コークス中の窒素定量法について (I)

共同実験の解析

— 1978. 11. 21 受理 —

日本鋼管(株) 大西 利英子*, 宮津 隆**
公害資源研究所 似鳥 次郎***

1. 緒 言

コークスの窒素分は、従来いわば「工業的にはほとんど意味のない成分」と考えられていた。強いていえば、終戦後の食料難—肥料不足の時代に、コークス工場における硫安生産管理のために、コークス炉の窒素収支計算に用いられていたことがあるにすぎない。したがって、コークス中の窒素分析方法の研究は、日本に限らず世界各国ともここ20数年間はほとんど行なわれなかったといっても過言ではない。

しかし、近年環境問題が重視され、製鉄業における NO_x の発生が問題となるに及んで、コークス中の窒素が問題視されるようになった。それは、製鉄所で発生する NO_x の約40%が焼結工場に起因するものであり、そして焼結工場から発生する NO_x のほとんどすべてが、焼結燃料として用いられるコークス中の窒素に起因することが判明しているからである。

製鉄業においては、コークス中の窒素低減あるいは排煙脱硝の種々の方策が検討されつつある。しかしながら、実用化にはまだ技術的あるいは経済的な難問を多く残している。日本にとって NO_x の環境問題は、今後も極めて重要であると考えられ、そのためコークス中の窒素量を正確に推定することが急務となっている。

これまでコークス中の窒素の分析は、石炭の分析法に準拠して取り扱われてきた。しかし、石炭はコークスと異なりかなりグラファイト化しており、試料によっては、これらの分析法では分析が困難であることも多く、分析値の信頼性が問題となっている。

日本における石炭およびコークス中の窒素分析法の

標準化に関する経緯は、A. E. Beet, R. Belcher により提案されたセミマイクロケルダール法およびセミマイクロガス化法¹⁾について、1957年に日本科学技術連盟サンプリング研究会が協同実験を行ない、検討を加え、JIS の原案を作成し、1959年に JISM 8813 として制定された。一方、ISO では1969年にセミマイクロケルダール法が ISO/R926 として採用されたが、JIS 法と比較すると、試料の分解時に、分解促進剤であるセレンを加えていない点が異なっている。これは、セレンを分解触媒として用いると、硫酸分解により生成した硫酸アンモニウムをさらに窒素にまで分解してしまい、その結果定量値が低くなるという見解によっている。

これらの事情を背景に、上述のサンプリング研究会では、現状の JIS 法がコークス中の窒素分析法として妥当であるかどうか、また、セミマイクロケルダール法について ISO 法と JIS 法で差があるかどうか、これらの問題について検討を行なうため協同実験を企

Table 1 Proximate analysis of round-robin coke samples

No.	Cokes	Ash	V. M.	F. C.
1	Foundry Coke	7.6	0.5	91.9
2	Metallurgical Coke	11.4	0.5	88.1
3	Coke 1 (U. S., L. V. Coal)	8.7	0.7	90.6
4	Coke 2 (U. S., H. V. Coal)	12.7	0.8	86.5
5	*Dissected B. F. Coke (Bosh)	16.8	1.1	82.1
6	*Dissected B. F. Coke (Lower Shaft)	16.3	1.4	82.3
7	*Dissected B. F. Coke (Upper Shaft)	13.7	1.5	84.8

* Samples were taken from dissected blast furnace after shut down.

*技術研究所第四研究部分析研究室

**技術研究所第一研究部石炭研究室 川崎市川崎区南渡田町1の1

***公害資源研究所資源第3部第3課 埼玉県川口市川口3の1の1

した。同時に、現在かなり日常分析に用いられている機器分析法と、JIS 法あるいは ISO 法との定量値の差について、比較検討を行なった。以下、これらの結果について報告する。

2. 実 験

2.1 コークス試料

Table 1 に示した種類のコークスについて定量を行なった。これらの試料は、それぞれ60メッシュ (250 μm) 以下に微粉碎して、十分に攪拌混合したのち、2分器により分割して分析所に配布された。

なお、試料調製所はつぎのとおりである。

東京瓦斯(株) (No.1 鋳物用コークス)

新日本製鉄(株) (No.2 高炉用コークス)

川崎製鉄(株) (No.3 低揮発分炭コークス)

// (No.4 高揮発分炭コークス)

日本鋼管(株) (No.5 高炉解体コークス高温部)

