



灰、スラグ、フィルターダスト中のTOC測定

はじめに

フライアッシュや煙道灰は通常、煙道ガスとともに発電所のボイラーから排出される微粒子から構成される石炭燃焼生成物です。ボイラー燃焼室の底に落ちる灰はボトムアッシュと呼ばれます。現代の石炭火力発電所では、フライアッシュは煙道ガスが煙突に到達する前に電気集塵機やほかの粒子ろ過装置によって捕獲されます。燃焼する石炭の起源や組成によってフライアッシュの成分は大きく異なりますが、採掘された主要な鉱物化合物からのかなりの量の酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化カルシウム (CaO) が常に含まれています。微量成分は様々な重金属やすす、未燃焼炭素です。

廃棄物焼却、例えば廃棄物エネルギー施設の場合、灰には石炭灰より高いレベルの汚染物質が含まれている可能性があります。その場合、発生した灰は有害廃棄物として分類されることがよくあります。

排出制御装置によって収集されたフライアッシュは埋立地に埋め立てられるかリサイクルされます。例えば、水硬セメントや石膏を製造するためのボゾランやコンクリート製造のためポルトランドセメントの部分的な代替品として使用されます。

クリンカー/スラグは 電力およびエネルギー生産のための化石燃料の焼却や金属精錬過程のような産業プロセスからの残留物や廃棄物に使用される用語です。プロセス中で熔融シリカ化合物が生成されるため、クリンカーはガラスのように見えることがよくあります。歩道のための安価な建設資材として、あるいはポルトランドセメントとの組み合わせでコンクリートの添加剤としてよく使用されます。全有機体炭素 (TOC) はフライアッシュやスラグのリサイクルまたは廃棄の問題を明確にするのに重要なファクターの一つです。固体中のTOCを定量する基本はDIN EN 15936 (およびEN 13137) に記載されています。様々な技術が使用できますが、全ての技術は完全な手順の1ステップとして無機非酸化性酸によるサンプルを処理することに基づいています。炭酸塩が酸と反応して CO_2 を生

キーワード

直接法による煙道灰、スラグ、フィルターダスト中のTOCの定量は可能ですか？

概要

multi N/C duoによる煙道灰、スラグ、フィルターダスト中の迅速、信頼性が高く、高効率なTOCの直接測定

成し、間接法 (TOC=TC-TIC) と呼ばれる方法により定量的に測定するか、あるいは後でTOCを直接測定するためにサンプルからCO₂を除去します。

サンプルと測定条件

サンプルはセラミックボートに直接秤量し、それぞれのボートに10 % HCl 500 μLを2段階で添加することによりそれぞれ酸性化し、サンプル中に存在する全ての炭酸塩と炭酸水素塩 (=TIC) を分解し除去しました。TICの除去の完了はガス (CO₂) が発生しなくなるまで25 % HCl 10 μLを注意深く追加することによりテストしました。その後、サンプルボートを加熱板の上に置き、40 °Cで一晩乾燥させました。その後前処理したサンプルを純酸素雰囲気、1200 °Cでセラミックの燃焼管内で触媒を使用せずに直接法で燃焼させることによりTOC測定を行いました。生成した燃焼ガスはフィルターを通し乾燥させ、生成したCO₂はNDIR (非分散赤外線) 検出器により検出しました。TOC直接測定はその測定速度 (1回のみ測定) と短い前処理時間のために発電所サンプルに望ましい方法でした。この方法はEN 15936やEN13137のような公定法として説明されている方法に従っています。

サンプルと試薬

サンプル前処理

灰色、黄色がかったサンプルをセラミックボートに直接秤量しました。全てのサンプルが微細粉末だったため、それ以上の前処理は必要ありませんでした。それぞれのサンプルに対して3つのボートのセットと追加の管理標準 (EN15936に基づく混合物A) に対するセットを用意しました。

検量線

固体TOC計は1つの標準 ("希釈した" CaCO₃) により異なるサンプル重量で分析することにより検量線を作成しました。サンプルの炭素濃度が低いことが予想されたため、希釈した標準を使用しました。希釈した標準は高純度のCaCO₃ (12 %C含有) を高純度のAl₂O₃と1:10の割合で粉砕することにより用意しました。得られた標準の濃度は1.2 %Cとなり、この標準を異なる重量でセラミックサンプルボートに直接秤量しました。これらのボートを固体TOC計の炉に導入し、燃焼させました。検量線を図1に示します。

表1: 検量線

パラメーター	検量線標準	炭素含有量 [%]	重量 [%]	検量線範囲 [mg C]
TC	Al ₂ O ₃ で希釈したCaCO ₃	1.2	17 - 176	0.2 - 2.1

