

## 泥炭のアンモニア化(第5報) : 連続式回転炉による アンモニア化試験

その他(別言語等) のタイトル	Ammoniation of Peat (5) : On Trial Operation of Continuous Rotary Reactor for 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	633-641
発行年	1957-12-25
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3096">http://hdl.handle.net/10258/3096</a>

# 泥炭のアンモニア化 (第5報)

連続式回転炉によるアンモニア化試験

佐藤久次・佐々木満雄・八幡寿雄・紀 俊道\*

## Ammoniation of Peat (V)

On Trial Operation of Continuous Rotary Reactor  
for Ammoniation of Peat

Hisatsugu Sato, Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Toshimichi Ki

### Abstract

The present paper gives an information on the design, construction and result of operation of continuous rotary reactor for production of organic nitrogenous fertilizer from peats.

The reacting chamber consists of steel cylinder 300 cm long and 30 cm in I.D. fitted with 12 steel leaves for disturbing at inner wall. The chamber has a suitable inclination and rotates at the rate of 5 r.p.m. to hold the raw materials for enough time to contact with ammonia in it.

The materials are fed as a powder ground to pass a 12 mesh sieve at the rate of 6 kg an hour through a hopper. The reaction products are removed continuously from outlet hole to drop into a receiver. The flow rate of ammonia was 1 cbm per hour concurrently with the raw materials.

The peats pretreated by nitric acid gave always products nitrogen content of which were about 9%, but the air-oxidized peats could not give such high nitrogen products.

### 緒 言

著者らは泥炭を原料とする有機窒素肥料製造の試験を行ない前回までに基礎研究<sup>1)</sup>、静置式回分式反応炉による中間試験<sup>2)</sup>及び小型回転式反応炉による試験結果<sup>3)</sup>を報告した。その結果によれば反応が固体、気体の異相反応であるため、静置回分式反応炉においては、反応炉内において泥炭とアンモニアガスの接触が均一とならず、又温度分布も不均一であり、所期の窒

\* 東洋高圧工業株式会社北海道工業所。

1) 室工大研報：1, 361 (1952).

2) 室工大研報：1, 653 (1953).

3) 室工大研報：2, 625 (1957).

素含有量に達するまでに相当の長時間を要したのであるが、小型回転式反応炉における試験においてはこれらの欠点を除去し、反応時間を著しく短縮し、窒素含有量均一の製品を得ることができることを知った。しかし回分式装置においては原料の装入及び製品の取出しに労力と時間を要し、かつ製品を取出す場合、炉温を $100^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却しなければ、製品が空気と接触した時、発火燃焼するため、炉の冷却にも相当の時間を必要とする。

反応前後の操作時間及び反応時間を短縮し、均一な製品を得る目的及び中間試験の設計資料を得るために、今回連続式回転炉を設計し、これによるアンモニア化試験を施行したのでここにその結果を報告する。なおこの反応には加圧の必要のないことが、基礎研究でわかつたので、実験はすべて常圧の下で実施した。

## 実験及び結果

### [1] 試料

石狩金沢産低位泥炭を3カ月風乾し、ハンマークラッシャーで12メッシュに粉碎して試料とした。

試料の分析結果は第1表に示した。

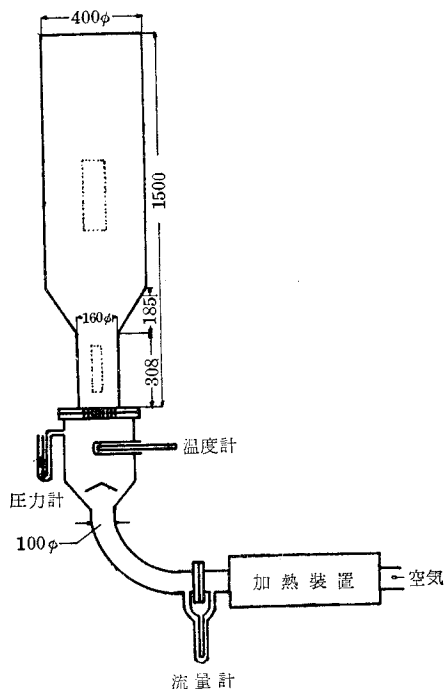
### [2] 酸化処置

#### (a) 硝酸酸化

容量約 $300\text{ l}$ の陶製円筒型容器を用い、中圧蒸気で加温し、毎分200回転のステンレス製攪拌器で、充分攪拌しつつ酸化処理を行なつた。硝酸濃度5%、反応温度 $60^{\circ}\text{C}$ 、反応時間6時間である。反応終了後水洗することなく、遠心脱水機によつて脱水後、箱型熱風乾燥器を用いて水分約20%となるまで乾燥した。

