

産業安全研究所技術資料

TECHNICAL NOTE OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1975

高圧雰囲気下における過塩素酸アンモニウム の燃焼に関する研究 (第1報)

—高圧下における示差熱分析及び熱重量測定—

森 崎 繁

駒 宮 功 額

高圧雰囲気下における過塩素酸アンモニウム の燃焼に関する研究 (第1報)

—高圧下における示差熱分析及び熱重量測定—*

森 崎 繁**

駒 宮 功 額**

1. 緒 言

強力な酸化剤の1つである過塩素酸アンモニウム (NH_4ClO_4 , 以下「過安」) は、危険物として法的にその取扱いが規制されているものであり、それ自体十分な量の酸素を持っているため、雰囲気中に酸素が存在していなくても、還元剤と混合して加熱されたりすると容易に発火、爆燃する。また過安は、それ自身でも急激に加熱されると分解し、爆燃する。したがって、過安のような酸素を多量に含有する化合物の取扱いを誤ると大きな災害を引き起こす危険性があると考えられる。

本研究では、この種の酸化性物質 (過安のほかに、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウムなどがある。) の発火、燃焼の危険性を調べるため、高圧雰囲気下において昇温加熱し、熱分析を行なった。

過安は、3通りの過程を経て熱分解することが確認されており、それらの過程は、低温分解、昇華、および高温分解である。Jacobs と Russell-Jones¹⁾ は、これらの過程をプロント移動による反応機構によって説明している。すなわち、 NH_4^+ から ClO_4^- へのプロトン移動が生じ、生成した NH_3 と HClO_4 とが反応する (低温分解) か、または気相中に蒸発する、気相中のこれらの分子は、分解している過安から拡散してしまう (昇華) か、または HClO_4 の熱分解によって生成したラジカルが NH_3 を酸化する (高温分解) としている。

高圧下での過安の燃焼の特性や機構については、よく研究されている²⁾ が、過安の熱分解は、過安の燃焼

と密接な関係があるものと思われる。大気圧以下の雰囲気中における過安の示差熱分析および熱重量測定については、報告されている^{3)~6)} が、高圧雰囲気下における熱分析については、そのデータが非常に少ないように思われる。

本報告では、高圧示差熱分析計および高圧熱天秤を用いて、過安の高圧のヘリウム、酸素または窒素中における熱分解の挙動を調べ、過安の分解および燃焼危険性について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

使用された過安は、市販のものを蒸留水で3回再結晶させ、粒径 50~370 μ (平均 280 μ) に粉碎したものである。

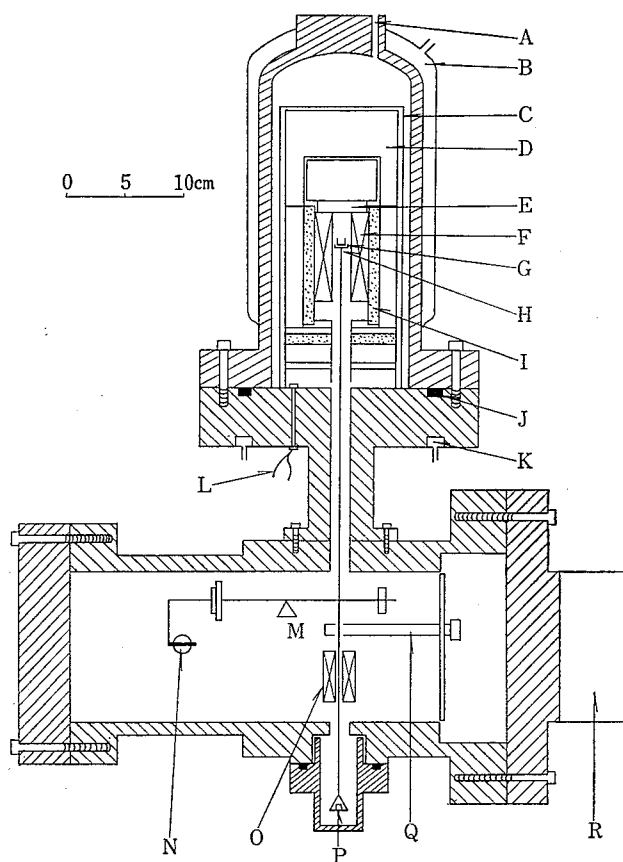
2.2 装 置

高圧示差熱分析計と高圧熱天秤は、理学電機製のものであり、前者の最高使用圧力は 120 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ であり、後者のそれは 50 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ である。いずれの装置も不活性ガスのほか、酸素の使用も可能で、最高使用温度は、酸素中で約 600°C である。

