

硝酸アンモニウムと炭素粉末との反応

中村英嗣*, 佐伯浩司*, 秋吉美也子*, 高橋勝彦**

硝酸アンモニウム-炭素粉末および硝酸アンモニウム-軽油混合物の熱反応や燃焼反応に及ぼす炭素粉末の種類の影響を、炭素粉末の物性測定、混合物の熱反応性や燃焼反応性を測定することにより検討し、以下の結果が得られた。

硝酸アンモニウムのみ、硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物および硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物の熱分析では、試料量、試料容器の種類、雰囲気圧力、昇温速度などにより非常に異なる結果が得られる。加圧下や密封容器を用いると硝酸アンモニウムの昇華、蒸発、解離などが抑制され、炭素粉末や軽油との混合物では激しい発熱反応が起こる。硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物および硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物の熱反応では、炭素粉末は還元剤や触媒として働くが、その活性は炭素粉末の比表面積などの表面物性に依存した。硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物の熱反応では、高活性の炭素粉末は1wt%程度の少量の添加でも高い反応性を示した。また、水溶液中での過酸化水素の分解に高活性を示す炭素粉末は、硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物の燃焼反応でも高い反応性を示した。

1. 緒言

硝安油剤爆薬などの主剤として用いられている硝酸アンモニウムは、安価でありかつガス化率が高いなどの特徴を持っている。このため、爆薬への用途だけでなく固体ロケット推進薬やガス発生剤への利用が期待されている。硝酸アンモニウムはそれ自身では熱反応性や燃焼反応性に乏しいために、反応性の向上のためには種々の方法が用いられる。すなわち、クロム系触媒や活性炭などの触媒を添加したり、還元剤との接触面積を大きくするために粒子を微細化したり、多孔質化することである^{1)~3)}。

本研究では、炭素粉末の酸化剤に対する分解触媒としての活性を評価するために、各種の表面物性や反応性を検討した。さらに、硝酸アンモニウム-炭素粉末および硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物における炭素粉末の種類の影響を、熱反応性や燃焼反応性に及ぼす

影響について、熱分析および燃焼実験などを行うことにより検討した。

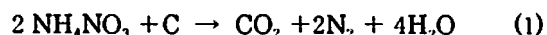
2. 実験方法

2.1 試料

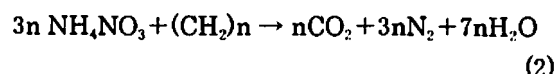
硝酸アンモニウム(以下、硝安あるいはANと略記する)は、和光純薬工業(株)製特級試薬を水溶液から再結晶し、風乾後に真空乾燥し、粉碎・篩分(250 mesh pass)して用いた。軽油は市販品をそのまま用いた。

炭素粉末は、三菱化学(株)製活性炭(C)、二村化学工業(株)製やし殻系活性炭(CA)、片山化学工業(株)製木炭系活性炭(CB)、三菱化学(株)製カーボンブラック(MA)、日本黒鉛工業(株)製(ACP)を用いた。

硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物試料は(1)式の量論式に基づいて、硝酸アンモニウム93wt%、炭素粉末7wt%を混合した。



硝酸アンモニウム-軽油混合物試料の量論式は(2)式で示され、等量比は硝酸アンモニウム95wt%、軽油5wt%となる。



本実験での硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物試料では、この硝酸アンモニウム-軽油等量比より燃料である軽油を過剰にとることとし、硝酸アンモニ

2002年5月7日受付

2002年5月22日受理

*九州工業大学工学部応用化学教室

〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1

TEL・FAX: 093-884-3319

e-mail: nakamura@che.kyutech.ac.jp

**日本油脂(株)武豊工場研究開発部

〒470-2398 愛知県知多郡武豊町字比小松谷61番地の1

TEL: 0569-72-0921

FAX: 0569-73-7376

ウム90wt%, 軽油10wt%として, さらにこの混合物に炭素粉末を外割で10wt%混合した。

2. 2 実験

熱分析は, 理学電気㈱製示差熱分析装置TAS-300型および自製の示差熱分析装置を用い, 試料量2~50mg, アルゴン雰囲気下, 昇温速度1~20°C/min, ピンホールを付したアルミニウム製容器, アルミニウム製解放容器および石英製解放容器を用いて行った。高圧下での測定の場合は, 理学電気㈱製高圧TG-DTA装置を用いて, 0~50MPa(gauge)の所定のアルゴンガス加圧下で測定した。

