



泥炭のオゾン酸化に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐々木, 満雄, 平野, 晴望 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3181

泥炭のオゾン酸化に関する研究

佐々木満雄*・平野晴望

On Oxidation of Peat with Ozone

Mitsuo Sasaki and Harumochi Hirano

Abstract

For the purpose of increasing humic acid content in peat, the present writers carried out both contact oxidation with dil. nitric acid and air oxidation. So as to obtain a product humic acid content of about 60%, the former process took 3 hours and the latter 1.5 hours.

In this paper, for the purpose of saving time for oxidation, researches of oxidation with ozone in aqueous suspension of peat are dealt with. On oxidation, humic acid content in peat increasing related to the time and temp., and the maximum content in which was 60% at 60° C, 40 minutes.

The time was remarkably saved as compared with oxidation by dil. nitric acid or air.

緒 言

石炭の構造ならびに構成成分検索のために各種の酸化剤が古くから使用されて来ているがオゾンも古くから用いられた酸化剤の一つである。Fischer¹⁾は1916年に石炭のオゾン酸化を行ない、酸化によって蓚酸と水可溶の有機酸を得たと報告している。Kinney 達²⁾は瀝青炭からオゾン酸化によりフミン酸を得ている。しかしこの場合もオゾン酸化によりフミン酸は分解されるために、フミン酸量よりは蓚酸量が多かった。なお酸化反応における炭素収支においてオゾンが強酸化剤であるためCO₂の発生の多いことを指摘している。また Dobinson 達³⁾も石炭構造研究のためにオゾン酸化を行なっている。以上の外にもオゾン酸化に関する研究が行なわれているが、乾式オゾン酸化はなく、それぞれ適当な溶媒中で湿式オゾン酸化を行なっている。溶媒としては、水、酢酸、4塩化炭素およびアルカリ性水溶液が使用されている。

筆者は泥炭中のフミン酸増加を目的とした酸化法としてオゾン酸化を行なった。酸化法として乾式法と湿式法があるが、乾式法は空気酸化の場合と同様、泥炭とオゾンとの接触をよくしなければならない。そのために回転式か、流動法によらなければならないが、流動法は大量のオゾンを使用せねばならぬので工業的に不利である。故に回転式酸化法となるが、空気酸化処理した泥炭をもってアンモニア化した場合製品中の窒素中水溶性なものは僅かに15%に過ぎなかった⁴⁾。ことから、乾式オゾン酸化も同様の結果になることが予想される。また乾式で

* 北見工業短期大学教授

オゾン酸化を行なった場合オゾニドができるために改めてこれを分解し、できるケトンおよびアルデヒド化合物を酸化してカルボキシル化合物にする必要がある。

以上の理由から本研究では水を溶媒として実験を行なった。なお水に対するオゾンの溶解度は標準状態において水一容に対し約半容である。故に本研究の場合水 250 cc を使用する故オゾンの溶解度は僅かに 0.11 g であるから水を溶媒として使用しても殆んど影響はないものと考えられた。

実験の部

[i] 試料

石狩金沢産低位泥炭を4カ月風乾したものを30メッシュに粉碎して試料とした。分析結果は表-1に示す通りである。

表-1 工業分析結果

水分 (%)	灰分 (%)	揮発分 (%)	固定炭素 (%)	窒素量 (%)	フミン酸量 (%)
12.53	10.72	55.56	21.19	2.18	27.00

[ii] 装置

オゾン発生器は北大工学部応用化学科大塚研究室のものを使用させていただいた。オゾン酸化装置は図-1に示す通りである。反応管は硬質ガラス製である。攪拌装置は設けず、オゾ

