

重油等抜取り検査における測定可能試料拡充に関する検討結果

山口県環境保健センター
吉富 祥子・三戸 一正・川本 長雄・佐野 武彦

Study on the Analytical Skills of the Sulfur Content Contained in Fuel

Syoko YOSHITOMI, Kazumasa MITO, Nagao KAWAMOTO, Takehiko SANŌ
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

はじめに

現在事業場等で使用される固体燃料の石炭、石油コークスは高温燃焼法(JIS M8813)、重油、残渣油等の液体燃料は放射線式励起法(JIS K2541-4)により測定している。近年、燃料の多様化に伴い、木くず、RDF等の固体燃料、パルプ廃液、廃油等の液体燃料が利用されてきているが、測定手法がJISに定められていない、或いは測定機器がない等により測定できない燃料がある。このため、重油等抜取り検査(燃料中の硫黄分分析)における測定可能な試料の種類を増やすとともに石炭等で測定している高温燃焼法の検証も併せて行ったのでその結果を報告する。

調査方法

1 測定困難燃料の測定方法

現状では測定が困難な燃料について次の測定手法を検討した。

(1) 液体、固体燃料共通

木質チップ等固体燃料、副生油等液体燃料について元素分析装置 Thermo Scientific 社製 FLASH2000 Organic Element Analyzer を用いた分析手法(元素分析法という。以下同じ)。

(2) 固体燃料

木質チップ、RDF、廃液(パルプ廃液)等固体燃料について高温燃焼法を用いた分析手法。公定法の高温燃焼法は、試料を高温燃焼させた後、滴定により定量するが、今回イオンクロマトグラフ法による定量も併せて検討した。

なお、両者を区別するため前者を「高温燃焼・滴定法」、後者を「高温燃焼・IC法」と呼ぶこととする。

2 高温燃焼法の検証

石炭、石油コークス燃料で使用している高温燃焼法において、燃料中の硫黄分以外(塩素分、窒素分)の影響について、高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法で比較検討した。

調査期間

平成22年度～24年度(3か年)

結果と考察

1 液体燃料及び固体燃料を対象とした元素分析法

(1) 実施年度

平成23年度

(2) 対象物質と測定項目

固体燃料：木くず、廃材、やしがら、RDF、石炭、石油コークスの硫黄分

液体燃料：副生油・再生油、重油硫黄分標準物質の硫黄分

(3) 結果及び考察

ア 木くず、廃材、やしがら、RDF

木くず等の固体燃料の硫黄分測定結果を図1に示す。

(ア) 木くず、廃材、やしがらは高温燃焼・IC法に比べて、測定値が低くなった。

(イ) 木くず、廃材は、分析に供した試料中の硫黄分の絶対量が少ないためか、検出できない場合があった。

(ウ) RDFは、ふるい(212 μ m)を通した試料について測定したところ、元素分析法、高温燃焼・IC法ともに測定値はさまざまであった。

(エ) RDFは、ふるいを通らない試料については、試料サイズが大きき試料カプセル(直径10mm×高さ10mm)に入らないため測定できなかった。

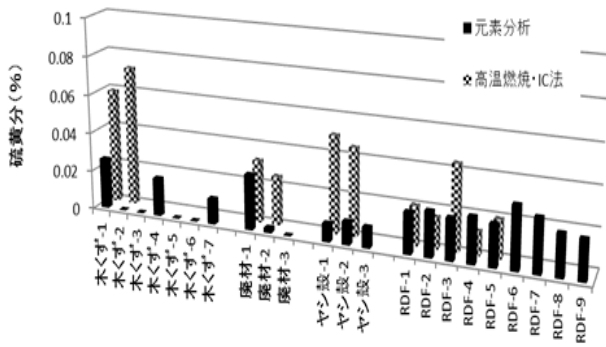


図 1 元素分析法と高温燃焼・IC 法の比較

イ 石炭, 石油コークス

さまざまな硫黄分の石炭, 石油コークスを用いて高温燃焼・IC 法の測定値と比較した結果を図 2, 図 3 に示す.

(ア) 元素分析法では高温燃焼・IC 法に比べて測定値が低くなるが多かった.