炭素粉末の結晶性は, リガクX線回折装置ロータフレックスRU-200および日本データム㈱製JDX-3500Kを用いて, 粉末法により検討した。炭素量は, ㈱柳本製作所製CHNコーダM3型による元素分析により決定した。炭素粉末の表面の観察は, 日本電子㈱製の走査型電子顕微鏡JSM-2型によった。粒子径の測定は, ㈱島津製作所製粒度分布測定装置SALD-2000A型で, 溶媒に蒸留水を用いて行った。比表面積の測定は, 柴田科学㈱製の迅速表面積測定装置SA-1100型によった。炭素粉末の触媒活性の比較は, 1wt%の過酸化水素水を15~30°Cの温度で分解させ, 発生する酸素を定量して分解速度式および速度パラメータを求めることにより行った。

燃焼速度は, ㈱AKICO製クロフォード型ストランド燃焼装置を用いて, 混合試料3gを成形し, 種々の圧力下で燃焼波が一定距離を進行する時間を測定することにより算出した。

3. 結果および考察

3. 1 炭素粉末の物性

表1に, 種々の炭素粉末の粒子径および比表面積の測定結果を示す。平均粒子径については, 炭素Cは110 μm , 炭素CA, CBおよびACPIは20~39 μm であるのに対し, 炭素MAは7 μm と最も小さかった。比表面積では, 炭素C, CAおよびCBは1052~1150 m^2g^{-1} であるのに対し, 炭素MAは100 m^2g^{-1} , 炭素ACPIは13 m^2g^{-1} と小さかった。粒子径の大きいCとCAやCBの比表面積がほぼ等しいことから, 比表面積には粒子内部の細孔構造が主として寄与していると推定される。

元素分析から求めた炭素量は炭素C, CAおよびCBについては88.0~91.8%であるのに対し, MAは97.4%, ACPIは99.2%であった。その他の成分は水素(各試料とも0.5~1.1%)および酸素である(100%からの差は酸素として計算される)。その他に, CBは窒素(0.4.0%)を, C, CAおよびCBは灰分(0.4~1.1%)を含

む。走査型電子顕微鏡による表面状態の観察結果を図1に示す。表面の性状では, 炭素CA, CBおよび球状のMAは微結晶が認められ, 細孔構造が発達していることが判る。これに対し, ACPIは平板状の表面性状をしていた。粉末X線回折から, グラファイトである炭素ACPIは黒鉛型構造に特徴的な鋭い回折線を示したのに対し, 炭素CA, CBおよび球状のMAは無定型炭素に特徴的な幅広いパターンを示した。

図2に, 種々の炭素粉末の空気中での熱分析の結果を示す。炭素CAおよびCBは昇温開始直後から100°C以下で付着水や吸着水の脱離や蒸発による吸熱と重量減少を示した。炭素CAおよびCBはそれぞれ430および480°Cから酸化され, 750°C以下で完全に酸化された。炭素MAは520°Cから, ACPIは560°Cから徐々に酸化されるが, 800°Cまで加熱しても完全には酸化されず, 反応性の著しい相違が認められた。

3. 2 硝酸アンモニウムの熱反応性

硝酸アンモニウムの熱分解では昇華, 蒸発, 分解などを分離して測定することが困難なために, 報告者により熱分解の速度式や速度パラメータ, 分解生成物などが異なり, 熱分解反応などの統一的な見解は得られていない⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。したがって, 熱的な反応性を検討する熱分析でも同様な問題が存在する。図3に, 硝酸アンモニウムの種々の条件下での熱分析の結果を示す。常圧下で, 解放型の試料容器を用い昇温速度10°C/min, 試料量を5mgとした場合のDTA曲線(1)は, 169°Cで融解による吸熱ピーク, 210~300°Cで蒸発による吸熱ピークを示し, 発熱反応は認められない。TG(1)では, DTAでの吸熱ピーク開始温度よりさらに30°C低い温度で重量減少を開始する。試料量を50mgと多量にすると(2), (1)の吸熱ピークと同じ温度の210~300°Cで2つの発熱ピークを示し, 蒸発も同時に進行するが, 大きい発熱反応が観察された。(1)と同じ条件で, 試料容器のみを密閉容器とした場合(3)には, TGでの重量減少開始温度は248°C, 280~325°Cと著しく高温側へ移行して, 蒸発や熱分解が抑制される。4.9MPa(gauge)加圧下で開放型の試料容器を用いた場合(4)は, 蒸発や解離が抑制されて, 240~350°Cで発熱反応を起こした。4.9MPa(gauge)加圧下で密閉型の試料容器を用いた場合(5)は, この傾向はさらに大きくなり, 熱分解による発熱ピークは270~400°Cと高温側にさらに移行する。上述のように, 硝酸アンモニウムの熱分解では種々の物理的あるいは化学的現象が並行して起こるため熱分解機構などに統一的な見解は得られていないことを述べた。最近, 硝酸アンモニウムの爆轟反応の理解のために高圧下での反応性を検討し