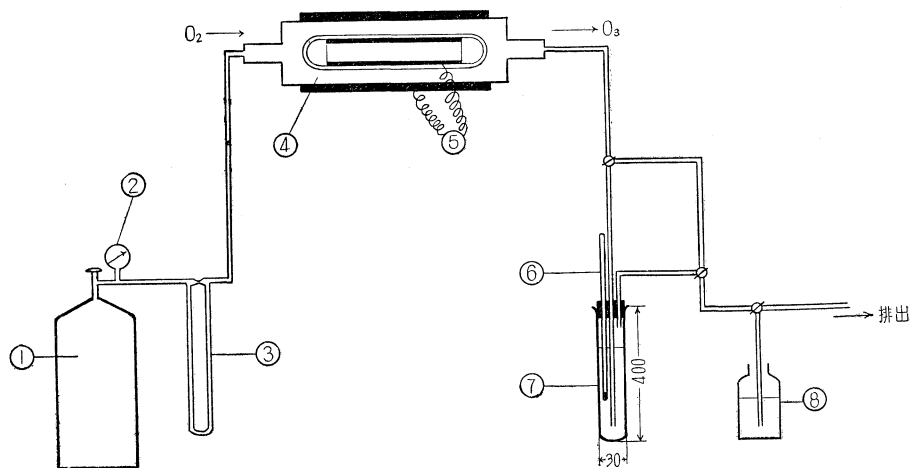


図-1 オゾン酸化装置図

- ① 酸素ポンベ ③ 流量計 ⑤ 高電圧 ⑦ 反応管
 ② 圧力計 ④ オゾン発生装置 ⑥ 温度計 ⑧ オゾン定量

ンを反応管底部より細孔を通して放出し、気泡により試料泥炭を水中に浮遊させオゾンと接触させるようにした。

反応開始直前のオゾン量を決定するために発生器とオゾン排出管との間にバイパスを設けた。酸素量および電圧の変化により所定時間中コンスタントなオゾン量を発生させることは仲々困難であった。そのために反応開始後のオゾン量は、空試験で決めた結果から、酸素流量計の読みと電流計および電圧計の調節によって一定になるようにした。

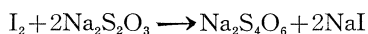
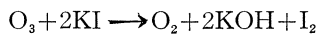
[iii] 操 作

オゾンを発生させオゾン量が一定となった後、反応管に試料泥炭 15 g と水 250 cc を投入し、所定温度で、所定時間酸化を行なった。なお所定温度維持は、反応管を 5 l ビーカーに入れ、温水により加温した。

酸化処理後、濾過し、水洗後 80°C で乾燥した。フミン酸は表-2 に示す如き塩酸処理 Fischer 法によった。

なおオゾンの定量は次のようにして求めた。約 200 cc の水に 10% KI 溶液を数滴加え、緩衝溶液として硼酸溶液(水 500 cc に硼酸 5.8g 硼砂 0.575 g を溶解したもの)を 2~3 滴加えた溶液に一定時間(1 分間)に発生してくるオゾンを吸収させた。これを澱粉溶液を指示薬として、N/10 Na₂S₂O₃ で滴定した。

上記の反応は次の式で示す通りである。



そして下記の関係からオゾン量を決定した。

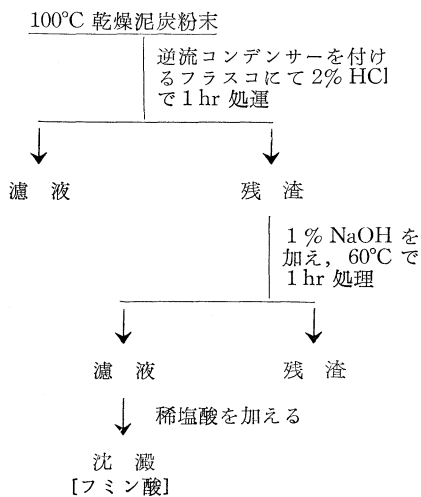
$$N/10 Na_2S_2O_3, 1 ml \equiv 2.4mgO_3$$

[iv] 濾液中の成分検索

オゾン酸化により生成されるものは糖、蔞酸、アルデヒドおよび有機酸であると考えられるのでこれらについて定性および定量を行なった。

糖、蔞酸および酢酸については前報⁵⁾で述べた硝酸廃液中の検索と同一方法によった。すなわち糖は Partansky 法により定量し、蔞酸は過マンガン酸カリ滴定から定量した。酢酸は塩化第二鉄反応により確認した。この場合も定性的ではあるが、ごく微量であったので定量は行

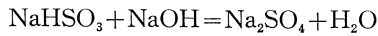
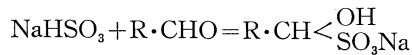
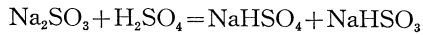
表-2 塩酸処理 Fischer 法



はなかった。

アルデヒドは重亜硫酸法により定量を行なった。すなわち過量の亜硫酸ソーダ溶液に、過剰な一定量の硫酸標準液を加え、直ちに被検アルデヒドを反応させた。未反応の重亜硫酸ソーダを水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、アルデヒドを求めた。

上記の反応方程式は次の式で示す通りである。



実験結果

[i] オゾン酸化によるフミン酸量

オゾン酸化によるフミン酸増加に影響を与える因子は、オゾン量、酸化温度および酸化時間である。まずオゾン量の影響をみるために予備実験を行なった。その結果、酸化温度 60°C、酸化時間 60 min が最適であることがわかったので、この条件のもとにオゾン量とフミン酸との関係を求めてみた。

実験結果は表-3、図-2 に示す通りで、オゾン量と共にフミン酸量が増加することがわかった。すなわちオゾン量 0.266 g/min ではフミン酸増加率は 135% に過ぎなかった。それに対しオゾン量 1.938 g/min でフミン酸増加率は 200% に達した。このフミン酸増加率は筆者の所期目的に合致するものであった。

