硝酸塩の溶解度(第9報)

- 硝酸アンモニウム---硝酸ストロンチウム---水系の相平衡---

原 泰毅*, 秋吉美也子*, 中村英嗣*

硝酸アンモニウム一硝酸ストロンチウム 2 成分系の平衡状態図を作成し、共齢組成および共 融温度としてNH4NO3 91.2wt.%, Sr(NO3)2 8.8wt.% および 159.7℃を得た。また、40°~ -15℃の温度範囲でNH4NO3-Sr(NO3)2-H2O3 成分系平衡状態図を残留法により作成した。 この系の3 成分共験組成はNH4NO333.3wt.%, Sr(NO3)215.5wt.%, H2O 51.2wt.%で、共 融温度は-19.8℃であった。これらの系において複塩の形成は認められないが、20℃以下の 系では含水塩(Sr(NO3)2・4H2O)が形成される。

また、これらの3成分の爆薬組成に近いモデル混合物について、平衡状態における飽和溶液 およびこの溶液と平衡にある固相の組成が、温度変化によってどのように変化するかを検討し た。

さらに、3成分飽和溶液中の有効酸素濃度の比較を行った。

1. 緒 曾

硝酸アンモニウム(以下ANと略記)を主な酸化剤と した含木爆薬およびAN木溶液を分散相としたエマル ション爆薬の研究あるいは製造において、その基礎的 知識として種々の添加剤を含むANの溶解性を知るこ との重要性については先に述べた¹⁰。 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 ルション爆薬については、エマルションの安定性や低 温物性を検討する上で特に相互溶解度の知識が重要と なる。

Leiberは、ストロンチウムの硝酸塩、塩素酸塩、 過塩素酸塩は溶解度が高く、単位体積当りに含まれる 酸素量が大であり、高いエネルギーをもつ爆薬の設計 が可能であると述べている。

本研究では、硝酸ストロンチウム(以下 SrN と略 記)を含む硝安系の植々の温度における溶解性を知る 目的で、主に AN-SrN-H₂O 三成分系について検討し た。

SrN-H₂O 2成分系の状態図はSieverts ら³⁾によって 完成されているが、AN-SrN 2成分系状態図の報告は ないので、この系についても合せて検肘した。

2. 実験

2.1 試 薬

昭和62年5月27日受理 *九州工菜大学工学部環境工学科 〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1 TEL 093-871-1931 内線446 ANおよびSrNは、市販の特級試薬を水より再結晶 して用いた。

2.2 平衡状態図の作成

2 成分系の平衡状態図は、主に冷却曲線法⁰によっ て作成した。AN-SrN-H₂O 3 成分系平衡状態図の作 成は、前報までと同様な残留法⁵によった。残留法に おける各塩の浸度は、Sr²⁺イオン浸度をキレート 定法⁶, NO₃⁻イオン浸度を分光光度法⁷によって測定 し、SrN 濃度は (Sr^{2+}) イオン濃度の並として求めた。 さらに、水分量は全量と全塩量の逆として求めた。

3. 結果および考察

3.1 SrN-AN2成分系の平衡

SrN-AN系の大気圧下における平衡状態図をFig.1 に示し、図の各領域に存在する安定な相を図中に示し た。ANは溶酸(169℃)⁸⁾すると分解が生起するおそれ があるので⁹⁾、測定は180℃以下の温度範囲にとどめた。

この系の共磁組成は、AN91.2wt.%、SrN8.8wt.% とAN 側に片寄っており、共磁温度は159.7℃であっ た。SrN の融点が570℃(これ以上で吸熱分解)と、 ANの融点よりかなり高いため、共磁組成がAN 倒に片 寄り、共磁温度がANの融点に近くなる。

3.2 SrN-AN-水3成分系の平衡

SrN-AN-水3成分系の平衡状態における飽和溶液お よび固相を含む溶液の種々の温度における組成を重量 %でTable1に示した。この中から40℃,20℃および -10℃の結果をFig.2~4に図示した。図中の白丸は

