

硝酸塩の溶解度(第7報)

硝酸アンモニウム-硝酸ヒドラジン-

硝酸ナトリウム-水系の相平衡

原 泰毅*, 安部浩志*, 中村英嗣*, 廣崎義一**,

枝村康司**, 長田英世*

硝酸-硝酸ヒドラジン ($N_2H_5NO_3$) - 硝酸ナトリウム-水の4成分系平衡状態図を40℃において作成した。この系においては含水塩や複塩の形成は認められず、40℃における合致溶液 (Congruent Solution) の組成は $NH_4NO_3/N_2H_5NO_3/NaNO_3/H_2O = 33.5/62.1/3.8/0.7$ (Wt%) であった。

次に、4成分の爆薬組成に近いモデル混合物について、平衡状態における溶液状態を検討し、また、水分の移動にともなう飽和溶液および固相の組成変化について検討した。

1. 緒言

硝酸アンモニウム (以下ANと略記) を主な酸化剤とする含水爆薬および濃厚なAN水溶液を分散相とするエマルジョン爆薬の研究あるいは製造において、種々の塩の存在下におけるANの溶解性を知ることの重要性については先に述べた¹⁾。飽和溶解度以上の溶質を溶解して過冷却状態の溶液を分散させたエマルジョン爆薬について、エマルジョンの安定性や低温物性を検討する上でも特に溶解性の知識は重要である。

硝酸ヒドラジン (以下HNと略記) を鋭感剤として使用したエマルジョン爆薬の研究を進めるについて²⁾³⁾、HNを含む種々の系におけるANの溶解性を知る必要が生じ、HNと水、ANおよび硝酸ナトリウム (以下SNと略記) との2成分系状態図、HN-AN- H_2O およびHN-SN- H_2O の3成分系状態図を作成して、前報⁴⁾および前々報¹⁾に報告した。

本研究は、これらのデータを基礎にして、AN-HN-SN- H_2O 4成分系の状態図を作成し、種々の混合物の溶液状態を知る目的で行ったものである。

2. 実験

2.1 試料

ANおよびSNは市販の特級試薬を水で再結晶して

昭和60年8月28日受理

*九州工業大学環境工学科

〒804 北九州市戸畑区仙水町 1-1,

TEL 093-871-1931 内線 447

**日本油脂㈱武豊工場化薬研究所

〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82

TEL 0569-72-1221

使用し、HNは前報¹⁾に述べた方法で合成し、再結晶して用いた。

2.2 平衡状態図の作成

4成分系状態図は五次元空間でその状態が記述されるが、凝縮系では圧力の影響を無視出来るので、温度を一定として図を描けば三次元の空間に記述することが出来る⁵⁾。本研究では、正三角形の頂点に3種の塩を配して3成分系と同様に3種の塩の組成関係を示し、水分量は、この三角形の垂直方向にとる三角柱座標を用いた。

AN、HNおよびSNの種々の組成の粉末混合物に、固相が残るように少量の水を加えて一部を溶解させ、40℃の恒温槽中に、ときどきふりまぜながら4時間以上放置する。そののち、前報までに述べて来たような、飽和溶液および固相を含む飽和溶液の分析を行う残留法⁶⁾によって状態図を作成した。残留法における各塩の濃度は、 $N_2H_5^+$ イオン濃度⁷⁾および NO_3^- イオン濃度⁸⁾を前報に述べた分光々度法で、 NH_4^+ イオンと $N_2H_5^+$ イオンの濃度の和をNaOH水溶液を用いる導電率滴定法によって測定し、次式によって求めた。

$$[N_2H_5NO_3] = [N_2H_5^+]$$

$$[NH_4NO_3] = ([NH_4^+] + [N_2H_5^+]) - [N_2H_5^+]$$

$$[NaNO_3] = [NO_3^-] - ([NH_4^+] + [N_2H_5^+])$$

$$\text{水分量} = \text{全量} - \text{全塩量}$$

[] : 濃度

3. 結果および考察

AN-HN-SN-水4成分系の40℃における平衡状

Table 1 Solubility data for the system $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-N}_2\text{H}_5\text{NO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 40°C

