

UDC 662.749.2 : 546.17 : 543.062 : 546.17-31

論文

コークス中の窒素定量におけるケルダール法とジューマ法の比較検討*

畑 俊彦**・河野 吉久**

Comparative Studies of Kjeldahl Method and Dumas' Method on the Determination of Nitrogen in Coke

Toshihiko HATA and Yoshihisa KONO

Synopsis:

The establishment of an accurate analytical method of nitrogen in coke has recently become important in connection with the reduction of nitrogen oxides (NO_x) in flue gas from iron ore sintering plants.

The wet method (Kjeldahl method) and dry one (Dumas' method) have been widely used for the determination of nitrogen in coke.

In a recent paper, however, it was reported that the difference of analytical values was observed between Kjeldahl method and Dumas' method on the analysis of nitrogen in coke and the former has generally given lower values.

Therefore, the authors carried out experiments to confirm this point and also to clarify the reason of the difference between the two methods by using various coals, cokes, and organic reagents.

As a result, the following points became clear.

- (1) No nitrogen was detected in the insoluble residue after the cokes had been treated by Kjeldahl method. Therefore, the reason why the wet method gives lower values can not be attributed to the dissolution method of samples.
- (2) The reason can be ascribed to the existence of nitrogenous radicals which are contained in coal (raw material of coke) and will not easily change into ammonia.
- (3) Only bituminous coal and coke produced from the coal showed considerably large difference compared with any other coal and coke.
- (4) Bituminous coal contains much nitrogenous radicals in comparison with other kinds of coals.

1. 緒 言

コークス中のNが焼結炉排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) 濃度に大きく影響¹⁾することが明らかになったため、低Nコークスの探索およびコークス中のNの NO_x への転換率を知る必要から、コークス中のNの正確な分析法が必要となった。一般に分析法としては湿式法(ケルダール法、ミクロガス化法)²⁾、乾式法(自動ジューマ法-測容法、熱伝導度法)³⁾⁴⁾が採用されているが、両法間にバイアスがあり、どちらの方法によつて得た値が真値に近いかが問題⁵⁾となつている。そこで筆者らは、これらの点を確認するとともに、両法間のバイアスの原因を究明するために、各種の石炭、コークスおよび有機試薬を用いて、新しく導入したジューマ法に基づくN自動分析装置を用いる乾式法とケルダール法により実験を行なつたので報告する。

2. 実 験 装 置

実験には下記の分析装置を用いた。

(1) N自動分析装置(有機元素分析用)

コールマン社製 M-29-B 型で、ジューマ法に基づく測容式の分析装置で、試料を燃焼させて試料中のNを N_2 としてアゾトメーター(N_2 計)によりNを定量するので、操作の概略は次のようである。

CuO を充填した燃焼管の中に試料を入れ、装置に取り付け、ダイヤルをスタートさせると CO_2 が管内の空気を追い出し、上下移動炉がせり出して、燃焼管をはさんで上下して試料を燃焼させ、試料中のNを CuO および還元 Cu によつて酸化あるいは還元し、最終的にはすべて N_2 にかえる。この N_2 を CO_2 で追出し、 KOH 溶液を満した N_2 計に導入する。この N_2 の体積を測定し、重量に換算して試料中のN含有率を求める。

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 1 月 14 日受付 (Received Jan. 14, 1978)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

Table 1. Composition of coal and coke used experiment.

Sample		Composition (%)					
		Moist.	Ash	V. M	F. C	S	N*
Coal	Brown coal	—	2.1	9.0	88.9	0.12	0.55
	Bituminous coal-No. 1	1.1	10.8	19.8	68.3	0.69	1.10
	Bituminous coal-No. 2	3.0	9.3	35.3	52.4	0.63	1.62
	Anthracite-No. 1	5.4	13.4	6.5	74.7	0.16	0.34
	Anthracite-No. 2	4.7	17.5	6.7	71.1	0.33	1.01
Coke	Coke produced from brown coal	—	2.0	2.8	95.2	0.15	0.32
	Coke produced from bituminous coal-No. 1	—	12.8	1.0	86.2	0.19	0.72
	Coke produced from bituminous coal-No. 2	—	14.4	1.6	84.0	0.20	1.14
	Coke produced from anthracite -No. 1	—	—	0.6	—	—	0.23
	Coke produced from anthracite -No. 2	—	—	0.8	—	—	0.59
	Oil coke	—	0.3	5.2	94.5	2.50	2.85

* Analytical value by Kjeldahl method.

