



キーワード

信頼性の高い埋立地クラス割り当てのための、自動化された迅速な測定方法による灰とスラグの廃棄物の埋立関連生分解性有機体炭素含有量 (BOC) の測定

概要

VGB 法に準拠した熱分解オプションと TIC 自動モジュールを使用した multi EA 4000 による、BOC と差し引き法による TOC の測定のための信頼性の高い自動分析手順の提供

高温プロセスによる廃棄物の DIN EN 15936 および VGB 熱分解法による埋立関連有機炭素 (OC) の決定 -TOC₄₀₀ 法との比較

はじめに

廃棄物のリサイクルや埋立では全ての炭素が同じというわけではありません。例えば、有機炭素成分は分解可能であり、埋立ガス (メタン) の形成や有機酸の形成による重金属の固定化につながります。一方、無機炭素や元素状炭素は埋立地でほとんど不活性であるため、環境との関連性の観点から異なる評価が必要です。

世界の多くの地域では、廃棄物の処分は、さまざまな埋立地分類のごみ集積場に埋め立てることによって行われています。これらのごみ集積場は、その設計 (例えば地下水保護のための特別な土中封鎖や浸出水の収集や処理、埋立ガス管理など) の観点から異なる種類の廃棄物に適しています。重金属のような他のパラメーターに加えて TOC (全有機体炭素) は埋立地クラス割り当てにおいて重要なパラメーターです。これは通常、DIN EN 15936^[2] のメソッド A (TOC 差し引き法) やメソッド B (直接法) を用いて、酸素雰囲気下での乾式燃焼により測定されます。ここでは、廃棄物サンプル中の無機体炭素と有機体炭素の含有量を明確に区別しています。しかし、この定義によると、元素状

炭素 (EC) は有機体炭素の一部であるため、カーボンブラック含有量の高い廃棄物の多くは、埋立に関する有機体炭素が大幅に過大評価されています。

廃棄物中の TOC 含有量を定量する代替法は、DIN 19539^[3] または prEN 17505^[4] に準拠した温度勾配法で、パラメーターは TOC₄₀₀ です。ここでは、オープン温度は 400°C で全て全ての有機成分が CO₂ に触媒酸化されると仮定しています。

煤状 (元素状) 炭素化合物は 600°C あるいは 900°C で ROC (残留有機炭素) として定量できます。TIC は 900°C で酸化 (メソッド A) あるいは不活性キャリアガス条件 (メソッド B) で測定します。しかし、比較測定で示されているように、この方法では、高温プロセスに由来する検査済みの廃棄物のほとんどについて、TOC₄₀₀ の大幅な超過が判明しました。これは、多くの煤のような炭素化合物がすでに 400°C までの温度で CO₂ と反応しているという事実によるものであり、カールスルーエ工科大学 (KIT) の科学論文^[5] でも裏付けられています。

埋立地に関連する分解性有機炭素 (BOC - 生分解性有機炭素) の正確な測定のための解決策は VGB 熱分解法^[6] によって提示されています。ここでは、炭素元素量は、850°Cの不活性ガス条件下で有機体炭素を熱分解除去した後、酸素気流中で乾燥燃焼させて直接測定することにより求めています。TOC-EC = BOC の差し引きにより、DIN EN 15936 による TOC の結果と V G B 法による EC の結果から、埋立地関連の分解性有機体炭素を容易に計算することができます。

