熱天秤によるカーボンブラックの揮発分と着火温度の測定†

(昭和38年6月21日受理)

水鳥正路*・岡戸明雄**・河添邦太朗***・福田義民***

熱天秤を用いて種々のカーボンブラックの揮発分量と着火温度を測定した。揮発分量は窒素気流中における 1300°C までの発生量と温度の関係を連続的に追跡したが、チャンネルブラックの揮発分はファーネスブラックより多く、ファーネスブラックの中では真比重やヨウ素吸着の測定結果から、生成温度が高いと考えられるものは揮発分が少なく、かつ 900°C 以上の高温で発生するものの割合が大きい。ファーネスブラックで製造方式を同一として、石油系原料油を用いた場合には、石炭タール系の原料油の場合より揮発分が多くなる。また圧縮粉碎処理を行なうと、処理時の発熱によって表面が活性化され、空気中から酸素や水分を吸着しやすくなるため、揮発分が増加する。酸素気流中における着火温度は、ファーネスブラックは 350~385°C であり、チャンネルブラックは 290°C 付近であるが、2600°C で熱処理すれば、いずれも黒鉛の 575°C に近い値となる。灰分中のアルカリ金属は着火温度を低くする傾向がある。

1 緒 言

カーボンブラックの揮発分量は黒さ、ゴムの加硫速度、印刷インキの流れ等に影響する重要な要因で、製品の検定試験項目にも常に加えられている。発生温度と発生量の関係については、熱天秤による測定¹⁾、真空下で加熱割焼成して発生する気体を捕集し、ガス分析²⁾ または質量分析³⁾ によってその組成を分析したものがある。

また、着火温度は通常の検定試験項目には含まれないが、この結果と灰分組成との関係を求めた例⁴⁾ がある。われわれは、熱天秤を用いて、カーボンブラックの揮発分量と、着火温度を測定し、原料との関係、後処理の影響、灰分の影響、熱処理の効果等を検討し、さらにこれら測定結果と真比重⁵⁾、ヨウ素吸着^{6,7)}などの測定結果の比較からカーボンブラックの生成条件を推定した。

2 実 験

2.1 熱天秤

2.1.1 熱天秤の構造 使用した熱天秤は図1に示す平野理化学工業所製、大島、福田式高温精秤装置である。ガラス球Aに封入した白金フックBに石英スプリングCをつるし、その下端Dから細い白金線をつないで透明石英反応管O内の中央位置に試料容器の白金皿Jをつるす。この白金皿の直下に白金-白金、ロジウム熱電堆Kを反応管の下端より保護管に入れて装入した。電流法によって測定するときは白金線の間に鉄芯Eをおいた。加熱用電気炉Lはシリコニット発熱体を用いた容量 3.4 kW (42 V, 82 A) のもので、100 V, 3.5 kVA の変圧器で上昇速度を調節した。石

図1 熱天秤略図

A: 吊球, B: 吊かざ, C: 石英スプリング, D: 同上下端, E: 鉄芯, F: ソレノイド, G: 冷却ジャケット, H: ガス入口, I: 試料皿吊かざ, J: 白金試料皿, K: 保護管, L: 電気炉, M: ガス出口, N: 水平顕微鏡, O: 透明石英反応管, P: 多段抵抗器, Q: 白金線連鎖

英スプリングは太さ約 0.3 mm の熔融石英を、らせん状に巻いたもので、直径 13 mm、巻き数は 100 で 1 g の荷重に対して 45.5 mm 伸長し履歴現象は全くない。

2.1.2 測定方法 測定は一定の昇温速度で加熱した時の重量減少を石英スプリングの収縮の長さによって読み取るわけであるが、その方法として、直接顕微鏡で読み取る方法と、電磁コイル F を用いて重量変化に応じて F にかかる電流を調節して鉄芯 E を常に位置に保たせるに必要な電流量から重量変化を知る方法とがある。

われわれは重量変化の少ない揮発分量の測定には、顕微鏡の対物レンズに目盛りガラス板を入れ、この目盛について検量線を作成して直読法を用い、また、着火温度の測定には電流法を用いた。それぞれの検量線は図2、図3のとおりで、測定感度は直読

† 本報を「カーボンブラックの研究 (第7報)」とする。

* 三菱化成工業株式会社: 東京都千代田区丸の内2の4。

** 京葉ガス株式会社: 市川市市川町5の72。

*** 東京大学生産技術研究所: 東京都港区麻布新亀土町。

1) Y. Oshima, Y. Fukuda, *Ind. Eng. Chem.* 27, 212 (1935).