Liquid phase (Wt. %)				Wet solid phase (Wt. %)				Solid phase
NH_4NO_3	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	NaNO_3	H_2O^*	NH_4NO_3	$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	NaNO_3	H_2O^*	
0	0	100	98.0	0	0	100	—	SN
13.3	78.4	8.4	8.6	5.7	41.3	53.0	4.9	SN
16.5	74.3	9.2	6.9	9.7	42.1	48.2	4.1	SN
19.1	73.8	7.1	7.9	10.0	36.2	53.8	3.5	SN
33.4	56.8	9.8	5.7	22.2	33.1	44.7	2.9	SN
0	79.8	20.2	13.3	0	25.6	74.4	5.6	HN+SN
15.3	77.9	6.8	7.4	8.8	70.7	20.5	3.3	HN+SN
0	100	0	16.4	0	100	0	—	HN
36.6	62.4	0	2.9	36.4	63.6	0	2.5	AN+HN
32.3	61.8	5.9	1.0	35.0	60.3	4.7	0.8	AN+HN
33.1	60.9	6.0	0.7	39.1	52.0	8.9	0.8	AN+HN+SN
33.7	62.5	3.8	0.7	36.3	61.1	2.6	0.3	AN+HN
74.3	0	25.7	25.9	42.4	0	57.6	12.2	AN+SN
35.7	58.6	5.6	7.0	46.9	32.9	20.2	5.0	AN+SN
41.3	51.6	7.1	4.2	56.4	32.8	10.8	1.5	AN+SN
100	0	0	34.0	100	0	0	—	AN
53.5	39.4	7.1	10.6	58.5	35.7	5.8	8.3	AN
54.1	38.5	7.4	9.5	55.6	38.1	6.3	8.7	AN
64.8	19.0	16.2	18.3	68.5	11.1	20.4	10.4	AN+SN
71.0	8.2	20.8	21.9	69.6	5.2	25.2	12.4	AN+SN

* H_2O g/100g of total saltsAN; NH_4NO_3 , HN; $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, SN; NaNO_3

態での飽和溶液および固相を含む溶液の組成と、その飽和溶液と平衡にある固相を Table 1 に示し、この結果を Fig. 1 に図示した。水分量は全塩量 100g に対するグラム数で立体図に示した。図中の白丸は飽和溶液を、黒丸は固相を含む溶液の組成を示す。図が複雑になるので黒丸は平面図のみにプロットした。また、立体図の三角柱の 3 つの側面は、2 種の塩と水との 3 成分系の状態図であり、前報¹⁾および前々報¹⁾で求めた 3 組の 3 成分系の状態図より、水分量を上記のように換算してプロットしたものである。

両液の組成を結ぶ直線（矢印を付した直線）の延長が三角形の底面の頂点に集まるものは、その飽和溶液と平衡にある固相は 3 種の塩のうちただ 1 つの成分である。見方をかえると、飽和溶液の組成が 3 つの曲面 ADGF, BEGD および CFGE 上にあるとき、その溶液は 1 つの固相と平衡にある。例えば、飽和溶液の組成が曲面 ADGF 上にあるとき、その溶液と平衡にある固相は SN である。曲面 BEGD 上にあるならば HN であり、同様に CFGE 上であれば AN である。この系では SN の溶解度が一番小さく、SN が固相として存在する領域が最も広い。次いで AN, HN の順とな

っている。

同様な延長線が底面の三角形の辺と交わるとき、その飽和溶液は、その辺の両端に位置する 2 種の固相と平衡にある。これらの飽和溶液の組成を示す点を結ぶと DG, EG および FG の 3 つの曲線が得られる。即ち、飽和溶液の組成がこれら 3 つの曲線上にあるとき、その溶液は 2 種の固相と平衡にある。例えば、飽和溶液の組成が FG 上にあるとき、この溶液と平衡にある固相は SN と AN である。

3 種の塩が同時に溶液と平衡にあるのは、G 点の組成を持つ飽和溶液（合致溶液）のみである。即ち、成分数 C は水を含めて 4 であり、相数 P が 4 で、定圧、定温の条件下にあるから自由度 F は、 $F = C - P = 0$ で、G 点は 40°C （1 気圧）における不変点である。このように、飽和溶液の組成が存在する領域と、その溶液が平衡にある固相、および定圧、定温下における自由度を Table 2 に整理した。なお、立面図の先に述べた 3 つの曲面より上方に来る 4 成分混合物は不飽和溶液となる。