(イ) 高温燃焼・IC 法では 2 回の測定値がほぼ一致しているが, 元素分析法では測定値のばらつきが大きい.

元素分析法は, 測定試料量が 10mg 程度と極めて少ないことが一因として考えられたが, 試料カプセルのサイズをこれ以上大きなものに変更できないことと, 試料が多いと不完全燃焼するおそれがあることから改善は不可能であった.

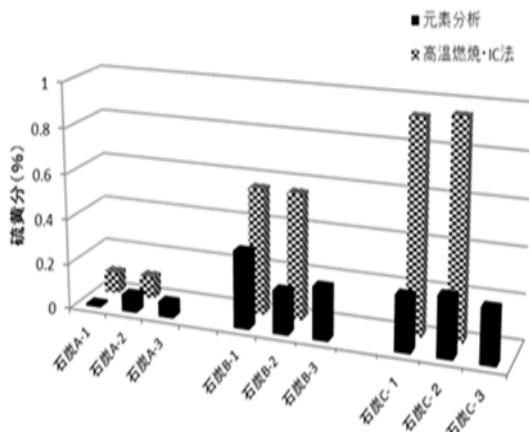


図 2 元素分析法と高温燃焼・IC 法との比較 (硫黄分 1%未満)

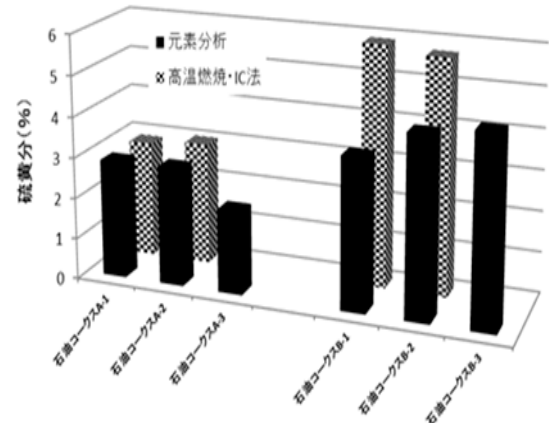


図 3 元素分析法と高温燃焼・IC 法との比較 (硫黄分 1%以上)

ウ 副生油等

副生油等の液体燃料の測定結果を図 4, 図 5 に示す.

(ア) 副生油は放射線式励起法では安定して測定できるが, 元素分析法では硫黄分が少ないため検出できなかった.

(イ) 再生油, A 重油は元素分析法では放射線式励起法に比べて測定値が低くなった.

(ウ) 元素分析法は放射線式励起法に比べて, 測定値が安定しなかった.

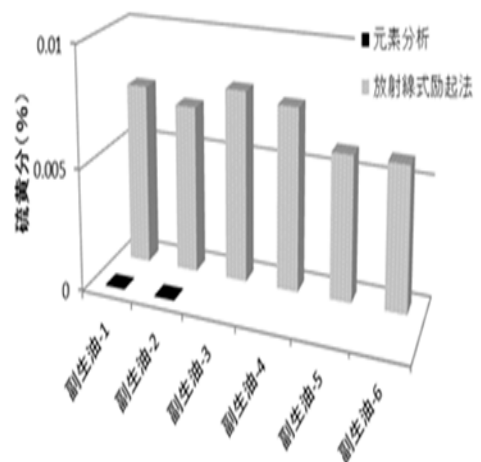


図 4 元素分析法と放射線式励起法との比較 (副生油)

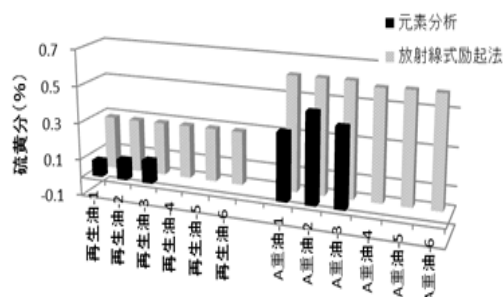


図5 元素分析法と放射線式励起法との比較(再生油・A重油)

エ 重油硫黄分標準物質

元素分析法では放射線励起法に比べて測定値が低くなるため、硫黄分がわかっている重油硫黄分標準物質を用いて測定したところ、図6のとおりほとんどの測定で標準物質の値よりも低い結果になった。

