

## 【技術報告】

## ごみ中塩素計測法に関する検討

渡辺 信久\* ・ 谷川 昇\*\* ・ 石川 千晶\*\*\*  
 山本 実\*\*\*\* ・ 前 弘\*\*\* ・ 篠原 明義\*\*\*  
 松江 努\*\*\*\* ・ 佐藤 茂夫\*\*\*\* ・ 及川 智\*\*  
 河村 清史\*\*\*\*

【要旨】 ごみ中塩素 (Cl) 分析法の概説を行い、方法間でのデータの差異の事例を示し、それぞれの方法で求められるデータの意味について考察した。分析方法は、大きく分けて、燃焼管法、ポンプ法および燃焼法の3通りがある。実試料を用いて、複数の試験・研究機関で行った実験から、燃焼管法での計測値が、ポンプ法および燃焼法より有意に低い値を与える可能性があることがわかった。燃焼管法が低値を与える理由として、アルカリ (土類) 金属 (Na, Mg, K および Ca) の影響が考えられる。生成したアルカリ (土類) 金属塩化物は、試料燃焼温度が 600°C の時にはポート中の灰に Cl が残留し、一方、試料燃焼温度が 900°C の時にはそれ自身が揮発するものの、燃焼管内壁に吸着し、いずれにしても吸収液まで到達しない。しかし、燃焼管法で吸収液に移行する Cl 量は、燃焼時の HCl 生成量を表しており、揮発 (燃焼) 性塩素の評価方法として有効である。

キーワード：塩素，都市ごみ，ポンプ法，燃焼管法，エシユカ法

## 1. はじめに

ごみ中の塩素 (Cl) 分の計測という素朴なテーマに対して、「何を今さら」と感じる人も多いと思う。しかし、現実には、とても不確定要素の大きな問題であることがわかってきた。いままで、「Cl はごみ燃焼時の HCl の起源」という観点で、取り扱っていたものが、焼却灰そのものが興味対象になる (たとえば材料の原料などとし

て) にしたがい、「不純物としての Cl」へと移りつつある。両者は一致せず、実は、HCl の計測を元に見積もっていた Cl 量は、全 Cl の一部にすぎない。にもかかわらず、その差異の大小や、各計測方法の原理にさかのぼっての議論は、不足している。

類似の議論は、既に、燃料中の硫黄 (S) 分析を巡って、過去に展開されている<sup>1)</sup>。以前は、「SO<sub>x</sub> につながるか否か」の観点から、「燃焼性」「不燃焼性」の区別がなされたようだが、微粉炭の使用等で、次第にその分画が曖昧になり、「全硫黄」と「灰中の硫黄」という分画に至った。

Cl と S の分析は、基本的には、燃焼分解して Cl<sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の形態で水溶液に移し、そのイオンの量を計測するというものであり、燃焼分解する工程は、酷似している。表 1 に Cl と S の分析方法の一覧を示す。大きく分けて、燃焼管法、ポンプ法および燃焼法の3通りがあり、廃棄物固形化燃料 (RDF) 中 Cl については、燃焼管法とポンプ法が、JIS Z 7302-6<sup>2)</sup> に採用された。しかし、前記 3 方法を実試料に適用したときに

原稿受付 2000.10.16

- \* 大阪市立環境科学研究所
  - \*\* 東京都清掃研究所 (現 東京都環境科学研究所廃棄物研究室)
  - \*\*\* 仙台市環境局 施設部施設課
  - \*\*\*\* 横浜市環境事業局 廃棄物資源開発室
  - \*\*\*\*\* (株) 大阪化学分析センター
  - \*\*\*\*\* 太平洋セメント (株) 研究本部佐倉研究所
  - \*\*\*\*\* (株) 島津テクノリサーチ 分析部
  - \*\*\*\*\* 日本工業大学機械工学科
  - \*\*\*\*\* 埼玉県環境科学国際センター
- 連絡先：〒 543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