2) R. B. Anderson, P. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, 56, 753 (1952).

3) S. L. Madovsky, V. E. Hart, S. Straus, *Rubber Age (N. Y.)*, 74, 238 (1953).

4) 鮫島, “現代膠質学の展望”, 学術図書出版社 (1948), p. 251.

5) 水鳥, 萩原, 河添, 福田, *工化* 66, 1757 (1963).

6) 水鳥, 萩原, 河添, 福田, *ゴム協*, 35, 507 (1962).

7) 水鳥, 萩原, 河添, 福田, *ゴム協*, 35, 578 (1962).

図 2 荷重と石英スプリングの伸びの関係

図 3 荷重と電流量の関係

荷重 400 mg の時のスプリングの伸びを基準とする

法の場合 0.14 mg, 電流法の場合 0.94 mg/mA である。電流法の感度は、コイルと鉄芯の関係位置をかえることにより 0.1 mg/mA まで高めることも可能である。

試料カーボンブラックはいずれの場合にも 400 mg 使用し、揮発分測定の場合には窒素ガス、着火温度の測定には酸素ガスをそれぞれに述べる方法で精製して、120 ml/min の速度で図 1 の H から M に流しつつ測定した。また昇温速度は 5~6°C/min である。

2.1.3 ガス精製装置 窒素および酸素ガスはポンプを使用した。窒素からは微量の水分、酸素、炭酸ガスを、酸素からは水分と炭酸ガスを除去することが必要であり、このために図 4 の精製装置を用いた。図 4 の中で (i) は活性化銅の脱酸素管で、塩化銅 (II) 水溶液にケイソウ土を混合し、これにカセイソーダを加えて沈殿させ、製造した酸化銅を造粒、乾燥してからニクロム線を巻いたガラス管につめ、170°C で水素を通じて還元したもので、170°C に加熱して窒素の精製に使用した⁸⁾。

ポンプ窒素は普通 1 mg/l 前後の水分を含むが、この精製系を

8) “実験化学講座”第 2 巻, 丸善 (1956), p. 66.

図 4 ガス精製装置

a: ポンプ, b: 恒圧ビン, c: 脱脂綿, d: H_2SO_4 , e: 脱脂綿, f: モレキュラーシーブ, g: シリカゲル, h: 流量計, i: 活性化銅, j: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, k: アスカライト, l: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

通することにより 0.1 mg/l 以下にすることができる。水分は 750°C 以上の温度で次式によってカーボンブラックと反応し、一酸化炭素と炭酸ガスおよび水素を発生して誤差の原因となる。

特に (1) 式による一酸化炭素と水素の発生が顕著であるが、このことは一度窒素気流中で 1300°C まで加熱して揮発分を除去した試料を冷却後、再度約 1 mg/l の水分を含む窒素ガスを通じつつ加熱した場合、750°C 付近から再び重量減少がはじまり、かつ排ガス中に一酸化炭素が検出されることによって確認した。一酸化炭素の確認は、北川式ガス検知管によった。

酸素の精製には図 4 の中で i の脱酸素管をバイパスさせて使用した。酸素の場合には (1) 式、(2) 式によって一酸化炭素、炭酸ガスの発生がはじまるよりも低温で着火するから、水分の含有はあまり測定の障害にはならない。

3 結果および考察

3.1 揮発分

3.1.1 各種カーボンブラックの揮発分量 各種カーボンブラックについての測定結果は表 1 および図 5 のとおりである。揮発分のパーセントは水分を差引いた乾量基準で算出した。また 950°C における揮発分は蓋付き白金ルツボで乾燥試料を 950±10°C で 7 分間焼成したときの減量である。

