カーボンブラック表面酸素の二酸化イオウ酸化能

(昭和 44 年 5 月 8 日 受理)

石川 達雄^{*1}・井上 勝也^{*1}・鈴木 祝寿^{*2}

1 緒 言

最近、大気汚染が深刻な問題になっており、これを防止するために、大気または煙道ガス中の二酸化イオウ (SO_2) を吸着除去する方法がとられている。すでに吸着媒として炭素を使う方法が実施されつつある。

しかし、炭素の微細構造と SO_2 の吸着およびその酸化機構の関係には不明点が多い。とくに炭素表面の酸素が SO_2 の吸着や酸化に重要な働きをすることが予想される。

Beebe¹⁾ らはカーボンブラックへの SO_2 の吸着量は、高温処理して表面酸素を除くと、急激に減少することを報告している。Siedlewski^{2,3,4)} は付活方法の違う種々の活性炭による SO_2 の吸着および酸化は活性炭の表面積と細孔構造に関係があることを示し、また ESR による活性炭表面の対電子数と電気化学的方法による活性点の数の多いものほど SO_2 を吸着、酸化する能力が大きいことを見いだした。しかし、これらの報告はいずれも酸素が存在する場合であり、炭素表面酸素自体が SO_2 を酸化するかを調べた例はみあたらない。

本報では、形状が比較的単純で、表面の化学的性質すなわち酸素を含む表面官能基の種類と量がわかっている数種のカーボンブラックを使って、酸素のない状態で表面酸素の SO_2 酸化能を調べた。さらに表面酸素量と SO_2 酸化能との関係を求め、これまでえられている表面官能基についての知見より、どのような官能基の酸素が SO_2 の酸化に寄与しているかを推論した。

2 実 験

2.1 試 料

カーボンブラック試料として、市販のチャンネルブラック (p-Elf-7, Monarch-4, Mogul-A) とファースブラック (Philblack-O, Philblack-I) を使用した。また、Philblack-O をさらに化学的に酸化したものを試料とした。その酸化方法⁵⁾ は、4.5 N 硝酸により 30°C, 60°C, 100°C で 3 時間処理した。酸化処理のあと硝酸イオンが認められなくなるまで水洗し、110°C で乾燥した。カーボンブラック表面の酸素量は真空加熱によって発生する CO と CO_2 をガスクロマトグラフィーで定量して求めた⁶⁾。また表面積は窒素吸着による BET 法で測定した。使用したカー

ボンブラックの全酸素量、表面積の値を表 1 に示す。反応に用いた SO_2 と N_2 は高純度のものを塩化カルシウムとシリカゲルで脱水して用いた。

表 1 カーボンブラックの性質

名 称	比表面積 (m^2/g)	全酸素量 (mmol/g)
Philblack-O	75	0.26
Philblack-I	113	0.46
p-Elf-7	105	1.40
Monarch-74	268	0.80
Mogul-A	210	2.25
酸化ブラック (30°C)	75	0.37
酸化ブラック (60°C)	79	0.55
酸化ブラック (100°C)	86	0.81

2.2 SO_2 の酸化法

2.2.1 乾式法 SO_2 - N_2 混合ガス (SO_2 濃度: 1%) を満した共栓付三角フラスコに約 1 g のカーボンブラックを加えて密栓し、30°C で暗黒中に放置した。一定時間後カーボンブラック表面に固定された SO_3 を水で十分抽出し SO_4^{2-} として定量した。

2.2.2 湿式法 反応容器に酸素を除いた蒸留水 50 ml を入れ、これにカーボンブラック約 1 g を加えて分散させた。反応容器内の酸素を除くために窒素ガスを一定時間通じたのち、乾式法と同じ濃度の SO_2 - N_2 混合ガスを 300 ml/min の流速で、20 分間、30°C で通じた。これをただちに遠心分離し、カーボンブラック表面の SO_3 を水で抽出して SO_4^{2-} として定量した。湿式法では表面に生成した SO_3 の一部はすでに水中にとけているため、酸化量はカーボンブラック表面から抽出された SO_4^{2-} の量と水中の SO_4^{2-} の量との和である。

2.3 SO_3 の定量法

SO_3 は水への親和性が強いために、カーボンブラック表面の SO_3 は水中にとけて SO_4^{2-} となりやすく、水で抽出することができる⁷⁾。ここでは抽出操作を 3 回行った。抽出液中の SO_4^{2-} の量は、80% イソプロピルアルコール水溶液中でアルセナゾ III 指示薬を用いて、0.01 N $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ で滴定して求めた。イソプロピルアルコールは検液中の SO_3^{2-} の酸化を防止する⁷⁾。カーボンブラック表面には無機分としてアルカリ金属があり、これが抽出液中に溶出して定量値を下げるため、イオン交換樹脂 (アンバーライト IR-120) で金属イオンを除去した。またカーボンブラックにはイオウが含まれており、抽出の際に水にとけて SO_4^{2-} となるので、 SO_3 を定量するときはすべてブランク実験を行ない、酸化量はブランクの値を差し引いて求めた。

3 結果および考察

乾式法ではカーボンブラック表面に生成する SO_3 の量 (SO_4^{2-} の定量値) は時間とともに増加して 1~7 時間後に一定になった。この一定になった SO_4^{2-} の量とカーボンブラック表面の全酸素

7) E. B. Seidman, *Anal. Chem.*, 30, 1680 (1958).

