

泥炭のアンモニア化(第3報) : 泥炭の接触的硝酸酸化

その他(別言語等)のタイトル	Ammoniation of Peat (3) : Contact Oxidation with Dilute Nitric Acid
著者	佐々木 満雄, 八幡 壽雄, 佐藤 久次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	1
ページ	51-57
発行年	1955-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3057

泥炭のアンモニア化 (第3報)

泥炭の接觸的硝酸酸化

佐々木満雄 八幡寿雄 佐藤久次

Ammoniation of Peat III

Contact Oxidation with Dilute Nitric Acid

Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Hisatsugu Sato

Abstract

On oxidation of peat with dil. nitric acid, the most favourable condition was found to be 60°C at temperature and 6 hours in time. It was seemed to be a handicap for industrialization of the process to take such a long time as 6 hours for oxidation.

For the purpose of saving time for oxidation, the contact process was studied using various catalysts, i.e. iron powder, iron nitrate, vanadium oxide, manganese dioxide and pyrite cinder. Vanadium oxide and pyrite cinder were found to be the most favourable catalysts for the oxidation of peat to increase a content of humic acid in it. The content of humic acid was amounted to about 70% in the oxidized peat by best condition. The original content of humic acid in Ishikari peat was about 30%. Moreover, the time was remarkably saved by catalytic oxidation with dil. nitric acid, and it required about one fourth of time of ordinary oxidation.

緒 言

本研究の第1報及第2報においては泥炭を原料とする有機質窒素肥料製造に関し、基礎的研究および予備的中間試験についてを報告した。その結果製品中の窒素量は、泥炭中のフミン酸量におおむね比例する事を知った。よつて泥炭のアンモニア化に先だち、稀硝酸による酸化あるいは空気酸化等の前処理を行い、いわゆる再生フミン酸を生成せしめ泥炭中のフミン酸量の増加をはかつた。

泥炭の酸化については野田、斎藤などの苛性ソーダ水溶液で処理するアルカリ性湿式酸化¹、アンモニアガスと酸素との混合ガスによるアルカリ性乾式酸化²、及び湿式酸性酸化法³などの

1 野田、斎藤：工化，52，203（1949）

2 斎藤、鳥居、野田：工化，53，20（1950）

3 斎藤：山梨大学工学部研究報告，4，77（1953）

研究がある。この中酸性酸化法においては硝酸を用いているが、酸化反応終了後、溶液のまま直ちにアンモニアを作用させるものであるから、その生成物は泥炭とアンモニアの反応生成物のほか、硝酸アンモンその他のものを含んでいる。したがってこれを乾燥する場合の所要熱量及び硝酸アンモンの吸湿性などに関し、工業化の場合相当問題となる。その上泥炭と硝酸が作用した場合、水溶液中に溶解するものは、おおむね泥炭の有機質が著しく分解された低分子物質であるから、有機質肥料としては極めて価値の乏しいものである。土壌および肥料の専門家は、泥炭を主成分とする有機質肥料に対して、できるだけ有機質成分の破壊の程度の少ないことを要求している。又濃硝酸処理を行った場合は、泥炭の分解と共に硝酸の消費量も著しく大となる。

稀硝酸酸化に関しては第1報⁴ および第2報⁵ において報告したごとく、酸化処理に相当長時間を要し最適条件は60°Cにおいて約6時間である。この事実は本法の工業化の場合操業上の隘路となることはもちろんであるが、その上熱源の消費と硝酸の損失をともない著しくコストが高くなる。そこで我々は硝酸処理時間の短縮を図る目的をもつて、適当な触媒を選択添加し、これらの触媒による接触的硝酸酸化を行ったのでここに報告する次第である。その結果安価な触媒としては硫化鉄シンダー、最も優秀な触媒としては五酸化バナジウムである事を知つた。又酸化時間については、空気酸化の場合程に短縮する事は出来なかつたが、尙且つ従来の処理時間に対して触媒の性能に従いおおむね二分の一乃至四分の一程度に短縮する事が出来た。硝酸消費量についても大体満足できる程度である事がわかつた。

空気酸化法に関してはすでに⁶ 発表した所であるが、その結果は第1表の通りである。稀硝酸酸化法においては最適酸化時間約6時間でフミン酸量61%のものを得たが、空気酸化法では40分ないし1.5時間で硝酸酸化法と同程度のフミン酸量に達する事ができた。

しかし一方この空気酸化処理を施した泥炭をアンモニア化した場合、製品の窒素成分中、速効性窒素に属するものは15~20%位であつた。此れに対し稀硝酸処理を施した泥炭よりのアンモニア化製品においては速効性窒素は30%前後であり、前処理における酸化の方法がかなり製品の肥効に影響を与えるものであることが知られる。故に空気酸化法は、処理時間が大変短い点はずぐれているが、製品の性能の点から考えて稀硝酸酸化法に劣るものと考えられる。