高圧示差熱分析計は、すでに報告⁷⁾ されているが、新たに製作した高圧熱天秤は、基本的には理学電機製の常圧用の電気天秤を圧力容器に内蔵したものであり、その概略図を図1に示す。天秤への電気炉からの熱伝達を防ぐため、約 30 cm の長さの試料容器を保持する支持棒を使用し、試料部は、耐火煉瓦でかこわれている。

* 本報告は、Thermochim. Acta, 12(1975) 239 ですでに印刷されたものの概要である。

** 化学研究部



A. ガス出口, B. 水ジャケット, C. ステンレス鋼カバー, D. 耐火レンガ, E. 石英ガラス, F. 電気炉, G. 試料容器, H. 熱電対と支持棒, I. グラスウール, J. バイトンリング, K. 水循環用溝, L. リード線, M. 天秤, N. 光量検出器, O. フィードバックコイル, P. 分銅, Q. ストッパー, R. 重量検出用コネクター

図 1 高圧熱天秤の概略図

この高圧熱天秤においては、温度上昇とともに生じる容器内の圧力上昇を除去することができないが（約 600°C で当初圧力設定値の 4% の圧力上昇が認められる。）、高圧示差熱分析計では、その圧力上昇は、制御バルブを通して外部に排出される。両装置とも試料の温度測定は、プラチネル（±）の熱電対で行なっている。

2.3 実験方法

過安は、そのままの状態で 11~15mg 測り取り、直径 5mm、深さ 2.5mm のアルミ容器または白金容器に入れ、示差熱分析 (DTA) および熱重量測定 (TG) を行なった。昇温速度は、ヘリウム中では ~ 1.25, 2.5, 5, 10, 20°C/min で行ない、酸素および

窒素中では 5°C/min で行なった。測定の前には、装置内に残存する空気を除去するため、使用する雰囲気ガスを 10 kg/cm²G で 3 回フラッシュさせた。高圧 DTA の測定感度は ±250 μV とし、高圧 TG のフルスケールは 20mg とし測定を行なった。

2.4 高圧熱天秤の浮力効果

高圧熱天秤の使用に際して考慮すべきことは、浮力効果である。この浮力効果には、天秤中に雰囲気ガスを圧入してゆくときの浮力、試料周囲の温度変化に伴う雰囲気ガスの密度変化による浮力および試料の体積変化による浮力がある。使用した熱天秤では、図 1 に示すフィードバックコイルで天秤のアームをバランスさせることができるので雰囲気ガスの圧入時の浮力効果を消去することができる。したがって、これらの浮力効果については、温度変化による浮力と試料体積の変化による浮力のみを考慮すればよいことになる。いま、試料周囲の雰囲気ガスが温度 T 、圧力 P に変化したときの試料の真の重量変化が ΔW であったとすると、天秤の検出する重量出力変化 ΔW_a は、真の重量変化と浮力の差であらわされる。すなわち、重量減少の方向を正にとると、初期温度 T_0 、初期圧力 P_0 での浮力効果を考慮する必要がないので、次の式で真の重量変化があらわされる⁸⁾。

$$\Delta W = \Delta W_a + B = \Delta W_a + \frac{PM(V+v)}{RT} + \frac{PM}{R\rho} \cdot \frac{\Delta W}{T}$$

