

ノート

風化亜炭又はフミック酸として輸入される リグナイトの分析

井 上 昭 朗*

Analysis of Lignite Imported as Weathering Lignite or Humic Acid

Teruo INOUE*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo—Shi, Chiba—Ken, 271 Japan

Determination of lignite, humic acid and nitrohumic acid were investigated.

Nitrogen content and infrared spectra were useful for identification of lignite and nitrohumic acid. Nitrohumic acid contains 3 to 4% of nitrogen but lignite contains about 1% of nitrogen.

Nitrohumic acids have 1,380cm⁻¹ absorption band in infrared spectra but lignite have not.

X—ray diffraction methods may be expected in future examination.

—Received Sep. 3 1981—

1 緒 言

リグナイト（亜炭）は無煙炭，歴青炭等に比べ炭化度が低く，かつ水分含有量が多く，また，風化して崩れ易く遠隔輸送に対しても不利である等により，燃料としての用途も限られている。

風化亜炭又はフミック酸（Fumic acid）として輸入されているものの用途は，泥水調整剤又は肥料用である。更に，これらの用途に適するよう，天然のまま硝酸，硝酸—硫酸で処理しリグナイトをニトロ化したもの（ニトロフミン酸と呼ばれている）が用いられている。

関税率表において，リグナイトは税番第 27・02 号に

分類されている。一方，硝酸等で処理されたリグナイト即ち，ニトロフミン酸は税番第 38・19 号—11 に分類される。

これはいずれも，かっ色から黒色の粉末で外見が類似しているため簡単に区別できない。筆者は両者を区別するため，種々の方法について検討したので報告する。

2 実 験

2・1 試料

実験に供した試料は分析依頼のあった輸入品及びテルナイト（株）より入手した中山亜炭，ニトロフミン酸（泥水調整剤，肥料用）である。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2・2 装置

赤外分光光度計：日立製作所 295 型

X 線回折装置：理学電機(株) ガイガーフレックス 2075 型

示差熱装置：理学電機(株) TG-DTA 高温型

ケルダール自動蒸留装置：三菱化成(株)KN-01 型

2・3 分析方法

2・3・1 工業分析

JIS M 8812 による。

2・3・1・1 水分

試料を 107°C (±2°C) において 60 分加熱した時の減量 (%) を水分とした。

2・3・1・2 灰分

試料を電気炉で 815°C (±10°C) において 120 分加熱した時の減量 (%) を灰分とした。

2・3・1・3 揮発分

試料をふた付きのるつぽに入れ、空気との接触をさけるようにして 900°C (±20°C) において 7 分加熱した時の減量 (%) を求め、水分を減じた量を揮発分とした。

2・3・2 フミン酸の定量

フミン酸含有量は正確に求められないが、5%水酸化ナトリウム溶液の可溶分をフミン酸含有量とした。

試料 0.5g を 100ml ビーカーに精秤し、5%水酸化ナトリウム溶液 50ml を加え攪拌し可溶分を溶解する。あらかじめ 105°C で乾燥し恒量としたろ紙 (5C, 9cm) で、不溶分をろ過し、着色が無くなるまで 5%水酸化ナトリウム溶液で洗浄する。蒸留水によりアルカリ性を呈しなくなるまで洗浄したのち、105°C で乾燥し不溶分を求め、5%水酸化ナトリウム可溶分を算出した。

2・3・3 窒素分の定量

ケルダール・カンニング変法を用いた。

試料 0.3g を 500ml ケルダールフラスコに精秤し、サルチル酸 1g と硫酸 15ml を加え、十分混合するように振り動かして 30 分間振盪する。次いで、5g のチオ硫酸ナトリウムを加え弱く加熱する。この際、発泡するので突沸しないように注意する。

冷却後、分解触媒として $K_2SO_4 + CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (9:1) を 5g 加え、内容物が溢出しないように始め弱火で加熱したあと徐々に強熱する。溶液が淡青色透明となったところで分解を終える。

冷却後、メスフラスコに移し入れ蒸留水で定容とする。30~40 μl を分取し、ケルダール蒸留装置により窒素含有量を求めた。

3 結果

3・1 工業分析

定量分析の結果を Table 1 に示す。

輸入リグナイトは水分 14%, 灰分 12.8%, 揮発分 31.6%, 固定炭素 43%であるが、ニトロフミン酸は揮発分が多く固定炭素が少なくなっている。

Table 1 Proximate analysis of Lignite
(JIS M 8812)