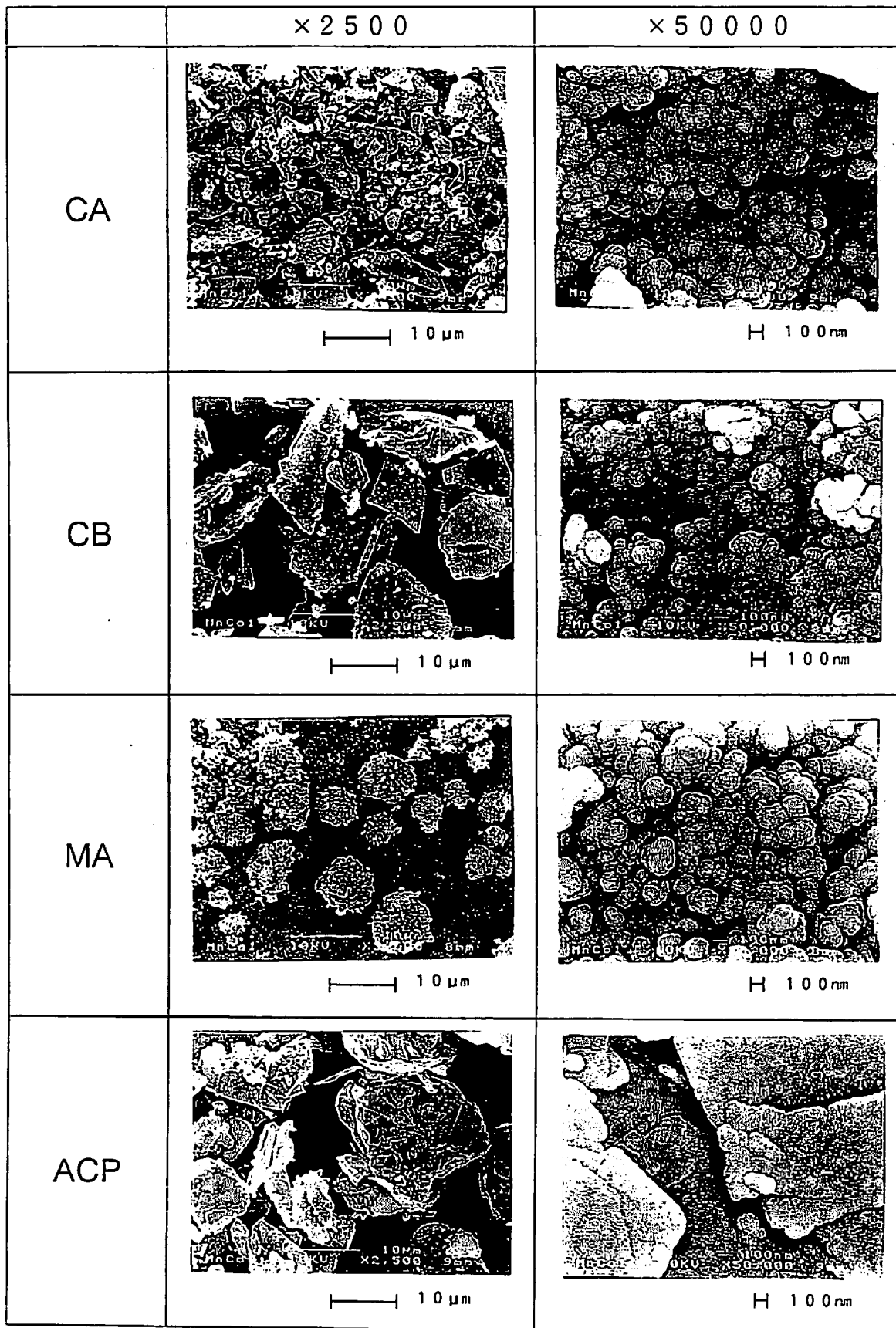


Fig.1 Scanning electron micro graphs of various carbons

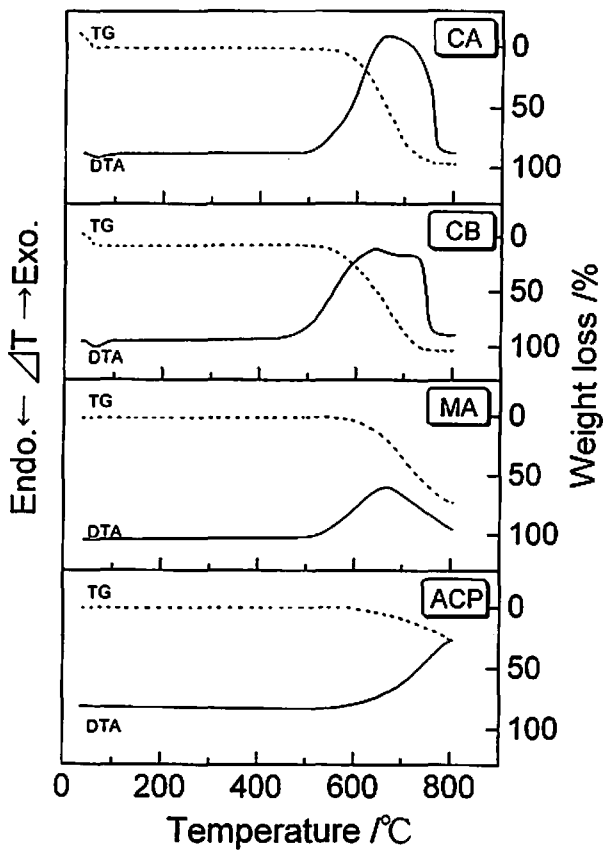


Fig.2 DTA-TG curves of various carbons in air

た結果が報告されている^{9), 10)}。

3. 3 硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物の熱反応性

図4に、硝酸アンモニウムと炭素粉末混合物の常圧のアルゴンガス雰囲気中での熱分析の結果を示す。炭素C, CA, CB, MAと硝酸アンモニウムの混合物は、常圧下では融解直後に硝酸アンモニウムと炭素粉末の酸化還元反応による発熱ピークが認められ、図2の硝酸アンモニウムだけの常圧の熱分析と比較すると、反応性が向上していることが判る。これに対して、炭素ACPは発熱反応を起こさず、反応性に乏しかった。発熱反応を起こした炭素C, CA, CB, MAの中でも、CAとCBは140°Cの低温から反応し、炭素種の活性により熱反応性が異なった。図5に、硝酸アンモニウムと炭素粉末混合物のアルゴン2.9MPa(gauge)加圧下での熱分析の結果を示す。加圧下では、硝酸アンモニウムと炭素C, CA, MAの混合物は激しい発熱反応を起こし、大きい発熱反応速度を持った。常圧下で炭素CAと似たような反応性を示したCBは低温で反応は開始するが、激しい反応は起きなかった。