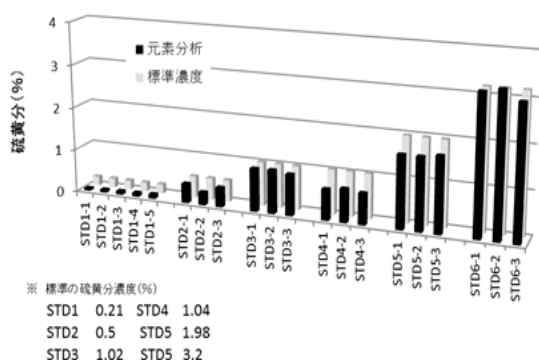


図6 重油硫黄分標準物質の元素分析法測定値

オ まとめ

固体燃料、液体燃料ともに、元素分析法では公定法に比べて測定値が安定せず、また、低くなる傾向にあった。これは、重油硫黄分標準物質の測定結果においても同様であった。この原因としては、燃焼状態の不良や装置の検出の限界が考えられる。元素分析機器は、測定に供する試料量は10mg以下とされていることから、燃焼状態の不良に関しては、試料量を減らすことで燃焼が安定することも考えられるが、これ以上試料を減らして代表性を低下させることは望ましくない。また、試料を減らすと測定に供する硫黄の絶対量も減るため、検出できない場合がさらに増えることになる。

以上のことから、元素分析法は適切な手法と考えられない。

2 木質チップ、RDF等の固体燃料を対象とした高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法

(1) 実施年度

平成23,24年度

(2) 対象物質と測定項目

木くず、廃材、やしがら、RDF、廃パルプ黒液の硫黄分

(3) 結果及び考察

高温燃焼・滴定法は、中和滴定であるため、硫黄分以外の酸化物や水酸化物の影響を強く受ける。それに比べ、高温燃焼・IC法は SO_4^{2-} を測定することにより、選択的に硫黄分を測定できる。そこで、高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法で試料を測定した結果を比較した。

ア 木くず、廃材、やしがらの木質系燃料

図7のとおり、高温燃焼・滴定法で測定された硫黄分を100%とすると、高温燃焼・IC法では木くず55.5%、廃材43.0%、やしがら72.1%となっていた。これは、高温燃焼・滴定法では試料中の塩素分、窒素分が硫黄分として測定されているためと考えられた。これは、高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法の全陰イオン(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})測定値と比較すると双方がほぼ同じであったことから推測できる。このように木質系試料に含まれる塩素分等の影響が極めて大きい。

なお、表3の室間許容差と比較すると両測定手法とも全ての試料はその範囲内となっていた。

イ RDF

図7のとおり測定値に大きな差があり、高温燃焼・滴定法を100%とすると高温燃焼・IC法では3.5%と大きく異なっていた。高温燃焼・IC法による全陰イオンを測定した値と比較すると双方がほぼ同じであったが、これは、試料中の塩化ビニール等の燃焼により発生する塩化水素等が硫黄分として測定されたと考えられた。

ウ 廃パルプ黒液

図7のとおり高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法との測定値の差が大きく、高温燃焼・滴定法を100%とすると、高温燃焼・IC法では134.1%と高温燃焼・滴定法が小さくなっていた。これは、廃パルプ燃料中に含まれる水酸化物が燃焼により飛散し中和滴定値を小さくしたことによる影響が考えられた。

エ まとめ

木くず、やしがら、廃材等の木質系燃料やRDFは、燃料に含まれる塩素分等の影響を受け、廃パルプ黒液はNaOHの影響を受けていることから、その影響を受けない高温燃焼・IC法が適切な測定手法と考えられる。

