

# 木炭質イオン交換体の耐熱特性

メタデータ	言語: jpn
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-06-27
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 柳井, 弘, 菊地, 敏行
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3453

# 木炭質イオン交換体の耐熱特性

柳井 弘·菊地敏行

# The Thermal Stability of Ion-exchange Substances Prepared from Wood Charcoals

Hiroshi Yanai and Toshiyuki Kikuchi

#### Abstract

The present investigation was undertaken to discuss some thermal properties of polyfunctional cation exchange substances prepared from wood charcoals. According to the procedure described before, wood charcoal particles were treated with conc.  $H_2SO_4$  at 150, 190, and 230°C, respectively (A, B, C sample). The thermal stability of these samples was studied at both an oxydizing and an inert atmosphere in combination with DTA procedure. Some conclusions are summarized as follows;

1) Experimental works over a considerable range are shown that these products are thermostable below 200°C. It is, however, possible to consider that the thermal oxydation and degradation come out predominant at the temperature higher than this, e. g. in sample A the overall exchange capacity  $\langle E_A \rangle$  increases, on the other hand, in sample C it decreases. While at an inert atmosphere  $E_A$  is gradually reduced owing to the thermal degradation of SO<sub>3</sub>H and COOH groups.

2) In proportion to an increase of the temperature treated with  $H_2SO_4$ , the expression,  $R = E_A/(E_S + E_C + E_B)$  becomes nearly equal to 1. where  $E_S$ ,  $E_C$ ,  $E_H$  = exchange capacity (meq/g) being based upon SO<sub>3</sub>H, COOH, and OH groups, respectively.

These results suggest that the phenomena of taking up Na<sup>+</sup> are only ion exchange reactions and physical adsorption is little worth consideration.

3) Analogous behaviors are observed between a change of  $E_A$  and  $E_C$ . It is expected that the increases of  $E_C$  over 200°C are caused by both the oxydation reaction and degradation of SO<sub>3</sub>H group.

4) According to the analysis of DTA curves, the thermal behaviors of functional groups are in good agreement with results described above. More data are needed on the mechanism of an increase in endothermic quantities that are due to an oxydizing atmosphere.

#### 1. 緒 言

最近,イオン交換操作が他の単位操作と関連して使用される機会が多くなるに従って使用 条件がきびしくなり,イオン交換体としての通常の要求のほかに大きい交換容量,広範な雰囲 気で使用できる耐薬品性,耐熱性が要求される傾向がある。無機質系統のものは交換容量にお いて,合成樹脂系統のものは耐熱性,耐薬品性において,これらの要求を十分にみたしえない。 著者らは最近,木炭を基材とするイオン交換体を研究開発し既に詳細に発表しているが<sup>1),2),3),4)</sup>, 本報告では供試体を酸化性および不活性雰囲気で熱処理を行なった後,各官能基による交換容 量の変化を測定するとともに示差熱分析法により同供試体を同条件下で熱処理して得られる吸 熱曲線を解析し、これら両法における各官能基の挙動を比較検討することによって木炭質イオ ン交換体の耐熱特性を明確にすることができたので報告する。

#### 2. 実験装置および方法

#### 2-1 供試交換体の調製

市販木炭 (ナラ材の黒炭) の破砕炭 24~48 メッシュのものを一定容積比 (1:4) の濃硫酸 と一定温度 (150, 190, 230°C) で攪拌しながら 2 時間,処理する。(以下これらをそれぞれ A, B, C 試料とよぶ) 十分に水洗後, Na 型として保存する。イオン交換カラムは硝子製円筒形 (内 径 1.5 cm, 高さ 25 cm) グラスフイルター付のもので,これに Na 型交換体 10 mℓ を充填し 2 N 塩酸で処理して H 型とし十分に洗浄後,真空乾燥し耐熱実験に使用する。

#### 2-2 曝露試驗法

H型イオン交換体を酸化性(空気),不活性(窒素)両雰囲気中で5時間曝露して交換容量 の変化を測定した。空気中の場合は試料を磁製ルツボに入れ,電気炉中,所定温度で空気と静 的に接触するのに対し窒素気流中の場合には図−1に示すようなステンレス製容器中に試料を 入れ電気炉中,所定温度に保持しながら一定流量の窒素ガスを流通し動的に接触させた。熱処 理後,数時間放置,3gを精秤し脱塩水中に24時間浸漬して十分に膨潤させる。気泡を除去し, イオン交換カラムに充填して交換容量を測定する。 交換液はすべて SV 10 で 800 mℓ 流通す る。総交換容量,中性塩分解容量の測定法は前掲の文献に既に発表しているから略述するにと どめ弱酸交換容量の測定法および示差熱分析法について述べることにする。

