硫黄を含む製錬煙灰の爆発性について* (I)

正 会 員 木 内 俊 二**

On the Explosibility of Sulphurous Flue-dust

Shunji KIUCHI

In this country, the flue-dust of copper smelters always includes more or less elementary sulphur besides combined sulphur as a result of adoption of pyritic smelting principle. Such flue-dust may have explosibility which is increased in strength with the increase of sulphur content.

Actual accidents of explosion have been reported in several places. For the purpose of preventing those accidents, the author has been studying about the explosibility of both actual and synthetic sulphureous dust. By the explosion diagram proposed by the author, it is possible to divide the field into two ranges, the explosion and nonexplosion range, by the amount of elementary sulphur.

If the sulphur content is less than about 20%, the dust has no explosibility even at the presence of inflammables. Therefore, if we can limit the sulphure content under 20%, there will be no explosion any more, fortunately, the above limit of sulphur, less than 20%, can be maintained in the actual operation without great difficulty.

1. 緒 言

銅製錬によつて生ずる煙灰中には、遊離状態の硫黄が相当に含まれていることは、従来行われた諸所の分析結果に徴して明らかである。しかし、かくの如き含硫黄煙灰のある物は、爆発性を有することもまた従来の実験並びに経験上よく知られた所である。著者は、この種の爆発による現場の災害を防止する見地から、含硫黄粉塵の爆発性を実験的に研究して来た。実際に煙道より得られた煙灰を硫黄の着火点直上の温度(280°~300°C)に加熱して遊離硫黄のすべてを一旦除去した後、再度新しく硫黄粉末を混合することによつて種々の硫黄含有量の煙灰を作り、この硫黄含有量と爆発下限との関係を求めると、硫黄量の減少と共に漸次に爆発下限が上昇し、ついにある量にまで硫黄が減少すると爆発下限は無限大となる。これを爆発の組成限界と名づけると、この組成限界以下の硫黄量の試料は、その着火源の下では、もはや爆発性を持たないこととなる。この関係を著者は先に爆発線図と名づけて発表し、感応コイル(電源4V)を使用した弱い火花による着火においては爆発組成限界は硫黄量約25%であることを報告し、これをもつて爆発の予防指

針の一助とし、かつ爆発時の状況判断に対しては有益な資料を提供するであろう事を述べた。^{1,2)}

爆発下限は着火源の強弱によつて異なつた値を示すことはすでに実験上明らかにされている。³⁾例えば L. J. Trostel 及び H. W. Frevert 等によれば第1表の如くであつて、灼熱コイルによる場合が最低の下限を示し、硫黄の場合には他の着火源の場合の約半分になつてゐる。この爆発下限の変動にともなつて、組成限界がどの程度に変動するものであるかは大いに実験者の興味をそそる問題であるのみならず、また実地に爆発線図を利用するに当つて、是非共必要な条件である。よつて、強大なる着火源下における爆発線図を作製する目的をもつて、

第 1 表

種々の着火源による爆発下限 (mg/l)

(Trostel & Frevert による)

着火源 粉塵名	灼熱コイル (白金線 1200°C)	アーク	感応コイル 火花 (6.5V)
濃粉	7	10.3	13.7
穀粉	10.3	10.3	13.7
小麦粉	10.3	10.3	不爆発
硫黄粉	7.0	13.7	13.7
砂糖粉	10.3	17.2	34.4
アルミニウム粉	7.0	7.0	13.7
石炭粉	17.2	24.1	不爆発

* 昭和28年5月11日受理

** 資源技術試験所 第二部長

赤熱したニクロム線コイルを着火源として、実験を行ったのであるが、その結果は直接に事故防止並びに操業上の参考となると考えるのでここに発表する次第である。

2. 実験方法及び実験結果

1. 装 置

本実験に使用した装置は、Trostel 等の用いたものとはほぼ同一であつて、その主要部分は第1図に示すような直径約180mmの硝子製球状爆発容器からなる。粉雲体生成のために球内底部の容器にあらかじめ粉塵を入れておきこれにノズルを通して瞬間圧風を吹きつけるように