サンプルと測定条件

パラメーター TOC (全有機体炭素) の測定は DIN EN 15936 に完全準拠した TOC 差し引き法により行いました。この方法では、TOC は TC (全炭素) から TIC (無機体炭素) を差し引いたものに等しい: $TOC = TC - TIC$ したがって、TC と TIC を定量する必要があります。各サンプルの両方の測定は TIC 自動固体モジュールと固体サンプラー FPG48 を接続した multi EA 4000 を用いて行いました。分析ごとに 2 つのサンプルポートにサンプルを量り取ります。1 つ目は TIC リアクター内で 40 % リン酸により酸性化し、炭酸塩から CO₂ を放出して直接 TIC を測定します。酸との濡れ性を良くするために、サンプルをサンプルポートに量り取った後で TIC を含まない界面活性剤を数滴添加しました。これにより、疎水性のサンプルでも親水性のスラリーになります。2 つ目のポートを用いて、サンプルを 1200°C の燃焼炉のセラミック燃焼管に挿入し、純酸素雰囲気中で完全に酸化させました。どちらの測定も、測定ガスは乾燥、洗浄し、炭素含有量を NDIR (非分散型赤外線) 検出器により測定しました。TOC の計算は装置のソフトウェア multiWin により自動で行いました。BOC の定量も同様に差し引き法で行いました: $BOC = TOC - RC$ 。したがって、EC (元素状炭素) に等しい RC (残留炭素) の測定は VGB 規格 4.4.2.1. の熱分解手順に準じて実施しました。残留 (元素状) 炭素 (RC/EC) の分析では、炉の温度は 850°C に設定しました。サンプルを炉に入れる前に、燃焼管はアルゴン (1.5L/min) で置換しました。熱分解工程では、窒素の代わりに不活性ガスとしてアルゴンを使用できます。サンプルは高温の不活性ガス雰囲気中に導入し、300 秒保持しました。この熱分解時間中に軽い成分が蒸発し、複雑な有機構造が熱分解されて軽い化合物になりました。一定のアルゴン流でこれらの成分は、同様に分解された炭酸塩からの CO₂ と共に排気中に排出されました。熱分解工程の後、システムは自動的に燃焼モードに切り替わり、熱いポートがまだ入っている燃焼管が酸素流 (2.5 L/min) で置換されました。サンプルポートに残っていた炭素はすぐに酸性化し、その後、サンプルガスを乾燥、精製し、NDIR 検出器に通して CO₂ を定量しました。BOC の計算は外部ツールを用いて行いました。

サンプルと試薬

- この方法の比較のために 6 つのサンプル (サンプル 1: 鋳物工場の廃棄物、サンプル 2: アルミニウム製造、サンプル 3: リサイクル工程、サンプル 4: 石油精製によるコークス、サンプル 5: フライアッシュ、サンプル 6: 廃棄物焼却スラグ) を測定しました。
- 自動 TIC 測定のための 40% リン酸
- EC 検量線標準ガラス状炭素
- 検量線標準の固体希釈用アルミナ (Al₂O₃)

サンプル前処理

全てのサンプルは 40°C で乾燥させ、明らかな不純物を取り除き、最後に粉碎して EN 15936 に完全に準拠した微粉末にしました。全てのサンプルはそれ以上の前処理をせずに直接測定しましたが、自動 TIC 測定では酸の濡れ性を向上させるため、秤量したサンプルに数滴の界面活性剤を添加しました。

検量線

multi EA 4000 は一定濃度の標準を量を変えて測定することで、全てのパラメーターの検量線を作成しました。全炭素 (TC)、残留炭素 (RC)、元素状炭素 (EC) の標準物質としてはガラス状炭素を使用しました。これは必要に応じて Al₂O₃ で希釈しました。TIC は希釈した炭酸カルシウム (Al₂O₃ 中 1.2% CaCO₃) で検量線を作成しました。検量線を図 1-3 に示します。表 1 に検量線範囲を示します。

表 1: さまざまな炭素種の検量線

パラメーター	標準	濃度 [%]	重量 [mg]	検量線範囲 [mg]
TIC	炭酸カルシウム	1.2	16-141	0.2-1.7
TC (1,200 °C)	ガラス状炭素	9.91	14-86	1.4-8.6
TC (1,200 °C)	ガラス状炭素	9.91	86-509	8.6-51
RC/EC	ガラス状炭素	9.91	20-80	2-8
RC/EC	ガラス状炭素	9.91	80-378	8-38