// (No.6 高炉解体コークス中温部)

// (No.7 高炉解体コークス低温部)

2.2 分析方法

検討した分析方法は、JISM 8813 のセミマイクロケルダール法およびセミマイクロガス化法、ISO であるセレン触媒を用いないセミマイクロケルダール法、参加分析所でそれぞれ採用している各種の機器分析法、の4通りの方法である。参加分析所は、このうち可能な分析方法 (1つとは限らない) で1試料につき独立に2回の測定を行ない、測定値は無水ベースに換算し、有効数字3けたで報告するものとした。実験方法の概略は以下のとおりである。

2.2.1 セミマイクロケルダール法

試料 0.1g のをマイクロケルダールフラスコに入れ、硫酸 4ml および触媒として硫酸カリウム、硫酸第2水銀、(セレン粉末) の 32:5:(1) の混合物 2g を加え、加熱分解する。分解が終了し液が透明となったら加熱を止める。次にこれを水蒸気蒸留して、発生するアンモニアをほう 酸溶液中に吸収後、N/100 硫酸で滴定して窒素量を求める。

2.2.2 セミマイクロガス化法

磁製ボートに試料 0.1g とソーダ石灰約 2g を入れ、950~1000℃ に昇温した管状電気炉内の石英製の燃焼管中に装入し、水蒸気を送りながら分解する。2N 硫酸吸収液中に捕集された窒素を、セミマイクロケルダール法と同様に、蒸留後硫酸溶液で滴定して求める。

2.2.3 機器分析法

有機物中の窒素分析に現在広く利用されているの

は、試料を完全燃焼後、分解ガス中の窒素分をすべて N_2 の形にして定量する Duma 法の原理に基づいた装置である²⁾。ただし定量系としては、二酸化炭素中で熱分解後、 N_2 量を容量法で定量する方法の他に、酸素気流中で燃焼し、分解ガスの熱伝導度を測定する方法などがある。

2.3 参加分析所

協同実験に参加した分析所は、つぎの30分析所である。

安部商事(株) 川崎製鉄(株) (2事業所)

川鉄化学(株) 関西熱化学(株) (3事業所)

神戸製鋼(株) 新日本製鉄(株) (9事業所)

住金化工(株) (2事業所) 住友金属工業(株)

(財)石炭技術研究所 東京工業試験所 日本鋼

管(株) (3事業所) 三井鉱山(株) 三井鉱山

コークス(株) 三菱化成工業(株) (2事業所)

(株)柳本製作所

また分析方法別の参加分析所数は、セミマイクロケルダール法17分析所、セミマイクロガス化法9分析所、機器分析法15分析所であった。

3. 実験結果と解析

3.1 測定値

各方法ごとに得られた実験結果を Table 2, 3, 4 に示した。また、JIS 8402 による異常値検定の結果、異常値と判定されたものを表中に示した。ただし、Table 4 の機器分析法による測定値のうち、B および H の分析所の測定値は、次の理由により異常値とした。燃焼温度の一番低い B 分析所の測定値は、すべての試料について最小値となっており、燃焼温度が低いため分解が不十分であったと推定される。H 分析所の値は、逆に高目に出ているが、他所と異なる点は、試料を再粉碎して200メッシュ (74 μm) 以下としたことである。したがって、分析条件が他所と異なると考えられる。

Table 2, 3, 4 を見比べると、3方法の中では、機器分析法がもっとも定量値のバラツキが大きいこと、試料 No.3, 5 の低揮発分炭コークスおよび高炉解体コークス (高温部) といった試料では、分析方法の違いによる定量値の差が大きいことなどが認められる。Table 2 の Q 分析所に異常値が多く現われているが、これは分解時間を2時間と一定にしているため、試料によっては分解が不十分であったことによるものと推定される。