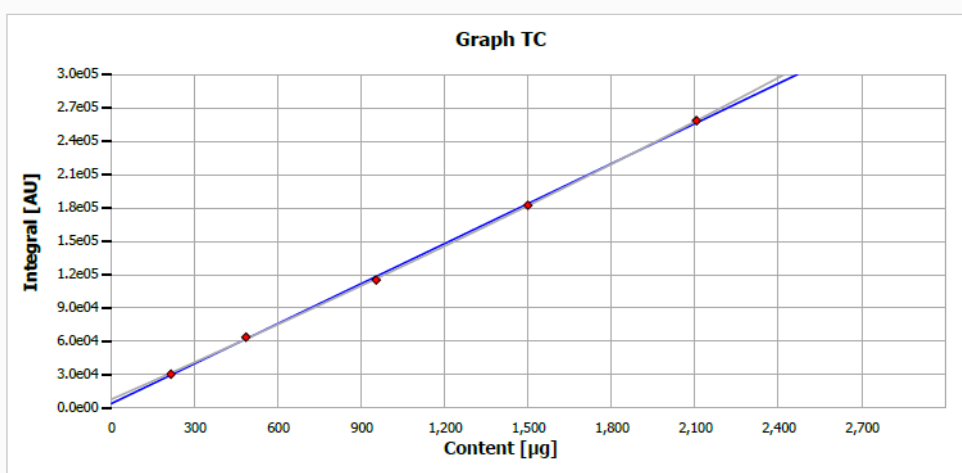


図1: 検量線

装置

装置設定

測定は固体モジュールHT1300と固体サンプラーFPG48を組み合わせた、ASvario ERを搭載したmulti N/C 3100からなるmulti N/C duoにより行いました。

以下の装置構成も直接法あるいは差し引き法により灰、フィルター、スラグや同様のマトリックスのサンプル中のTOCの測定に使用できます:

表2: その他の装置構成

装置構成	操作モード	追加のパラメーター/利点
multi N/C 2100 duo (multi N/C 2100 + AS 60 + HT1300 + FPG 48)	自動TOC測定、直接法	水系サンプル中のNPOC/TOC/TIC/TC測定、水系サンプル中のTNオプション (CLD, ChD) でアップグレード可能
multi N/C 2100S + HT 1300 multi N/C 3100 + HT 1300	マニュアルTOC測定、直接法	水系サンプル中のNPOC/TOC/TIC/TC測定、水系サンプル中のTNオプション (CLD, ChD) でアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48	自動TOC測定、直接法	固体サンプル中のTS (全硫黄) やTCl (全塩素) の測定のアップグレード可能
multi EA 4000 + FPG 48 + TIC auto	自動TOCおよび/あるいはTIUC測定、差し引きあるいは直接法、自動酸化	固体サンプル中のTS (全硫黄) やTCl (全塩素) の測定のアップグレード可能

上記に挙げたすべての装置は高濃度のアルカリ、アルカリ土類金属、酸蒸気の影響を受けない堅牢なセラミック燃焼管を使用しています。それぞれ1300 °C (multi N/C duoシステム)、1500 °C (multi EA 4000システム) の燃焼温度により、全ての炭素化合物を確実に定量的に分解します。

メソッド設定

煙道灰、スラグ、フィルターダストサンプルの分析に対して、反応性のないサンプルに対する標準的なメソッド設定を選択しました。酸化剤または燃焼抑制剤の添加は必要ありませんでした。

燃焼とサンプル導入についてのパラメーター設定を表3にまとめます。

表 3 : multi N/C 3100S duoメソッド設定

マトリックス	燃焼温度 [°C]	サンプル導入速度 [mm/min]	オートサンプラー保持位置 [mm]	保持位置での待機時間 [s]
TC	1200	500	-	0

