



泥炭のアンモニア化(第1報)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐藤, 久次, 佐々木, 満雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3006

泥炭のアンモニア化 (第1報)

佐藤久次・佐々木満雄

Ammoniation of Peat

Hisatsugu Sato and Mitsuo Sasaki

Abstract

It is the object of our study to prepare a fertilizer from peat, total N-content of which was increased by the ammoniation of peat. Scholl and his collaborators prepared an ammoniated peat, N-content of which reached to 21.62%, mainly about 13 or 15%, in an autoclave under high pressure.

Total N-content in the ammoniated peat increases proportional to the content of humic acid in the original peat, and those of humic acid increases when peat is oxidized. As the oxidiz. agent dil. aq. sol. of NaOH is generally used. We used dil. HNO_3 as an oxidiz. agent and on comparison air was also used.

On oxidation by air, humic acid content in peat increased related to time and temp., and the maximum content of which was 54% at 180°C., 8hrs.

On oxidation by 5% HNO_3 at 60°C., 6hrs. total amount of humic acid was about 63%.

Ammoniation of peat was carried out under common press. As the material, we used the reed peat from Ishikari and the moss peat from Eibai, and made a comparison on the both. The most favourable results were obtained at 180°C. on temp. and 12hrs. at time (space velocity of NH_3 was 100 cc/min). In this case, the total N-content in the ammoniated reed peat was about 13.3% and the moss peat was about 11.0%.

本研究は泥炭にアンモニアを作用させて有機質窒素肥料を製造する目的で開始した。現在一般に使用せられている窒素肥料は、その大部分が無機質化学肥料たる硫酸である。最近になって漸く尿素が有機質窒素肥料として市販されるようになったが、まだその生産量は硫酸に比べて問題にならない⁽¹⁾。硫酸の普及は大量生産による価格の低廉とその速効性に基因するものである。しかして硫酸施肥の結果は硫酸を遊離残存して土壌を酸性化し、これが改良のためには大量の石灰を消費し、それによつて生ずる石膏のために土壌硬化現象を誘起し、食糧増産に悩む本邦としては由々しき問題である。

なお硫酸の原料たる硫酸は、硫黄の資源不足のためにその増産は今後相當の困難に直面して

(1) 通産統計月報 昭和25年度生産量, 硫酸 1,554,154 t, 尿素 20,163 t.

いる。しかも硫酸は肥料としては單に窒素の擔体にすぎず、その上無効有害である。これを他の有効無害の擔体に代えて硫酸を節約し、硫酸はこれを必要とする他の化學工業に振り向けるべきであること論を俟つまでもない。本研究は窒素擔体として泥炭を用い、叙上の目的を達成しようとする試みである

有機質肥料が地味回復用として最も有効であることは古くから知られたところで、現在有機質窒素は混合肥料に相當使用せられている。しかし有機質窒素肥料は硫酸に比べて高價である。そこで有機質原料として天然に廣く分布している褐炭や泥炭に着目し、その肥効性を認め、これを加工して施肥する提案は古くから發表されている⁽²⁾。泥炭および褐炭の肥効理論についても色々考察されていて、主として保温性や通氣性が強調されているが、ホルモンの作用を認めた報告もある⁽³⁾。

泥炭はミズゴケ、スゲ、ヨシ等の植物が枯死堆積し腐朽腐敗して生成したもので、一種の堆肥的物質と見ることができ、これを糞堆肥に比較すれば稍有効であるとされ、窒素および炭素源として利用されているものであるが、これのみでは窒素含有量乏しく肥料と稱することはできない。そこで含窒素量増加の目的でこれに含窒素物質を混合して使用する方法と⁽⁴⁾、直接アンモニアを作用させていわゆるアンモニア泥炭（又は褐炭）とする方法が考えられる。

泥炭のアンモニア化に關する研究は Davis, Scholl 等によつて創められたもので、彼らはオートクレーブを用い、高温高壓下において、 NH_3 ⁽⁵⁾又は NH_3 と CO_2 ⁽⁶⁾ を同時に作用させる方法について研究した。彼らはこれらの方法によつて窒素含有量普通 13~15%、最高 21.62% に達するアンモニア化泥炭を得たことを報告した。なおその作用機構および生成物中の

