

硫酸—三フッ化ホウ素付加物による スルホン化泥炭フミン酸の吸着能*

著　者　佐々木満雄**

岡　　宏**

井　上　貞信**

(昭和 46 年 3 月 31 日受理)

Adsorbabilities of sulfonated peat humic acid with sulfuric acid boron trifluoride complex

by Mitsuo SASAKI, Hiroshi OKA
and Sadanobu INOUE

A study was made about the adsorption of methylene blue from methanol by sulfonated peat humic acid and other peat humic acid derivatives.

The results were as follows.

The adsorbability of sulfonated peat humic acid, which was prepared on the reaction of humic acid with $H_2SO_4-BF_3$ complex at 150°C for 90 min., was evaluated at about 230 mg/g for methylene blue. However, the adsorbability of epoxydized and chloropropano humic acid derivatives showed lower values in comparison with the original humic acid.

Sulfonated peat humic acid showed adsorption under Freundlich's isotherm and might be of chemical character.

The humic acid became insoluble in alkali solution by sulfonation and the sulfonated humic acid was also insoluble in several other organic solvents.

1. 緒　　言

スルホン化による石炭類イオン交換体の製造についての研究¹⁾は古くから行なわれているが、石炭類を濃硫酸で処理すると重合、酸化、スルホン化反応が起こって、原料石炭に比較すると吸着能も増加することが報告されている。

著者ら²⁾は、泥炭フミン酸の工業的利用法の一つとして、先に三フッ化ホウ素を触媒としたスルホン化を行なって、石炭類イオン交換体にまさる交換容量を有するスルホン化フミン酸が得られたことを報告している。このスルホン化フミン酸が吸着能においてもすぐれているこ

* 日本化学会第 23 年会講演 (昭和 45 年)

** 北見工業大学工業化学科

とがわかったので、メチレンブルー、ヨウ素を用いて吸着能の検討を行なった。また泥炭フミン酸の誘導体として先に報告したフミン酸のエポキシ樹脂³⁾、クロロプロパノフミン酸、アセチル化フミン酸についても吸着能を測定し、スルホン化フミン酸と比較検討した。

2. 実験の部

2.1 試料の調製

試料フミン酸は、北海道石狩金沢産低位泥炭から常法⁴⁾により抽出精製した。

2.2 フミン酸誘導体の合成

スルホン化フミン酸 先の報告²⁾にしたがって、 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ のモル比は最適条件の 0.134 として、反応温度は 50~150°C、反応時間は 10 分~6 時間で反応を行なった。

エポキシ化フミン酸 エポキシ樹脂の合成は、既報の方法³⁾によった。反応条件は、エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムのモル比を 4、反応温度 70°C、反応時間 1 時間で行なった。

クロロプロパノフミン酸 上述の方法によれば、重合反応の進んだ高分子エポキシ樹脂が得られるが、その中間体であるクロロプロパノフミン酸を得るために下記の操作により合成を行なった。30 g のフミン酸を 1 N 水酸化ナトリウム 200 ml に溶解して、フミン酸構造中のラクトン環⁵⁾を開環したのち、1 N 塩酸で中和して遊離フミン酸を得る。次にクロルイオンが認められなくなるまで水洗し、ラクトン環が閉環しないように水分が 90% (湿量基準) となつたところで脱水を終え、エピクロルヒドリン 150 g を加えて 80°C で 24 時間反応を行なった。

アセチル化フミン酸 ピリジン—無水酢酸法⁷⁾により、100°C で 15 時間反応を行なった。

2.3 フミン酸およびフミン酸誘導体の分析値

上記のようにして合成したフミン酸誘導体の分析値を表-1 に示す。

表-1 フミン酸誘導体の分析

Table 1. Analyses of the Derived Peat Humic Acid

Derivatives	Analytical Value (%)	Analytical Method
Sulfonated Humic Acid	S 3.12~4.40	Elemental Analysis
Epoxidated Humic Acid	O in Oxirane Ring 5.90	HCl-Dioxane ⁶⁾
Chloropropano-Humic Acid	Cl 8.24	Elemental Analysis
Acetylated Humic Acid	-COOCH ₃ 19.50	using Ion Exchange Resin ⁷⁾

2.4 吸着量の測定

メチレンブルーおよびヨウ素によって吸着量の測定を行なった。溶媒としては、水を用いると試料のぬれが悪く再現性ある結果が得られないことがわかったので、十分乾燥精製したメタノールを用いた。