3. 4 硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物の熱反応性

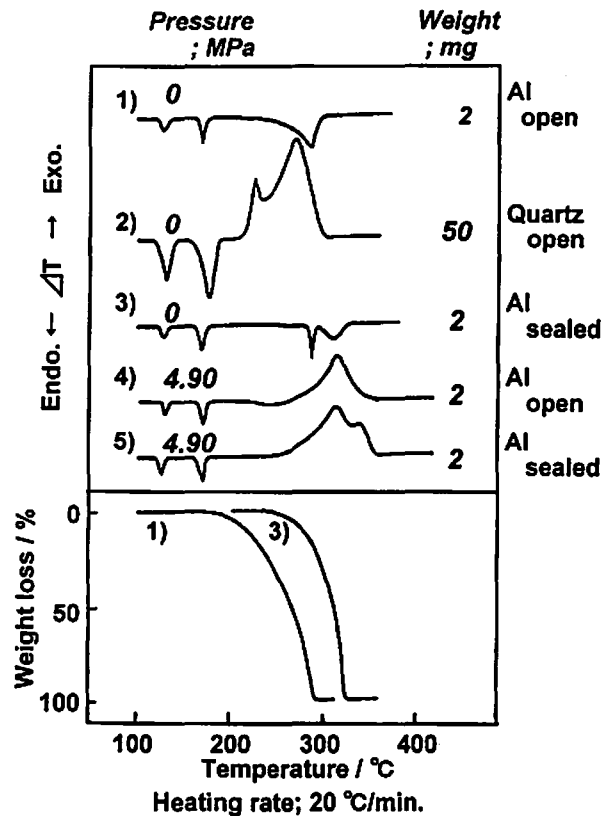


Fig.3 DTA-TG curves of AN

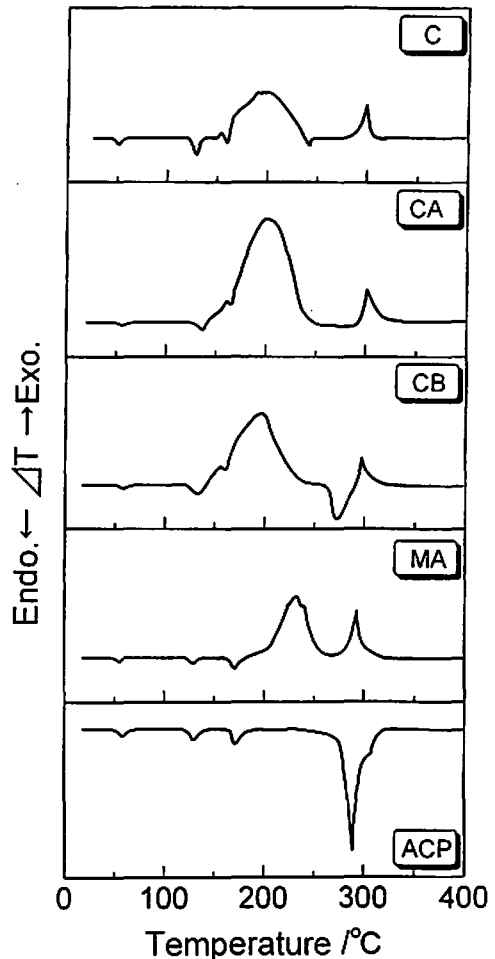


Fig.4 DTA curves of AN-carbon mixtures

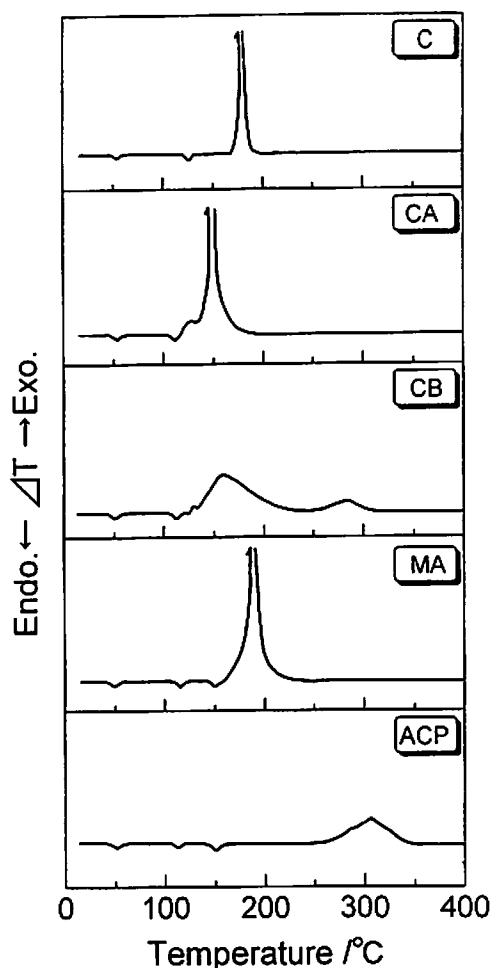
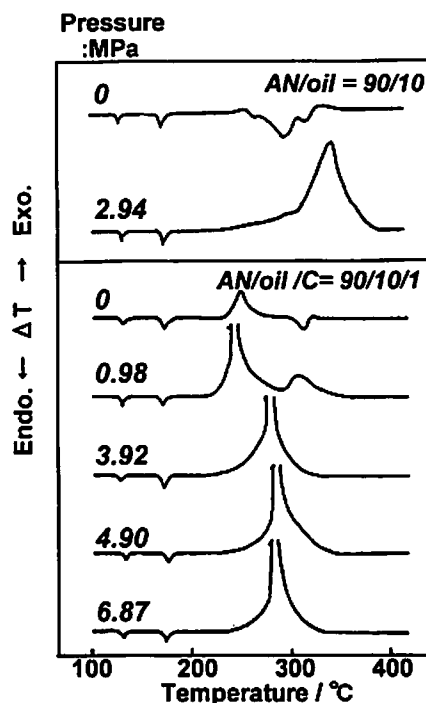


