窒素管法による揮発分の定量(I)

精度に関する予備的試験

— 昭和32年12月3日受理 —

資源技術試験所 似 鳥 次 郎・肥 沼 豊

要旨：一固体燃料の揮発分定量方法の標準化に最大の障害をなす試料飛散の防止を目的として B.S. 1016~1942 記載の窒素管法の検討を試みた。まず飛散性のない照越亜炭を用い、試作窒素管炉の精度試験を行い JIS 法と比較した結果、両者の精度が略同一であるのに対し、平均値間には窒素管法に異状に低い偏りの生ずるのを認めた。追試験の結果、予熱を行う窒素管法では加熱開始温度の上昇に比例して増加し、予熱を行わないときには JIS 法と同一結果を得ることを明かにした。そして BS 窒素管法をそのまま褐炭の揮発分定量方法として坩堝法の代りに用うことが不合理な点を指摘した。

I 緒 言

石炭およびコークス類の揮発分定量方法の標準化を妨げている最大の障害は、定量の際急熱によつて粉末試料の飛散する現象である。これは周知のように本邦のいわゆる亜炭や亜炭コーライトに最も著しく、ついで褐炭や半成コークス類に多くまた高温コークスや無煙炭にも往々起り、まれには粘結炭にも起る。

揮発分定量試験は本来高温コークス工業に伴い粘結炭の乾留生成物の歩留りを知る必要上生じた簡便な試験法である。そしてその限りでは現行の坩堝高温急熱法は、原理上高温コークス工業の操業にマッチし、その測定値は同工業に直結していて、精度も余り悪くないので、便利な試験法としていわゆる工業分析にとり入れられているのである。

しかしこの試験法を他の固体燃料に拡張して適用しようとするとき事情が異つてくる。褐炭類の高温急熱法による揮発分測定値は粘結炭の場合にくらべれば工業的にはるかに重要性にとぼしい。かつ測定精度が悪く、しばしば偏りの伴う修正法を必要とし、それでさえも試料の飛散を防止しえない場合が少なくないので、良心的には、結果を提出しかねることさえある。それ故、白金坩堝を用いる高温急熱法をこの種の固体燃料に適用するのが本来誤りではなからうかと思われることさえある。

しかしそれにもかかわらず各種固体燃料にあまねく適用しようするような高温急熱式揮発分定量方法を標準化しようとする試みは、永い間各国で続けられ今日にお

いても ISO/TC 27 の主要な議題の一つになつている。おもうにその測定値は、高温コークス工業以外の産業にもしばしば重要であり、また石炭の分類上発熱量と結びつけて用いるならば重要な役割をつとめるためであろう。

揮発分定量の際の試料の飛散を防止しようとする試みは、わが国でも永年にわたつて散発的ながら行われており、そのいくつかは JIS 8802 あるいはその改訂版中にとりいれられている。しかし決定的な効果を有する方法は未だ見出されていない。

ASTM, Designation : D 271~48 には 6min 徐熱後 6min 最高温度に加熱する方法を、許容差以内で一致した値を得るまで繰返すように記されている。この方法の不合理な点はわが国でも議論済みであるが、それを承知の上で、JIS においてはやむをえない場合に徐熱法なる旨を明記して使用することを許している。

BS 1016~1942 には石英坩堝を用いる急熱法 (925°C) を採用し、飛散防止には修正法として、(1) 極端な急熱をさけるためにアスベスト薄板を敷く方法および (2) 粘結炭を 20% 添加する方法、を採用している。また別に窒素管法が有効なることを述べている。同規格の別冊で揮発分定量方法の揮発化の資料を纏めたパンフレットの中で、英国の研究者達が上記の諸方法によつて、飛散防止の問題を解決し、褐炭からコークスにいたる各種固体燃料に統一的に適用しようする方法を完成したと述べている。