ここに、 M ：雰囲気ガスの分子量、 V ：温度変化に対応する装置部分の体積、 v ：試料の体積、 ρ ：試料の密度、 R ：ガス定数、ただし、雰囲気ガスは理想気体とし、試料の密度は加熱中一定と仮定している。上式の右辺第 2 項は、雰囲気ガスの温度変化に伴う浮力変化、第 3 項は、試料の重量変化に伴う浮力変化である。

今回の実験においては、この浮力効果を考慮に入れるためにブランクテストをいろいろな圧力、または昇温速度のもとで行ない、過安の TG 曲線に対してその補正を行なった。図 2 にヘリウム 50 kg/cm²G 下の浮力効果を調べるため、ブランクテストおよび、実験に使用した過安とほぼ同体積の α -アルミナを用いたブランクテストを行ない浮力による重量変化を異なつた昇温速度とともにあらわしている。この図から明らかのように、浮力効果は、ガス圧が増加するとともに、また昇温速度が減少するとともに増大し、250~500°C の温度領域においては、浮力による重量変化は

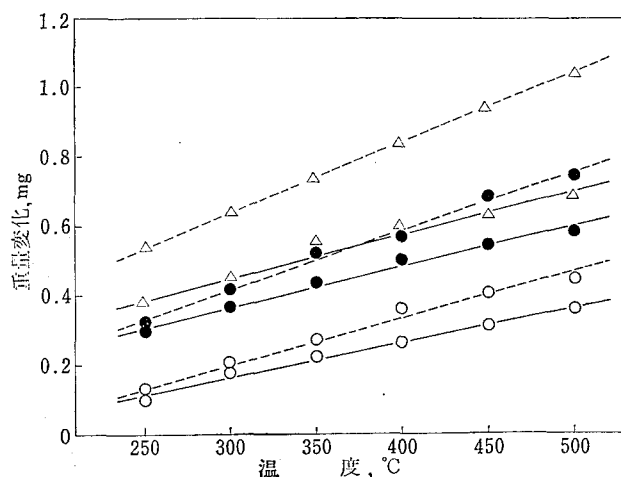


図2 浮力による重量変化と温度との関係
直線：試料容器のみの浮力，点線： α - Al_2O_3 (17.69 mg) 使用時の浮力

(○) 20°C/min, (●) 5°C/min, (△) 2.5°C/min
温度とはほぼ直線関係にあることがわかる。

試料の体積変化は，もし試料容器周辺のガス密度が試料の分解過程において変わらないと仮定するならば，試料の重量減少に比例するものとみなすことができる。このようにして，見かけの試料の TG 曲線から， α -アルミナによる浮力曲線を差し引き，かつ， α -アルミナの浮力曲線とブランクの浮力曲線の差を各温度ごとに比例配分して，上記修正した曲線に補正してやれば，真の試料の TG 曲線が得られる。しかし，酸素や窒素のようなヘリウムにくらべて比較的分子量の大きい雰囲気ガスを使用した場合には，試料の体積変化による浮力効果は無視して差しつかえないと考えられる。

3. 結果と考察

3.1 ヘリウム中の示差熱分析

過安をヘリウムガスの加圧雰囲気中で，アルミ容器を用いて分解させたときの DTA 曲線は，図3のとおりである。300~350°C における最初の発熱曲線は，多分過安の低温分解によるものと思われるが，この発熱はガス圧および昇温速度に余り影響を受けていない。350~430°C にみられる吸熱ピークは，ヘリウム1気圧中においては，ほとんど過安の昇華によるものであるが，圧力の増大とともに吸熱ピークが小さくなる傾向にあり，圧力下では過安の昇華と同時に高温分解が生じているものと思われる。またヘリウムガスの圧

