

糖化廃硫酸と燐鉱石との反応

東京教育大学農学部

小林 達 吉
酒 井 愿 夫

本研究は、ドル会社の湿式燐酸製造法 Dorrco Strong Acid Process⁽¹⁾ に於ける反応の様子に就いて試験を行い、この様な条件下に、糖化廃硫酸を燐鉱石粉と反応させた時の糖の損失は、小さいと予想されるので⁽²⁾⁽³⁾、糖化と燐酸製造とを両立させうる有利な条件の検討を行ったものである。40%前後の濃度の硫酸及び燐酸中に於ける、グルコース、キシロースの損失速度は燐酸中に於ける方が遙かに小さく、100 の時グルコース、キシロース何れも数十分の一程度である⁽³⁾。この事は、湿式の燐酸製造は廃硫酸の利用に有利な事を思わせる。本実験に於いては、得らるべき糖燐酸液の用途を考える場合に、燐酸の除去法として石灰塩は経済的に、燐酸アムモニウム塩よりその量及び価格に於いて不利であるので、燐酸製造に有利であるように、燐酸濃度が可及的に上昇する様に考慮し、ドル強酸法に似た条件を選んだ。

実 験

(1) 試料及び分析方法

使用燐鉱石は、Florida pebble を、80メッシュを 100%通り、100メッシュを 80%通る様に粉碎したものを、日産化学王子工場より入手、これを全部100メッシュを通過する様に、ポットミルで、更に粉碎して使用した。その組成は次の様であった。(日産化学王子工場の分析値)

P ₂ O ₅	33.94%
CaO	47.78%
F ₂	3.6 %
CO ₂	2.62%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	2.73%
水 分	2.27%

燐酸の分析は比色法に依ったが、比色には Erma の分光光度計を使った。初めは、Kuttner and Cohen⁽⁴⁾ の方法、即ち、燐モリブデン酸を塩化第一錫で還元する方法によったが、後には、不純物によるかたよりの少い Berenblum and Chain⁽⁵⁾ の方法、即ち、燐モリブデン酸をイソブタノールで抽出後還元する方法を用いた。また、反応後の残渣中の燐酸は、残渣を Mg(NO₃)₂ と共に灼熱して⁽⁶⁾ リグニンを分解後、王水で抽出して後上記の定量法を使用した。

また、鋸屑の試料は20メッシュを通る杉で、その最大還元糖は乾量基準で54%、水分は6%であった。

還元糖の定量は Somogyi 法⁽⁷⁾によって行い、最大還元糖は Saeman 等の方法⁽⁸⁾によった。

(2) 実験法

下記の因子が反応に及ぼす影響を知るため、次の実験を行った。即ち、初めは攪拌を行わずに反応に対する硫酸濃度・反応温度・硫酸対燐鉱石の比・燐酸及び糖の共存等の影響を見たが、後には、データが甚しく、ばらつくので攪拌するようにした。

- a. 反応させる硫酸濃度の影響。
- b. 反応温度の影響。
- c. 反応時間。
- d. 燐鉱石に対する硫酸使用量。
- e. 攪拌の有無。
- f. 反応させる硫酸中に混入している燐酸及び糖の影響。
- g. 硫酸と燐鉱石との混合方法（燐酸，糖が共存するとき）。
- h. 鋸屑の糖化条件と燐鉱石分解方法との両立条件。

A. 攪拌しなかった実験

10gの燐鉱石粉を 100cc のエルレンマイヤ・フラスコに取り、各種濃度（10～50%）の硫酸を加えよく混合した後、長さ約 2mの硝子管を通したゴム栓をし、各一定温度（80～100）に保った恒温水槽中で反応させた。反応時間は恒温水槽中に入れた時から測ったが、燐鉱石と硫酸液とを混合する時に発熱するので2～3分で所定の温度になった。硫酸と燐鉱石の比の影響を見た時は、その比を 0.8 : 1～2 : 1としたが、其の他の場合には 1 : 1とした。温度は硫酸濃度 10～30%の影響を見た時は常温で行った。

B. 攪拌しつつ反応させた実験

三口フラスコを使用し、真中の口から攪拌棒を入れ毎分約 300回転の攪拌を続けつつ反応させた。小さい口の1つには硝子管をつけクーラーとし、他の口には寒暖計を入れた。このフラスコを恒温水槽中に入れ所定温度で所定の各時間反応させた。

(3) 実験の説明

Table 2 1は反応温度・反応時間・硫酸濃度のうち燐酸収量に影響を及ぼす因子を知るために行った実験の結果である。反応時間は 15分、30分、60分、反応温度は 90、100、硫酸濃度は50%、40%、30%、硫酸対燐鉱石の比は 1対 1である。表中の数字は水溶性燐酸収量を燐鉱石中の最大燐酸量に対するパーセントで表わしたもので、Table 2以下にも同じ表示法を用いた。

