



キーワード

セメント製造に由来するサンプル中の全炭素および硫黄含有量の確実かつ再現性のある同時定量のための自動化技術

概要

燃焼元素分析 – 効率的な高温燃焼と NDIR による硫黄と炭素の検出

対象とする読者

セメントおよびその他の建築資材を扱うセメント製造、工場の品質管理、受託研究所

NDIR 検出を用いた燃焼式元素分析によるセメントおよび関連試料中の全炭素および全硫黄の定量

はじめに

無機建材としては、セメントは水硬性バインダーに属します。セメントは、その優れた性質と柔軟な使用法により、世界で最も多くの建築材料となっています。住宅や工業用建物の建設に使われるだけでなく、道路建設やその他のインフラ（パイプライン）にも使用されています。粉末状のセメントが水と反応（水和）してモルタルを形成し、単独あるいは砂、砂利、多孔質固形物、鋼材などの骨材を加えて固化し、強固で強度の高いコンクリートを形成します。その製造には、石灰岩や粘土鉱物などのカルシウム、アルミニウム、けい素を含む天然原料が使用されます。さらに、これらの主成分に加え、セメントの使用特性と堅牢性に大きな影響を与える多くの添加剤があります。これらの材料には、石膏 / 無水石膏、スラグサンド、焼頁岩、シリカ粉塵、飛灰、ポゾラン、高炉スラグが含まれます。セメントはその組成からさまざまな規格化されたタイプとサブタイプに分類されます。このため、特性や耐性面でのそれぞれの

用途に最適な製品を見つけることができます。最高の品質要件を満たす建築材料は、生産プロセス全体を通じて綿密な分析の対象となることは言うまでもありません。強熱減量や水和熱などの重要な物理的性質に加え、金属酸化物（ CaO 、 Fe_2O_3 ）や炭素や硫黄のような非金属の含有量などの化学的性質も必要とされます。後者 2 つの非金属は総和パラメーター TC あるいは TS として測定されます。プロセスの最適化、環境への影響（ CO_2 / SO_2 排出量）の評価、将来の使用における潜在的なリスク（硫黄腐食）、または最終製品の分類（硫酸塩耐性）において重要な役割を果たします。硫黄含有量は関連する金属酸化物とともに蛍光 X 線分析法でも測定できますが、炭素については不可能です。炭素と硫黄はどちらも多くの異なるプロセス関連マトリックス（固体可燃物、原料、中間体、添加物、最終製品）にとって重要であるため、単一の分析ステップで両

方のパラメーターを同時にかつマトリックスに依存しない定量が可能な燃焼元素分析が確立されています。

multi EA 4000 はこのような元素分析装置で、セメント産業で必要とされる無機および有機試料マトリックス中の広い濃度範囲にわたる迅速で C/S 同時測定のために設計されました。

サンプルと測定条件

硫黄と炭素の同時測定には、燃焼式元素分析装置 multi EA 4000 を使用しました。この分析装置は堅牢なセラミック燃焼管を使用し、サンプル分解は高温燃焼を利用しています。multi EA 4000 は開放系のシステムで燃焼炉は水平に配置されています。サンプルはシンプルなガスロックを介して導入します。これにより、分析プロセスの容易な操作と自動化が可能になります。ここで説明する方法では、FPG48 固体サンプラーを使用して、セラミックポートに充填したサンプルを燃料炉に移送しました。ポートは分析後に残渣と一緒に取り出され、完全自動で廃棄されました。全硫黄 (TS) および全炭素 (TC) 含有量は、未処理のサンプルを 1450°C の純酸素雰囲気中で燃焼し測定しました。そのため、サンプルはセラミックポートに量り取り、五酸化バナジウム (V₂O₅) で覆い、プロセス中により早く SO₂ を放出するようにしました。これは、反応速度を上げ、貴重な分析時間を確保するために行われました。形成された反応ガスは、硫黄や炭素を定量する NDIR (非分散型赤外線) 検出器に移送される前に十分に洗浄、乾燥されます。

- さまざまなセメント試料、粉末状
- セメント標準 I - 2.04% C (検量線および性能確認)
- セメント標準 II - 0.41% S (検量線および性能確認)
- NIST 1889a セメント (セメント標準, 1.08% S)
- V₂O₅ (補助剤, 酸化助剤)

サンプル前処理

サンプルの均質性が高かったため、サンプル前処理は必要ありませんでした。

検量線

分析前に検量線を作成しました。検量線は濃度一定で作成しました。同じマトリックス種類の 2 つの固体標準物質を使用しました。硫黄の定量には 0.41 % S のセメント標準、炭素の定量には 2.04 % C のセメント標準を使用しました (詳細は表 1 参照)。広い濃度範囲をカバーするためにさまざまな量の標準を使用して、絶対量を変化させました。検量線は図 1 および 2 に示します。検量線の正確性は、異なる標準物質で確認しました。