3.2 分析精度

分析精度を求めるために、各方法および試料別に一

Table 2 Observed values by Semi-micro Kjeldahl method

														(%)	
Sample No.	1		2		3		4		5		6		7		
	Ca.	Se	-	Se	-	Se	-	Se	-	Se	-	Se	-	Se	-
A	1.19	1.27		0.89	0.90	(0.62)	0.50	0.59	0.59	(0.20)	0.19	0.76	0.79	0.91	0.92
	1.25	1.27		0.90	0.91	(0.60)	0.65	0.58	0.62	(0.22)	0.21	0.76	0.78	0.91	0.93
B	1.31	1.30		0.91	0.89	0.74	0.71	0.74	0.74	0.33	0.33	0.83	0.79	0.97	0.92
	1.30	1.31		0.91	0.93	0.72	0.67	0.74	0.72	0.34	0.33	0.81	0.78	0.94	0.92
C	1.34	1.35		0.96	0.95	0.75	0.71	0.71	0.70	0.37	0.32	0.81	0.81	0.97	0.97
	1.34	1.33		0.95	0.96	0.75	0.70	0.71	0.71	0.36	0.33	0.83	0.81	0.97	0.98
D	1.34	1.35		0.94	0.97	0.74	0.75	0.68	0.74	0.35	0.36	0.82	0.85	0.96	0.99
	1.33	1.35		0.94	0.97	0.73	0.76	0.69	0.75	0.36	0.37	0.82	0.85	0.96	1.00
E	1.27	1.30		0.90	0.93	0.71	0.71	0.66	0.67	0.34	0.34	0.78	0.81	0.92	0.96
	1.26	1.30		0.92	0.94	0.72	0.72	0.67	0.65	0.34	0.35	0.78	0.80	0.92	0.95
F	1.29	1.30		0.92	0.94	0.74	0.78	0.66	0.69	0.40	0.39	0.75	0.81	0.94	0.93
	1.28	1.31		0.90	0.90	0.72	0.76	0.65	0.64	0.36	0.42	0.74	0.80	0.92	0.92
G	1.30	1.30		0.91	0.94	0.73	0.75	0.66	0.65	0.37	0.39	0.79	0.80	0.96	0.94
	1.30	1.32		0.94	0.92	0.73	0.74	0.66	0.65	0.37	0.40	0.76	0.80	0.98	0.95
H	1.26	1.28		0.94	0.94	0.69	0.72	0.68	0.68	0.37	0.40	0.80	0.83	0.98	1.02
	1.28	1.29		0.91	0.94	0.69	0.73	0.68	0.70	0.37	0.40	0.77	0.84	0.99	1.00
I	1.28	1.35		0.94	0.96	0.70	0.77	0.63	0.63	0.30	0.36	0.77	0.87	0.91	0.98
	1.32	1.32		0.92	0.95	0.70	0.74	0.62	0.63	0.32	0.38	0.78	0.83	0.92	0.95
J	1.32	1.29		0.93	0.96	0.68	0.77	0.64	0.65	0.36	0.35	0.87	0.79	0.96	0.95
	1.32	1.32		0.96	0.99	0.71	0.74	0.68	0.66	0.35	0.35	0.82	0.80	0.96	0.96
K	1.26	1.25		0.90	0.91	0.68	0.71	0.61	0.61	0.32	0.33	0.78	0.78	0.92	0.90
	1.27	1.26		0.90	0.89	0.70	0.72	0.61	0.66	0.32	0.35	0.78	0.81	0.89	0.90
L	1.31	1.32		0.92	-	0.68	-	0.68	-	0.27	-	0.81	-	1.00	-
	1.27	1.26		0.93	-	0.69	-	0.66	-	0.27	-	0.82	-	0.92	-
M	1.29	1.30		0.90	0.92	0.69	0.64	0.64/0.51)		0.33	0.30	0.75	0.82	0.92	0.96
	1.29	1.37		0.90	0.94	0.70	0.64	0.68/0.52)		0.34	0.34	0.75	0.82	0.93	0.95
N	1.31	1.29		1.01	0.93	0.74	0.67	0.71	0.68	0.35	0.30	0.82	0.80	0.94	0.94
	1.31	1.28		0.92	0.91	0.77	0.67	0.71	0.67	0.41	0.31	0.85	0.76	1.07	0.93
O	1.30	1.31		0.93	0.95	0.77	0.69	0.71	0.70	0.39	0.33	0.80	0.85	0.96	0.95
	1.31	1.33		0.94	0.94	0.77	0.66	0.69	0.67	0.40	0.30	0.81	0.82	0.96	0.96
P	1.28	1.26		0.94	0.92	0.72	0.63	0.68	0.61	0.31	0.22	0.78	0.78	0.95	0.90
	1.26	1.26		0.95	0.90	0.69	0.58	0.67	0.63	0.29	0.21	0.77	0.78	0.91	0.93
Q	1.28	1.28		0.89	0.89	(0.40)	(0.35)	0.56	0.65	(0.15)	(0.15)	0.74	0.73	0.88	0.87
	1.28	1.28		0.91	0.91	(0.45)	(0.27)	0.58	0.66	(0.14)	(0.15)	0.74	0.73	0.91	0.87
Av.	1.29	1.30		0.92	0.93	0.70	0.68	0.66	0.66	0.33	0.32	0.79	0.80	0.94	0.94
Max.	1.34	1.37		1.01	0.99	0.77	0.78	0.74	0.75	0.41	0.42	0.87	0.87	1.07	1.02
Min.	1.19	1.25		0.89	0.89	0.40	0.27	0.56	0.51	0.14	0.15	0.74	0.73	0.88	0.87