筆者は1952年から上記諸法の検討に着手したが種々

の事情で1954年にまず窒素管法の実験に着手し1956年に一応終了した。その結果上記の窒素管法は褐炭類はもとより一般に有煙炭の場合に、予熱にもとずく顕著な偏りが介入するので、急熱坩堝法の代用として用うべきでないとの結論を得た。その後 ISO/TC 27 に提出された揮発分定量方法の第一次原案をみると、飛散防止方法として窒素管法が採り上げられているが、無煙炭やコークスに適用されると記されているのみである。上記原案はまた BS 1016~1942の改訂版の原案でもあるから、英国などで実験を重ねた結果われわれと同一の結論に達したのではないかと思う。

II 装置および操作

装置：BS 記載の装置は図1のように窒素管炉および窒素精製装置より成り同時に4つの定量を行い得る

第1図 BS 揮発分定量用窒素管装置

ものである。炉は加熱帯の長さ 12in の太い水平管状炉の中を、内径 $\frac{3}{4}$ in、長さ 1m の石英管 4 本および活性炭を充填した内径 $\frac{1}{2}$ in、長さ 1m の石英管 1 本が貫通したものである。ポンベよりの窒素ガスは、上記の活性炭充填管、アルカリ性ピロガロール入り洗気瓶、濃硫酸入り洗気瓶を通過後四分し、おのおの活栓、濃硫酸入り小バブラーを経て各石英管に導かれる。窒素の流速は各管内で 10cc/min である。

今回の実験装置で上と異なる点は

第2図 本実験の窒素管炉における管の配置

単位；mm

(1) 四角なマッフル炉を利用したので管の配置が異なる。第2図の管の番号は窒素の排出口の方からみた位置に対するものである。炉の容量は 200V, 35amp, 炉室は巾、高さおよび長さがそれぞれ 15cm, 10cm, および 30cm である。管間の中心距離は左右 70mm, 上下 36mm である。

(2) 4本の石英管は内径 21~22mm のものを用いた。この理由は BS 記載の寸法ではポートが小形になり変形コークスを生ずる試料の場合使用しえないためである。

(3) 窒素ガスはまず銅網を充填し 500°C に加熱した管をとおした後上記精製装置に導いた。銅網は毎回アンモニアガスで再生した。

(4) 濃硫酸入り洗気瓶の直後に流動パラフィン入りのマンオメーターを設け窒素の流速を知りうるようにした。

(5) ポートの寸法は BS に示されていない。本実験には内側の寸法で底長 65mm, 底巾 7mm, 容積約 10cc の磁製ポートを用いた。

操作：試料 1g を磁製

ポートに秤取し、予め 600°C (飛散性試料のときは 400°C) に加熱した石英管に挿入する。管 1 本につきポート 1 コとする。40min で炉温を 925°C に上げこの温度に 7min 保つ。ポートを管中の加熱帯から低温部に移し、窒素気流をやや強め室温まで冷却する。冷後 (約 30min 後) ポートを取り出し直ちに秤量する。この減量は揮発分と水分との和に相当する。

本実験で上と異なる点は

(1) 本報の予備実験およびチェック実験 (実験 1, 3, 4 および 5) においては最高温度を 950°C とした。これは実験開始当初 JIS 法との比較に重きをおいたためである。

(2) 窒素の流速を 12~13cc/min とした。本装置の石英管の断面積が BS 記載のものより約 25% 大きいためである。

附記：

(1) 上記の各相異点は、厳密に言えば、BS 窒素管法からわずかに偏つた結果を与えるであろう。しかし同法を検討する上で本質を損うような大きな偏りを招来する種類のものではない。

(2) 予熱速度は実験 1, 3, 4 および 5 において、

すべて $(950 \sim 400)/40 = 13.8^\circ\text{C}/\text{min}$ である。試作した炉は充分これに耐える能力のあるものであつた。

(3) 4本の管内および管間の温度分布は、炉の中心の温度を 950°C に保ち窒素を $12 \sim 13\text{cc}/\text{min}$ の流速で通じつつ測定したとき第1表のようである。

第1表 管内温度分布 ($^\circ\text{C}$)