Fig.5 DTA curves of AN-carbon mixtures at 2.94 MPa

図6に、硝酸アンモニウム(90wt%)—軽油(10wt%)混合物およびこれに炭素Cを外割で1wt%添加した混合物の種々の压力下での熱分析の結果を示す。常圧下で、ピンホールを付した密封型の試料容器を用い、昇温速度20°C/min、試料量を5mgとした場合の硝酸アンモニウム—軽油混合物のDTA曲線は、169°Cで硝酸アンモニウムの融解による吸熱ピーク、210~330°Cで蒸発による吸熱ピークのみを示し、発熱反応は認められない。2.9MPa(gauge)加圧下で、密閉型の試料容器を用いた場合は、蒸発や解離などの吸熱反応は抑制されて、230°Cから徐々に、300~380°Cで激しい発熱反応を起こした。

常圧下で、硝酸アンモニウム(90wt%)—軽油(10wt%)混合物に炭素を外割で1wt%添加した混合物をピンホールを伏した密閉型の容器を用いた場合は、蒸発や解離は少なくなり、炭素を加えない場合と異なり吸熱ピークは認められず、230~270°Cで発熱反応のみを起こした。0.98MPa(gauge)加圧下では、発熱反応の開始温度は220°Cと低下し、大きい発熱反応を起こした。さらに高压になるとこの発熱反応はさらに激しくなるが、発熱反応の開始温度やピーク温度は高温



Heating rate; 20°C/min.
Sample container; Al sealed cell

Fig.6 Effect of addition of carbon on the reaction of AN/oil mixtures

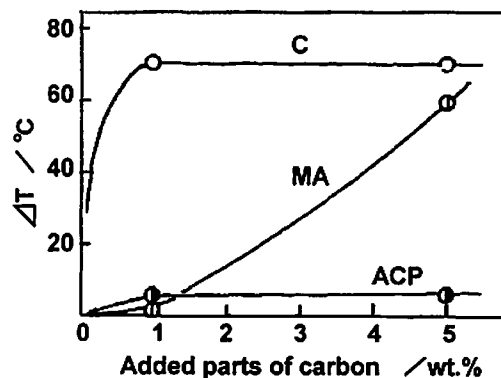


Fig.7 Effect of addition of various carbons on the reaction of AN/oil mixtures

側に移行した。この発熱反応で、4.9MPa(gauge)加圧下では試料温度は約70°C程度上昇した。図7に、このときの試料の温度上昇と炭素粉末の添加量の関係を示す。炭素Cは少量の1wt%添加でも大きな発熱促進効果を示した。これに対して、炭素MAは5wt%添加で同等の効果を示したが、炭素ACPは不活性であった。