第1図 Clement Trazer 式爆発容器

なつている。球内中央に着火源を備えてあるが、これには著者が適宜原型に変更を加えてある。すなわち、前回の感応コイルによる火花放電に代えるに直径6mmの磁製管に直径0.5mmのニクロム線を約1mm間隔に20回ほど巻きつけたものを用い、その温度は磁製管内に熱電対を挿入してニクロム線コイルの中央を測定し、温度を700°Cとして実験した。

爆発の判定は従来着火によつて発生した焰の状態によつて行つている場合が多く、この為に上記の硝子製爆発容器が極めて都合なのであるが、本実験では焰が不明確であつたので、簡単に、かるくしめた上部の栓が跳び上る事によつて判定した。焰が良好伝播をなす最低粉塵濃度においては発生圧力も思つた程大ではないから、上記の判定結果は他の場合と大体比較可能と考える。

2. 煙灰試料

試料の作製は前回に行つた感応コイル火花の場合と全く同一に、280°~300°Cに加熱してすでに存在する遊離硫黄を除き、これに新しく硫黄粉末を添加した。添加した硫黄は-300メッシュで、デシケーターに貯蔵して乾燥したものである。煙灰の分析は第2表の如きものであるが、一般に煙灰の組成は製鍊所によつて或程度異なる

第2表 煙灰分析 (未焼)

Cu	Pb	Zn	Fe	As	残部 (硫黄及び酸化物等)
1.22	9.04	7.74	3.06	1.66	77.28

のみならず、同一製鍊所においても常に組成の変動を示しているものであるから、この影響も当然考えねばならないが、これについては別に述べるから、ここには遊離硫黄以外の成分に関する限り、影響は著しいものではないことのみを述べておく。したがつてまた煙灰は上記の加熱に際して遊離硫黄を除去されるだけでなく、煙灰自らも多少の変化をうけることは避けられないわけであるが、それに基く影響も爆発線図の実用上無視して差支えない。

3. 実験結果

第2図に実験結果を示した。図中●印は2~3回の実験において、全回爆発を示した位置であり、×印は全回不爆発を示した所である。本図によれば、硫黄約20%辺 (厳密には18%) に爆発組成限界があり、これより硫黄が少ないと相当強い着火源によつても爆発を示さないことになる。感応コイルの火花による場合を再録すれば、

第2図 煙灰の爆発線図

—— ニクロム線着火
 感応コイル火花着火

同図点線の如くであつて、硫黄の減少と共に爆発下限は急激に上昇して行くのである。本実験はこれに比して各々の爆発下限が著しく下つてのみならず、硫黄の減少による上昇率が、はじめの間は極めて小さく、ために爆発領域は著しく拡大されていることが目立つ。しかしながら、爆発の組成限界は僅かに数%の差を示したに過ぎず、のみならず限界も前者より明瞭に現われて来た。両者を総合して、爆発下限の変動は顕著であるが、組成限界の変動は僅かであると考えられ、この点が災害防止

上特に注目を要するのである。

3. 爆発組成限界と実際作業との関係

上記の爆発線図によれば、煙灰中の硫黄が爆発組成限界以下になるように操業できるならば、簡単に煙灰の爆発事故をなくすことが可能である。問題は、実際作業においてこの限界がどの程度に守れるかという点に懸つてゐる。もし守ることに著しい困難を伴うものであれば、折角爆発組成限界を出しても無意味であつて、爆発予防のためには安全弁を附するとか、煙道中の酸素量を9%以下に保つとか或いは煙道等の掃除の回数を増して、一定量以上蓄積させぬようにするとかいつた他の方策に全面的に頼らねばならなくなる。しかるに従来の煙灰の分析例をみるに幸いにもこの限界の遵守は難しいことではなく、大部分の煙灰はいずれも硫黄量が低くて不爆発領域に属するものである。最近の各所の分析例を借用してみると第3表の如く、化合硫黄を含めた全硫黄が約20%位となつてゐる。爆発に与るものは遊離硫黄であつて、上の値より5%から10%位低く、大体10%から15%位と推定されるのであり、これは明確に不爆発性煙灰である。不幸にしても爆発が起れば、それは全く例外的な場合であつて、普通の場合より遊離硫黄が多量に含まれてゐたと断言しうるのである。