Table 3 1は使用硫酸量の燐鉱石に対する比と、硫酸濃度30%、20%、10%との影響を見たものである。反応温度は室温、反応時間は 1時間である。表中 Aは各濃度になっている硫酸を加えたもので、Bは先に水を燐鉱石に加えて置き、それに各濃度になる様に濃硫酸を加え

たものである。

Table 4 1は実験回数を増して、硫酸量と燐鉱石量との比の影響と反応時間の影響とを見
るために行ったもので、硫酸濃度は40%、反応温度は100で行った。

Table 5は硫酸濃度80%、40%、20%、温度100、90、80、硫酸量対燐鉱石の比
は1:1でFig. 3, 4, 5のような実験を行い、その結果から一次反応速度恒数を算出したも
のである。

Table 6 1は添加されたグルコースと燐酸との比の、反応に対する影響を知るために行っ
た実験の結果である。燐鉱石量対硫酸量は1:1、硫酸濃度は40%、反応温度は100、反応
時間は1時間、燐鉱石に添加された硫酸液中のグルコース及び燐酸濃度は各々15%、20%、
25%とした。

Table 8は鋸屑と硫酸との反応物と燐鉱石との反応を知るために行ったものである。絶乾鋸
屑1部に当る鋸屑と H_2SO_4 1部を含む量の85%硫酸とを、肉挽チョッパを4回通してよく
捏和し、此の捏和物を鋸屑9gに相当するだけとり、燐酸と水と燐鉱石とを加えTable 8 1
の組成にして出来るだけよく混合し、100に夫々3, 6, 9時間保った。結果はTable 8
2の通りである。

Table 7 1はTable 8の結果から、一定の攪拌を行いながら反応を行わせることが、デ
ータの再現性を高めるために必要であろうと考えられたので、毎分300回転の攪拌下に反応を
行った。これは硫酸添加の3つの方法、即ち、1) 燐鉱石と反応すべき含硫酸スラリーを始め
から一度に接触させる方法、2) 硫酸の消失に伴い少しずつ含硫酸スラリーを添加する方法、
3) 燐鉱石中の燐酸塩と燐酸液とを反応させ、先ず $Ca(HPO_4)_2$ の形にしてから、含硫酸スラ
リーを加えて、燐酸と石膏二水塩にする方法を比較し、また、糖の損失は最後の方法による
のが最小であろうと考えられるので、その燐酸収量を他の2法のそれと比較するために行った
実験の結果である。初め、硫酸と鋸屑を前の実験と同様に肉挽チョッパでよく捏和し、30%燐
酸液を加えてスラリーとし、これと燐鉱石と30%燐酸液とのスラリーとを合した。その量的
関係はFig. 10 1, 2, 3の通りである。2種のスラリーの混合方法は、Fig. 10 1では最
初から2つのスラリーをよく混合して、前半の2, 3, 4時間を100で、後半の2, 3, 4時
間を65で反応させた。Fig. 10 2では燐酸液と燐鉱石のスラリーを加熱しつつ、これに
硫酸と鋸屑との捏和物と燐酸液とのスラリーを、全反応時間を通じて30分置きに分割、添
加しつつ反応させた。Fig. 10 3の場合は反応の時間の前半、即ち2, 3, 4時間は、燐鉱石
と燐酸液のスラリーを100に加熱し反応させ、後半の2, 3, 4時間の初めに、硫酸と鋸屑
との捏和物と燐酸液とのスラリーを、添加して温度65で反応させた。その結果はTable
7 1の通りであった。この時の糖収量を測定したのがTable 7 2の通りで、表中の数値は
100gの絶乾鋸屑から得られた還元糖のg数を表し(グルコースとして)、括弧内は出来た糖

液をうすめて更に，加水分解したものの値である。なお，約 40% H_3PO_4 中に於ける石膏二水塩の安定温度の限界は約 87 であるので後半の温度を 65 とした。Fig. 8は Fig. 10と同様の鋸屑と硫酸の捏和物を 30% H_3PO_4 液で稀釈し，スラリーを作った後，100 で加水分解した時の反応時間と糖収量，及び糖の重合状況を示したものである。測定は経時的にスラリーの一部を取り，可溶部と不溶部に分け，可溶部の一部は硫酸濃度8%，100 で加水分解し，他部はそのまま，不溶部は最大還元糖測定法に従って定量した。

Fig. 9は Fig. 11 - 1， Fig. 11 2の様な条件下に，糖及び磷酸収量を測定したものである。測定方法は前記の通りである。

(4) データの解析

この実験では，データのばらつきが大きく結果の判断がむずかしかったので，統計的方法の分散分析法⁽¹⁰⁾のたすけをかりた部分が多い。

結果の考察

(1) 磷酸収量に及ぼす反応時間，反応温度，硫酸濃度の影響。

Table 2 1によれば，硫酸濃度は30~50%の間では影響なく，反応温度の効果は大きい(F - 検定，温度間分散は 1%水準で有意)，反応時間も影響がある(時間間分散は 1%水準で有意)。