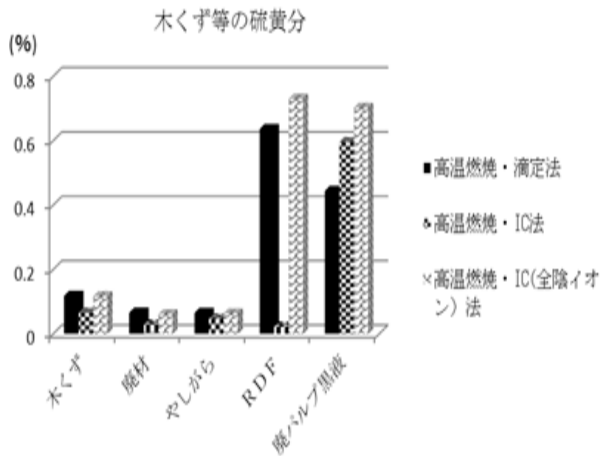


図7 高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法との比較

3 高温燃焼法の検証

表1, 表2のとおり石炭24試料, 石油コークス8試料について高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法により測定を行った。

(1) 石炭

石炭では, 図8のとおり, 高温燃焼・滴定法の測定値を100%とした場合, 高温燃焼・IC法の全陰イオン(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})での測定では, 石炭中の硫黄分が① 0.5%未満, ② 0.5~1.0%, ③ 1.0%以上のいずれの場合も測定値の比率は, ほぼ100%となっている。これは, 石炭試料中の塩素分, 窒素分が高温燃焼・滴定法では硫黄分として測定されているためと考えられる。また, 高温燃焼・IC法の測定では, 前記①では93.5%, ②では95.4%, ③では98.7%となっており, 高温燃焼・滴定法では, 石炭中の硫黄分濃度が低いほど塩素分, 窒素分の影響が大きくなると推測された。

(2) 石油コークス

石油コークスは, 図9のとおり, 高温燃焼・滴定法の測定値を100%とした場合, 高温燃焼・IC法の全イオン(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})測定では, 石油コークス中硫黄分が① 4.0%未満のもの, ② 4.0%以上のものについても測定値の比率は, ほぼ98%となっており, 石油コークス試料中の塩素分, 窒素分等が高温燃焼・滴定法では硫黄分として測定されている。また, 石炭と同様に低濃度硫黄分であるほどその影響が大きくなると推測された。

(3) 高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法との相関

石炭及び石油コークスの高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法の測定値の相関は, 図10のとおり, $R^2 = 0.9991$ であり高い相関が認められるが, 高温燃焼・滴定法による測定では高温燃焼・IC法に比べて少し高い測定

値となっている。

(4) 両測定手法による測定値の室間許容差との比較
石炭では, 全ての試料について表3の室間許容差の範囲内にあった。石油コークスについては, 8試料中高濃度硫黄分の3試料が室間許容差を僅かに超えていた。

以上のことから, 公定法として位置づけられている高温燃焼・滴定法は, 石炭等中の塩素分, 窒素分による硫黄分の測定誤差は比較的小さく支障はないと考えられるが, 届出値の遵守の適否についての検査であることを考慮すると, 届出値超過が認められた場合は高温燃焼・IC法で確認する必要がある。