加熱帯の入口 よりの距離 (cm)	8	12	14	16	18
管の番号					
1	930	942	942	942	936
2	930	945	944	944	941
3	928	945	946	946	935
4	931	946	946	945	939

すなわち各管の中心部に約4cmの均熱帯があつて試料の均一加熱に充分である。また管間の温度差は中央でわずかに 4°C であり意外に少い。

(4) JIS法による揮発分定量装置： 炉はわが国で広く用いられている6本のシリコニットを備えたタテ型管状電気炉。白金坩堝は重量約12gのもの。

(5) 水分定量装置： 普通のアクメ型バイメタル式電気恒温乾燥器の内部に真鍮製の平な内箱（巾、奥行および高さ各20cm, 15cm および4cm）を設けこの中に窒素を通じつつ所定の温度に加熱して使用した。試料容器は直径35mm, 深さ10mmの摺合せ蓋付きアルミニウム製秤量瓶。

III 試料

予備実験およびチェック実験（実験1～6）に用いた試料は宮城県産照越亜炭である。気乾状態で水分約18%で、白金坩堝急熱法によつて揮発分の定量を行う場合飛散を認めず、残留コークスはわずかに凝結する。窒素管内でボートに置いて加熱する場合にも同様であり、窒素管法の精度について予備的試験を行う上に好都合であつた。なお試料はタイラー 60mesh 以下に粉碎後よく混合し数コの瓶に約100gずつに分けて密栓し、いわゆる恒湿試料とすることなしに使用した。

IV 実験の内容

実験1：管間の偏りおよび窒素管法の精度に関する予備的実験

組立てた窒素管炉の管の位置によつて結果に偏りを生ずるか否かを確かめるために予備実験を行った。4本の管に対して4コの定めたボートを4日間毎日組合せを変えて実験を繰返した。従つて実験1はラテン方格型をなしており、同時に管間、ボート間および分析日間の精度を推定することもできる。なお第2表のわりつけにおける分析日の順序は実際の場合にはランダ

マイズされている。

試料、照越亜炭 No. 1

実験方法、操作の項で述べたとおり。

実験の型、ラテン方格

要因 T , 管, 母数模型, T_1, T_2, T_3, T_4

要因 B , ボート, 母数模型, B_1, B_2, B_3, B_4

要因 D , 分析日, 変量模型, D_1, D_2, D_3, D_4

第2表 実験1におけるわりつけ

	T_1	T_2	T_3	T_4
D_1	B_1	B_2	B_3	B_4
D_2	B_2	B_3	B_4	B_1
D_3	B_3	B_4	B_1	B_2
D_4	B_4	B_1	B_2	B_3

第3表 実験1における揮発分定量結果 (%)

	T_1	T_2	T_3	T_4	$\bar{X}_D$	R_D
D_1	49.98	49.85	49.72	49.56	49.778	0.42
D_2	49.96	49.51	49.49	49.48	49.610	0.48
D_3	49.73	49.84	49.69	49.83	49.772	0.15
D_4	50.14	49.94	49.77	50.27	50.030	0.50
$\bar{X}_T$	49.952	49.785	49.668	49.785	49.798($\bar{X}$)	
R_T	0.41	0.43	0.23	0.79		

各分析日の4コの加熱減量定量結果より、同じ日に定量した2回の水分の平均値を引いた値、すなわち揮発分定量値（気乾基）は第3表に示すとおりである。

また要因 B について上のよう整理すれば、

	B_1	B_2	B_3	B_4
$\bar{X}_B$	49.772	49.852	49.808	49.578
R_B	0.50	0.19	0.76	0.65

なお第3表中 $\bar{X}$ は行または列ごとの平均値、 $\bar{X}$ は総平均、 R は行または列ごとの範囲を示す。なお実験全部については、 $n=16$, $\sigma=0.221$ となる。