(2) 使用硫酸量の燐鉱石に対する比と，更に，稀薄な場合の硫酸濃度の影響。

Table 3 1によれば，硫酸濃度は 10~ 40%の間でも影響がない，硫酸対燐鉱石の比は影響がある(F - 検定，有意水準 5%)。

(3) 硫酸対燐鉱石の比と反応時間の影響。

反応時間を長くして検討した。Table 4 1によれば，反応時間，硫酸量対燐鉱石量の比，共に収量に影響を与える(F - 検定，反応時間も，比も 1%水準で有意)。

反応時間の違いによる収量の差については 60~90分，90~120分，120~150分の差がないが，どの二つの反応時間の間の差も有意であり，時間の長い方が大きい。比に就いては 0.8/1と1.4/1との間のどの二つの間にも差がある(t - 検定)。交互作用は認められない。また，時間と収量との関係をグラフにすると，Fig. 1のようになり，比と収量との関係をグラフにすると Fig. 2の様になる。これらによれば，1/1が最も収量がよく，0.8/1でも 1.2/1以上でも収量は悪くなる。また，反応時間は 150分までは長い程よい。

(4) 反応を動力学的に測定計算した場合。

Fig. 3, 4, 5 から一次反応速度恒数を算出したのが Table 5 で，プロットされた各点は各々1バッチの実験により得られたものである。

(5) 反応に対するグルコースと磷酸の影響。

Table 6によれば，磷酸の濃度も糖の濃度も収量に影響する(F - 検定，どちらも有意水準

5%)。燐酸濃度に就いては、15~20%、20~25%の間には差がないが15~25%の間には差があり、糖濃度に就いても同様である(t-検定)。糖濃度と燐酸濃度との間に交互作用は認められなかった。糖濃度と燐酸収量との関係、燐酸濃度と燐酸収量との関係をグラフにすると夫々Fig. 6とFig. 7のようになる。即ち、糖も燐酸も其の濃度の増加と共に燐酸収量が減る。

(6) 鋸屑と硫酸の捏和物と水、又は、燐酸液とのスラリーと燐鉱石との反応。

Table 8 2の結果は、収量に大きな影響を与えるものであるのに、コントロールされていない因子の存在を示している(F-検定、誤差分散が時間間分散より有意に大きい)。攪拌が必要であると認めた。

(7) 鋸屑と硫酸との捏和物を燐酸液でスラリーにしたものと、燐鉱石と燐酸液とからなるスラリーとの混合物を、一定の攪拌下に反応させた時の、反応時間の燐酸収量に対する影響と、両スラリーの混合方法の差異の燐酸収量と糖収量とに対する影響。

Table 7 1の結果は、反応時間の影響は実験を行った範囲の時間、4時間、6時間、8時間では時間の長短は収量に関係なく、全反応時間は4時間で充分であり、 H_2SO_4 を含むスラリー添加法の間にも、差があるとは認め難い(F-検定、有意水準10%以下、5~10%、しかしこれらの事は誤差の自由度が不足で、断定することは出来ない)。この時の糖収量はTable 7 3の通りで、表中の数値は100gの鋸屑から得られた還元糖をグルコースとしてのg数で表したもので、括弧内の数値は糖液を稀釈後、更に加水分解したものの値である。実験条件による差はないようであるが、加水分解後の数値が大きいのは、此の条件下では糖が重合していることを示すと考えられる。また、どの条件下でも、鋸屑の最大還元糖に対して80%に満たない糖収量であったが、これは鋸屑と硫酸の捏和物に燐酸液を加えて加水分解した1時間(100で)が長すぎたためであると思われる。

(8) 鋸屑と硫酸の捏和物を燐酸液でスラリーにしたものの加水分解の条件が還元糖収量に及ぼす影響。

鋸屑と硫酸と燐酸液のスラリーを、Fig. 10のように作り、100で各時間加水分解した結果が、Fig. 8の通りであった。これから、このスラリーは100では5~15分で加水分解は充分である事が判る。また、このような稀釈分解過程を行わず、燐鉱石分解反応を行う方が有利な場合も考えられる。

(9) 鋸屑と硫酸と燐鉱石の反応

Fig. 11 1, 2のような方法で、反応させた結果はFig. 9のようであった。この結果から燐酸の収量を95%におさえれば、鋸屑より得られる糖は最大還元糖量の90%以上、其の反応時間は3時間、100と考えられる。

(10) 以上の結果から、燐鉱石と鋸屑と硫酸との反応に於いては、絶乾鋸屑の重量1部に対し、 H_2SO_4 1部を85% H_2SO_4 として加え、60で数分間捏和し、30% H_3PO_4 を含む循

環反応液で稀釈し、100°C となつたらすぐ、之を 100 メツシュ燐鉱石 1.1 部に、30% 燐酸濃度の循環反応液を加えてスラリーとして、100°C に加熱反応中のものに添加し、全反応時間 3 時間程度とすれば、鋸屑中の最大還元糖量の 80% 内外、燐鉱石中の全燐酸の 95% 以上が抽出可能と考えることが出来よう。

