

水溶液中における硝酸ヒドラジンの安定性について

永石俊幸, 井上正樹, 松本 勝, 吉永俊一*,
酒井 洋, 廣崎義一, 枝村康司, 天野誠之**

含水爆薬の一成分である硝酸ヒドラジンの水溶液の安定性について濃度, pHおよび添加物の影響について検討した。硝酸ヒドラジン溶液中のヒドラジンは約1ヵ月で2~6(重量)%分解した。開始から10日間ぐらいで1~2(重量)%が曲線的に減少し, それ以後は濃度に依らず直線的に減っていく。不活性ガスや酸素雰囲気での実験および分解の気-液界面積依存性等からヒドラジンは酸素との酸化反応によって減少すると推定した。すなわち前半部では溶存酸素が, 後半部では気相中の酸素が溶液に溶けてヒドラジンと反応すると考えられる。分解時に窒素ガスの発生を確認し, アンモニアの生成を推定した。pHの依存性は複雑であった。添加物として硝酸アンモニウムや硝酸ナトリウムを加えたが, いずれもヒドラジンの分解を抑制した。

1. 緒言

ヒドラジンの無機塩類である硝酸ヒドラジン(以下HNと略記)は分子内に強力な酸化剤と還元剤を有しており火薬の原料として興味深い。実際に爆薬の一成分として¹⁾または含水爆薬の鋭感剤として²⁾用いられている。

固体状態のHNについては爆発特性³⁾, 結晶構造⁴⁾, 燃焼⁵⁾, および不完全ではあるが熱分解⁶⁾⁷⁾⁸⁾に関する研究報告が既になされている。HNが水に溶けた場合, 分子内に強力な酸化剤と還元剤を有しているので溶液中で酸化還元反応を起こす可能性がある。硝酸を含まないヒドラジン水溶液の各種酸化剤による酸化反応については報告がある⁹⁾¹⁰⁾が硝酸が共存した溶液中での反応については見あたらない。一方, 火薬に関連した水溶液状態でのHNについては, 含水爆薬を想定した状態図の報告¹¹⁾¹²⁾¹³⁾や爆轟特性¹⁴⁾¹⁵⁾の報告がなされている。また, 液体ヒドラジンの貯蔵安定性については, 溶解している炭酸ガスが関係しているという報告がある¹⁶⁾¹⁷⁾。

本実験では, 含水爆薬に関連して重要と思われる, 水溶液中のHNの安定性についてpH, 溶液濃度, 温度を変えて実験的検討を行った。酸素気流中や窒素気流中およびアルゴン置換中でも測定を行った。また硝

酸アンモニウムや硝酸ナトリウムの添加効果についても検討した。

2. 実験

2.1 試料

HNについては日本油脂社製のものを直接用いた。X線回折では不純物は認められなかった、また、原子吸光法による金属イオンの分析の結果, Fe, Zn, Cd, Mn, Cu, Ni, Pbの各種金属はppm以下であった。HN水溶液はHNをイオン交換水に所定の量, 溶かして調製した。その他分析試薬は分析用特級試薬をもちいた。なお本文および図中の溶液の%は重量%表示である。

2.2 ヒドラジンの分析

ヒドラジンの分析はJIS法¹⁸⁾によった。

2.3 ガスビューレット法によるHN溶液の分解率の測定

常法に¹⁹⁾より分解時に発生する気体の体積を測定した。しかし, この方法では原因は不明であるが, ビューレットの読みが安定せず, HNの分解曲線を求めるには正確でないことが分かった。測定終了時にビューレット内のガスをサンプリングしてガスクロマトグラフにより酸素と窒素の相対存在比を求めた。

2.4 化学分析法によるHN水溶液の分解率の測定

2.3の方法では手軽であるが, 上に述べたように適当でなかったので2.2の化学分析により分解率を測定した。分解率が小さく, また初濃度が高いので測定誤差には十分配慮し, 大体-0.5~+0.5%の範囲内にとどめることが出来た。HNの初濃度は1~4mol/lで, 主に1mol/lの濃度で行った。容器

