

## セミマイクロケルダール法による石炭・コークス中の窒素分析法の検討

新日本製鐵(株) 基礎研究所 ○小池 俊夫 工博 山口直治

1. 緒言 石炭およびコークス中の窒素を分析する場合、セミマイクロケルダール法 (JIS M 88.13) では試料の分解に長時間を要し、作業性も悪いことから、最近では、作業性も良く、短時間で分析できるデュマ法 (コールマン自動分析計) や熱伝導度法 (柳本 CN コーダー) 等の乾式分析法が多く用いられるようになった。ところが、両者の分析値は一致せず、前者より後者が高値を示すため、どちらが正しいかを究明する必要が生じた。

そこで、JIS法で分析操作についての詳細な記述がなく、従来から、試料の分解に難点があるといわれて来たセミマイクロケルダール法について、低値となる要因を検討した。

2. 実験方法 加熱時間と窒素定量値の関係を調べた。石炭は短時間で分解したが、分解直後はやや低値であり、約1時間の加熱継続で最高値を示した。コークスは分解に50時間以上を要し、普通コークスは未分解物があっても、分解途中で最高値を示し、完全分解時はやや低値になった。熱処理コークスは完全分解時に最高値を示した。分解温度を高くすると、熱処理コークスでも分解途中で最高値となり、完全分解では低値になった。未分解物中にはいずれも窒素が残存していた。この現象について、硫酸アンモニウムで検討した結果、酸分解で生成した硫酸アンモニウムが加熱時間にもない、主に、熱分解して減少するためであることがわかった。この減少量は長時間になるほど、分解温度が高くなるほど、および硫酸量が少なくなるほど増大した。

コークス試料を短時間ずつ、繰返し分解して求めた合計窒素は、1回の長時間分解で求めた値より高値となったが、乾式法の値よりは低値であった。コークス試料を酸分解し、その未分解物をデュマ法およびセミマイクロケルダール法で分析した値および合計窒素は一致した。このことから、両方法間で定量値に差があるのは、酸分解した窒素分の中に、デュマ法では定量されるが、セミマイクロケルダール法では定量されない、即ち、酸分解によって、アンモニアにならない窒素があるためと考えられた。

窒素の化合物形態によるアンモニア回収率を試薬で検討した結果、複素環化合物としてのカルバゾールおよびキノリン、ニトロ化合物としての0-ニトロジフェニルは、ほぼ全窒素を回収できたが、アゾ化合物としてのメチルレッドおよびアゾベンゼンは、回収率が悪く、バラツキも大きかった。

3. 結果 石炭およびコークス中の窒素分析法としては、セミマイクロケルダール法よりもデュマ法等の乾式法の方が正確であると考えられた。セミマイクロケルダール法は、長時間の分解を要する試料では、酸分解で生成した硫酸アンモニウムが熱分解するために低値となるほか、含有されている窒素の化合物形態によってはアンモニアにすることができず、やはり、低値を与えることがわかった。