Temp.	Liquid phase (Wt.%)			Wet solid phase (Wt.%)			
(°C)	NH4NO3	Sr(NO ₃) ₂	H ₂ O	NH₄NO3	Sr(NO ₃) ₂	H ₂ O	- Sona phase
40	0	48. 2	51.8			-	SrN
	4. 9	46.6	48.5	2.0	77.0	21. 0	"
	20. 1	38.4	41. 5	7.8	75.8	16. 4	"
	25.8	34. 5	39. 7	15.6	60.8	23.6	"
	31. 4	32. 0	36. 6	10. 3	76. 9	12. 8	"
	44. 2	25.6	30. 2	21.9	63. 1	15.0	"
	56.0	20.7	23. 3	57.5	33. 2	9.3	SrN+AN
	60.7	14.5	24.8	76.9	8.3	14.8	AN
	67.5	6.7	25.8	80.4	4.6	15.0	"
<u> </u>	74.5	0	25.5				<i>"</i>
20	0	43.6	56.4				SrNH
	4.8	41.8	53, 4	0.6	63. 5	35. 9	11
	11.9	38.8	49.3	4.6	60.8	34.6	n
	15.6	38.7	45.7	4.6	61.8	33.6	"
	19.8	38.1	42.1	8.0	67.9	24. 1	SrNH+SrN
	24.6	35, 5	39.9	12.4	65.7	21.9	SrN
	27.9	33.8	38.3	15.7	60.5	23.8	"
	32.2	32.6	35.2	18.6	59.3	22.1	"
	37, 5	29.0	33.5	20.5	61.0	18.4	<i>"</i>
	46.0	24. 4	29.6	52.3	28.0	19.7	SrN+AN
	50.1	18.7	31.2	72. 7	9. 1	18.2	AN
	57.0	9.0	34.0	74.6	6.9	18.5	"
	64. 5		35. 5				<i>"</i>
0	0	30.5	69. 5 69. 6	2 6	E7 1	20.2	SrNH
	0.4	29.0	02.0 52.0	3.0	57.1	39. J 95. A	"
	19.0	21.2	53. U AG 9	J. 4 0.0	39.4 57.6	33.4	"
	21.1	20.1	40.0	9.0	37.0	33.4 99 E	C-NILL I A N
	30.0	21.0	35.9	43.0	21.9	20.0	
	31.2	20.0	40.2	40.4 59 C	20.0	20.0	AN
	44.0	7 4	40.2	30.0 88.7	10.4	31.0	~
	54 7	0	44.0	00.7	1.7	5.0	"
	05.0		40.0				
-10	25.0	0	75.0	19.0	5.0	01 4	lce
	19.3	8. 0 17. 7	(2.1	13.0	5.6	81.4	"
		11.1	67.0	10.1	12.5	11.4	// C-NIL + L -
	11.4	23.0	60.0	0.7	34.5	20.0	SINH+ICE
	26.9	21.0	50.0	0.0 10 f	57 5	30.3	SINT
	30.7	23.0	46 3	10.5	52.0	37.0	
	36 6	20.0	41 5	38 4	34 1	55.5 97 5	S-NU I AM
	39.0	17.9	43.8	61 6	11 0	21. J 27 A	
	42 9	8 4	48 7	65 7	57	28.6	ЛП
	47.5	0.1	52.5	00.7	0. 7	20.0	,,
			<u> </u>				
-12	36. 3 20. 7	51	01.7	21.0	• •	75 4	Ice
	23. 1 25. A	J. L 11 0	62 0	21. Z	3.4	10.4	#
	20.0	11.0	03. Z	13.7	0.4	79.9	
	21.1 26 n	10. 9 19 4	09.4 66 6	10.1	17.8	67.1	SrNH+lce
	20,0	10.4	50.0	10.7	39. 3	44. ð	SrNH
	23,0	10.0	JI. (47. 9	10.7	43.3	40.0	
	34.7 201	10.0	47. J 50. 0	33, 3	28, 3	30.4	SrNH+AN
	35. I A1 5	5 0	JU. 9 53 E	02. I 65 4	0.0 0.0	32.1	AN
	41.5	0.0	55.0 55.0	00.4	2. ö	31.8	n
	44.1	v	55. 9				"

Table 1 Solubility data for the ternary system NH4NO3-Sr(NO3)2-H2O

Invariant point data for the ternary system of NH₄NO₃-Sr(NO₃)₂-H₃O Temperature; -19.8℃ Composition; NH₄NO₃ 33.3, Sr(NO₃)₂ 15.5, H₂O 51.2 Wt. %

AN ; NH₄NO₃, SrN ; Sr (NO₃)₂, SrNH ; Sr (NO₃)₂ • 4H₂O



Sr(NO₃)₂ 8.8 Wt.Z Temp. 159.7°C





Fig. 2 Phase diagram for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at 40°C

飽和溶液の組成を, 黒丸は固相を含む溶液の組成を示 す。これら2つの点を結ぶ対応線(Tie line)と正三角 形との交点がその溶液と平衡にある固相の組成を示す。 これらをTable 1の最後の列にまとめた。

40℃においては、対応線は正三角形の頂点に集まっ ており、この系に存在する間相は純粋な $SrN \ge AN$ の みであり、含木塩や復塩の存在は認められない。 20℃(Fig. 3)においては、SrN = 20で(Fig. 3)においては、SrN = 20で($Sr(NO_3)_2$ ·4H₂O(以下 $SrNH \ge 8$ 部の存在が認めら れ、固相として当時に $SrN \ge SrNH$ が存在する領域が