第3表 最近の煙灰実例

	種 類	Cu	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	As	S
1	熔 鋳 煙 灰	8.67	7.89	14.55	15.36	4.14	-	18.56
2	コ ッ ト レ ル A	7.26	8.88	6.95	13.33	-	6.24	20.46
3	〃 B	0.32	31.50	34.30	0.64	0.22	-	6.77
4	〃 C	1.69	10.26	9.72	4.64	1.40	11.73	19.19
5	〃 D	1.66	25.85	15.99	2.13	2.06	-	18.38

試みに第3表の煙灰に新しく硫黄粉末を混合してその爆発性をみると第4表の如くなる。これによると、これ等の煙灰が爆発するまでには、硫黄量において、10~15%の余裕があり、大体の見当として、全硫黄（化合硫黄を含めて）が20%までまず安全と考えてよからう。

第4表 煙灰が爆発するまでの添加硫黄量

煙灰中 硫黄量	実験回数	添 加 硫 黄			
		5 %	10%	15%	20%
18.56	3	不爆発	不爆発	不爆発	爆 発
19.41	3	不爆発	不爆発	爆 発	爆 発

4. 着火源に関する考察

着火源の強弱によつて爆発下限は大きく、爆発組成限界は僅少なから影響を受けることは上に述べた通りである。粉雲体が爆発するに際しては、(1)粉塵に着火する

ための高温熱源が存在すること、(2)着火した粉塵の燃焼熱が隣接粉塵の着火に必要な熱を供給すること、(3)それがために単位容積中の粉塵量は或限界以上に濃厚なること等が充足されなくてはならない。この仮定に基づいて、George Jaeckel は爆発条件として次式を提出している。

$$p \cdot q \geq V + (T - t)(pc_2 + sc_1) \dots \dots \dots (1)$$

p : 粉雲体中の粉塵量, g/cm³

q : 粉塵の燃焼熱, cal/g

V : 伝導, 輻射による熱損失, cal/cm³

T : 粉塵の着火温度

t : 粉塵の最初の温度

s : 空気密度, g/cm³

c_2 : 粉塵の比熱, cal/g°C

c_1 : 空気の恒容比熱 (=0.17) cal/g°C

故に上式を等式として p について解けば、すなわち爆発下限を与えるわけである。すなわち

$$p = \frac{(T - t)s_1 \cdot c_1}{q - (T - t) \cdot c_2} + \frac{V}{q - (T - t)c_2} \dots \dots \dots (2)$$

$V=0$, すなわち熱損失がない場合は最も爆発条件が理想化された場合であつて計算もまた容易であるが、Jaeckel は着火温度 410°C の砂糖粉について計算して実験とよく合致した値の得られることを記している。

硫黄粉の場合、その着火温度は 280°C とされているが、115°C において熔融することを考慮すれば爆発条件は次の如くなる。

$$p \cdot q \geq V + (280 - t)sc_1 + (115 - t)pc_2 + L \cdot p + (280 - 115)pc_3 \dots \dots \dots (3)$$

ここに c_3 : 熔融硫黄の比熱

L : 硫黄の熔融潜熱

q : 硫黄の発熱量

である。これより爆発下限としての p は

$$p = \frac{(280 - t)sc_1 + V}{q - (115 - t)c_2 - L - (280 - 115)c_3} \dots \dots \dots (4)$$

いま $V=0$, $t=10$, $c_1=0.17$, $s=0.00125$, $q=2121$,

$c_2=0.18$, $L=9$, $c_3=0.28$

とすれば

$$p=0.000028 \text{ g/cm}^3$$

を得る。

すなわち、爆発下限は容積 1 l 中において、28mg となる。これを上記の実験結果と比較してみると、大体桁数は合つてゐるが、その数値は感応コイルの火花による場合に比して小さく、また、灼熱=クロム線コイルによる場合よりは大きな値となつてゐる。顧るに、 $V=0$ なる条件は状況を理想化した場合にのみ考えられることで