総 括

糖化廃硫酸を以て、燐鉱石を分解し、燐酸液を得る反応の条件について、実験した。硫酸濃度の違いによる効果は、殆ど見られなかつた。使用硫酸量対燐鉱石の比は、燐酸収量に関係あり、余り過剰の硫酸を使用しても、収量は減ずる。燐鉱石を分解させる液中の糖濃度、燐酸濃度が高い程、燐酸収量は下る。Fig. 10 に示した硫酸添加の 3 方法には、大差がなかつた。鋸屑—硫酸—燐酸のスラリー (H_2SO_4 : 燐鉱石=0.9:1, H_2SO_4 : 鋸屑=1:1) による燐鉱石の分解は、100°C, 3 乃至 4 時間で略々完全に終る。斯様の条件では、97% 位の燐酸収量、79—95% 位の還元糖収量が期待出来ようと思われる。

謝 辞

本研究は昭和 27 年度及び 28 年度当初に於て北海道林業指導所の委託研究費に依つて行つたものである。此処に感謝する。又種々御世話下さつた現国策パルプ小滝木材部長、北海道庁梶木林務部長、林業指導所小林次長、林業試験場安倍林産化学部長に感謝の意を表す。実験の一部をやつていただいた林君に謝意を表す。

引用文献

- (1) Weber, W. C.: *Chem. & Met. Eng.*, 41, 659 (1932); Waggaman, Wm. H.: *Phosphoric Acid, Phosphate and Phosphatic Fertilizers*, p. 174 (1952); Atwell, J.: *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1318 (1949).
- (2) Harris, E. E., and Lang, B. G.: *J. Phys. & Colloid Chem.*, 51, 1430 (1947).
- (3) 小林: 本報告 p. 31.
- (4) Kuttner, J., and Cohen, H.: *J. Biol. Chem.*, 75, 517 (1927).
- (5) Berenblum, J., and Chain, E.: *Biochem. J.*, 32, 286 (1938).
- (6) *Official Methods of Analysis of A. O. A. C.*, 7th ed., p. 8 (1950).
- (7) Somogyi, M.: *J. Biol. Chem.*, 160, 61 (1945).
- (8) Saeman, J. G., Buble, J. L., and Harris, E. E.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 35 (1945).
- (9) Lehrecke, H., and Schweden, L.: *Chem. Fabrik*, 6, 505 (1933).
- (10) Davis, O. L.: *Statistical Methods in Research and Production*, 2nd ed., p. 71 (1949).

Table 1. Composition of Florida Pebbles (Dry Basis) .

Sample	Moisture %	P ₂ O ₅ %	CaO %	R ₂ O ₃ %	F ₂ %	CO ₂ %
A	1.6	35.2	49.1	2.4		
B	2.24	33.4	47.2	2.67		
C	2.27	33.94	47.78	2.73	3.60	2.62

Table 2 1. Effects of Retention Time () , Temperature () and Sulfuric Acid Concentration () on the Yield of Phosphoric Acid .

III %	I min.	15		30		60	
		II °C		II °C		II °C	
		90	100	90	100	90	100
50		77	63	78	79	68	78
40		66	78	78	88	79	94
30		63	73	70	82	81	87

Table 2 2. Analysis of Variance (Based on Table 2 1) .

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Variance	Variance Ratio
Between Retention Times	425	2	213	5.76**
Between Acid Concentrations	139	2	70	1.89
Between Reaction Temperatures	213	1	213	5.76**
Interaction of Times and Concns.	134	4 } 2 } 2 } 4 }	34	37
Interaction of Times and Temps.	46		23	
Interaction of Concns. and Temps.	147		74	
Error	117		29	
Total	1221	17		

N.B. *Significant **Highly significant

Table 3 1. Effects of Ratio of Sulfuric Acid to Phosphate Rock () and Sulfuric Acid Concentration () on the Yield of Phosphoric Acid .

II %	I	0.8 : 1		1 : 1		2 : 1	
		A	B	A	B	A	B
10		77	85	78	81	70	65
20		71	84	74	78	72	75
40		69	80	60	80	55	82

Table 3 2. Analysis of Variance (Based on Table 3 1) .

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Variance	Variance Ratio
Between Ratios	192	2	96	4.36*
Between Acid Concentrations	94	2	47	2.14
Between A and B (M)	392	1	392	17.8**
Interaction of M and Concns.	241	2	121	5.50*
Interaction of Ratios and M	4	2	2	
Interaction of Concns. and Ratios	82	4	21	
Error	135	4	34	
		10		22
Total	1140	17		

Table 4 1. Effects of Ratio of Sulfuric Acid to Phosphate Rock () and Retention Time () on the Yield of Phosphoric Acid .

II min.	I			
	0.8 : 1	1 : 1	1.2 : 1	1.4 : 1
60	95 90	96 91	86 92	87 92
90	89 88	97 97	93 93	89 86
120	90 95	97 98	94 92	91 93
150	96 96	99 97	94 95	94 95

Table 4 2. Analysis of Variance (Based on Table 4 1) .