- (2) Kissel: Brennstoff-chem., 11 257 (1930); 12 101 (1931)
 Vonk: Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in Wien, Math-nat. Klasse, 103 (1931)
 Lieske: Brennstoff-chem., 12 81; 426 (1931)
 Lieske: Angew. chem., 45 121 (1932)
 Lieske: Ges. Abb. Kenntnis Kohle, Bd., 11 70 (1933)
 M.Gordon: Forschungsdienst, 1 521 (1936); Chem. Zentr., 1937 I 694
 Liehr and Dyckerhoff: Chem. Abst., 30 565 (1936)
 Max. Dickmann: Swiss Patent, (1938)
 Hernann: Boden Kunde u. Pflanzenernahr, 17 124 (1940)
- (3) Aschheim u. Hohlweg: Deut. Medizin. Wochenschrift, 59 1 (1933)
 Bottomley: Annales of Botany, 28 501 (1914)
 Bottomley: Biochem. J., 14 432 (1920)
 Lieske u. Winzer: Brennstoff-chem., 16 24 (1935)
- (4) Osker Flieg: U.S. Patent (1936)
 Dragunov, Zaikin. & Benzobrazov: Soviet Pat. (1937)
 Rozanov & Krntian: Chimie & Industrie, 42 725 (1938)
- (5) W. Scholl & R.O.E. Davis: Ind. Eng. Chem., 25 1074 (1933)
 (6) Davis, Scholl, & Miller: Ind. Eng. Chem., 27 69 (1935)

窒素形態に関しても分析を行い論及している⁽⁷⁾。

本邦においても泥炭のアンモニア化ははやく着目されていたが⁽⁸⁾最近野田、齋藤氏等が一連の研究を發表した⁽⁹⁾。

アンモニア化泥炭中の導入された窒素は吸着のような物理的結合をしているのではなく、化學的結合をしており、アンモニアと結合する泥炭成分はフミン酸にほかならないことを本研究で知ることができた。泥炭中のフミン酸を増加させる目的で、野田氏等はアルカリ処理による空酸化または乾式空酸化⁽¹⁰⁾を採用し、また硫酸処理を施した実験もあるが*、本研究においては稀硝酸処理による方法を創案した。ただし 200°C 以下の温度では空酸化によつてはフミン酸の増加量は著しく小さく、また硫酸による酸化は本来この研究が硫酸の節約をその目的の一としていることに鑑みこれを避けた。しかして硝酸による酸化は他のいずれの方法によるよりも大なるフミン酸量の増加を示した。瀝青炭や褐炭に対する硝酸の作用についての研究はあり、それによつてフミン酸や可溶性成分の増加することも報告せられているが⁽¹¹⁾、泥炭の硝酸処理については未だその報告は少ない。

アンモニア化において、温度、壓力、流速、および反應時間等は反應の速度、生成物の性質等に重大な影響を及ぼすと考えられるから、本研究においてはそれらの最適條件を求めることに努めた。ただし壓力については定性的実験において常壓でも高壓によるものと比べて大差のない生成物を得ることを知り、また野田氏らも同様の結果を得ているので、工業化に際しても技術的困難の少い常壓法を採用することとした。

實 験 の 部

I 試 料

本研究においては北海道泥炭すなわち石狩金澤産ヨシ泥炭ならびに美唄産コケ泥炭を用い、3ヶ月間風乾したものを30メツシュに粉碎して試料とした。

試料の工業分析結果は第1表に示す通りである⁽¹²⁾。

(7) Howard, Fink, & Hilbert: Ind. Eng. Chem., 27 440; 1508 (1935)
Yee & Davis: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 7 259 (1935)

[註] 褐炭のアンモニア化については次の研究がある。

Lieske & Winzer: Brennstoff-chem., 16 24 (1935)

Winzer: Ibid., 169 (1935)

(8) 上田鶴吉: 工化, 42 766 (1939)

(9) 野田稻吉, 齋藤肇: 工化, 52 203 (1949), 53 20; 83 (1950), 54 122; 538 (1951)

