再生フミン酸の製造と利用に関する研究 (I)

——瀝青炭の硝酸酸化による再生フミン酸の生成とその性状——

—昭和45年11月5日第7回石炭科学会議講演—

九州工業技術試験所 有田 静児・三木 敏晴・
野田 広・谷原 紘一・
中川 雅直

1. 緒 言

亜炭または褐炭に希硝酸を作用させて得られるフミン酸は、工業的には「ニトロフミン酸」* と呼ばれ、そのアルカリまたはアンモニウム塩は石油井堀削用泥水の調整剤^{1)~4)}や土壌改良剤^{1)~8)}として実際に使用されており、そのほか窯業原料の調整剤^{1)~3)9)}、セメント製造原料の調整剤^{1)~3)}などの利用法が考えられている。また、「ニトロフミン酸」の持つ酸性基を利用するものとして、脱臭剤⁴⁾があり、そのほかイオン交換体¹⁰⁾としての利用などが考えられている。

現在、フミン酸の工業的な製造法は、低炭化度炭を原料とし、希硝酸で酸化する方法が採用されているが、これは原料炭が安価でかつ反応性が大きいためである。しかし、亜炭は均質なものを大量に確保するのに問題があり、また、高炭化度炭と比較するとフミン酸の収量が少ないという欠点がある。一方、高炭化度の瀝青炭は価格の点を除けば原料面での問題はなく、しかもフミン酸の収量が多いという利点があり、また、硝酸濃度を適当に高めれば又む時間を短縮できる

ことなどから、得られるフミン酸の性状と利用目的によつては、原料に瀝青炭を使用することを考慮してよいと考える。

石炭の硝酸酸化に関する研究は多数あるが¹¹⁾¹²⁾、再生フミン酸を得るには1N程度の硝酸を用いた例¹³⁾が多く、高濃度の硝酸を用いた場合には、主としてベンゼンカルボン酸を得る目的で研究されており¹⁴⁾¹⁵⁾、高炭化度炭および高濃度の硝酸を用いて再生フミン酸を得る試みはあまりなされていない。

本報告は、瀝青炭の硝酸酸化によつて再生フミン酸を得るための条件を検討すると共に、高炭化度炭から得られた再生フミン酸の性状、とくにカドミウムイオンに対するイオン交換性を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 試料石炭

硝酸酸化反応に対する原料炭の石炭化度の影響を検討するために、炭素含有量が75~90%の範囲にある6種の九州炭を用いた。その分析値は Table 1 に示すとおりである。

Table 1 Analyses of coals used

Coals	Proximate				Ultimate (d. a. f.)		
	Moisture (%)	Volatile matter (%)	Fixed carbon (%)	Ash (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Takamatsu	4.9	40.2	46.6	8.3	75.7	5.2	0.7
Ōnoura	2.6	41.3	48.6	7.5	80.1	5.7	0.5
Miike	2.2	38.8	54.0	5.0	82.3	5.5	1.3
Hashima	1.8	35.6	57.8	4.8	85.0	6.0	0.8
Shin・ōmine	2.7	28.5	60.7	8.1	87.1	5.0	1.3
Nishikawachi	1.3	22.9	68.6	7.2	89.5	4.8	1.7

これらの石炭はボールミルで 100 mesh 以下に粉碎し、5N 塩酸による処理およびベンゼン・エタノール

* 厳密な意味では天然フミン酸を硝酸で処理したとき得られる褐色無定形、アセトン可溶の有機酸をさす。

共沸混合物による抽出処理を行ない、試料とした。

2-2 硝酸酸化法

試料石炭 5g と所定濃度の硝酸 500 ml を 1 l のフラスコに入れ、かきまぜながら 100±5°C で所定の時間反応させた。冷却後、酸化炭をグラスフィルターに

