(2) NG-Ng 蒸気量の分析

Crater 及び Brandner は重量法で NG-Ng 溶液を入れたガイスラー管の減量から蒸発量を測定し、又飽和蒸気を作る為の空気速度等の実験条件を定めている。1 時間 4l の速度では空気は不飽和であるといわれている。此の実験では 1 時間 1.5l の速度で水を排出したので、ガイスラー管中の NG-Ng 溶液を通過した空気は殆ど完全に NG-Ng 蒸気で飽和していると考えられる。此の飽和蒸気を水 25ml を入れた吸接管中へ導き NG-Ng 蒸気を水に溶解させ、吸収液を化学分析し、空気中に飽和した NG-Ng 蒸気量を測定した。

分析法は CIL で開発されたスルファニルアミド法¹⁾により行なつた。此の方法は水に吸収された NG 及び Ng 溶液 10ml を 50ml のメスフラスコに入れ、変性アルコール (90/10 エチルアルコール/メチルアルコール 2l に苛性カリ 50g をとかし 1 週間後蒸留したもの) 1l に苛性カリ 25g の割合で溶かし分別したアルコール性アルカリ液 25ml を加え、60°C の水浴中で 30 分間加水分解を行ない、5 分間 15°C の水で冷却し、次に塩酸スルファニルアミド試薬 (スルファニルアミド 2.00g を蒸留水 500ml に加え塩酸-濃塩酸 20ml と水 80ml の割合で 250ml を加え蒸留水で総量 1,000ml にしたもの) 5ml を加え、更に 2N-HCl 5ml にて pH を 1.5 に調整し、15 分後に NED 試薬 (N-(1-ナフチル) エチレンジアミンジハイドロクロライド 0.25g を蒸留水に溶かし総量 250ml にしたもの) 1ml を加え、蒸留水で総量 50ml とし、15 分後に 525mμ で比色定量する分析法である。此の実験により定量された NG 及び Ng 量は 0.420~2.785mg で、分析精度は約 ±3% 以下であつた。

(3) 測定データ及び結果の計算

NG-Ng 溶液を入れたガイスラー管を通過し NG 及び Ng 蒸気で飽和した空気 1l 中に含まれる NG-Ng 蒸気量 M_x , mg, を (1) 式から計算した。

$$M_x = \frac{W(H_0 - P_1)}{V_a \cdot 760} \quad (1)$$

此処で W = 吸収液を分析して得た NG-Ng 蒸気量, mg.

V_a = 水槽へ吸引された標準状態での空気容積, l.

H_0 = 気圧計の圧力, mmHg. (0°C に換算)

P_1 = 水槽とガイスラー管の間に取付けた圧力計の圧力, mmHg.

$$\text{但し } V_a = V \frac{H_0 - h - P_2}{760} \times \frac{273}{t + 273}$$

此処で V = 水槽から排出した水量 l.

t = 水槽内の空気温度, °C.

h = t °C における水蒸気圧, mmHg.

P_2 = 水槽に取りつけた圧力計の圧力, mmHg.

Table 2 Determination of vapors from nitroglycerin-ethylene glycol dinitrate solutions by dynamic method.

Ng Solution		H_0	h	P_2	t	V	V_a	P_1	W	M_x
Conc. Wt. %	Temp. °C	mmHg	mmHg	mmHg	°C	l	l	mmHg	mg	mg/l
29.63	20.00	759.8	19.8	22.5	22.0	3.0	2.615	24.0	0.420	0.156
	25.00	758.6	22.2	24.5	23.9	3.0	2.578	26.0	0.629	0.236
	29.99	760.1	22.2	15.0	23.9	3.0	2.619	16.5	0.962	0.360
60.15	19.24	762.6	16.7	15.5	19.2	3.0	2.687	17.0	0.757	0.277
	24.91	762.6	17.0	16.5	19.5	3.0	2.680	18.0	1.092	0.400
	29.89	762.3	19.0	12.8	21.4	3.0	2.668	14.3	1.991	0.736
80.01	20.04	766.5	15.7	13.0	18.2	3.0	2.724	14.5	1.125	0.409
	25.02	762.7	17.8	14.2	20.2	3.0	2.679	15.7	1.866	0.686
	29.93	764.7	19.4	13.5	21.7	3.0	2.670	15.0	2.785	0.999