Fig. 3 Phase diagram for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at 20°C



Fig. 4 Phase diagram for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at -10 C

出来る。先に述べたSierverts³⁾のSrN-H₄O2成分状 態図によると、SrNH→SrN転位点(包品点)は29.3℃, 共融点は-5.4℃となっており, 著者らの追試の結果 もほとんど同じ状態図が得られている。したがって, 20℃において安定な固相はSrNHであるが, ANが存 在するために, SrNが単安定的に存在し得るものと 考えられる。0℃以下(Fig.4, -10℃)においては, 固相として純粋なSrNH, ANに加えて氷が存在する領 域が出来る。AN-水2成分系の共酸温度が-16.8 ℃¹⁰⁰であるから, この温度に下がるまでC点とD点は 接しない。なお, 図中のA, B2つの等温不変点の溶 液組成は20℃の場合, Table 1の5行目と10行目, -10 ℃の場合が4行目と8行目の値である。また, -10℃

Temp. (℃)	liquid pahase			S	Solid/Liquid	
	NH + NO 3	$Sr(NO_3)_2$	H₂O	NH4NO3	Sr(NO ₃) ₂ • 4H ₂ O	(Wt./Wt.)
71	75	10	15			0/100
40	58	17	25	100	0	39/61
20	48	21	31	100	0	52/48
0	38	25	37	100	0	59/41
-1	37	25	38	100	0	60/40
-10	36, 5	22	41.5	92	8	69/31
- 15	35	18	47	89	11	74/26

Table 2 Equilibrium data for the mixture of $NH_4 NO_3/Sr (NO_3)_2/H_2O = 75/10/15$ (wt.)



Fig. 5 Solubility curves for the system ammonium nitrate-strontium nitrate-water at various temperatures

における等温不変点Bの溶液と平衡にある固相は, SrNHを示す点とANの頂点とを結ぶ線上に来る。

植々の祖庭(-15℃~40℃)における溶解度曲線を Fig.5に示した。二種の溶解度曲線が交わる点(等温 不変点)の溶液,即ち合致溶液を外挿(図中一点鎖線) して、3成分共般組成を推定し、さらに冷却曲線法に よって最も適当な組成を決定すると、AN33.3%, SrN15.5%,水51.2%(wt.%)となり、共融温度は -19.8℃であった。

3.3 モデル混合物の溶液状態

実際の爆薬組成¹¹に近いAN-SrN-ホ3成分系のモ デル混合物として、それらの重量組成が75/10/15(点 P)の混合物について、温度の変化に伴う溶液および 固相の状態変化を示す図をFig.6に示した。これらの 変化に伴う組成などの数値はTable 2にまとめた。

点Pで示される混合物の結晶析出温度を冷却曲線法 で測定した結果, Table 2の一行目に示すように71℃ であった。この点はANを固相とする扇形内にあるか ら析出する固体はS, 即ちANのみである。40℃まで



Fig. 6 Composition changes of liquid and solid phase with temperature change

冷却した場合固相はANのみであり、固相盘は液相量 に対して線分AP/SPで示されるから、その値は39/ 61である。40℃における溶液の組成はAで示され、こ の値もTable 2に示してある。

液相の組成が等温不変点Bとなる温度(実測して, -1℃)までは、冷却される間に折出する固体はAN のみで、液相の組成は、この間AからBへ向かって変 化する。-1℃における固相対液相の量比は、上と同 様に線分PB/SPとなり固相の割合が大となって来る。 -1℃以下に冷却されると、SrNHが折出し始め、溶 液の組成はBからEへと変化し、この間固相の組成は SからTに向かって変化し、温度が3成分共磁温度 (-19.8℃)に到達した時の固相の組成はTで示され る。

さらに冷却が進むと、液相が存在する限り、温度お よび溶液の組成は変化せず、固体Tに加えて溶液Eの 組成と同じ割合で3成分が固化してくるので、全体と しての固相の組成はTP上の点で示されるようになる。

Kōgyō Kayaku, Vol. 49, No. 3, 1988



Fig. 7 Oxygen balance of saturated solution of ammonium nitrate-strontium nitrate mixtures

固化が完結すれば、固相の組成は最初の溶液の組成P となる。

3.4. 3 成分飽和溶液中の有効酸素濃度の比較

植々の温度における三成分状態図の結果より、純粋
な 硝安溶液にSrNを加えた際の飽和溶液1g中の有効
酸素濃度の変化をFig.7に示した。これによると、有
効酸素濃度は、相互溶解度の増加により硝安のみの場
合よりも増加し、等温不変点付近で最大となっている。

