

## 資料

## コーカスの鑑別について

桐山文男\*，山崎光廣\*\*，関川義明\*\*\*

## Discrimination of Cokes

Fumio KIRIYAMA\*, Mitsuhiro YAMAZAKI\*\*, Yoshiaki SEKIKAWA\*\*\*

\*Nagoya Customs Laboratory

2-3-12, Irifune, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi-ken, 455 Japan

\*\*Ohi Branch Office, Tokyo Customs

4-1-10, Tokai, Ohta-ku, Tokyo-to, 143 Japan

\*\*\*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Coke of coal, Pitch coke and Petroleum Coke are manufactured from fossilized fuel such as coal and petroleum, however, they have several types from blocks to powder. They are usually used for Fuel, Iron industry, Electrode and so on, and are classified into each Headings of Chapter 27 on Customs Tariff Schedules.

It was found that quantitative analysis of ash, nickel and vanadium were very useful for discrimination of cokes.

## 1 緒 言

コーカス(通常, 石炭コーカスをさす), ピッチコーカス, 石油コーカスは石炭, 石油等の化石燃料から製造され, 形状も塊状から粉末まである。コーカスは石炭の乾留により製造され, 燃料として直接利用されるほか, 製鉄用, 鑄物用等に大量に使用されている。

一方, ピッチコーカスはコールタールを原料にアラミ精練用電極等に利用されており, 石油コーカスは重

質油の熱分解によって製造され, 人造黒鉛電極等に多用されている。

関税率表上, コーカスは, 27.04 項(特惠無税暫定3.2%)に, ピッチコーカスは, 27.08 項(暫定無税)に, また, 石油コーカスは, 27.13 項(暫定無税)に分類されることから, これら相互の鑑別が必要である。そこで, これらコーカスの灰分の定量, 灰分中の微量元素の定性, 定量等を行い鑑別の可否について検討を行った。

\*名古屋税関業務部分析専門 〒455 名古屋市港区入船2-3-12

\*\*東京税關大井出張所 〒143 東京都大田区東海4-1-10

\*\*\*大蔵省税關中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

## 2 実験

## 2.1 試料

- (1) コークス 9種類(輸入品 8種類, 国産品 1種類)
- (2) ピッチコークス 1種類(輸入品)
- (3) 石油コークス 8種類(輸入品)

## 2.2 装置

- (1) ICP 発光分光装置  
(セイコー電子工業製 SPS - 7000型)
- (2) 走査型電子顕微鏡  
(日本電子製 JSM - 840型)
- (3) 発光分光装置  
(島津製作所製 GE - 340型)
- (4) X線回折装置  
(理学電機製 RAD - 2A型)
- (5) 波長分散型蛍光X線分析装置  
(理学電機製 3270型)

## 2.3 実験方法

## 2.3.1 灰分定量

各試料を粉碎機で粉碎し, 48 メッシュのふるいを通過したものについて, 800 の電気炉で灰化した。

水分についても, 電気式乾燥器を用い, 105, 3 時間の条件で乾燥し, それぞれ測定した。

## 2.3.2 X線回折

全試料からコークス 3種類, ピッチコークス 1種類, 石油コークス 3種類を選び(以下の実験についても, この 7種類を用いた。), これらコークスを粉碎機で粉碎し, 100 メッシュのふるいを通過したものについて, 管球 Cu, 管電圧 35KV, 電流 20mA で測定した。

## 2.3.3 かさ比重

粉碎乾燥後, 100 メッシュのふるいを通過するものについて, ロート及びメスシリンドーを用いて 3 回測定した。

## 2.3.4 発光分光分析

灰分測定後の灰について, 直流 5A, 発光時間 30 秒の条件で測定した。

## 2.3.5 融光X線分析

直径 5cm 程度の塊を平面に研磨し, 研磨面について, 分光結晶 LiF, 管球ロジウム, 管電圧 50KV, 電流 50mA の条件で, 元素の定性及びニッケル, 鉄の強度比を測定した。

## 2.3.6 バナジウム, ニッケル, チタンの定量

灰分測定後の灰に希硝酸及び希塩酸を加え砂皿上で加温しながら溶解させ, 定容後, ICP 発光分光装置により, 以下の波長で定量を行った。

バナジウム	311,071nm
ニッケル	221,647nm
チタン	334,941nm

## 2.3.7 電子顕微鏡観察

表面及び断面について観察した。表面はやや荒く碎いた試料を, また, 断面は試料に樹脂を流し込み固化後, 研磨してから, それぞれ金蒸着し, 加速電圧 5KV, プローブ電流  $3 \times 10^{-10} \text{ A}$  の条件で観察した。