(); Outliers

元配置の分散分析を行ない、所間ならびに所内精度を次式により算出し一覧表にし Table 5 に示した。

$$\text{所内精度} \quad \sigma_w = \sqrt{\sigma_b^2} = \sqrt{V_E}$$

$$\text{所間準精度} \quad \sigma_b = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_z^2/2} = \sqrt{(V_L + V_E)/2}$$

$$\text{所間精度} \quad \sigma_x = \sqrt{\sigma_b^2 + \sigma_z^2/2}$$

Table 5 より、全体として所内および所間精度のこともよい方法はガス化法であった。セミマイクロケルダール法は、試料の種類により分析精度が異なる傾向

がある。この傾向は分解触媒であるセレンを用いない方がより大きい。機器分析法は、所内および所間精度ともにもっとも悪い結果が出ているが、これは機器分析法が相対法であるにもかかわらず、今回の協同実験においては、いかなる条件の規制も行なわなかったためと考えられる。

3.3 分析方法間のカタヨリ

異常値を含んだすべての定量値を用い、セミマイクロ

Table 3 Observed values by Semi-Micro gasification method

(%)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Lab.							
A	1.30 1.35	0.96 0.96	0.79 0.78	(0.81) (0.80)	0.35 0.40	0.90 0.85	0.97 0.96
B	1.32 1.32	0.98 0.98	0.82 0.81	0.74 0.76	0.43 0.43	0.85 0.85	0.99 1.00
C	1.33 1.33	0.96 0.98	0.81 0.82	0.76 0.77	0.39 0.42	0.82 0.85	0.93 0.98
D	1.29 1.30	0.95 0.96	0.78 0.78	0.72 0.75	0.37 0.39	0.81 0.82	0.94 0.95
E	(1.26) (1.25)	0.94 0.91	0.73 0.77	0.72 0.72	0.41 0.37	0.81 0.79	0.97 0.92
F	(1.36) (1.35)	1.00 0.98	0.83 0.81	0.77 0.77	0.40 0.41	0.86 0.85	1.00 0.99
G	1.30 1.32	0.97 0.96	0.77 0.74	0.73 0.74	0.38 0.38	0.83 0.80	0.95 0.95
H	1.30 1.32	0.97 0.98	0.78 0.79	0.73 0.76	(0.44) (0.45)	0.84 0.84	0.96 0.99
I	1.29 1.26	0.93 0.93	0.76 0.75	0.74 0.73	(0.34) (0.35)	0.77 0.79	0.91 0.88
Av.	1.31	0.96	0.78	0.75	0.40	0.83	0.96
Max.	1.36	1.00	0.83	0.81	0.45	0.90	1.00
Min.	1.25	0.93	0.73	0.72	0.34	0.77	0.88

(): Outliers

Fig. 1 Mean values and confidence interval of each method

ケルダール法については、分析所、試料の種類、セレンの使用の有無を因子とした三元配置の分散分析を行ない、またセミマイクロガス化法および機器分析法については、分析所、試料の種類を2因子とした二元配置

の分散分析を行なった。この結果、セレンの使用の有無については、母平均間に有意差は認められなかった。方法間のカタヨリについて、分析所内の不偏分散 (V_E) を用い、それぞれの方法についての母平均の信頼区間を信頼率 95% で求めたのが、Fig.1 である。

