石炭中の炭酸塩の形の二酸化炭素の 定量に関する研究 第2報

——圧力法の分析所内・所間精度と適用範囲——

—昭和47年10月12日受理—

東京大学工学部 藤森 利美・浦辺 太郎・石川 馨
公害資源研究所 似鳥 次郎・桜井 康三
日本鋼管株式会社 遠藤 正

1. 緒 言

第1報では、石炭中の炭酸塩の形の二酸化炭素定量方法のうち、とくに圧力法について検討し、重量法との間に有意なカタヨリはないことを明らかにした。圧力法は装置、操作が簡単であり、くり返し精度もすぐれているので、JISの改訂時にはこの方法を採用すべきであると考えられるが、JISに採用するためには分析所内精度のほかに分析所間精度をも推定し、許容差を算出する必要がある。そこで第1報で得られた最適条件に基づいて3分析所間で協同実験を行ない、分析所内・所間許容差を算出した。なお石炭化度の低い炭種にはこの方法は適用できないという報告¹⁾があるので、この問題についても検討を行ない、JISの規定に

必要な適用範囲を決定した。

以下それらの検討結果について述べる。

2. 石炭化度の低い石炭への適用の可否の検討

Burns ら²⁾は褐炭および亜炭を塩酸で処理したときに発生する二酸化炭素は、炭酸塩物質に起因するものではないと述べている。もしそうならば、二酸化炭素定量方法をJISに規定するさいに、褐炭、亜炭類を適用範囲から除外しなければならないであろう。この問題を検討するために、次の実験を行なった。

2-1 常温における塩酸添加時の二酸化炭素の発生

第1報の実験(2)のさいに、試料に塩酸を添加したのち加熱するまでの間における圧力上昇が記録してあったので、これを整理すると Table 1 が得られた。

Table 1 Pressure development of the sample treated with acid before heating in the first report

(unit: $\frac{\text{pressure development before heating (mmHg)}}{\text{pressure development after heating (mmHg)}} \times 100$)

	Heating temp. (°C)	Heating time (min)		
		1	2	3
Anthracite Sanyo "egg"	120	86	80	82
	100	81	79	76
	80	87	93	91
Bituminous coal Miike "fine"	120	79	76	80
	100	84	86	78
	80	96	88	81
Subbituminous coal Okinoyama "egg"	120	17	40	33
	100	40	80	75
	80	100	67	50
Subbituminous coal Shinnagakura	120	67	67	63
	100	83	50	67
	80	88	67	57

Table 1 では石炭化度の高いほうが加熱前における圧力上昇の割合が高い傾向が認められる。このことは新長倉炭など、石炭化度の低い銘柄の圧力上昇の原因が山陽無煙のそれと異なっていることを意味するのかも知れないが、はっきりしたことはいえない。

2-2 水によって発生する二酸化炭素

圧力法の規定の操作 (第1報 2-2-2 参照) を変更し、塩酸 (1+1) を用いる代りに水 10ml を用いて、100°C で5分間加熱を行なったときの圧力上昇を測定した。Table 2 にその結果を示す。データは3回の平

Table 2 Carbon dioxide evolved by heating the sample with water

Sample	(expressed as cmHg)	
	Treated with water	Treated with acid
Sanyo "egg" (I 3)	0.1	3.4
Yubari "fine" (II 3)	0.1	1.8
Miike "fine" (II 3)	0.1	2.3
Bibai "fine" (II 3)	0.1	1.4
Taiheiyo "fine" (II 4)	0.1	1.6
Okinoyama "egg" (III 1)	0.3	0.4
Shinnagakura "egg" (III 1)	0.3	0.9

均値である。

Table 2 から低石炭化度の2銘柄、すなわち沖の山、新長倉炭の場合には、水で処理した場合にも酸処理時の 1/3 ないし 3/4 に相当する圧力上昇があることがわかる。これらはいずれも ASTM : D 388 "Classification of Coals by Rank" の III 1 (Subbituminous A coal) に属するものであるが、II 3 ~ I 3 に属する他の5銘柄の場合の圧力上昇はきわめて小さく、れき青炭では酸処理時の圧力発生量の7%以下、無煙炭の場合は3%以下にすぎない。このことは、石炭化度の低い銘柄に酸を添加したときに発生する圧力上昇が炭酸塩の分解に基因するものかどうか疑わしいことを意味している。