移し、水洗、乾燥 (P_2O_5 上、減圧下、 $60^\circ C$, 2hr) した後秤量し、酸化炭の収率を求めた。酸化炭中のフミン酸の定量法はつぎのとおりである。酸化炭 3g を 300 ml のフラスコに入れ、3%水酸化カリウム水溶液 150 ml を加えて窒素気流中、 $90\sim 100^\circ C$ で 2hr 抽出した。残渣炭とろ液は遠心分離法で分け、ろ液は塩酸性にしてフミン酸を沈殿させた後、遠心分離し、一度 $60^\circ C$ 以下で乾燥させ、塩素イオンが検出されなくなるまで水洗し、乾燥後秤量してフミン酸の量を求めた。また、残渣炭についても同様にして、その量を求めた。

なお、再生フミン酸を大量に調製する場合は、石炭 50 g, 所定濃度の硝酸 1.5 l を用い、その沸点で所定時間還流して酸化した。

2-3 再生フミン酸の中和当量

中和当量は、溶媒にジメチルスルホキシド (DMSO), 標準液にリチウムメチラートのベンゼン・メタノール溶液を用いる非水溶液電位差滴定法¹⁶⁾ によつて求めた。

2-4 再生フミン酸のイオン交換性

M/5,000 塩化カドミウム水溶液 100 ml にフミン酸 0.1 g を加え、室温で所定時間振とうした後、ろ液をとり、硝酸および過塩素酸を加えて湯浴上で蒸発乾固し、有機物を完全に分解除去した後、希塩酸に溶解して原子吸光度法によつて残存するカドミウムの量を求め、フミン酸によるカドミウムイオンの捕捉率を算出した。この捕捉率の比較から、各再生フミン酸のイオン交換性を検討した。

3. 結果および考察

3-1 石炭の硝酸酸化による再生フミン酸の生成

3-1-1 三池炭の硝酸酸化

九州炭の中で、三池炭は今後ますます量的に重要な位置を占めるようになって考えられるので、まず三池炭の硝酸酸化について検討した。

1) 反応時間の影響

Fig. 1 は三池炭を 1N 硝酸、 $100^\circ C$ で酸化したときの反応時間と酸化炭の収率ならびに再生フミン酸および残渣炭の収率の関係を示したものである。また、Fig. 2 は同様に 2N 硝酸についての結果である。酸化炭および再生フミン酸の収率は反応時間と共に増加し、最大値を通つた後再び減少している。その場合、酸化炭の収率は反応初期において最大となるが、再生フミン酸の収率はそれからかなりおくれで最大となる。これは酸化がまず酸素付加物の形成から始まることから、反応初期における重量増加が著るしく、さらに反応がすすむと石炭の単位構造体の架橋部の酸化切

Coal: 5g, Nitric acid: 500ml

Fig. 1 Oxidation of Miike coal with 1N HNO_3 at $100\pm 5^\circ C$

Coal: 5g, Nitric acid: 500ml

Fig. 2 Oxidation of Miike coal with 2N HNO_3 at $100\pm 5^\circ C$

断とともにカルボキシル基やフェノール性水酸基が生成し、アルカリに可溶性再生フミン酸となるためと考えられる。また同時に、生成した再生フミン酸の構造中の酸化に対して弱い部分が酸化分解されて二酸化炭素や水溶性の成分になるために、反応がある程度以上進むと再生フミン酸の収率が減少する。

硝酸濃度が 1N から 2N になると酸化は著るしく早くなり、再生フミン酸の収率が最大になる反応時間は

硝酸濃度が 1N では約 14 時間であるのに対し、2N では約 6 時間となり、しかも石炭を基準とした収率は 2N の方が高くなった。

2) 種々の濃度の硝酸による酸化

Fig. 3 は三池炭を 0.2N から 13N の硝酸で 100°C, 5 時間酸化した場合の酸化炭と再生フミン酸の収率を示したものである。硝酸濃度が 0.2N と低いときでも酸化炭の重量増加は約 8% であるが、まだ酸化はすすんでおらず、再生フミン酸はほとんど生成していない。硝酸濃度が増加するにつれて酸化はすすみ、酸化炭のアルカリ抽出残渣は数%となり、しかもその大部分が石炭中に含まれていた無機質であつた。