観測データ及び計算結果を表2に示す。

3. 実験結果の考察

Brandner⁹⁾ は 40~50°C の温度で測定した蒸気量を, Raoult の法則を適用して計算した理論蒸気量と比較し良く一致する事を認め, NG-Ng 溶液上の蒸気濃度は此の法則に従う事を確認している。理論蒸気量は (2) 式から計算している。

$$\begin{aligned}
 C_x &= C_{NG} \cdot X \\
 C_y &= C_{Ng} \cdot Y \\
 C &= C_x + C_y \quad (2)
 \end{aligned}$$

Table 3 Concentration of vapors from nitroglycerin-ethylene glycol dinitrate solutions.

Ng concentration		Temp. °C	Conc. of vapors mg/l	
Wt. %	Mole fraction		obs.	calc.
29.63	0.387	20.00	0.156	0.178
		25.00	0.236	0.278
		29.99	0.360	0.443
60.15	0.693	19.24	0.277	0.306
		24.91	0.400	0.489
		29.89	0.736	0.776
80.01	0.853	20.04	0.409	0.375
		25.02	0.686	0.601
		29.93	0.999	0.958

此処で X = 溶液中の NG のモル分率

Y = " Ng "

C = 蒸気濃度, mg/l.

上記の方法に従い, 測定溶液の NG 及び Ng のモル分率と測定温度 20°C, 25°C, 30°C における, 純 NG 及び Ng の空気 1l 中の蒸気量を用いて, 混合溶液の蒸気量を計算し, 実験結果と比較した。測定値と計算値の比較を Table 3 に示す。計算に用いた純 NG 及び Ng の蒸気量は Table 4 に示す。

Table 3 のデータについて Ng のモル分率と理論蒸気量の関係を表す直線上に測定値をプロットした結果を Fig. 2 に示す。

Table 4 Vapor pressure data.

Temp. °C	NG		Ng	
	Conc. of vapor mg/l	Vapor press. mmHg	Conc. of vapor mg/l	Vapor press. mmHg
10	0.002	0.00012	0.165	0.0185
15	0.003	0.00021	0.272	0.0304
20	0.005	0.00038	0.439	0.0490
25	0.009	0.00065	0.703	0.0781
30	0.015	0.0011	1.12	0.125
35	0.026	0.0019	1.71	0.193
40	0.041	0.0031	2.65	0.295
45	0.065	0.0050	3.98	0.443
50	0.108	0.0081	5.85	0.655

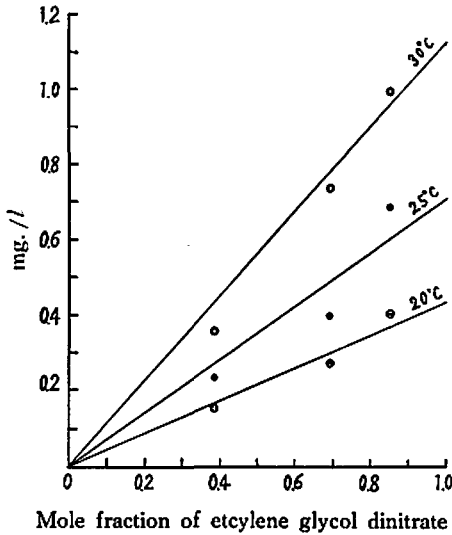


Fig. 2 Vapor concentrations of nitroglycerine-ethylene glycol dinitrate Solutions.