この結果、全平均値は機器法、ガス化法、ケルダール法の順に小さくなること、分析精度はガス化法、ケルダール法、機器法の順に悪くなることが示された。

次に、試料ごとの傾向について、異常値を除いた場合の定量値の全平均値および信頼区間を求め、Fig. 2 とした。この結果、セミマイクロケルダール法でのセレン触媒の使用は、定量値に影響を及ぼしていないこと、全平均値が、機器法、ガス化法、ケルダール法の順に小さくなる傾向は、コークスの種類により異なることなどがわかった。すなわち、試料 No.1 の鋳物用コークスでは、方法による定量値に差がみられないのに反し、試料 No.5 の高炉解体コークス (高温部) などは、セミマイクロケルダール法での値が、機器分析法での値の 60% 程度になっている。

3.4 L_c 値と定量値との関係

Table 4 Observed values by instrumental analysis

Sample No. Lab.								(%)	
	1	2	3	4	5	6	7	Conditions	
A	1.27 1.26	1.03 1.08	0.81 0.82	0.70 0.65	0.67 0.70	1.04 0.97	1.09 1.10	*T. C. 250 μ m	1100 $^{\circ}$ C 3mg
B	(0.65) (0.61)	(0.66) (0.63)	(0.56) (0.56)	(0.34) (0.35)	(0.37) (0.40)	(0.61) (0.66)	(0.57) (0.49)	T. C. 250 μ m	850 $^{\circ}$ C 2mg
C	1.21 1.24	0.92 0.89	0.63 0.62	0.65 0.67	0.50 0.49	0.76 0.79	0.97 0.94	**V. T. 149 μ m	900 $^{\circ}$ C 100mg
D	1.33 1.32	1.09 1.07	0.85 0.85	0.80 0.81	0.55 0.53	0.94 0.92	1.10 1.07	T. C. 250 μ m	950 $^{\circ}$ C 200mg
E	1.26 1.30	1.04 1.06	0.84 0.86	0.78 0.76	0.52 0.53	0.89 0.90	1.05 1.04	T. C. 250 μ m	900 $^{\circ}$ C 140mg
F	1.17 1.26	1.00 1.05	0.76 0.82	0.69 0.76	0.51 0.58	0.85 0.89	0.98 1.02	T. C. 250 μ m	900 $^{\circ}$ C 100mg
G	(1.01) (0.96)	0.78 0.83	0.85 0.86	0.78 0.76	0.45 0.42	0.73 0.74	0.86 0.90	V. T. 149 μ m	950 $^{\circ}$ C 60mg
H	(1.54) (1.60)	(1.40) (1.29)	(1.00) (1.04)	(0.93) (0.93)	(0.74) (0.68)	(1.13) (1.12)	(1.23) (1.28)	T. C. 74 μ m	950 $^{\circ}$ C 1.5mg
I	1.36 1.36	1.10 1.13	0.89 0.90	0.81 0.83	0.58 0.60	0.98 1.01	1.12 1.15	T. C. 250 μ m	1000 $^{\circ}$ C 300mg
J	1.31 1.29	1.03 1.07	0.83 0.81	0.74 0.75	0.54 0.52	0.88 0.87	1.05 1.07	T. C. 250 μ m	950 $^{\circ}$ C 100mg
K	1.33 1.31	1.06 1.03	0.85 0.84	0.81 0.79	0.55 0.57	0.89 0.87	0.99 1.01	T. C. 250 μ m	950 $^{\circ}$ C 100mg
L	1.40 1.45	1.15 1.15	0.88 0.90	0.81 0.83	0.50 0.55	0.91 0.92	1.07 1.13	T. C. 149 μ m	1000 $^{\circ}$ C 130mg
M	1.30 1.20	1.10 1.01	0.84 0.82	0.71 0.79	0.57 0.62	0.99 1.01	1.17 1.17	V. T. 250 μ m	1050 $^{\circ}$ C 80mg
N	1.32 1.33	1.09 1.11	0.86 0.87	0.80 0.81	0.52 0.53	0.92 0.91	1.06 1.06	T. C. 250 μ m	980 $^{\circ}$ C 150mg
O	1.25 1.24	0.81 0.82	0.68 0.68	0.67 0.68	0.52 0.54	0.80 0.82	0.96 0.97	V. T. 250 μ m	980 $^{\circ}$ C 100mg
Av.	1.25	1.02	0.81	0.74	0.55	0.89	1.02		
Max.	1.60	1.40	1.04	0.93	0.74	1.13	1.28		
Min.	0.61	0.63	0.56	0.34	0.37	0.61	0.49		