(10) 野田稻吉, 齋藤肇: 工化 52 203 (1949); 53 20 (1950)

* 坂田初三: 泥炭肥料; 窒素懇談會發表(昭昭24年7月)

(11) Juettner, Smith, & Howard: J. Amer. Chem. Soc., 57 2322 (1935)

Fuchs & sandhoff: Fuel, 19 45; 69 (1940)

Fuchs, Polansky, & Sandhoff: Ind. Eng. Chem., 35 343 (1943)

(12) 林 嘉吉: 君野留雄: 北工試報告 第5號 (1925) 参照。

第1表 石狩金澤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(%)	窒素量(%)
I-1	13.4	10.3	56.35	19.87	2.08
I-2	11.67	7.8	59.28	21.29	2.12
I-3	13.0	9.5	57.15	20.35	2.49
平均	12.68	9.23	57.59	20.50	2.23

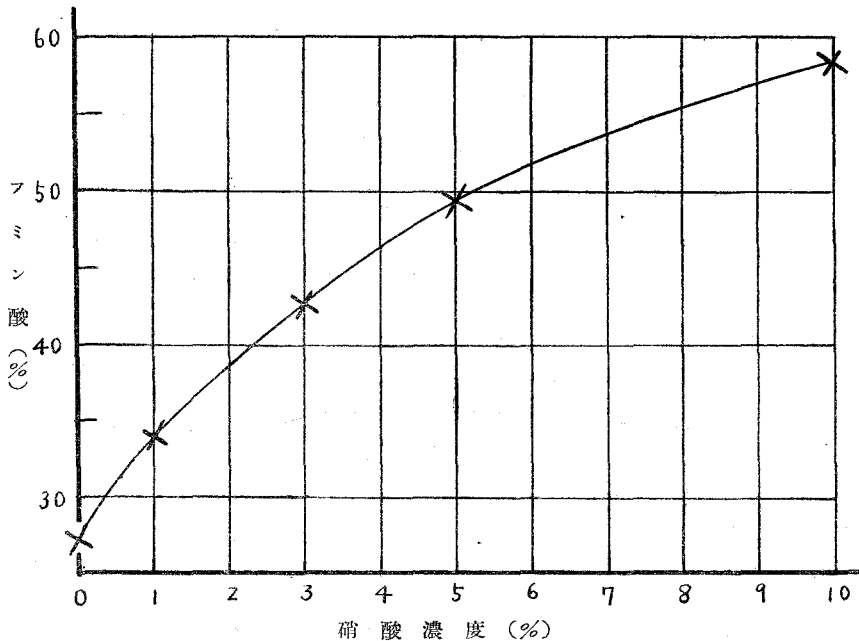
美唄産コケ泥炭工業分析表

実験番号	水分(%)	灰分(%)	揮発分(%)	固定炭素(%)	窒素量(%)
I-4	15.26	5.82	60.72	18.20	1.18
I-5	17.08	5.43	56.77	20.72	1.15
平均	16.17	5.625	58.745	19.46	1.14

II 前処理

a) 硝酸酸化法

三頭コルペンに 500 cc の稀硝酸をとり、これに試料 50g を装入し、良く攪拌し、硝酸濃度、温度および時間等の各種条件を変えて酸化を行った。酸化終了後は硝酸根が消失するまで水洗し、乾燥後 Fischer 法⁽¹³⁾に従ってフミン酸を定量した。



第1圖 硝酸濃度とフミン酸量との関係

(13) 小林久平；草炭，75 (1942)

