



泥炭の硝酸処理に関する研究(その2) : 硝酸廃液の成分について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐々木, 満雄, 八幡, 壽雄, 佐藤, 久次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3098

泥炭の硝酸処理に関する研究 (その2)*

硝酸廃液の成分について

佐々木満雄・八幡寿雄・佐藤久次

Studies on Nitric Acid Treatment of Peat II On Components of Nitric Acid Waste Liquor

Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Hisatsugu Sato

Abstract

In the course of researches for the production of organic nitrogenous fertilizer from peats, the authors preferred the pretreatment of peats with dilute nitric acid to increase contents of humic acid-like matters which readily combine with ammonia.

In this paper researches on waste nitric acid liquors are dealt with. The waste liquors were found to contain various organic and inorganic matters among those oxalic acid and reducing sugars were predominant. The amount of oxalic acid content was as high as 4% in the liquor, so it is valuable to be recovered, while sugars are too complex in composition to be separated and purified their individual components.

Various catalyst were previously examined for the nitric acid oxidation for peats, and now pyrite cinder was found to be most favorable for recovery of oxalic acid from the waste liquor.

Another components in the liquor were found to be little in quantity and not worth recovering.

I. 緒 言

瀝青炭及び褐炭の硝酸処理は、石炭類の組成研究、生成物の利用などの目的で古くから行なわれ数々の報告が発表せられている¹⁾。それらの報告を総合すれば石炭又は褐炭を1N以上

* 泥炭のアンモニア化 (第3報), 泥炭の接触的硝酸酸化 [室工大研報, 2, 51 (1955)] を本研究の (その1とする)。本報を泥炭のアンモニア化 (第7報) とする。

1) Donath: Oesterr. Chem.-Zeitg. 15, 128 (1912).
Marcussen: Z. Angew. Chem. 31, I 237 (1918).
Schellenberg: Brennstoff-Chem. 2, 334 (1921).
Fischer and Schröder: ibid. 2, 213 (1921).
Fuchs: ibid. 9, 178 (1928); 10, 303 (1929).

Jüettner, Smith and Haward: J. Amer. Chem. Soc. 57, 2322 (1935).

Fuchs, Polansky and Sandhoff: I. and E. C. 33, 343 (1943).

Grosskinsky: Grückauf. 15-16, 376 (1952).

Sarich and Haward: I. and E. C. 44, 1409 (1952).

Kinney and Ockerd: ibid. 48, 327 (1956).

Jüttner: Brennstoff-Chem. 5, 6, 76 (1956).

の硝酸と共に十分な時間加熱すれば大部分が、アルカリに可溶性物質と酸に可溶性物質に変化する。生成物中組成の明らかな物質としては蟻酸、醋酸、高級脂肪酸、蓚酸及び多くの芳香族カルボン酸などがある。近年においては石炭の硝酸酸化の研究は石炭化学の見地から実施せられているが、有効な生成物を取得する目的にはアルカリ性空気酸化や、加圧酸化よりも硝酸酸化の方がすぐれていることが明らかにされた。

最近に至り、樋口耕三氏²⁾らは亜炭の稀硝酸による分解によつて得られるニトロフミン酸系物質について研究し、又それが石油鑿井の循環泥水への利用、セメントスラリー、泥漿操作、選鉱における重液の粘性降下剤、又は土質改良剤などとして多方面の利用の途にあることも犬飼氏³⁾によつて報告せられ、帝国石油株式会社でテルナイトと称して商品化せられている。しかし泥炭の硝酸酸化に関する研究はかつて報告せられたことがない。

著者らは泥炭のアンモニア化による有機質窒素肥料の製造の研究に当り、泥炭に対するアンモニアの反応率増加の目的をもつて、泥炭を5%硝酸を用い60°Cで処理して再生フミン酸を原フミン酸の約2倍量にも増加せしめた⁴⁾。又その処理において五酸化バナジウム又は硫化鉍シンダーなどが触媒として有効であることを報告した⁵⁾。泥炭が土質改良剤として有効であることは一般に認められておる処であるから、その泥炭の硝酸酸化生成物又はそのアンモニア化生成物が一層有効であることは、前記犬飼氏の報告に徴しても明らかである。

泥炭アンモニア化の前処理として最適濃度の5%硝酸で酸化を行なうと、原料泥炭の約10%が溶解して失われる⁴⁾。そこで一方においては廃液の利用価値を明らかにし、他方においてその成分から原泥炭の組成をうかがい知る目的で廃液成分の検索を行なつた。その結果硝酸廃液成分中には著量の蓚酸と糖の存在を認めたので反応時間、反応温度及び触媒がこれらの成分の生成率に及ぼす影響を調べたのでここに報告する。

II. 実験及び結果

(1) 使用原料泥炭

北海道石狩金沢産低位泥炭、北海道美唄産高位泥炭を数カ月風乾したものを30メッシュに粉砕して用いた。参考資料として北海道釧路産低位泥炭及び北海道豊富産高位泥炭を同様処理して用いた。分析値は次の通りである。

- 2) 樋口耕三その他：燃協誌 35, 404 (1956); 35, 640 (1956).
- 3) 犬飼豊春：燃協誌 35, 301 (1956).
- 4) 佐藤・佐々木：室工大研報, 1, 654 (1954).
- 5) 佐々木・八幡・佐藤：室工大研報 2, 53 (1955).