昭和62年5月22日受理

*九州産業大学工学部工業化学科
福岡市東区松香台 2-327
TEL 092-681-1831 内線 464

**日本油脂(株)武豊工場
愛知県知多郡武豊町字西門 82
TEL 0569-72-1221

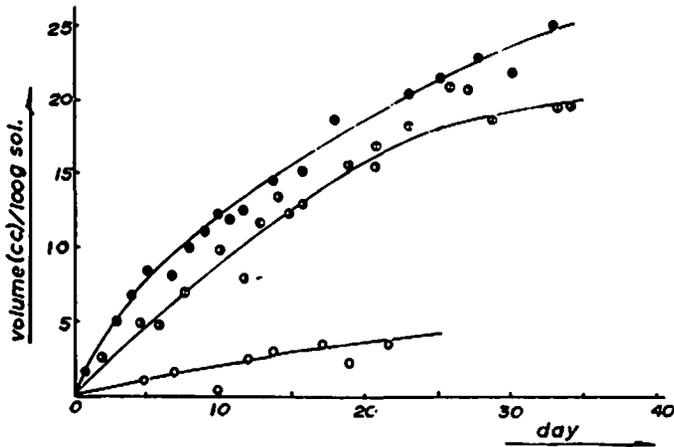


Fig. 1 Gas evolution curves of HN solutions at room temperature.
 ○ : 1mol /1HN sol. + ammonium nitrate 63.5% + sodium nitrate 14.7%
 ⊙ : 5.8mol/1HN sol. (pH=4.3)
 ● : 5.8mol/1HN sol. (pH=5.0)

Table 1 Summary of evolved gas analysis

HN conc. (mol/l)	additive (wt%)	gas anly. (%)	pH change
1	AN 63.5 SP 0.3 SN 14.7	N ₂ 82.7 O ₂ 17.3	... (before) 3.5 (after)
5.7	no	N ₂ 94.4 O ₂ 5.6	4.3 4.1
5.7	no	N ₂ 95.2 O ₂ 4.8	5.0 4.9

sample=100g AN=ammonium nitrate SN=sodium nitrate
 SP=sodium phosphate before=initial pH after=final pH

は内径15mmの試験管を多数用意し、その中にHN溶液を10ml入れ、所定の時間ごとに3本取り出し、分解率を測定した。その他にも内径25, 75mmの3種類の容器についても実験を行った。反応時間は10日以上と長期に渡るので、蒸発により液量の減少があり、そのときは蒸留水を加えて10mlにして分析した。安定性に影響を与えるものと考えられる、pH、温度、添加物(硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウムを約20%添加)、雰囲気ガス(Ar置換、酸素気流中、窒素気流中)についても検討した。

3. 結果と考察

3.1 ガスビューレット法による分解ガス発生量の測定

Fig. 1と表1にその結果をしめす。HN水溶液中のヒドラジンが $3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$ に従って分解し、かつNH₃が水に吸収されると仮定して最大発生量25ccから分解率を計算するとせいぜい0.2%ぐらいしか

らない。ガス組成の分析から、N₂ガスが発生していること、ガスの発生量が少ないこと及びビューレットの読みが安定しないこと等から考えて、ビューレット内の酸素ガスが溶液に吸収されている可能性もあり、また必ずしも上の分解式に従って分解していない事も考えられる。硝酸アンモニウムと硝酸ナトリウム及びピロリン酸ナトリウムを添加した系は分解が少ない。分解後のpHは減少しており、最初のpHが高いほどガス発生量も多い。

3.2 HN水溶液濃度の分解に対する影響

Fig. 2に各種濃度のもとの分解率と時間の関係を示す。図には径の異なった反応容器を用いた場合も示した。気-液界面の接触面積の影響も現れ、初濃度の増加とともに顕著である。図から分解は二つの部分に分けられ、前半部は実験開始から10日から20日間で急激に分解する所、後半部は直線的にゆっくり分解していく所である。前半部の速度については分解率が小