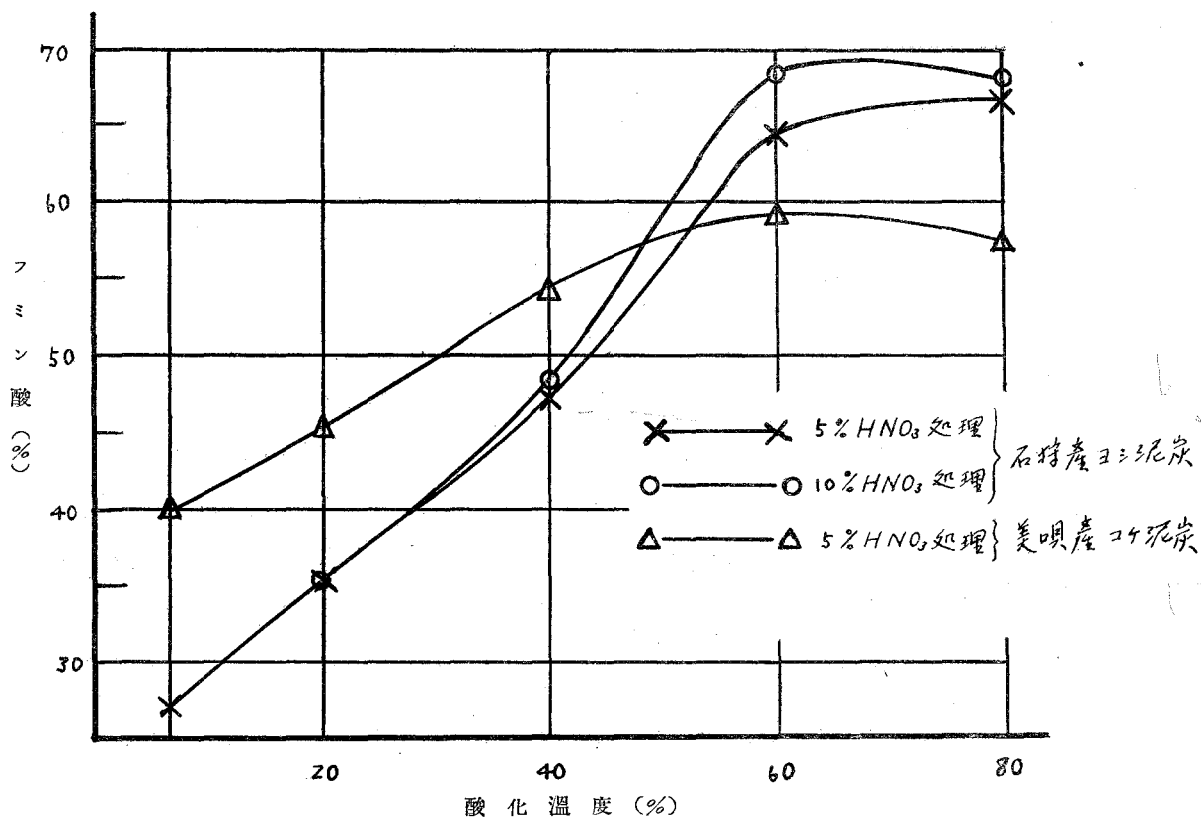
i) 硝酸濃度による影響

石狩金澤産ヨシ泥炭のみについて行い、反応条件は室温で 48 時間酸化を行つた。
 実験結果第1圖に示す通りである。

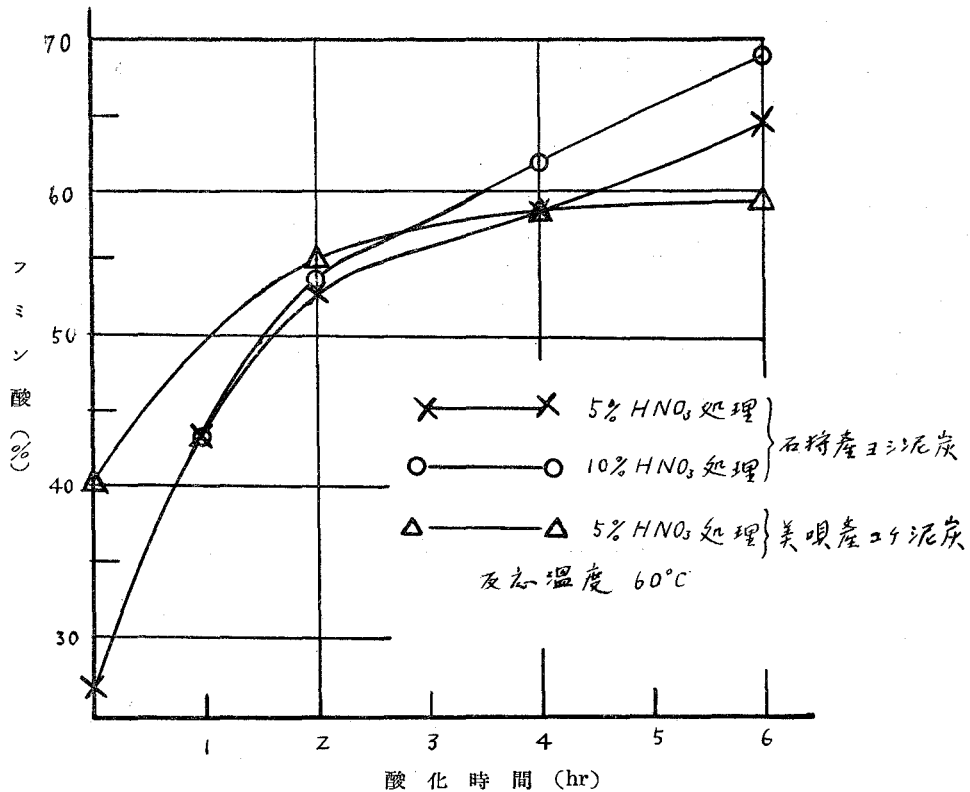
ii) 酸化温度ならびに酸化時間による影響

実験結果は第2圖および第3圖に示す通りである。

実験結果によればフミン酸の増加量は石狩金澤産ヨシ泥炭においては顯著であるが美唄産コケ泥炭では比較的少なかつた。反応温度によるフミン酸増加量は温度上昇とともに増加するが、60°C 以上では余り増加は見られなかつた。