2-3 低石炭化度炭中における炭酸塩の存在

Burns ら¹⁾ は、いわゆる褐炭、亜炭類は炭酸塩を分解する性質をもっているから、これらの原炭中にかりに炭酸塩があったとしても長年月の間に分解されて、通常の試料にはもともと炭酸塩は含まれていない——酸を加えたとき発生する二酸化炭素はなんらか別の原因によるものである——と報告している。

筆者らはこれを確認するために、山陽無煙炭および沖の山炭について次の実験を行なった。

試料 5g に炭酸カルシウム 0.5g と水 150ml を加え、100°C で4分間加熱し、生成した二酸化炭素の圧力上昇を測定した結果を Table 3 に示す。

Table 3 Carbon dioxide derived from decomposition of calcium carbonate in contact with subbituminous coal in presence of water

Sample	Carbon dioxide evolved (expressed as cmHg)		
Okinoyama "egg" (III 1)	1.3	1.4	1.3
Sanyo "egg" (I 3)	0.1	0.1	0.1

Table 3 は、沖の山炭は明らかに炭酸カルシウムを分解する性質をもっているが、山陽無煙炭はそうではないことを示している。このことは、沖の山炭のような低石炭化度炭の場合には、かりにその鉱物質の中に炭酸塩が存在していたとしても、長年月の間には分解されて、通常の試料中には含まれていないか、あるいは含まれていても微量であることを示唆している。これは Burns ら¹⁾ の報告と全く同じ結論であるが、かりに炭酸塩が残存しているものとして、これをあらかじめ除去したときの二酸化炭素の発生について、次の検討を行なうことにした。

2-4 脱炭酸塩処理試料に水を添加したときの二酸化炭素の発生

沖の山炭および山陽無煙炭の試料各 15g を塩酸 (1+1) 中で約1時間30分煮沸し、水洗し、乾燥後 5g を秤取した。水10ないし 150ml を加え、100°C で4分間加熱し、圧力上昇から二酸化炭素の発生量を調べた。この結果を Table 4 に示す。データは3回の圧力上昇の平均値である。

Table 4 から次の事項が推察される。

1) 山陽無煙炭の場合には、塩酸処理したのち水を加えて加熱しても圧力上昇はきわめてわずかで、通常の二酸化炭素定量のさいの圧力上昇の3%程度にすぎない。このことは、塩酸処理により炭酸塩が分解されたのちにおける炭酸塩以外の原因による二酸化炭素の発生は、ほとんど無視しうることを示している。

2) 沖の山炭の場合には、かりに試料中に炭酸塩が存在していたとしても、あらかじめ行なわれた塩酸処理により完全に除去されているはずであるが、それにもかかわらず、通常の定量操作の際の圧力上昇の 3/4 ないし 2.5 倍に相当する二酸化炭素の発生が認められる。このことは、通常の定量操作によって発生した二酸化炭素は炭酸塩に基因するものではないことを示している。

Table 4 Carbon dioxide evolved from decarbonated samples by heating in presence of water

Samples	Amount of water added	Pressure evolved from decarbonated coal	(expressed as cmHg)	
			Reference value obtained by ISO/TC 27—490 on untreated coal	
Okinoyama “egg” (Ⅲ1)	10 ml	0.3	0.4	
Okinoyama “egg” (Ⅲ1)	150 ml	1.0	0.4	
Sanyo “egg” (Ⅰ3)	150 ml	0.1	3.4	

2-5 低石炭化度炭における二酸化炭素発生の原因

以上の検討結果から低石炭化度炭に酸を添加し、通常の圧力法の測定操作を行なったときの圧力上昇の原因が炭酸塩の分解によるものでないことが明らかとなったが、その原因として考えられることは次のいずれかであろう。