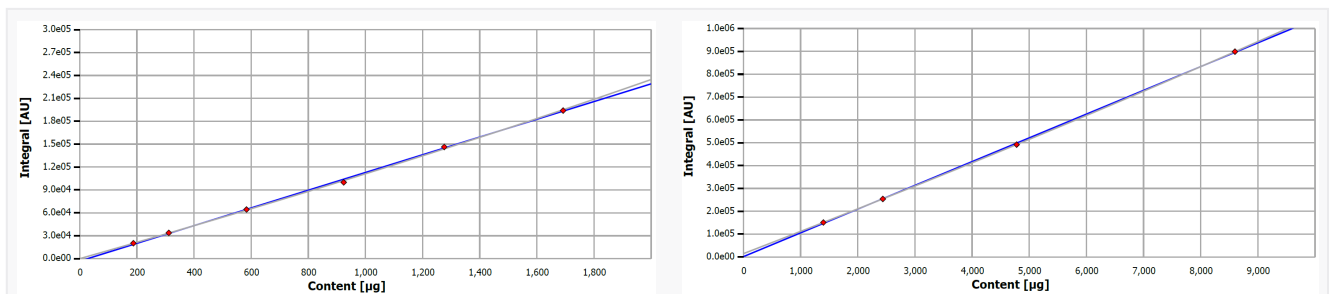


図 1: TIC (左, 1.2%) および TC (右, 低濃度, 1,200 °C, 9.91%) の検量線

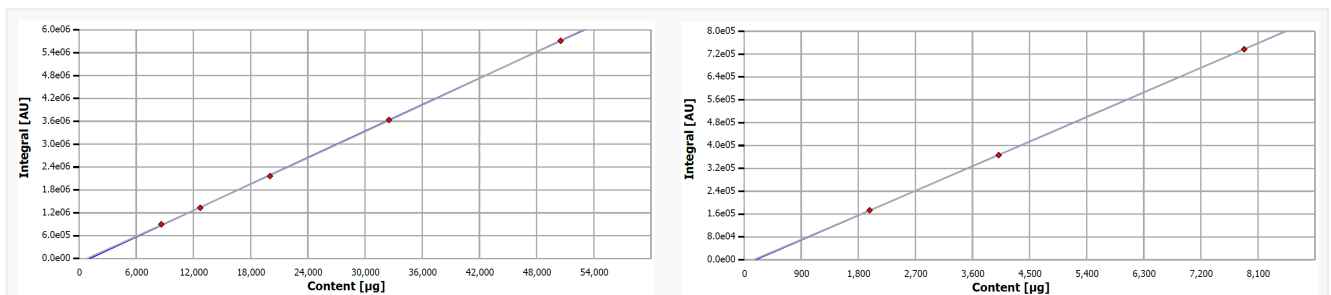


図 2: TC (左, 高濃度, 1,200 °C, 9.81%) および RC/EC (右, 低濃度, 850 °C, 9.81%) の検量線

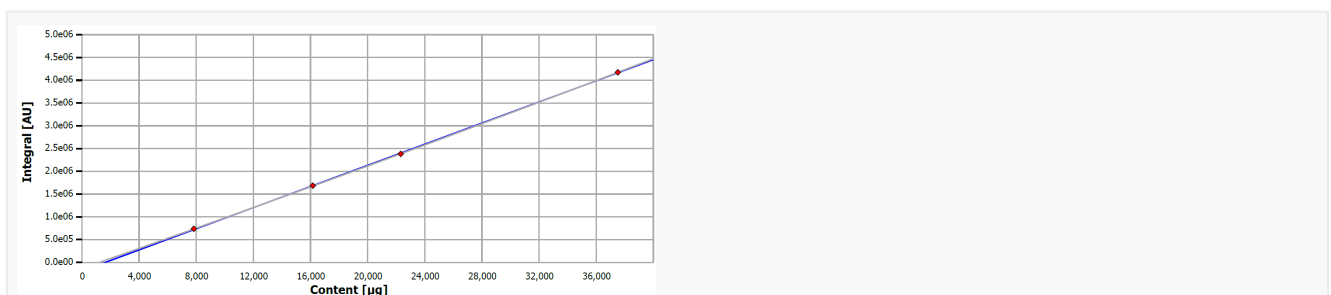


図 3: RC/EC (高濃度, 850 °C, 9.81%) の検量線

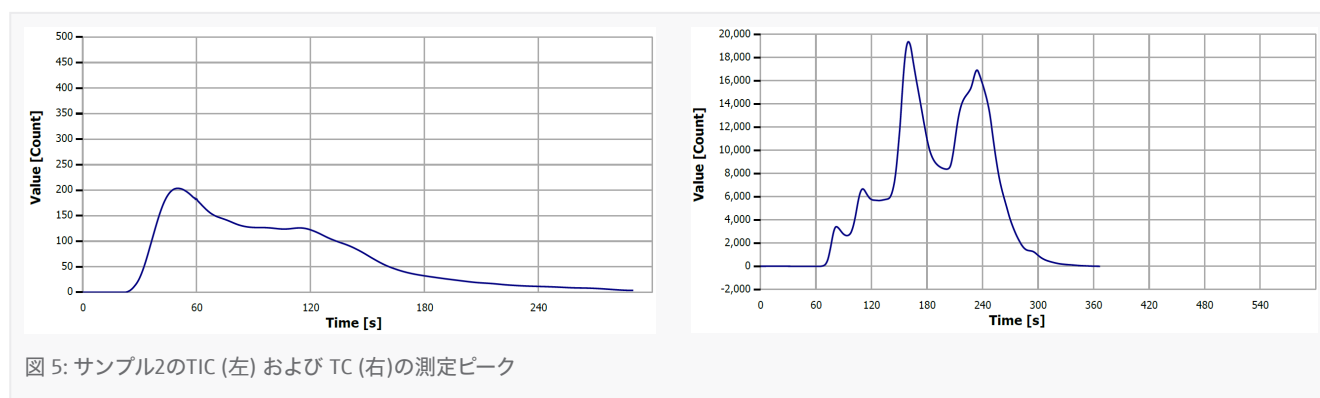
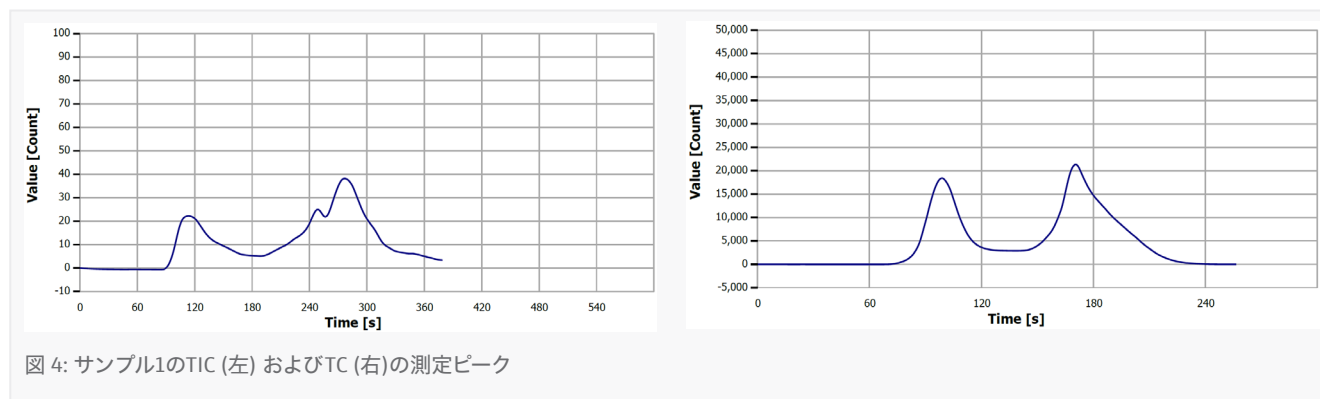
結果と考察

TOC差し引き法

差し引き法によるTOCの測定結果を表2に示します。代表的なピークを以下の図に示します。測定はそれぞれのサンプル3回行いました。確認標準は1回のみ測定しました。サンプルの標準的な量は、予想濃度とパラメーターにより、20~300mgとしました。

表 2: TIC, TC (1,200 °C), TOC 測定の結果

サンプル ID	TIC [%] ± SD	TIC RSD [%]	TC [%] ± SD	TC RSD [%]	TOC [%] ± SD	TOC RSD [%]
サンプル 1	0.018 ± 0.005	27.0	15.35 ± 0.63	4.1	15.34 ± 0.71	4.1
サンプル 2	0.15 ± 0.009	5.7	32.97 ± 1.06	3.2	32.81 ± 1.07	3.3
サンプル 3	0.97 ± 0.026	2.7	20.61 ± 0.28	1.4	19.63 ± 0.28	1.5
サンプル 4	0.073 ± 0.023	30.7	94.9 ± 2.48	2.6	94.8 ± 2.48	2.6
サンプル 5	3.40 ± 0.025	0.7	11.62 ± 0.06	0.5	8.22 ± 0.04	0.5
サンプル 6	0.22 ± 0.029	13.1	35.06 ± 0.64	1.8	34.84 ± 0.65	1.9
TC 10	-	-	9.65	-	-	-
TC 100	-	-	101.86	-	-	-
CaCO ₃ 0.12	0.15	-	-	-	-	-
CaCO ₃ 1.2	1.12	-	-	-	-	-