#### (b) 空気酸化

流動法による空気酸化を試みた。装置は第1図の如く内径 $400\text{ mm}$ 、高さ $1500\text{ mm}$ の円筒の底部を緩慢に絞り内径 $160\text{ mm}$ とし、この位置に24メッシュの金網を置き試料を支えた。底部から加熱空気を送つて完全浮遊層を形成せしめ、且つ微粉末の飛散を防止するため上部に綿布の覆を設けた。実施にあつては12メッシュの試料泥炭約 $3\text{ kg}$ を装入し、 $100^{\circ}\text{C}$ の空気を送入しつつ45分間酸化した。



第1図

第1表 試料分析結果

	水分 (%)	灰分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸量 (%)
I	12.71	9.27	2.21	27.00
II	12.65	9.20	2.25	27.00
平均	12.68	9.23	2.23	27.00

[3] アンモニア化

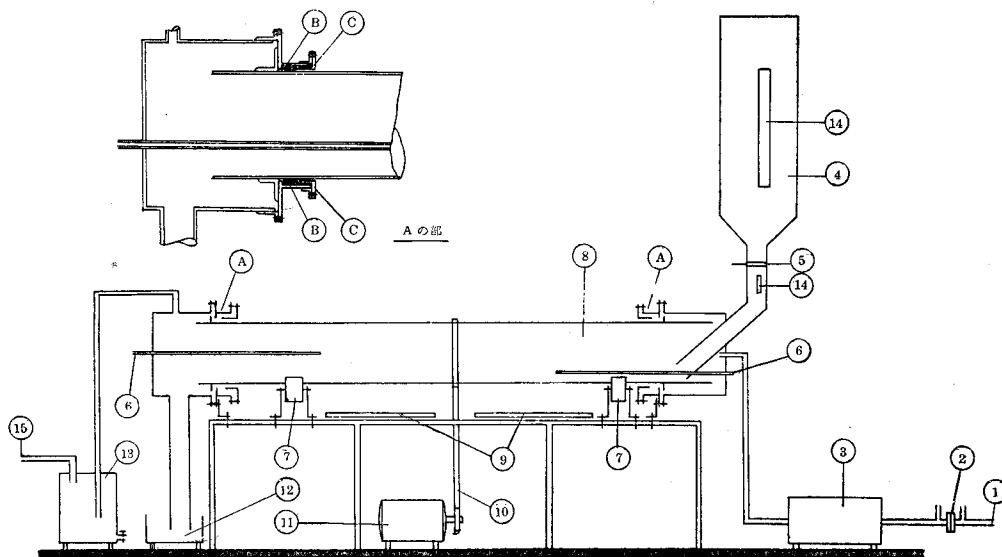
連続回転式アンモニア化装置

本試験に使用した装置は第2図及び第3図の写真のごときものである。本装置の設計並びに製作に当つては、(a) アンモニアの漏洩防止、(b) 泥炭の炉内滞留時間(反応時間)の2点に特に留意した。しかしてこれらの問題に関しては次の如くにして解決した。