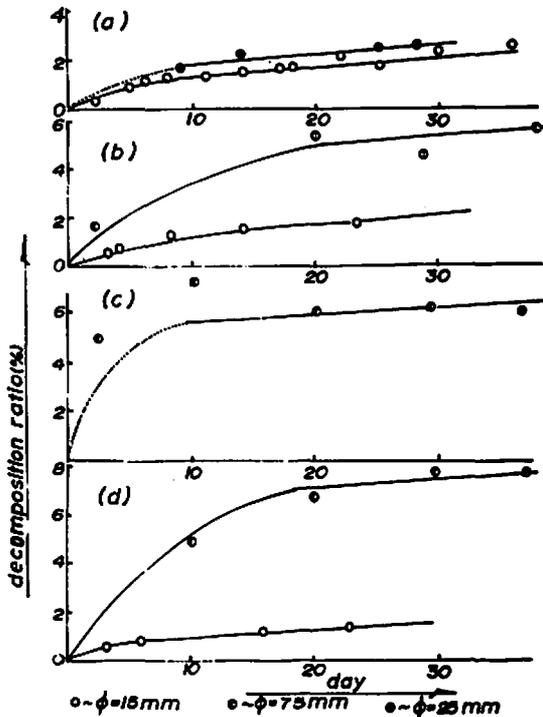


Fig. 2 Decomposition curves of HN solutions at 30°C.
 (a) 1mol/l (b) 2mol/l (c) 3mol/l
 (d) 4mol/l
 (pH was not controlled.)

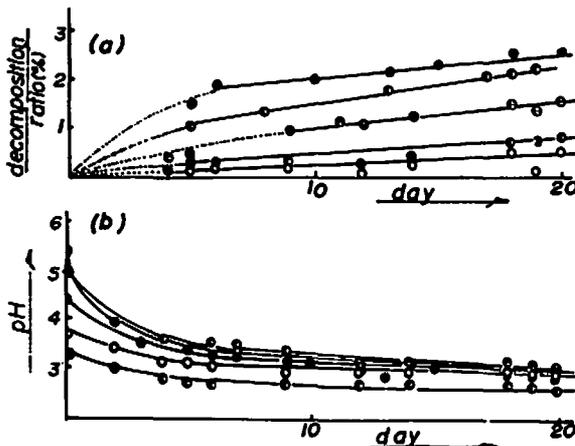


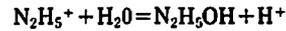
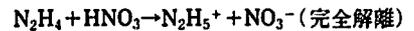
Fig. 3 Effect of pH upon decomposition of HN solution (1mol/l) at 30°C.
 (a) Decomposition curves at various pHs.
 (b) Variation of pH under decomposition

さいことから求めなかったが、初濃度の増加とともに分解率は大きくなっている。後半部では初濃度によら

ず殆ど同じ勾配で分解していくようである。すなわち、反応速度は濃度に依存してなく、いわゆる0次反応である。

3.3 pHの分解におよぼす影響

Fig. 3(a), (b)にpHを3~5の範囲で変化させたときの分解率と時間の関係、およびその時のpH変化を示す。pH調整は硝酸で行った。なお1mol/lのHN水溶液のpHは5ぐらいである。最終的にはpHは3前後に落ち着くことが分かる。分解率はpHが約4で極少になっているようである。分解速度については前項で述べたように前半部と後半部に分けられるようである。pHが時間と共に低下するのはヒドラジンが分解して相対的に硝酸の濃度が増すためである。すなわちHNは水中で次のように加水解離する。



$$K_b = 1.18 \times 10^{-8}$$

1mol/lのHN水溶液が1%分解し、その生成物が液性に影響しないとすると、上の2式からpHは2と計算される。下がり過ぎで、もし生成物が NH_3 とすると $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$ のような中和反応が起こる。アンモニアの加水解離を考慮するとpHは4と計算される。実験値は3であるから生成物として中性分子ばかりでなく、アリカリ性の NH_3 の生成も充分考えられる。

3.4 接触界面積の影響

Fig. 2にその結果を示す。傾向として気-液界面積が大きいと分解率も大きいようである。すなわち気相の影響が考えられる。

3.5 添加物の影響

Fig. 1および4にその結果を示す。何れも分解を抑制している。硝酸アンモニウム単独より硝酸ナトリウムも加えたほうが効果的であることが言える。硝酸アンモニウムを加えると分解が抑えられるのは平衡論的に前項で述べたアンモニアの生成が抑えられるためであろう。

3.6 不活性ガスおよび酸素ガス中での分解

Fig. 5に空気中、アルゴン中、窒素気流中、酸素気流中での分解曲線を示す。分解は O_2 気流中、空気中、Ar中、 N_2 気流中の順に少なくなっている。このことから溶液に溶けている酸素(溶存酸素)と空気中の酸素が分解に大きく関係して

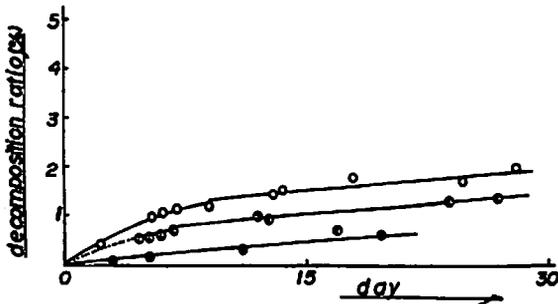


Fig. 4 Effect of additives upon decomposition of HN solution at 30°C.

