

<ノート>

固体燃料中の硫黄分析に関する研究 (第2報)

— 木屑中硫黄分析法の検討 —

落井 勲・植山 洋一・坪内 彰

A Study on the Determination of Sulfur in Solid Fuel(2)

— Measurement of Sulfur in Waste Woods —

Tadasu OCHII, Youichi UYAMA, Akira TSUBOUCHI

1 緒 言

近年、エネルギー源の多様化による石炭の使用やエネルギーの低廉化や産業廃棄物の再利用としての木屑や廃タイヤの使用が増加してきている。しかも、これらのいわゆる固体燃料の使用量は今後も増加すると考えられるため、これらの燃料中硫黄分の監視・指導も必要となってきた。

このため、監視に必要な固体燃料中の硫黄分析法の開発を平成2年度より開始したところである。

前報¹⁾では、石炭について現有機器を使用した分析法の検討を行い、その結果と問題点について報告した。

今回、ボイラーの熱源として年間約5万トン使用されている木屑(平成2年度、大気汚染物質排出量総合調査結果)の分析法の検討として各種分析法の比較試験を行ったのでその結果を報告する。

2 試験方法

比較試験に供した試料および分析法の概要は以下のとおりである。

2.1 分析試料

今回の分析では木屑としてコナラ、マツ、クリ等の材を使用し、乾燥後粉碎し²⁾、これらを混合したものを試料として用いた。なお、試料の材質、形状等は以下のとおりである。

- 1) 試料1: コナラ、クリの粒径0.5mm以下のものを混合
- 2) 試料2: コナラ、マツ、スギの粒径0.5~1.0mmのものを混合

2.2 試料の処理方法および分析方法

試料の処理方法および分析方法の概要は以下のとおりである。

2.2.1 燃焼管式空気法

試料0.2~1.0gを磁製ボート上に精秤し、JIS-K-2541の4.4に準じて加熱燃焼した。

1) 中和滴定法(以下、滴定法と略す)

JIS-K-2541の4.4に準じて、1/50N-NaOH溶液で滴定した。

2) イオンクロマトグラフ法(以下、IC法と略す)

吸収液をビーカーに移し、1N-NaOH 1mlを添加後、ホットプレート上で蒸発濃縮し、中和後メンブランフィルター(ポアサイズ0.45 μ m)でろ過し、50mlに定容。この溶液をイオンクロマトアナライザー(横河IC-500R、カラム:SAX-1-205 注入量:100 μ l)で測定した³⁾。

2.2.2 湿式分解法

試料0.2~1.0gを精秤し、テフロンビーカー中で硝酸-過塩素酸により分解し、中和後メンブランフィルターでろ過したのち定容した。

1) 比濁法

試料溶液に塩酸・塩化ナトリウム混合液1mlと塩化バリウム(30~60メッシュ)50mgを加え、振とう後500 μ mで比色定量した⁴⁾。

2) イオンクロマトグラフ法

試料溶液をIC法により測定した。

2.2.3 ポンベ式質量法(以下、ポンベ法と略す)

試料0.2~0.9gを精秤し、JIS-K-2541の4.9に準じた方法で加圧燃焼して得られた試料溶液をコニカ

ルビーカーに移し、塩酸を加えて酸性としたのを煮沸濃縮し、中和後、メンブランフィルターでろ過し、定容した。この試料溶液をIC法により測定した。なお、ボンベ式質量試験器は、離合社製 271型を用いた。

3 結果と考察

試料1及び試料2の分析結果を表1および2に示した。

表1 硫黄分分析結果(試料1)

試料処理法	燃焼管式空気法		湿式分解法		ボンベ法
分析方法	滴定法	IC法	比濁法	IC法	IC法
検体数	5	6	3	4	6
平均値(S%)	0.03 ₃	0.02 ₈	0.02 ₆	0.03 ₇	0.03 ₃
標準偏差	0.0012	0.0017	0.0012	0.0029	0.0040
変動係数(%)	3.7	8.8	4.9	7.7	12.2

表2 硫黄分分析結果(試料2)