大阪市立環境科学研究所環境工学課 渡辺 信久

表1 固体試料中の塩素および硫黄の分析方法

	分析方法	分析の原理および方法	記載文献
塩素	燃焼管式空気法	試料をボートに乗せて燃焼管の中で、燃焼させ、Clを主としてHClに変換して、吸収液で捕集し、吸収液中のCl <sup>-</sup> を計測する。	JIS Z 7302-6 (RDF)
	酸素フラスコ法	試料を酸素を満たしたフラスコの中で燃焼させ、燃焼ガスと灰中の塩化物を吸収液に捕集し、吸収液中のCl <sup>-</sup> を計測する。	JIS K 7229 (塩素含有樹脂中の塩素の定量方法), ISO 1158 (プラスチック中の塩素)
	ポンプ法*	試料を酸素を満たしたポンプの中で燃焼させ、燃焼ガスと灰中の塩化物を吸収液に捕集し、吸収液中のCl <sup>-</sup> を計測する。	JIS Z 7302-6 (RDF), ASTM D-2361-95 (石炭中の塩素の標準的分析法)
	アルカリ熔融法	試料を水酸化カルシウム(試料の8倍量)と混合し、るつぼ中で650℃、0.5時間燃焼させ、これを水に溶解し、溶解液中のCl <sup>-</sup> を計測する。	廃棄物ハンドブック(日本廃棄物学会)
	エシュカ法	試料をエシュカ合剤(酸化マグネシウムと炭酸ナトリウムの混合物)と混合し、るつぼ中で675±25℃、1時間燃焼させ、これを水に溶解し、溶解液中のCl <sup>-</sup> を計測する。	ISO 587(エシュカ法による石炭・コークス中の塩素定量), ASTM D-2361-95(石炭中の塩素の標準的分析法)
	るつぼ法	試料を酸化亜鉛および酸化カルシウムと混合し、白金るつぼ中で350~400℃で燃焼させ、これを水に溶解し、溶解液中のCl <sup>-</sup> を計測する。	JIS K 7229 解説(制定過程で検討したが採用を断念)
硫黄	高温燃焼法**	試料をボートに乗せて燃焼管の中で、1,350℃で燃焼させ、SをSO <sub>x</sub> に変換して、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 吸収液で捕集し、吸収液中のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を計測する。	JIS M 8813(石炭・コークス), ISO 351
	エシュカ法**	試料をエシュカ合剤(酸化マグネシウムと炭酸ナトリウムの混合物)と混合し、るつぼ中で800℃、1.5時間燃焼させ、これを水に溶解し、溶解液中のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を計測する。	JIS M 8813(石炭・コークス), ISO 334
	燃焼管法***	試料をボートに乗せて燃焼管の中で、950℃で燃焼させ、SをSO <sub>x</sub> に変換して、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> もしくはH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 吸収液で捕集し、吸収液中のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を計測する。	JIS K 2541(原油および石油製品), ISO 4260
	放射線式励起法	蛍光X線分析	JIS K 2541(原油および石油製品), ISO 8754
	ポンプ法*	試料を酸素を満たしたポンプの中で燃焼させ、燃焼ガスと灰中の硫黄酸化物を吸収液に捕集し、吸収液中のSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> を計測する。	JIS K 2541(原油および石油製品)

\* JISでは、「ポンベ式質量法」と名付けられている。

\*\* 石炭中の硫黄分は、エシュカ法計測値と高温燃焼法計測値は完全に一致せず、後者が前者の2~5%低値を与える(JIS M 8813 解説)。

\*\*\* 硫黄計測の燃焼管法は、Wickbold法、空気法、酸素法等があるが、ここでは一括して表記。

有意な差が見られることも、報告されている<sup>3)</sup>。

このような状況をふまえ、廃棄物学会試験・検査法研究部会はその活動のひとつとして、ごみ中Cl, Sの計測方法について共同実験を行った。この報告は、Clのみに絞りを、まず固体試料中Clの分析方法の概略をまとめ、共同実験の概要を報告し、さらに追加実験を交えた考察をつけ加えたものである。