表1 石炭の硫黄分含有率毎の試料数

硫黄分(%)	0.5未満	0.5~1.0	1.0以上	計
石炭試料数	15	7	2	24

表2 石油コークスの硫黄分含有率毎の試料数

硫黄分(%)	4.0未満	4.0以上	計
石油コークス試料数	4	4	8

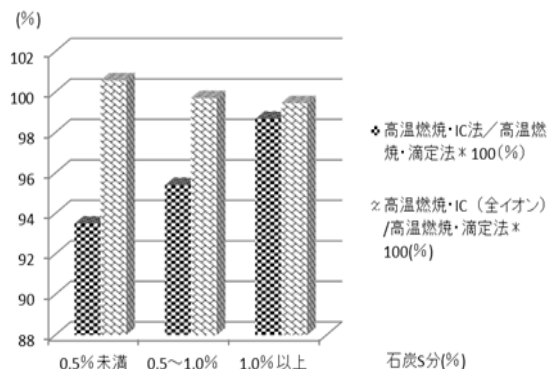


図8 石炭中の硫黄分毎の測定値比率の平均の比較

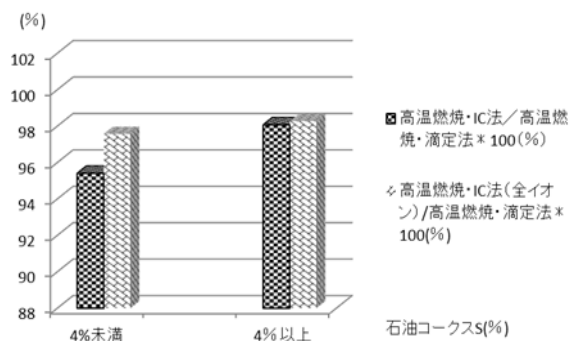


図9 石油コークス中の硫黄分ごとの測定値比率の平均の比較

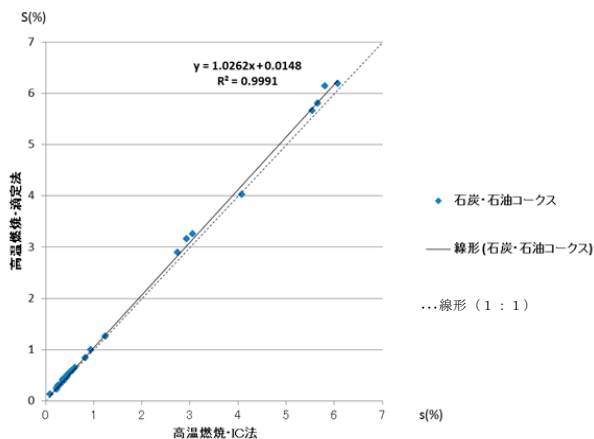


図10 高温燃焼・滴定法と高温燃焼・IC法との相関

表3 硫黄分測定値と室間許容差

① 測定値 (%)	② 室間許容差 (%)
≤ 1	0.07
1 < ~ ≤ 2	0.12
2 <	0.17

※ 高温燃焼・滴定法では室間許容差が考慮されており、実使用燃料の硫黄分測定値と届出値の硫黄分に比べてその超過数値が許容差以内の場合、適合とされている。

4 個別試料の具体的測定手法のまとめ

(1) 木くず、廃材、やしらがら等木質系試料

試料の性状が均一でない場合があり、その時は分析試料の調製に当たって、インクリメントに加えて円錐四分法を用いてなるべく均一化し、高温燃焼・IC法で測定する。

なお、測定フローを次に示す。

試料の自然乾燥→ インクリメント等で試料採取→ 破碎→ ふるい→気乾試料調製→ 水分測定→高温燃焼・IC法

(2) RDF

次の点について留意して高温燃焼・IC法で測定する。

ア 試料の性状が均一でなく、分析試料の調製に当たっては、インクリメント、円錐四分法を用いてなるべく均一化する。

イ 水分も多く含まれており、作業前に十分な自然乾燥を行う。

ウ 破碎の操作をしてもビニール片などはそのまま残り、ふるいの通過は難しいためふるい分けは行わない。

エ 塩化ビニール等は、高温時に一気にガス化して爆発的

燃焼の危険性があることから試量の低減化、燃焼温度の低下等を行い、ゴーグルの装着など作業に当たっては細心の注意を払う。

なお、測定フローを次に示す。

試料の自然乾燥→ インクリメント等で試料採取→ 破碎→ 気乾試料調整→ 水分測定→ 高温燃焼・IC法
 ※1 燃焼条件：1 試料量 0.2 g, 5 試料程度調製, 燃焼温度 900 °C(予備燃焼時間 5 分, 燃焼時間 15 分)
 ※2 均一な試料調製は困難なため 5 試料程度測定し、硫黄分は参考値とすることが適当である。

(3) 廃パルプ黒液

パルプ製造に伴って排出される高粘性の泥状の固形物で、NaOH と木質が混合したものであり、その影響を受けない高温燃焼・IC法で測定する。

なお、試料の性状から気乾試料の調製はできないので、硫黄分は含水ベースで報告することが適当である。

なお、測定フローを次に示す。

燃焼試料の採取→ 高温燃焼・IC法

(4) 石炭・石油コークス

高温燃焼・滴定法により測定する。なお、届出値超過の場合は、高温燃焼・IC法で再測定し確認する。

なお、測定フローは公定法通りとした。

(5) 上記(1)～(4)以外のものは従前の手法(重油等を対象とした放射線式励起法)により測定する。

5 今後の対応

この調査結果を活用し、木くず等新たな試料の硫黄分測定に取り組むこととしている。