950°C における 1 点測定値と熱天秤による測定結果とはほぼ平

表 1 種々のカーボンブラックの水分と揮発分

試料名	水分% ~150°C	揮発分 % (乾量基準)					950°C における 揮発分 %
		150~ 300°C	300~ 600°C	600~ 900°C	900~ 1300°C	総計	
A (HAF)	1.58	0.53	0.13	0.41	0.43	1.50	0.78
B (HAF)	2.73	0.59	0.62	0.51	0.23	1.95	1.41
C (HAF)	3.75	0.60	0.57	0.94	0.62	2.73	2.55
D (HAF)	2.93	0.72	0.64	0.80	0.33	2.49	1.81
E (HAF)	3.93	0.65	0.91	1.17	0.62	3.35	2.25
F (SAF)	3.55	0.73	0.80	1.01	0.29	2.83	2.48
G (FEF)	1.25	0.51	0.30	0.61	0.76	2.18	0.93
H (チャンネル)	3.38	0.49	1.79	2.64	1.19	6.11	5.43
P (ISAF)	2.90	0.51	0.44	0.70	0.41	2.06	1.54
R (ISAF)	3.30	0.65	1.09	0.52	0.23	2.54	1.77

図5 種々のカーボンブラックの水分、揮発分発生曲線

行的な値となっているが、熱天秒による150~900°Cの揮発分は、950°Cの1点測定値より多量である。これは950°C、7分間では時間が短いため、揮発分が完全に除去されないことを示している。表1では150°Cまでの減量をすべて水分と考えたが、この中には、若干の炭酸ガスも含まれているものと考えられる。また、150~300°Cで発生する揮発分量と1300°Cまでの全揮発分量との比を考えると、ファーネスブラックでは19.4~35.4%であるが、チャンネルブラック試料Hでは8%にすぎない。図5からわかるように、ファーネスブラックでは150~300°Cの範囲で連続的に減量する傾向があるのに対して、チャンネルブラックでは100°Cまでに急速に減量し、以後300°Cまでの減量が比較的少ない。これはファーネスブラックでは150~300°Cで、まだ相当量の水分がしだいに除去されて行くのに対して、チャンネルブラックでは、水分が100°Cまでではほぼ完全に除去されることを示すものと考えられる。Madorsky⁹⁾の質量分析計による測定結果においても、100~500°Cで発生するガスの中で、水分の占める割合はチャンネルブラックでは9.5 vol%にすぎないが、ファーネスブラックでは30.6 vol%に達し、われわれの考察と一致している。このことからファーネスブラックと、チャンネルブラックでは、水分の結合状態に相違があり、前者の方が結合状態の強固な水分が多いことがわかる。

揮発分の総量は、チャンネルブラックが圧倒的に多く、ファーネスブラックの2~4倍に達するが、これは製造方式の相違から明らかである。すなわち、ファーネスブラックは空気の不足した状態で熱分解を行なわせるため、カーボンブラック粒子生成後は還元性の雰囲気内にあり、表面酸化を受ける機会がないが、チャンネルブラックはカーボンブラック粒子が生成して、チャンネルに付着してから捕集されるまでかなりの高温において酸化性雰囲気内にあり、表面酸化を受ける機会をもつからである。そして図5からチャンネルブラックでは600~900°Cで発生する揮発分が非常に多く、表面酸化を受ける温度がこの付近であることを示す

ものと思われる。

揮発分の総量は試料A, B, G, Pが他の試料より少ないが、この中でAとGは水分も少なく、また900~1300°Cの高温で発生する揮発分量の150~1300°C間の全揮発分量に対する比率がそれぞれ29%, 35%で他のカーボンブラックの20%以下に比して非常に大きい。高温で発生する揮発分は主として水素と一酸化炭素からなるが²⁾、元素分析による水素含有量はAが0.27%, Gが0.38%で、他の試料より多くはなく、比較的高温で発生する一酸化炭素が多いものと思われる。このことは、これらの揮発分がカーボンブラックに化学吸着した温度が高いためであり、結局カーボンブラックの生成温度が高いことを意味するものと考えられる。試料AとGは真比重が高く⁶⁾、またヨウ素吸着の測定結果^{6,7)}から表面が平滑であり、生成温度が高いことが予想されていたもので、揮発分測定結果からもこれらと一致する傾向がみられる。

