

アジ化物の湿式分解処理

來山斗志彦*, 畠中 甫*, 佐野洋一**, 永石俊幸***†, 中村英嗣***

*九州産業大学大学院工学研究科 〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

**九州産業大学工学部物質生命化学科 〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台2-3-1

†Corresponding address: nagaishi@ip.kyusan-u.ac.jp

***九州工業大学大学院工学研究科機能システム創成工学専攻 〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1

2005年12月8日 受付 2006年8月2日 受理

要旨

アジ化物の湿式処理について、アジ化物としてアジ化ナトリウムを、分解試薬として亜硝酸ナトリウムの酢酸-酢酸アンモニウム酸性溶液を用いて実験を行った。アジ化物の亜硝酸イオンによる湿式処理の反応式は $\text{N}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ となることを推測し、反応はアジ化物イオンと亜硝酸イオンの濃度の積に比例する二次反応となることが確認できた。

反応の律速段階として、 $\text{HNO}_2 + \text{HN}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ なる反応を推測した。また、分解試薬の亜硝酸イオンは酸性溶液中では経時劣化する事が知られているが、酢酸アンモニウムを添加することで劣化を遅くすることができる。これは、弱酸と弱塩基の中和反応で生成する強電解質の酢酸アンモニウムの加水解離による共通イオン効果で液性が弱酸性に保たれ $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ なる反応が抑制されるためと推測した。

1. 緒言

エネルギー物質の一つであるアジ化物¹⁾は、重金属アジ化物では鋭敏な爆発性を有する点から起爆薬^{2), 3)}として使用されている。また、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のアジ化物は感度的にも鈍感であり熱的に安定かつ安価であるためにエアバック等のガス発生剤⁴⁾として利用されてきた。しかし起爆薬に使用されたアジ化物の廃棄処理、またアジ化物を主成分としていたエアバック用ガス発生剤のアジ化物の分解処理と処理の過程で発生するアジ化物を含む廃水の処理等が問題となっている^{5)~9)}。

アジ化物等の火薬類の処理としては、大きくわけて燃焼処理等の乾式処理や、薬剤を用いた処理等の湿式処理の二種類がある。アジ化物の処理としては、米国などでは焼却処分⁵⁾、また国内においては廃棄するアジ化物がごく少量である場合は焼却、それ以外ではアジ化物を水溶液にして亜硝酸ナトリウム(以下 NaNO_2 と略記)を加える等の湿式分解処理による方法が知られている¹⁰⁾。

アジ化物の湿式分解処理としては古い¹¹⁾が、文献¹¹⁾に紹介されている。それによるとアルカリ分解法、硝酸セリウム法、重クロム酸法、亜硝酸ナトリウム法などがある。乾式処理法では一度に多くの処理ができるが、燃焼温度や処理物質に含まれる不純物によっては排ガス中にダイオキシンなどの有害な物質を生成する可能性がある。

湿式分解処理において、重金属のアジ化物では溶解度が小さく未分解の試料の取り扱いに注意が、溶解度を上げるために酸性溶液にすれば有毒で爆発性のアジ化水素酸が発生するので十分な注意が必要である¹²⁾。特に起爆薬として用いられているアジ化鉛の湿式分解処理についてはいくつかの報告^{12), 13)}があり、その中でアジ化鉛の分解処理に亜硝酸イオン(以下 NO_2^- と略記)を用いる方法が報告されている。酢酸酸性や硝酸酸性下では分解試薬として用いられている NO_2^- の経時劣化が問題となっており¹³⁾、またこの分解試薬によるアジ化物の分解の反応速度論的な考察はなされていない。

そこで本研究ではアジ化物としてアジ化ナトリウム(以下 NaN_3 と略記する)を、分解試薬として NaNO_2 を用いて、酢酸(以下 CH_3COOH と略記する)-酢酸アンモニウム(以下 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ と略記する)の弱酸性溶液中での湿式分解処理を試み、アジ化物の分解過程における反応式や反応速度式および分解試薬の経時劣化についていくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験