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Variance	Variance Ratio
Between Ratios	144	3	48	9.60**
Between Times	111	3	37	7.40**
Interaction	56	9	6.2	1.44
Error	80	16	5.0	
Total	365	31		

Table 5 . Calculated Value of First Order Reaction Constant , k (min⁻¹) .

H ₂ SO ₄ Conc. %	Temp. °C		
	100	90	80
80	0.0071	0.0053	0.0048
40	0.026	0.0053	0.013
20	0.047	0.018	0.013

Table 6 1. Extraction of Phosphate Rock with 40% Sulfuric Acid Containing Glucose () and Phosphoric Acid () .

H₂SO₄ : Rock 1 : 1 , at 100 , for 1 Hour .

Concn. of I %	Concn. of II %	15		20		25	
		15	89	83	78	84	84
20		84	86	80	82	72	71
25		80	86	61	82	53	66

Table 6 2. Analysis of Variance (Based on Table 6 1) .

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Variance	Variance Ratio
Between Phosphoric Acid Concentrations	483	2	242	5.91*
Between Glucose Concentrations	491	2	246	6.01*
Interaction	290	4	73	
Error	365	9	41	
Total	1621	17		

Table 7 1. Effect of the Method of Feeding of Sulfuric Acid Slurry () and the Reaction Time () on Phosphoric Acid Extraction from Phosphate Rock .

II hr.	I	At Start of Reaction	During Whole Time of Reaction	In Latter Half of Reaction Time
4		93.7	92.7	95.1
6		98.8	94.7	95.6
8		98.3	92.3	95.4

N . B . Reaction Temperature in the First Half of the Reaction : 100 .
 Reaction Temperature in the Latter Half of the Reaction : 65 .
 Ratio of Sulfuric Acid to Phosphate Rock : 0.9 : 1 .

Table 7 2. Analysis of Variance (Based on Table 7 1) .

Source of Variation	Sum of Squares	Degree of Freedom	Variance	Variance Ratio
Between Feeding Methods	2070	2	1035	4.60
Between Reaction Times	974	2	487	2.16
Error	898	4	225	
Total	3942	8		

Table 7 3. Reducing Sugar Obtained (g) from 100 g of Saw Dust in the Same Experiment with Table 7 1 .

II hr.	I	At Start of Reaction		During whole Time of Reaction		In Latter Half of Reaction Time	
4		34*	(35)**	32	(36)	30	(35)
6		44	(43)	33	(36)	33	(39)
8		33	(35)	33	(37)	31	(37)

* The values in the table indicate grams of reducing sugar obtained from 100 gram of saw dust .

** The values in the brackets indicate grams of reducing sugar obtained after dilution and hydrolysis of the same sugar solution .

Table 8 1 . The Composition of Reaction Slurry .

	A	B	C
Saw dust (g)	9.0	9.0	9.0
Phosphate rock (g)	10.0	10.0	10.0
H ₂ SO ₄ (g)	9.0	9.0	9.0
H ₃ PO ₄ (g)	0	5.4	10.8
H ₂ O (g)	36.0	30.6	25.0
Concn. of H ₃ PO ₄ soln. added to the saw-dust sulfuric acid mixture (%)	0	15	30

Table 8 2 . Yield of Phosphoric Acid Extracted from Phosphate Rock in Slurries A , B and C .

Reaction Time hr.	A	B	C
3	82	84	88
6	91	82	78
9	84	85	85

Fig. 1 . Relation between Phosphoric Acid Yield and Reaction Time .

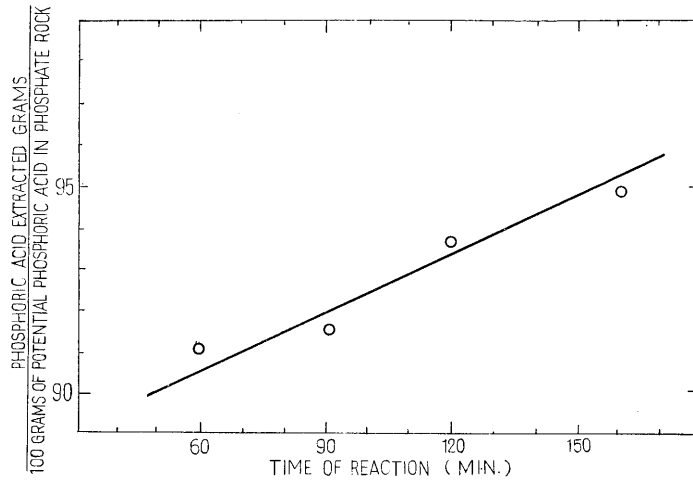


Fig. 2 . Relation between Phosphoric Acid Yield and Ratio of Sulfuric Acid to Phosphate Rock at the Start of Reaction .