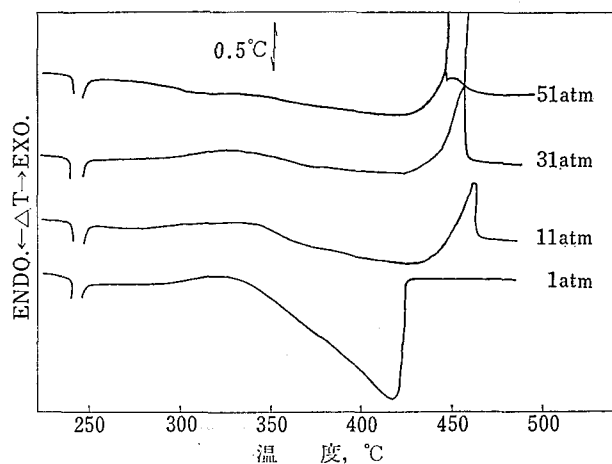


図3 過塩素酸アンモニウムのアルミ容器中での DTA 曲線，昇温速度5°C/min

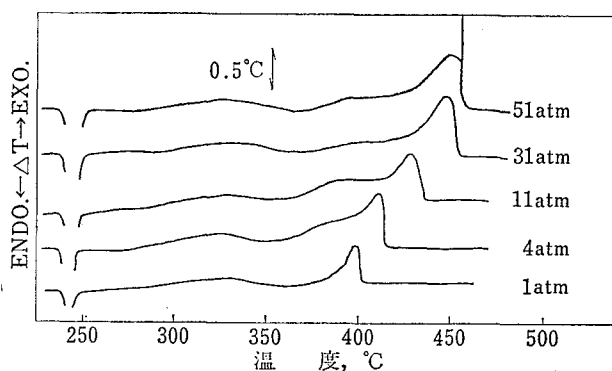


図4 過塩素酸アンモニウムの白金容器中での DTA 曲線，昇温速度5°C/min

力の増加とともに過安が発火（爆燃）しているが，これは昇華と高温分解の熱収支の見地から説明し得る。この発火は，圧力の要因の他に昇温速度にも影響を受け，昇温速度が大きい程発火しやすい。

図4は，同じ条件で過安を白金容器中で分解させたときの DTA 曲線をあらわしているが，昇華を示す吸熱ピークが認められず，圧力の増加とともに肩を有する第2の発熱ピークが高温側にずれている。この異なった圧力下における第2の発熱ピークの温度からファントホッフプロットし，高温分解時の反応熱を求めると 77.9 kcal/mole であった。

過安は，ある種の金属酸化物に対して触媒作用を受けることがよく知られているが，以上の結果からみて，白金は高温領域において同様な触媒効果を持っているものと思われる。しかし，低温分解については，白金の影響はほとんどないように思える。また第2の発熱においては，ガス状の NH_3 または HClO_4 の分子の白金容器壁への吸着熱もある程度寄与しているもの

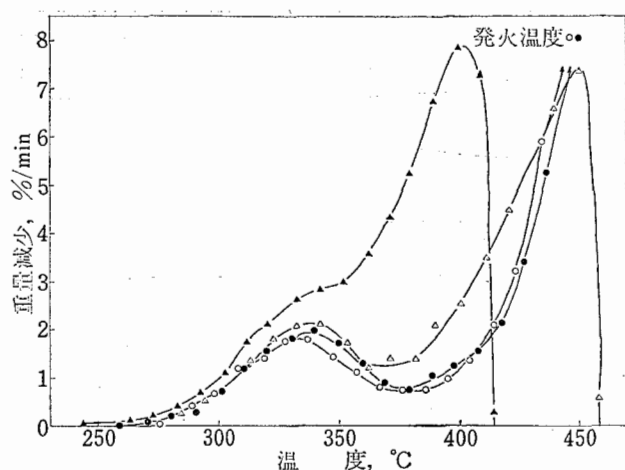


図5 過塩素酸アンモニウムのヘリウム加圧時のDTG 曲線, 昇温速度 5°C/min
(○) 50kg/cm², (●) 30kg/cm²,
(△) 10kg/cm², (▲) 0kg/cm²

と考えられる。

3.2 ヘリウム中の熱重量測定

図5は、過安をアルミ容器を用いて、ヘリウム中で分解させたときのDTG (TG 曲線の単位時間あたりの重量減少) 曲線であるが、過安は明らかに2段で分解していることがわかる。過安を大気圧中で分解させたときは、第1段と第2段の境界ははっきりしない⁹⁾が、圧力の増加とともに明瞭になってくる。圧力増加は、主として第2段の分解温度を高温側にずらせる傾向にあるが、ヘリウムの圧力が30kg/cm²Gをこえると、高温領域においては過安の昇華よりも高温分解が優勢になるため、第2段の分解温度にあまり差が認められなくなる。