2.1 試薬および実験操作

アジ化物として和光純薬工業(株)製特級 NaN_3 を、 NaNO_2 、 CH_3COOH 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ は和光純薬工業(株)製特

級を用いた。蒸留水は超純水を使用した。

分解試薬は超純水の8.30 mlにCH₃COOH 2.86 mlと10% - CH₃COONH₄ 100 ml (酢酸と酢酸アンモニウムの濃度はそれぞれ0.4 mol l⁻¹および1.1 mol l⁻¹となる)およびNaNO₂を加えて、NO₂⁻の濃度が6.36×10⁻³ M~6.36×10⁻⁵ Mになるように調整した。200 ml三角フラスコに分解試薬とNaN₃をアジ化物イオン(以下N₃⁻と略記する)濃度が6.36×10⁻⁴ Mとなるように加え、恒温槽中で分解処理を行う。雰囲気温度は25℃と一定にした。

2.2 分析法

アジ化物の定量分析方法としては酸化還元滴定法(ヨウ素滴定法)等¹⁴⁾がある。しかし本実験ではNaN₃の分解に用いるNO₂⁻が妨害イオンとなり酸化還元滴定法(ヨウ素滴定法)¹⁴⁾による定量分析は行えなかった。本実験では分解によって生じるガスの発生量の測定と分解処理中におけるNO₂⁻の濃度を測定することで分解の化学量論的反応式や分解速度を求めた。

分解処理中のガス発生量の測定はガスビュレット法¹⁵⁾を用い、NO₂⁻の分析は分解処理開始後任意の時間でサンプリングを行い、355 nmの波長で紫外可視分光光度計(日本分光(株)V-560以下UVと略記)により行った。

また、処理溶液を蒸発乾固させた後に多機能X線構造解析装置(理学電機(株)RINT2400以下X-rayと略記)および示差熱重量分析装置(セイコー電子工業(株)製TG/DTA300以下DTA/TGと略記)によって反応生成物の確認を行った。

3. 結果と考察

3.1 分解試薬の経時劣化

分解試薬の経時劣化を明らかにするためにCH₃COONH₄の添加の有無によるNO₂⁻濃度(NO₂⁻初期濃度=6.36×10⁻⁴ M)の経時変化について検討した。その結果をFig. 1に示す。CH₃COONH₄を添加しない場合では3時間後に、NO₂⁻濃度が約50%低下したのに対してCH₃COONH₄を添加した場合は約5%低下しただけであった。すなわち、CH₃COONH₄を添加することにより分解試薬の経時劣化を遅らせることがわかった。またこの経時変化の実験中におけるpH変化は、CH₃COONH₄を添加していないときは3.42~3.59で、CH₃COONH₄を添加するとpH 5.24~5.27で弱酸性となった。添加することによりpHは高くなるが、その変化量は少ない結果となった。

このことはCH₃COONH₄を添加しない場合、溶液中では①の反応で示されるCH₃COOHの解離が起こる。濃度が0.4 mol l⁻¹の酢酸溶液のpHは計算によると2.23である。実験値は3.59である。この差は溶液の酸性化に伴う、②の反応が起きて水素イオンが消費され、溶液のpHが高くなったと推測される。また、酸性溶液中では③式¹⁶⁾の反応により亜硝酸は硝酸と一酸化窒素に変わるためNaNO₂の劣化が起こると考えられる。