- 1) 脱カルボキシル反応による二酸化炭素の生成
- 2) 石炭質の酸化による二酸化炭素の生成
- 3) 吸蔵されていたガスの脱着

一般に低石炭化度炭には塩の形あるいは遊離の状態でカルボキシル基が含まれている²⁾³⁾。したがってこのような石炭の脱カルボキシル反応によって二酸化炭素が生成することは考えられないことではないが、Brooks ら²⁾は、5N 塩酸でかつ炭を長時間処理しても脱カルボキシル反応は生じないと報告しているし、Burns ら³⁾も酸または中性の条件下では脱カルボキシル反応は起こりえないと述べている。したがって 1) は圧力上昇の原因ではなさそうである。一方 2) については、微粉碎した石炭を空气中で 100°C で加熱すると酸化を生じ、その程度は石炭化度が低いほど著しいことは明らかにされている⁴⁾⁵⁾。ものの、一般に水中では酸化しにくいはず (溶存酸素以外に酸素源がない) なので、これも主原因とは考えられない。したがって最後に残るのは吸蔵していたガスの脱着である。Mukherjee ら⁶⁾によれば、炭素 81.5~91.4% の石炭を水とともに 100°C で加熱すると、ごく少量の CO₂、CO、H₂、CH₄ が発生したと報告している。CO₂ 以外に H₂ や CH₄ まです生成することは、吸蔵していたガスの脱着⁷⁾を示唆しているが、筆者らのガスクロマトグラフによる追試では、沖の山炭を水とともに 120°C 4 分間加熱した時の生成ガスは二酸化炭素のみで、その他のガスは検出されなかったもので、吸蔵ガスの脱着かどうかは明らかでない。

以上、原因は明らかでないが、いずれにせよ、ASTM : D 388 の分類における Ⅲ (Subbituminous coal) 以下の低石炭化度炭に圧力法を適用したときの圧力発生の原因は、炭酸塩の分解によるものでないことだけ

は明らかなので、JIS M 8813 にこの方法を採用するとき、適用範囲は ASTM : D 388 の分類における Ⅰ、Ⅱ (無煙炭および、れき青炭) に属する石炭のみに限定すべきであろう。

3. 協同実験

3-1 許容差の算出

JIS M 8813 に炭酸塩の形の二酸化炭素の定量方法を新たに採用するためには、分析所内・所間許容差を推定する必要がある。

そこで筆者らは次に示す協同実験を行なって、その結果から分析所内・所間許容差を算出した。

- 1) 参加分析所：東大・工学部、公害資源研究所、日本鋼管(株)技術研究所
- 2) 分析方法：JIS M 8813 原案 (ISO/TC 27—490 の方法を第 1 報の結論のように改善したもの) による。くり返し回数 2 回。
- 3) 試料：2. の実験結果から、この方法の適用範囲には ASTM : D 388 の分類の Ⅲ (Subbituminous coal) あるいは Ⅳ (Lignitic coal) に属する石炭は含むべきではないと考えられるので、この実験では Ⅰ、Ⅱに属する石炭試料のみを選び、Table 5 に示す 6 銘柄を使用した。

各分析所の実験結果を Table 5 に、分析所内・所間精度をもとめるために行なった分散分析の結果を Table 6 に示す。

許容差は次のようにして算出した。

同一分析所内許容差：

$$D_2(0.95)\sigma_w = 2.77\sqrt{V_E} \dots\dots\dots (1)$$

$$= 0.0619$$

異分析所間許容差：

$$D_2(0.95)\sigma_{\bar{x}} = 2.77\sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_w^2/2} \dots\dots\dots (2)$$

$$= 0.0533$$

ただし、 $D_2(0.95)$ は $n = 2$ の R の管理限界をもとめる係数 (確率 95%)

$$\sigma_w^2 = V_E$$

$$\sigma_b^2 = (V_B - V_E)/12$$

(1)式は同一分析所において、同一人が同一試料につ

Table 5 Results of the interlaboratory experiment

		[unit : CO ₂ % (d. b.)]					
Lab.	Sample	Sanyo "Run of mine" (I 3)	Sanyo "egg" (I 3)	Itmann "fine" (II 1)	Miike "run of mine" (II 3)	Miike "fine" (II 3)	Yubari "fine" (II 3)
B ₁	{	2.17	1.27	0.12	1.65	0.71	0.66
		2.17	1.24	0.14	1.67	0.74	0.68
B ₂	{	2.19	1.17	0.16	1.68	0.71	0.75
		2.19	1.18	0.15	1.64	0.76	0.75
B ₃	{	2.23	1.23	0.17	1.65	0.74	0.70
		2.26	1.18	0.15	1.69	0.76	0.77

