



キーワード

不均一で激しく反応する有機マトリクス of 精密な TCl 定量。高温燃焼時の爆燃と煤の生成の抑制

概要

フレイムセンサー技術を用いた燃焼の制御、自動化、定量化。微量から Wt% までの塩素測定のためのスプリットモードを使用した広範囲クーロメーター技術

高温燃焼と電量滴定を用いた固体回収物燃料中の総塩素の定量

はじめに

プラスチック、下水汚泥、油汚泥、使用済み木材など、有機成分の割合が高い廃棄物は、エネルギー生産用の貴重な代替燃料や化学工業用のリサイクル原料として、ますます重要になってきています。このような物質の燃焼中、特に塩素化合物は悪影響を及ぼします。生成した HCl ガスとその結果生じた無機塩化物は、燃焼システムの腐食、目詰まり、汚染プロセスの一因となります。

さらに、塩素存在下の有機物の燃焼時に生成するダイオキシンも、人間や環境にとって危険です。

これらのいわゆる固体回収物燃料 (SRF) は、廃棄物固形燃料 (RDF) と呼ばれ、セメント産業や発電所での発電や地域暖房に頻りに利用されています。したがって、使用される派生燃料の正確な塩素含有量を知ることは重要です。

固体回収物燃料中のハロゲンと硫黄の含有量の分析は DIN EN 15408^[1] に、廃棄物の特性評価については DIN EN 14582^[2] に記載されています。どちらの場合にも、閉鎖系の酸素雰囲気での燃焼について説明した後、さまざまな検出法を説明しています。さらに、代替的な、直接自動技術も認められています。SRF の多様な特性 (不均質、激しい反応性、不揮発性、固体、高粘度など) により、代表的なサンプルの定量を保証することは非常に困難です。そのため、蛍光 X 線やボンベ式試験法などのような古典的な方法では、失敗したり、満足な結果が得られなかったりすることがよくあります。これらの問題を克服するための代替手段は、サンプルの高温燃焼とクーロメトリーによる塩素の直接自動定量を組み合わせた元素分析です。総塩素含有量は、追加のサンプル処理ステップなしで元のサンプルから直接定量します。

multi EA 4000 燃焼元素分析装置はスプリット操作により、0.3 ppm の検出限界から 10% の塩素までの幅広い測定範囲をカバーします。1 サンプルあたりの標準的な測定時間は 3 ~ 10 分です。耐久性に優れた装置設計により、工業用 QC ラボ（アットライン）や従来の受託ラボ（オフライン）に最適です。

サンプルと測定条件

サンプルと試薬

異なるマトリックスの 6 つのサンプルを分析しました。オイルスラッジと使用済みグリースの 2 つはペースト状でした。“燃料利用可能” サンプルは茶色の固体粉末でした。廃棄物固形燃料（RDF）や HWFS は、繊維やプラスチック粒子を含む細かく粉砕された材料でした。ペースト状材料の農業廃水処理には、より大きな粒子が含まれていました。予想される塩素含有量に応じて、26 ~ 136 mg のサンプルを使用しました。

サンプル前処理

サンプルは直接分析し、均質化などのサンプル前処理は必要ありませんでした。

検量線

電量測定による塩素の測定はファラデーの法則に基づく絶対法です。したがって、分析装置の校正は必要ありません。システム（滴定セル）の正常な性能は塩素含有量が正確にわかっている塩酸水溶液によってテストされました。スプリットモードの測定では、スプリット係数が必要です。この係数も同様の塩酸標準溶液によって決定されました。

装置

派生燃料は、ワイドレンジクーロメーターとスプリットを搭載した multi EA 4000 塩素燃焼元素分析装置で分析しました。サンプルの導入と燃焼の制御はプログラム可能な FPG 48 固体オートサンプラーで行いました。または、フレームセンサー技術を適用することもできます。

サンプルは石英のサンプルポートに量り取り、十分な量の熱処理された超高純度石英砂で覆いました。これらのサンプルはポートドライブと固体オートサンプラーの高度な組み合わせである FPG 48 で石英燃焼管に移送しました。移送と燃焼のプロセスはメソッドライブラリーのあらかじめプログラムされたパラメーター設定かオプションのフレームセンサーにより制御できます。そのため、あまりにも激しい反応や煤の生成、それによる誤った測定結果を避けることができます。燃焼管の入口近くの領域では、サンプルは 1050°C の不活性アルゴンガス雰囲気中で熱分解されます。2 つ目の領域では、形成した熱分解ガスが 1050°C の酸素リッチ雰囲気中で酸化されます。その後、測定ガスは乾燥され、干渉や分析物の損失を防ぐために、形成された可能性のある粒子が十分に除去されます。得られた HCl ガスは、スプリットの有無に限らず高濃度セルに送られ、そこでセル電解液に完全に吸収されます。使用するモードとアクセサリーによって、0.3 µg から 10 mg の塩素まで、有効な操作範囲をカバーすることができます。

メソッド設定

メソッドライブラリーの標準メソッド設定を適用しました。燃焼プロセスとサンプル移送のパラメーター設定は表 1 と 3 にまとめました。塩素の検出の評価パラメーターを表 2 に示します。