3.5 硝酸アンモニウム—炭素粉末混合物の燃焼反応性

図8に、硝酸アンモニウムと炭素粉末混合物の種々の窒素の压力下での燃焼速度測定の結果を示す。硝酸アンモニウム単体はいずれの压力でも燃焼しなかった

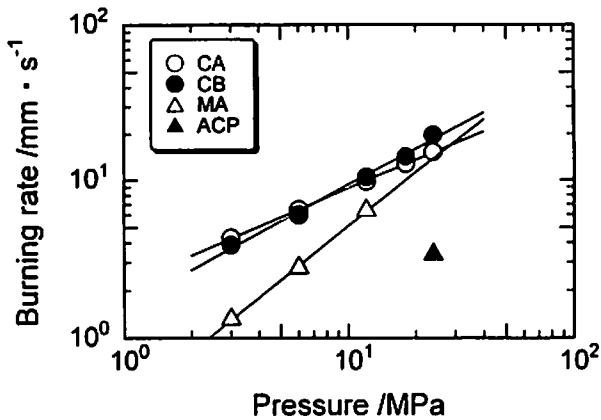


Fig.8 Linear burning rate of AN-carbon mixtures

が、炭素粉末と混合することで大抵の試料は燃焼可能となった。炭素CAは0.3~23.9MPaの圧力範囲で4.29~15.27mmS⁻¹、炭素CBは3.87~19.70mmS⁻¹の燃焼速度を示した。圧力指数はいずれも大きい値を持ち、炭素CAで0.61、炭素CBで0.77であった。炭素MA混合系ではこれらより燃焼速度は小さく、圧力指数は大きかった。熱反応性に乏しい炭素ACPは低圧域で燃焼が中断した。これらの結果より、硝酸アンモニウム-炭素粉末混合系の燃焼反応性は表1に示した比表面積と良い対応を示すことが判った。

硝酸アンモニウム-炭素および硝酸アンモニウム-軽油-炭素混合物では炭素粉末は還元剤としてとともに、硝酸アンモニウムの分解を促進する触媒としても働いていると考えられる。ところで、活性炭は過酸化水素水の分解による酸素発生を促進する触媒効果を持つことが知られている。そこで、この触媒効果を利用

Table 1 Physical properties of various carbons

	Specific surface area /m ² · g ⁻¹	Average particle diameter /μm
C	1150	110
CA	1076	23.7
CB	1052	38.7
MA	100	7.1
ACP	13	20.3

して硝酸アンモニウム混合系での触媒作用を評価することを試みた。図9に、水溶液での過酸化水素の分解に対する各種炭素粉末を添加した場合の25℃での酸素ガス発生挙動を示した。この分解は15~30℃の温度範囲では一次反応に従って進行し、炭素CAとCBが大きい速度を示した。熱分析で反応が生ずる温度では炭素粉末は硝酸アンモニウムと一部酸化還元反応を起こすが、この実験の温度範囲では過酸化水素による炭素粉末の酸化は生じないと考えられる。したがって、この結果は主として炭素粉末の還元反応に対する触媒活性を示すものと評価できる。熱反応性や燃焼反応性に活性の低かった炭素MAとACPは過酸化水素分解には全く触媒活性を示さなかった。本研究では炭素粉末の表面の官能基の詳細な定性・定量を行っていないので、比表面積以外のどのような表面物性が影響するかは特定できなかった。しかし、過酸化水素分解特性の評価より硝酸アンモニウム混合系での炭素粉末の比表面積を含めた総合的な活性を評価できることが判った。