また、硝酸濃度が 12N の場合、酸化炭の収率は 73.5

%であるのに対し、13N では 20.2% と急激に減少している。したがって、これ以上の濃度の硝酸中では、再生フミン酸は不安定であり、容易に分解されてしまうことがわかつた。

Fig. 4 に硝酸濃度を種々変えて三池炭を酸化したときの炭素収率を示した。100°C, 5 時間という酸化条件では、硝酸濃度は 2~3N が最適であり、それより低い濃度では酸化が不足しており、また、それより高い濃度では酸化がすすみすぎて再生フミン酸の収率が低下している。また、Fig. 4 には酸化によって失われた炭素の量も示してあるが、これは試料石炭中の炭素のうち、二酸化炭素や硝酸に可溶性の低分子量のカルボン酸となつたものであり、これは硝酸濃度の増加とともに直線的に増大している。なお、アルカリ抽出によって失われた炭素は、低分子量の水溶性のフミン酸（フルボ酸に相当）の量に対応するものであり、これは硝酸濃度によらずほぼ一定値を示している。

3-1-2 硝酸酸化におよぼす石炭化度の影響

1) 2N 硝酸による酸化

種々の石炭化度の石炭を 2N 硝酸で、100°C, 5 時間酸化したときの酸化炭、再生フミン酸および残渣炭の収率を Fig. 5 に示した。この酸化条件は炭素含有量が 84~85% の石炭に対して最適であり、それより低炭化度炭では酸化がすすみすぎて一度生成した再生フミン酸の酸化分解反応が起きている。また、それより高

Miike coal: 5g, Nitric acid: 500mL,
Reaction temperature: 100±5°C,
Reaction time: 5hr

Fig. 3 Relation between yield of oxidation products and concentration of nitric acid

Coal: 5g, Nitric acid: 500mL,
Reaction temperature: 100±5°C,
Reaction time: 5hr

Fig. 4 Carbon balance of oxidation of Miike coal with nitric acid

Coal: 5g, 2N nitric acid: 500mL,
Reaction temperature: 100±5°C,
Reaction time: 5hr

Fig. 5 Relation between yield of oxidation products and carbon contents of coals

炭化度炭ではまだ酸化が不足しており、特に炭素含有量が89.5%の西川内炭では再生フミン酸はほとんど生成していない。

2) 種々の濃度の硝酸による酸化

Table 2 は再生フミン酸の最適生成条件を見出すために、種々の石炭について硝酸濃度および反応時間を種々変えて酸化した結果を示したものである。条件と

しては反応時間が5時間以内で再生フミン酸の収率は最小80%以上になるように硝酸濃度を選定した。

Table 2 から、試料石炭の石炭化度が高いものほど、高濃度の硝酸を必要とするが、再生フミン酸の収率は高くなり、西川内炭では石炭基準で104.6%の収率になった。

Table 2 Oxidation of coals with nitric acid

Coals	Conditions		Yield of oxidized coal (%)	Extraction with 3% KOH			Yield of humic acid (based on coal) (%)
	Concentration of nitric acid (N)	Reaction time (hr)		Humic acid (%)	Residual coal (%)	Loss (%)	
Takamatsu	1	1	106.9	77.4	12.2	10.4	82.7
"	1	3	103.6	79.5	9.0	11.5	82.4
Ōnoura	2	3	103.4	80.0	9.6	10.4	82.7
"	2	5	100.3	80.8	8.2	11.0	81.0
Miike	2	5	111.5	79.7	12.4	7.9	88.9
Hashima	2	5	114.9	71.6	22.5	5.9	82.3
"	3	3	116.2	74.4	18.2	7.4	86.5
"	3	6	114.6	81.1	7.9	11.0	92.9
Shin・ōmine	3	5	108.8	58.5	32.0	9.5	63.6
"	4	4	110.9	66.1	26.1	7.8	73.3
"	4	6	104.6	80.3	11.5	8.2	84.0
Nishikawachi	5	4	118.6	29.5	66.2	4.3	35.0
"	7	4	120.5	59.4	33.8	6.8	71.6
"	7	5	120.2	87.0	5.7	7.7	104.6