分析条件

試料採取量：70~100mg (N_2 発生量 2 000~4 000 μ l),
 助燃剤：CuO + Co₂O₃ (1+1) を試料と等量混合，キャ
 リアガス(CO₂) 流量：スタート時 5~7 ml/min, 置換
 時 300 ml/min 以上，予備加熱および燃焼時 5~7 ml/
 min, N_2 追出し時 60 ml/min, 燃焼時間：30 min, 燃
 焼(酸化炉)温度：970~1 010°C, 還元炉温度：600°C.

(2) N自動分析装置(鉄鋼分析用)

国際電気製 VK-4 型，熱伝導度方式の分析装置「ナ
 イトロマット」で，湿式法および乾式法における未分解
 残さおよび燃焼残さ中に残留するN量を調べるために使
 用した。しかし，本装置の適用については十分な検討が
 行なわれていないため問題はあるが，次の理由により使
 用した。①ここでは，ケルダール法の未分解残さ中にN
 が存在するか否かを定性的に把握するのが目的である。
 ②ナイトロマットは加熱温度が高く(1 900°C)，そのう
 え低濃度のNが検出可能(鋼の場合，試料 0.5 g を採取
 したとき 7ppm 以上定量可能)である。

分析条件の概略は次のようである。

試料採取量：30~50mg を Sn 箔に包む，助燃剤：純
 鉄 0.5 g を黒鉛ルツボに入れる。その他：鉄鋼試料の分
 析に準ずる。空試験を併用する。

(3) C分析装置

川鉄計量器製，電導度方式の分析装置で湿式法および
 乾式法における未分解残さおよび燃焼残さ中に残留する
 C量を調べるために使用した。

(4) ケルダール法分析装置

JIS M 8813 (1963) に準じたものを使用した。

Table 2. Composition of organic reagent used experiment.

Reagent	Structural formula	Theoretical value (N%)
Methyl orange (powder)	<chem>NaO3S-C6H4-N=N-C6H4-N(CH3)2</chem>	12.83
O-phenanthroline (powder)	<chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem>	14.12
P-nitrophenol (powder)	<chem>Oc1ccc(cc1)[N+](=O)[O-]</chem>	10.22
Pyridylazonaphthol (powder)	<chem>Oc1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem>	16.86
Pyridine* (liquid)	<chem>c1ccncc1</chem>	17.70
Quinoline* (liquid)	<chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem>	10.84
Indole* (powder)	<chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2</chem>	11.95

* Hetero cyclic nitrogen compound existing in coal

3. 実験試料

実験には下記の試料を用い，その組成を Table 1 およ
 び Table 2 に示した。

石炭：炭化度の異なつた 3 種類の石炭(褐炭，瀝青炭，
 無煙炭)を用いた。

コークス：上記の石炭をコークス試験炉で乾留して造
 つたコークスおよびオイルコークスを用いた。

有機試薬：ケルダール法で NH_3 になりにくいといわ
 れている基を含む化合物および石炭中に存在する複素環
 式N化合物を用いた。

4. 実験方法

4.1 試料中のNの定量

実験試料(石炭，コークス，有機試薬)中のNをケル
 ダール法および乾式法(以下，コールマン自動N分析装

置による方法をいう)の両法により定量した。

4.2 湿式、乾式両法における分析残さ中に残留する N および C の定量

4.2.1 ナイトロマトによる残さ中の N の定量

(1) ケルダール法の場合

コークスを JIS 法²⁾にしたがつて分解フラスコに取り、 H_2SO_4 および分解剤を加えて試料を加熱分解する。分解後溶液を濾紙 5A で濾過して未分解残さを集め、これを $100^\circ C$ で乾燥したのち、ナイトロマトを用いて残さ中に残留する N 量を求めた。

(2) 乾式法の場合

燃焼残さを取り出し、ナイトロマトを用いて残さ中に残留する N 量を求めた。

4.2.2 C 分析計による残さ中の C の定量

コークスを 4.2.1 と同じように操作して得られた残さについて、C 分析計を用いて残さ中に残留する C 量を求めた。

5. 実験結果

5.1 ケルダール法と乾式法における定量値のバイアスの確認

まず最初に、ケルダール法と乾式法の間にバイアスがあるかどうかを確認するために実際試料(普通コークス)を両法により分析した。その結果を Table 3 に示した。この結果、普通コークスにおいては一般に乾式法の方が高値を示すことがわかった。

5.2 ケルダール法における未分解残さ中に残留する N 量

ケルダール法と乾式法を比べて前者が低値を示す理由としては、試料の分解が不十分であること、および試料中の N の結合状態の差異(ケルダール法で NH_3 になりにくい N 基を含む)が考えられる。そのために、まずケ

Table 3. Comparison of analytical value of Kjeldahl method and dry method on conventional coke.