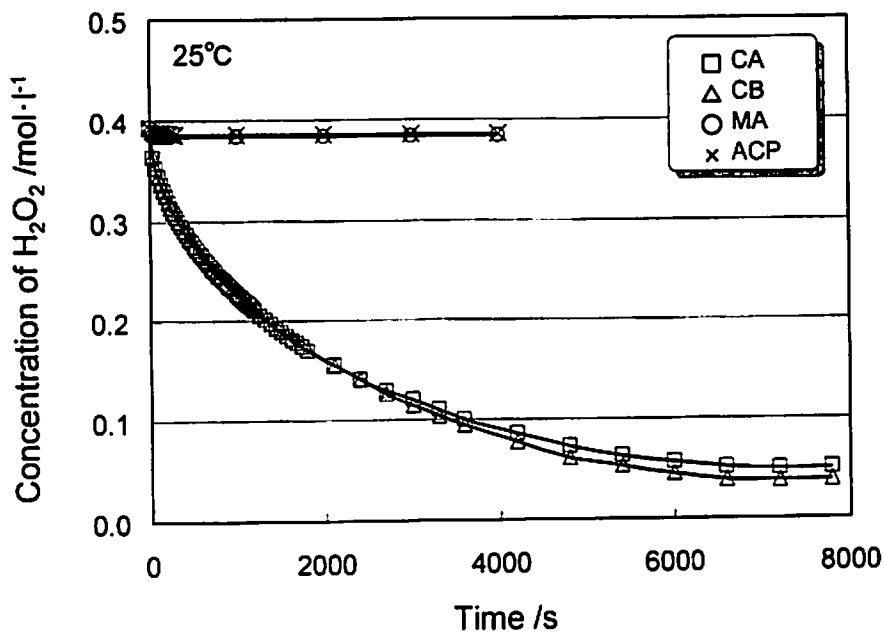


Fig.9 Catalytic activity of carbon on H₂O₂ decomposition

4. 結 論

硝酸アンモニウムのみ、硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物および硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物の熱反応は、条件により非常に異なる結果が得られる。例えば、加圧下や密封容器を用いると硝酸アンモニウムの昇華、蒸発、解離などが抑制され、吸熱反応は認められず、非常に激しい発熱反応が起こる。

硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物および硝酸アンモニウム-軽油-炭素粉末混合物の熱反応では、炭素粉末は還元剤や触媒として働くが、その活性は炭素粉末の比表面積などの表面物性に依存した。硝酸アンモニウム-軽油混合物の反応では炭素粉末は熱反応や燃焼反応触媒として作用し、高活性の炭素粉末は1wt%程度の少量の添加でも充分高い反応活性を示した。また、水溶液中での過酸化水素の分解に高活性を示す炭素粉末は硝酸アンモニウム-炭素粉末混合物の燃焼反応でも高い反応性を示した。

文 献

- 1) 呉建州, 松岡一之, 火薬学会2001年度年会講演要旨集(2001)p.115
- 2) 中村英嗣, 中村修蔵, 原泰毅, 長田英世, 山田勉, 火薬学会2001年度年会講演要旨集(1982)p.37
- 3) 佐伯浩司, 中村英嗣, 秋吉美也子, 高橋勝彦, 火薬学会秋期研究発表講演会講演要旨集(2001)p.63
- 4) Mellor, J. W., "Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Vol.8 (suppl. II), Longmans(1964) p539
- 5) T. Urbanski, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol.2, Pergamon Press (1965)p.312
- 6) Kolaczowski, K. and A. Biskupski, Therm. Anal., 1, 399(1980)
- 7) Kolaczowski, K., A. Biskupski and J. Schroeder, J. Chem. Biotechnol., 31, 327(1981)
- 8) Kolaczowski, K. and A. Biskupski, J. Chem. Biotechnol., 31, 327(1981)
- 9) 伊藤旭人, 三宅淳巳, 小川輝繁, 飯塚義明, 火薬学会2001年度年会講演要旨集(2001)p.111
- 10) 伊藤旭人, 三宅淳巳, 小川輝繁, 飯塚義明, 火薬学会秋期研究発表講演会講演要旨集(2001)p.65

The reaction of ammonium nitrate with carbon powder

Hidetsugu Nakamura^{*}, Kohzi Saeki^{*},
Miyako Akiyoshi^{*}, and Katsuhiko Takahashi^{**}

Effect of species of carbon on the thermal and combustion reaction of ammonium nitrate-carbon or ammonium nitrate-light oil-carbon mixtures was investigated by evaluation of surface properties of carbon, thermal analysis and combustion experiments. The results obtained are as follows.

Thermal analysis of ammonium nitrate, ammonium nitrate-carbon mixtures and ammonium nitrate-light oil-carbon mixtures were affected by sample weight, kind of container, atmospheric pressure, heating rate, et al. If experiments were carried out under pressurized condition or sealed sample container was used, the results were very different because of suppression of sublimation, evaporation and dissociation of ammonium nitrate. Especially, an intense exothermic reaction was observed in the case of the reaction of ammonium nitrate-carbon mixtures or ammonium nitrate-light oil-carbon mixtures. These reactions were significantly affected by the surface properties of carbon such as specific surface area and even a small amount of active carbon addition of 1 wt% caused intense exothermic reaction.

Ammonium nitrate itself didn't sustain combustion, but its mixture with carbon was combustible. This combustion reaction was also depended on the activity of carbon, and the higher the specific surface area, the larger catalytic reactivity. The surface activity of carbon corresponded well with that of aqueous hydrogen peroxide decomposition.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology
**NOF, Taketoyo Plant)