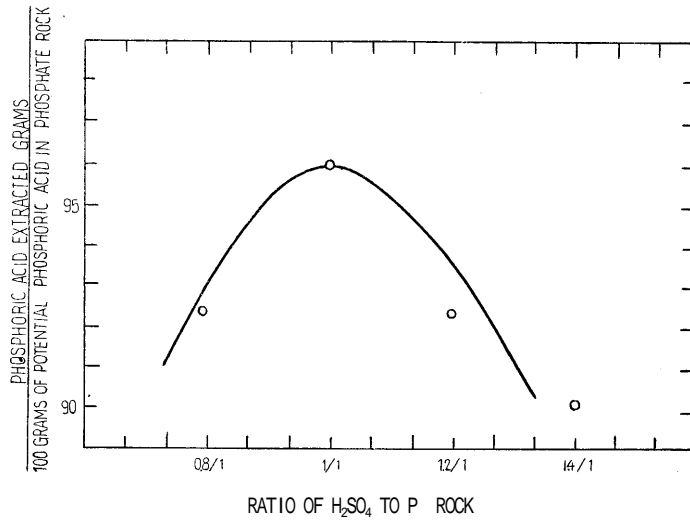


Fig. 3 . Decomposition of Phosphate Rock with Sulfuric Acid Solution at 100 .

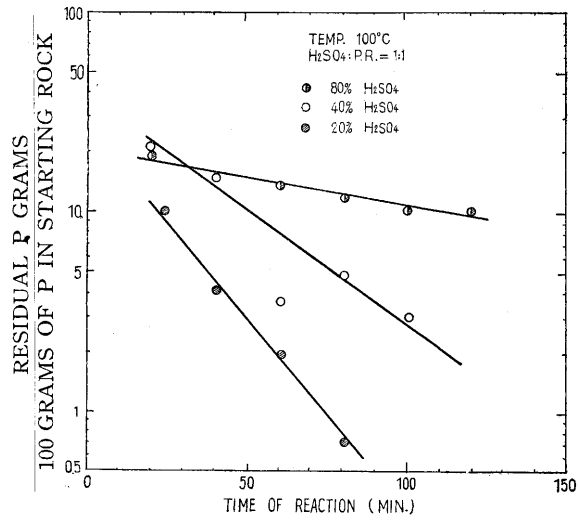


Fig. 4 . Decomposition of Phosphate Rock with Sulfuric Acid Solution at 90 .

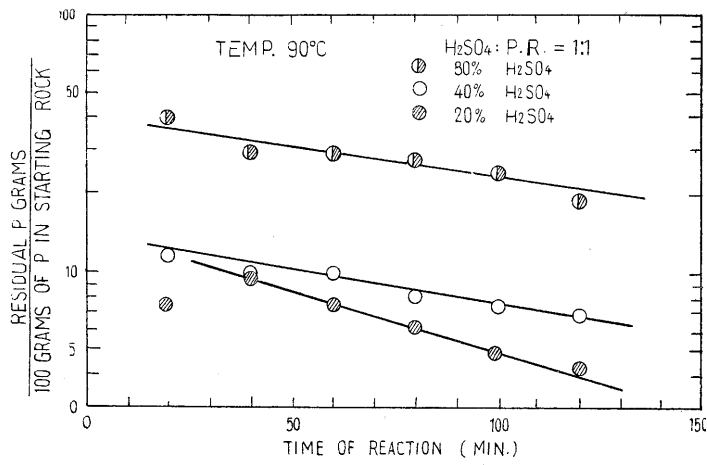


Fig. 5 . Decomposition of Phosphate Rock with Sulfuric Acid Solution at 80 .

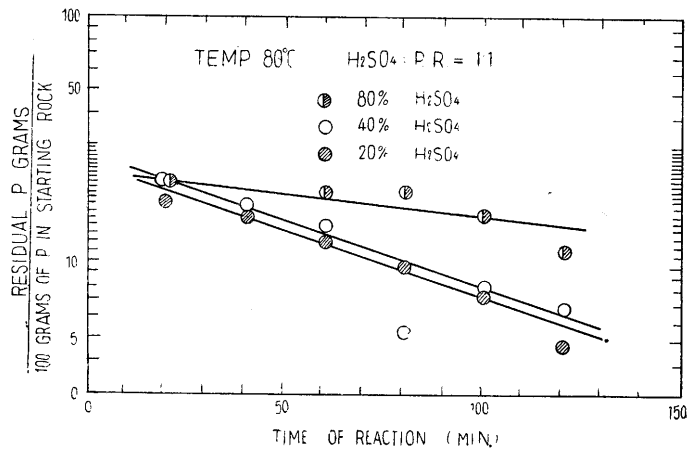


Fig. 6 . Relation between Yield of Phosphoric Acid from Phosphate Rock and Initial Concentration of Glucose in Acid Liquor .