実験1の結果の検討

(1) $\bar{X}$, R (3σ) 管理限界

要因ごとに常法によつて $\bar{X}$ および R の管理限界を計算すればつぎのとおりである。（管理図省略）

$$\bar{R}_D = 0.3875$$

$$D_4 \bar{R}_D = 2.282 \times 0.3875 = 0.887$$

$$\bar{R}_T = 0.4775$$

$$D_4 \bar{R}_T = 2.282 \times 0.4775 = 1.09$$

$$\bar{R}_B = 0.525$$

$$D_4 \bar{R}_B = 2.282 \times 0.525 = 1.20$$

$$A_2 \bar{R}_D = 0.729 \times 0.3875 = 0.283$$

$$\bar{X} \pm A_2 \bar{R}_D = 49.798 \pm 0.283 = 50.081 \text{ \& } 49.515$$

$$A_2 \bar{R}_T = 0.729 \times 0.4775 = 0.348$$

$$\bar{X} \pm A_2 \bar{R}_T = 49.798 \pm 0.348 = 50.146 \text{ \& } 49.49450$$

$$A_2 \bar{R}_B = 0.729 \times 0.525 = 0.383$$

$$\bar{X} \pm A_2 \bar{R}_B = 49.7798 \pm 0.383 = 50.181 \text{ \& } 49.415$$

各場合 R および $\bar{X}$ はすべて管理状態にある。たとえば要因 T については各管内の繰返しの実験誤差に異状値がなく、また各管ごとの平均値の間にも異状値がないので特定の管の成績が著しく偏っているとは認められない。要因 D および要因 B についても同様である。

(2) 分散分析

つぎに実験1における精度を要因ごとに推定してみよう。計算の便宜上原表(第3表)の各値から49.80を引き100倍しまた行ごとの和を求めれば第4表のようになる。

第 4 表

	T_1	T_2	T_3	T_4	ΣD
D_1	18	5	-8	-24	-9
D_2	16	-29	-31	-32	-76
D_3	-7	4	-11	3	-11
D_4	34	14	-3	47	92
ΣT	61	-6	-53	-6	-4

また ΣB については

B_1 ;	18	-32	-11	+14 = 11
B_2 ;	5	+16	+3	-3 = 21
B_3 ;	-8	-29	-7	+47 = 3
B_4 ;	-24	-31	+4	+34 = -17

分散分析:

$$\text{補正項 } C.F. = (-4)^2/16 = 1$$

二乗和

$$\text{日間 } S_D = (9^2 + 76^2 + 11^2 + 92^2)/4 - 1 = 3609.5$$

$$\text{管間 } S_T = (61^2 + 6^2 + 53^2 + 6^2)/4 - 1 = 1649.5$$

$$\text{ポート間 } S_B = (11^2 + 21^2 + 17^2)/4 - 1 = 214$$

$$S_0 = (18^2 + 5^2 + 8^2 + 24^2) + (16^2 + 29^2 + 31^2 + 32^2) + (7^2 + 4^2 + 11^2 + 3^2) + (34^2 + 14^2 + 3^2 + 47^2) - 1 = 7835$$

$$\text{誤差 } S_E = S_0 - (S_D + S_T + S_B) = 2362$$

分散分析表は第5表に示すとおりである。

第 5 表 分散分析表

要 因	二乗和	自由度	不偏分散	分散比	期待値
日 間 D	3609.5	3	$V_D: 1203.2$	3.05	$\hat{\sigma}_E^2 + 4\hat{\sigma}_D^2$
管 間 T	1649.5	3	$V_T: 549.8$	1.40	$\hat{\sigma}_E^2 + 4\hat{\sigma}_T^2$
ポート B	214	3	$V_B: 71.3$	<1	$\hat{\sigma}_E^2 + 4\hat{\sigma}_B^2$
誤 差 E	2362	6	$V_E: 393$		$\hat{\sigma}_E^2$
計	7835	15			

各要因の不偏分散 V_D , V_T および V_B を V_E で検定するとこれらの分散比はいずれも $F_0^3 = 4.75$ (5%有意水準) より小であつて有意と認められない。すなわち本実験において管間の変動が異状に大であるという