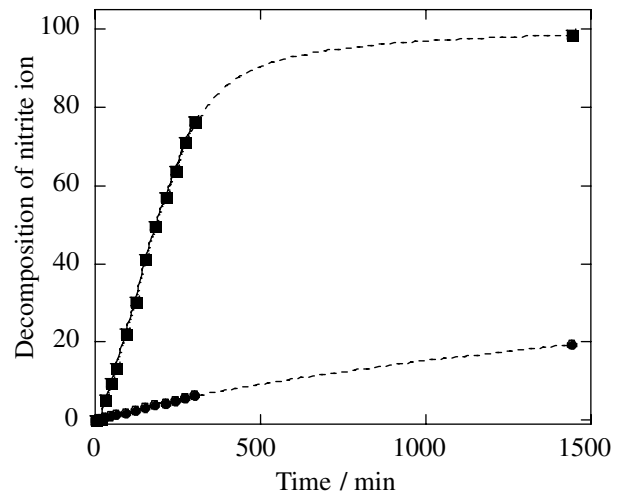
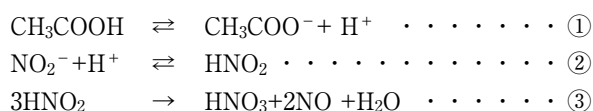
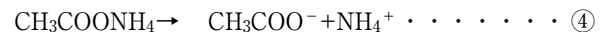


Fig. 1 Time history of NO₂⁻ concentration for the mixed solution of NaNO₂ and CH₃COOH with 10% -CH₃COONH₄(●) and without 10% -CH₃COONH₄(■). (Initial concentration of NO₂⁻ = 6.36×10⁻⁴ M)

一方CH₃COONH₄を添加した場合は、溶液中で④式の反応が起こる。



CH₃COO⁻とNH₄⁺の濃度が1.1 mol l⁻¹で、加水解離が起こる。①の解離反応と加水解離を同時に考えてpHを計算すると6.93になる。実験値より大きい。これは②の反応を考慮していないからであろう。すなわち、CH₃COO⁻が④の反応で生成したため①式のCH₃COOHの解離が抑えられる、その結果水素イオンが減って②式の反応も抑えられることからNaNO₂の劣化が抑えられていると考えられる。

3.2 分解処理後の生成物の確認

分解処理後の溶液を蒸発乾固して、その固体残渣と市販試薬のCH₃COONa、およびCH₃COONH₄のそれぞれの熱分析の結果をFig. 2に示す。市販試薬のCH₃COONaでは335℃および817℃に吸熱ピークが、430℃、515℃および1089℃に発熱ピークが確認できた。市販試薬のCH₃COONH₄では141℃に吸熱ピークが確認できた。また蒸発乾固物からは141℃、335℃および817℃に吸熱ピークが、430℃、515℃および1089℃に発熱ピークが確認でき、市販試薬のCH₃COONaおよびCH₃COONH₄と吸熱ピーク、発熱ピークとも一致することが確認できた。固体残渣のX線回折結果をFig. 3に示す。CH₃COONa、CH₃COONH₄、CH₃COONa·3H₂Oのピークが認められ、これより分解処理後の溶液に含まれている生成物はCH₃COONaとCH₃COONH₄であることはあきらかである。亜硝酸塩の酸化生成物として硝酸塩が考えられるが、本実験では認められなかった。

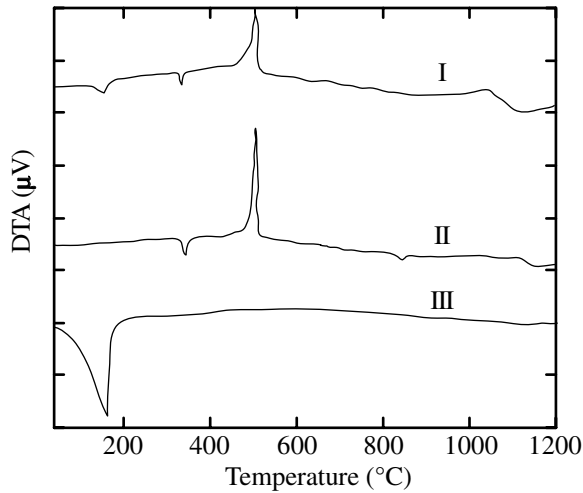


Fig. 2 DTA curves of the solid residue, CH₃COONa and CH₃COONH₄.
 I: Residue on evaporation
 II: CH₃COONa
 III: CH₃COONH₄