此の図から実測値は、理論濃度と実験誤差内でかなり良く一致していると思われる。従つて NG-Ng 溶液は 20~30°C においても蒸気濃度は Raoult の法則に従い、完全溶相として取扱える事が実験からも確かめられる。

4. 蒸気圧の計算

Brandner²⁾ は重量法による NG-Ng 蒸気量の測定値では、蒸気各成分の濃度が不明である為、実験結果から直接計算によつて NG-Ng 溶液の蒸気圧を求める事が出来ないの、温度と蒸気圧の関係を表す Clapeyron-Clausius の式及び NG-Ng 溶液上の蒸気濃度が Raoult の式に従つて計算出来る事を用いて、次の様に計算式を誘導した。

先づ、純 Ng 及び NG の蒸気圧と温度の関係について、Clapeyron-Clausius の式を (3) 式の形で適用し、純 Ng 及び Ng の蒸発熱を計算している。

$$\frac{d \log P_0}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H_v}{2.303R} \quad (3)$$

$$\text{NG} \quad \Delta H_v = 19,170 \text{ cal/mole}$$

$$\text{Ng} \quad \Delta H_v = 16,230 \text{ cal/mole}$$

此の計算に用いた純 NG 及び Ng の温度と蒸気圧の関係は Table 4 の値を用いている。

次に、実験結果から、Ng-Ng 溶液について、Raoult の式が成立する事が認められるから、 P_0 を次の式

$$P = P_0 X \quad (4)$$

で置換し (3) 式を積分し、分圧 P を表す式を導いている。

$$\log P = - \frac{\Delta H}{2.303RT} + \log X + \text{constant} \quad (5)$$

次に蒸発熱 ΔH_v と Table 4 の蒸気圧を用いて常数項を求め NG 及び Ng の分圧を表す式を誘導している。

$$\text{NG} \quad \log P_x = - \frac{4186}{T} + \log X + 10.860 \quad (6)$$

$$\text{Ng} \quad \log P_y = - \frac{3545}{T} + \log Y + 10.785 \quad (7)$$

此処で T は絶対零度 -273.2°C

従つて全圧 $P = P_x + P_y$ で計算出来る事を示している。又此の式を使つて 0~40% の Ng 濃度の NG-Ng 溶液の全圧を 10~50°C の範囲について計算している。

此の式を用いて 0~100% の Ng 濃度の NG-Ng 溶液の全圧を 10~35°C の範囲で計算した。計算結果を Table 5. に示す。

Table 5 Calculated vapor pressures of nitroglycerine-ethylene glycol dinitrate solutions.

Ng %	Total vapor pressure mmHg					
	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C
0	0.0001	0.0002	0.0004	0.0007	0.0011	0.0019
10	0.0027	0.0045	0.0074	0.0118	0.0186	0.0289
20	0.0051	0.0085	0.0137	0.0219	0.0345	0.0536
30	0.0073	0.0120	0.0195	0.0312	0.0490	0.0760
40	0.0093	0.0153	0.0249	0.0397	0.0624	0.0967
50	0.0111	0.0184	0.0297	0.0475	0.0746	0.1156
60	0.0128	0.0212	0.0343	0.0547	0.0860	0.1332
70	0.0144	0.0238	0.0385	0.0615	0.0965	0.1495
80	0.0158	0.0262	0.0423	0.0675	0.1060	0.1643
90	0.0172	0.0284	0.0460	0.0735	0.1154	0.1787
100	0.0185	0.0306	0.0490	0.0789	0.1238	0.1919

5. 要約

Ng を使用する産業用爆薬製造における Ng 中毒の季節的な影響について、Fig. 2 の Ng のモル分率と蒸気濃度の関係及び Table 5 の溶液の NG-Ng 蒸気圧表から考察すると、

1. Ng 濃度 30%、溶液温度 30°C の NG-Ng 溶液の蒸気圧は Ng 濃度 100%、溶液温度 20°C の蒸気圧と同じである。

2. NG-Ng 溶液中の Ng 濃度が高濃度になるに従つて、温度変化による蒸気圧の変化も著しく増大する。

3. Ng を更に利用拡大する立場から見ると、気温の低い冬季においては現状より更に Ng の増加が期待出来るものと考えられる。

表 6 日本火薬厚狭作業所の気温推移表 (昭和30年~40年)