(a) アンモニアの漏洩防止

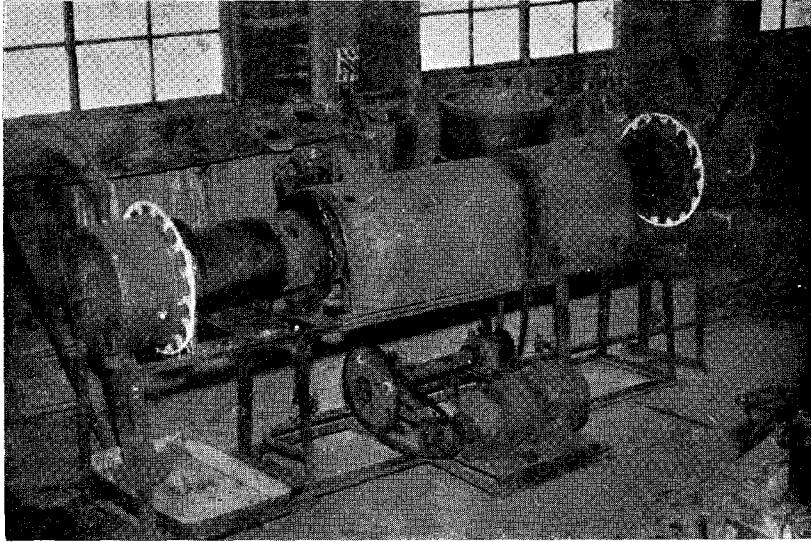
全装置中アンモニアの漏洩を考慮すべき箇所は次の4カ所である。

- (イ) ホッパー
- (ロ) 泥炭装入調節口
- (ハ) 製品取出口



第2図 アンモニア化装置

- |            |         |        |         |
|------------|---------|--------|---------|
| ① アンモニア入口  | ⑤ 泥炭送入口 | ⑨ バーナー | ⑬ タール受器 |
| ② オイルイス    | ⑥ 温度計   | ⑩ チェイン | ⑭ のぞき窓  |
| ③ アンモニア予熱器 | ⑦ ローラー  | ⑪ モーター | ⑮ 廃ガス出口 |
| ④ ホッパー     | ⑧ 回転炉   | ⑫ 製品受器 |         |



第 3 図

## (ニ) 回転炉体と炉蓋との間隙

この中(ニ)は最も考慮を要すべき箇所である。

これらの漏洩箇所に対しては、次の如くにしてこれを防止することができた。

## (イ) ホッパー

泥炭自身をもつてシールする方法を採用することとし、次の如き実験によつて装置の設計に必要な諸元を求めた。内径 100 mm, 高さ 600 mm, 及び内径 150 mm, 高さ 300 mm の二つの円筒をつくり、これに夫々 1.2 kg の泥炭を装入し、器底から 240 l/hr の流量のアンモニアを通じた。アンモニアは下から順次泥炭に吸収され、上部からアンモニアの出始めるまでにはいずれの場合にも 20 分を要した。すなわちアンモニアの通過時間は内径によらず、泥炭量によることが明らかになった。ゆえに本試験においてはアンモニアの最大流量 1000 l/hr, 泥炭の最大滞留時間を 1.5 時間、泥炭の最大装入量を 10 kg/hr と仮定し、ホッパーにおけるアンモニア通過時間を 1.5 時間以上となるようにホッパーの規模を決定した。

その結果ホッパーの内径 500 mm 高さ 1000 mm 装入泥炭量 30 kg とした。これにより実験中ホッパーからのアンモニアの漏洩はなかつた。

## (ロ) 泥炭装入調節口

この部分は温度があまり上らないのでビニール布で包むことによりアンモニアの漏洩を防止することができた。

## (ハ) 製品取出口

運転開始時には取出口にメクラを施してアンモニアの漏洩を防止し、製品が適当量充滿し

た後は製品自身をもつてアンモニアをシールして完全に漏洩を防止することができた。

(二) 回転炉と炉蓋との間隙

第2図のAの如き装置を用いた。すなわち拡大図に示すように回転炉と炉蓋との間にBの如き石綿糸とグリースのパッキンを入れCで締めつけてアンモニアの漏洩を防止した。

(b) 泥炭の炉内滞留時間

小型回転式反応炉による実験の結果、反応時間は60~90分でほぼ平衡に達することを知ったので、およそ炉内に60~90分間泥炭が滞留するように、泥炭装入速度、炉の傾斜角及び回転速度を決定し、それに従つて設計した。装入泥炭量は反応炉全容積の6.5%、1時間6kgの速度とした。炉の回転速度が大きい場合は、泥炭が炉内を流動するものの如く、滞留時間が著しく短くなつた。たとえば毎分14回転で炉の傾斜30°以内でも泥炭は15分位で取出口から流出する。故に本試験では回転数を毎分5回転とし、反応炉の傾斜は次の如くFriedmann & Marschall<sup>4)</sup>の式から求めた。

$$Q = \frac{0.23 \times L}{S \times N^{0.9} \times D}$$

Q: 試料の炉内滞留時間 (min)

L: 反応炉の長さ (m)

D: 反応炉の内径 (m)

N: 反応炉の回転数 (r.p.m.)

S: 反応炉の傾斜角

この式から泥炭の炉内滞留時間が60分になるような反応炉の傾斜角を求めると

$$60 = \frac{0.23 \times 3}{\tan \alpha \times 5^{0.9} \times 0.3}$$

$$\alpha = 30'$$

以上の結果に基づき第2図の諸元を決定した。

すなわち次の通りである。

反応炉は内径300 mm、長さ3000 mm、内部に12枚の攪拌翼を備えた鋼製円筒で、中央部においてチェーンによつて3馬力減速電動機に直結し、毎分5回転の速度で回転させた。反応炉の加熱にはガスを用い、加熱部には鉄板の覆を施して炉の温度分布を均一ならしめることに努めた。反応温度は反応炉の前後の炉蓋から熱電対をそう入して測定した。

アンモニアの流量はオリイフイスで測定し、120°Cに予熱して炉に送つた。

原料泥炭はホッパーに30 kg 装入し、調節口のダンパーによつて毎時6 kg づつ送るようにした。

4) Friedmann and Marschall: Chem. Eng. Progress, 45, 482 (1949).

