

硫化ナトリウムとカーボンブラックの混合物の発熱反応について*

吉田利三郎**, 有川 晶**
海保恵亮**, 小川 修**

(昭和55年4月23日受理)

The Exothermic Reaction Between Sodium Sulfide and Carbon Black

Risaburo Yoshida, Akira Arikawa, Keisuke Kaiho and Osamu Ogawa

The exothermic phenomena in the air oxidation of the mixture of sodium sulfide with carbonaceous materials were investigated by means of calorimetry.

Anhydrous sodium sulfide and three kinds of commercially available carbon blacks were used. The calorific values of the mixtures varied with the difference in the kind of carbon black used. Sodium sulfide in the mixture changed into sodium thiosulfate, sodium sulfite and sodium sulfate during the exothermic reaction.

Similar chemical changes on sodium sulfide were observed in aqueous sodium sulfide solution in which carbon black was dispersed.

From these results, it seems reasonable to assume that several kinds of functional groups, for example, carboxyl or phenol group on the surface of carbon black have great effects in the exothermic reaction.

1. 緒 言

筆者らは硫化ナトリウムと炭素質を空気中にて混合すると発熱現象が観察されることおよび発熱現象は硫化ナトリウムの酸素酸化反応における反応熱であると報告^{1,2,3)}している。硫化ナトリウムの酸化に関して浅野⁴⁾は850℃以上にて加熱することにより硫化ナトリウムは空気酸化されて、ガス状の二酸化イオウと酸化ナトリウムになると報告している。また、常温においては徐々に空気酸化されてチオ硫酸ナトリウムになる⁵⁾といわれている。

本報では硫化ナトリウムと炭素質として市販のカーボンブラック(以下C.B.と略す)数種を選び、これらを室温空気中にて混合することにより、硫化ナトリウムが空気酸化される現象について発熱残渣のイオウ酸化物イオ

ンの量と発熱量の関係、およびC.B.の種類、系の温度、通気量と発熱量の関係について検討を行った。

2. 実 験

2.1 試 料

無水硫化ナトリウム及び硫化ナトリウム9水塩はそれぞれ三協化成製、関東化学製試薬特級であり、前者については40メッシュ以下に粉碎したものを実験に用いた。また、C.B.は市販のチャンネルブラック、ファーンズブラック類のうちから選び特に処理などせず、そのまま実験に供した。これらのC.B.に関する物性値をTable 1に示す。公知のごとく、C.B.は通常の保存状態において重量の2~5%程の水分を含んでいる。

2.2 発熱量の測定

測定法に関しては既報²⁾にて詳細報告してあるので省略する。測定はすべて303Kにて行った。

2.3 イオウ酸化物イオンの定性および定量分析

イオウ酸化物イオンの定性分析は細管式等速電気泳動分析装置IP-IB(島津製作所製)を用いて行った。

リーディング液は0.01MのL-ヒスチジン塩酸塩+0.01

* 昭和54年第15回熱測定討論会において一部発表

** 東洋インキ製造(株)技術研究所: 東京都板橋区加賀1-13-1 〒173

Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.
Research Development Laboratories
13-1 Kaga-1, Itabashi, Tokyo 173, Japan

Table 1 Physical Properties of Carbon Blacks⁶⁾

Carbon Blacks	Surface area ^{a)} (m ² /g)	pH	Volatile matter (%)
Sample 1 ^{b)}	460	2.5	21
Sample 2 ^{c)}	240	2.7	15
Sample 3 ^{d)}	100	4.5	5

- a) Surface area measured by nitrogen absorption method (B.E.T.).
 b) High Colour Channel.
 c) Medium Colour Channel.
 d) Medium Colour Furnace.

MのL-ヒスチジン(1+1)60%, アセトン40%の混合液を、ターミナル液として0.01M *n*-カプロン酸を用いた。硫化ナトリウム0.6g, C.B.0.3gを混合し試料とし、発熱後の残渣を100ml 蒸留水に溶解、不溶解分を濾別した後濾液1~4μlを装置へ導入した。定性分析は次式で定義されるPU値について標準試料と比較することにより行った⁷⁾。