なお酸化時間に対するフミン酸の増加は石狩産ヨシ泥炭においては時間とともに増加の傾向がある。しかしおよそ6時間で酸化は十分である。



第2圖 酸化温度によるフミン酸量



第3圖 時間によるフミン酸量

b) 空気酸化法

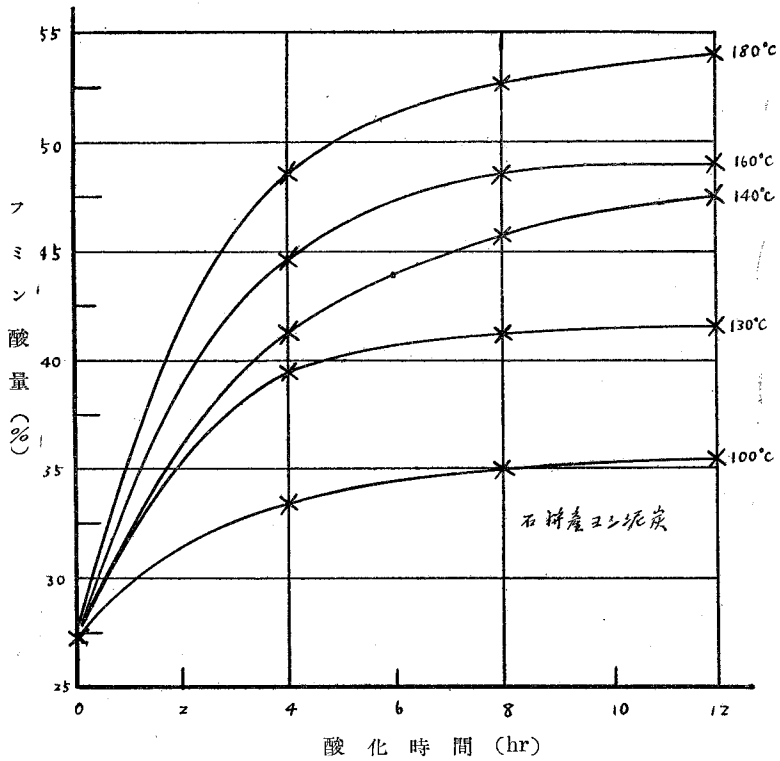
最も安価な酸化剤として考えられるものは空気である。しかし本研究においては稀硝酸で酸化を行うのが主目的であるため空気酸化は比較研究のために行つたに過ぎない。齋藤氏⁽¹⁴⁾は空気をアンモニアで稀釋しつゝ 200°C以上で酸化を行つている。

