

泥炭の空気酸化に関する研究 : 泥炭アンモニア化 前処理としての空気酸化

その他（別言語等） のタイトル	Air Oxidation as a Pretreatment for the Ammoniation of Peat
著者	佐藤 久次, 佐々木 満雄, 八幡 壽雄, 紀 俊道
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	2
号	3
ページ	643-650
発行年	1957-12-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/3097

泥炭の空気酸化に関する研究*

泥炭アンモニア化前処理としての空気酸化

佐藤久次・佐々木満雄・八幡寿雄・紀 俊道**

Studies on Air Oxidation of Peat

Air Oxidation as a Pretreatment for the Ammoniation of Peat

Hisatsugu Sato, Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Toshimichi Ki

Abstract

For the purpose of increasing humic acid content, oxidations of peat with air were carried out. The experiments were conducted by two processes, one a fluidizing process and another a rotary kiln. To obtain a product humic acid content of which was about 60%, the former process needed 40 minutes and the latter from one to one and half an hour for reaction. In reaction time, both processes needed shorter reaction time than nitric acid oxidation. Although the fluidizing process is shortest in time, it cannot operate continuously and often occurs explosion. The rotary kiln can operate continuously though it needs somewhat longer time for reaction. When the air oxidized products were ammoniated, they always gave the products nitrogenous components of which were considerably insoluble in water. The fact is thought to be the result that in the course of air oxidation of peats, dehydration proceeds and anhydrides of carboxylic acids and lactones are formed.

緒 言

本研究は泥炭をアンモニア化して有機質窒素肥料を製造するに当り空気酸化による前処理を施して、原料泥炭中のフミン酸その他の酸性成分を増加せしめ、アンモニアとの反応性を高め、有効窒素量の大きな製品を得る目的をもつて行なわれたものである。

泥炭アンモニア化の前処理法としては硝酸酸化が最も有効であること、空気酸化を施した原料はアンモニア反応率、製品中の有効窒素量共に劣ることは、基礎研究並びに中間試験¹⁾に

* 本報を泥炭のアンモニア化 (第6報) とする。

** 東洋高圧工業株式会社北海道工業所。

1) 佐藤・佐々木：室工大研報，1，361 (1952)。

佐藤・佐々木・八幡・紀：室工大研報，2，633 (1957)。

おいても明らかにされている。

しかしながら、硝酸酸化は硝酸消費量、酸化槽及び乾燥器の腐食、硝酸を回収するとしてもその設備及び費用などについて工業化の場合解決しなければならない問題が残されている。よつて工業化の場合は、一応空気酸化も考慮に入れるべきものであると考え、前報においても、空気酸化による原料についてのアンモニア化の結果²⁾を、比較として付け加え発表した。本報においては小型回転式反応炉及び流動式反応炉を使用し、北海道石狩金沢産の低位泥炭につき、種々なる反応条件の下において、泥炭を空気を通じて酸化しフミン酸の増加量を測定した結果を報告する。

石炭の空気酸化は、元来貯炭における風化と粘結性の変化、自然発火などの現象に関連して研究せられた。最近においては石炭の組成の研究、特に再性フミン酸製造の目的で行なわれ³⁾その後フミン酸の用途の発展に関連して多くの研究⁴⁾が発表せられている。

更に樋口氏⁵⁾らは本邦亜炭を流動法によつて空気酸化し、生成したフミン酸及び揮発性生成物について、分析を行ない、反応条件がフミン酸量、灰分、元素分析値、各種ラジカルに及ぼす影響を研究発表した。

泥炭の空気酸化については、斎藤氏⁶⁾がアンモニアと空気の混合ガスを舞坂産草炭に通じ、酸化と同時に常圧下にアンモニア化反応を行なわしめた研究がある。この研究では酸化によるフミン酸増加量の測定を行なわず、酸化時間も長く酸化温度もおおむね 200°C 以上であり、製品の全窒素量は相当増加しているが、著者らの研究と比較論評することはできないと思う。