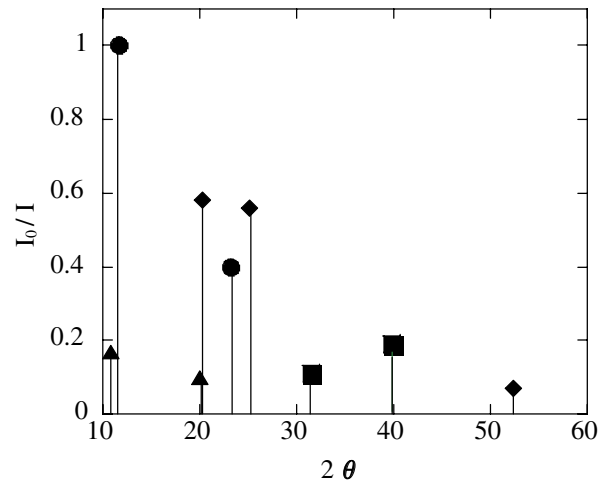


Fig. 3 X-ray diffraction of the solid residue after evaporation to dryness.
 ▲ : Unknown, ◆ : CH₃COONa,
 ■ : CH₃COONH₄, ● : CH₃COONa · 3H₂O

Table 1 Summary of reaction stoichiometry.

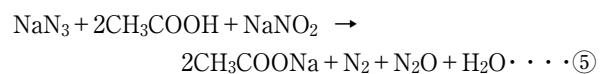
Ion species	Initial concentration of NO ₂ ⁻ and N ₃ ⁻ [$\times 10^{-4}$ mol]	Final concentration of NO ₂ ⁻ and N ₃ ⁻ [$\times 10^{-4}$ mol]	Reactant, reacted [$\times 10^{-4}$ mol]	Total gas evolution [$\times 10^{-4}$ mol]
[N ₃ ⁻] [NO ₂ ⁻]	6.4 2.1	4.2 0.0	2.1 2.1	4.2
[N ₃ ⁻] [NO ₂ ⁻]	6.4 3.2	3.2 0.0	3.2 3.2	6.4
[N ₃ ⁻] [NO ₂ ⁻]	6.4 6.4	0.0 0.0	6.4 6.4	12.5
[N ₃ ⁻] [NO ₂ ⁻]	6.4 12.7	0.0 6.4	6.4 6.4	12.5
[N ₃ ⁻] [NO ₂ ⁻]	6.4 19.1	0.0 12.7	6.4 6.4	12.5

3.3 アジ化物と NO₂⁻ の反応における化学量論反応式の決定

アジ化物の濃度を一定にして NaNO₂ の濃度を変化させて、ガス発生量を測定した結果を Table 1 に示す。濃度比が NaN₃ > NaNO₂ の場合には発生ガス量は NaNO₂ の 2 倍モル、NaN₃ = NaNO₂ の場合には発生ガス量はそれぞれの 2 倍モル、NaN₃ < NaNO₂ の場合には発生ガス量は NaN₃ の 2 倍モルとなった。

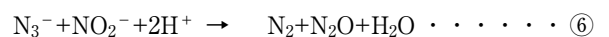
すなわち、NaN₃ と NaNO₂ の反応はモル比で 1:1 で起こり、発生するガス量は NaN₃ や NaNO₂ の 2 倍モルとなることがわかった。気体生成物は本実験では定性をおこなっていないが、アジ化鉛の実験では N₂O が確認されている¹³⁾、また、3.2 で明らかにしたように分解処理後の生成物は CH₃COONH₄ 及び CH₃COONa であるが、加えた酢酸アンモ

ニウムは反応に関与せず、酢酸ナトリウムはアジ化ナトリウムと亜硝酸ナトリウム由来のナトリウムと酢酸由来の酢酸イオンの反応で蒸発乾燥時に生成したものと考えることができ、分解処理の反応に直接関係ない。以上のことから反応式で示すと、