あつて、一般には満足せられていないのである。よつて、 p に実験値を代入し、 V を求めてみると次のようになる。

感応コイルの火花による場合、

$$p=0.00005 \text{ g/cm}^3 \text{ として } V=0.045$$

赤熱=クロム線による場合、

$$p=0.00002 \text{ g/cm}^3 \text{ として } V=-0.017$$

すなわち、前者においては明らかに熱損失がみられるが、後者においては符号が反対になつている所から、熱は逆に発生しているわけである。この熱の発生は勿論赤熱された=クロム線に由来するものであつて、この場合といへども熱損失が存在するではあろうが、熱源が強大なるために熱源からの供給熱が損失熱を凌駕しているであろう。これに対し前者は熱源が弱小であるためにその供給熱が損失熱に及ばず、したがつて全体としても熱の損失を示す結果となつているのである。はじめに、漠然と、感応コイルの火花を弱い着火源とし、=クロム線の場合を強い着火源と呼んだのであるが、ここにはじめてその理由が明瞭になつたわけである。 V は厳密に考えれば0ではないが、その値は左程大きなものではないことはこの実験並びに計算から認め得るであろう。しかるにこれが単一可燃粉塵でなくて、不燃性粉塵が混合せられると V が次第に増加するのであるが、これについては後に述べる方が適當と考えるので省略する。

さて、一応 $V=0$ なる理想化された場合について、(4)式により、室温の影響を調べてみよう。(4)式に必要な数値を代入して簡単にすれば、

$$p = \frac{0.17(280-t)S}{2066 - (115-t)(0.18)} \dots\dots\dots (5)$$

これに t 及び S を与えて計算すれば第5表となるのである。あつて、爆発下限は大体温室の上昇に対して直線的に下降するものである。強大なる着火源の場合に爆発下限が計算値より低い事実に対する理由は既述の如くであるが、本表に示された結果もその一因をなすものである。

なお、ここに使用したJaeckelの式は完全反応の想定のもとに、簡単に発熱量と吸熱量の関係を示したものであつて、反応論的考察は全く含まれていない。この不備にかんがみ、最近、疋田教授は反応論の立場から炭塵爆発における限界条件式を誘導している。同式は理論的に筋を通したものである反面、定数を含み、直ちに本稿に適用しにくく、かつその詳細にふれることは本論文の趣旨から逸脱するので、遺憾ながら述べなかつた。

t (室温) (°C)	S (空気 の比熱)	p (爆発 下限) (mg/l)
0	1.29	30
10	1.25	28
20	1.20	26
40	1.13	22
60	1.06	19
80	1.00	16
100	0.75	11

ある反面、定数を含み、直ちに本稿に適用しにくく、かつその詳細にふれることは本論文の趣旨から逸脱するので、遺憾ながら述べなかつた。

5. 結 語

- (1) 硫黄を含有する粉塵は、弱火源のもとでは言うまでもなく、強い着火源のもとにおいても不発組成をもち、その限界が大體、硫黄20%と考えられる。この限界は実際の作業上にさして困難なく守れるものであるからこの点に留意して、煙灰の爆発事故を防止することが望ましい方法の一つと考える。
- (2) 爆発下限を計算して、計算値と実験値を比較し、着火源の強弱並びに室温の変化による爆発下限の変化を考察した。

参 考 文 献

- 1) 著者：茨城大学工学部研究集報 4巻1号69—74
- 2) “ ” 4巻2号
- 3) Trostel & Frevert: Chem. Metall. Eng. 30. (1924). 141
- 4) G. Jaeckel: Z. Ver. Dtsch. Zuck-Ind. 73 (1923) 117
G. Jaeckel: Z. tech. phy. 5 (1924). S67.
P. Beyersdorfer: Stanb-Explosionen. (1925). 54.
- 5) 疋田：工業火薬学会誌 11巻3号 p. 156.

技 術 叢 書

第5輯 (冶金2)

製錬廢ガスの收塵と

稀薄亜硫酸ガスの捕收

A 5判 200頁 280円 40円

第7輯 (選鉱2)

重 液 選 鉱

A 5判 230頁 250円 40円

第9輯 (選鉱3)

篩 (ふ る い)

A 5判 230頁 350円 40円

日本鉱業会編

ニッケルとコバルト

——本邦における冶金技術と生産の実態——

A 5判 上製 150頁 250円 40円