## 2. 規格化された方法について

### 2.1 燃焼管法

廃棄物分野では、既に1970年代から、Clに関する記述が頻繁に見られた<sup>3-9)</sup>。そのテーマは、焼却排ガス中に相当量が検出されるHClの起源・対策方法に関する

ものであった。起源に関する研究では、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンだけではなく、食塩等の無機ClからもHClを生成することが、指摘されている<sup>4-9)</sup>。また、実際の焼却炉で無機ClからHClを生成する「転換率」として、20~40%が報告されている<sup>6,8)</sup>。

この経緯から見ても明らかのように、「HClを生成するか否か」が最重要課題であったので、実験装置として、ボートに乗せた試料を石英管の中で燃焼させて、生成するガスを吸収液で捕集するもの(図1)が多く用いられた。そして、燃焼温度を上げると、吸収液に捕集されるHCl量が増えるので、「無機ClからHClへの転換率の上昇」の実験的確認が達成されたのである。このことから、「廃棄物試料中のCl計測」が、「HClを生成するCl量を求める」ことで代替され、揮発性Clあるいは燃焼

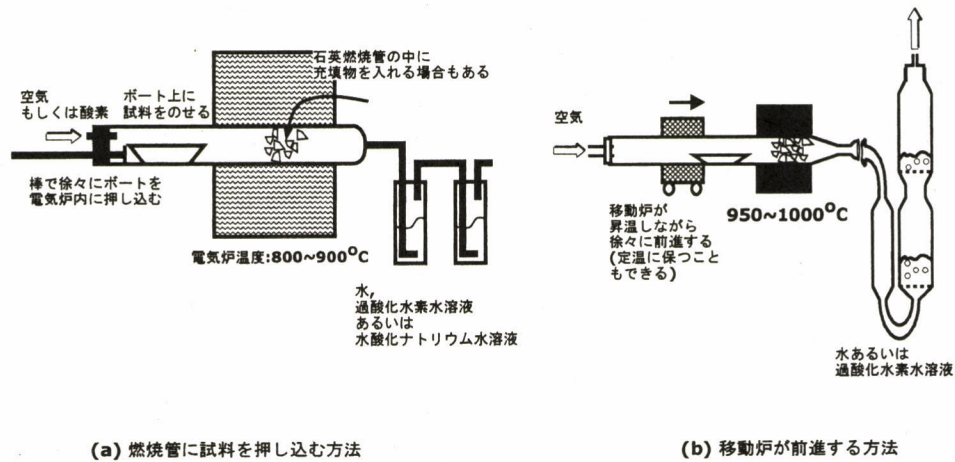


図1 燃焼管法の装置

性Clと呼ばれるようになったと考えられる。1970年代後半には、廃棄物試料の分析法に関する書物<sup>10)</sup>も出版され、その中では、「揮発性」や「燃焼性」の注釈を省略した形で記載されていることもあった。

一方、石英管の中で試料を燃焼させてそのガスを吸収する方法は、化学分野では硫黄・ハロゲンの分析方法として、一般的な方法である<sup>11)</sup>。そのこともあり、本来、「HClを形成するCl」を計測する方法であった燃焼管法が、ひとまずRDF中Clの計測方法として採用されたと考えている。しかし、JIS Z 7302-6「廃棄物固形化燃料-第6部：全塩素分試験方法」解説の記述を見ると、「RDF中の塩素は燃焼により揮発するかどうかで揮発性塩素と残留性塩素に分かれるが、……」とあり、燃焼管法でのCl計測値と試料中の全Cl量との差異に対する葛藤を伺い知ることができる。