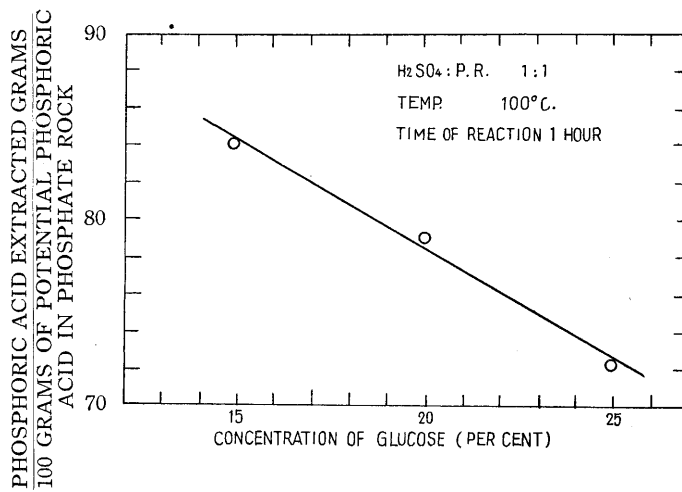


Fig. 7. Relation between Yield of Phosphoric Acid from Phosphate Rock and Initial Concentration of Phosphoric Acid in Acid Liquor .

H₂SO₄ : P. R. 1 : 1
 TEMP. 100
 TIME OF REACTION 1 HOUR

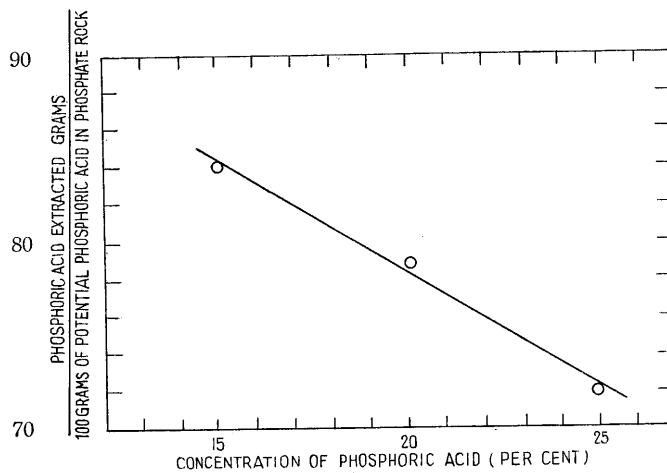


Fig. 8. Hydrolysis of Cellulose in Saw Dust Sulfuric Acid Phosphoric Acid Slurry .

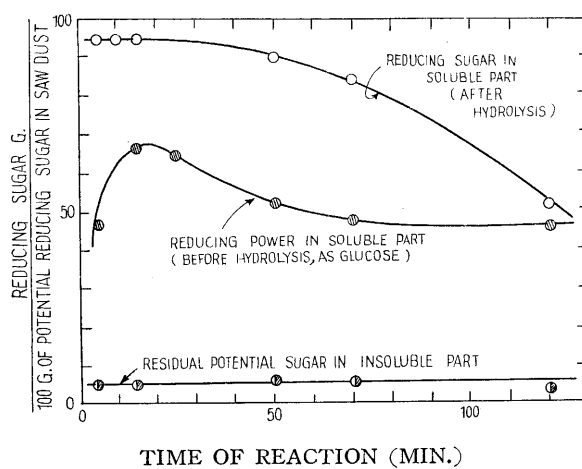


Fig. 9. Phosphoric Acid Extracted Under Conditions in Figs. 11 1 and 11 2.

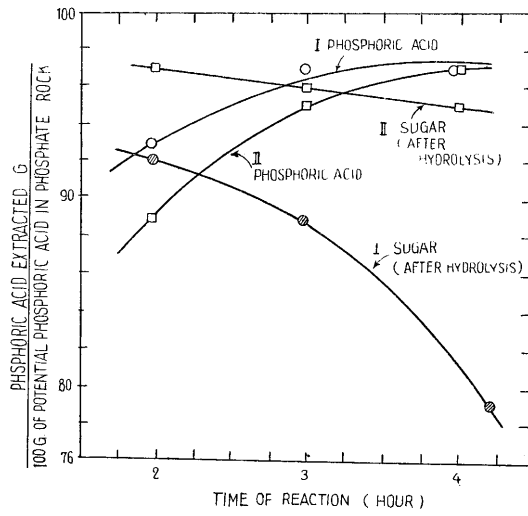


Fig. 10 1.

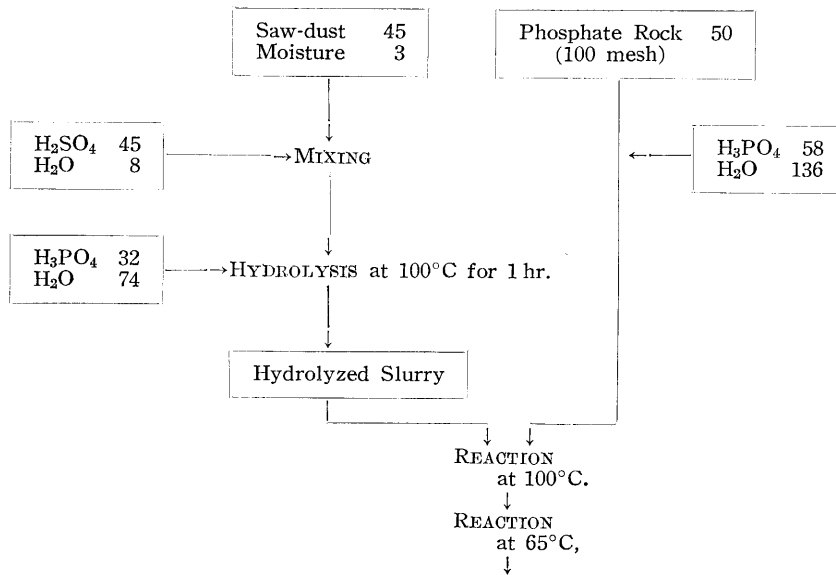


Fig. 10 2.