2-2-1 総交換容量

交換液として 0.1 N 苛性ソーダ溶液を用い流通後層中に残存する液は空気圧で押し出し,



受液を1N塩酸溶液でメチルレッドを指示薬として滴定する。空気中の炭酸ガスの吸収,液の 蒸発,吸湿などによる実験誤差を防止するため実験装置にはソーダライム管を取りつけ,ブラ ンクテストを併用した。

2-2-2 中性塩分解容量

交換液として 4% 塩化ナトリウム溶液を流通し濾液をメチルレッド・メチレンブルー混合 指示薬を用い, 0.1 N 苛性ソーダ溶液で滴定する。

2-2-3 COOH 基による交換容量

COOH 基による交換容量の測定には正確を期するため次の2方法について比較検討した。

(1) 酢酸カルシウム溶液による回分法 中性塩分解容量測定後,水洗乾燥し,その試料約0.5gを精秤し,0.5N Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>溶液100ml中に投入し,ときどき振とうして1日間 放置し遊離した酢酸を0.1N苛性ソーダ溶液で,フエノールフタレインを指示薬として交換容 量を測定する。

(2) 第2リン酸ナトリウム溶液による流通法 中性塩分解容量測定後,脱塩水で洗浄し 2% Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液を流通して交換を行ない,受液をフェノールフタレイン指示薬として苛性 ソーダ溶液で滴定して交換容量を測定する。アンバーライト IRC-50 の COOH 基,試料 C の COOH 基による交換容量をそれぞれ上述の2方法で測定し,その結果を表-1 に示した。これ によると2方法はよい一致を示したので,第2リン酸ナトリウム溶液による流通法を採用する ことにした。

供試体	交換法	交 换 法	重量 (g)	交換容量 (meq/g)
С	回分法流通法	サク酸カルシウム 第2リン酸ナトリウム	0.5 3.0	2.30 2.18
アンバーライト IRC-50	回 分 法 回 分 法 流 通 法	サク酸カルシウム 第2リン酸ナトリウム 第2リン酸ナトリウム	0.5 0.5 3.0	5.0 4.8 5.0

表一1 COOH 基による交換容量測定法の比較

2-2-4 OH 基による交換容量

COOH 基による交換容量測定後,脱塩水で洗浄し次いで石炭酸ナトリウム溶液を流通し, 遊離した石炭酸をフェノールフタレインを指示薬として塩酸溶液で滴定する。この滴定法は終 点が明瞭でないので濾液をビーカーに取り,0.1 N 塩酸溶液で電導度滴定を行ない交換容量を 算出した。

#### 2-3 示差熱分析法

曝露試験に使用したのと同じ供試体を100メッシュ通過に粉砕し、標準試料(αアルミナ)

とサンドウイッチ型にセルに充填する。この場合,雰囲気は空気あるいは窒素ガスを流通する 動的方法を用い所定温度 200,300,350°C になってから 2 時間,その温度に保持できるよう温 度プログラムを設定し次の条件で測定した。

昇温速度 7°C/min 増幅率 100 µV−25 cm
 重量レンヂ フルスケール 250 mg チャートスピード 100°C−3.0 cm
 吸熱量の算出には CaSO₄・2 H₂O の脱水,吸熱曲線 (吸熱量 5.02 kcaℓ/moℓ) をとり,その
 ピーク面積から単位面積あたりの熱量を求めることにした。

#### 3. 実験結果および考察

木炭は樹種,炭化度によって相違するが 図-2に示したように5) 芳香族化進行過程の未端に

メチル基,不飽和結合などが残存するので 濃硫酸処理するとスルフォン化ないし酸化 反応が併発的に行なわれる。これらの機構 について述べることは本報告の目的でない から省略する。

#### 3-1 曝露法による耐熱性

A, B, C 試料について各雰囲気中で熱 処理を行ない,総交換容量;中性塩分解容 量, COOH 基, OH 基による交換容量の変 化を,それぞれ測定し,その結果を図-3~6 に示すとともに 表-2 に一覧表にしてかか げた。実験結果を解析するにあたり注意を



要するのは試料の曝露状態に静的と動的の差異がある点である。いずれの場合においても曝露 温度 200°C までは交換容量の変化はほとんどないが、それ以上温度が高くなると酸化あるいは 分解による交換容量の増減が起る。

3-1-1 総交換容量 (E<sub>A</sub>)

曝露温度と  $E_A$ の関係を 図-3 に示した。 空気中の曝露試験において A 試料では 200°C を こえて温度が高くなると  $E_A$  は増加する。これは硫酸処理温度が比較的低いため酸化反応が十 分に行なわれず空気中における加熱によって,さらに酸化反応が進行するものと考えられる。 B 試料では 300°C までは交換容量が漸増するが、これ以上になるとかえって交換基の分解によ る  $E_A$ の減少がみられる。C 試料では硫酸処理温度が十分に高いため、その過程で十分に酸化 反応が進行し曝露による加熱ではもはや酸化は起らず 200°C をすぎると  $E_A$  は減少する。窒素 気流中に曝露したものは酸化による交換基の 増加はみられず SO<sub>3</sub>H 基, COOH 基の分解のみ