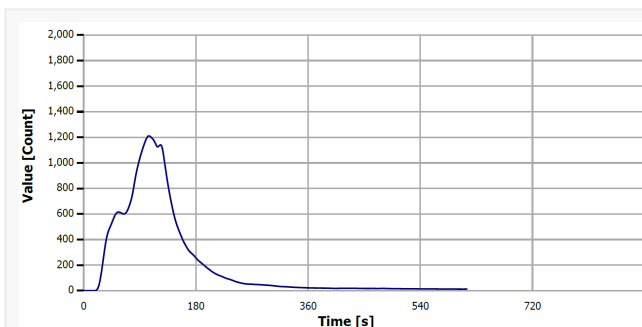


図 6: サンプル3のTIC (左) および TC (右)の測定ピーク

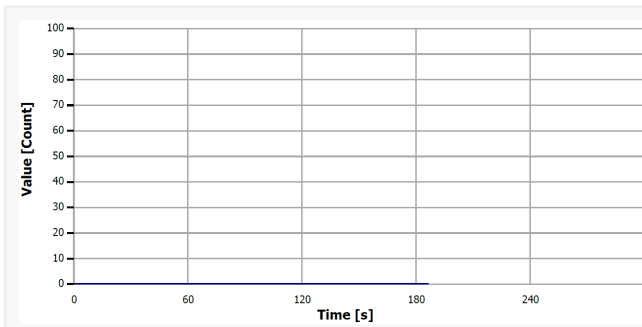
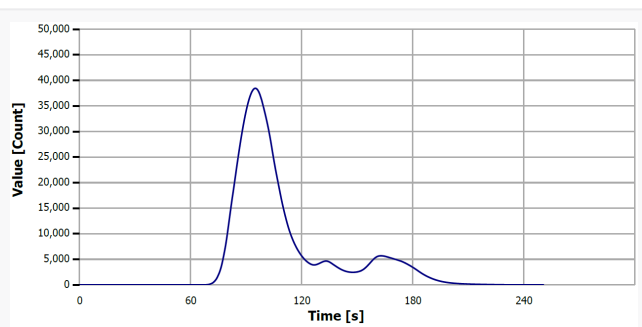


図 7: サンプル4のTIC (左) および TC (右)の測定ピーク

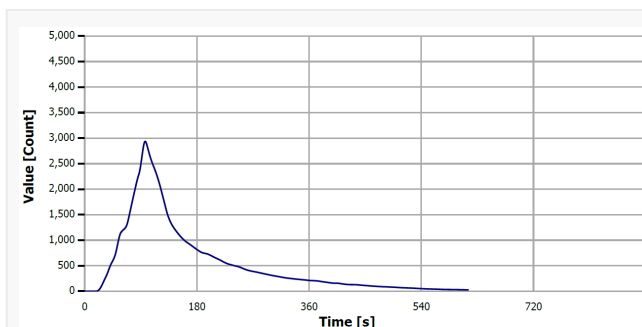
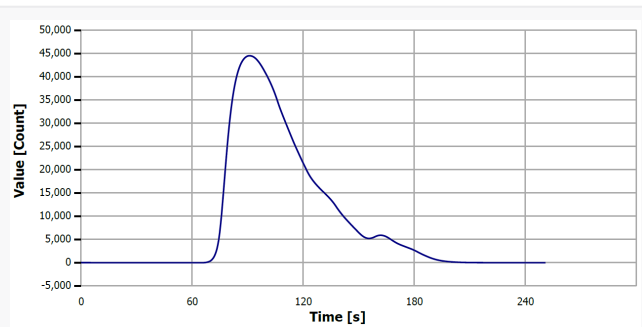