次に、4 成分モデル混合物の水分移動にともなう状態変化を示す図を Fig. 2 に示した。また、液組成が曲

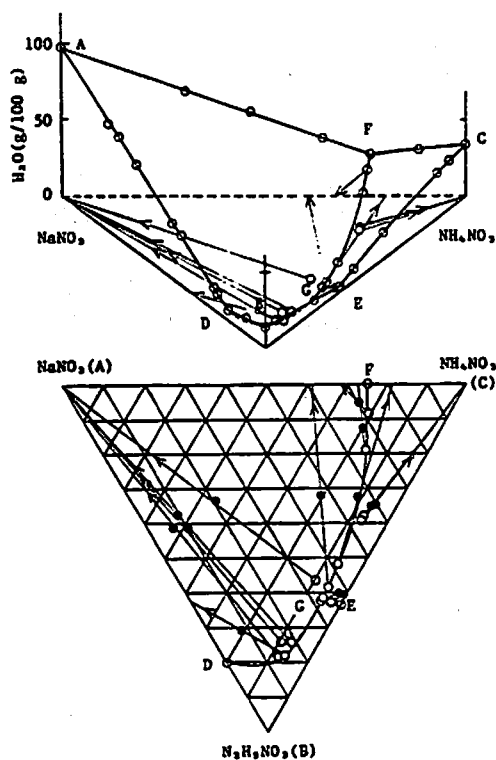


Fig. 1 Plots of the liquid-solid equilibrium data for the four component system NH_4NO_3 - $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - NaNO_3 - H_2O

Table 2 Solid phase and degrees of freedom at isothermal and isobaric condition in Fig. 1 and Fig. 2

Area	Solid phase	Degrees of freedom
ADGF	SN	2
BEGD	HN	2
CFGE	AN	2
DG	SN+HN	1
EG	HN+AN	1
FG	AN+SN	1
G	SN+HN+AN	0
D	SN+HN	0*
E	HN+AN	0*
F	AN+SN	0*

*ternary invariant point

SN ; NaNO_3 , HN ; $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$,

AN ; NH_4NO_3

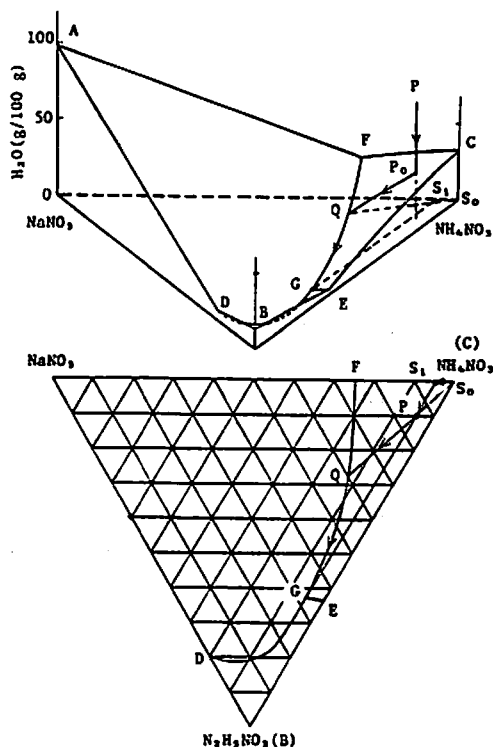


Fig. 2 Phase diagram for the system NH_4NO_3 - $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - NaNO_3 - H_2O and the composition changes of liquid and solid phase with the change of the water content

る。この組成変化に対する水分量の変化が FQ , GD ともに直線に近似出来る。また、立体図の3つの側面の3成分系状態図における相互溶解度曲線（例えば AF , AD など）も直線に近い。このことは3つの曲面の曲率が小さく、面がフラットに近いことを意味する。

P 点で示される $\text{AN}/\text{HN}/\text{SN}=85/5/10$ の不飽和溶液から定温、定圧下で水を除去するとき、除去される水分量と析出して来る固相および溶液の組成変化との関係は次のようになる。

P 点から水分が減少すると、飽和になるまでは水分の減少のみで固相成分の割合は変化しないから、底面に垂直な方向に移動して P_0 に達する。 P_0 で溶液は飽和し S_0 (AN) の析出が開始する。水分の減少が続くと同時に AN の析出が続くので、飽和溶液の組成は $\overline{CP_0}$ の延長線上を P_0 から Q に向かって移動する。 P_0 点における水分量は Fig. 3 を用いて推定出来る。即ち、 Q 点の HN/AN 比から Fig. 3 の $\overline{FQ}$ 上にも Q 点が求まり、先に述べたように曲面 $CFGE$ がフラットであると近似し、 CQ を結ぶ。この $\overline{CQ}$ 上に HN/AN 比

線 $FQGD$ 上を変化するときの水分量の変化を AN/HN の組成変化に対してプロットしたのが Fig. 3 であ

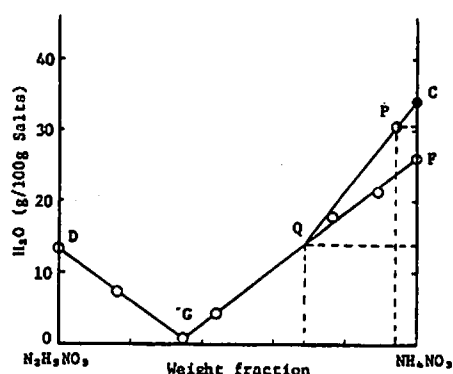


Fig. 3 Diagram of the water contents along the line of FQ and GD in Fig. 2

Table 3 Composition change of liquid and solid phase with evaporation of water from unsaturated mixture (point P in Fig. 2) at 40°C