本研究においてはアンモニア化用反応管に石狩金澤産ヨシ泥炭 20g を採り、空気は稀釋せず 20 cc/min 位の流速で通しつゝ酸化を行つた。反応温度を種々變えて行つたが、190°C以上では常に燃焼を起して實驗できなかつた。

實驗結果第4圖に示す通りである。

この場合 150°C までは余り炭化は進まないが、150°C 以上では泥炭はかなり黒くなり、170°C 以上では眞黒になつてゐた。また本法において注意深く空気を加減しつゝ酸化を行えば第4圖のような結果を得るが、一般には 140°C 以上になると燃焼を始める場合が多く、140°C 以下の低温で酸化を行えばフミン酸の増加を望むことはできなかつた。

(14) 野田稻吉, 齋藤肇: 工化, 53 20 (1950)

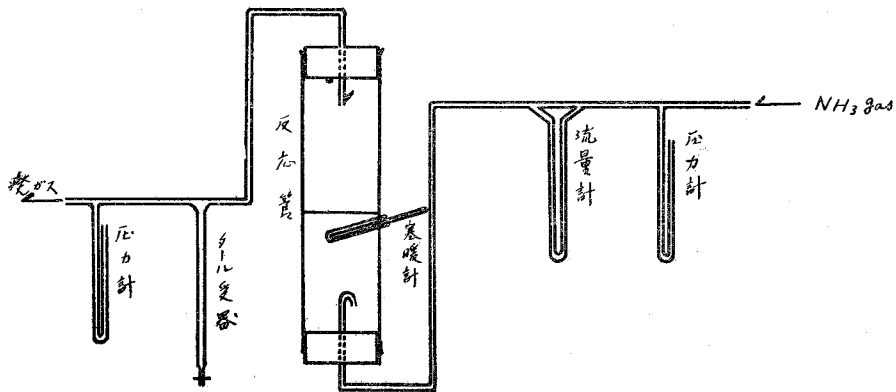


第4圖 空氣酸化によるフミン酸量

III アンモニア化

a) 装置

第5圖のような装置を用い常圧のもとでアンモニア化を行つた。反応管は内徑 40mm 長さ 300mm で電熱によつて外部から加熱した。試料は目皿に乗せ反応管の中央に位するように懸垂させた。



第5圖 装置

b) 操 作

酸化処理を施した泥炭 10g を反応管に装入し、100 cc/min の流速でアンモニアを通した。反応終了後試料を時計皿の上に擴げ2日ないし3日放置し、吸着されている遊離のアンモニアを追いだし、のちデンケーター中で乾燥し、Kjeldahl 法により全窒素量を求めた。

c) 實驗結果

i) フミン酸量と全窒素量との關係

泥炭中のフミン酸の増加にともないアンモニア化泥炭中の全窒素量も増加するものとし、フミン酸量と全窒素量との間にある一定の關係があるものと考え、各種濃度の硝酸で酸化処理を行つた泥炭につき 180°C, 12 hr の條件でアンモニア化を行つた。試料としては室温で酸化処理を行つた石狩産ヨシ泥炭を用いた。

實驗結果は第2表、第6圖に示す通りである。

第2表

實驗 番 號	前處理に於ける硝酸の濃度 (%)	フミン酸量	反應溫度 (°C)	反應時間 (hr)	生成物の全窒素量 (%)
II-1	未處理	27.0	180	12	6.1
II-2	1	34.0	"	"	7.0
II-3	3	42.5	"	"	9.1
II-4	5	49.5	"	"	11.2
II-5	10	58.5	"	"	12.7
II-6	フミン酸 抜泥炭	—	"	4	1.5
II-7	同上	—	"	8	1.52