$$PU \text{ 値} = \frac{P_{Si} - P_L}{P_T - P_L}$$

P_{Si} : 試料ゾーン(*i* 番目のサンプル)の電位こう配

P_L : リーディング液の電位こう配

P_T : ターミナル液の電位こう配

後述のごとく発熱残渣の定性分析結果よりイオウ酸化物イオン SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ およびイオウイオン S^{2-} の定量分析をヨウ素分析法, キレート分析法および重量分析法を用いて行った。 S^{2-} については過剰の硫酸亜鉛を加え余った亜鉛イオンとエチレンジアミン四酢酸ナトリウムのキレート反応を利用した逆滴定法を用いた。指示薬はエリオクロムブラックTを使用した。また, $S_2O_3^{2-}$ および, SO_3^{2-} は過剰のヨウ素を加え余ったヨウ素とチオ硫酸イオンとの反応により濃度を求めた。なお, $S_2O_3^{2-}$ の濃度については SO_3^{2-} が試料中に存在する濃度の範囲内では, ホルマリンにより隠蔽できる⁸⁾ことを利用して求めた。さらに SO_4^{2-} については, 硫酸バリウムの重量分析法を用いた。尚, 実験に使用した水はヤマト科学製純水製造装置オートマスチールWA-22により一回処理したものである。

2.4 硫化ナトリウム水溶液におけるC.B.の酸化能

およそ0.1Mの硫化ナトリウム水溶液500mlを, 2lの丸底フラスコに入れ, 2.1で述べたC.B.を試料溶液中に懸濁させた。所定時間攪拌し, C.B. 濾別後の濾液中に存在する S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} の濃度を2.3に示した方法により測定し, C.B.の酸化能を比較した。

3. 結果及び考察

3.1 発熱残渣の定性分析結果

発熱残渣中のイオウ酸化物イオンの定性分析を2.3に示した方法で行った。その結果 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, が確認された。各々のPU値は0.10, 0.04, 0.55である。なお Na_2S の未反応イオウイオン S^{2-} は定量分析方法にて確認されている。

3.2 カーボンブラックの種類の発熱量におよぼす影響

カーボンブラックの種類を変え発熱量測定を既報の反応系熱量計²⁾を使用して行った。Fig.1に発熱初期の現象を示した。C.B.はTable1に示した三種類を使用し, 無水硫化ナトリウム0.6gとC.B.0.3gとを混合して実験試料に供した。なお, Table1におけるVolatile matterとは, JIS K-6221, 揮発分に相当するものであり, C.B.を378~383Kに加熱し水分などを除いた後, 1223±25K, 7分間の条件で加熱し, 後者の加熱により減量した重量を百分率で表わしたものである。Fig.1より明らかごとく, Sample1およびSample2は通気開始後直ちに発熱が開始されるが, Sample3は緩慢な発熱現象を示している。各々の試料の発熱時間および発熱量は使用されたC.B.の種類により異なる。結果をTable2に示

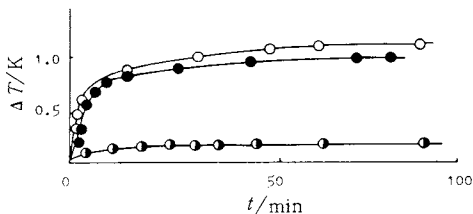


Fig. 1 Initial Exothermic Phenomena of Specimens at 303 K ○: Sample 1, ●: Sample 2, ■: Sample 3.

The number of samples is the same that described in Table 1.

ΔT: Temperature increase.

Table 2 Calorific Values (ΔH) of Specimens at 303 K^{a)}.

Specimens ^{c)}	Calorific values ^{b)} (-ΔH/kJ)
Sample 1	2.03
Sample 2	1.24
Sample 3	0.78

a) Anhydrous sodium sulfide, 0.6 g, carbon black, 0.3 g, amount of air supplied to calorimeter, 160 ml min⁻¹.

b) Estimated uncertainty in ΔH is about 3%.

c) The number of samples is the same that described in Table 1.