## 3 結果及び考察

## 3.1 灰分定量

無水換算の灰分値を Table 1 に示す。コークス(以下, 石炭コークスという)は 3~10% 程度の灰分を含むのに対し, ピッチコークス及び石油コークスは, 0.01%~0.7% とほとんど含まれていなかった。このことから, 灰分値により石炭コークスか否かほぼ鑑別できるものと考えられる。

Table 1 Determination of ash contents

Description	Ash <sup>a</sup>	Description	Ash <sup>a</sup>
Coal 1	3.3 %	Pitch coke	0.7 %
2	11.3 %		
3	7.4 %	Pet' coke 1	0.3 %
4	12.3 %	2	0.01 %
5	10.7 %	3	0.3 %
6	11.2 %	4	0.1 %
7	6.4 %	5	0.5 %
8	10.7 %	6	0.01 %
9	9.0 %	7	0.1 %
		8	0.3 %

<sup>a</sup> Dry basis

### 3.2 X線回折

いずれも非晶質の回折パターンを示した。コークス間の回折パターンに大きな差異は認められなかった。

Fig. 1 に石炭コークス 4, ピッチコークス及び石油コークス 3 の X 線回折図を示す。

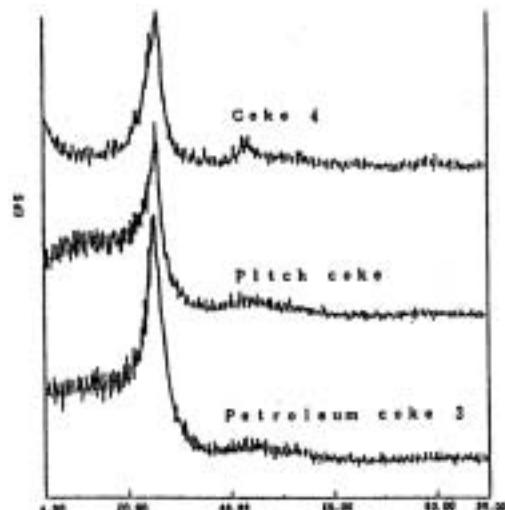


Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of cokes

### 3.3 かさ比重

かさ比重の測定結果(3回測定の平均値)をTable 2 に示す。石炭コークスは 0.6 前後となり、ピッチコークス及び石油コークスに比べ大きな値を示した。

Table 2 Bulk specific gravity

Description	Bulk specific gravity
Coke	0.65 g/ml
	0.55 g/ml
	0.62 g/ml
Pitch coke	0.36 g/ml
petro' coke	0.51 g/ml
	0.47 g/ml
	0.43 g/ml

### 3.4 灰分の発光分光分析

バナジウム、ニッケル、チタンについて、その測定結果を Table 1 に示す。

Table 3 Emission spectroscopic analysis of ash (Intensity of spectrum)

Description	V	Ni	Ti
Coke	-	tr	+
	-	-	tr
	-	?	tr
Pitch coke	tr	tr	tr
Pet' coke	+	+	tr
3	+	++	tr
5	++	+	tr

Intensity: +++, ++, +, tr, ?, -.

バナジウムについては、石炭コークスからは検出できなかったが、感度の高い装置では検出される可能性がある。石油コークスからは強く検出された。ニッケルについては、石炭及びピッチコークスから、わずかに検出されたが、石油コークスからは強く検出された。チタンはいずれも、わずかに検出され、鑑別には利用できないことが分かった。

### 3.5 融光 X 線分析

石炭コークス 4, ピッチコークス, 石油コークス 3 の融光 X 線スペクトルを Fig. 2 に示す。

定性分析では多数の元素を検出したが、コークス間に明確な差異はなかった。この中から、ニッケル及び鉄について K 線の強度の比較をおこなったところ、Table 4 のようになった。ニッケルと鉄の強度を比較すると石炭コークス及びピッチコークスではいずれもニッケルの強度が鉄の強度より小さい値を示し、石油コークスでは逆の傾向を示した。