實驗結果前處理に使用した硝酸の濃度すなわちフミン酸量に大体比例して全窒素量が増加することが判つた。また II-6, II-7 のようにフミン酸抜き泥炭の場合には少しも窒素量の増加は見られなかつた。この事實よりしてアンモニア化泥炭中の全窒素量の増加は主としてフミン酸量の増加によるものと推察された。

ii) 反應溫度による全窒素量の變化

常溫で硝酸酸化処理を施した泥炭を試料とし反應時間 12 hr でアンモニア化を行つた。

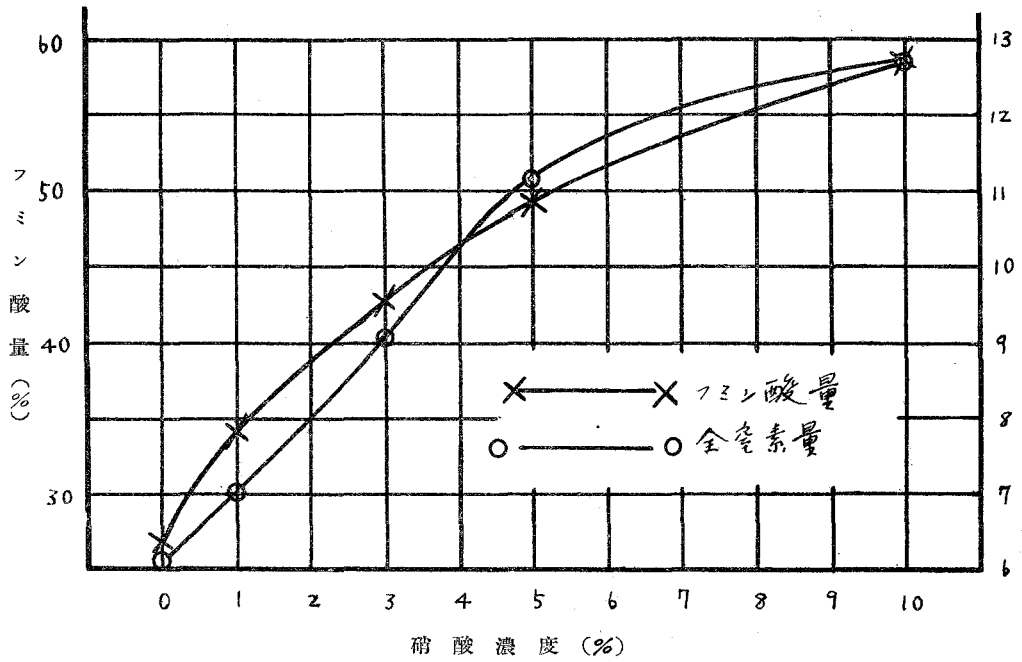
實驗結果は第7圖に示す通りである。

實驗の結果最適反應溫度は 180°C であることが判つた。

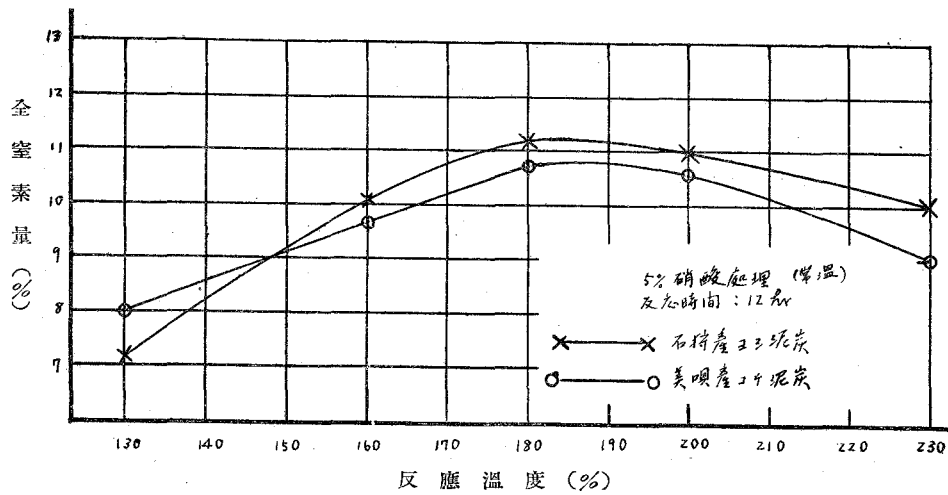
iii) 反應時間による全窒素量の變化

實驗結果は第3表に示す通りである。

iv) 生成物はすべて黒褐色粗鬆な輕質の固体である。



第6圖 フミン酸量と全窒素量との関係



第7圖 温度による窒素量

第 3 表

実験番号	前処理に於ける硝酸の濃度 (%)	前処理に於ける条件	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成物の全窒素量 (%)
Ⅲ-1	5	室温, 48hr	180°C	4	7.35
Ⅲ-2	5	"	"	6	8.30
Ⅲ-3	5	"	"	8	9.62
Ⅲ-4	5	"	"	12	11.20
Ⅲ-5	5	"	"	20	11.98
Ⅲ-6	10	"	"	4	9.02
Ⅲ-7	10	"	"	8	11.50
Ⅲ-8	10	"	"	12	12.70
Ⅲ-9	10	"	"	20	13.30
Ⅲ-10	5	60°C, 6hr	"	4	11.30
Ⅲ-11	5	"	"	6	12.20
Ⅲ-12	5	"	"	8	12.60
Ⅲ-13	5	"	"	12	13.30
Ⅲ-14	5	"	"	4	9.75
Ⅲ-15	5	"	"	6	10.25
Ⅲ-16	5	"	"	8	10.60
Ⅲ-17	5	"	"	12	11.00

実験番号 Ⅲ-13 迄は石狩金澤産ヨン泥炭。
Ⅲ-14 より以下は美唄産コケ泥炭。

考 察 及 結 語