3-1-3 硝酸酸化法による再生フミン酸の調製

Table 2 の結果から、各試料石炭に対する酸化条件を Table 3 のように選定して、石炭 50 g, 硝酸 1.5/

Table 3 Preparation of humic acid by oxidation of coal with nitric acid

Coals	Reaction conditions		Extraction with 3% KOH		
	Nitric acid concentration (N)	Reaction time (hr)	Humic acid (%)	Residual coal (%)	Loss (%)
Takamatsu	1	3	82.2	7.7	10.1
Ōnoura	2	3	79.8	9.1	11.1
Miike	2	5	81.5	11.7	6.8
Hashima	3	4	83.2	9.5	7.3
Shin・ōmine	4	5	80.8	10.8	8.4
Nishikawachi	7	5	91.7	3.1	5.2

を用い、沸点で酸化し再生フミン酸を調製した。得られた酸化炭中の再生フミン酸の含有量を Table 3 に示した。

以上の結果から、石炭化度の高い石炭を原料とした場合、硝酸濃度を適当に高めることによって、容易にかつ高収率で再生フミン酸が得られることがわかった。

3-2 再生フミン酸の性状

3-2-1 元素分析値

Fig. 6 は三池炭を種々の濃度の硝酸で酸化して得た酸化炭と再生フミン酸の炭素および窒素含有率を示したものである。再生フミン酸の炭素含有率は60~65%の間であり、硝酸濃度が高くなるにつれてわずかに低下しているが、特に著るしい変化は認められない。また、硝酸濃度が高いところでは再生フミン酸の炭素含有率が酸化炭のそれよりも高くなっているが、これは酸化炭中に酸化のすすんだ低分子量の生成物が含まれており、その部分はアルカリ水溶液で抽出した場合、液を酸性にしても沈殿せずに失われたためにこのような結果になったものと考えられる。

Fig. 6 Carbon and nitrogen contents of oxidation products of Miike coal

つぎに、再生フミン酸の窒素含有率は硝酸濃度の増加と共に徐々に増加しているが、特に著しい増加は認められなかった。一方、酸化炭の窒素含有率は硝酸濃度が低いところで急激に増加しており、0.5N の場合にも 3.4% の値を示し、2N 以上では窒素は硝酸濃度に対し直線的に増加している。また炭素含有率とは逆に、再生フミン酸の窒素含有率は酸化炭のそれよりも低くなっているが、酸化炭には硝酸または亜硝酸エステルなどアルカリで加水分解されやすい窒素を含む基が存在するためであろうと推定される。

Table 4 Elementary analysis of humic acids

Humic acids	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	H/C
Takamatsu	64.6	3.3	4.2	0.61
Ōnoura	64.2	3.5	3.8	0.65
Miike	65.8	3.8	3.7	0.69
Hashima	66.6	3.2	3.7	0.58
Shin・ōmine	65.9	2.7	3.5	0.46
Nishikawachi	65.9	2.3	4.7	0.42

Table 4 は 3-1-3 で示した再生フミン酸の元素分析値である。各再生フミン酸について、炭素および窒素の含有率は特に差異は認められないが、水素含有率は高石炭化度炭から得たもののほど少なく、したがって原子比 H/C は小さくなり、再生フミン酸は試料石炭の化学構造を受けついでいることを示している。