ことはできない。他の要因 D , B についても同様である。

なお第5表より各要因の標準偏差推定値を計算し、もとの単位で示せばつぎのようである。

$$\hat{\sigma}_D' = 0.142, \hat{\sigma}_T' = 0.062, \hat{\sigma}_B' = 0$$

(3) 管間の平均差の検定

管間の偏りについて管間の平均値間の差の検定を行うとつぎのようになる。なお管間の組合せは, 1.2, 1.3, 1.4, 2.3, 2.4 および 3.4 の6種になる。任意の2本の管 A , B の平均値 $\bar{X}_A$, $\bar{X}_B$ 間については

$$t = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{\sigma_e \sqrt{\frac{1}{n_A} + \frac{1}{n_B}}} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

を計算し t 表の値と比較する。ここに

n_A および n_B : 各群内繰返し測定数

σ_e : A , B 2組を組合せた不偏分散 V の平方根

すなわち $\sigma_e = \sqrt{V}$

$$V = (SS_A + SS_B) / (\phi_A + \phi_B)$$

SS_A , SS_B , は管ごとの二乗和

$$\phi_A = n_A - 1, \quad \phi_B = n_B - 1$$

実験1においては管数4本で各4回繰返しがあるから

$$n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 4$$

$$\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \phi_4 = 3$$

第4表より管ごとの二重和 SS を計算すれば

$$T_1: 18^2 + 16^2 + 7^2 + 34^2 - 61^2/4 = 854.75$$

$$T_2: 5^2 + 29^2 + 4^2 + 14^2 - 6^2/4 = 1069$$

$$T_3: 8^2 + 31^2 + 11^2 + 3^2 - 53^2/4 = 452.75$$

$$T_4: 24^2 + 32^2 + 3^2 + 47^2 - 6^2/4 = 3809$$

F 検定: 上の二重和にもとづき任意の2管 A , B の不偏分散 SS_A/ϕ_A と SS_B/ϕ_B との比を計算すれば, どの二管の組合せについても $F_0^3 = 9.28$ (5%有意水準) より小であるから F 検定の結果は有意でない。

t 検定: VI (1) を書改め

$$t = \frac{(\Sigma X_A - \Sigma X_B)/4}{\sigma_e \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{4}}} = \frac{\Sigma X_A - \Sigma X_B}{\sigma_e} \cdot \frac{1}{2.83} \dots \dots \dots (1)'$$

式(1)'の ΣX に第4表

の ΣX_T を用いた σ_e の計算に上記の SS と ϕ を代入し t を計算すれば第6表のようになる。

t 表によれば $\phi_A + \phi_B = 6$

に対し $P = 2.447$ (5%有意水準), $P = 3.143$ (2%有意

第 6 表

管の組合せ	t
1.2	1.33
1.3	2.72*
1.4	1.33
2.3	1.04
2.4	0
3.4	0.62

水準)である。すなわち2管間の平均差の検定の結果は、最高の平均差を有する管1.3間がやや有意であり、その他の組合せでは有意と認むべきものはない。

実験1の総括：

(1) ポート間のバラツキは無視しうるほど小さい
(2) 管間のバラツキあるいは偏りは石炭類の工業分析の実験誤差としては過大なものではない。管1と管3の平均差がやや有意であるが、差そのものはわずかに0.239%であつて懸念すべきほどのものではない。どの管を使用しても極端に偏つた結果を生ずることはないと考えてよい。

(3) 日間の精度はやや悪く検討の余地があるが、一方試料が日間の変動を最も受け易い種類のものであることも考慮せねばならない。

実験2： 実験1と平行に行つたJIS法による揮発分定量

実験1と日と同じくして平行に行つたJIS法による揮発分定量結果は第7表に示すとおりである。試料は実験1と全く同一のものである。

第7表 JIS法による揮発分(%)