図 8: サンプル5のTIC (左) および TC (右)の測定ピーク

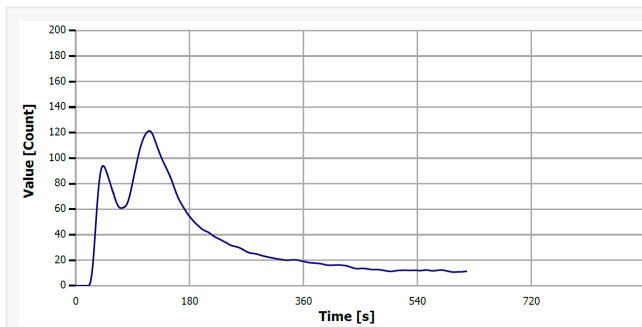
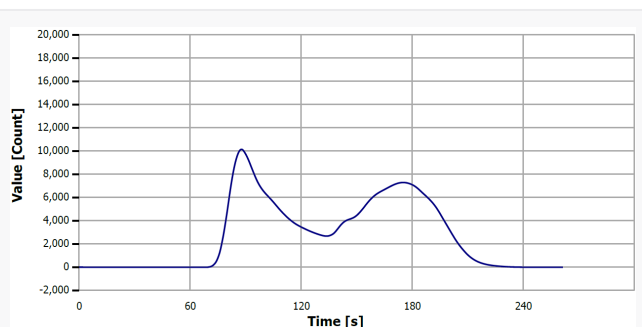
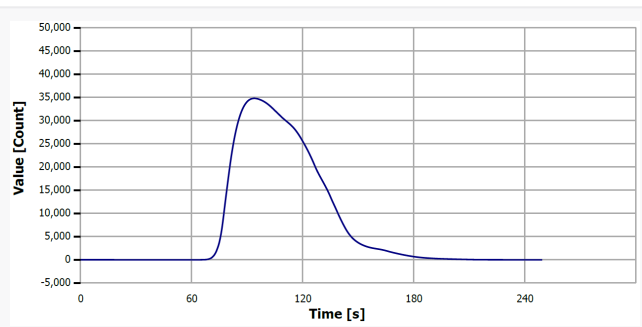


図 9: サンプル6の TIC (左) および TC (右)の測定ピーク



サンプルは高温サンプル (煤、スラグ、灰) に由来するため、TIC 含有量はほとんどのサンプルで微量でした。サンプル 4 を除く全てのサンプルで酸性化が可能でした。湿潤剤として界面活性剤を用いても試料の疎水性が高すぎて信頼できる値が得られませんでした。他のすべてのサンプルとすべての TC 測定では、測定は問題なく行われ、標準偏差は想定範囲内でした。

BOC計算のためのRC/ECの定量(850℃)

RC/EC測定の実験結果を表3に示します。代表的なピークを以下の図に示します。測定はそれぞれのサンプル3回ずつ行いました。サンプルの標準的な量は予想濃度とパラメーターによって50~300 mgの範囲としました。

表 3: RC/EC (850 °C) 測定の結果

サンプル ID	RC/EC [%] ± SD	RC/EC RSD [%]
サンプル 1	15.11 ± 0.24	1.6
サンプル 2	16.56 ± 0.30	1.8
サンプル 3	17.61 ± 0.06	0.3
サンプル 4	95.70 ± 2.44	2.6
サンプル 5	5.29 ± 0.28	5.2
サンプル 6	30.74 ± 0.33	1.1
TC 10	9.92	-
TC 100	99.23	-