3-2-2 中和当量

Fig. 7 は三池炭から得た再生フミン酸の滴定曲線を示したものである。曲線 A はフミン酸のみを DMSO に溶かして、リチウムメチラートの標準液で滴定した結果であるが、石炭のアルカリ溶融法で得た再生フミン酸とは異なり¹⁶⁾、明確な変曲点の一つしか現われなかった。曲線 B はこの三池フミン酸に安息香酸を混ぜて滴定した結果であるが、やはり変曲点の一つであることから、変曲点のところでフミン酸と安息香酸が同時に滴定されており、したがってフミン酸の酸性基は安息香酸のカルボキシル基と同程度の酸性度を持つことがわかった。なお、曲線 B から、加えた安息香酸を差し引いて求めた中和当量 (224) は、フミン酸のみのときの中和当量 (222) に一致した。つぎに、曲線 C はこのフミン酸とフェノールの混合物を滴定した結果であるが、新たに変曲点の一つふえている。フェノールの添加量を変えることによって、曲線 C の第 1 変曲点においてフミン酸が滴定され、フェノールは第 2 変曲点で滴定されることがわかった。しかし、曲線 C の第 1 変曲点から求めたフミン酸の中和当量は 283 であり、フミン酸のみの場合よりもかなり大きくなってい

A: Miike humic acid (0.1427g); Eq. wt. 222
B: Miike humic acid (0.1115g) + benzoic acid (0.0120g); Eq. wt. 224
C: Miike humic acid (0.1060g) + phenol (0.0405g); Eq. wt. 283

Fig. 7 Potentiometric titration curves of humic acids in DMSO

Table 5 Equivalent weights of humic acids

(Nonaqueous potentiometric titration using DMSO solvent and lithium methoxide titrant)

Humic acids	Equivalent weights Ia)	Equivalent weights Ib)
Takamatsu	171	223
Ōnoura	198	255
Miike	223	274
Hashima	273	357
Shin・ōmine	192	230
Nishikawachi	226	264

- a) The value for total acid groups (carboxyl and phenolic hydroxyl groups) in humic acid.
b) The value for carboxyl groups in humic acid. The value was obtained by titration of mixture of humic acid and phenol.

る。これはフミン酸の酸性基のうち、酸性が比較的弱いものはフェノールとともに滴定されることを示している。そして、フミン酸中に酸性の弱いカルボキシル基が存在すると考えるよりも、ニトロ基などの電子吸

引性基のためにフェノール性水酸基の酸性が強まったと考える方が妥当であろう。フェノールと安息香酸の中間の酸性度を持つ酸性基はフミン酸のみ、または安息香酸を加えて滴定した場合、多数存在するカルボキシル基と共に滴定されるが、フェノールを加えた場合にはカルボキシル基よりも多数存在するフェノールとともに滴定されるために、Fig.7 のごとき結果になったものと推定される。

Table 5 は Table 3 の各再生フミン酸の中和当量を示したものである。フミン酸単独の滴定では変曲点はすべて一つしか現われず、その中和当量は中和当量 I として示してある。これはフミン酸中の全酸性基（カルボキシル基とフェノール性水酸基）に対する値である。また、中和当量 II は、各フミン酸にフェノールを加えて滴定した場合の第 1 変曲点から求めた値であり、これはフミン酸中の酸性の強い酸性基（主としてカルボキシル基）に対する中和当量である。

再生フミン酸の中和当量は原料の石炭によって若干異なっているが、特に石炭化度との相関は認められなかった。

3-2-3 イオン交換性

再生フミン酸のイオン交換性は山川¹⁷⁾の Na⁺ および Ca⁺⁺、西田¹⁸⁾の Ca⁺⁺ および Ni⁺⁺、松村¹⁰⁾の ¹³⁷Cs⁺—¹³⁷Ba⁺⁺、⁸⁹Sr⁺⁺ および ⁶⁰Co⁺⁺ についての報告があるが、Cd⁺⁺ についての研究はないので、鉱山廃水などに含まれているカドミウムイオンの除去と関連して、再生フミン酸によるカドミウムイオンの交換性について検討した。