実験はメチレンブルー-メタノール溶液、ヨウ素-メタノール溶液を100 メッシュ以下にした試料とともに三角フラスコに入れて密封し、時どきふりませながら暗所に一定時間放置し、色素濃度を日立101型光電比色計によって測定して、メチレンブルー、ヨウ素の吸着量を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 フミン酸およびフミン酸誘導体の吸着速度と吸着量

フミン酸誘導体に対するメチレンブルーの吸着と吸着量について検討した。メチレンブルーの初濃度10 ppm, 20°Cで測定した結果を図-1に示す。

図中実線は100 メッシュ以下、点線は60~100 メッシュの試料を用いて実験を行なった。その結果吸着平衡量は等しいが、吸着速度は粒子が小さいほど速い。そこで以後の実験は試料を100 メッシュ以下にして行なった。

この図からスルホン化フミン酸の場合には、原フミン酸や他のフミン酸誘導体に比べて吸着量が多く、約120時間で吸着平衡に達した。他の誘導体については、原フミン酸に比較して低い吸着能しか示さず、30~50時間で吸着平衡に達している。以後吸着時間は、スルホン化フミン酸については120時間、その他の誘導体については50時間として実験を行なった。

3.2 フミン酸およびフミン酸誘導体の吸着等温線

フミン酸誘導体の吸着等温線について検討してその結果を図-2に示した。

20°Cで測定したのであるが、これら誘導体の吸着等温線は、Freundlichの式によくしたがうことがわかった。スルホン化フミン酸について、Freundlichの式 $v = ap^{1/n}$ において $a = 13.82$, $1/n = 0.741$ であった。なおこの図からもスルホン化フミン酸は、原フミン酸や他の誘導体に比較して吸着能がすぐれていることがわかる。そこでスルホン化フミン酸についてさらに詳細に検討を行なった。

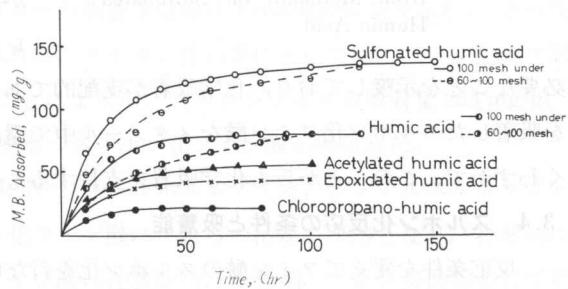


図-1 泥炭フミン酸とフミン誘導体のメチレンブルーの吸着速度

Fig. 1. The Rate of Adsorption of Methylene Blue from Methanol on Peat Humic Acid and its Derivatives

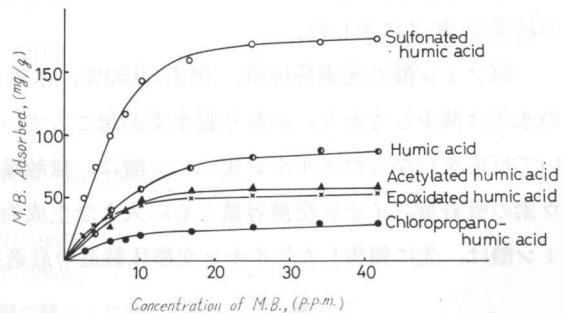


図-2 泥炭フミン酸とフミン誘導体の吸着等温線

Fig. 2. Adsorption Isotherms of Methylene Blue from Methanol on Peat Humic Acid and its Dervatives

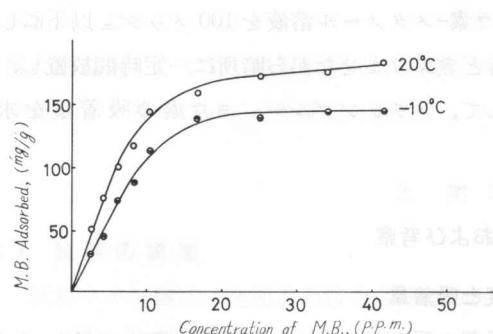


図-3 スルホン化フミン酸の吸着等温線

Fig. 3. Adsorption Isotherms of M. B. from Methanol on Sulfonated Humic Acid

3.3 スルホン化フミン酸の吸着量の

温度依存性

スルホン化フミン酸に対するメチレンブルーの吸着量の温度依存性を調べるため、メチレンブルー-メタノール溶液からスルホン化フミン酸への吸着量を 20°C および -10°C で測定し比較検討した。吸着等温線を 図-3 に示す。図に見るよう Freundlich 型の吸着等温曲線を示し、20°C の場合の方が吸着量が多い。これはスルホン化フミン酸へのメチレンブルーの吸着には、活性化エネルギーが必要なことを示唆しており、化学吸着が支配的であるものと考えられる。またメチレンブルーを吸着したスルホン化フミン酸をメタノール中で還流しても脱着するメチレンブルーの量はごくわずかで、このことからも化学吸着を支持するものと考えられる。