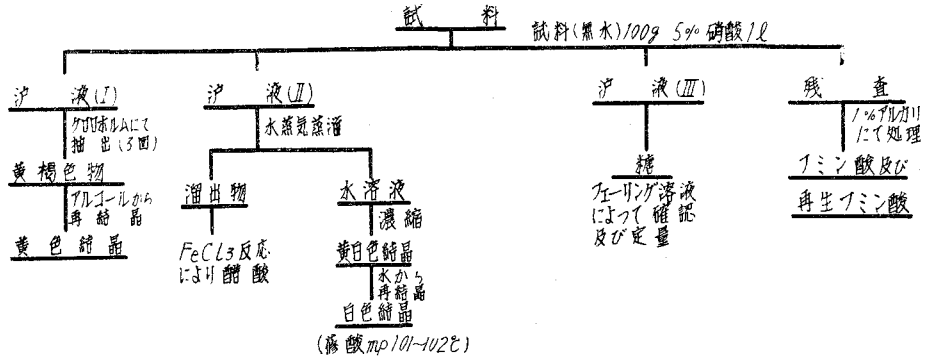
第 1 表

	水分 (%)	灰分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸量 (%)
石 狩 産	12.66	9.25	2.23	27.00
美 唄 産	16.17	5.62	1.14	40.00
釧 路 産	18.09	17.85	2.55	30.00
豊 富 産	16.47	10.48	1.73	23.00

(2) 硝酸分解生成物の分析法

泥炭の硝酸処理は前報⁶⁾の要領に基づき、試料泥炭 100 g に対し 5% 硝酸 1 l (約 10 倍) を使用した。反応生成物は次の如き方法によつて分離定量した。

第 2 表



濾液よりクロホルムで抽出しアルコールで再結晶して得られる黄色結晶は、1 l 中の含有量 0.28 g で、動物繊維を黄染する性質を有するので、芳香族ニトロ化合物なることが推定されるが、その工業的価値は認め難いので確認を後報に残した。

水蒸気蒸溜による溜出物中には塩化第二鉄による反応で醋酸が確認せられたがこれも微量である。

反応液中著量に存在するものは尿酸と還元糖であつた。前者は再結晶後融点並びに混融試験、定性的諸反応によつて確認した。還元糖はフェーリング溶液で確認し、ペルトラン氏法によつて定量した。硝酸処理残渣のフミン酸及び再生フミン酸の定量法は既報の如くフィッシャー法によつた。

石狩産金沢低位泥炭の硝酸分解生成物について分析した結果は第 3 表の通りである。

フミン酸増加のみを目的とする場合は反応温度 60°C 反応時間 6 時間が最適であるが、工業化を考慮するときには反応時間が長すぎるので、既報の如く触媒として五酸化バナジウム、硫化鉍シンダーなどを添加することによつてこれを短縮することができる。よつて本研究においては生成物に対する触媒の影響も調べた。なお硫化鉍シンダーの組成は前報⁶⁾で報告した。

6) 佐々木・八幡・佐藤：室工大研報，2，56 (1955)。

第 3 表

反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	触媒及添加量 (%)	糖 (g/l)	蔞酸 (g/l)	両者合計 (g/l)	乾 溜 物 (無灰)(g/l)	両者の差 (g/l)	フミン酸量 (%)
12	60	—	4.78	7.60	12.38	13.70	1.32	61.2
6	60	—	3.40	4.00	7.40	8.42	1.02	61.0
3	60	—	2.54	3.92	6.46	7.42	0.78	40.0
6	60	V ₂ O ₅ 0.154	2.91	1.50	3.40	—	—	—
3	60	// 0.154	2.84	2.00	4.84	5.11	0.73	70.0
3	60	// 0.130	2.48	3.00	5.48	5.95	0.32	58.2
3	60	Py.C 4.0	3.68	3.52	7.20	7.86	0.66	54.0
3	60	// 2.0	2.54	3.80	6.34	6.96	0.62	63.0
6	60	// 2.0	3.52	5.20	8.78	9.54	0.76	—

この結果によれば、触媒として五酸化バナジウムの添加は還元糖の生成率には影響は認められないが、蔞酸の生成率は著しく減少している。硫化鉍シジダーの場合は還元糖、蔞酸共に生成率にほとんど影響を及ぼしていない。