す。Table 1 より明らかなごとく C. B. の表面積が大きく、pH が低く、かつ揮発分の多いすなわち表面官能基の多い C. B. を使用した試料の発熱量は大きい傾向を示している。公知のごとく C. B. の表面官能基の種類および量と C. B. の pH との相関関係が存在し、特にカルボキシル基およびフェノール基が多い C. B. の pH が酸性を示す事実⁹⁾より C. B. の表面官能基は硫化ナトリウムの酸素酸化反応に何等かの影響をおよぼしていると推定される。

3.3 硫化ナトリウム水溶液に分散したカーボンブラックの酸化能

JIS K-6221 加熱減量 B 項に従い処理した C. B. と無水硫化ナトリウムとの混合試料が通常の発熱現象を示さなかったという実験事実¹⁰⁾より C. B. に収着されている水が硫化ナトリウムの酸化反応に何等かの影響を与えていると推定され、以下の実験を行った。実験に用いた試料は 2.4 に示した方法で調製し、生成されたイオウ酸化物イオンの定量は 2.3 の方法により行った。Table 3 にその結果を示す。表中 Blank とは C. B. 無添加の硫化ナトリウム水溶液である。実験結果より明らかなごとく表面官能基を多く有する C. B. と接触した試料溶液ほど S^{2-} イオンの濃度は低くイオウ酸化物イオンが多く生成されている。既に 3.2, Table 2 で述べたごとく、発熱量の大きい試料即ち表面官能基を多く有する C. B. を添加した硫化ナトリウム水溶液の方が S^{2-} の減少が著しい。Table 2 と Table 3 の実験結果は同一傾向を示しており、3.2 の実験における無水硫化ナトリウムと C. B. との酸化反応とは同一反応機構によるものと推定される。すなわち C. B. 表面に存在する収着水に硫化ナトリウムが溶解し S^{2-} の酸素酸化反応が起るというモデルが想定される。次に C. B. として Sample 2 を用い、系の温度を変化させた時の S^{2-} の濃度変化を求めた。Fig. 2 に示したごとく、 323 ± 0.5 K の場合、攪拌初期における濃度減少は著しく次第に 292 ± 0.5 K における濃度に接近することが観察された。すなわち C. B. 分散系における S^{2-} の酸化反応は温度依存性があり、高温における酸化反応の方が速く進むことが確かめられた。

Table 3 Quantitative Analysis on Sulfur Content

Specimens ^{b)}	Analytical results ^{a)}			
	S^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Blank	51.4	16.5	30.7	1.4
Sample 1	23.6	56.6	9.4	10.2
Sample 2	31.3	42.9	22.4	3.6
Sample 3	36.4	41.8	17.3	4.5

^{a)} Mol % of sulfur.

^{b)} The number of samples is the same that described in Table 1.

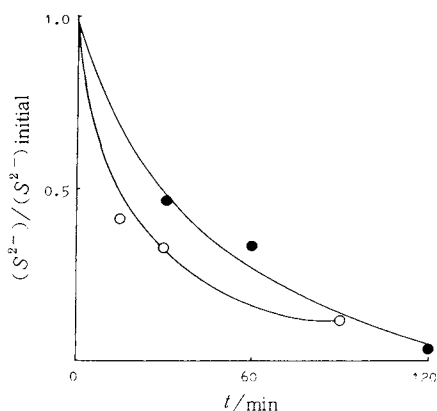


Fig. 2 Temperature Dependence on the Oxidation Capacity of Carbon Black Dispersed in Aqueous Solution of Sodium sulfide.

○: 292 ± 0.5 K, ●: 323 ± 0.5 K.

3.4 通気量と発熱量の変化

無水硫化ナトリウム 1.6 g と Sample 2 の C. B. 0.8 g を混合した試料を用いて発熱剤に供給される通気量の影響を検討した。

通気量は 160 ml min^{-1} から 1400 ml min^{-1} まで変化させた。Table 4 に実測発熱量を、Table 5 に発熱残渣の

Table 4 Relationship Between Calorific Value and the Amount of Air Supplied to Calorimeter at 303 K^{a)}.

Air supply (ml min^{-1})	Exo thermic time (min)	Total Supplied O_2 (ml)	Calorific value ($-\Delta H/\text{kJ}$)
160	220	7251	4.56
400	116	9588	5.79
720	55	8157	6.82
1400	22	6344	10.31

^{a)} Carbon black sample 2, 0.8 g, anhydrous sodium sulfide, 1.6 g.

Table 5 Calorific Values Calculated on the Basis of Analytical Results at 303 K.

Air supply (ml min^{-1})	Analytical results ^{a)}				Calculated ^{b)} calorific value ($-\Delta H/\text{kJ}$)
	S^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	
160	68.4	2.8	19.6	9.1	4.90
400	65.5	3.7	17.2	13.6	5.55
720	31.8	9.4	34.2	24.8	10.85
1400	0.7	1.9	68.4	29.0	15.93

^{a)} mol % of sulfur.