実験及び結果

[1] 試 料

北海道石狩金沢産低位(ヨシ)泥炭を風乾後、ハンマークラッシャーを用いて 8 メッシュ以下に粉碎し、混合試料並びに粒度別に 8—10, 10—16, 16—30, 30 以下の 4 種に篩分けした試料を用いた。分析値は次表の通りである。

すなわちこの程度の風乾期間の差はフミン酸量に変化を与えない。

-
- 2) 佐藤・佐々木・八幡：室工大研報，2，
 - 3) Morgan and Jones：J. Soc. Chem. Ind., Sept., 289 (1938).
Fuchs and Sandhoff：Fuel, 19, 69 (1940).
Fuchs, Polansky and Sandhoff：I. and E. C., 35, 343 (1943).
Friedman and Kinney：I. and E. C., 42, 2525 (1950).
 - 4) Bangham：Progress in Coal Science, 290 (1950).
 - 5) 樋口耕三・渋谷裕：燃協誌, 33, 366 (1954); 34, 236 (1955).
 - 6) 斎藤肇・鳥居之夫・野田福吉：工化, 53, 20 (1950).

第 1 表 試料分析表 (篩別前の試料)

試料番号	風乾期間	水分 (%)	灰分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸 (%)
I	3 カ月	12.71	9.27	2.21	30.0
II	6 カ月	12.68	9.23	2.23	30.0

[2] 酸化装置及び酸化方法

(A) 流動式酸化装置

第 1 図に示す小型装置及び泥炭アンモニア化 (第 5 報)⁷⁾ で報告した大型装置を使用した。

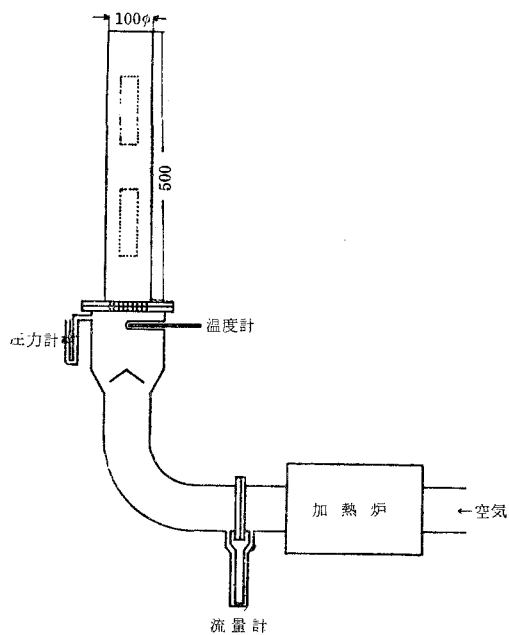
いずれも、送風機、空気予熱器、オリフイス流量計、温度計、差圧計、流量調節器及び反応器から成り、反応器の下部には 60 メッシュの金網を備えて試料を支える。予熱器は電気加熱により温度調節を行なう。なお流動状態を観察するために大型装置では反応器に縦に細長いのぞき窓を 2 カ所設けた。

試料装入量は試料の粒度、及び密度、層の厚さ並びに空気の流速によつて決定する。すなわちスラッキング、又はトランスポート

リングすることなく、完全流動層を形成せしめるための条件は、理論的に取扱うこともできるが、本実験では試験の上、実験結果に示すような装入量と流速を決定した。層の厚さはおおむね 60 ないし 140 mm 位が良好であつた。なお混合試料における流速変化による試料の飛散損失率をもあわせ求めた。フミン酸の定量法は前報通りフィッシャー法によつた。