## 2.2 ポンプ法

ポンプ法は、密閉系で試料を燃焼分解する方法(図2)である。原理的には、酸素フラスコ法と同じである。酸素フラスコ法は、化学分野の元素分析に関する総説<sup>11)</sup>で最初に紹介される古典的なものでもあり、JIS K 722<sup>12)</sup>およびISO 1158<sup>13)</sup>でも採用されている。酸素フラスコ法ではフラスコ内に封じ込めた大気圧酸素で試料を燃焼するのに対して、ポンプ法では、30 atmで圧入した酸素で燃焼する。分析可能試料量が異なり、それぞれ、20 mgおよび500 mgである。廃棄物試料は不均一性が著しいため、試料を多くとれるポンプ法の方が有利である。

ところで、ごみ試料については、Cl、S計測におけるポンプ法での実績は多くない。試験・検査法研究部会が1996年度に自治体を中心としたアンケート<sup>14)</sup>で得た回

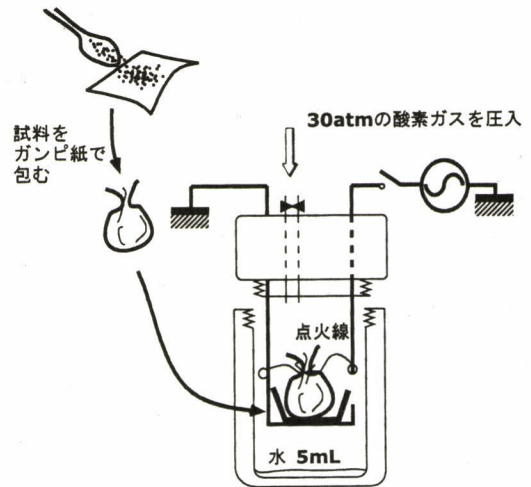


図2 ポンプ法

答(表2)では、8件中1件であった。しかし、ポンプ法は、灰中のClも回収することができるために、JIS Z 7302-6で採用されるに至ったものと考えられる。

## 2.3 るつば燃焼法(エシュカ法、アルカリ融解法あるいはるつば法)

エシュカ法とアルカリ融解法を総称した呼び名として、ここでは「るつば燃焼法」の語を用いる。方法によって、使用する薬剤が若干違う(表1参照)が、要は試料を大量のアルカリ(土類)金属類と混ぜ合わせて燃焼し、Clをアルカリ(土類)金属塩化物として灰中にとどめ、これを可溶化させて抽出液中のCl<sup>-</sup>を計測しようとするものである(図3)。

実は、JIS K 7229「塩素含有樹脂中の塩素の定量方法」の検討過程で、るつば燃焼法は、「燃焼管法や酸素

表2 各機関が採用している元素分析方法 (1996年度調査)

	仙台市	東京都	横浜市	京都市
水素	シェフィールド法	シェフィールド法	シェフィールド法	シェフィールド法
炭素	シェフィールド法	シェフィールド法	シェフィールド法	シェフィールド法
窒素	ケルダール法	ケルダール法	ケルダール法	ケルダール法
硫黄	燃焼管法	燃焼管法	燃焼管法	燃焼管法
塩素	燃焼管法	燃焼管法	燃焼管法	燃焼管法
酸素	計算	計算	計算	計算

	大阪市	福岡市	大阪化学分析センター	(株)日本検査
水素	シェフィールド法	CHN コーダー	CHN コーダー	CHN コーダー
炭素	シェフィールド法	CHN コーダー	CHN コーダー	CHN コーダー
窒素	ケルダール法	CHN コーダー	CHN コーダー	CHN コーダー
硫黄	燃焼管法あるいはポンプ法		燃焼管法	燃焼管法(燃焼性: 800°C, 全硫黄: 1,350°C) あるいはアルカリ溶融法(全硫黄)
塩素	燃焼管法あるいはポンプ法		燃焼管法	燃焼管法(燃焼性: 800°C, 全塩素: 1,350°C) あるいはアルカリ溶融法(全塩素)
酸素	計算	計算	計算	計算