	X_1	X_2	$\bar{X}$	R
D_1	54.36	54.28	54.32	0.08
D_2	53.73	54.35	54.04	0.38
D_3	54.11	53.88	53.995	0.32
D_4	54.16	53.95	54.055	0.21

$$n=8, \bar{X}=54.102, \sigma=0.216$$

$$\bar{R}=0.248$$

$$D_1\bar{R}=3.267 \times 0.248=0.810$$

$$g_2\bar{R}=1.88 \times 0.248=0.466$$

$$\bar{X} \pm A_2\bar{R}=54.102 \pm 0.466=54.568 \text{ \& } 53.636$$

R および $\bar{X}$ は管理限界内にある。

実験1と実験2との比較

両実験の結果を比較すれば下に示すようである。

	n	$\bar{X}$	σ
実験1	16	49.798	0.221
実験2	8	54.102	0.216

すなわち両実験の精度 σ 間にほとんど差がなく約0.2であるのに対し、平均差は4.304%であつて窒素管の方が著しく低く、この差は石炭類の工業分析の実験誤差をはるかに越えている。また σ と平均差との間の相違も格段であり、両測定値群間には全く交錯がなく別の分布をなしている。平均差の検定 (t 検定) の結果は高度に有意である (計算省略)。

実験1と実験2は、同一試料に対して全く加熱効果を異にしており、異種の試験法のように思われる。も

ちろん実験1を実験2の代替法として用い得ないことは明らかである。この著しい偏りは何に基因するのであろうか。以下実験3~6はそのチェック実験である。

実験3： 予熱条件を実験1と同一にし最高温度における加熱時間を延長した場合

試料、照越亜炭 No. 2

窒素管法において予熱を実験1と同一条件で行い、950°Cにおける加熱時間を7, 30 および 60minに増加して揮発分を定量する。また同時にJIS法による定量を行つた。結果は第8表に示すようである。この場合揮発分はほとんど増加せずJIS法との差は依然きわめて大きい。一旦予熱を受けた試料はその後高温に長時間加熱しても、揮発分がほとんど増加しない。

第8表 実験3の揮発分定量値(%)

最高温度における 加熱時間 (min)	X_1	X_2	R	$\bar{X}$
7	49.69	49.79	0.10	49.74
30	50.33	—	—	50.33
60	50.32	50.44	0.12	50.38
JIS法	54.52	54.37	0.15	54.44

実験4： 窒素管法による急熱試験

試料、照越亜炭 No. 3

窒素管をあらかじめ950°Cに加熱しておき、試料を容れたポートを予熱することなく直接所定の位置に挿入し一定時間加熱して揮発分を定量する。またこれと平行にJIS法による定量を行つた。結果は第9表に示すとおりである。

第9表 実験4の揮発分定量値(%)

加熱時間 (min)	X_1	X_2	R	$\bar{X}$
7	51.86	52.18	0.32	52.02
10	52.21	51.94	0.27	52.08
15	52.59	52.75	0.16	52.67
JIS法	52.63	52.14	0.49	52.39

窒素管法による急熱試験結果は加熱時間の増加とともにわずかに増加するが、JIS法の結果にほとんど一致する。窒素管法の結果とJIS法の結果とをプールして $\bar{X}$ および R の 3σ 管理限界を求めるとつぎのようになる。(管理図省略)

$$\bar{R}=0.310$$

$$D_1\bar{R}=3.267 \times 0.310=1.013$$

$$\bar{X}=52.288$$

$$A_2\bar{R}=1.88 \times 0.310=0.583$$

$$\bar{X} \pm A_2\bar{R}=52.288 \pm 0.583$$

$$=52.871(\text{U.C.L.}) \text{ および } 51.705(\text{L.C.L.})$$

R および $\bar{X}$ はすべて管理限界内におさまる、両実験

は急熱式揮発分定量法という条件のもとに同一実験とみなしうるのである。

実験5： 窒素管法における加熱開始温度の影響

試料： 照越亜炭 No. 4

実験条件、予熱期間の加熱速度 (950~400)/40=13.6°C/min および最高温度 950°C における加熱時間 7min は実験 1 と同一。加熱開始温度 $T^{\circ}\text{C}$ を第 10 表 1 行目のように変えて、揮発分 $V\%$ を定量する。この場合予熱所要時間 t_{min} は同表 2 行目のようになる。