表 1: プロセスパラメーター

パラメーター	仕様
温度	1,050 °C
移送速度プログラム	有機物 / フレームセンサー
酸素流 (燃焼)	0.4 L/min
アルゴン流 (熱分解)	0.4 L/min

表 2: 塩素検出パラメーター

パラメーター	仕様
最大滴定時間	600 s
滴定遅延	10
セルパラメーター	20 °C

結果と考察

表 4 にまとめた 6 つの派生燃料サンプルと 1 つの標準物質の結果は 3 回測定の平均値を示しています。マトリックスに最適化された燃焼により、多くの場合はこのような困難な不均一な多成分マトリックスであっても、3 回測定で十分に満足な結果を得られます。これにより、サンプル前処理時間が大幅に短縮され、サンプルスルーットが向上します。分析システムの全体的な性能は既知濃度の塩素物質 (HCl 標準溶液) の分析をすることにより検証されました。

表 4 に塩素検出の結果を示します。サンプル重量、質量パーセントでの結果、絶対標準偏差 (SD) を示しました。それぞれのサンプルは少なくとも 3 回測定しました。6 つのサンプルの代表的な測定ピークを次のページの図 1-6 に示します。

表 4: 派生燃料中の塩素の測定結果

サンプル ID	TCl	SD	サンプル重量
WWT	0.012%	± 0.001%	129-136 mg
オイルスラッジ	0.504%	± 0.035%	17-21 mg
"Ready to Feed"	0.106%	± 0.008%	44-63 mg
RDF	0.334%	± 0.041%	26-34 mg
使用済みグリース	0.014%	± 0.001%	98-185 mg
HWFS	0.437%	± 0.029%	26-33 mg
Cl 標準 0.354%	0.357%	± 0.009%	26-33 mg