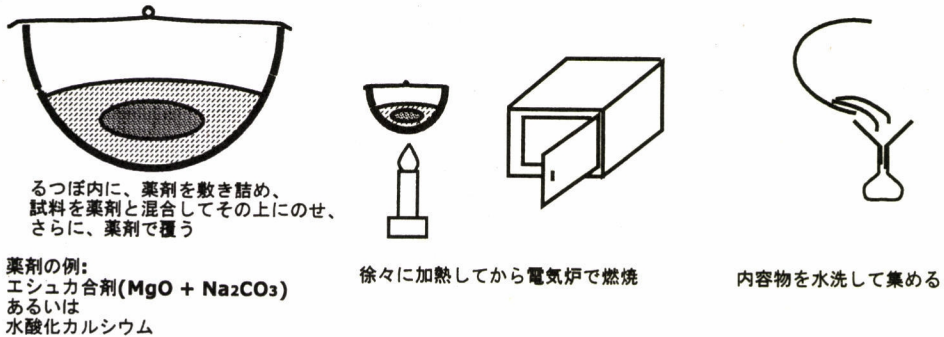


図3 るつぼ燃焼法

フラスコ燃焼法に比べて低値を与える」として、採用が断念された経緯がある<sup>12)</sup>。にもかかわらず、ここで敢えて紹介するのは、石炭等の固形燃料中のCl分測定方法として、エシュカ法が、ISO 587 (エシュカ法による石炭・コークス中の塩素定量)<sup>15)</sup> と ASTM D-2361-95 (石炭中の塩素の標準的分析法)<sup>16)</sup> に採用されており、なおかつ、ごみ試料は、無機Clと灰分を多く含み、るつぼ燃焼法に適しているのではないかと考えているためである。また、わが国の廃棄物学会が刊行した「廃棄物ハンドブック<sup>17)</sup>」でも、るつぼ燃焼法が記載されている。

### 3. 塩化物イオンの計測

Cl計測は、水溶液に可溶化させた後に、塩化物イオンとして計測するのが一般的である。塩化物イオンの定量方法として、チオシアン酸水銀法(比色法)、チオシアン酸鉄滴定法およびイオンクロマトグラフ法がある。

## 4. 共同実験

### 4.1 共同実験の概要

試験・検査法研究部会では、1999年度にごみ試料中のCl、Sの分析に関する共同実験を行った。日常のごみ質調査で得られる試料から紙類・プラスチック類・厨芥類を取り出し、別々に破碎した試料を8機関に配布して分析を行った。方法については特に規定せず、「通常用いている方法で」とした結果、燃焼管法6件、ポンプ法3件、るつぼ燃焼法1件での報告があった(複数の方法で計測値を報告した機関もあった)。ほとんどの機関から、複数回の繰り返し分析の結果が報告された。

### 4.2 結果および考察

計測値のヒストグラムを図4に示す。燃焼管法での計測値よりも、ポンプ法、るつぼ燃焼法での計測値の方が高かった。

燃焼管法での計測値が低くなり、しかもポンプ法に比べてばらつきが大きかった理由として、無機Clからの

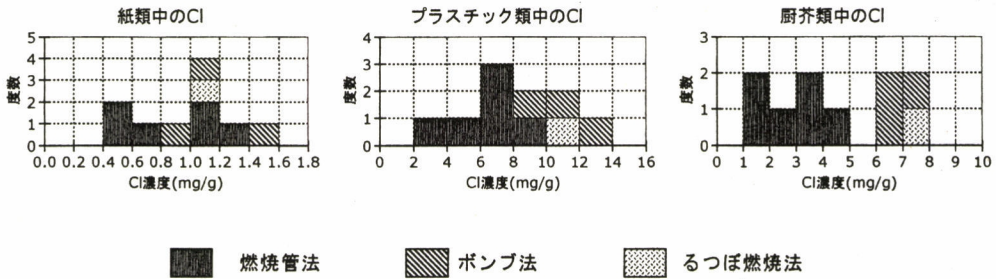


図4 ごみ中Cl分析共同実験の結果

HCl への転換の効率の変動が考えられる。転換率は、必ずしも一定でなく、操作条件（燃焼温度、ボート形状、試料上へのかぶせ剤の有無等）で変動する。たとえば、燃焼温度が低い場合は、計測値は低くなり、また、試料上へのかぶせ剤（沸騰石など）を使用して高温で長時間（たとえば2時間）燃焼する条件での報告値は、高い値を与えた。