過安のヘリウム30kg/cm²G下における熱重量測定の結果を絶対温度の逆数に対してプロットさせたものが図6に示してある。ヘリウムの圧力を変えて過安の熱分解を行なってみると、第2段の分解に対してはガス圧力が大きく影響しているのに対して、第1段の分解に対しては圧力依存性が小さいことがわかる。また過安の分解にアルミ容器を用いるか、白金容器を用いるかによっても大きな差異があること、殊に高温領域において顕著な差異があることが認められる。低温領域における分解においては、白金とアルミによる差が少なく、触媒の影響はあまりないものと考えられる。

Ozawa¹⁰⁾は、熱分析における動的因子を求めるためにある試料の物性値がその物の構造量にのみ依存して

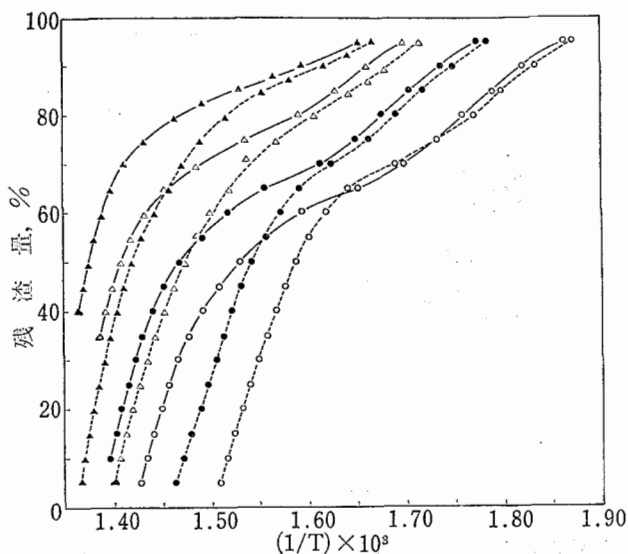


図6 過塩素酸アンモニウムのアルミ容器中(—) または白金容器中(……)での熱重量測定 (ヘリウム30kg/cm²)
(○) 1.25°C/min, (●) 2.5°C/min,
(△) 5°C/min, (▲) 10°C/min

いる場合に、次の式を導き出している。

$$\int_0^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a} \int_0^T \exp\left(-\frac{AE}{RT}\right) dT$$

ここに、 $g(x)$: 構造量 x の関数、 A : 頻度因子、 a : 昇温速度、 AE : 活性化エネルギー、 R : ガス定数、 T : 絶対温度。この式から、もし重量変化がただ1つの活性化エネルギーによってきまるならば、異なった昇温速度におけるTG 曲線は、絶対温度の逆数に対して互いに重ね合わせることができる。

白金容器内で過安を分解させたときには、残渣量が～60%より少なくなったときには、TG 曲線はヘリウムの圧力のいかにかかわらず互いに重ね合わせることができる(図6)。一方アルミ容器内で過安と分解させたときには、ヘリウム1気圧のときには同じように～40%減少したのちには重ね合わせは可能であるが、圧力の増加とともに重ね合わせができなくなる。いずれの容器を使用した場合にも、低温領域での過安の分解は、そのTG 曲線の重ね合わせは困難である。

上の結果から、ヘリウム中における過安の低温での分解には、 NH_3 と HClO_4 の気相への拡散と低温分解が含まれていることが推定される。一方白金容器中で過安を分解させたときには、高温領域においては高温分解(NH_3 と HClO_4 の気相中での反応)が主として生じていると思われるが、アルミ容器中では、ヘリウム加圧下のもとでは、昇華と高温分解が同時に生じているものと考えられる。このように白金は過安の分解に