揮発分の 2 回繰返しの定量値 V_1 および V_2 、範囲 R のおよび 2 回定量の平均値 $\bar{V}$ は 10 表の 3~6 行目に記すようである。

第 10 表 実験 5 の 結果

T $^{\circ}\text{C}$	t min	V_1 %	V_2 %	R %	$\bar{V}$ %	V_C %	$V_C + A_2\bar{R}$ %	$V_C - A_2\bar{R}$ %
15 ⁽¹⁾	68	45.06	45.30	0.24	45.180	44.955	45.250	44.660
400	40	47.12	47.03	0.09	47.075*	47.518	47.813	47.223
550	30	48.53	48.54	0.01	48.535	48.516	48.811	48.221
650	24	49.04	49.09	0.05	49.065	49.182	49.477	48.887
750	15	50.18	50.01	0.14	50.095	49.848	50.143	49.553
850	6.5	50.84	50.99	0.35	50.665	50.513	50.808	50.218
950	0	50.99	51.21	0.22	51.100	51.179	51.744	50.884

注 (1) 常温 * 管理限界外

実験結果の検討： (1), 実験 5 における $\bar{X}$, R 管理限界を常法によつて求めると,

$$\bar{V}_{(5)} = 48.816$$

$$\bar{R} = 0.157$$

$$D_4\bar{R} = 3.267 \times 0.157 = 0.513 \text{ (} R \text{ の out なし)}$$

$$A_2\bar{R} = 1.88 \times 0.157 = 0.295$$

$$\bar{V}_{(5)} \pm A_2\bar{R} = 48.816 \pm 0.295$$

$$= 49.111 \text{ (U.C.L.) および } 48.521 \text{ (L.C.L.)}$$

第 3 図 揮発分発生量と加熱開始温度の関係

$V = \bar{V}_{(5)}$ および $V = \bar{V}_{(5)} \pm A_2\bar{R}$ なる三直線は第 3 図の中央において X 軸に平行なる 3 直線である。UCL および LCL によつて第 10 表の $\bar{V}$ の各値をチェックす

ると, $T = 550^{\circ}\text{C}$ および 650°C のとき以外はすべて管理限界を外れていて, 揮発分発生量は加熱開始温度によつていちじるしく影響を受けることがわかる。

(2) 実験 5 において揮発分は加熱開始温度 $T^{\circ}\text{C}$ の上昇に伴い直線的に増加するようである。 $V \cdot T$ 間の回帰直線 (標準方程式) として,

$$V = 44.855 + 0.006657T \dots \dots \dots (2)$$

が得られる。第 10 表 7 行目の V_C は各 T に対する式 (2) よりの計算値である。

回帰直線の両側に, 普通の $\bar{X}$ 管理図のときのように 3σ 管理限界を仮定し, すなわち

$$V = 44.855 + 0.006657 \pm A_2\bar{R} \dots \dots \dots (3)$$

に対し, 実験 5 における $A_2\bar{R} = 0.295$ を用うれば

$$V = 45.150 + 0.006657T, (4),$$

(U.C.L.) および

$$V = 44.560 + 0.006657T, (5),$$

(L.C.L.)

を得る。これによつて各 T に対する上下の限界を計算し (第 10 表 8 行目 および 9 行目) 各 $\bar{V}$ をチェックすると $T = 400^{\circ}\text{C}$ のときの値のみが限界

外である。この限界外の値が特別の意味を有するのかわかなる実験誤差であるのか, ここで断定することはできないが, $A_2\bar{R}$ が小さく回帰直線よりの偏差 0.473% も過大ではないから, やはり回帰直線に従属すると解しても誤りはないであろう。すなわち実験 5 において揮発分は加熱開始温度の上昇に比例して増加する。また (2) 式より明かなように T の差 100°C に対して揮発分 0.006657% (あるいは約 150°C の差に対して 1%) の偏差を生ずる。