No.	Sample	Moisture (%)	Ash (%)	Volatile matter (%)	Fixed carbon (%)
1	Humic acid	12.4	11.8	38.0	37.8
2	Weathering lignite	13.9	11.6	26.9	47.2
3	Humic acid	15.4	9.8	33.2	41.7
4	Humic acid	12.5	14.9	35.4	37.2
5	Humic acid	13.6	14.4	33.2	38.8
6	Agrolig granular	14.0	14.9	24.9	46.2
7	Weathering lignite	15.0	12.1	29.6	43.3
8	Nakayama lignite	17.3	13.0	44.1	25.6
9	Nitrohumic acid (Soil)	15.0	7.2	58.7	19.1
10	Nitrohumic acid (Fertilizer)	18.0	11.0	51.6	19.4

3・2 フミン酸の定量

工業分析の結果と並行して、ニトロフミン酸ではフミン酸量が、天然のリグナイトに比べて多いことがわかる。

3・3 窒素の定量

リグナイトの窒素は Table 3 に示されるように 1% 付近であるが、ニトロフミン酸の窒素含有量は 4%

Table 2 Determination of Humic acid

	Sample	Soluble matter of 5 % NaOH sol. (%)
1	Weathering lignite	62.5
2	Weathering lignite	69.5
3	Humic acid	67.0
4	Humic acid	64.9
5	Agrolig	57.4
6	Humic acid	64.9
7	Nitrohumic acid (S)	74.4
8	Nitrohumic acid (F)	75.8

(Dry base)

Table 3 Determination of nitrogen

	Sample	N%
1	Humic acid	1.00
2	Humic acid	1.73
3	Nakayama lignite	0.81
4	Nitrohumic	3.49
5	Nitrohumic acid (S)	4.31

Kjeldall-gunning method. (Dry base)

付近となり窒素含有量が多くなっている。

3・4 赤外吸収スペクトル

試料及び灰分の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 及び Fig. 2 に示した。リグナイトではカルボキシル基、フェノール基、水酸基を含むフミン酸の吸収が主体となっているが、ニトロフミン酸ではその他に $1,380\text{cm}^{-1}$ 付近に、やや鋭いピークが認められる。吉村¹⁾によるとこの吸収は、硝酸塩によるものとされている。

灰分の赤外吸収スペクトルは、いずれも珪酸塩による吸収が認められるが、リグナイトとニトロフミン酸では大きな違いは認められなかった。

3・5 X線回折試験

リグナイトの $2\theta=27^\circ$ 付近に現われるピーク以外に、ニトロフミン酸には $2\theta=14^\circ$ 及び $2\theta=32^\circ$ 付近に回折ピ

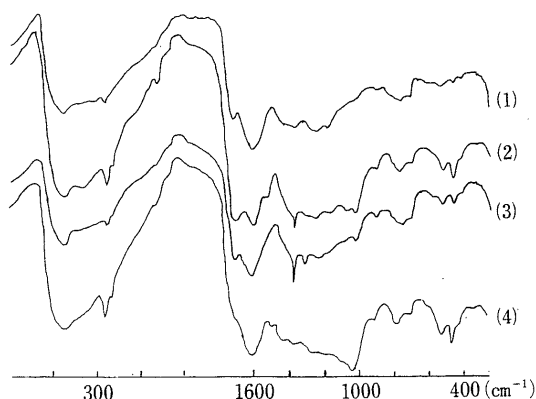


Fig. 1 Infrared spectra of humic acid and nitrohumic acid

(1) Humic acid (2) Nitrohumic acid (S)
(3) Nitrohumic acid (F) (4) Nakayama lignite

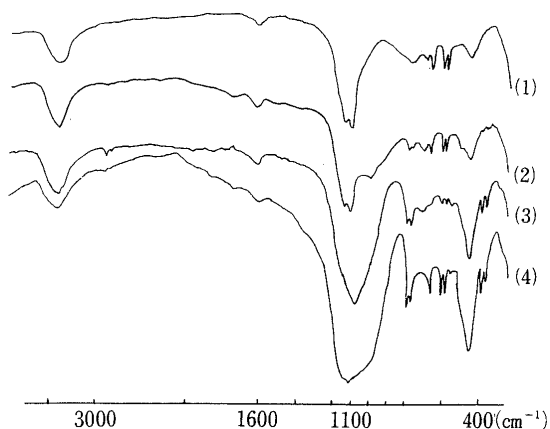


Fig. 2 Infrared spectra of ash

(1) Humic acid (2) Nitrohumic acid (F)
(3) Nitrohumic acid (S) (4) Nakayama lignite