対して接触触媒の効果を持つており、気相中に拡散した NH_3 と HClO_4 の分子は、白金壁に吸着され容易に反応が生じるものと思われる。

3.3 活性化エネルギー

過安の昇華に対する活性化エネルギーは、昇華のエンタルピーの約2分の1に近い値をとるといわれており²⁾、Pearson¹¹⁾は29.2kcal/moleであると計算し、またJacobsとRussell-Jones¹⁾は、約30kcal/moleとしている。BircumshawとPhillips¹²⁾は、低圧下の分解において、21kcal/moleという値を出している。過安の低温分解における活性化エネルギーの値は、17~41kcal/moleとばらついており、また高温分解におけるその値は、23~46kcal/moleとなっている。しかし、JacobsとRussell-Jones¹⁾は、昇華、低温分解および高温分解ともそれらの活性化エネルギーは、ほぼ同じ値~30kcal/moleをとることを見出している。

過安の活性化エネルギーを求めるために、図7に示すように、重量減少が一定値に達した点で昇温速度の対数を絶対温度の逆数に対してプロットし¹⁰⁾、それらの直線の勾配から活性化エネルギーが求められる。白金容器で過安を分解させたときには、その分解量が約40%になったのちには、ヘリウム圧力のいかにかかわらず、その直線の勾配は、ほぼ同じ値を持っていることがわかる。しかし、アルミ容器中で分解させたときは、ヘリウムの圧力が1気圧のときは、ほぼ同じ勾配を有するが、雰囲気圧力の増加とともにその勾配はそれぞれ異なった値を持つようになる。

小沢プロットの勾配が同じである場合には、その反応が単一の素過程から成る現象であり、勾配が異なってくれば、2以上の反応が同時に生じていることになる。

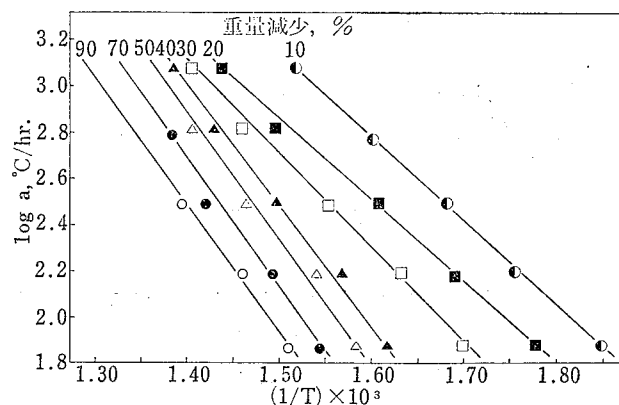


図7 過塩素酸アンモニウム (白金容器中) のヘリウム 50kg/cm² 下での小沢プロット

る。ヘリウム1気圧下での過安は、アルミ容器中では高温領域において昇華のみが生じ、その活性化エネルギーは23.6kcal/moleと計算された。また白金容器中での過安の NH_3 と HClO_4 の気相反応の活性化エネルギーは、0 kg/cm²Gで24.9kcal/mole, 10 kg/cm²Gで25.6kcal/mole, 30 kg/cm²Gで24.9kcal/mole, 50 kg/cm²Gで23.2kcal/moleと計算された。この結果から過安の昇華および高温分解における活性化エネルギーは、ほぼ同じ値を持つことが推定される。なお、過安の低温領域での分解およびアルミ容器中での高温分解に対する活性化エネルギーは、2以上の反応が同時に生じるため、小沢プロットから計算することはできない。

3.4 酸素中及び窒素中におけるDTA及びTG

過安の分解に与える酸素または窒素の影響を調べるため、アルミ容器中で異なった雰囲気圧力のもとで過安が分解させ、図8および図9のような曲線を得た。過安は、酸素中または窒素中においても2段で分解し、その境界は圧力が増加するとともに明瞭になる。

過安を熱分解させたときの生成物については、数多く研究されており^{13)~15)}、それらのデータによると分解温度が180~380°Cで、酸素、塩化水素、一酸化窒素および塩素が最も多く発生し、硝酸、二酸化窒素および窒素が少量発生している。酸素と窒素との生成率は、4:1から10:1にわたっている。もし過安の分解において、酸素が遊離の反応であるならば、酸素雰囲気