578



表-2 各種木炭質交換体の曝露温度による交換容量の変化 (meq/g)

~ 荷	酸処理	150				190				230									
↓ 曝露 温度(℃	温度(°C) C)	EA	Es	Ec	E <sub>H</sub>	$E_a$	$E_A/E_a$ (%)	EA	$E_S$	$E_C$	E <sub>H</sub>	$E_a$	$E_A/E_a$ (%)	EA	$E_{\mathcal{S}}$	EC	E <sub>H</sub>	$E_a$	$E_A/E_a$ (%)
室温		0.97	0.29	0.67	0.15	1.11	0.87	1.81	0.53	1.01	0.39	1,93	0.94	3.76	0.76	2.18	0.87	3.78	1.00
200	空気 窒素	1.07 1.12	0.34 0.21	0.58 0.58	0.22 0.20	1.14 0.99	0.94 1.13	1.96 1.90	0.54 0.50	1.14 1.00	0.38 0.35	2.06 1.85	0.95 1.03	3.91 3.44	0.76 0.62	2.38 2.35	0.93 0.76	4.07 3.73	0.96 0.92
300	空気 窒素	1.17 0.71	0.22 0.00	0.73 0.62	0.33 0.23	1.28 0.85	0.92 0.84	2.19 1.73	0.30 0.02	$1.22 \\ 1.12$	0.53 0.46	2.05 1.60	1.07 1.08	3.50 3.20	0.55 0.44	1.89 1.80	0.97 0.79	3.41 3.03	1.03 1.06
350	空気 窒素	1.30 0.50	0.06 0.00	0.81 0.27	0.39 0.38	1.26 0.65	1.03 0.77	1.90 1.50	0.11 0.01	1.07 1.01	0.60 0.59	1.78 1.61	1.07 0.93	2.93 2.44	0.28 0.22	1.35 1.19	1.19 0.95	2.82 2.36	1.04 1.03





が起り  $E_A$  はいずれの場合にも減少する。

3-1-2 中性塩分解容量 (Es)

曝露温度と $E_s$ の関係を図-4に示した。曝露温度の上昇にともなって $E_s$ は両雰囲気ともに 200°Cをこえると急激に減少する。硫酸処理温度が高い試料程,減少の割合が大きい。窒素気流中の試験によると 300°C ではほとんど $E_s$ は零になっている。このような差異は前述の通り曝露状態の差異に起因するものである。

3-1-3 COOH 基による交換容量 (Ec)

曝露温度と  $E_c$ の関係を 図-5 に示した。曝露温度による  $E_c$ の変化は  $E_A$ の変化と類似している。これは  $E_A$ に占める  $E_c$ の割合が約 60% と支配的であるのと関連があるし,酸化および分解による COOH 基の増減として説明することができる。 木炭の濃硫酸処理における反応はスルフオン化よりもむしろ酸化が主体である。

3-1-4 OH 基による交換容量 (*E*<sub>II</sub>)

曝露温度と $E_{\rm H}$ の関係を図-6に示した。 $E_{\rm H}$ の値は各試料いずれも両雰囲気において200°Cをこえると増加している。 これは酸化によるほか $SO_3H$ 基の分解にも起因すると思われる。

3-1-5 綜合的考察,  $R = E_A / (E_S + E_C + E_H)$  について

これらの測定結果から実測総交換容量 ( $E_A$ ) と算出総交換容量 ( $E_a$ ) の比をとり 表-2 に示したが硫酸処理温度によって R の値は多少の相違がある。処理温度が高くなるに従い,  $E_A \doteq E_a$ 

となり、よい一致がみられる。これらの事実から硫酸処理温度が高い試料では Na<sup>+</sup>の捕捉はほ とんどイオン交換によるもので物理吸着はあまり問題にならない。