Table 6 は Table 3 の各再生フミン酸を用い、M/

Table 6 Capture of cadmium ion with humic acids

Humic acids	Humic acids: 0.1g M/5,000 CdCl ₂ solution: 100ml Shaking time: 7hr at room temperature		
	Concentration of Cd after treatment with humic acid (×5,000M)	Cd uptake (meq./g)	Capture ratio (%)
Takamatsu	0.083	0.367	91.7
Ōnoura	0.081	0.368	91.9
Miike	0.170	0.332	83.0
Hashima	0.120	0.352	88.0
Shin・ōmine	0.083	0.367	91.7
Nishikawachi	0.120	0.352	88.0

5,000 の塩化カドミウム水溶液を処理した場合のフミン酸によるカドミウムの捕捉率を示したものである。なお、使用した再生フミン酸は、1N 塩酸で室温、2 時間処理をして完全に H 型にしたものである。

Table 6 から、石炭の硝酸酸化によって得た再生フミン酸は M/5,000 というカドミウムの濃度が低いところでもカドミウムイオンをかなりよく捕捉することがわかった。再生フミン酸の原料炭の炭化度とカドミウムイオンの交換性との間には特に相関関係は認められない。Table 5 の中和当量と捕捉率の関係をみると、大体において中和当量の小さい方が捕捉率が高くなる傾向が認められるが、例えば端島のように中和当量が大きいかにかかわらず捕捉率もかなり高くなっており、この滴定法で求めた酸性基の量だけからイオン交換性を推定することはできない。

以上、瀝青炭の硝酸酸化によって得た再生フミン酸は、カドミウムイオンをかなりよく捕捉することがわかった。したがって、カドミウムなどの重金属イオンを含有する廃水から重金属の除去または回収に、これらの再生フミン酸を利用できると思われる。

文 献

- 1) 犬飼，燃協誌，**35**，301 (1956)
- 2) 犬飼，渋谷，燃協誌，**38**，296 (1959)
- 3) 樋口，燃協誌，**38**，374 (1959)
- 4) 樋口，Mol，**5**，No. 10，13 (1967)
- 5) 犬飼，有合化，**16**，88 (1958)
- 6) 江川，燃協誌，**42**，620 (1963)
- 7) 樋口，“フミン酸の研究と亜炭の新利用法の研究” (学位論文) p.209
- 8) 西田，“低石炭化度炭の酸化によるフミン酸の製造に関する研究” (学位論文) p.213
- 9) 西村，名工試報告，**6**，115 (1957)
- 10) 松村，日本原子力学会誌，**10**，310 (1968)
- 11) 馬場編集，「石炭科学の進歩」第 1 集，白亜書房，p.290 (1956)
- 12) 舟阪，横川，「石炭化学」共立，p.150 (1960)
- 13) 梶山，横川，渡辺，武上，燃協誌，**37**，582 (1958)
- 14) 12) の p.168
- 15) 大田，平尾，九工大研究報告，**15**，49 (1965)
- 16) 有田，益邑，小串，竹下，燃協誌，**48**，113 (1969)
- 17) 山川，工化，**66**，357 (1963)；資源試報告，70号，p.102 (1968)
- 18) 西田，燃協誌，**47**，894 (1968)；8) の p.187

討 論

座長 山 川 敏 雄 (公害資源研)