と推定できる。

イオン反応式で示すと次の反応式¹⁷⁾が考えられる。



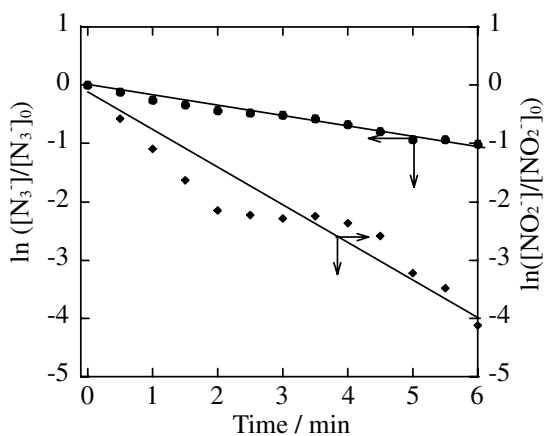


Fig. 4 First-order-reaction plot.
 ● : [NO₂⁻]₀=6.36×10⁻⁵ M, ◆ : [NO₂⁻]₀=6.36×10⁻³ M
 (Initial concentration of [N₃⁻]₀=6.36×10⁻⁴ M;
 Reaction temperature:25°C)

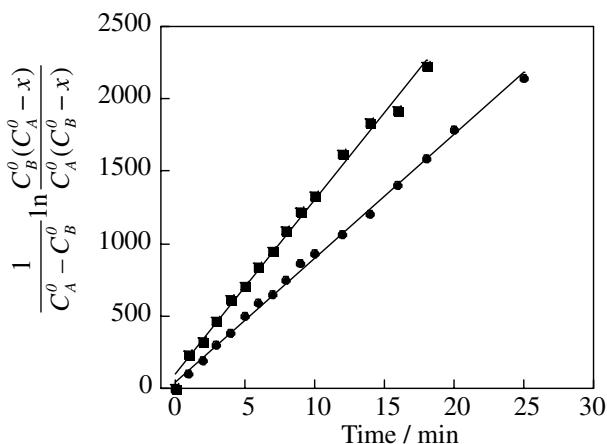


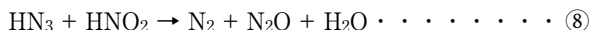
Fig. 5 Second-order-reaction plot.
 ● : C_B⁰=[NO₂⁻]₀=2.12×10⁻⁴ M,
 ■ : C_B⁰=[NO₂⁻]₀=3.18×10⁻⁴ M
 (Initial concentration of C_A⁰=[N₃⁻]₀=6.36×10⁻⁴ M;
 χ: Concentration of [N₃⁻], reacted)

3.4 反応次数の決定

反応次数を決定するために、アジ化物イオンが過剰のときと亜硝酸イオンが過剰なときの条件で時間と濃度の減少率との関係を調べた結果を Fig. 4 に示す。概ねそれぞれの濃度の一次に比例する一次反応となり全体としては二次反応に従うと予想される。これを確認するために、更に N₃⁻ と NO₂⁻ の濃度を変えて測定し、二次反応速度式に従ってプロットした。結果を Fig. 5 に示す。直線性は良好であり、⑤式の反応は二次反応であることがわかる。結果は

$$-d[N_3^-]/dt = k'[N_3^-][NO_2^-] \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

で表せる。⑤の反応の律速段階を次の⑧の反応と仮定すると、



速度式は

$$d[N_3^-]/dt = k[HN_3][HNO_2]$$

で与えられる。右辺は以下のように変形できる。

$$k[HN_3][HNO_2] = k'' [H^+]^2 [N_3^-][NO_2^-]$$

$$k'' = k/k_{HN_3}k_{HNO_2}$$

ただし k_{HN₃} と k_{HNO₂} はそれぞれの解離平衡定数であり k' = k'' [H⁺]² とおけば、⑦式と同じになる。

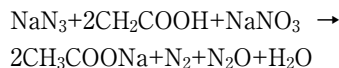
したがって、本実験における反応の律速段階は⑧式の可能性が大である。

また今回のアジ化物イオンが過剰のときと亜硝酸イオンが過剰なときの条件で時間と濃度の減少率との関係を調べた結果、分解処理開始後約15 min以内という短時間でアジ化物の分解処理が約100%行われていることが確認できた。