試料処理法	燃焼管式空気法		湿式分解法		ボンベ法
分析方法	滴定法	IC法	比濁法	IC法	IC法
検体数	6	6	3	5	6
平均値(S%)	0.01 ₉	0.01 ₈	0.01 ₂	0.01 ₇	0.03 ₃
標準偏差	0.0014	0.0016	0.0008	0.0017	0.0006
変動係数(%)	7.1	16.5	6.8	9.8	19.2

試料1は、0.020~0.037%また試料2は、0.003~0.019%であり、両試料とも低い硫黄含有率であった。

3.1 分析精度からみた比較

JIS-K-2541では、燃焼管式空気法における繰り返し許容差と再現許容差は、 $0.01+0.01\times S$ (硫黄分%)、 $0.01+0.04\times S$ (%)としている。また、分析結果は、小数点以下2桁に丸めることとしている。

そこで、本結果を小数点以下2桁に丸めると、試料1は、0.02~0.04%、また、試料2は、0.00~0.02%となる。さらに、分析法の許容差をJISで再現許容差として許される0.01%と仮定すると、試料1は、 $0.03\pm 0.01\%$ となり、また、試料2は、 $0.01\pm 0.01\%$ となり、本結果は全て $\pm 0.01\%$ の範囲内とな

る。

このことから、今回の分析結果においては、実用的には各分析法による差は少ないものと考えられた。

一般的に分析方法の信頼性として変動係数が挙げられるが、試料1では、ボンベ法が12.2%と若干高めであるものの他は10%以内にあり、ほぼ良好な結果であると考えられた。

これに対して、試料2では、試料1に比較して一般的に変動係数は、高い値となった。この原因として、燃焼管式空気法(滴定法)を除いた各分析法の標準偏差は、試料1よりもむしろ試料2の方が低い値となっていることから、試料2のバラツキが大きいというよりも、平均値が小さいために見かけ上、変動係数が大きくなったものと考えられる。

3.2 試料処理および分析法の問題点

今回の各分析法の比較試験で生じた数値に現れなかった問題点や改良すべき点は、以下のとおりであった。

1) 燃焼管式空気法

滴定法で分析する場合、他の分析法よりも試料を多く必要とするが、1g以上を磁製ボートに分取すると、燃焼管内で燃焼用空気の風圧により燃焼中または灰化終了直前に飛散することがあった。また、試料2の分析では、約1gを燃焼した場合、1/50N-NaOHの滴定量は約0.5ml(10数滴程度)と少ないことや滴定を素早く終了しないと混合指示薬の変色点が明瞭でなくなるなど、かなり熟練度が要求された。

そこで、滴定誤差を少なくするために試料処理量の増大ができるよう磁製ボートの改良が必要であった。

2) 湿式分解法

試料分解に日数を要する欠点があるものの、同時に多試料の分解処理ができるため有用な方法である。

しかし、低濃度溶液のIC法による分析時、多量に存在する硝酸イオンの影響を受けるケースもみられたので、分析条件についての検討も必要と考えられた。

3) ボンベ法

JIS-K-2541において本法の分析適用範囲は、硫黄分0.1%以上となっているが、低濃度試料でも使用

可能であることが判った。

しかし、試料が1g以上になると試料層の厚みに起因すると思われる不完全燃焼や溶液の着色が認められたことから、分析の際には、試料の処理量に留意する必要がある。

4 結 語

木屑中の硫黄分分析法の検討として、コナラ、マツ、クリ、スギの混合試料による試料の処理法および分析法の比較試験を行った結果、以下のことが判った。

- 1) 試料中の硫黄分含有率は、試料1で0.02～0.04%試料2で0.00～0.02%の範囲であった。
- 2) 平均値を比較すると、統計的手法では、各分析法間に差は認められたものの、有効数字小数点以

下2桁に丸めると、各分析結果は、分析許容差内におさまるため、各分析法間の差は小さいものと考えられた。

参考文献

- 1) 落井 勲他：福井県環境センター年報，20，p107～110，1990.
- 2) 坪内 彰他：福井県環境センター年報，21，P41，1991.
- 3) 前川 勉他：福井県公害センター年報，19，P111，1989.
- 4) 福井県：大気中硫黄酸化物による植物影響調査—主として樹木活力度と硫黄分について—(昭和53年11月)