ークが認められるが、このピークが硝酸塩によるものかは明らかにできなかった。X線回折図は Fig. 3 である。

3・6 示差熱分析

$400\sim 450^\circ\text{C}$ に発熱ピークが認められ、その前後にも

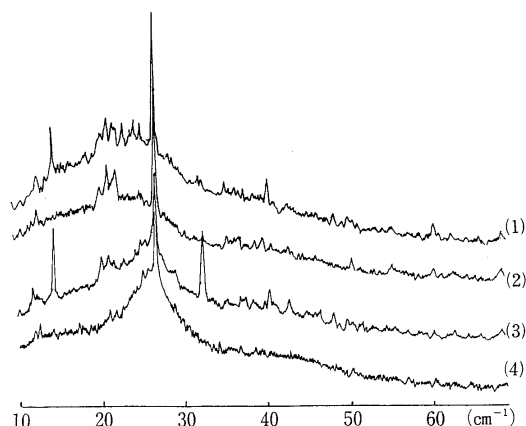


Fig. 3 X-ray diffraction chart of lignite & nitrohumic acid

- (1) Nitrohumic acid (S) (2) Nakayama lignite
(3) Nitrohumic acid (F)
(4) Humic acid

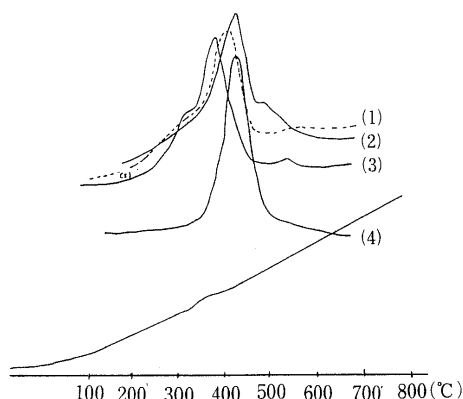


Fig. 4 Thermal analytical curves of lignite

- (1) Nitrohumic acid (S) (2) Nitrohumic acid (F)
(3) Nakayama lignite
(4) Humic acid

弱い発熱ピークが認められるが、リグナイト、ニトロフミン酸ともほとんど同一であり、特にニトロ化による燃焼温度の低下も認められない。しかし、リグナイトでは種類により多少の差が認められた。示差熱図は Fig. 4 である。

4 要 約

リグナイトではフミン酸含有量が 70%前後であるのに対し、ニトロフミン酸ではそれよりもフミン酸含有量が多い。これは工業分析で揮発分がリグナイトに比較して多いことと関連している。このことは、ニトロフミン酸ではリグナイトをアルカリ処理し、フミン酸含有量を高めたのち、硝酸処理を行っていることを示している。

窒素含有量の測定も有効であり、通常リグナイトでは 1~2%の含有量であるが、ニトロフミン酸では 3~4%と含有量が高くなっているため明確な線を引くことができる。ただ、ニトロフミン酸ではニトロ基を含むと思われるので何らかの方法でアミノ基にかえてから、通常の方法で分解しなくてはならない。JIS では水銀を分解剤として使用しているが硫酸カリ、硫酸銅混合物で十分分解できる。

赤外吸収スペクトルも有効な手段であり、ニトロフミン酸ではリグナイトに認められない $1,380\text{cm}^{-1}$ の吸収が認められる。

X 線回折試験、示差熱分析による判別法は、多くの試料について検討する必要があるが、X 線回折での $2\theta=14^\circ$ の回折線はリグナイトとニトロフミン酸を鑑別できる可能性がある。

実験に当たり、横浜税関塚田統括分析官（当時）を始め分析室の各位、輸入第2新井統括審査官、テルナイト(株)の渋谷裕氏には色々御教示、御援助をいただいたことをお礼申し上げます。

文 献

- 1) “燃料協会誌” 51, 700 ; (1972)
- 2) JIS M 8812
- 3) 肥料公定規格表
- 4) 硝子工業技術奨励会研究報告書 13, 433, (1967)
- 5) 資源鉱物ハンドブック (朝倉書店)