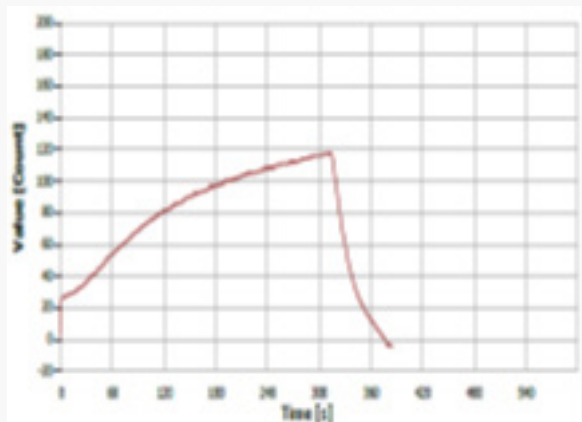


図 1: WWTサンプルのTCI測定ピーク

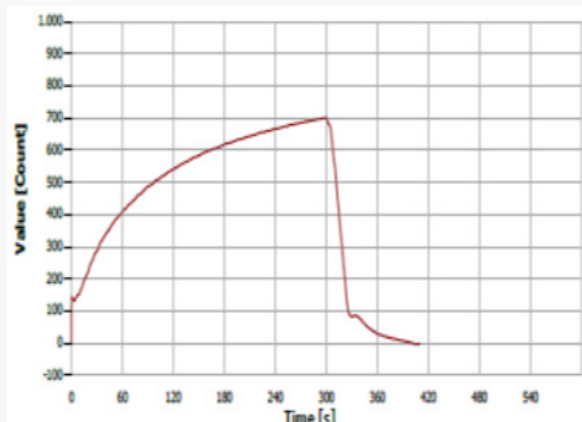


図 2: スラッジオイルサンプルのTCI測定ピーク

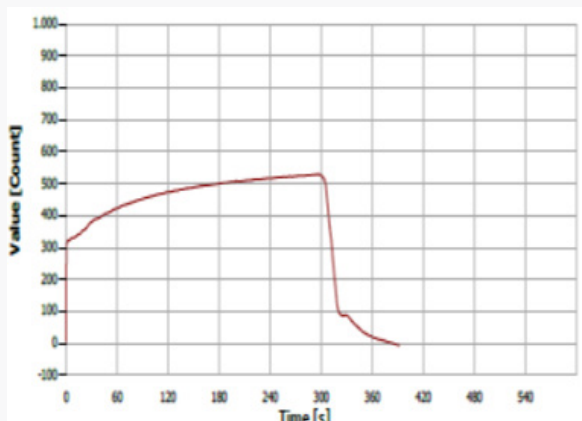


図 3: "Ready to Feed"サンプルのTCI測定ピーク

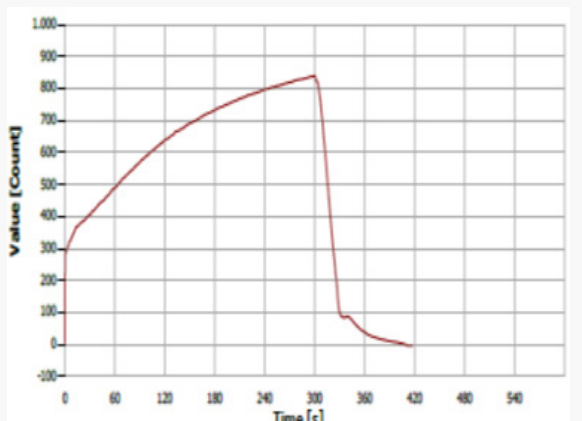


図 4: RDFサンプルのTCI測定ピーク

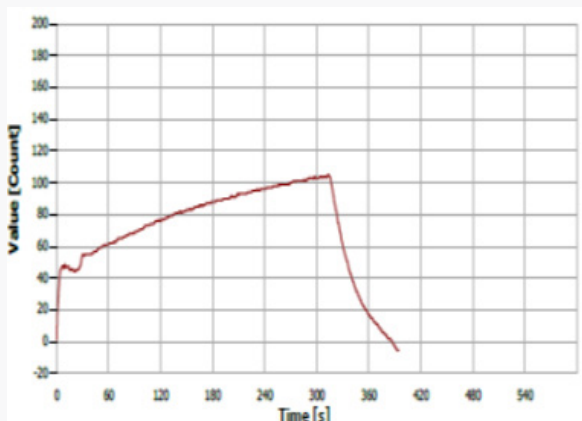


図 5: 使用済みグリースのTCI測定ピーク

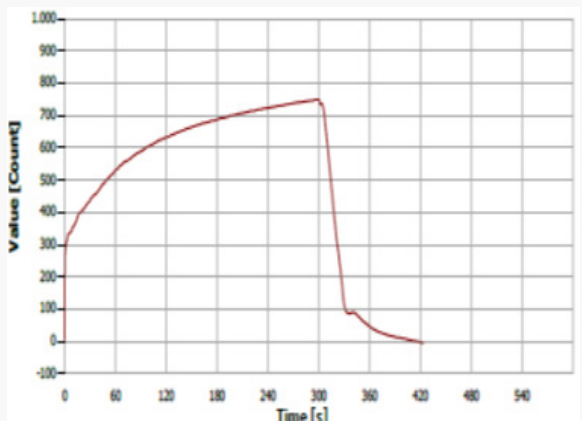


図 6: HWFSサンプルのTCI測定ピーク

分析時間の大部分は安全に制御されたサンプル供給と燃焼、ガス精製とセル電解液での形成した HCl ガスの吸収に費やされます。これと比較して、電量滴定による塩素の実際の検出は、2 分未満と非常に高速です。これは、現在の塩素含有量に滴定電流を完全自動、ダイナミックに適応させることにより保証されています。

燃焼とサンプル移動は特定のマトリックスのニーズに合わせて最適化されているので、プロセスの速度を上げ安全で定量的なサンプル燃焼を確保することは不可能です。

結論

multi EA 4000 は、派生燃料、廃油、高分子廃棄物、木材などの不均一で反応性が高く、分解するのが難しい有機マトリックスサンプル中の塩素を、安全でマトリックスに最適化して測定することができます。高濃度セルを使用することで、最大 10% の塩素（スプリットモード）の非常に広い範囲の操作が可能です。要求の厳しい微量のアプリケーションには、特別な“高感度セル”が使用できます。

この滴定セルと特許取得済みの 3 in 1 セラミック電極は、堅牢でメンテナンスの少ない部品です。これにより、専門家でなくても簡単に操作でき、メンテナンスのためのダウンタイムも最小限に抑えられます。古典的なサンプル導入原理と比較すると、事前にプログラムされたパラメータモードや、フレームセンサー技術はより良い選択です。従来の方法では、位置、速度、待ち時間は訓練を受けたオペレーターが経験的に決定する必要がありますが、このような多用途で反応性の有機マトリックスでは困難な場合があります。対照的に、フレームセンサー技術は、ユーザーの経験やサンプル材料の組成に関係なく、安全で最適な燃焼を可能にします。

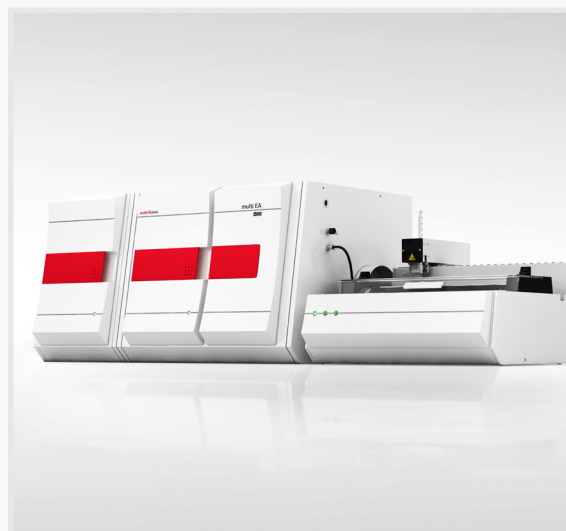


図 7: multi EA 4000 CI と FPG 48

References

- [1] EN 15408:2011-05 Solid recovered fuels - Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content
- [2] EN 14582:2016-12 Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。