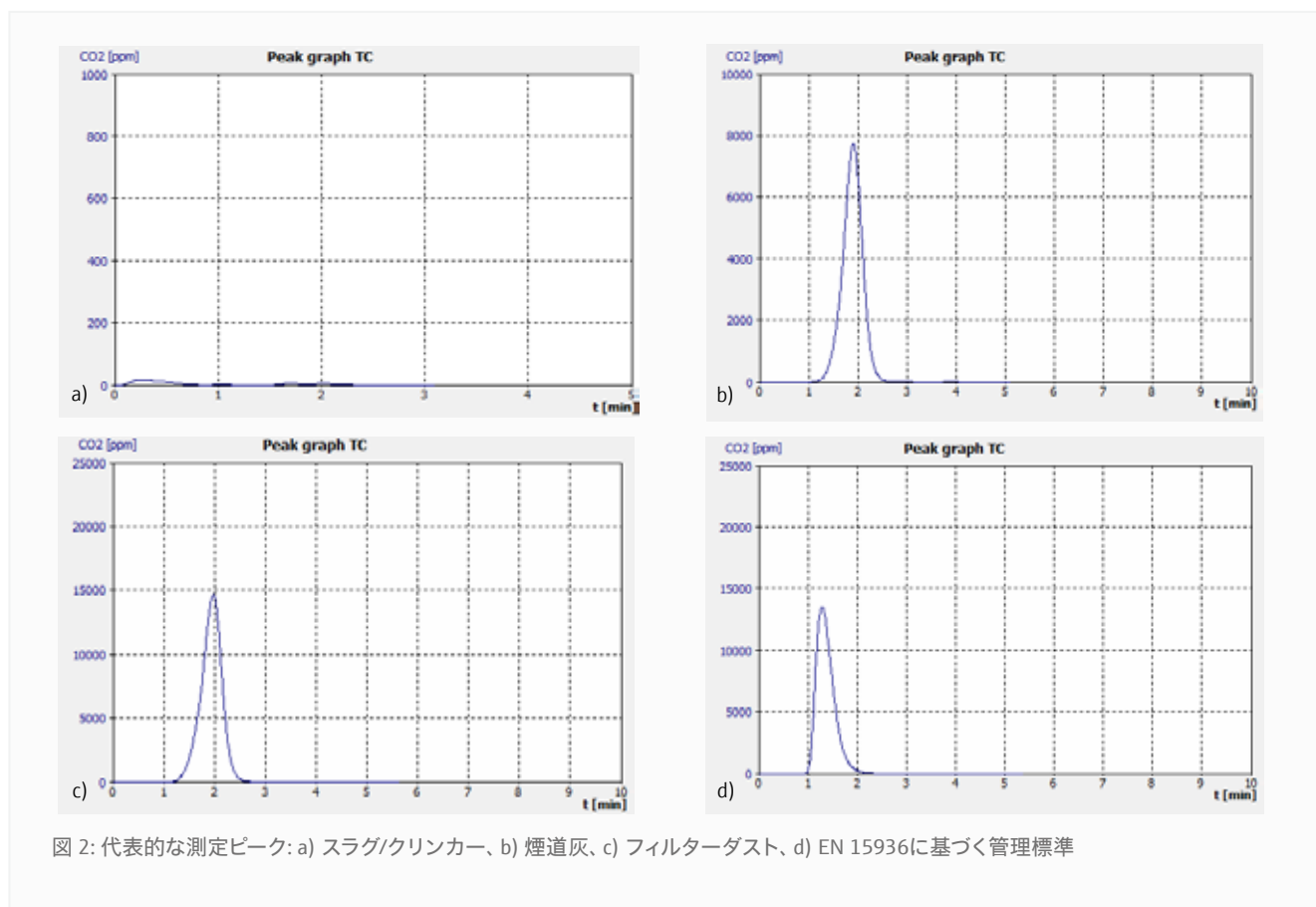
結果と考察

全ての発電所サンプルの分析結果を表4にまとめます。

測定は3回行いました。得られた再現性は予想の範囲内でした。代表的な測定ピークを次のページの図2に示します。

表 4 : multi N/C 3100S duoメソッド設定

サンプルID	サンプル重量 [mg]	結果: TOC ± SD [%]	RSD [%]
スラグ/クリンカー	約 500	< 0.04	-
フライアッシュ	約 100	0.79 ± 0.02	2.5
フィルターダスト	約 100	1.96 ± 0.06	3.1
EN 15936に基づく管理標準A (Na ₂ CO ₃ , Na ₄ -EDTA, Al ₂ O ₃ , 5 % TOC)	約 40	4.92 ± 0.04	0.8



結論

直接法による測定はこのようなサンプルにいくつかの利点があります。非常に単純な手順のサンプル前処理をセラミックポット内で直接行うことができ、酸性化は一連のサンプルが少ない場合には数分ででき、1晩の乾燥には手間はかかりません。前処理したサンプルの完全自動測定は迅速で信頼できます。得られた結果は、multi N/C duoシステムの煙道灰、スラグ、フィルターダストのような発電所のサンプルのTOCの測定性能を明確に示しています。

適用した方法はEN 15936に完全準拠しています。

さらに、multi N/C duoシステムは面倒な装置のハードウェアを変更する必要がなく、水系サンプル中のTOC (TIC, TC)、NPOC、POC、TNの自動分析にも適しています。ソフトウェアの構成設定の変更と必要なメソッドのロードは数回のマウスのクリックにより簡単に行え、固体TOC分析装置は完全自動液体TOC分析装置に変更でき、その逆も同様です。

References:

EN 13137 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments

EN 15936: Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion

この資料に記載している内容は、発行時点の内容であり、情報は変更される場合があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書に優先する場合があります。