ポンプ法での計測値のばらつきの原因については、ポンプ内での燃焼が完全に終了していないことと、灰中に残留した無機塩素が吸収液に完全に移行しない等の原因が推測されるが、今後の詳細な検討が必要であろう。

るつば燃焼法での回答は一機関のみであったが、ポンプ法と近い計測値を得た。

### 5. 追加実験 — 燃焼管法での Cl の分配 —

燃焼管法では、燃焼温度によっては Cl が灰中に残留することは、容易に想像できる。一方、燃焼温度を上昇させると、Cl と Na, Mg, Ca, K 等のアルカリ（土類）金属が結びついて生成する塩化物の揮発の可能性がある。これらの塩化物の飽和蒸気圧<sup>18)</sup>を図5に示す。NaCl, MgCl<sub>2</sub> および KCl の飽和蒸気圧は、900℃では0.001 atm を越え、相当量の Cl がボート上面を流れる気流に運ばれて揮発する可能性がある。これらの無機 Cl 化合物が、石英管内壁に付着して吸収液まで到達しなければ、負の誤差を与える。

これらのこと（灰への残留および石英管内壁への付着）を確認するために、燃焼温度を600℃と900℃の2通りに変化させ、ガス吸収液だけではなく、ボートに残る灰と、燃焼管内壁を蒸留水で洗浄してその洗液中の Cl<sup>-</sup> をイオンクロマトグラフで計測した（図6）。実験は、同一条件で2回ずつ行った。

結果を図7に示す。各部で検出された Cl 量の合計は、0.86～1.0 mg/g（紙類）、7.0～8.7 mg/g（プラスチック類）および6.4～6.7 mg/g（厨芥類）であった。共同実験でのポンプ法およびるつば燃焼法の計測値と比較