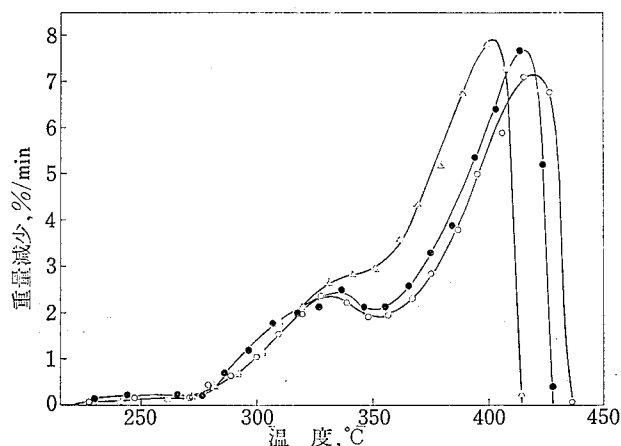


図8 過塩素酸アンモニウム (アルミ容器中) の異なる雰囲気中 (大気圧) でのDTG曲線
(○) N_2 , (●) O_2 , (△) He, 昇温速度 5°C/min

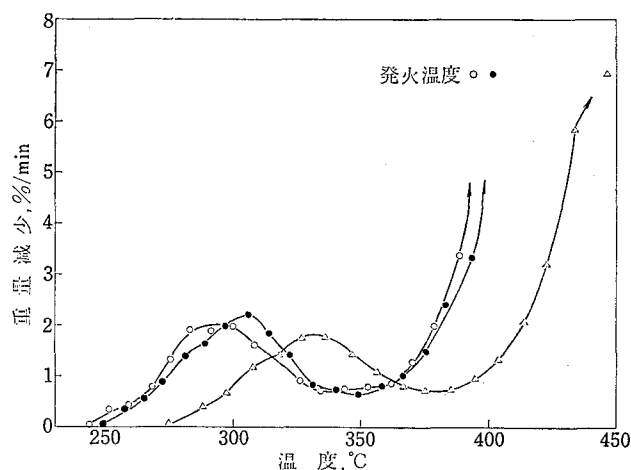


図9 過塩素酸アンモニウム（アルミ容器中）の異なる雰囲気中（50kg/cm²）でのDTG曲線
 (○) N₂, (●) O₂, (△) He, 昇温速度～5°C/min

気中で分解させれば、熱平衡論的な考え方から過安の分解は抑制されるはずである。

異なる雰囲気ガス1気圧下で過安を分解させると、第1段の分解は、雰囲気ガスの種類によってあまり影響を受けないが、昇華が主として生じる第2段の分解は、酸素または窒素雰囲気によって抑制される傾向にある。しかし、酸素または、その圧力が増加するにつれ第1段と第2段の分解を著しく促進する。また酸素と窒素による過安の分解の相異は、ほとんど認められない。図10に過安を酸素雰囲気下でアルミ容器中で分解させたときのDTAをあらわしているが、窒