基礎的研究において以上の事実を知ることができたので、中間試験においては常に稀硝酸酸化法による前処理を採用することとした。

しかし前述の如く酸化時間が長過ぎる嫌いがあるので、適当な触媒を用いて酸化時間の短縮を図つた訳である。

4 佐藤久次, 佐々木満雄: 室工大研報, **1**, 361 (1952)

5 佐藤久次, 佐々木満雄: 室工大研報, **1**, 653 (1953)

6 佐藤久次, 佐々木満雄, 八幡寿雄 昭和28年10月 日本化学会北海道支部大会にて発表

第1表 空 気 酸 化 法

実験番号	酸化時間	酸化温度 (°C)	送入空気量	硝酸濃度 (%)	硝酸消費量 (%)	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)	備考
1	6 hr	60	—	5	9.0	61.0	204	稀硝酸
2	3 hr	60	—	5	7.3	40.0	133	酸化法
3	20 min	100	52 m ³ /hr	—	—	49.0	163	流動法に
4	40 min	100	56 m ³ /hr	—	—	63.0	210	よる空気
5	60 min	100	55 m ³ /hr	—	—	60.5	202	酸化法
6	1.0 hr	100	2.0 l/min	—	—	52.0	173	回転炉に
7	1.5 hr	100	2.0 l/min	—	—	57.0	190	よる空気
8	2.0 hr	100	2.0 l/min	—	—	47.8	159	酸化法

実 験 お よ び 考 察

(1) 試 料

石狩金沢産泥炭を数ヶ月間風乾し、12メッシュ以下に粉碎したものを試料とした。試料の工業分析結果は第2表の通りである。

第2表 石狩金沢産ヨシ泥炭工業分析表

実験番号	水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	フミン酸量 (%)
1	14.9	16.8	38.5	29.8	30.1
2	15.5	16.2	38.3	30.0	29.9
平均	15.2	16.5	38.4	29.9	30.0

(2) 装 置

容量 1l の三口コルベンを使用し、反応温度維持のためにコルベンを電気湯煎器の中に入れて加温し酸化を行つた。コルベンには温度計および還流冷却器を取付け、中央の口に翼を備え水銀シールしたガラス製の攪拌器を取付けた。

(3) 操 作

試料 70gr を 5%硝酸の10倍量の中に浸漬し、これに適当量の触媒を加え、良く攪拌しつゝ 60°Cで反応させた。酸化処理後濾過し、硝酸根がなくなるまで水洗いし、80°Cで乾燥させた。

これについて1% NaOHを用いて常法によりフミン酸を抽出し、塩酸で再生させてフミン酸を定量した。

(4) 触 媒

本法のごとき場合粒状触媒であれば回収可能であるが粉触媒では回収出来ない。従つて粉触媒を使用する場合はできるだけ安価な触媒でなければならないが一応酸化触媒として鉄粉、硝酸鉄、二酸化マンガン、五酸化バナジウム及硫化鉄シンダーの5種を選び、これらについて実験を行つた。この場合の五酸化バナジウム触媒としてはヲサメ化学の粒状触媒を使用した。

実験結果は第3表の通りである。

第3表 硝酸化における触媒の影響

実験 番号	触 媒 の 種 類	泥炭量に対する触 媒添加量 (%)	硝酸消費量 (%)	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)
1	鉄 粉	1.3	25	45.6	152
2	〃	2.5	30	53.4	173
3	〃	5.0	37	60.6	202
4	硝 酸 鉄	2.5	—	49.8	165
5	〃	5.0	7	54.6	182
6	〃	7.5	12	63.6	212
7	二酸化マンガン	0.4	11	54.0	180
8	〃	0.8	12	56.4	185
9	〃	1.6	14	58.5	195
10	五酸化バナジウム	0.072	12	60.5	202
11	〃	0.144	14	68.2	224
12	硫化鉄シンダー	1.0	8	56.3	188
13	〃	2.0	10	63.0	210
14	〃	4.0	12	55.4	185

備考 酸化処理は凡て3時間で行つた。

実験の結果、鉄粉は触媒としてすぐれているのであるが、硝酸と反応するため、硝酸の消費量が30ないし35%にも達する。本法を工業化する場合、硝酸消費量は10%程度であることが望ましいので、この点において触媒として鉄粉は適当でないことが判つた。他の触媒は概ね硝酸

消費量の点では満足すべきものであつた。二酸化マンガ及硝酸鉄は大量に用いなければ触媒効果があらはれず、工業用触媒としては使用にたえないことが明らかとなつた。実験結果により五酸化バナジウム触媒と硫化鉍シンダーが最適の触媒である事を知ることができた。

(5) 最適条件の決定

実験結果から優秀と認められた五酸化バナジウム触媒と硫化鉍シンダー触媒を用いて硝酸々化を行う場合、処理時間および触媒使用量の最適条件を求めるための実験を行った。

実験結果は第4表及び第5表の通りである。

第4表 硫化鉍シンダー触媒の影響

実験番号	泥炭量に対する添加量 (%)	酸化時間 (hr)	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)
1	0.5	3.0	51.0	170
2	1.0	1.5	40.2	134
3	1.0	3.0	56.3	185
4	2.0	1.5	52.3	175
4	2.0	3.0	63.0	210
6	4.0	1.5	58.5	195
7	4.0	3.0	54.0	180