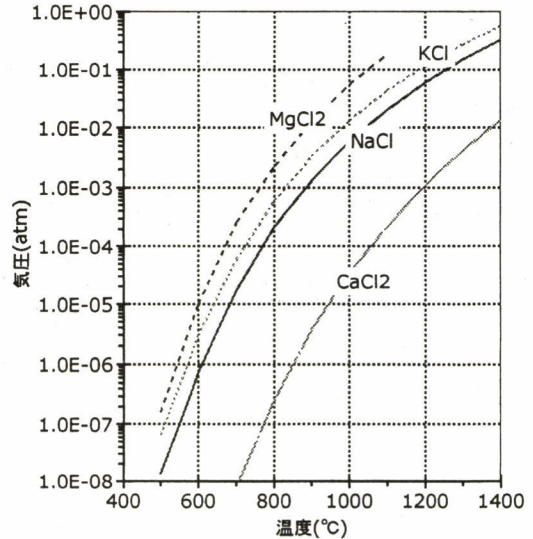


図5 アルカリ（土類）金属塩化物の蒸気圧

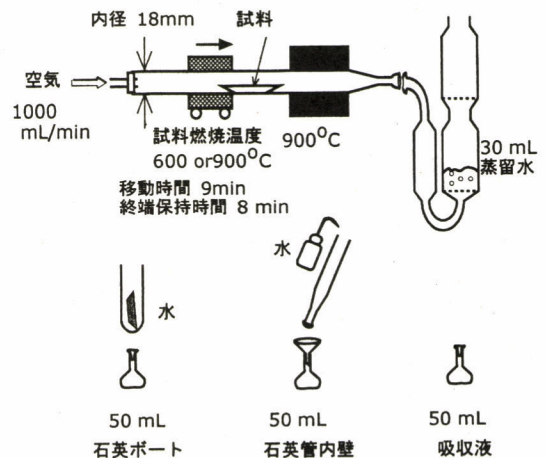


図6 燃焼管法での塩素の灰、燃焼管内壁および吸収液への分配を調べる実験

すると、紙類および厨芥類ではよい一致を見せたが、プラスチック類では追加実験での結果が低めであった。これは均一な試料採取が困難であったためと考えられる。

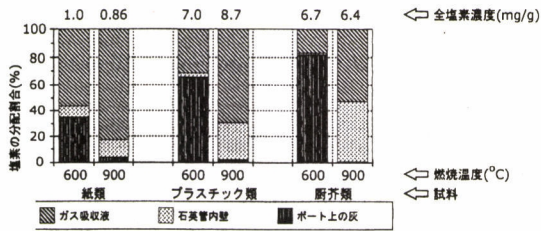


図7 燃焼管法での塩素の灰、燃焼管内壁及び吸収液への分配

ポートへの分配(灰中に残留)は、600°Cでの燃焼では、35% (紙類)、66% (プラスチック類) および82% (厨芥類)であったが、900°Cでは0.7~4.0%であった。

石英管内壁への付着は、600°Cでの燃焼では1.2~8.5%であったが、900°Cでは13% (紙類)、28% (プラスチック類) および47% (厨芥類)であった。すなわち、特に900°Cという高い温度での燃焼で、石英管内壁へのClの移行が著しい。

## 6. おわりに

ごみ中Clの分析方法について、まず既往の方法を整理し、試験・検査法研究部会での共同実験を通して現段階での問題点を明らかにし、追加実験を行いながら、その問題点について考察を加えた。

共同実験の結果、ポンプ法とるつば燃焼法が、燃焼管法に比べて高い値を示すということが明らかとなった。ポンプ法とるつば燃焼法は、全量分解・全量回収であるので、試料中の全Cl量を計測する方法として有効と考えられる。ただし、実試料を適用したときの問題(完全に燃焼が終了しているか、灰中の無機塩素が吸収液に完全に移行しているか等)も、今回の共同実験でかいま見られており、今後の検討は不可欠であろう。

燃焼管法では、灰中および燃焼管内壁に相当量のClが保持され、吸収液に移行するCl量は、全Clの一部である。試料燃焼温度を上昇させても、全Clが吸収液に移行するとは考えにくい。むしろ、550~650°Cの低温で燃焼した場合に吸収液に捕集されるCl量で「燃焼時HCl発生量の下限値」を求めることができると考えられる。