### 3-2 示差熱分析法による耐熱性

示差熱分析法による吸熱曲線の代表例を試料 C について測定し 図-7 に示した。これには 酸化性雰囲気における吸熱曲線を (1) 式にしたがって解析的に 3 区分 (a, b, c) に分けて示して ある。DTA 温度 200°C (図-7-1) では吸熱のピーク (110°C 附近) は一つだけで明らかに脱水に よるものであり交換基の分解によるピークは,ほとんどあらわれておらず,この温度までは熱 的に安定である。DTA 温度が 300, 350°C (図-7-2, 7-3) になると吸熱ピークが二つあらわれ, 一つは前述の脱水によるピークであるが,他の一つは明らかに SO<sub>3</sub>H 基の分解によるピーク (210~260°C 附近) で前述の曝露法の耐熱試験において中性塩分解容量が 200°C をこえると急 激に減少するのと一致している。また,これらの吸熱曲線を観察すると脱水が終了に近づくと次 第に SO<sub>3</sub>H 基の分解が始まるのがわかる。この二つのピーク面積はそれぞれ硫酸処理温度が高 い試料ほど大きく SO<sub>3</sub>H 基の多寡による影響があらわれている。不活性雰囲気における吸熱量 ( $Q_N$ ) は酸化性雰囲気における吸熱量 ( $Q_A$ ) に比して常に小さいが DTA 温度が高くなるに従っ て差は大きくなる。また,この二つのピークが前者では転移点 160~170°C において明確に区 分できるが後者では、ゆるやかに転移するので判別しがたい。この相違は酸化性雰囲気に起因



図-7 酸化性,不活性雰囲気の吸熱曲線代表例(試料 C)
 実線:空気中,点線:窒素中,数字は温度を示す。
 a=Q<sub>H</sub> b=Qs c=4Q<sub>A</sub>

─ DTA 温度			300		350						
(°C) 供試体	空気	i l	素	ДQA	空	気	窒	素	ДQA		
A	76		45	31	145		57		88		
в	70		49	21	136		60		76		
С	66	66 48		18	1	.27		58	69		

表-3 酸化性雰囲気に起因する吸熱量の増加  $\Delta Q_A$  (cal/g)

する吸熱量の増加( $4Q_A$ )が加算されるためである。各試料の各 DTA 温度における  $4Q_A$  を表-3 に示した。これによると硫酸処理温度が高いほど  $4Q_A$  の値は小さい。

$$Q_A = Q_N + \Delta Q_A = Q_H + Q_S + \Delta Q_A \tag{1}$$

=a+b+c

これは硫酸処理によって十分に酸化反応を受けていると酸化性雰囲気および温度上昇に伴なう吸熱量の増加が少ないことを示すもので曝露法による耐熱性試験の結果とよい一致を示している。しかし  $4Q_4$  の内容については、さらに今後の研究にまたねばならない。

#### 4. 総 括

木炭を濃硫酸と150, 190, 230℃ で処理した A, B, C の各供試体を酸化性および不活性雰 囲気で熱処理を行ない, 各官能基 (SO<sub>3</sub>H, COOH, OH 基) による交換容量の変化を測定する とともに示差熱分析法により同供試体を同条件下で熱処理して得られる吸熱曲線を解析し, こ れら両法における各官能基の拳動を比較検討することによって木炭質イオン交換体は, いずれ の場合でも 200℃ までは熱的に安定であることがわかったが, その他の耐熱特性について次の ような結果を得た。

1) 熱処理の雰囲気が空気のとき,200°C以上に温度をあげた場合,総交換容量の変化は 木炭の硫酸処理温度によって著しい差異があり,試料 A では酸化によって増加するが,試料 C では分解によって,かえって減少する。熱処理の雰囲気が窒素ガスのとき,各供試体とも200°C 以上に温度をあげた場合,SO<sub>3</sub>H,COOH 基の分解によって総交換容量は減少する。

2) 中性塩分解容量は曝露温度が200°Cをこえると各雰囲気ともSO<sub>3</sub>H基の熱分解に起因して急激に減少する。

3) 曝露温度による COOH 基の交換容量の変化は総交換容量の変化と類似の拳動を示す。 これは総交換容量の約 60% が COOH 基による交換容量で占められ, 当然予想できることで, 酸化および分解による COOH 基の増減として説明できる。

4) 曝露温度による OH 基の交換容量は両雰囲気とも 200℃ をこえると増加している。酸化に起因するほか, SO<sub>3</sub>H 基の分解にも関係があると思われる。

5) 硫酸処理温度が高くなるに従い,  $R = E_A/(E_S + E_C + E_H)$ の値が1となり,  $Na^+$ の捕捉 はイオン交換によることを示し、物理吸着は問題にならない。

6) 熱処理による各官能基の拳動は示差熱分析法による吸熱曲線の解析によっても明瞭と なり、上述の結果を裏づけるよい一致を示した。酸化性雰囲気に起因する吸熱量の増加が認め られたが、その内容については、さらに今後の研究にまたねばならない。

(昭和43年4月25日受理)

## 文 献

- 1) 柳井: 木材工業, 20, 425 (1965).
- 2) 荒木・柳井: 工化誌, 69, 28 (1966).
- 3) 柳井: 木材工業, 22, 419 (1967).
- 4) 荒木·柳井: 工化誌, 投稿中.
- 5) H. L. Riley: Chemistry and Industry, 58, No. 17 (1937).

584