さらに、このような有効酸素濃度のSrNと他の塩 との効果とを比較するために、前報¹⁰までに測定した 溶解度のデータから有効酸素濃度を計算してFig.8に 示した。これによるとSrNと同様、硝酸カルシウム、 硝酸ナトリウムを添加した硝安溶液についても、これ らの塩を添加することによって、その溶液中の酸素量 は増加している。これは、硝安中の有効酸素量に比べ てこれら3つの硝酸塩の方が大きな値をもつからであ る。逆に、酸化剤としてよりも鋭感剤としての効果が 期待される硝酸ヒドラジンは、硝安溶液に対する溶解 性は良いが、それ自身の有効酸素量(0.084g/g)が硝 安(0.20g/g)に比べて小さいために、添加により酸 素量はほとんど増加しない。

スラリー爆薬の固有化学エネルギーは、同一溶液中 の酸化剤の有効酸素量と共に増加させることができる から、この観点からはANのみよりも、SrN、硝酸カ ルシウムおよび硝酸ナトリウムを添加することによっ て、そのエネルギーを増加させることが可能であると いえる。



Fig. 8 Oxygen balance of saturated solution of ammonium nitrate-some nitrates mixtures

4. 結 論

AN-SrN 2成分系の平衡状態図を作成し,共融組成 として AN91.2%, SrN8.8%(wt.%)を得て,共融 温度は159.7℃であった。

AN-SrN- 木3 成分系平衡状態図を-15°~40℃の 温度範囲で作成した。3 成分共磁組成はAN33.3%, SrN15.5%, 木51.2%(wt.%)で, 共磁温度は-19.8 ℃であった。

SrNは, 29.3℃が無水塩と四水塩の転移点である のにもかかわらず, 20℃におけるAN-SrN-水3成分 系状態図においては, SrNとSrNHが固相として同時 に存在する領域ができる。なお,これらの系において 復塩の生成は認められなかった。

これらの状態図を用いることによって、 髄々の混合 物の平衡状態における溶液および固相の組成を知るこ とができ、 さらに水分の移動や温度変化にともなう両 相の組成変化を知ることができる。

さらに、種々の塩を含む硝安溶液中の有効酸素量に ついて検討したところ、ANのみよりもSrN、硝酸カ ルシウムおよび硝酸ナトリウムなどを添加することに よって溶液中の有効酸素量は増加するため、この観点 からはSrNを加えることによって、高いエネルギー をもつ爆薬の設計が可能であるといえる。

文 献

1) 原 泰毅, 中村英嗣, 広崎骏一, 枝村康司,

-156-

長田英世, 工業火薬, 47, 40(1986)

- C. O. Leiber, 門田文宏訳, 工業火薬, 46, 270(1985)
- A. Sieverts, W. Petzold, Z. Anorg. Chem., 212, 273(1933)
- 4) 例えばF. D. Ferguson and T. K. Jones, "The Phase Rure", Butterworths (1966)p49
- 5) 中森一該, "近代工業化学13, 無機工業化学,"朝 倉書店(1970) p.199
- 6) 上野景平,"キレート商定法,"南江堂(1972) P253—259

- 7) 浜口 鸠, 黑田六郎, 遠藤俗也, 分析化学, 7, 409(1958)
- Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Pergamon Press (1965)vol. 2, p450
- 9) ibid., p455
- 10) 中村英尉,原 泰毅,長田英世,工業火薬,43, 63(1982)
- 11)田村 明,简井 央,阿部隆幸,"工業火薬協会 昭和59年度年会講演要旨集",工業火薬協会(1984) p87

Solubility of Some Nitrates in Aqueous Solution (IX)

Phase Equilibrium of Ammonium Nitrate-Strontium Nitrate-Water System

by Yasutake HARA*, Miyako AKIYOSHI* and Hidetsugu NAKAMURA*

Phase diagram of the binary ammonium nitrate (AN)-strontium nitrate (SrN) was constructed from the cooling curves. The eutectic composition is 91.2Wt% AN, 8.8 Wt% SrN and eutectic temperature is 159.7 $^{\circ}$ C.

Phase diagrams of AN-SrN-H₂O ternary system at various temperatures were made by residual method. Ternary eutectic composition for this system contains 33. 3% AN, 15. 5% SrN and 51. 2% H₂O by weight at -19.8°C. Double salts were not obtained in this system.

The equilibrium situation of three component mixtures and the composition changes of liquid and solid phase based on the changes of water content and the temperature can be predicted from these diagrams.

The effective oxygen of saturated solution contained AN and various additives for an oxydizing agent are summarized in this report.

(*Department of Environmental Science, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Sensui-Cho, Tobata-Ku, Kitakyushu-shi, Japan)