第5表 五酸化バナジウム触媒の影響

実験番号	泥炭量に対する添加量 (%)	酸化時間 (hr)	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)
1	0.072	1.5	49.4	165
2	0.072	3.0	60.6	202
3	0.103	1.5	62.1	207
4	0.103	3.0	63.6	212
5	0.144	3.0	68.2	224
6	0.154	1.5	62.6	215
7	0.154	3.0	70.0	233
8	0.206	1.5	54.0	180
9	0.206	3.0	61.8	205

a) 硫化鉍シンダー触媒

実験に用いた硫化鉍シンダーの組成は次のごときものであつた。

硫化鉍シンダー組成 (%)

S	Fe	SO ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Zn	Cu	As	SiO ₂	Se
1.873	0.33	1.775	0.24	0.05	0.09	0.08	0.196	0.039	0.01	33.85	0.167

実験の結果使用泥炭量に対し使用触媒量が比較的少量の場合でも、フミン酸を相当量増加せしめる事が出来た。しかし工業化の場合はおおむねフミン酸増加率は200%を越える事が望ましく、よつて触媒添加量を泥炭量に対し2~4%とし、酸化時間を3ないし2.5時間とすることが最適であると認められた。

b) 五酸化バナジウム触媒

実験に使用した触媒はフサメ化学の粒状触媒であつて、V₂O₅含有量7.2%のものであつた。尚ほ表中の触媒添加量 (%) は V₂O₅として計算してある。

本触媒について実験の結果、酸化処理時間を3時間とした場合には、常にフミン酸増加率は200%を越えており、触媒添加量0.072%ですでに所期の目的を達する事が出来た。触媒添加量0.154%が最高使用限界で、これ以上触媒添加量を増加させると、フミン酸量は却つて減少する傾向があつた。

酸化処理時間を1.5時間とした場合には、触媒添加量0.103ないし0.154%においてフミン酸増加率が最高を示した。

以上の結果より使用泥炭量に対し触媒を0.103%添加し、酸化処理時間を1.5時間とすることが最適条件と思われる。

次に五酸化バナジウム触媒の寿命を知るために、回収触媒について反復使用の効果について実験を行つた。

実験結果は第6表の通りである。

(a) 第 6 表 (b)

使用回数	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)	使用回数	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)
1 回目	61.8	205	1 回目	69.0	230
2 回目	60.6	202	2 回目	67.4	224
3 回目	57.9	193	3 回目	66.0	220
4 回目	55.3	185	4 回目	63.0	210
5 回目	54.0	180	5 回目	62.1	207
6 回目	54.0	180	6 回目	61.8	205
			7 回目	61.7	205

備考 (a) は五酸化バナジウム添加量 0.205%で酸化時間は3時づつ行つた。
(b) は五酸化バナジウム添加量 0.154%で酸化時間は3時づつ行つた。

実験の結果触媒効果は次第に減少して行くが、相当に長期間にわたり回収使用することが出来る事を知った。

結 語

泥炭の硝酸化によつてフミン酸の増加を行う場合において、触媒を添加して接触的硝酸酸化を行う事により、無触媒硝酸化の場合のフミン酸増加率および硝酸の消費量を変える事なく、酸化処理時間をおおむね $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ に短縮する事ができた。即ち安価な硫化鉍シンダー触媒においては泥炭量に対し添加量 2~4%，酸化時間 3~2.5 時間で所期目的を達する事が出来、五酸化バナジウム触媒の場合は添加量 0.103%，酸化時間 1.5 時間が最適条件である事がわかつた。

なほ五酸化バナジウム触媒は高価ではあるが使用後回収して反復使用出来るので、コストを低下することができるから、本法の目的に対しては最も良い触媒であると思われる。

次に五酸化バナジウム触媒や硫化鉍シンダー触媒はある一定量以上に添加すると、一般にフミン酸量はかえつて減少する傾向がある。此の現象は空気酸化の場合においてもある程度以上の空気を通じた時観察されることである。すなわち空気酸化による酸化時間はある一定時間において酸化平衡に達し、この時間以上になるとフミン酸量は減少するのである(第1表参照)。これはアンモニア化についても観察されたことである⁷。此の原因については現在研究中である。

本研究を行うに当り東洋高压工業株式会社北海道工業所の御援助を受けたこと多大である。又実験については坂田誠司君、木村漢君の援助を得た。こゝにあわせて厚く感謝の意を表する。本研究の費用の一部は文部省科学試験研究費によつた。

(昭和 29 年 10 月 6 日 日本化学会北海道支部大会にて発表)

(昭和 30 年 5 月 31 日受理)

7 佐藤久次, 佐々木満雄: 室工大研報, 1 (1953)