Phase		Composition (Wt. %)			
Solid	Liquid	NH ₄ NO ₃	NaNO ₃	N ₂ H ₅ NO ₃	H ₂ O*
S ₀		100	0	0	—
S ₁		95	5	0	—
	P	85	5	10	excess
	P ₀	85	5	10	31
	Q	60	13	27	17.5
	G	32.5	6	61.5	0.7

* H_2O ; g/100g of total salts

溶液の組成が G 点に達すると、第 3 の固相 B (HN) でも飽和し、この時の固相の組成は S_1 で示される。さらに水分が減少すると、溶液の組成は G 点で変化せず、固相の組成が S_1 から P へ向う。水分が完全になくなると、固相の組成はもとの組成 (P) と同じにならなければならない。

以上の経過に関する各点の組成を Table 3 にまとめた。結局、最も不安定な固相¹⁾HN が析出し始めるときの含水量は $P P_0$ の延長線と $\overline{GS_1}$ との交点の水分量であり、この値は G 点の水分量 0.7g/100g より小さく、0.11g/100g ($0.7 \times \overline{PS_1} / \overline{GS_1}$) となる。

4. 結 論

40°C における AN—HN—SN— H_2O 4 成分系の平衡状態図を作成した。この系においては含水塩や複塩の生成は認められず、合致溶液の組成は AN/HN/SN/ H_2O = 33.5/62.1/3.8/0.7 (Wt%) であった。

これらの図を用いることによって、種々の混合物の平衡状態における溶液の組成や固相の組成を知ることが出来る。さらに、水分量の移動にともなう両相の組

成が 10/85 の点 P をとり、この点の水分量を読み取れば良い。その値は Table 3 に示したように 31g/100g となる。全体の水分量が $\overline{PP_0}$ の延長線と $\overline{S_0Q}$ との交点になったとき飽和溶液の組成は Q で示され、この点で SN が飽和に達する。

溶液 Q から SN と AN が同時に析出するから、溶液の組成は Q から G に向かって変化する。例えば飽和溶液の組成が Q と G の間のある点で示されるとき、平衡にある固体の組成は、その点と P を結ぶ延長線と $\overline{AC}$ とが交わる点 ($S_0 \sim S_1$ の中間) で示される。従って、水分の移動にともなう溶液組成変化が Q から G へと移動する間、溶液と平衡にある固相の組成は S_0 から S_1 へ移動する。

成変化を知ることが出来る。

文 献

- 1) 原泰毅, 中村英嗣, 広崎義一, 枝村康司, 長田英世, 工業火薬, 47, 40 (1986)
- 2) 広崎義一, 石田俊男, 時田和司, 森伸生, 服部勝英, 工業火薬協会昭和 59 年度秋季大会講演要旨集 (1984) p 65
- 3) K. Edamura, Y. Hirotsaki, H. Sakai, K. Hattori and T. Sakurai, Paul Vielle Scientific Meeting (1984)
- 4) 原泰毅, 安部浩志, 中村英嗣, 長田英世, 工業火薬, 47, 86 (1986)
- 5) 中森一誠, "近代工業化学 13, 無機工業化学", 朝倉書店 (1970) p 206
- 6) ibid., p 199
- 7) G. W. Watt and J. D. Chrisp, Anal. Chem., 24, 2006 (1952)
- 8) 浜口博, 黒田六郎, 遠藤信也, 分析化学 7, 409 (1958)

Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (VII)
Phase Equilibrium of Ammonium Nitrate-Hydrazinium
Nitrate-Sodium Nitrate-Water System

by Yasutake HARA*, Hiroshi ABE*, Hidetsugu NAKAMURA*,
Yoshikazu HIROSAKI**, Koji EDAMURA** and Hideyo OSADA*

Phase diagram of the system NH_4NO_3 - $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ - NaNO_3 - H_2O at 40°C was made by the residual method. Congruent solution for this system contains 33.5% NH_4NO_3 , 62.1% $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, 3.8% NaNO_3 and 0.7% H_2O at 40°C . Neither double salts nor hydrated salts were obtained in this system.

The equilibrium situation of four component mixtures, and the composition changes of liquid and solid phase based on the changes of the water content can be predicted from this diagram.

(*Department of Environmental Science, Kyushu Institute of Technology
Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Japan,

**Chemical & Explosives, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nishimon,
Taketoyo-cho, Chita-gun, Aichi-ken, Japan)