今回の共同実験の試料数は十分ではないが、ごみ中Clの分析法の検討を今後行う必要性を明らかにできたと考える。

この共同実験は、廃棄物学会試験・検査法研究部会の活動として行われたことをあらためてここに記します。

## 参考文献

- 1) 舟阪 渡 編：燃料分析試験法，南江堂（1968）
- 2) JIS Z 7302-6 「廃棄物固形化燃料-第6部：全塩素分試験方法」(1999)
- 3) 中村和史，篠原明義，山口 修：ごみ固形化燃料(RDF)中の塩素分析，第15回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス講演論文集，pp. 495-500 (1999)
- 4) 岩崎佑史，鹿田幸雄，野口孝司：ごみ中の揮発性塩素中に占める食塩の影響について，昭和48年度東京都清掃研究所研究報告，pp. 61-77 (1975)
- 5) 久保田宏，金谷 健：ごみ焼却炉内における無機塩素化合物からの塩化水素生成反応の熱力学的考察，都市と廃棄物，Vol. 9, No. 12, pp. 19-241 (1979)
- 6) 平岡正勝，武田信生，藤田勝康：都市ごみ焼却炉における塩化水素ガスの発生と挙動，公害と対策，Vol. 15, No. 8, pp. 1102-1109 (1979)
- 7) 久保田宏，金谷 健：ごみ焼却炉内での塩化水素生成および除去反応の熱力学的考察，公害と対策，Vol. 15, No. 8, pp. 1115-1120 (1979)
- 8) 久保田宏，内田重男，局 俊明，片山新太，土谷活美，鈴木哲雄，犬飼 智，加茂 浩：都市ごみ中の揮発性塩素について，都市と廃棄物，Vol. 12, No. 8, pp. 15-23 (1982)
- 9) 占部武生：無機塩化合物からのHCl発生反応に関する基礎実験，昭和56年度東京都清掃研究所研究報告，pp. 131-139 (1983)
- 10) 全国都市清掃会議：厚生省水道環境部監修廃棄物処理施設構造指針解説，ごみ処理施設構造指針篇，廃棄物最終処分場指針篇，pp. 56-74 (1978)
- 11) 馬場芳子：入門講座 有機元素分析のための基礎知識 硫黄，ハロゲン，リン，ふんせき，1989 (10)，pp. 778-787 (1989)
- 12) JIS K 7229「塩素含有樹脂中の塩素の定量方法」(1995)
- 13) ISO 1158: Plastics - Vinyl chloride homopolymers and copolymers - Determination of chlorine (1984)
- 14) 廃棄物学会，試験検査法研究部会，1996年度 報告
- 15) ISO 587: Solid mineral fuels - Determination of chlorine using Eschka mixture (1997)
- 16) ASTM D-2361-95: Standard test method for chlorine in coal (1995)
- 17) 廃棄物学会編，廃棄物ハンドブック，pp. 1086-1087，オーム社 (1996)
- 18) 廃棄物学会，試験検査法研究部会，1998年度 報告

## Comparison of the Methods for Chlorine Determination in Municipal Waste

Nobuhisa Watanabe\*, Noboru Tanigawa\*\*, Chiaki Ishikawa\*\*\*, Minoru Yamamoto\*\*\*\*,  
 Hiromu Mae\*\*\*\*\*, Akiyoshi Shinohara\*\*\*\*\*, Tsutomu Matsue\*\*\*\*\*, Shigeo Sato\*\*\*\*\*,  
 Tomo Oikawa\*\* and Kiyoshi Kawamura\*\*\*\*\*

\* Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences

\*\* Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection,  
 Laboratory of Waste Management

\*\*\* Sendai City Environmental Bureau

\*\*\*\* Yokohama City, Public Cleansing Project Bureau, Facilities Dept.,  
 Office for Development of Waste Reclamation

\*\*\*\*\* Osaka Chemical Analysis Centre Corporation Ltd.

\*\*\*\*\* Taiheiyo Cement Corporation, Central Research Laboratory, Sakura

\*\*\*\*\* Shimadzu Techno-Research Inc., Analytical section

\*\*\*\*\* Nippon Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering

\*\*\*\*\* Center for Environmental Science in Saitama

† Correspondence should be addressed to Nobuhisa Watanabe :  
 (8-34, Tohjoh-choh, Ten-no-jiku, Osaka, 543-0026, Japan)

### Abstract

Determination method of chlorine (Cl) in municipal waste was discussed. Three different methods were presented: quartz tube combustion, bomb combustion and crucible combustion. Analytical results of the quartz tube combustion method were lower than those of bomb and crucible combustion methods. The reason is thought to be the effect of coexisting alkaline (earth) metals such as Na, Mg, Ca and K. Generated chlorides of those metals remained in the quartz vessel or adsorbed the inner surface of the quartz tube, both of which would not be recovered. However, the quartz tube combustion method is able to determine HCl generation through combustion, therefore, it is effective to measure volatile (combustible) chlorine.

**Key words:** chlorine, municipal waste, bomb combustion, quartz furnace combustion, Eschka method