表-3 オゾン量とフミン酸量との関係

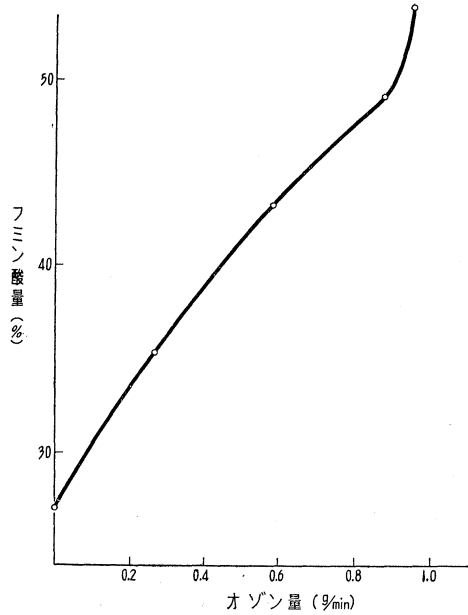
酸化温度 (°C)	酸化時間 (min)	オゾン量 (g/min)	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)
25	60	0.921	43.0	159
25	60	0.677	33.6	124
60	60	0.266	36.5	135
60	60	0.580	43.3	160
60	60	0.869	49.0	182
60	60	0.938	54.0	200

なお、酸化温度および酸化時間による影響をみるために実験を行なった結果は表-4 に示す通りである。

実験の結果、酸化温度上昇と共に、酸化時間の延長と共にフミン酸量は増加していることがわかった。

以上の結果から酸化温度 60°C、酸化時間 60 min が最適であることがわかった。

なおオゾン量 1 g/min までの実験しかしなかったのは、1.2 g/min 以上にするとオゾン発生器に無理がかかるので実験を行なわなかった。



図一2 オゾン量とフミン酸量との関係

表一4

酸化温度 (°C)	酸化時間 (min)	オゾン量 (g/min)	フミン酸量 (%)	フミン酸増加率 (%)
25	20	1.014	33.2	119
25	40	0.917	41.0	152
25	60	0.921	43.0	159
40	20	0.917	43.2	160
40	40	0.921	46.8	173
40	60	0.963	51.1	189
60	20	0.927	46.3	171
60	40	0.985	53.0	196
60	60	0.938	54.0	200

[ii] 濾液中の成分

濾液中の成分として有機酸、アルデヒド、糖および糖酸が考えられる。その内有機酸は酢酸として塩化第二鉄反応をやったが定性的に少なく、また電導度滴定も行なったが、非常に少ないために定量しにくかった。アルデヒドは重亜硫酸法で定量してみたが、これも量的に非常

に少なかったので定量は困難であった。

実験結果は表-5に示す通りである。

表-5 糖 および 蓚酸

酸化温 (°C)	酸化時間 (min)	オゾン量 (g/min)	糖 (g/l)	蓚酸 (g/l)
25	20	1.014	0.146	0.383
25	40	0.917	0.172	0.675
25	60	0.921	0.201	0.810
40	60	0.753	0.213	0.664
40	60	0.990	0.334	1.996
60	20	0.541	0.150	0.294
60	20	0.927	0.218	0.736
60	40	0.985	0.260	1.956
60	60	0.586	0.152	0.752
60	60	0.868	0.378	3.152

糖量は一般に少なく、酸化温度 60°C、酸化時間 60 min が最高であったが、この条件で糖量は 0.378 g/l で硝酸化に比し 1/10 位であった。これは硝酸により炭水化物が加水分解され糖が大量に生成されたが、オゾン酸化では加水分解が起らないために濾液中の糖量も少なかった。

これに対し蓚酸はかなり大量に生成されていた。すなわち酸化温度 40°C 以上、酸化時間 60 min で、おおむね 2 g/l 以上生成され、酸化温度 60°C では 3.15% で、硝酸化処理の場合に近い蓚酸量であった。これは強力酸化剤であるオゾン酸化によりフミン酸の側鎖の裂断および炭化水素の酸化により生成するため、短時間で硝酸の場合と同程度の蓚酸が生成されたものと考えられる。ただし実験は行なわなかったが酸化時間の延長により蓚酸量は若干増加すると思うが、硝酸化の場合同様酸化により蓚酸の分解が起る故これ以上の蓚酸量の増加は望めないものと考えられる。

総 括

フミン酸増加を目的としたオゾン酸化においてフミン酸生成に影響を与える因子は酸化温度、酸化時間およびオゾン量であるが、1番影響の大きいのはオゾン量であった。オゾン量はできるだけ多い方がよかった。ただし実験は行なわなかったが、しかし強力な酸化剤である故多くなるとフミン酸の酸化分解が起るためにフミン酸量は減少するものと考えられる。酸化温度は 60°C が最適であった。酸化時間は酸化温度 60°C の場合は 40 min でほぼフミン酸増加率は 200% 位に達したので充分であった。ただし本研究では未反応オゾンの循環は行なはなかつ