実験結果は第 2 表及び第 2 図、第 3 表、第 4 表に示す通りである。

この結果フミン酸量の増加に関しては粒度差はあまり認められないことがわかつた。しかし粒度 30 メッシュ以下では空気の流速調節がやや困難である。総フミン酸量は反応温度 100°C、反応時間 40 分で 55 ないし 60% に達し、40 分以上反応を継続するとフミン酸量はむしろ減少する傾向がある。すなわち総フミン酸量 55% 程度 (約 2 倍量) のものを得るために要する酸化時間は無触媒硝酸酸化の 6 時間に対し約 9 分の 1、接触酸化に対しても約 4 分の 1 である。

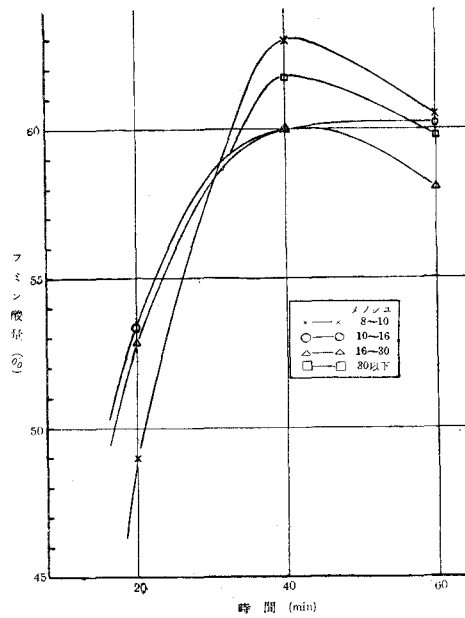


第 1 図

7) 佐藤・佐々木・八幡・紀: 室工大研報, 2, 633 (1957).

第 2 表 流動法によるフミン酸量

実験番号	粒 度 (mesh)	酸化時間 (min)	酸化温度 (°C)	送入空気量 (m ³ /hr)	フミン酸量 (%)	備 考
I	8~10	20	92	52	49.0	装 入 量 250 g
		40	97	56	63.0	
		60	95	55	60.5	
II	10~16	20	100	47	53.3	
		40	103	48	60.0	
		60	95	47	60.2	
III	16~30	20	98	35	52.9	
		40	96	37.5	60.0	
		60	98	40	58.0	
IV	30以下	40	100	17	61.8	
		60	100	16	59.8	



第 2 図 時間による影響

第3表 混合試料における空気量変化による飛散損失割合

実験番号	全装入量 (g)	全飛散量 (g)	飛散損失率 (%)	空気量 (m ³ /hr)	フミン酸量 (%)	粒度別装入量		飛散量 (g)	飛散損失率 (%)
						粒度 (mesh)	装入量 (g)		
I	311.0	116.2	37.4	250	50.1	8~10	33.0	1.8	5.45
						10~16	84.0	15.7	19.9
						16~30	82.0	18.3	22.3
						30以下	112.0	80.4	71.7
II	311.0	123.5	39.7	330	53.1	8~10	33.0	2.1	6.4
						10~16	84.0	16.5	20.1
						16~30	82.0	20.5	24.4
						30以下	112.0	84.4	75.2
III	311.0	142.0	45.6	450	53.7	8~10	33.0	3.4	10.3
						10~16	84.0	22.3	26.6
						16~30	82.0	24.3	30.0
						30以下	112.0	92.0	75.0

第4表 粒度別によるフミン酸量

実験番号	酸化時間 (min)	粒度 (mesh)	酸化温度 (°C)	送入空気量 (m ³ /hr)	フミン酸量 (%)	備考
I	20	8~10	95	63	53.0	装入量 250 g
		10~16	100	43	51.5	
		16~30	96	35	52.9	
II	40	8~10	97	56	63.0	
		10~16	100	43	60.7	
		16~30	96	37.5	60.0	
		30以下	100	17	61.8	
III	60	8~10	100	68	58.2	
		10~16	98	43	58.1	
		16~30	98	40	58.0	
		30以下	100	16	59.8	