(3) 反応時間と生成物量との関係

反応時間が反応生成物の生成量に及ぼす影響は、第4表の通りである。

第 4 表

反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	糖 (g/l)	蔞酸 (g/l)	両者の合計 (g/l)	乾 溜 物 (無灰)(g/l)	両者の差 (g/l)	備 考
12	60	4.78	7.60	12.38	13.70	1.32	石狩産泥炭
6	60	3.40	4.00	7.40	8.42	1.02	//
3	60	3.08	4.40	7.48	8.48	1.00	//
6	60	2.09	3.05	5.14	6.18	1.04	美唄産泥炭
3	60	2.25	4.02	6.27	7.02	0.75	//
6	60	3.73	2.60	6.33	—	—	釧路産泥炭
3	60	3.70	2.60	6.30	—	—	//
6	60	5.12	3.60	8.72	9.45	0.73	豊富産泥炭
3	60	5.93	2.50	8.43	8.64	0.21	//

これによれば石狩金沢産低位泥炭の場合、時間を延長すると糖の生成率は低い、蔞酸の生成率が著しく高くなることが知られる。なお豊富産泥炭は他の泥炭に比べて糖の生成率が高く、他の泥炭では泥炭の品種によつて糖生成率の差は認められない。

(4) 反応温度と生成物量との関係

反応温度が反応生成物の生成量に及ぼす影響は第5表及び第1図の通りである。

これによれば60°Cに比べて温度を80°Cに上げると糖の生成率は著しく高くなるが蔞酸の

第 5 表

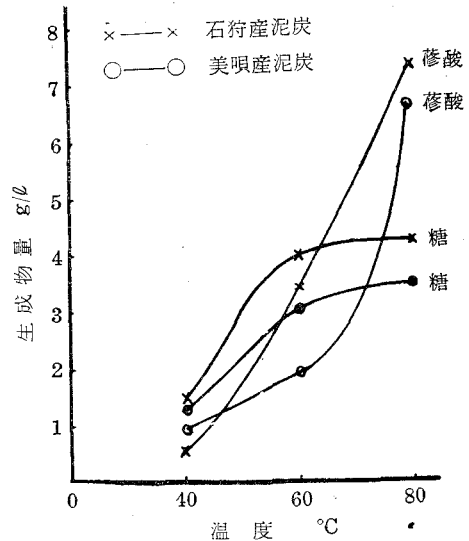
反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	糖 (g/l)	蔞酸 (g/l)	備 考
6	80	7.30	4.20	石狩産泥炭
6	60	3.40	4.00	"
6	40	0.564	1.50	"
6	80	6.55	3.50	美唄産泥炭
6	60	1.86	3.10	"
6	40	0.967	1.80	"

生成率はほとんど変化がない。又 40°C に下げると糖蔞酸共に生成率が低下する。

(5) 触媒添加量と生成物量との関係

反応温度 60°C 反応時間 3 時間として、五酸化バナジウム触媒の場合を第 6 表、硫化鉍シンダーの場合を第 7 表に示した。

これによれば五酸化バナジウムの添加量を増加すれば糖の生成率は少しく低下し、蔞酸の生成率は相当低下する。しかし硫化鉍シンダーは糖及び蔞酸の生成率に対してその添加によつても無触媒の場合と大差なく、又添加量の増加によつても影響を認められなかつた。



第 1 図

第 6 表 V₂O₅ による影響

反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	触媒添加量 (%)	糖 (g/l)	蔞酸 (g/l)	備 考
3	60	0.130	2.48	3.00	石狩産泥炭
6	60	0.154	2.91	1.50	"
3	60	0.154	2.85	2.00	"
3	60	0.194	2.85	1.83	"
3	60	0.260	2.41	1.20	"
3	60	0.130	1.19	1.86	美唄産泥炭
3	60	0.260	1.52	1.23	"
3	60	0.130	3.50	3.60	釧路産泥炭
3	60	0.260	3.78	1.30	"

第7表 硫化鉍シンダーによる影響

反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	触媒添加量 (%)	糖 (g/l)	蔞酸 (g/l)	備 考
6	60	2.0	3.52	5.2	石狩産泥炭
3	60	2.0	2.54	3.8	〃
3	60	4.0	3.68	3.5	〃
3	60	2.0	1.80	3.0	美唄産泥炭
3	60	4.0	2.07	2.3	〃
3	60	2.0	3.08	4.0	釧路産泥炭
3	60	4.0	2.18	2.8	〃