* Thermal conductivity method

** Volumetric techniques

(); Outliers

Fig. 2 に示された、分析方法間のカタヨリの程度が、コークスの種類により異なっているのは、コークスのグラファイト化の程度と関係していることが考えられる。そこで、これらのコークスの炭素の結晶子の大きさを知るために、X 線回析法により L_c 値を求めた。(測定は、学振第 117 委員会の方法に準拠) 従来、コークスの L_c 値は履歴温度に比例することが知られており³⁾、コークスの L_c 値を求めて高炉の炉内温度を推定することがしばしば行なわれている。今回の協同実験に用いた 7 種類のコークスの L_c 値を測定し、Table 6 に示した。なお、履歴温度と L_c 値

の関係は、Fig. 3 のようである。

この結果、分析方法間のカタヨリのもっとも大きかった高炉解体コークスの高温部のものは、 L_c 値が 32.7 $\text{\AA}$ と一番大きく、他のコークスに比べグラファイト化が進行していることがわかる。履歴温度だけが異なると考えられる 3 種類の高炉解体コークス (試料 No.5, 6, 7) について Fig. 2 をみると、グラファイト化が進行している順に、全平均値が機器法、ガス化法、ケルダール法の順に小さくなる傾向が著しくなっている。この原因としては、グラファイト化が進むにつれて、ケルダール法では分解が困難な形態の窒素が

Table 5 Results of statistical analysis

(1) Semi-micro Kjeldahl---Se

Including Outliers

Excluding Outliers

Cokes	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$
1 Foundry	17	1.291	0.0155	0.0269	0.0291	17	1.291	0.0155	0.0269	0.0291
Metallurgical	17	0.924	0.0184	0.0159	0.0211	17	0.924	0.0184	0.0159	0.0211
1 (L. V. Coal)	17	0.695	0.0146	0.0777	0.0784	15	0.718	0.0120	0.0254	0.0268
2 (H. V. Coal)	17	0.662	0.0121	0.0437	0.0456	17	0.662	0.0121	0.0437	0.0456
D. B. F. (Bosh)	17	0.326	0.0144	0.0646	0.0654	15	0.345	0.0148	0.0327	0.0344
D. B. F. (Lower)	17	0.790	0.0138	0.0306	0.0321	17	0.790	0.0138	0.0306	0.0321
D. B. F. (Upper)	17	0.944	0.0318	0.0206	0.0305	17	0.944	0.0318	0.0206	0.0305

(2) Semi-micro Kjeldahl

Cokes	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$
Foundry	17	1.302	0.0188	0.0246	0.0280	17	1.302	0.0188	0.0246	0.0280
Metallurgical	16	0.931	0.0148	0.0216	0.0240	16	0.931	0.0148	0.0216	0.0240
1 (L. V. Coal)	16	0.675	0.0378	0.1098	0.1123	15	0.700	0.0318	0.0534	0.0579
2 (H. V. Coal)	16	0.658	0.0168	0.0523	0.0536	15	0.667	0.0172	0.0372	0.0392
D. B. F. (Bosh)	16	0.321	0.0128	0.0726	0.0732	15	0.332	0.0132	0.0516	0.0594
D. B. F. (Lower)	16	0.804	0.0132	0.0291	0.0305	16	0.804	0.0132	0.0291	0.0305
D. B. F. (Upper)	16	0.944	0.0100	0.0336	0.0351	16	0.944	0.0100	0.0336	0.0351

(3) Semi-micro Gasification

Cokes	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$
Foundry	9	1.308	0.0158	0.0278	0.0300	7	1.309	0.0175	0.0144	0.0190
Metallurgical	9	0.961	0.0105	0.0204	0.0218	9	0.961	0.0105	0.0204	0.0218
1 (L. V. Coal)	9	0.784	0.0137	0.0258	0.0275	9	0.784	0.0137	0.0258	0.0275
2 (H. V. Coal)	9	0.751	0.0102	0.0241	0.0256	8	0.744	0.0125	0.0143	0.0168
D. B. F. (Bosh)	9	0.395	0.0178	0.0275	0.0302	7	0.395	0.0198	0.0137	0.0196
D. B. F. (Lower)	9	0.829	0.0172	0.0270	0.0296	9	0.829	0.0172	0.0270	0.0296
D. B. F. (Upper)	9	0.958	0.0200	0.0271	0.0305	9	0.958	0.0200	0.0271	0.0305