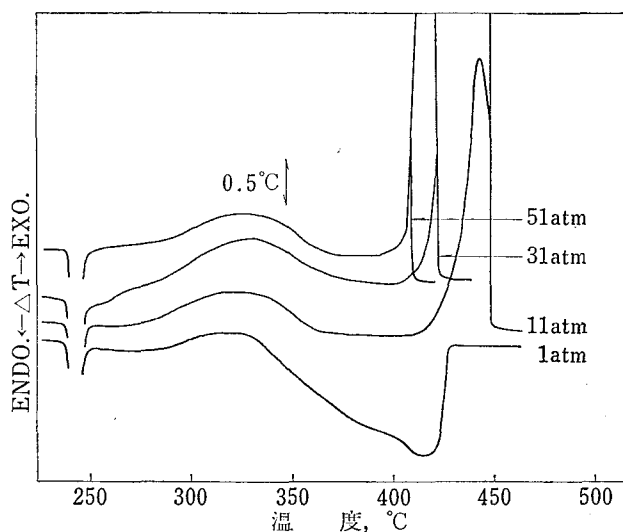


図10 過塩素酸アンモニウム（アルミ容器中）の酸素雰囲気中におけるDTA曲線、昇温速度5°C/min

素中または空気中においても同様な曲線が得られ、過安の熱分解において、酸素分圧の増大がその分解を抑制していないことが理解できる。酸素中または窒素中における第1段の発熱反応のピークは、図3に示すヘリウム中のそれに比べて大きく、また酸素中または窒素中のこの発熱反応は、過安の結晶の転位後にすぐ生じる傾向にある。過安の昇華は、酸素または窒素1気圧下では、ヘリウム中と同様に生じるが、その圧力が増加してゆくとたやすく爆燃してしまう。

以上の結果から、酸素または窒素の加圧は、過安の低温分解をNH₃とHClO₄の分子の気相への拡散より優先的に促進させ、また高温領域においては、ヘリウム中よりこれらの分子の気相反応を促進させると推定される。これらの現象はよく説明し得ないが、おそらく酸素または窒素の分解している過安への化学吸着に関係があるものと思われる。

4. ま と め

過塩素酸アンモニウムを圧力50kg/cm²以下の酸素、窒素、およびヘリウムの雰囲気中で熱分析を行ない、その熱安定性について調べ、次のような結論を得た。

(1) 過安は、大気圧中では雰囲気ガスの種類のいかんを問わず低温分解と昇華が生じる。

(2) 雰囲気ガスの圧力を増加してゆくと、過安の2段分解が明瞭になる。

(3) 酸素または窒素ガスは、その圧力を増加してゆくと過安の第1段と第2段の分解を促進する。

(4) 白金は高温領域において触媒効果を示し、大気圧中においても過安の昇華を抑える。

(5) 白金容器中で過安の反応熱（高温分解）は、77.9kcal/moleと計算された。

(6) 過安の大気圧下での昇華および白金容器中での高温分解に必要な活性化エネルギーは、圧力によらずほぼ同じような値23～25kcal/moleを得た。

謝 辞

この研究の一部は、科学技術庁の特調費によって行なったものであることを付記するとともに、試料の提供を受けた日産自動車（株）に謝意を表したい。

（昭和50年7月7日）

参 考 文 献

- 1) P. W. M. Jacobs and A. Russell-Jones, AIAA J. 5 (1967) 829
P. W. M. Jacobs and A. Russell-Jones, Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967, p. 457
- 2) P. W. M. Jacobs and Whitehead, Chem. Rev., 69 (1969) 551
- 3) S. Gordon and C. Cambell, Anal. Chem., 27 (1955) 1102
- 4) R. L. Stone, Anal. Chem., 32 (1962) 1582
- 5) 長田英世, 坂本栄治, 工業火薬協会誌, 24 (1963) 236
- 6) A. E. Simchen and L. Inbar-Rozem, Israel J. Chem., 6 (1968) 937
- 7) 駒宮功額, 森崎 繁, 琴寄 崇, 安全工学, 13 (1974) 142
- 8) 佐々木満雄, 本間恒行, 山田哲夫, 収野和夫, 分析化学, 18 (1969) 1179
- 9) R. W. M. Jacobs and G. S. Pearson, Combustion Flame, 13 (1969) 419
- 10) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (1965) 1881
- 11) G. S. Pearson, Advon, Inorg. Radiochem., 8 (1966) 177
- 12) L. L. Bircumshaw and T. R. Phillips, J. Chem. Soc., (1957) 4741
- 13) L. L. Bircumshaw and B. H. Newman, Proc. Roy. Soc., A227 (1954) 115
- 14) S. H. Inami, W. A. Rosser and H. Wise, Combustion Flame, 12 (1968) 427
- 15) G. L. Pellet and A. R. Saunders, AIAA Preprint, No. 68 (1968) 149

産業安全研究所技術資料

RIIS-TN-75-1

昭和50年10月5日 発行

発行所 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝5丁目35番1号

電話 (03) 453-4441(代)

印刷所 新日本印刷株式会社