Table 6 Analysis of variance for the interlaboratory experiment

Source of variation	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F ₀
Samples (A)	16.35460	5	3.27092	6,542**
Laboratories (B)	0.00411	2	0.00205	4.10*
Interaction (A×B)	0.01749	10	0.00174	3.48*
Error	0.00900	18	0.00050	
Total	16.38520	35		

** : Significant at 1 % level

* : Significant at 5 % level

いて異なった時期に行なった2回の測定値の差の許容限界を、(2)式は任意の2分析所が、同一試料についてそれぞれ2回ずつの測定を行なったときの平均値間の差の許容限界(いずれも確率95%)を意味している。

ISO/TC 27—490 の許容差は次のとおりであるから、筆者らの分析所間精度はかなり良好な値であるといえよう。

同一分析所内許容差 : 0.05

異分析所間許容差 : 0.10

ただし JIS 原案の許容差としては、ISO 原案を考慮して分析所間許容差にやや余裕をもたせることとし、

同一分析所内許容差 : 0.06

異分析所間許容差 : 0.01

とした。

3-2 較正方法の比較

協同実験に際して公害資源研究所では、次に示すとおりの較正方法の比較を行なったので、その結果を述べる。

1) ISO/TC 27—490 の方法

試料中の炭酸塩の量に関係なく、常に一定量 (0.12 g) の無水炭酸ナトリウムを使用し、このときの圧力上昇 Δp_0 と試料 wg を用いたときの圧力上昇 Δp から次の式により二酸化炭素を求める。

$$\text{CO}_2\% = 4.98 \Delta p / w \Delta p_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

2) 炭酸ナトリウムの量を変化させて検量線を求める方法

無水炭酸ナトリウムの量を種々変化させて実験を行ない、炭酸ナトリウムの量 (xg) と圧力差 ($y\text{mmHg}$) の回帰線を検量線として用いる方法である。実際の試料の CO_2 分析値は圧力上昇値をこの検量線と比較することにより求められる。この実験における回帰式は、

$$y = 1,020.778x + 1.3$$

であった。

3) 2)にさらに温度補正を行なう方法

測定の基準温度の変化を補正するために、二酸化炭素の発生圧力をすべて 0°C に換算したときの検量線を作成し、これから二酸化炭素分析値を求める方法である。

この場合、炭酸ナトリウムの量 (xg) と圧力差 ($y\text{mmHg}$) の回帰式は次のようになった。

$$y = 1,011.21x + 1.73$$

以上3方法によって計算したデータを Table 7 に、分散分析表を Table 8 に示す。

Table 8 に示すように3方法間に有意差は認められず、いずれの方法を用いても大差はないようである。したがって、JIS に規定すべき較正方法としては、ISO 原案のとおり一定量の無水炭酸ナトリウムを用

Table 7 Comparison of three calibrating methods for the determination of CO₂%

Samples	Method (1) same as ISO/TC 27—490	Method (2) using calibration curve	Method (3) using more precise calibration curve
Sanyo “run of mine” (I 3)	{ 2.19 2.19	2.17 2.17	2.18 2.18
Sanyo “egg” (I 3)	{ 1.17 1.18	1.16 1.17	1.16 1.17
Itmann “fine” (II 1)	{ 0.16 0.15	0.16 0.15	0.16 0.15
Miike “run of mine” (II 3)	{ 1.68 1.64	1.66 1.62	1.67 1.62
Miike “fine” (II 3)	{ 0.71 0.76	0.70 0.75	0.70 0.75
Yubari “fine” (II 3)	{ 0.75 0.75	0.74 0.74	0.74 0.74