(4) Instrumental Analysis

Cokes	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$	<i>n</i>	$\bar{x}$	$^*\sigma_w$	$^{**}\sigma_b$	$^{***}\sigma_{\bar{x}}$
Foundry	15	1.248	0.0327	0.0625	0.0666	12	1.295	0.0318	0.0607	0.0607
Metallurgical	15	1.016	0.0338	0.1647	0.1665	13	1.019	0.0283	0.1067	0.1086
1 (L. V. Coal)	15	0.813	0.0157	0.1134	0.1139	13	0.816	0.0149	0.0782	0.0782
2 (H. V. Coal)	15	0.740	0.0236	0.1282	0.1293	13	0.755	0.0253	0.0540	0.0568
D. B. F. (Bosh)	15	0.545	0.0248	0.0813	0.0817	13	0.545	0.0232	0.0558	0.0582
D. B. F. (Lower)	15	0.891	0.0208	0.1037	0.1207	13	0.892	0.0200	0.0822	0.0834
D. B. F. (Upper)	15	1.022	0.0255	0.1635	0.1645	13	1.042	0.0202	0.0788	0.0801

* σ_w ; Repeatability** $\sigma_b = \sqrt{\sigma_{\bar{x}}^2 + \sigma_w^2/2}$ *** $\sigma_{\bar{x}}$; Reproducibility

できるのか、炭素質の分解に長時間を要するために、窒素分の損失が起こるのかのいずれか、あるいは両者が考えられる。機器法とガス化法との定量値の差については、窒素の形態に問題があるのか、機器分析の際に試料に吸着された窒素やあるいは他のガスを測定したためなのか明らかでない。

L_c 値が分析所間精度に影響を及ぼしているかどうかを調べるために、おのおのデータについてグラフ化して調べた結果、セミマイクロケルダール法の全データを使用した場合に、 L_c 値が大きくなる程分析精度 ($\sigma_{\bar{x}}$) が悪くなる傾向がみられた。この結果を Fig.4 に示す。異常値を除いた場合に同様の図を描くとこの

Table 6 $L_c(\text{\AA})$ Values and the heat treated temperature of cokes

No.	Cokes	$L_c(\text{\AA})$
1	Foundry Coke	15.7
2	Metallurgical Coke	15.1
3	Coke 1 (U.S., L.V. Coal)	21.5
4	Coke 2 (U.S., H.V. Coal)	13.6
5	*Dissected B.F. Coke (Bosh)	32.7
6	Dissected B.F. Coke (Lower Shaft)	16.4
7	Dissected B.F. Coke (Upper Shaft)	14.9

* Samples were taken from dissected blast furnace after shut down.

Fig. 2 Comparison of the observed values by each method

傾向はほとんど無くなってしまふ。このことは、セミマイクロケルダール法の場合、グラファイト化が進んだ試料は分解が困難であるため、分解が不十分となり分析値のバラツキの原因となっていることを示している。なお、機器分析法およびセミマイクロガス化法では、このような傾向はみられない。

3.5 セミマイクロケルダール法での分解時間と定量値との関係

セミマイクロケルダール法での硫酸分解に要した時間と、定量値との関係を調べた。グラファイト化が一番

Fig. 3 Relationship between $L_c (\text{\AA})$ and heat treated temperature of dissected blast furnace cokes

Fig. 4 Relationship between $L_c (\text{\AA})$ and reproducibility (σ_x) in Semi-micro Kjeldahl method

進んでいると考えられる試料 No.5 の高炉解体コークス (高温部) と、グラファイト化の進んでいない No.1 の鋳物用コークスについてのグラフを示すと、Fig. 6 になる。この結果、グラファイト化の進んでいる試料 No.5 では、分解触媒であるセレンを用いた場合と用いない場合では分解に要する時間が2倍以上違う。また ISO で問題となっているセレン触媒を使

Fig. 5 Relationship between observed values and using time of acid digestion sample-- No. 1 Foundry coke

Fig. 6 Relationship between observed values and using time of acid digestion sample-- NO. 5 dissected blast furnace coke (Bosh)

傾向がある。また、分解が困難であるからといって、途中で分解を停止すると、当然のことながら定量値は低くなる。

3.6 機器分析法

今回実施した機器分析法での定量値は、Table 5 および Fig. 1 に示したように、他の分析法と比較するとかなり所間精度が悪かった。この理由は、各所でそれぞれ実施している分析方法で測定することにし、いかなる分析条件の規定もしなかったためと思われる。実験条件ごとに測定値の傾向を調べた結果、測定値に影響を及ぼしていると考えられる条件としては、加熱温度、試料粒度、定量系などが挙げられる。今後、機