○ : 1mol/1
 ⊙ : 1mol/1+47.5% ammonium nitrate
 ● : 1mol/15% ammonium nitrate+5% sodium nitrate

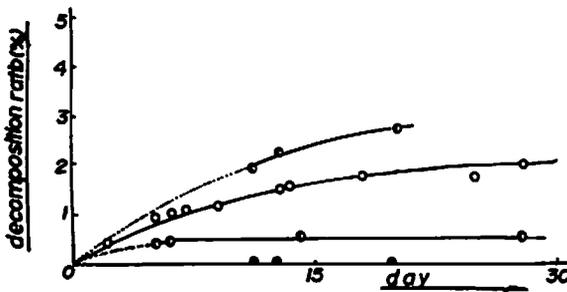


Fig. 5 Decomposition of HN solution (1mol/1) at 30°C under various atmospheres.

○ : in air ⊙ : in oxygen flow ● : in nitrogen flow ⊙ : in argon

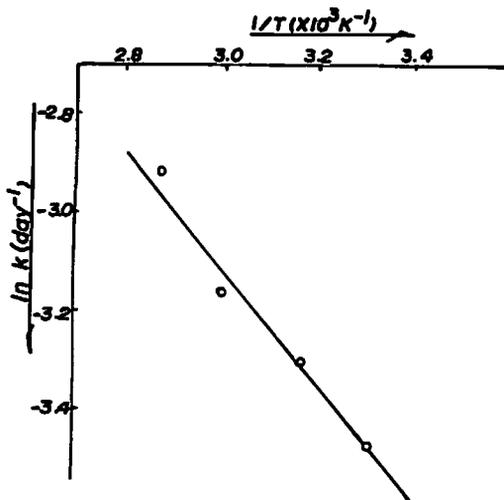


Fig. 6 Arrhenius plot of decomposition of HN solution (1mol/1) in the later part of decomposition.

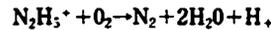
いることが分かる。

3.7 各種温度下での分解

30, 43, 60, 75°Cの温度で分解を測定した。既に述べたように分解曲線は何れの温度でも前半部と後半部に分けられる。前半部の分解速度は分解曲線が正確に求まらなかったので解析しなかった。後半部は0次反応といえる。Fig. 6にこの部分のアーレニウスプロットを示す。速度定数は $K=6.03 \times \text{EXP}(-5.3 \times 10^4/RT)$ (day⁻¹)となり、活性化エネルギーは5.3kcal/molとなった。

3.8 HN水溶液の分解反応

分解は前半部と後半部に分けられる。すなわち、分解率は反応開始から10日間ぐらまでは、曲線的に変化し、それ以後は直線的に変化すること(3.2)反応が気-液界面積の影響を受けていること(3.4)および分解がO₂気流中、空气中、Ar置換、N₂気流中の順に小さくなっていること(3.6)から前半部では溶存酸素が後半部では気相中の酸素が分解に関係していると推測される。



一番目の式はヒドラジンがボイラー用水の脱酸素剤として用いられる事からも充分考えられることである²¹⁾。二番目の式はヒドラジンの分解式として知られている¹⁷⁾。本実験でも分解時にN₂が発生していること(3.1)と分解の進行ととも

にpHは下がるが塩基性の生成物がないとpHが下がり過ぎること(3.3)からも考えられる。ネッスラー試薬によるアンモニアの定性を試みたが旨く行かなかった。しかし、N₂中では本実験の測定期間内では分解が認められず、また気-液界面積の影響を受けたり、分解曲線が直線になることから分解の開始は溶存酸素との反応でそれからラジカル反応が進行し、その過程でアンモニアが生成するとも考えられる。溶存酸素が消費されれば気相からの酸素の溶解が分解速度を支配しているとも考えられる。