Conventional coke	Analytical value (N%)		Difference (%) (A) - (B)
	Kjeldahl method (A)	Dry method (B)	
A	1.15	1.24	-0.09
B	0.89	0.94	-0.05
C	0.55	0.68	-0.13
D	0.89	1.40	-0.51
E	0.39	0.52	-0.13
F	0.41	0.48	-0.07
G	0.74	0.97	-0.23
H	1.18	1.35	-0.17

ルダール法で分解しにくいと考えられ、また両法で N% の差の大きい瀝青炭コークス No. 1 および無煙炭コークス No. 2 について、ケルダール法における未分解残さ中の残留 N および残留 C を測定した。その結果、いずれの残さ中にも N および C は認められなかった。したがって、普通コークスは JIS 法(ケルダール法)により操作すれば、ほとんど完全に分解し、試料の分解が不十分なために低値を示すのではないことがわかった。

5.3 石炭およびコークスによる検討

石炭およびコークスを両法により分析し、石炭の炭化度およびコークスの種類と N 定量値との関係を調べた。その結果を Table 4 に示した。この結果、瀝青炭(原料炭)と瀝青炭コークス(普通コークス)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じる要因と考えられる。

5.4 有機試薬による検討

ケルダール法で NH_3 になりにくいといわれる N 基

Table 4. Comparison of analytical value of Kjeldahl method and dry method on coal and coke.

Sample	Analytical value (N%)		Difference (%) (A) - (B)
	Kjeldahl method (A)	Dry method (B)	
Brown coal	0.55	0.59	-0.04
Coke produced from brown coal	0.32	0.32	0
Bituminous coal-No. 1	1.10	1.31	-0.21
Coke produced from bituminous coal-No. 1	0.72	0.95	-0.23
Bituminous coal-No. 2	1.62	1.81	-0.19
Coke produced from bituminous coal-No. 2	1.14	1.31	-0.17
Anthracite-No. 1	0.34	0.35	-0.01
Coke produced from anthracite-No. 1	0.23	0.25	-0.02
Anthracite-No. 2	1.01	1.05	-0.04
Coke produced from anthracite-No. 2	0.59	0.63	-0.04
Oil coke	2.85	2.84	-0.01

Table 5. Comparison of analytical value of Kjeldahl method and dry method on organic reagent.

Organic reagent	Analytical value (N%)		Difference (%) (A) - (B)	Theoretical value (N%)
	Kjeldahl method (A)	Dry method (B)		
Methyl orange	9.80	12.43	-2.63	12.83
O-phenanthroline	13.72	13.94	-0.22	14.12
P-nitrophenol	8.72	9.93	-1.21	10.22
Pyridylazonaphthol	8.88	16.32	-7.45	16.86
Pyridine	11.34	17.32	-5.98	17.70
Quinoline	8.29	10.43	-2.14	10.84
Indole	12.04	11.78	0.26	11.95

Table 6. Amounts of nitrogen remained in combustion residue of dry method.

Sample (combustion residue)	Difference from Kjeldahl method (%)*	N(%) in combustion residue	Reference	
			C(%) in combustion residue	H(%) in combustion residue
Coke produced from brown coal	0	0.003	0.01	+
Coke produced from bituminous coal-No. 1	-0.23	0.062	>0.25	++
Coke produced from anthracite-No. 2	-0.04	0.068	>4.00	++++

* [N(%) by Kjeldahl method] - [N(%) by dry method].

** Symbol shows degree of amounts of existence.

を含む化合物および石炭中に存在する複素環式N化合物を両法で分析し、N定量値に及ぼすNの結合状態の影響を調べた。その結果を Table 5 に示した。この結果、ケルダール法では $(-N=N-)$, $(-NO_2)$ など 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N化合物のうち、ピリジン、キノリン（液体）は乾式法に比べ低値を示した。（ピリジン、キノリンが低値を示した理由については 6 で述べる）。