AndersonとEmmett⁹⁾が種々の活性炭を真空脱炭して、その発生成分を研究した結果によれば、水素は一般に900°C以上の発生が多いが、600°C以下で活性化した活性炭では900~1200°Cよりも、600~900°Cでの発生が多いと述べており、活性化温度と揮発分発生温度の間に関係があることを示しているが、われわれの研究結果から、カーボンブラックの生成温度は揮発分発生温度に関係があるものと考えられる。

3.1.2 原料油と製造法の影響 表2および図6は原料油と製造法の相違がファーネスブラックの揮発分量におよぼす影響について検討した結果である。表2に示すように、試料AとKは原料油が同じタール系クレオソート油で製造炉の形式と製造方式が異なり、CはKと同じ製造炉、製造方式を用いて石油系原料油を使

表2 原料油と製造方式の影響

試料名	原料油	水分% ~150°C	揮発分% (乾量基準)				総計	950°C における 揮発分%
			150~ 300°C	300~ 600°C	600~ 900°C	900~ 1200°C		
A	タール系	1.58	0.53	0.13	0.41	0.43	1.50	0.78
C	石油系	3.75	0.60	0.57	0.94	0.62	2.73	2.55
K	タール系	2.50	0.38	0.44	0.85	0.56	2.23	1.36

AとCは製造方式が異なり、KはCに同じ

図6 原料油と製造方式の揮発分不及ぼす影響

9) R. B. Anderson, P. H. Emmett, *J. Phys. & Colloid Chem.* 51, 1308 (1949).

用している。結果はKは水分、揮発分ともにAとCの中間にあり、揮発分量が原料油の種類、製造方式の両方の影響を受けることを示している。そして試料Aは前述したように、生成温度が高いことが予想されるから、揮発分を増すためには、タール系原料油よりも石油系原料油が好ましく、また製造方式としては生成温度が高くなりすぎない方式がよいものと考えられる。

3・1・3 圧縮粉碎による揮発分の変化 表3と図7は圧縮粉碎による揮発分の変化を検討した結果である。試料Iを圧縮粉碎した試料Jは吸油量が約20%低下したほか、粒子径その他にほとんど変化がみられないが、熱天秤で試験した結果ではJはIに比して明らかに水分、揮発分が増加している。一般にカーボンブラックは空気中から酸素、湿分等を吸着する性質があるが、酸素は化学吸着され、また水分は分解されて酸素、水素が固定される。一般に空気中に1年間放置すると水素0.02~0.03%、酸素1%以上増加するといわれているが¹⁰⁾、試料Jのように表面が強い剪断力を受けた場合には発熱などによってその部分が活性化され、酸素や水分がよりいっそう吸着されやすくなることわかる。

表3 圧縮粉碎による水分、揮発分の変化

試料名	水分% ~150℃	揮発分% (乾量基準)					950℃ における揮発分%
		150~ 300℃	300~ 600℃	600~ 900℃	900~ 1200℃	総計	
I (HAF)	2.00	0.51	0.31	0.38	0.20	1.40	1.57
J (Iを圧縮粉碎)	2.25	0.43	0.41	0.64	0.38	1.86	1.65

図7 圧縮粉碎による揮発分の変化

3・2 着火温度

図8はカーボンブラックの燃焼曲線の一例を示す。まず水分、次に揮発分が発生する過程は窒素気流中の場合とかわらないが、着火温度に達すると燃焼が開始されて急速に減量し、燃焼が終れば灰分が残留して恒量に達する。一般に燃焼速度は燃焼継続中一定ではなく、後半ややおそくなる傾向がみられる。しかしカーボンブラックの種類による燃焼速度の相違にみられず、また人造黒鉛や2600℃で黒鉛化したカーボンブラックもほぼ同じ燃焼速度を示した。酸素の流量はすべて120ml/minとしたが、流量を変化させても燃焼速度がかわるだけで着火温度には影響しない¹¹⁾。

測定は各種カーボンブラック試料について直接実施したほか、

10) M. L. Studebaker, *Rubber Chem. & Technol.* 30, 1431 (1957).