なお、NO₂⁻やNO₃⁻のUVによる定量を行ったがNO₂⁻については認められず、NO₃⁻の増減も認められなかった。すなわち溶液中では硝酸とヒドラジンの酸化還元反応は起こっていないようである。

4. 結論

ヒドラジン硝酸塩水溶液の分解について次のような結論を得た。

- (1) 分解は前半部と後半部に分けられ、何れもO₂との酸化反応が支配的である。前半部では溶存している酸素が、後半では気相中の酸素が反応に関

与する。ヒドラジンと硝酸の酸化還元反応は認められなかった。

- (2) 硝酸アンモニウムや硝酸ナトリウムは何れも分解に対して抑制効果を示した。

文 献

- 1) B. T. Fedoroff & O. E. Sheffield, "EN-CYCLOPEDIA of EXPLOSIVES and RELATED ITEMS" vol. 7, P. 1190 (1975) Picatony Arsenal
- 2) F. C. Cardulla, J. Chem. Education, 60, 505 (1983)
- 3) H. F. James, Y. Miron & H. E. Perlee, "Physical and Explosion Characteristics of Hydrazine Nitrate", Bureau of Mines (1970)
- 4) R. J. Robinson & W. C. McCrone, Analytical Chem., 30, 1015 (1958)
- 5) P. Breisacher, Combustion and Flame, 19, 144 (1972)
- 6) V. R. Verneker & A. N. Sharman, Thermochimica Acta, 17, 319 (1976)
- 7) K. C. Patial & V. R. Verneker, *ibid.*, 31, 259 (1979)
- 8) A. A. Shidovskii, V. I. Semishin & V. I. Sim-tin, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 33, 1394 (1960)
- 9) J. W. Cahn & R. E. Powell, J. Am. Chem. Soc., 76, 2568 (1953)
- 10) S. S. Gupta & Y. K. Gupta, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1983, 547 (1983)
- 11) 原 泰毅, 中村英継, 廣崎義一, 枝村康志, 長田英世, 工業火薬, 47, 40(1986)
- 12) 原 泰毅, 安部浩志, 中村英継, 長田英世, *ibid.*, 47, 86 (1986)
- 13) 原 泰毅, 安部浩志, 中村英継, 廣崎義一, 枝村康志, 長田英世, *ibid.*, 47, 91(1986)
- 14) 椎野和夫, 藤原修三, 日下部正夫, 奥野晴正, *ibid.*, 40, 74(1979)
- 15) 村田重夫, 藤原修三, 日下部正夫, 椎野和夫, *ibid.*, 37, 316(1976)
- 16) J. M. Bellerby, J. Hazardous Materials, 7, 187 (1983)
- 17) J. M. Bellerby, & C. R. Bennett, "Proc. 16th Symposium on Compatibility of Plastic/Materials with Explosive Propellants", England (1983)
- 18) JIS K8871-1961
- 19) 井本立也, 原納淑芳, "物理化学実験法" 169(1970) 朝倉書店
- 20) 東洋ヒドラジン工業株式会社"水加ヒドラジンの安全指針"

Stability of hydrazine nitrate solution

by Toshiyuki NAGAISHI Masaki INOUE, Masaru MATSUMOTO,
Shunichi YOSHINAGA*, Hiroshi SAKAI, Yoshikazu HIROSAKI,
Kouji EDAMURA and Tomoyuki AMANO**

The stability of solutions of hydrazine nitrate which has been widely used as a component of slurry explosives, was studied.

The effects of concentration of hydrazine nitrate, pH and additives upon stability were discussed.

Hydrazine in hydrazine nitrate solution decomposed by 2—6% for a month. Decomposition profiles of hydrazine were divided into two parts. In the earlier part, hydrazine reacted with dissolved oxygen and in the latter part it did with oxygen in gas phase. nitrogen gas was confirmed as a product.

Ammonia gas was deduced as one of products in hydrazine oxidation.

The effect of pH was complex. The additives such as ammonium nitrate and sodium nitrate as well as mixtures of them retarded the oxidation reaction.

(*Kyushu Sangyo University, Faculty of Engineering 2—327 Matsuka-dai,
Higashi-Ku, Fukuoka, Japan

**Taketoyo plant, Nippon Oil & Fats Co. Ltd., 82 Nisimon, Taketoyo-cho,
Chita-gun, Aichi, Japan)