5.5 乾式法における熱焼残さ中に残留する N 量

乾式法においては、いかなる形態で存在するNも定量できるかどうかを調べるために、乾式法での熱焼残さ中に残留するN量を測定した。（参考までに残留する C および H 量を求めた）。その結果を Table 6 に示した。この結果、いずれの試料においても残さ中に若干のNが残留し、乾式法でも真値に比べ若干低値を示していることがわかった。

6. 考 察

コークスの原料である石炭の組成および化学構造については、村田⁶⁾により研究され、石炭高分子構造の部分図が報告されているが、いまだ明確でない。

実在の石炭は炭化度により、その化学構造を異にするが、亜炭および褐炭では縮合芳香族環の発達はなく、比較的長い炭化水素の側鎖やカルボキシル $(-COOH)$ 、メトキシ $(-OCH_3)$ などの含酸素基がついた単環のベンゼン環が単位体になって、これらが相互に結合した高分子

化合物であるといわれている。瀝青炭にいたるとカタコンデンス型縮合⁶⁾となり、縮合の程度は 3~4 環であるといわれる。更に無煙炭になるとペリコンデンス型縮合⁶⁾のほか他の C の 3 次元発達があり、側鎖はほとんどなく、少数のメチル基 $(-CH_3)$ が直接縮合芳香族環に結合している程度である。

石炭中のN含有量は産地によつて異なり、一般に炭化度が進むにつれて低下する。その存在形態は縮合芳香族環中に結合したものと側鎖に結合したものとに大別され、前者は安定で乾留によつても分解しにくい。コークス中に残留するN化合物は主として前者であり、乾留によつて残留率は 30~80% といわれる。

これらのことからN分析法を考察してみると、ケルダール法の場合 $(-N=N-)$, $\left(\begin{smallmatrix} -N-N- \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{smallmatrix}\right)$, $(-CN)$, $(-NC)$, $(-N=O)$, $(-NO_2)$ などの基は NH_3 になりにくいため低値を示す傾向があり、乾式法では、これらの結合形態は問題とならないが複素環式化合物中のNの分解は困難とされている。

Table 5 の石炭中に存在する複素環式N化合物のうち、ピリジン、キノリンのケルダール定量値が大きく低値を示したのは、これらの試薬は液体であるため、ケルダール法によつて加熱分解するとき一部揮散するために低値を示したのと考えられる。しかし、実際の石炭中には、これらの物質は液体で存在しないため、ケルダール法で正確に分析できる。このことは Table 5 の O-フェナン

トロリン、インドールのごとき縮合環中のNが定量できることからわかる。

また、コークス中のNはコークスの原料である石炭の炭化度とともにその化学構造を異にし、炭化度が増すにしたがつて側鎖の炭化水素は減少し縮合環が増える。この炭化度の増減は乾式法のN分析に影響し、低炭化度のもの（褐炭）ほど分解が容易であり、高炭化度のもの（瀝青炭、無煙炭）ほど分解しにくいことは Table 6 の残留Nの結果から明らかで、乾式法においても真値に比べ若干低値を示している。しかし、乾式法による値はケルダール法よりも真値に近いといえる。

コークス中のNを正確に分析しようとすればソ連で行なっているように 2000°C の分解温度⁷⁾が必要であろう。

7. 結 言

ケルダール法と乾式法におけるN定量値のバイアスの原因を究明するために種々実験を行なった。その結果、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なためでなく、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(ケルダール法でNH₃になりにくい

N基を含む)によることが明らかになった。各種の石炭、コークスのうち、瀝青炭(原料炭)と瀝青炭コークス(普通コークス)のみに大きなバイアスが認められた。

一般に乾式法の方がケルダール法に比べ高値を示すが、乾式法でもコークスの種類により真値より若干低値を示す(燃焼残さ中に若干Nが残留する)。しかし、ケルダール法よりも乾式法の方が真値に近い値が得られると考えられる。

文 献

- 1) 吉永真弓, 西岡邦彦, 久保敏彦: 日本鉄鋼協会第87回講演大会講演概要集, 60 (1974) 4, p.22
- 2) 日本工業規格 JIS M 8813 (1963)
- 3) 石油学会: 第1回窒素分照合試験報告書, (1974), p.75
- 4) 辻 理: 分析機器, 12 (1974), p.51
- 5) 日本鉄鋼連盟: NO_x 技術研究委員会報告 (第3報), (1973)
- 6) 村田富二郎: 石炭化学, (1964), p.38~44 [勁草書房]
- 7) R.Sh. KHALITOV, L.L. KUNIN, and P. I. OZHEGOV: Journal of Analytical Chemistry of the USSR, 26 (1971), p.2005