^{b)} $Na_2S + O_2 + 1/2 NaOH \longrightarrow 1/2 Na_2S_2O_3 + NaOH$,
 $\Delta H_1 = -442.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

$Na_2S + 3/2 O_2 \longrightarrow Na_2SO_3$,
 $\Delta H_2 = -717.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

$Na_2S + 2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4$, $\Delta H_3 = -1014.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

分析結果および分析結果にもとづき計算された発熱量を示す。Table 4より明らかなごとく、通気量が増加すると Na_2S 単位重量あたりの発熱量は増加する。しかし、通気量および発熱終了時間より計算された試料に供給される総酸素量は 400 ml min^{-1} の場合が最大である。また、Table 5より明らかなごとく通気量 160 ml min^{-1} および 400 ml min^{-1} のそれぞれの実測値は計算値の93~104%であり、比較的一致している。通気量が増加すると実測値は計算値の約63%内外に低下する。この低下原因は試料室に供給される空気量が過剰なため送入空気により熱が奪われた結果、発熱量が低く測定されたものと推定している。

これらの実験結果は酸素供給量よりも酸化反応によって生じた反応熱が酸化反応に寄与していることを示唆している。すなわち、単位時間に供給される酸素量が増加すると酸化反応がより進行し、その結果発生した熱によりさらに酸化促進されるものと推定される。Fig. 1の結果もこの推定を支持している。

4. ま と め

硫化ナトリウムとC.B.を単に混合するだけで硫化ナトリウムが酸化される反応に関してC.B.の種類により生成したイオウ酸化物イオンの濃度が変化することからC.B.表面に存在する表面官能基が反応に関与している

と推定した。しかしながらその関与のしかたについては本報で明確にするにはいたらなかった。また硫化ナトリウム水溶液中にC.B.を分散させることにより、硫化ナトリウムの酸化が起ることから、硫化ナトリウムの粉体および溶液状態における酸化反応は同じ機構であろうと推論した。実験2.2と2.4の結果より単位時間当りの酸素供給量を多くすると硫化ナトリウムの酸化反応が促進されることが判明した。また2.2の実験結果より反応系熱量計に供給される空気量が $160\sim 400\text{ ml min}^{-1}$ の範囲に於いて発熱量の実測値とイオウ酸化物の分析値より求めた計算値とは良く一致した。

文 献

- 1) 吉田利三郎, 化学と工業, **31**, 94 (1978)
- 2) 吉田利三郎, NETSU, **5**, 87 (1978)
- 3) R. Yoshida, K. Kaiho, Y. Ide, T. Hirose, U.S.P. 4,093,424 (1978)
- 4) 浅野豊司, 工化, **74**, 791 (1971)
- 5) 共立出版, 化学辞典, 9巻, p.609 (1974)
- 6) 西独 Degussa 社, カーボンブラックカタログ, 59号 (1974)
- 7) 島津製作所, 細管式等速電気泳動実験手引 (1977)
- 8) 共立出版, 分析化学辞典, p.1802 (1971)
- 9) 鈴木祝寿, 表面, **5**, 372 (1967)
- 10) 吉田利三郎, 有川 晶, 未発表

下記図書の在庫がありますので、ご希望の方は事務局までお申込み下さい。

第3回熱測定講習会テキスト 1部 3,000円

目 次

生物熱力学入門	古賀正三 (東大応微研)
原理と測定技術	小沢丈夫 (電総研)
生化学反応過程の熱測定 (I)	中村隆雄 (阪大理)
生化学反応過程の熱測定 (II)	児玉孝雄 (順天堂大医)
生体高分子の熱測定	滝沢俊治 (群大教養)
微生物細胞の熱測定	権田金治 (東京電機大)
微生物反応の熱測定	藤田暉通 (東大応微研)
臨床検査への応用	伊藤正次郎 (河野臨床医研)
凝集反応と免疫反応の熱測定	橋本雅一 (女子栄養大)
医薬品工業における品質測定	岡田隆三 (三共生技研)
醸造工業における品質測定	浜野光年 (キッコーマン醬油中研)
製菓工業における品質測定	石塚理一, 西沢健治 (明治製菓大阪)
生物熱測定への期待	藤田暉通 (東大応微研)