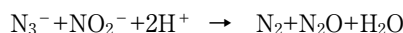
4. 結言

アジ化物の湿式分解処理について次のような結論を得た。

- 1) アジ化物の分解試薬による処理の反応式は次式で与えられる。

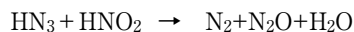


イオン反応式で表せば、

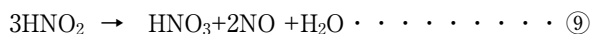


となると推測できる。

- 2) この反応は二次反応である。このことより次のような反応を律速段階の反応と推定した。



- 3) 分解試薬は酢酸アンモニウムを添加することにより経時劣化を抑えることができる。これは酢酸アンモニウムの加水解離による共通イオン効果で、分解試薬の pH が抑えられ、結果として次の反応が抑えられるためであると推定した。



References

- 1) T. Urbanski "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 3, p. 185 (1965), Pergamon Press.
- 2) R. Meyer, "Explosives", p. 165 (1997), Pergamon Press.
- 3) M. Kimura, "Kayaku Dokuhon", p. 31 (1981), Hakuasyobou.
- 4) H. Osada, "The Explosives Chemistry", p. 397 (2003), MARUZEN.
- 5) K. Ochi, EXPLOSION, 2, 34 (1992).
- 6) M. Hayashi, EXPLOSION, 2, 231 (1992).
- 7) Y. Nakasato, EXPLOSION, 3, 98 (1993).
- 8) A. Kimura, EXPLOSION, 3, 187 (1993).
- 9) M. Hayashi, EXPLOSION, 4, 166 (1994).
- 10) Working Group of Japan Safety, "Chemistry and Industry", Vol. 42, p. 2072 (1989).
- 11) K. Nanba, J. the Industrial Explosives Society (Sci. Tech. Energetic Materials), 17, 53 (1956).
- 12) H. Nakamura, E. Kitajima, M. Matsukawa, T. Kazumi and M. Akiyoshi, EXPLOSION, 15, 10 (2005).

- 13) M. Matsukawa, T. Iwasaki, K. Sakumoto, S. Date, K. Hasue and H. Nakamura, "Abstract of 2004 Annual Conference of Japan Explosives Society", pp. 39-40 (2004).
- 14) Y. Ikeda and T. Koga, "Abstract of Autumn Conference of Japan Explosives Society", p. 9 (1991).
- 15) J. Samejima, "Experiments in Physical Chemistry", p. 169 (1927), Shokabo Publishing.
- 16) The Japan Society for Analytical Chemistry Edition, "The Analytical Chemistry Handbook", p. 197 (1971), MARUZEN.
- 17) The ENCYCLOPAEDIA CHIMICA Editing Committee "ENCYCLOPAEDIA CHIMICA", Vol. 3, p. 930 (2003), KYORITSU SHUPPAN.

Wet decomposition of azide

Toshihiko Kitayama*, Hajime Hatanaka*, Youichi Sano**,
Toshiyuki Nagaishi**†, and Hidetsugu Nakamura***

The reaction of azide with mixed solution of degradation reagent consisting of sodium nitrite and acetic acid was studied for the wet decomposition treatment of azide. It was confirmed that the reaction scheme of azide with the degradation reagent is expressed as: $N_3^- + NO_2^- + 2H^+ \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O$

The reaction conforms to a second-order rate law. As the rate determining step, the reaction, $HNO_2 + HN_3 \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O$ was deduced.

It was known that the degradation reagent was decomposed by aging in acidic solution. It was shown that addition of ammonium acetate suppressed its aging. It is explained as follows;

In acetic acid solution, ammonium acetate hydrolyzes to acetate and hydrogen ions, and the solution changes to weak acid due to common ion effect. Consequently, the by-reaction, $3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$ is retarded.

Keywords: Azide, Wet decomposition, Sodium nitrite

*Graduate School of Engineering, Kyushu Sangyo University 2-3-1 Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503, JAPAN

**Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-3-1 Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503, JAPAN

†Corresponding address: nagaishi@ip.kyusan-u.ac.jp

***Kyusyu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 804-8550, JAPAN