考 察

泥炭の化学組成は明らかではないが、これが所謂フミン酸と原植物成分、及びその炭化過程の物質、並びに混入無機成分などから成り立つことは明らかである。一般に高位泥炭の原植物は主として蘚苔類であり通常モス泥炭と称せられるのに対し、低位泥炭の原植物は主として葦の如き禾本科植物であるとするのが通念である。泥炭が硝酸と作用する場合を考えると濃度の高い場合は有機成分主としてフミン酸及びリグニン質の直接ニトロ化、酸化、及び酸化生成物のニトロ化などの起ることが考えられる。しかし本研究において使用したような5%程度の低濃度の硝酸の場合には、ニトロ化は起るとしても僅かであつて、反応は主として酸化と加水分解であると考えられる。酸化によつては炭素結合の分裂と、ラジカルの酸化すなわちカルボキシル基の生成とが起る。加水分解は炭水化物成分に起り、還元糖すなわち主としてブドウ糖を生成するであろう。前記の如くニトロ化合物と思われるものの生成率は比較的低いことは上記の事実を明らかにしている。なおニトロ化合物はニトロフミン酸ではなく、フミン酸の酸化分解によつて生成した芳香族化合物のニトロ化せられたものであると思われる。

本研究において微量の醋酸を検出しているが、おそらく他の脂肪酸同族体も生成しているものと考えられる。すなわちフミン酸及び炭水化物いずれからもその生成は期待されるのである。最適条件の下における5%硝酸酸化によつて低位泥炭においてはフミン酸は約2倍に増加することはしばしば報告した所である。増加フミン酸は再生フミン酸と称せられるものであるが、これは原フミン酸の分解によつて生成した低分子量フミン酸と、炭水化物の分解によつて生成したフミン酸とを含んでいる。炭水化物中セルローズはフミン酸を生成するが、ヘミセルローズや澱粉はフミン酸を生成し難い。すなわち、低位泥炭においてフミン酸増加率の高いのは、セルローズから成る禾本科植物を含むからであり、高位泥炭においてフミン酸増加率の低いのは、含む炭水化物が蘚苔類のヘミセルローズであることによると考えられる。又モス泥炭

は分析の結果一般にフミン酸含有率が高く出るのも、フィッシャー法による分析では、フミン酸とヘミセルローズが同時に沈澱算出されるからであつて、実際のフミン酸値ではないと思われる。

さて5%硝酸酸化によつて生成量の最も大きい蓚酸と還元糖に対しては、本研究の結果によつて次の如きことが明らかにされた。すなわち反応時間、触媒の添加、又は添加量の増減によつては糖の生成率は泥炭の品種の如何にかかわらずあまり影響を受けないが、反応温度の上昇によつて著しく高くなる。これは加水分解が温度の影響を受けることから当然の結果である。なお豊富産高位泥炭が他の泥炭に比べて糖生成率の高い理由は、この泥炭が代表的なモス泥炭であつて、加水分解を受け易いヘミセルローズを含むためである。次に蓚酸生成率は反応時間の延長によつては向上し、五酸化バナジウムの如き強力な触媒の添加及びその添加量の増加によつては低下する。又多少の温度の上昇、硫化鉍シダナーの如き温和な触媒の添加によつてはあまり影響を受けない。この理由は蓚酸の生成は炭水化物の酸化分解によると考えられるので、無触媒反応においては反応速度が小さいから反応率は時間の正函数となり、従つて常圧100°C以下の温度では温度の影響は少ないと見られる。又五酸化バナジウムの如き強力な触媒の存在においては、反応は生成蓚酸の分解にまで進行するからであろう。蓚酸生成率は供試泥炭中石狩金沢産低位泥炭が最も優秀な成績を示し、アンモニア化前処理としての反応条件下においては約4%であることを知つた。

結 論

泥炭の硝酸処理は、本研究においてはフミン酸量を増加せしめて、これを土壤改良剤その他の用途に供するか、又はそのアンモニア化によつて窒素含有量高き有機質肥料を製造することを目的とするものである。従つて硝酸廃液からの有効物質の回収は、上記目的のための最適条件下において生ずる廃液について行なわなければならない。本報告に示す如く上記条件下における蓚酸の生成率が約4%であり、その精製が比較的容易であり、製品も高価であることから、蓚酸を副産物として工業的に回収すべきものであることを知る。しかしこの場合もアンモニア化の場合と同様に、泥炭品種中では石狩金沢産泥炭が最も有利である。すなわち本品種が化学工業原料として最もすぐれた泥炭であると結論される訳である。糖の生成率も相当ではあるが、本報告で示された程度では、その分離精製の困難と製品価格の点から、回収に堪えるものではない。

なお硝酸酸化反応時間短縮の目的で使用する触媒としては、フミン酸増加率、蓚酸回収率をあわせ考慮するとき硫化鉍シダナーが最も適當である。硝酸廃液から硝酸の回収については、反応生成気体中からの硝酸回収と共にあわせて研究中である。

(昭和31年4月 東京における日本化学会第9年会発表) (昭和32年4月26日受理)