11) 大島, 福田, 工化 34, 665 (1931).

図8 カーボンブラックの燃焼曲線

窒素気流中で800℃まで加熱して揮発分を除去したもの、および2600℃で黒鉛化したカーボンブラックと人造黒鉛についても測定した。これらの結果を表4に総括し、各試料の真比重⁶⁾と揮発分量も併記する。

カーボンブラックの着火温度はファーンズブラックでは350~385℃で人造黒鉛の575℃より約200℃低い。チャンネルブラック試料Hはこれよりかなり低く、290℃であるが、これは揮発分が多いことと真比重が低く、黒鉛化が進んでいないことによるものと考えられる。このことは、チャンネルブラックを窒素気流中で800℃まで加熱して、揮発分を除去すれば着火温度はかなり上昇するが、未だファーンズブラックのそれよりはやや低いこと、および2600℃で黒鉛化すればファーンズブラックを黒鉛化したものと同じになることから推定される。

ファーンズブラックの中では試料A, G, Pの着火温度が高い。これはいずれも真比重が比較的大きく、また揮発分が少ないから、着火温度が高いのはチャンネルブラックと逆に揮発分が少なく、黒鉛化が進んでいるためと考えられる。

表4から一般に真比重と着火温度と間には大略の相関関係がみられる。しかし試料Eは真比重が高いにもかかわらず着火温度が低い。Eは測定に供したファーンズブラックの中で揮発分が最も

表4 各種試料の着火温度

試料名	着火温度 (°C)			真比重	熱天秤による揮発分% (150~1300℃)
	直接測定	N ₂ 中で800℃まで加熱	2600℃で黒鉛化		
A	380	392	585	1.813	1.50
B	363	400	575	1.793	1.95
C	365	—	—	1.782	2.73
D	353	—	—	1.792	2.49
E	349	327	—	1.801	3.35
F	350	—	—	1.780	2.83
G	385	403	—	1.797	2.18
H	290	345	580	1.762	6.11
P	385	—	—	1.800	2.06
R	355	—	—	1.782	2.54
人造黒鉛	575	—	—	—	—

表5 各種カーボンブラックの灰分組成と含有量

成分 %	試料				
	A	B	C	D	E
SiO ₂	6.32	14.01	16.64	14.85	2.46
Al ₂ O ₃	19.08	0.17	0.61	6.42	0.78
Fe ₂ O ₃	14.71	6.01	8.61	9.20	3.26
CaO	5.32	21.23	9.54	14.62	13.61
MgO	1.90	10.38	4.88	3.42	4.03
SO ₃	31.37	37.20	38.27	37.81	48.27
Na ₂ O	9.63	6.89	10.55	7.98	23.30
K ₂ O	4.21	2.44	9.70	3.58	3.27
その他	7.46	1.67	1.20	2.12	1.02
灰分量 %	0.10	0.20	0.21	0.30	0.61

多く、また灰分も 0.61% で最高である。しかも灰分の組成は表5に示すとおりで、灰分中のナトリウム、カリウムの含有量が多い。鮫島⁴⁾の研究によればカーボンブラックにアルカリ金属塩水溶液を添加することによって、着火温度が低下することが報告されており、試料Eの着火温度が低いことは灰分の組成と量に関係していることが予想される。

窒素気流中で 800°C まで加熱して揮発分を除去すると一般に着火温度は上昇する。この温度では揮発分の 50~80% が除去されるが、黒鉛化度の進行はないから、着火温度の上昇は揮発分の減

少によるものと考えられる。ただ試料Eでは逆に着火温度が低下しているが、これはおそらく灰分の影響によるものであろう。

2600°C で黒鉛化すると着火温度は急上昇して人造黒鉛と同等に達する。カーボンブラックを黒鉛化しても、その真比重は黒鉛のそれよりはかなり低く、完全に黒鉛化されていないことは明らかであるが⁵⁾、着火温度から黒鉛化度の差を見出すことはできなかった。