3.4 スルホン化反応の条件と吸着能

反応条件を変えてフミン酸のスルホン化を行ない、生成したスルホン化フミン酸のメチレンブルーおよびヨウ素吸着平衡量を調べて検討した。反応温度が 100°C 以下では、吸着量の大きな生成物を得るのに長時間の反応が必要であるが、150°C では比較的短時間で吸着量の大きな生成物が得られることがわかった。それらのうち吸着量の多かった反応条件のものについて、その元素分析値、メチレンブルー、ヨウ素の吸着量、イオン交換容量の測定を行ない、その結果を表-2 に示した。

原フミン酸の元素分析値、炭素 59.53%、水素 5.25% と比較すると、スルホン化フミン酸の水素は減少しており、かなり脱水素が起こっていることがわかる。三フッ化ホウ素触媒を用いて反応を行なったスルホン化フミン酸は、無触媒のものに比べるとメチレンブルーおよびヨウ素の吸着量、イオン交換容量ともに大きな生成物が得られた。この条件で得たスルホン化フミン酸は、先に報告した²⁾ イオン交換体製造の最適条件 (100°C, 90 分) で得られたスルホン化

表-2 スルホン化フミン酸の吸着能とイオン交換容量

Table 2. Adsorbabilities and Ion Exchange Capacities of Sulfonated Peat Humic Acid

Condn. of Reaction	Cat. mole ratio	Elemental Analyses (%)			Adsorbabilities (mg/g)		Ion Exchange Capacities (meq./g)
		C	H	S	M. B.	Iodine	
150°C, 90 min.	0.134	58.43	1.82	3.55	232.7	103.0	1.29
	—	57.65	2.36	3.37	191.6	74.5	1.05
100°C, 6 hr.	0.134	57.41	3.06	4.40	233.3	110.7	1.13
	—	56.93	2.84	3.72	207.0	87.7	1.00

フミン酸（イオン交換容量 1.35 meq./g, メチレンブルー吸着量 180 mg/g, ヨウ素吸着量 100 mg/g）よりもイオン交換容量が少ない。このことは、反応温度が高いこと、あるいは長時間反応することによって、カルボキシル基などの交換基が分解離脱するためと考えられる。しかしながら吸着量はかなり増加させることができた。

4. 結 語

フミン酸各種誘導体の吸着能を測定した結果、スルホン化フミン酸は原フミン酸や他の誘導体に比較して大きな吸着能をもっていることがわかった。エポキシ化フミン酸、クロロプロパンオフミン酸、アセチル化フミン酸については、原フミン酸より低い吸着能しか示さなかった。

スルホン化フミン酸によるメチレンブルーの吸着等温線は Freundlich 型を示し、その吸着は、化学吸着が支配的であろうと考えられた。スルホン化の条件としては、三フッ化ホウ素触媒を用いて、150°C, 90 分反応を行なうことによって、メチレンブルーの吸着量 233 mg/g, イオン交換容量 1.29 meq./g 程度の吸着能をもつスルホン化フミン酸が得られた。

また原フミン酸は、アルカリ溶液や N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒に可溶であるが、スルホン化フミン酸はこれらの溶媒に不溶となり、物理的にも堅牢となっている。これらスルホン化フミン酸の性状から、吸着剤、イオン交換体として利用可能であると考えられる。

文 献

- 1) G. V. Austerweil: Fr. P. No. 831, 917 (1938).
佐々木: 日本化学会第 2 年会, 昭 24 年.
- 2) S. J. Broderick: Ind. Eng. Chem., 1291 (1941).
樋口・他: 日本特許 5619 (1954).
- 3) M. Roy: J. Appl. Chem., 6, 335 (1956).
荒木・他: 工化誌, 69, 28 (1966), など.
- 4) 佐々木・岡・井上: 北見工大研報第 2 卷第 3 号, 365 (1969).
- 5) 佐々木・岡: 北見工大研報第 4 号, 77 (1966).
- 6) 岡・佐々木・大野: 北見工大研報第 4 号, 71 (1966).
- 7) 岡・佐々木・他: 燃協誌第 48 卷 505 号, 295 (1969).
- 8) G. King: Nature, 164, 706 (1949).
9) 武谷・伊藤・牧野・横山: 北大工学部研報, 第 35 号, 114 (1964).