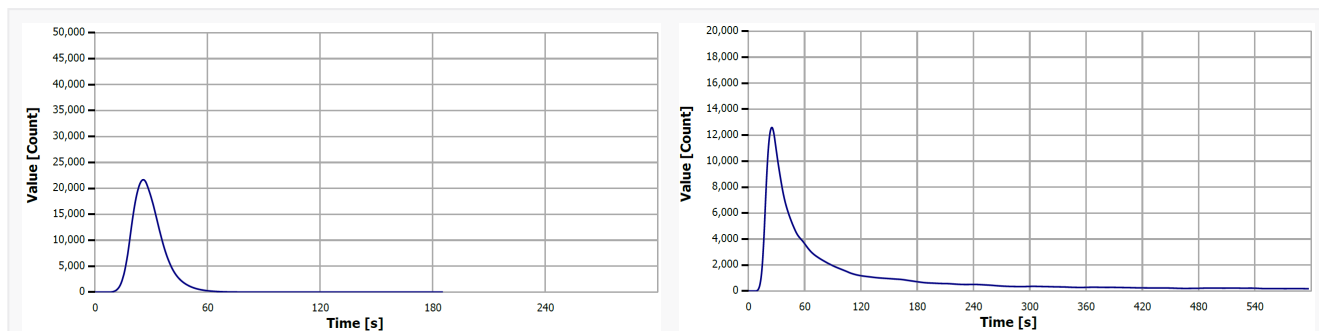


図 10: サンプル1 (左) および 2 (右)のRC/ECの測定ピーク

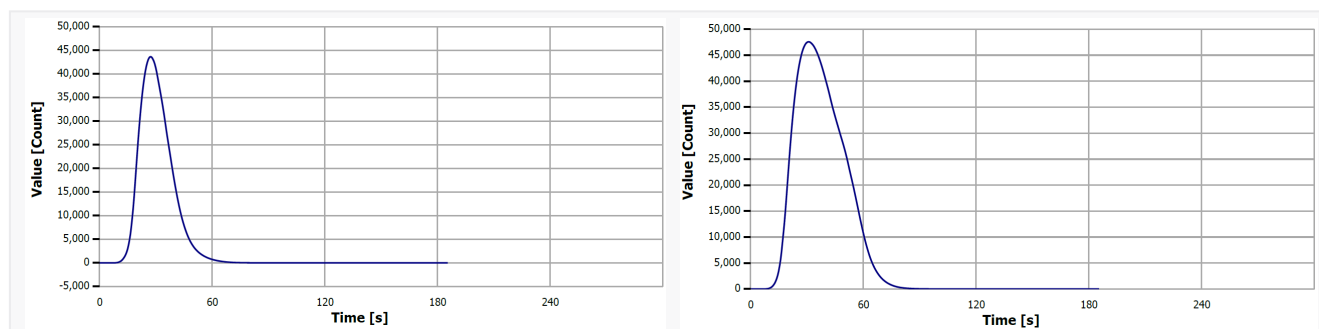
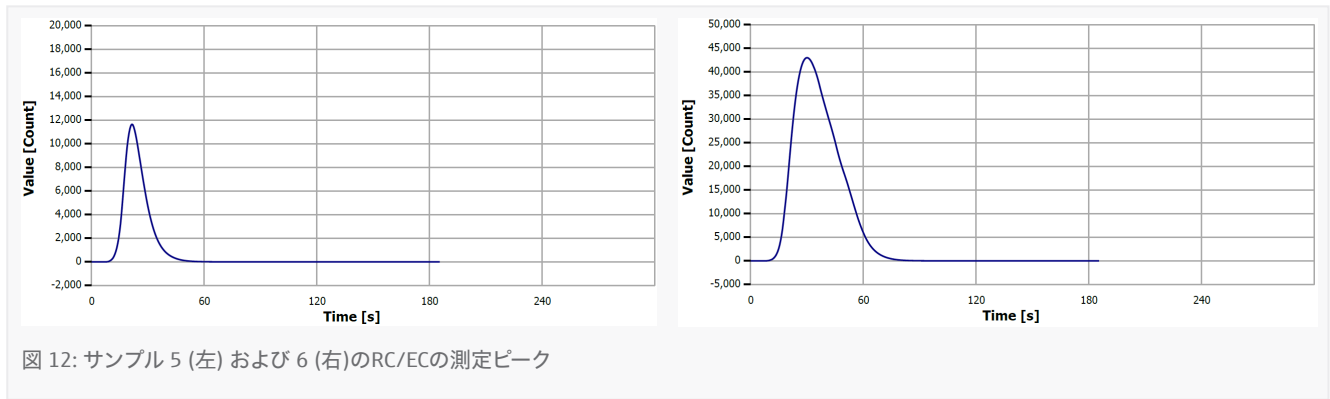


図 11: サンプル3 (左) および 4 (右)のRC/ECの測定ピーク



RC/EC 測定は問題なく行われました。標準偏差は想定範囲内でした。

BOC の計算 - TOC₄₀₀ との比較

この一連のサンプルの中で、VGB 規格 4.4.2.1 に準拠した熱分解法から得られた元素炭素の含有量は、高温プロセスから得られたサンプルの供給源を考慮するとかなり大きいと予想されました。埋立地の微生物が利用できる本当の有機炭素を測定するには、TOC から RC/EC を差し引きます。これは、定義によると生分解性有機炭素 (BOC) です。計算結果は表 4 に示し、TOC₄₀₀ 法 (prEN 175054) により得られた結果と比較しました。

表 4: BOC の算出と TOC₄₀₀ との比較

サンプル ID	TC [%] ± SD	TIC [%] ± SD	TOC _{差し引き} [%] ± SD	RC/EC [%] ± SD	BOC [%] ± SD	TOC ₄₀₀ [%] ± SD**
サンプル 1	15.35 ± 0.63	0.018 ± 0.005	15.34 ± 0.71	15.11 ± 0.24	0.23 ± 0.54	0.8 ± 0.037
サンプル 2	32.97 ± 1.06	0.15 ± 0.009	32.81 ± 1.07	16.56 ± 0.30	16.25 ± 0.77	2.7 ± 0.18
サンプル 3	20.61 ± 0.28	0.97 ± 0.026	19.63 ± 0.28	17.61 ± 0.06	2.02 ± 0.34	17.9 ± 0.62
サンプル 4	94.9 ± 2.48	0.073 ± 0.023	94.8 ± 2.48	95.70 ± 2.44	-0.92* ± 4.36	90.1 ± 1.12
サンプル 6	35.06 ± 0.64	0.22 ± 0.029	34.84 ± 0.65	30.74 ± 0.33	4.10 ± 0.89	31.9 ± 0.83