サンプルと試薬

表 1: 検量線

標準物質	パラメーター	濃度	重量	検量線範囲
セメント標準 I	TC	2.04 % C	45–280 mg	11–87 mg C
セメント標準 II	TS	0.41 % S	64–280 mg	0.23–0.57 mg S

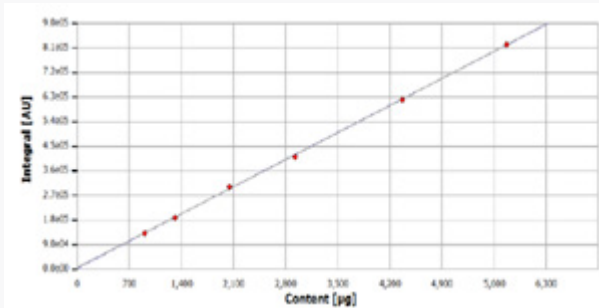


図 1: セメント標準物質 I によるTC検量線 - 2.04% C

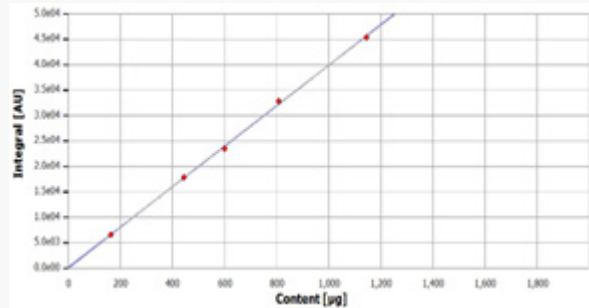


図 2: セメント標準物質 II によるTS検量線 - 0.41% S

メソッド設定

サンプル導入と燃焼に使用したプロセスパラメーターを表 2 (左下) に示します。

評価パラメーター

検出と評価に使用したプロセスパラメーターを表 3 (右下) に示します。

表 2: multi EA 4000 と FPG 48のプロセスパラメーター

パラメーター	仕様
温度	1,450 °C
酸素流量	2.5 L/min
FPG 48パラメーター設定	TC_TS_inorg

表 3: 炭素検出 (NDIR) と硫黄検出 (NDIR) のプロセスパラメーター

パラメーター	Cの検出	Sの検出
最大積分時間	600 秒	600 秒
開始	0.12 ppm	0.12 ppm
終了	5 ppm	1.50 ppm
ブロック	3	3

結果と考察

さまざまなセメント試料と認証標準セメントを用いて、硫黄と炭素の含有量を分析しました。標準とサンプルのどちらも、60 ~ 120mg で分析を行いました。得られた測定結果は表 4 に示します。これらは 3 回測定の実験値です。

表 4: セメント試料と認証標準物質の全炭素と全硫黄 (TC, TS) の定量結果

サンプル	TC ± SD [%]	TS ± SD [%]
セメント 1	36.3 ± 2.24	0.32 ± 0.04
セメント 2	48.3 ± 1.07	0.41 ± 0.04
セメント 3	10.1 ± 0.03	0.09 ± 0.00
セメント 4	10.8 ± 0.04	0.29 ± 0.02
セメント 5	2.07 ± 0.02	1.33 ± 0.00
認証セメント	0.70 ± 0.01	1.27 ± 0.00
セメント標準 I (2.04% C)	2.00 ± 0.04	
セメント標準 II (0.41% S)		0.38 ± 0.01
NIST 1889a セメント (1.08% S)		1.13 ± 0.00

結果は再現性があり、標準偏差は低くなりました。基準値からのわずかなずれは予想の範囲内で、その差は一般的な範囲内に収まっています。炭素と硫黄の含有量の明らかな違いは、それらの組成の違い(セメントの種類)に基づいています。測定結果は短時間で得られます。含有量がより高くなっても同時C/S分析には4-6分程度で十分です。これを示すために、炭素と硫黄の定量の例として選択した測定ピークを図3-8に示します。