このように着火温度が真比重、揮発分量および灰分の組成と量に関係していることがわかるが、これらがたがいに関連しつつ影響をおよぼしているため、カーボンブラックの生成温度、着火温度、揮発分量と真比重の間に判然とした相関関係を見出すことはできないが、傾向としてカーボンブラック生成温度が高いものほど真比重と着火温度が高く、揮発分量が少ないということができ

本研究に際して灰分測定に御援助を賜った東京大学工学部山口恒郎教授、また試料の黒鉛化について御援助を賜った東洋カーボン株式会社茅ヶ崎工場、堀井修一氏、夏目 勇氏に深甚なる謝意を表する。

リン酸-硫酸混酸中の二水セッコウの結晶成長速度†

(昭和 38 年 6 月 20 日 受理)

守山 逸朗・安倍 毅*

リン酸と硫酸の混酸中における二水セッコウの結晶成長速度を求めた。混酸は湿式リン酸の製造の場合を想定し、濃度 40% (H₃PO₄) のリン酸に硫酸を 0~10% 加えたものを用いた。まずカルシウムイオンと硫酸イオンを等モル数加えたリン酸中におけるセッコウ結晶の成長速度を実測し、成長速度は過飽和濃度の 2 乗に比例することを見出した。また温度をかえて実験を行ない、結晶成長の活性化エネルギーとして 11.7 kcal/mol を得た。つぎに硫酸イオン過剰の場合には、等モル数の場合に比べ飽和濃度ならびに成長速度が著しく相違するが、過剰の硫酸に注目しこれを抽出すればこれらをよく整理しうることを認めた。すなわち、セッコウ飽和濃度については、各温度においてそのカルシウム濃度の逆数と、過剰硫酸濃度とがそれぞれ直線関係を示し、また成長速度は過飽和濃度の 1.5 乗に比例し、成長速度定数は過剰硫酸濃度の 2 乗に比例する。さらに各硫酸濃度における活性化エネルギーを求めた。

1 緒 言

リン鉱石を硫酸で分解し、リン酸とセッコウをうるいわゆる湿式リン酸製造法は古くから行なわれており、技術的にはほとんど完成しているものと考えられる。セッコウの品質に関しては従来は単に口過洗浄に適したものが要求されていたが、今日ではその利用範囲が拡大され、重要な副製品となっている。このためフッ素ならびにリン酸の含有量が少ないことを要求され、二水セッコウ法にかわり半水セッコウ法が注目され、すでに二、三の工場において実施されている。

従来セッコウの品質と作業条件との関連性について種々の経験的法則、ないし指針が提出されている^{1,2,3)}。しかし、これらは著者により必ずしも一致せず、また、その十分な裏付けも発表され

ていない。とくにリン酸中での二水セッコウの成長速度、あるいは半水セッコウの二水セッコウへの転移速度に関する定量的な取り扱いはいほとんど見当らない。従って基礎的な実験を行なって従来の経験法則を検討し、その理由付けと定量化を試みる必要があると考えた。本報告では、リン酸中およびリン酸-硫酸混酸中の二水セッコウ成長速度を測定し、過剰硫酸の存在が成長速度にいかなる影響を及ぼすかを検討した。

2 実験方法および結果

2.1 リン酸中のセッコウ成長速度

- 1) Wm. H. Waggaman, "Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphatic Fertilizers", 2 ed, Reinhold Pub. Corp., New York (1952), p. 174.
- 2) J. R. Van Wazer, "Phosphorus and its Compounds II", Interscience Pub. Inc., New York (1961), p. 1025.
- 3) W. C. Scott, G. G. Patterson, H. W. Elder, *Ind. Eng. Chem.* 53, 713 (1961).

† 本報を「湿式リン酸製造における二水セッコウの晶析 (第1報)」とする。

* 旭硝子株式会社研究所：横浜市鶴見区弁天町。