気 温 年 度	20.0°C以下 期 間	20.1°C ~ 25.0°C 期 間	25.1°C以上 期 間	
40	11/ 6 ~ 4/12	4/15 ~ 5/17	10/ 5 ~ 11/ 5	5/19 ~ 10/ 4
39	11/20 ~ 3/31	3/31 ~ 4/ 4	10/19 ~ 11/11	4/ 6 ~ 10/17
38	11/15 ~ 3/31	4/ 1 ~ 4/16	10/ 5 ~ 11/20	4/17 ~ 10/ 4
37	11/20 ~ 4/14	4/16 ~ 5/19	10/10 ~ 11/14	5/21 ~ 10/ 9
36	11/21 ~ 4/11	4/ 3 ~ 5/ 6	10/20 ~ 11/18	5/ 8 ~ 10/19
35	11/ 9 ~ 4/ 8	4/ 9 ~ 5/13	10/14 ~ 11/21	5/14 ~ 10/13
34	11/14 ~ 3/ 5	3/ 6 ~ 5/ 3	10/26 ~ 11/ 7	5/ 4 ~ 10/24
33	11/28 ~ 2/24	2/25 ~ 5/ 8	10/15 ~ 11/13	5/ 9 ~ 10/14
32	11/12 ~ 4/41	4/ 5 ~ 5/ 1	10/17 ~ 11/27	5/ 2 ~ 10/16
31	11/17 ~ 3/16	3/17 ~ 4/14	10/10 ~ 11/12	4/15 ~ 10/ 9
30	11/26 ~ 4/ 6	4/ 7 ~ 5/ 7	10/ 5 ~ 11/16	5/ 9 ~ 10/ 4
平 均 期 間	11月 中旬 ~ 3月 下旬	3月 下旬 ~ 5月 中旬	10月 中旬 ~ 11月 中旬	5月 中旬 ~ 10月 中旬

当作業所における昭和30~40年年迄の気温の推移表を附記する。

追記、本実験について御指導を賜った日本化薬厚狭作業所日野次長、実験を担当された試験研究課の方々に厚く御礼申し上げる。本報文は工業火薬協会、41年春研究発表会で報告した。

文 献

1) 産業火薬会資料：G. R. Phare, "The Control of Worker Exposure to Nitroglycerine and

Nitroglycol In the Manufacture of Commercial Explosives" (Canadian Industries Limited Explosives and Ammunition Division Montreal, Canada. December, 1964)

2) J. D. Brandner. Ind. Eng. Chem. 30, 681 (1938)
 3) N. Lundborg, Arkive För Fysik. Band 20, nr. 34 (1961)
 5) W. de C. Crater, Ind. Eng. Chem., 21, 674 (1929)

The Vapor Pressures of Nitroglycerin-Ethylene Glycol Dinitrate Solutions

by

Mutsuo Yokogawa, Takashi Urakawa and Shozo Mashitomi

Formerly, Brandner measured the vapor pressure of binary solution of nitroglycerin with ethylene glycol dinitrate over the temperature range of 40~50 °C. Our experiments have been performed to determine the vapor pressure over the temperature range of 20~30°C at which the explosives are usually treated at the works.

The measurement was made by the dynamic method in an apparatus somewhat similar to that used by Crater and Brandner. The nitrates were analyzed chemically and photochemically using sulfanilamide and N.E.D. reagent.

The results are in close agreement with the calculated values from Brandner's formula and indicate that the binary solution of the nitrate esters can be treated as an ideal solution. The vapor pressure of the nitrates is increased with increasing both the content of ethylene glycol dinitrate in the solution and the temperature of the solution and the latter effect is practically important in the explosives manufacture.

(Asa Factory, Nippon Kayaku Co. Ltd., Asa Sanyo-cho Yamaguchi-ken Japan)