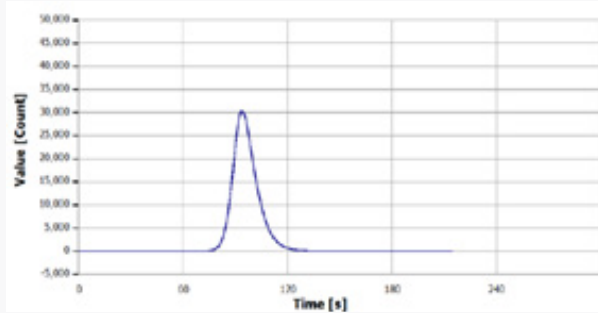


図 3: "セメント1"のTC測定ピーク

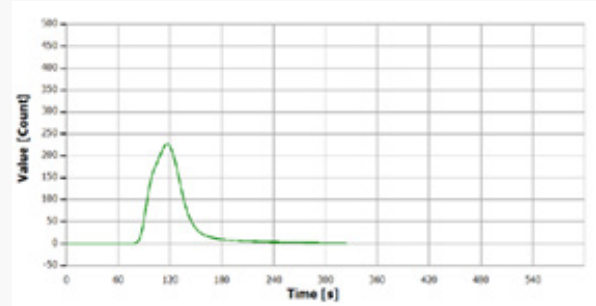


図 4: "セメント1"のTS測定ピーク

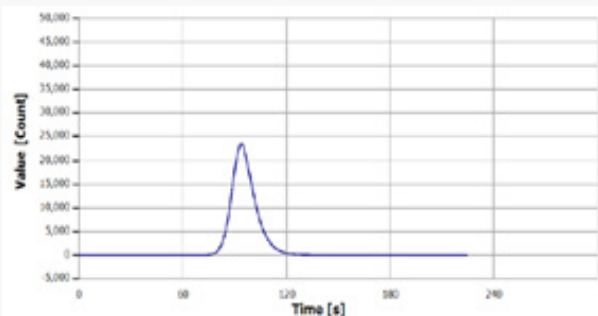


図 5: "セメント2"のTC測定ピーク

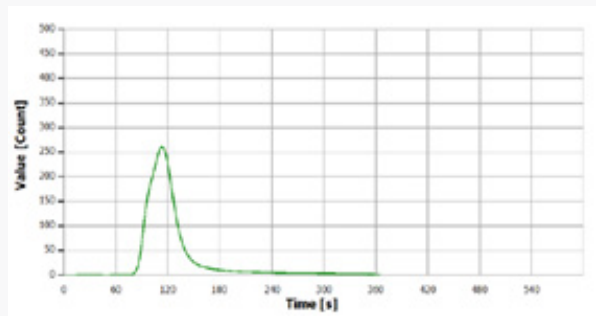


図 6: "セメント2"のTS測定ピーク

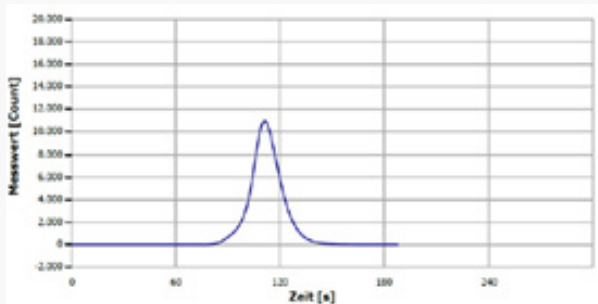


図 7: "セメント3"のTC測定ピーク

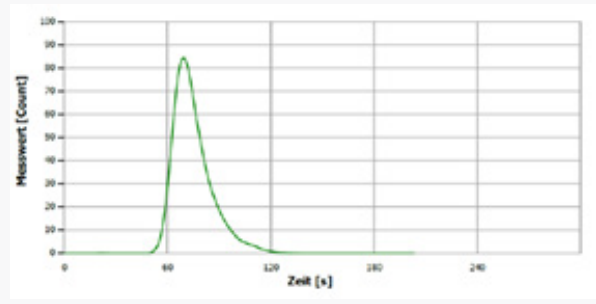


図 8: "セメント3"のTS測定ピーク

結論

燃焼式元素分析と元素選択赤外線（NDIR）検出を組み合わせることで、全硫黄および全炭素含有量の定量に使いやすい測定方法を提供します。原料や生産されたセメントのTICやTOCのような他の関連する炭素の総和パラメータを、1つの同じシステムで測定できるため、この分析技術の汎用性は不可欠です。

このアプリケーションノートで使用されている multi EA 4000 はセメントやセメント製造に関連する材料中の全硫黄や全炭素を迅速かつ同時に定量するのに非常に適しています。ルーチンアプリケーションでは、48 サンプルポジションとポート廃棄ステーションを搭載した固体オートサンプラーにより、最小限の操作で高いサンプルスループットが得られます。サンプル数が少ない場合には、代わりに手動でサンプルを供給することも可能です。耐火性燃焼炉のおかげで、セメントクリンカー製造の重要な助剤である固体化石燃料やそれに派生する燃料のような純粋な有機物も、環境に有害な硫黄や塩素の含有量を分析することができます。システムは塩素分析用に容易にアップグレードすることができます。このユニークな元素の組み合わせと炭素種分析機能により、multi EA 4000 はセメントやその



図 9: multi EA 4000 CS

他の建築材料の製造やリサイクルにおいて、最も汎用性が高く、適用範囲の広い元素分析装置となっています。

推奨の装置構成

表 5: 装置、オプション、消耗品の概要

製品	製品番号	説明
multi EA 4000 CS	450-126.440	固体中の炭素および硫黄含有量を測定するための燃焼元素分析装置
FPG 48	450-126.574	multi EA 4000のための固体オートサンプラー
FPG 48 のポート廃棄ステーション	450-889.728	FPG 48の使用済みポートの自動廃棄用

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。