Table 8 Analysis of variance for the supplemental experiment

Source of variation	10 ⁴ × sum of squares	Degrees of freedom	10 ⁴ × mean squares	F ₀
Samples (A)	157,801.222	5	31,560.244	8,234**
Methods (B)	9.056	2	4.528	1.18
Interaction (A×B)	3.278	10	0.327	—
Error	69.000	18	3.833	
Total	157,882.556	35		

** : Significant at 1 % level

いる方法でよく、検量線を作成する必要はないように思われる。

4. 結 論

以上の検討の結果、次のように結論することができる。

1) 石炭中の炭酸塩の形の二酸化炭素定量方法は、れき青炭ないし無煙炭 (ASTM : D 388 の分類の I および II に属する石炭) に対してのみ適用すべきである。

2) 石炭化度の低い石炭 (ASTM : D 388 の III 以下) にこの方法を適用したときに生ずる二酸化炭素の圧力上昇は炭酸塩の分解によるものではありえない。

3) この方法の分析所内、所間精度は ISO 原案のそれに比して十分満足すべきものであり、JIS に規定すべき許容差を ISO および ASTM と比較して示すと次のようになる。

	JIS 原案	ISO/TC 27—490	ASTM : D 1756	
			1%未満	1%以上
分析所内 許 容 差	0.06	0.05	0.05	0.10
分析所間 許 容 差	0.10	0.10	0.10	0.20

4) JIS 原案に規定すべき較正方法は、ISO 原案のとおりでよく、無水炭酸ナトリウムの量を変化させて検量線を作成する必要はない。

終りに本研究を行なうにあたり、試料の一部を提供していただいた石炭技術研究所に深謝致します。

文 献

- 1) M. S. Burns, R. A. Durie & D. J. Swaine, *Fuel*, **41**, 373 (1962)
- 2) J. D. Brooks & S. Sternhell, *Aust. J. Appl. Sci.*, **8**, 206 (1957)
- 3) R. A. Durie, *Fuel*, **40**, 407 (1961)
- 4) サンプルング研究資料 No. 90, SC—254 “石炭標準試料による分析誤差検討実験 (第 II 回) 結果, 日科技連 (1956)
- 5) R. F. Abernethy, E. C. Tarpley & R. A. Drogo-wski, Bureau of Mines, Report of Investigations 6440 (1964)
- 6) P. N. Mukherjee & A. Lahiri, *Fuel*, **36**, 176 (1957)
- 7) 大内公耳, 燃協誌, **40**, 767 (1961)

Studies on the Determination of Carbon Dioxide in Coals (II)

—The scope and tolerances of the pressometric method—

by Toshimi Fujimori*, Taro Urabe*, Kaoru Ishikawa*, Jiro Nitadori**,
Kozo Sakurai** and Tadashi Endo***

(University of Tokyo*, National Institute for pollution and Resources**,
Nippon Kokan K. K. ***)

SYNOPSIS:—The authors have studies in the first report on the pressometric and gravimetric methods for the determination of carbon dioxide in coals and concluded that the modified pressometric method (ISO/TC 27—490) was suitable for the specification in JIS.

It is necessary to specify a scope and tolerances when a method is accepted in JIS. The authors, therefore, have studied for this purpose, and concluded as follows:

1) The carbon dioxide evolved when low rank coals which belong to class III (Subbituminous) and IV (Lignitic) in ASTM D 388 "Classification of coals by rank" are treated with hydrochloric acid does not usually originate from carbonate minerals. These low rank coals, therefore, should be omitted from the scope of the JIS.

2) Tolerances calculated from the results of interlaboratory experiment are shown in the next table with that of other standards. The precisions of this method are considered as fairly good figure in comparison with that of other standards.

Standards	Maximum acceptable differences	
	Within same laboratory	Between different laboratories
Results of the interlaboratory experiment	0.062	0.053
Draft JIS M 8813 based on our experiment	0.06	0.10
ISO/TC 27—490	0.05	0.10
ASTM : D 1756 (gravimetric method)	{ under 1.0	0.10
	{ over 1.0	0.20

The draft JIS M 8813—1972 has been prepared based on the above studies, and it will be published in the end of 1972.