製品は連続的に取出口を通つて受器に落下させた。タール及び廃ガスは上部からタール受器を経て、硫酸吸収瓶に送り完全に残存アンモニアを吸収させ、硫酸の濃度の減少から、反応アンモニア量を算出した。

#### [4] 実験結果

実験結果は第2表に示した。

第2表 連続回転炉によるアンモニア化試験成績

実験番号	反応炉内 滞留時間 (hr)	アンモニア 化温度 (°C)	窒素量 (全窒素量) (%)	溶性窒素量 (全窒素量) に 対 し (%)	フミン酸量 (%)	原泥炭中の フミン酸に對 する増加割合 (%)	備 考
1	1	150	8.6	—	58	207	前処理は 硝酸酸化法による
2	1	120	8.0	—	63	234	〃
3	1	120	6.2	51.8	54	200	〃
4	1	145	9.0	24.4	65	241	〃
5	2	130	9.5	28.0	63	234	〃
6	1	130	8.7	30.3	65	241	〃
7	2	150	9.6	16.5	58	207	〃
8	1	180	9.8	14.7	60	222	〃
9	1	150	6.3	22.0	40	148	前処理は 空気酸化法による

本実験ではアンモニアの流量を常に毎時  $1 \text{ m}^3$  とした。

反応炉内滞留時間は1時間とし、2時間とあるのは、1時間アンモニア化したものを更にホッパーに戻して、同一条件の下に再度1時間アンモニア化したものである。

実験結果によれば、反応炉内滞留時間1時間で製品の全窒素量はおおむね9%に達した。なお製品の窒素含有量の均一性を験するため、1時間毎に製品を採取して全窒素量を分析した結果、温度、流速に変化なき限り、常に均一な製品が得られることを知った。製品はやや黒褐色僅にアンモニア臭を帯びているがほとんど炭化の傾向は認められなかつた。反応温度  $150^\circ\text{C}$  以上では少量のタールの発生が認められた。

流動法による空気酸化を行なつた試料につきアンモニア化した場合、その製品の全窒素量の増加が極めて低い結果となつた。これは酸化によるフミン酸の増加率の低いことから当然予期された所である。

#### 考察及び結論

連続式回転反応炉による泥炭のアンモニア化試験の結果、静置式反応炉の場合に比べ同一窒素量の製品を得るのに  $\frac{1}{4}$  乃至  $\frac{1}{3}$  の反応時間で充分であること、並びに製品の品質も均一であり、反応中アンモニアの漏洩を充分防止することができることを確めた。反応温度を上昇させ

れば、製品の窒素含有量を増加させることができるが、しばしば報告した通り同時に不溶性窒素量が増加し、速効性の溶性窒素量はかえつて減少する。又反応時間も長い程製品の窒素含有量は高くなるが、しかし1時間と2時間を比較するに約1%の増加に過ぎず、この場合も反応時間の長い程溶性窒素が減じ不溶性窒素が増加する。

これらの結果にかんがみ、かつ有機窒素肥料としての特質並びに製品のコストを考慮して、常圧の下に反応温度140~150°C、反応時間60分、原料装入量毎時6kgに対しアンモニア流速毎時1m<sup>3</sup>で、本型式の連続式回転反応炉を運転し、窒素含有量約9%のアンモニア化泥炭を得るのが最適である。

本装置を使用し、上記の条件の下に約80時間支障なく連続運転を実施し、常に窒素含有率ほぼ一定の製品を得ることができた。

本装置では原料泥炭とアンモニアを並流させたため、製品の取出口附近における製品の湿分がやや高くなつたので、原料泥炭の水分を10%位に低くする必要があつた。

空気酸化処理を施した原料について、アンモニア化の結果は、製品の窒素含有量において不十分であり、溶性窒素量も甚しく減少することを知つた。

すなわち本研究における今迄の実験では、フミン酸増加の目的での空気酸化は、有機窒素肥料製造法としては硝酸酸化法に劣ることが結論される。しかしその理由は不明であるので、なお研究を重ねて、その欠点を除き製品のコスト低下に寄与すべきであると考えられる。

反応炉内における反応を推定すると、試料泥炭の熱分解、原フミン酸及び再生フミン酸のアンモニアとの化学反応、アンモニアの吸着、アンモニア化物質の熱変化による二次反応などが考えられる。