以上の結果からアンモニア化泥炭中の全窒素量は大体フミン酸量の増加に比例して増大する。フミン酸の増加は硝酸処理における硝酸の濃度、反応温度および反応時間にもなつて増大することが判つた。又硝酸の濃度は 5% ないし 10% が適當であることを知つた。硝酸処理温度は 60°C、時間は 6 hr が最適であつた。

空気酸化は硝酸処理に比して一般にフミン酸増加量少く、かつ増加量を増進させるために温度を上昇させると炭化度が進み、空気量の少しの増加によつても燃焼を開始するので 140°C 以上で空気酸化を行うことは困難であつた。ゆゑに北海道産泥炭においては空気酸化法を採用することは不利である。

硝酸酸化によつてフミン酸の増加する機構については、現在まだフミン酸の組成が明かでないので正確にこれを論ずることは困難である。しかし酸化によつて高分子のフミン酸の結合が切れて低分子になるため分子数を増加するとともにアンモニアと結合するカルボキシル基も増加すると考えられる、そのほか泥炭中のリグニン質等も酸化をうけて炭素鎖の切斷または炭素環の開環が行われ、同時にカルボキシル基の生成を見るであろう。

るのではないと思われる。泥炭の熱分解については二三の研究もある⁽¹⁵⁾。またアンモニア化によつてできたフミン酸のアンモニウム鹽または酸アミド等も 180°C 以上では熱分解し窒素量が減少するものと思われる。この問題に関してはさらに詳細な反応解析を行つて後報で論ずるつもりである。

總 括

- 1) 泥炭のアンモニア化において作用する泥炭中の因子はフミン酸であることを知つた。
- 2) 泥炭中のフミン酸を増加する方法として 5% 乃至 10% の硝酸による酸化を採用して満足すべき結果を得た。酸化は攪拌しつつ 60°C, 6 hr が適當である。
- 3) アンモニア化は常壓で十分高壓の場合と對比し得るものが得られ 180°C, 流速 100 cc/min, 6 ないし 12 hr が適當である。
- 4) 生成アンモニア化泥炭の窒素含有量は最高 13.3% であつた。
- 5) 原料としては北海道産ヨシ泥炭の方がコケ泥炭より好適である。

本研究は文部省科學研究費の補助を得て遂行されたものである。ここに附記して謝意を表す。
(昭和26年4月6日日本化學會第4年會講演) (昭和26年10月31日受付)

(15) Ivan: Fuel, 14 43; 86 (1935)

栗原浩三郎, 吉岡愛三, 二宮保孝: 工化, 44 520 (1941)