*1 Tatsuo ISHIKAWA, Katsuya INOUE 千葉大学理学部化学教室: 千葉市弥生町。

*2 Shukuju SUZUKI 昭和電工中央研究所: 東京都大田区多摩川。

1) R. A. Beebe, R. D. Dell, *J. Phys. Chem.*, 59, 746 (1955).

2) J. Siedlewski, *Roczniki Chem.*, 38, 1151 (1964).

3) J. Siedlewski, *Inter. Chem. Eng.*, 5, 608 (1965).

4) J. Siedlewski, *Inter. Chem. Eng.*, 5, 616 (1965).

5) 鈴木祝寿, 宮崎国弘, 日化, 88, 609 (1967).

6) 鈴木祝寿, 宮崎国弘, 日化, 88, 299 (1967).

図1 乾式法でえた酸化量とカーボンブラックの全酸素量との関係

□: Monarch-74, ○: Philblack-0, △: Philblack-I
 ●: 酸化ブラック(30℃), ▲: Mogul-A, ●: 酸化ブラック(60℃)
 ■: カ-EIf-7, ●: 酸化ブラック(100℃)

量との関係を単位表面積あたりで表わすと図1のような直線になり、単位表面積あたりの全酸素量の多いものほど SO_4^{2-} の量が多くなる、つまり SO_2 酸化能が大きいことがわかる。

湿式法では全酸素量と SO_4^{2-} の量との関係を単位表面積あたりで表わすと図2のようになり、Mogul-A をのぞくと全酸素量の多いものほど SO_2 酸化能が大きくなった。湿式法では試料サスペンションの分散状態が、酸化能に影響することが考えられるが、反応ガスをはげしくサスペンション中を通して均一に分散させているために、分散状態はほとんど影響しないと考えた。

図2 湿式法でえた酸化量とカーボンブラックの全酸素量との関係

(記号は図1と同じ)

乾式法と湿式法による SO_2 酸化能を比較すると図3のようになり、Mogul-A をのぞくと原点を通る直線にほぼ一致することがわかる。このことは乾式法で酸化能の大きいものは湿式法でも大きく、乾式法で酸化能のないものは湿式法でも酸化能のないことを示している。

カーボンブラックの酸素を含む表面官能基の種類と量は、水中に分散している場合と水を含まない場合とでは異なるにもかかわらず、このような対応した結果がえられた。表面官能基のうち

図3 乾式法と湿式法の比較
(記号は図1と同じ)

で、強酸性基であるカルボキシル基の量は水のあるなしであまり変化せず、弱酸性基であるフェノール、ヒドロキノンの水酸基は水のない状態ではほとんど存在しない。また、中性基であるキノン基は水がある場合にも存在するが、一部はヒドロキノンに変わる⁹⁾。これらのことから SO_2 にどのような酸素が寄与しているかを推定することができる。水があるなしにかかわらず存在する基はカルボキシル基とキノン基であるから、このうちで化学的に活性で酸化力のあるキノン基の酸素が主として SO_2 の酸化に働いていると考えられる。

図2と3で Mogul-A が特異点を示しているが、これは Mogul-A は揮発物が多く表面が疎水性になっているため、湿式法での SO_2 酸化能が小さくなっているからであろう。

カーボンブラックは種類が違くと酸素量や表面官能基以外の性質が異なるから、これらの性質が SO_2 の酸化に影響するかもしれない。したがって、ここでえられた SO_2 酸化能と全酸素量との関係を確認するためには、酸素量以外の性質ができるだけ変らない試料を使う必要がある。そこで、出発物質として標準的な Philblack-0 をえらび、硝酸で化学的に酸化して全酸素量の違う試料を調製した。表1に示すように、処理温度とともに全酸素量はかなり増加するが、表面積はあまり変化しない。これらの試料について SO_2 酸化能を調べたところ、乾式法での SO_4^{2-} の量と全酸素量との関係は図1のようになり、処理温度の高いものつまり全酸素量の多いものほど SO_2 酸化能が大きくなった。湿式法でも乾式法と同様の傾向を示した(図2)。図1~3 からわかるように、前述の5種のカーボンブラックの場合と全く同じ傾向を示している。

以上の結果より、酸素の存在しない状態でもカーボンブラック表面酸素自体が SO_2 を酸化する力を持ち、単位表面積あたりの酸素量の多いものほど SO_2 酸化能が大きくなることがわかった。また、表面官能基についてこれまでえられている知見より、酸素を含む表面官能基のうちで、キノン基の酸素が SO_2 の酸化に寄与しているように思われる。

(昭和44年4月、日本化学会第22年会発表)