座長 : Table 6 の CdCl_2 溶液の pH はいくらか。

有田 : 原液で pH 5 位である。

座長 : 各種金属の陰イオンは違うのか。

有田 : 同じ塩化物である。

木村(公害資源研) : カドミウムのイオン交換についてだが、重金属を捕えるのに最適の条件があるのではないか。

有田 : 現在はフミン酸の収率を上げるのを最重点としているので、その方面は今後の問題である。

座長 : K^+ イオン交換能がよくなるというのが、弱酸型のものが電離促進的であるからであろう。

竹下(九大生研) : 横川さんの前の結果で硝酸が多いとフミン酸のフェノール性 OH 基が選択的に破壊されるというのがどうか。

有田 : フェノール性 OH 基が全然なくなることはないと思う。

座長 : 石炭と硝酸の価格が問題であろうが、工業的に見て宮下さんの御見解は。

宮下(北炭化成) : 収率の点では石炭化度の高いものがよく、硝酸の濃度は価格の点で低い方がよいが、性能の点もあり経済的に見るとむずかしい問題である。

座長 : ニトロ化されるとフェノールは安定化する。一般にフェノールは分解され易いので硝酸との作用は競争反応か、それとも平行反応か。

有田 : フェノール性 OH 基が残っているので、平行に起こっていると思う。硝酸が濃いとフェノールは安定する。

座長 : 低濃度でのイオン交換はキレート作用ではないかという西田氏らの報告があるが、これとの関係はどうか。

有田 : まだよく検討していない。

宮下 : 私共の方でイオン交換について空気酸化と硝酸々化とを比較したが、空気酸化のみでは不十分であった。アルカリ処理をして、加水分解してみたが低濃度(金属イオン)では吸着能は空気酸化の方がよかつた。この意味では有田さんのいわれたニトロ基、ニトロソ基の関与は問題であるが、キレート作用を考えざるを得ない。

有田 : 炭種によつては空気酸化の方がよい場合もあつたが、イオン交換のメカニズムについては、まだ本格的に検討していない。

村田(日本揮発油) : この研究はフミン酸の経済性の問題ではないと思う。吸着の反応速度を問題とすべきだと思う。将来、大量の排水を使用、処理することが必要になるので、重金属の除去には、多少高価でも反応速度が高い交換剤を求める時代になると思う。この方向に努力すべきである。

竹下 : 村田さんから反応速度を重視せよとの御意見があつたが選択性も重視して欲しい。

有田 : 特定のものを選択的に多く吸着するものを作りたいと考えている。カドミウムをよく吸着するものも現在あるが不十分である。

宮下 : イオン交換樹脂と比較した場合、フミン酸の方が重金属を選択的に吸着し、しかも低濃度の方が選択性がよかつた。ただカドミウムは検討していない。アルカリ金属、アルカリ土類金属は吸着には関係しない。

有田 : アルカリ金属はあまり影響しなかつた。カルシウムは現在検討中である。

大内(公害資源研) : 酸化炭はよくないというが、アルカリを入れたらどうか。

有田 : カ性ソーダ処理で少しはよくなると思う。

Studies on the Production and the Utilization of Regenerated Humic Acids (I)

— Preparation of Regenerated Humic Acids by Oxidation of Bituminous Coals with Nitric Acid —

by Seiji Arita, Toshiharu Miki, Hiroshi Noda,
Kōichi Tanihara and Masanao Nakagawa

(Government Industrial Research Institute Kyushu)

SYNOPSIS:—In order to obtain regenerated humic acids from bituminous coals, six kinds of coals—Takamatsu (C:75.7%), Ōnoura (C:80.1%), Miike (C:82.3%), Hashima (C:85.0%), Shin-ōmine (C:87.1%) and Nishikawachi (C:89.5%)—were oxidized with nitric acid under various conditions. In the case of Miike coal, a maximal yield of humic acid (based on original coal) was obtained at the oxidation time about 14 hours with 1 normal nitric acid and about 6 hours with 2 normal nitric acid at 100°C. On the oxidation of bituminous coals with 2 normal nitric acid in 5 hours at 100°C, the yield of humic acids depended upon the rank of coals. Under these conditions coal containing about 84% carbon gave a maximal yield of humic acid. To prepare humic acids in good yields from coals of the higher rank, it was necessary to employ the more drastic oxidation conditions.

Carbon, hydrogen and nitrogen contents, neutralization equivalent weights and cadmium ion uptakes of humic acids that regenerated from bituminous coals were determined.