器分析法を規格化していく場合には、協同実験などにより分析の最適条件を見出ししていく必要がある。またもう一つの課題としては、セミマイクロケルダール法、セミマイクロガス化法との定量値の差がどのような理由により生ずるのかを調査する必要がある。

4. 結 論

コークス中の窒素定量法について、現状の分析法の問題点を明確にするための協同実験を行なった結果、次の結論を得た。

- 1) セミマイクロガス化法は、検討した分析法の中でもっとも所内・所間精度のよい方法であった。
- 2) セミマイクロケルダール法の硫酸分解の際に、セ

用した場合に定量値が低値を示すという点については、はっきりとした傾向は認められなかった。Fig. 6に見られるように、セレンを使用しない場合でも、分解時間が50時間以上と長くなると、定量値が低くなる。レン触媒を添加しないと、試料によっては50~60時間の加熱が必要である。セレンを加えても、分解に20時間程度かかるものもある。

3) 分解触媒としてセレンを加えた場合と加えない場合と比較して、分析値に有意差は認められない。ただし、分解時間が必要以上に長すぎないように、十分な注意を要する。

4) セミマイクロケルダール法とセミマイクロガス化法による定量値を比較すると、試料によってはガス化法の方が高くなっている。これは、グラファイト化の進んだコークスでは、分解が困難であるため加熱が長時間に及び、その過程で窒素分の損失が起こったのか、グラファイト化が進むと酸分解では分解しきれない形態の窒素が生ずるためと考えられる。

5) 機器分析法は現状のままでは、かなり分析所間

精度が悪い。今後、各装置ごとに最適な分析条件を求めて標準化していく必要がある。

6) 機器分析法とケルダール法およびガス化法の定量値を比較すると、差が見られるが、これは単に分析法だけの問題であるのか、分析される窒素の形態によるのか、今後明らかにしていく必要がある。

あとがき

コークス中の窒素分析法に関しては、従来あまり検討された例がなく、組織的に行なわれた例としては、おそらく本協同実験が世界最初のものといえよう。本協同実験に参加された分析所各社、ならびに発表を許可された日本科学技術連盟、サンプリング研究会・分析小委員会の各社に厚く感謝致します。

文 献

- 1) A. E. Beet et al., *Fuel*, 17, 353 (1938)
- 2) 有機微量定量分析, 有機微量分析懇談会編 (南江堂)
- 3) 福山辰夫ほか, 燃協誌, 47, 607 (1968)

Studies on Determination of Nitrogen in Coke Statistical Analysis of Round-Robin Study

Rieko OHNISHI*, Takashi MIYAZU* and Jiro NITADORI**

(*Technical Research Center, Nippon Kokan K.K. & **National Research Institute for Pollution and Resources, MITI)

SYNOPSIS:—Inyerlaboratory experimental work has been undertaken at the 30^{*} different laboratories to study the following items on the determination of nitrogen in coke.

- 1) Whether there occurs the significant difference between analytical values obtained by Semi-micro Kjeldahl methods using a catalyst mixture including selenium and that excluding it.
- 2) Whether the difference of analytical values is recognized between in Semi-micro Kjeldahl method and Semi-micro Gasification method. The comparative study of instrumental method were also undertaken for a reference. The following conclusions were derived from the above experiment.
- 1) Significant bias between results obtained using two kinds of catalyst mixture (including or excluding selenium) in Semi-micro Kjeldahl method can not be observed if the digestion is carried out carefully.
- 2) The analysis can be carried out more quickly and more precisely in Semi-

micro gasification method than in Semi-micro Kjeldahl method.

This is recognized to be because the complete digestion of coke is relatively difficult in Semi-micro Kjeldahl method.

- 3) It is considered that the difference of analytical values on coke suffered in high temperature between in Semi-micro Kjeldahl method and in Semi-micro gasification, derives from reason below.
 - a) Final titration is carried out in the condition of still insufficient digestion because the development of graphitization makes the digestion difficult in Semi-micro Kjeldahl method.
 - b) The loss of nitrogen during the digestion usually taking a long time leads to the lowering of observed values.
 - c) As another possibility, there is not denying the existence of nitrogen which is not completely decomposed by the Semi-micro Kjeldahl method when coke suffered in high temperature is analysed.
-