たが、循環式にした場合は 蓚酸の回収を考慮すれば 酸化時間 60 min が最適であると考えられる。

副産物としての糖およびアルデヒドは量的に非常に少ないものであった。ただ蓚酸のみが 酸化温度 60°C, 酸化時間 60 min で 3.15 g/l 生成されていたので、これの回収は 酸化コスト低下に役立つものである。

オゾン酸化と他酸化法とを比較した結果は 表-6 に示す通りである。

表-6 他酸化法との比較

酸化方法	酸化時間	酸化温度 (°C)	フミン酸量 (%)	全窒素量 (%)	水溶性窒素量 (%)	備考
硝酸々化法 ⁶⁾ (無触媒)	6 hr	60	60	9.21	31.0	(1) 原泥炭中のフミン酸量 27%
同上 (触媒として硫化鉄シンダー使用)	3 hr	60	62	9.45	33.0	(2) アンモニア化は 160°Cにて 1 hr 行った
空気酸化法 ⁷⁾	90 min	100	56	8.01	16.0	(3) 水溶性窒素量は全窒素量に対する百分率
オゾン酸化法	40 min	60	53	8.53	27.0	

この結果硝酸々化法に比しフミン酸増加はやや劣っており、空気酸化のみであったが、酸化時間を非常に短縮することができた点が利点であった。またアンモニア化製品中の全窒素量はフミン酸量が少ないために硝酸々化よりやや劣っていたが、空気酸化と比較すると全窒素量は多かった。これは空気酸化が乾式であるためアンモニアと反応しにくかったのに対し、オゾン酸化は湿式であるためアンモニアとの反応が容易であったためであると考えられる。更に全窒素中の水溶性窒素量も同様に硝酸々化よりはやや劣ったが、空気酸化に比し非常に速効的な有機窒素肥料が得られていた。

次にオゾン酸化の工業化の場合のコスト計算をしてみる。泥炭酸化に使用される消費オゾン量は実測していないので、硝酸々化における消費酸素量を消費硝酸量より求め、これよりオゾン酸化に要したオゾン量を決定した。この結果、オゾン酸化が発生する酸素の 1 原子のみが利用されると仮定すると、オゾン消費量は泥炭 1 屯処理するのに 84 kg となる。オゾンの値段はオゾン発生装置の種類等によりコストは違うが、東洋高圧工業株式会社で使用している発生装置を例にとると、オゾンの価格は 110 円/kgO₃ である。これによるとオゾン酸化における酸化剤としての値段は 9240 円となる。

なお蓚酸量は泥炭 1 屯処理すると 30 kg 得られる故、蓚酸回収により 2000 円酸化処理コストを低下させることができる。故にオゾン酸化コストは 7240 円となる。硝酸々化処理の場合は 2500 円 (蓚酸回収をした値段である) 程度であったから、オゾン酸化コストは硝酸々化に比し約 3 倍位になった。もしもオゾン酸化において発生する酸素分子と酸素原子が共に酸化に使用されるものとすれば 1/3 のコストになり、硝酸々化の場合と同一程度になる。上述の計算

からしてオゾン酸化処理に要するコストは硝酸々化処理の場合と同等か若干上回ったものであろうと推定される。

以上の結果、オゾン酸化はフミン酸増加を目的とし、更に酸化処理泥炭をもってアンモニア化した場合、硝酸々化につぐ酸化法であることがわかった。

本研究に対し装置を貸支して下さいました北大工学部応用化学科教授大塚博博士に厚く御礼申し上げますと同時に本実験に対し種々御援助を賜りました北大工学部応用化学科の富田宣教官大学院学生中山雄二郎君並びに実験に従事した吉田哲郎君に対し厚く感謝の意を表すものである。

(昭和35年7月18日、日本化学会北海道大会札幌大会発表)

(昭和37年3月30日受理)

文 献

- 1) F. Fischer: Ber. **49**, 1472 (1916)
- 2) M. D. Ahmed and C. R. Kinney: J. Amer. Chem. Soc., **72**, 559 (1950)
C. R. Kinney and L. D. Friedman: *ibid*, **74**, 457 (1950)
- 3) F. Dobinson, G. J. Lawson and S. G. Ward: Fuel, **35** 398 (1956)
- 4) 佐藤, 佐々木, 八幡, 紀: 室工大研報, **2** 632 (1957)
- 5) 佐々木, 佐藤, 八幡, 室工大研報, **2**, 651 (1957)
- 6) 佐々木, 佐藤, 八幡: 室工大研報, **2**, 51 (1957)
- 7) 佐藤, 佐々木, 八幡, 紀: 室工大研報, **2**, 642 (1957)