各種粒度のものを含んだ混合試料について、空気の流速の変化に対する流動状態を見るに、25 m³/hr では粒度の小さいものは上部で流動層を形成し、粒度の大きいものは下部でボイリングの状態にある。35 m³/hr では比較的良好な流動状態にあり粒度小なるものも飛散率少なく、45 m³/hr ではトランスポートインの状態になる。故に混合試料に対する空気の最適流速は、ある限定された範囲内にあることがわかる。しかし大体流動層を形成し始めた時の空気の流速が

最適であると考えられる。

酸化温度は高い程フミン酸の増加量も多いが、 110°C 以上では燃焼又は爆発のおそれがあることがわかつた。故に酸化温度は 100°C が最適であると考えられる。

[B] 小型回転式装置

泥炭アンモニア化(第4報)⁸⁾で報告したアンモニア装置をそのまま使用した。その取扱方法も又アンモニア化の場合と同様である。すなわち回転数も1分間23回転とした。試料1回の装入量は約300gである。フミン酸の定量は前記と同様フィッシャー法によつた。

試料の粒度別、酸化時間及び空気の流速などの変化に対する総フミン酸量の変化は第5表第3図及び第4図に示す通りである。

酸化温度は流動法の場合と同様の理由により 100°C とした。

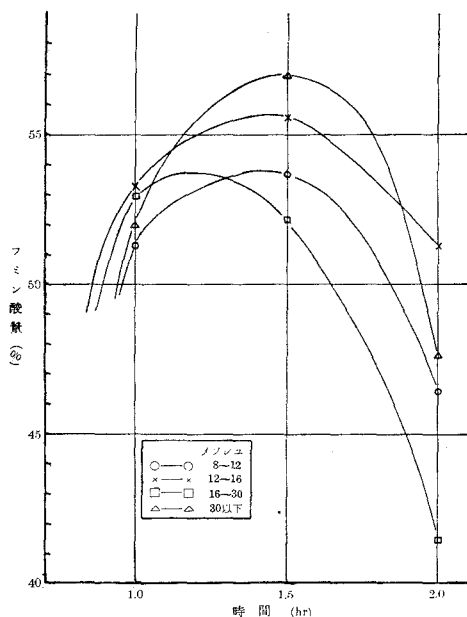
第5表 回転炉によるフミン酸量(粒度別)

実験番号	粒 度 (mesh)	酸化時間 (hr)	酸化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	空 気 量 (ℓ/min)	フミン酸量 (%)	備 考
I	8~12	0.5	100	1.5	44.2	装 入 量 300 g
		1.0	100	1.5	51.3	
		1.5	100	1.5	53.7	
		2.0	100	1.5	46.4	
II	12~16	1.0	100	2.1	53.4	
		1.5	100	2.3	55.7	
		2.0	100	2.3	51.4	
III	16~30	0.5	100	1.5	43.5	
		1.0	100	1.5	53.0	
		1.5	100	1.5	52.1	
		2.0	100	1.5	41.5	
IV	30以下	1.0	100	2.0	52.0	
		1.5	100	2.0	57.0	
		2.0	100	2.0	47.8	

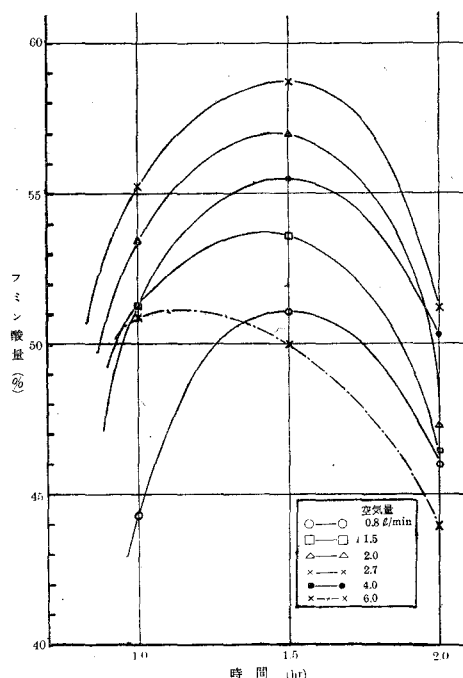
この結果により本法においても粒度別の影響はあまりないことがわかる。酸化時間は1.5時間まではフミン酸量が増加するが2時間になると減少する。故に1時間ないし1.5時間が最適であると思われる。

