

川崎製鉄

技術研究所

畑 俊彦 ○河野吉久

1 緒 言

コークス中のN分が焼結排ガス中の NO_x 濃度に大きく影響し、またコークス中のN分の NO_x への転換率を知るために正確な分析法が必要となった。分析法としてケルダール法、乾式法が採用されているが両者間にバイアスがあり、いずれが真値に近いかが問題になっている。このたび当研究所に窒素自動分析装置を導入し、実用化試験を行なった結果、一般に乾式法が高値を示したので両法のバイアスの原因を究明するための実験を行なったので報告する。

2 実験方法

(1) ケルダール法における未分解窒素の測定：分解しにくい普通コークス、無煙炭コークスをケルダール法により分解し、溶液を濾過して残渣を集め、乾燥後残渣中のNをナイトロマトで分析して未分解窒素の量を調べた。

(2) 石炭およびコークス分析における両法の比較：石炭、コークスを両法により分析し、コークスの種類、石炭の炭化度とN分析値との関係と調べた。

(3) 試薬による検討： NH_3 になりにくいといわれる基を含む化合物、石炭中に存在する複素環式窒素化合物を両法で分析し結合状態の影響と調べた。また後者については焼結原料に添加して焼結試験を行ない NO_x の発生状況を調べた。

(4) 乾式法における残留窒素の測定：乾式法の燃焼残渣中のNをナイトロマトにより分析し、残留N量を求めた。

3. 実験結果

(1) ケルダール法の残渣にはNは認められず、一般のコークスは通常の分解法で殆んど完全に分解すると考えてよい。

(2) 普通コークスと原料炭のみに大きなバイアスが認められ、コークス原料である石炭の炭化度によるNの結合状態の差がバイアスを生ずる要因と考えられる(表1)。

(3) ケルダール法では $(-N=N-)$ 、 $(-NO_2)$ などの NH_3 になりにくい基を含む化合物とか、石炭中に存在する複素環式窒素化合物は乾式法に比べ低値を示す(表2)。

(4) 複素環式窒素化合物は焼結試験で NO_x に転換するので焼結試験には理論値に近い値がでる乾式法の採用がよい。

(5) 乾式法の燃焼残渣中に若干Nが残留する(表3)。

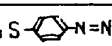
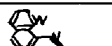
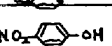
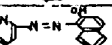
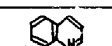
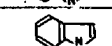
4 結 言

一般に乾式法の方が高値を示すが、このバイアスの原因はケルダール法の試料の分解が不十分のためでなく、コークス中に NH_3 になりにくい窒素化合物とか、複素環式窒素化合物を含むためと考えられる。したがって乾式法の値が真値に近い(コークスの種類により若干低値を示すが)と考えられる。

表1 ケルダール法と乾式法の比較

試 料	N 定 量 値 (%)		差 (%)
	乾式法	ケルダール法	
褐 炭	0.59	0.55	0.04
褐炭コークス	0.32	0.32	0
原料炭A	1.31	1.10	0.21
普通コークスA	0.95	0.72	0.23
原料炭B	1.61	1.42	0.19
普通コークスB	1.31	1.14	0.17
無 煙 炭	1.05	1.01	0.04
無煙炭コークス	1.05	1.01	0.04

表2 ケルダール法と乾式法の比較

試 薬	N 定 量 値 (%)		
	乾式法	ケルダール法	理論値
NaO_3S  ①	12.43	9.80	12.83
 ②	13.94	13.72	14.12
NO_2  ③	9.93	8.72	10.22
 ④	16.33	8.88	16.86
 ⑤	17.32	11.34	17.70
 ⑥	10.43	8.29	10.84
 ⑦	11.78	12.04	11.95

① メチルオレンジ ② O-7エナントロリン ③ P-ニトロフェニール ④ ポリジルアゾナフトール ⑤ ヒリジン ⑥ キノリン ⑦ インドール

表3 乾式法の燃焼残渣中のN分析値

試 料 (燃 焼 残 査)	ケルダール法 との比較	N分析値 (%)	参 考 C (%)
褐炭コークス	一致	0.003	0.013
普通コークス	高 値	0.062	> 0.25
無煙炭コークス	高 値	0.068	> 4