実験 6： 実験 5 と平行に行つた JIS 法による揮発分定量の結果

実験 5 と全く同一試料を用い, 実験 5 と日を同じくして毎日 2 回 JIS 法によつて揮発分の定量を行つた結果は第 11 表に示すようである。

第 11 表 実験 6 の揮発分定量値 (%)

分析日	V_1	V_2	R	$\bar{V}$
1	51.10	50.89	0.21	51.00
2	51.18	50.91	0.27	51.05
3	51.13	50.68	0.45	50.91
4	50.87	50.65	0.22	50.76
5	51.02	50.83	0.19	50.93
6	51.04	50.93	0.11	50.99

$$\bar{V}_{(6)} = 50.936$$

$$\bar{R}=0.242$$

$$D_4\bar{R}=3.267 \times 0.242=0.791$$

$$A_2\bar{R}=1.88 \times 0.242=0.455$$

$$\bar{V}_{(6)} \pm A_2\bar{R}=50.936 \pm 0.455 \\ =51.311(\text{U.C.L.}) \text{ および } 50.481(\text{L.C.L.})$$

R および $\bar{V}$ はすべて管理限界内にある。なお図3の上方のX軸に平行な三直線が、 $\bar{V}_{(6)}$ および $\bar{V}_{(6)} \pm A_2\bar{R}$ に該当する。

実験5と実験6との関係：

図で明らかなように、実験5の $\bar{V}$ のうち $T=850^\circ\text{C}$ および 950°C のときの値が $\bar{V}_{(6)} \pm A_2\bar{R}$ なる限界内に入る。とくに予熱なしの $T=950^\circ\text{C}$ のときの値はほとんど $\bar{V}_{(6)}$ に一致する。これは実験4の結果と同じである。すなわち、窒素管法において、加熱開始温度を急熱法のときの温度に近づけ予熱時間を短縮するか、あるいは全くなくするならば、急熱ルツボ法の結果と一致するようになる。

実験1や実験4は実験5の一部分を行っていたものであることがわかる。

V 予備実験の結論

少なくとも今回用いた亜炭試料についてつぎのように結論することができる。

(1) JIS法 (急熱白金坩堝法) と BS 窒素管法との間には、精度に余り差がないが、平均値間には窒素管法の方に顕著に低い偏りがある。

(2) 窒素管法における揮発分は加熱開始温度の上昇に比例して増加する。

(3) 窒素管法の急熱法と同様に予熱操作などに使用すれば、JIS法と実験誤差の範囲内で一致した結果を得る。

(4) JIS法とBS予熱窒素管法との間の平均値の偏りは、「急熱法」と「予熱法」の間にその原因がある。

(5) 本試験に用いた亜炭試料のような場合、これら両試験法は異種の試験法と解すべきで、一方を他方の代替法として同等に扱うべきではない。

附記：

各種固体燃料についての試験結果は次回に述べる。

Studies on the Volatile Matter Determination by the Nitrogen Tube Method (1)

by Jiro Nitadori and Yutaka Koenuma

(Resources Research Institute)

SYNOPSIS:—In determining the volatile matter of solid fuels, the decrepitation of fuel particles is the most troublesome problem.

To overcome it and to standardize the method, the authors examined the nitrogen tube method specified in B.S. 1016-1942.

At first they tested the precision of the *n. t.* method and compared it with that by JIS method (a rapid heating method at the temperature 950°C , 7min, using platinum crucible).

The standard deviation of both methods are almost same values of about 0.22, while a significant deviation was found between each mean values. The mean of the *n. t.* method is about 4.3 per cent lower.

As the results of the check determinations the authors found that,

(1) Volatile matter by *n. t.* furnace increases linearly with the rise of the temperature at which the preheating is begun, if the heating rate in the preheating period is constant and the heating time at the highest temperature is same.

(2) Volatile matter by the *n. t.* furnace, if the furnace is used as in the case of the rapid heating method without preheating, agrees with that by JIS method.

It seems that the *n. t.* method accompanied with preheating process is a different testing method from that which is usually called the crucible method, at least in determining the volatile matter of lignitic coals.