空気の流速は $2.5 \ell/\text{min}$ ないし $3.0 \ell/\text{min}$ が適当である。流速が $4 \ell/\text{min}$ 以上になるとかえつて一度増加したフミン酸量が減少する。以上の最適条件においては、総フミン酸量は約55%

8) 佐藤・佐々木・八幡・紀: 室工大研報, 2, (1957).



第3図 時間による影響



第4図 空気量による影響

となつた。

考察及び結論

泥炭のアンモニア化のための前処理法として、空気を用いて流動式反応炉、及び回転式反応炉による酸化を行なつた結果、次の如く結論される。

最適酸化時間は流動式 40 分、回転式 60 分ないし 90 分で流動式の方がすぐれており、いずれも接触硝酸酸化の最適時間に比しはるかに短い。

又粒度も反応に影響がなく、反応温度も 100°C を適当とするのであまり高くない。なお反応温度については、酸化が発熱反応であることとあわせて、工業化の場合は熱交換によつて、相当に熱の回収ができると思われる。しかし 100°C 以上の温度で燃焼や爆発の危険があることは、実験においてしばしば経験されたことであり、泥炭微粉が空気と混合したとき、自然爆発、又は何らかの事由で爆発を起し易いことも、石炭坑における炭塵爆発から当然予想されることである。従つて空気の代りに酸素を使用することは一層危険である。これは工業化実施の場合特に流動式酸化において、極めて重要なことであり、その防止については研究解決を要する問題である。

以上の結果、静置式反応炉では達し得られなかつた 100°C における泥炭の空気酸化を、流

動式装置又は回転式反応炉によつて、ほぼ満足に行なうことができることを知つた。

さて空気酸化法を採用する場合、流動式は酸化時間においてすぐれているが、連続式運転の設計が困難なことで、爆発の危険性の大きいことで難点がある。これに対し回転式反応炉では連続式運転の容易なことですぐれているが、酸化時間がやや長い。しかしいずれも硝酸酸化法に比べて、酸化剤の消費を考慮しなくてもよいこと、酸化時間の短い点ですぐれている。なお流動式においても必ずしも粒度別試料を必要とせず混合試料でも差支えないことは実験によつて明らかにされた。しかし空気酸化法は乾式法であるため、生成フミン酸が無水酸又はラクトン型の無水型となるため、乾式アンモニア化法ではアンモニアとの反応性が乏しく、従つてアンモニア化泥炭中の有効窒素量の増加が満足でない。このことは著者らが既に報告したところである。かつ又フミン酸を土質改良剤その他の用途に供する場合は、現在では硝酸酸化法によるものもつばら使用せられていることは、生成フミン酸の性質の相違に基づく結果と思われる。フミン酸の質の問題は反応時間の延長又は流速の増加がある程度以上となると、フミン酸増加率の減少を来すことも関連あるものと思われるが未だ明らかではない。

著者らは、硝酸酸化法における硝酸回収、副産物の利用などの問題とあわせて、空気酸化法におけるフミン酸の性質の改善、爆発防止などについても研究を進めつつある。

本研究の実施にあたり、小型回転炉の設計及び製作については東洋高圧工業株式会社北海道工業所の援助をうけた。又同所現所長三原重俊氏、研究員寺崎義男氏及び中山義男氏の援助を得たこと多大である。ここに記して感謝の意を表する次第である。

本研究の研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。

(昭和 28 年 4 月 京都における日本化学会第 6 年会及び

昭和 28 年 7 月 日本化学会北海道地区函館大会発表)

(昭和 32 年 4 月 30 日受理)