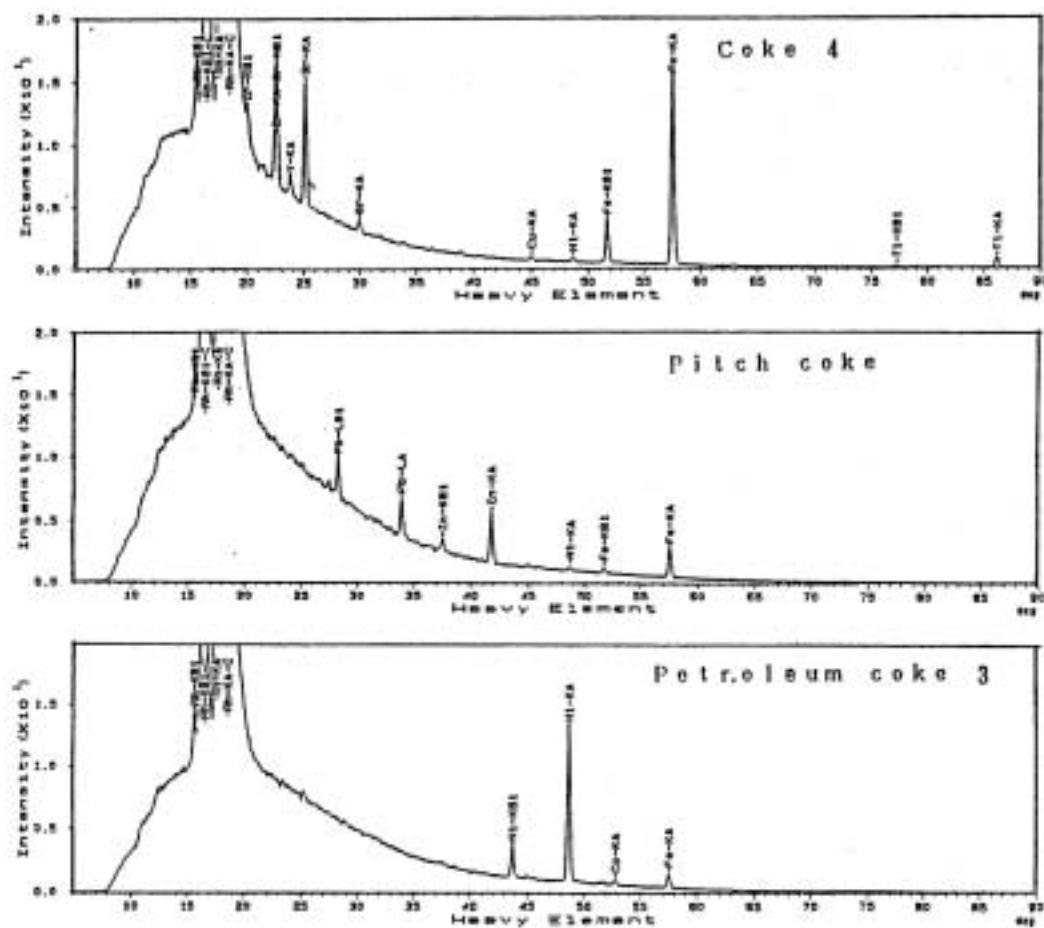


Fig.2 Fluorescent X-Ray spectra of coke4, pitch coke, and petroleum coke3

Table 4 Intensity and intensity ratio of V&amp;Fe by fluoresc' X-Ray spectra(KCPS)

Description	Ni *	Fe *	Ni/Fe
Coke	0.2768	0.7681	0.36
	11.014	24.660	0.45
	0.297	16.371	0.02
Pitch coke	0.3125	2.228	0.14
Pet' coke 1	4.1787	2.4005	1.74
3	12.4353	1.0425	11.93
5	1.9771	0.4602	4.30

\*Intensity of K - ray

## 3.6 灰分中のバナジウム、ニッケル及びチタンの定量

ICP 発光分光装置によるバナジウム、ニッケル及びチタンの定量結果を Table 5 に示す。石油コークス灰分中のバナジウム及びニッケル量は、石炭及びピッチコークスに比べて、4 倍から 100 倍以上多く含まれていた。チタンについては、コークス間に大きな違いはなかった。これを、試料中の含有量に換算したものを Table 6 に示す。バナジウム及びニッケルについては石油コークス中に多い傾向は示したもの、そうでないものも見られた。チタンについては、石油コークス中には、わずかしか含まれていなかった。

Table 5 Determination of V, Ni and Ti in ash  
(Dry basis ; mg / 10g)

Description	V	Ni	Ti
Coke	1 0.93	67.55	14.07
	3 2.53	1.02	23.85
	4 1.13	7.13	37.00
Pitch coke	4.32	5.41	23.99
Petro' coke 1	687.40	810.60	15.62
3	21.78	1550.20	8.93
5	597.09	238.35	17.45

Table 6 Determination of V, Ni & Ti in sample  
(Dry basis : mg / 100g)

Description	V	Ni	Ti
Coke	1 0.31	22.49	4.68
	3 1.86	0.75	17.58
	4 1.39	8.78	45.55
Pitch coke	0.29	0.37	1.63
petro' coke 1	18.71	22.06	0.43
3	0.62	44.09	0.25
5	25.88	10.33	0.76

### 3.7 電子顕微鏡観察

#### <表面>

石炭コークスは硬いため、その碎いた面は鋭く、ピッチコークス及び石油コークスは比較的軟らかいので鋭い面は見られず、表面上には無数の小片が付着しているもの多かった。

石炭コークスには気孔が認められるが、ピッチコークス及び石油コークスにはあまり認められない(倍率230倍)。

#### <断面>

石炭コークスには多数の気孔が認められたが、ピッチコークス及び石油コークスには、ほとんど認められなかった。1000倍で観察すると、ピッチコークス及び石油コークスには非常に細かい気孔の列が見られた(倍率100倍又は1000倍)。