熱分解については本研究における反応温度の程度では、泥炭の成分と考えられるフミン酸、リグニン、セルローズ及びヘミセルローズのいずれもほとんど変化を受けないと思われる。しかし170°C以上においてはヘミセルローズの分解は起り、セルローズやフミン酸も多少分解するから、タール、分解ガスなどの発生を見るであろう。特にアンモニアが酸素を含有する場合においては、酸化分解を伴なうであろうことは、齋藤氏らの実験<sup>5)</sup>において示されている。しかし著者らの場合は純アンモニアガスを比較的低温で作用させるのであるから原有有機質の酸化分解はほとんどなく、充分に有機質肥料としての特質を保有していると思われる。

アンモニア化物質の熱による二次反応が、温度の上昇及び反応時間の延長によつて著しくなることは、全窒素含有率は増大するにもかかわらず、可溶性窒素含有率の減少することによつて知られる。有機窒素肥料における窒素形態は肥効に重大な関係があり、速効性を問題とする場合には可溶性窒素量の多い方が望ましい。本研究においても一応この目的に合致させるた

5) 齋藤 肇・小島林平：工化，54，538 (1951)。



めに前報告<sup>6)</sup>及び本報告の如き回転式反応炉を用いて反応時間の短縮をはかり、二次反応を避けた次第である。

Scholl らの研究<sup>7)</sup>においては、製品の窒素成分中に、全窒素の 15% に及ぶ尿素態窒素の存在することが明らかにされている<sup>8)</sup>。しかしこれはオートクレーブ中で、加圧の下に液体アンモニアを作用させた結果であつて、著者らの実験の如き常圧においては、アミド態窒素は存在するが、尿素の生成は認められなかつた\*。すなわち分解による炭酸ガスの発生も少なく、尿素生成のための条件にも不都合なる結果であろう。

本報告における反応条件においては、結局フミン酸及び再生フミン酸のアンモニア化が主反応であると思われる。従つて再生フミン酸の増加率の高い原料を使用することが必要である。低位ヨシ泥炭が成績よく、高位モス泥炭が良い結果を与えないのも、含まれる炭水化物が前者ではセルローズであり、後者ではヘミセルローズであることに基因するであろう。これについては第 4 報<sup>6)</sup>に示されている。又前述の如く前処理としての酸化についても、硝酸処理がすぐれ、空気酸化が劣る理由も、その再生フミン酸増加率によること明らかである。なお空気酸化の劣る理由としては、脱水反応が起り易く、生成するフミン酸も無水酸型又はラクトン型などの脱水素型が多く、ために本実験の如き乾式法では、アンモニアとの反応が困難となることも考えられる。

吸着アンモニアが僅少であることは臭気の著しくないことでも明らかであるが、大部分の窒素が結合窒素であることは、経年変化の少ないことでも明らかである。これについては著者らの試料を使用して富樫氏<sup>9)</sup>が報告している。なお著者らの試料とオーストリア製アンモニア化泥炭(フモン)とを比較した報告<sup>10)</sup>もなされており、著者らの製品のすぐれていることを示している。

斎藤氏ら<sup>9)</sup>も中型反応炉によるアンモニア化泥炭製造試験の結果を報告しているが、回分式であり且つ反応時間が著しく長い。反応ガスもアンモニアと空気の混合ガスを用い、反応温度も 200°C 以上であるから、著者らの結果と比較することは困難であり、工業的にはなお考慮を要する余地ありと思われる。

本試験によつて製造した製品の窒素形態、可溶性窒素量、有効窒素量などに関しては、おむね分析を終了し比較的満足すべき結果を得た。又肥効試験の結果も堆肥と同程度の効果を

\* 佐藤・佐々木：未発表。

- 6) 佐藤・佐々木・八幡・紀：室工大研報，2，625 (1957).
- 7) Scholl, Davis: I. and E. C., 25, 1074 (1933).
- 8) Pinck, Howard, Hilbert: I. and E. C., 27, 440 (1935).
- 9) 富樫喜代治：日本化学会北海道支部北見地方大会(昭和 31 年 9 月)発表。
- 10) 富樫喜代治：北海道立工業試験場報告，138，7 (1954).

認められた。これらの結果については別に詳細に報告する予定である。

本試験は主として東洋高圧工業株式会社北海道工業所において施行されたもので、特に同所三原現所長、中山研究課長、三輪研究員の諸氏に多大の御援助を仰いだ。又実験については本間糺、鈴木延明、小西恒夫の諸君の御助力を得た。ここにあわせて厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和29年4月東京都における日本化学会第7年会発表)

(昭和32年4月26日受理)