* マイナスの値は 0 としています

** 結果は外部の委託ラボで得られたものです

サンプルによっては BOC (= TOC-RC) がマイナスだったため、0 とみなしました。これは、TOC と RC/EC の 2 つの大きな読み取り値の誤差範囲によって引き起こされる統計現象です。この場合、RC/EC は TC と等しいとみなすことができます。

結論

multi EA 4000 はさまざまな炭素種の高温プロセスから得られたサンプルを分析するのに適しています。結果は再現性が高く、標準偏差も低かったです。TIC、TC、EC/RC の 3 つのパラメーター全てが TOC や最終的な BOC (さまざまな廃棄物を適切な埋立分類に割り当てるための指標) を決定するために必要です。multi EA 4000 はサンプル中の炭素化合物の化学的特性 (酸に対する反応、不活性ガス雰囲気および高温の酸素雰囲気での挙動) によってさまざまな炭素パラメーターを定量します。外部測定 TOC₄₀₀ 値

との比較で確認されたように、EC の結果に対する DIN EN 15936 に準拠した TOC 測定と VGB 熱分解法の組み合わせによる BOC 測定のアプローチは、過大評価された TOC₄₀₀ の結果と比較して、測定した廃棄物サンプルの埋立関連の分解可能な有機炭素含有量について、理解しやすい正しい結果が得られました。

サンプルはさまざまな炭素種の濃度が大きく異なることを示しました。したがって、検量線は純粋な炭酸カルシウムや他の高濃度の標準物質だけでなく、低濃度の標準物質

や自身で希釈した標準物質でも作成できます。multi EA 4000 は最大 3 g のサンプル (比重による) を測定することができ、ワイドレンジ NDIR 検出器と組み合わせることで、より多くの総炭素量の分析に使用することができます。この機能により、通常発生するサンプルの不均一性に適切に対応することができます。

FPG 48 固体サンプラーと TIC 自動モジュールを用いることで、高度な自動化が可能です。オペレーターはサンプルを計量してサンプラーに載せるだけです。さらに、測定システムはさらにアップデートして、全硫黄 (TS) や全ハロゲン (TX) を測定することもできます。



図 13: TIC自動モジュール、熱分解機構、FPG 48固体サンプラーを接続したmulti EA 4000

表 5: multi EA 4000 の構成

製品	製品番号	説明
熱分解機構を接続したmulti EA 4000 C BU	450-126.568	固体中の炭素測定のための元素分析装置 (熱分解機能付き)
“自動”TIC固体モジュール	450-126.576	固体中のTICの測定を直接自動測定用
FPG 48固体オートサンプラー	450-126.574	EA 4000用のオートサンプラー

References

- [1] VGB PowerTech is an international interest group of companies from the electricity and heat supply industry, more information on www.vgbe.energy
- [2] DIN EN 15936 Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion
- [3] DIN 19539 Investigation of solids - Temperature-dependent differentiation of total carbon (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀)
- [4] prEN 17505:2022 Soil and waste characterization - Temperature dependent differentiation of total carbon (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀)
- [5] Catalytic effects in heterogeneous combustion and gasification reactions of carbons with respect to thermal waste treatment, Forschungszentrum Karlsruhe - KIT, Table 5.1, Scientific Reports FZKA 6077, Z. I. Meza-Renken, 04-1998
- [6] VGB-B 401: Handbuch “Chemie im Kraftwerk” – Band II: Analysenverfahren, Blatt 4.4.2.1, 1/1993, Bestimmung von organischem Kohlenstoff in Müllverbrennungsschlacken unter Berücksichtigung des Koks kohlenstoffgehaltes / VGB-B 401: Manual “Chemistry in Power Plants” - Volume II: Analytical Methods, Sheet 4.4.2.1, 1/1993, Determination of organic carbon in waste incineration slags taking into account the coking carbon content

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。