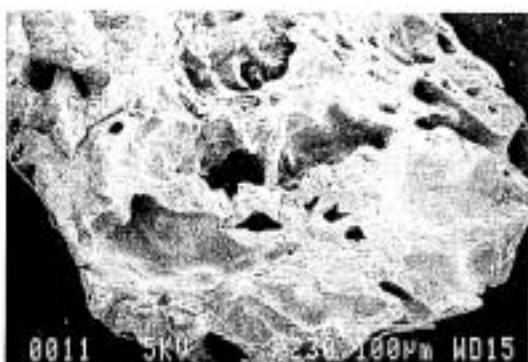


Photo.1 Surface of Coke 3 (×230)

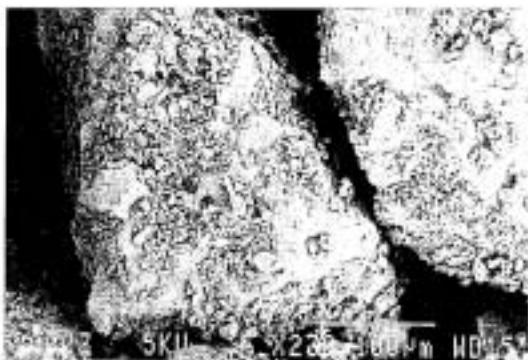


Photo.2 Surface of Pitch coke (×230)

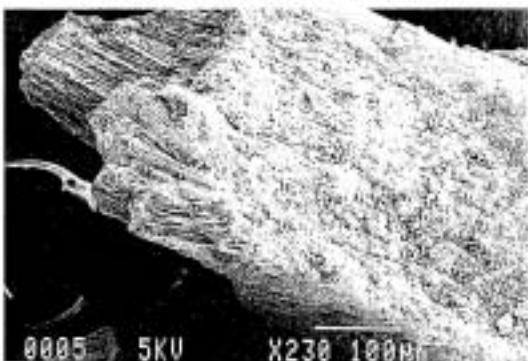


Photo.3 Surface of Petro' coke 1 (×230)

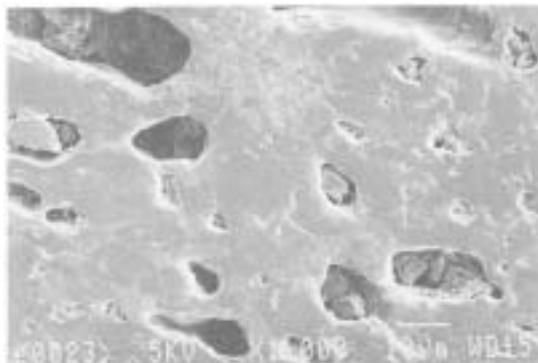


Photo.4 Section of Coke4 ( ×1000 )

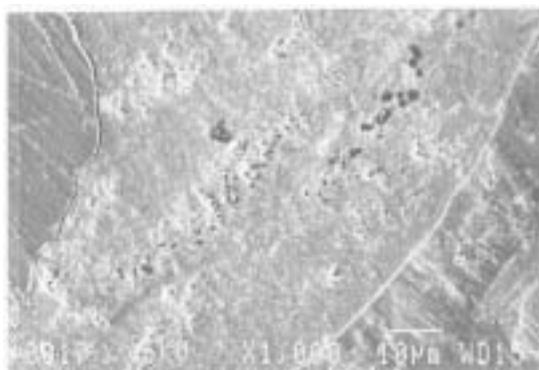


Photo.5 Section of Pitch coke ( ×1000 )

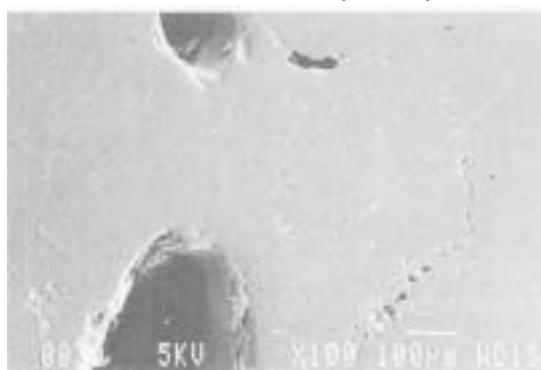


Photo.6 Section of Petro' coke5 ( ×100 )

#### 4 要 約

石炭コークス、ピッチコークス及び石油コークスの鑑別は、これらコークス中の灰分、ニッケル、バナジウムの含有量から容易に行うことが可能である。