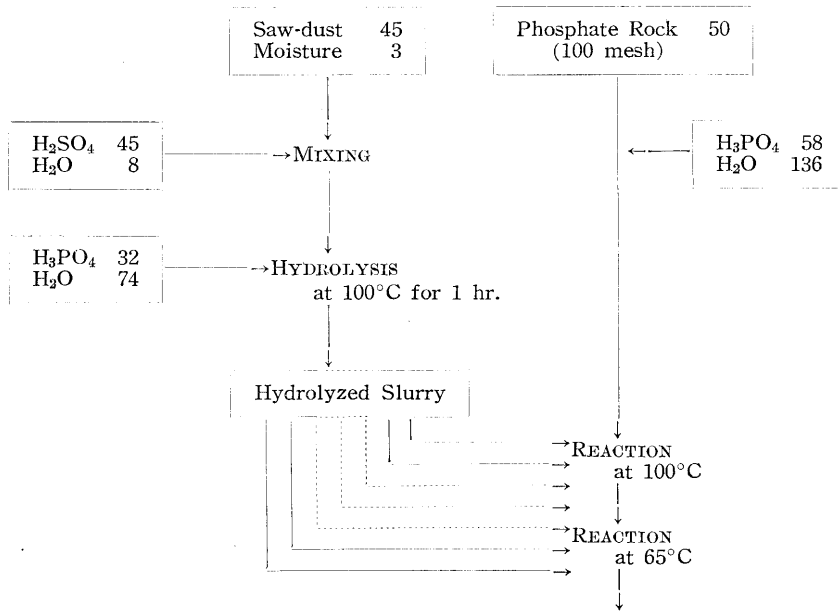


Fig. 10 3.

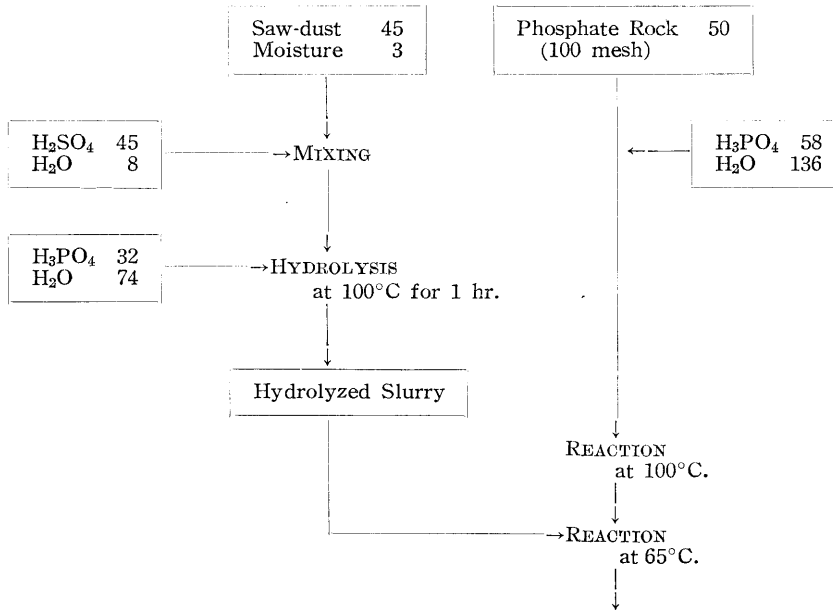


Fig. 11 1.

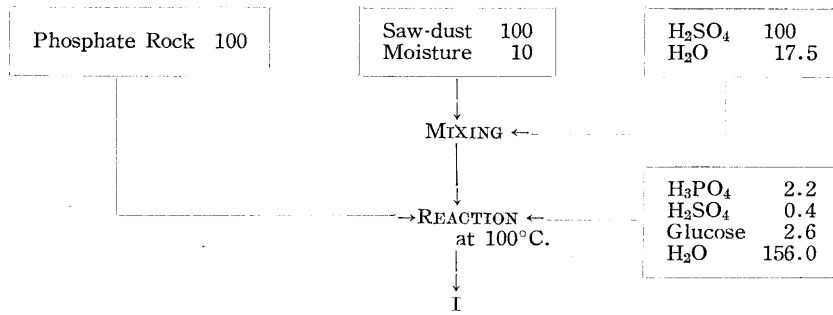


Fig. 11 2.

