

# 都市ごみ焼却炉における塩化水素発生要因について

## 第2報 ごみ中の揮発性塩素量と発生塩化水素の関係

Notes on the factors affecting hydrogen chloride  
produced in refuse incinerators

### 2. The relationship between the volatile chlorine in refuse materials and the production of hydrogen chloride

岩永宏平\* 大沢正明\* 土橋正二郎\*  
Kohei Iwanaga, Masaaki Osawa and Shojiro Tsuchihashi

#### 1. はじめに

昭和52年6月に大気汚染防止法が一部改正され、ごみ焼却施設から排出される塩化水素の排出基準が、 $700\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$  ( $\text{O}_2$  12% 換算値) に定められて以来6年が経過した。その間、各自治体においては基準値に対応するため、塩化水素除去設備を設けたり、分別収集によって塩化水素の発生要因と考えられた塩化ビニル系樹脂類の除去が実施されてきた。しかしながら、塩化水素の発生原因と思われるごみ中の揮発性塩素に関する分析データ及び実施における発生要因等については、それらを総合的に検討した例は少なかった。本報においては、前報(岩永ら1982)にひき続き、ごみ質、燃焼状態、排出塩化水素濃度等を測定・分析し、それに加えてごみ中の揮発性塩素量を定量し、燃焼条件等によってどの程度塩化水素が発生しているかを主題として検討した。

揮発性塩素の原因としては、これまで有機塩素と無機塩素が指摘され、室内実験においても検証されてきたが、検体数が少なく、かつ、比較的大都市のごみに限定されてきた。そこで、本報では福岡県内22箇所の様ざまな都市形態のごみ質を分析し、その中に含まれる揮発性塩素量を求め、従来のデータと比較した。次に、求めた揮発性塩素量より塩化水素濃度を算出し理論値とし、実際に測定して得られた実測値との比較を行った。比較する際、前報でも設定した種々の条件を用いて、ごみからの塩化水素の発生状況について考察した。

なお、ごみとして排出される以前の製品中に、どの程度揮発性塩素が含まれているか把握するため製品ごとの

分析も行った。

#### 2. 調査・分析方法

##### 2.1 調査期間

昭和57年4月～昭和58年3月

##### 2.2 調査対象施設

福岡県下22箇所のごみ焼却施設を対象にした。内訳は「連続燃焼式4施設、バッチ燃焼式18施設」(30 t/日未満4施設、30～99 t/日15施設、100 t/日以上3施設)である。いずれも塩化水素除去設備を設置していない施設(1施設は、除去設備前で測定)であり、燃焼ガス冷却方式は水噴霧方式である。

##### 2.3 分析方法

###### (1) ごみ中の揮発性塩素の分析

ごみ中の揮発性塩素の定量は、環整第95号に準じ、各組成ごとの調整を行った後、図1に示すポンプ中で試料を燃焼させた。そして、燃焼により生じた揮発性塩素を吸収液に固定し、イオンクロマトグラフにより定量した(図2)。

なお分析方法のうち、揮発性塩素を定量したイオンク

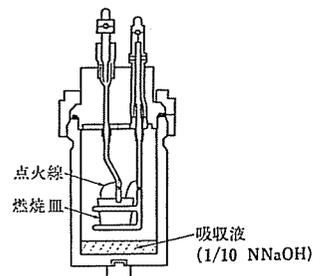


図1 試料燃焼用ポンプ

\* 日本環境衛生センター九州支局環境科学部  
Department of Environmental Science, Kyushu  
Branch, Japan Environmental Sanitation Center

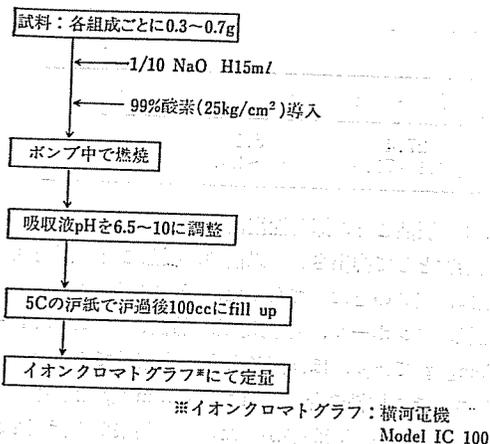


図 2 揮発性塩素分析フロー

ロマトグラフ法については、以下の点について予備試験を行い確認し、これを条件とした。

① ポンプで燃焼させた後の気相中の塩化水素を分析したところ、ほとんど気相中には含まれておらず、99.98%が吸収液に固定されている。よって、本実験においては吸収液だけをイオンクロマトグラフで分析した。

② 燃焼後ポンプを洗浄する際、燃焼皿を洗浄すると無機塩類が吸収液に混入するので、燃焼皿は洗浄しないこととした。なお、発火爆発時における飛散ダスト(無機塩類含む)は、量的把握が不明のため、無視することにした。

(2) 排ガス中の塩化水素の分析

除塵装置出口あるいは、煙突にて採取し、JIS K 0107 5.2硝酸銀法により分析した。

3. ごみ中の揮発性塩素量の測定結果

3.1 各組成ごとの揮発性塩素量の測定結果

ごみの中の各組成ごとの揮発性塩素量を表1に示した。各組成ごとの揮発性塩素量の平均値は、紙・布類 4.46mg/g (2.35~7.86 mg/g)、木・竹類 4.69mg/g (1.97~14.28mg/g)、合成樹脂類 16.43mg/g (1.19~48.22mg/g)、厨芥類 7.96 mg/g (3.37~21.55 mg/g)、その他 5.74 mg/g (2.09~10.78 mg/g)であった。これまで塩化水素の原因物質として、合成樹脂類(ポリ塩化ビニル)が考えられてきたが、今回の結果においても、合成樹脂類は他の組成の揮発性塩素量の約3倍強を含んでいることがわかった。ただし、その変動係数は0.758と非常に大きく、最小値は1.19 mg/gであり、他の組成の最小値を下回っていた。これは、ポリ塩化ビニル系がほとんど含まれていなかったためと考えられ、合成樹脂類が塩化水素のおもな発生原因とはならない場合もあることを示していた。なお、各組成ごとの変動係数は紙・布類、その他が比較的小さかった。

各組成ごとの揮発性塩素量をもとに求めた乾物ごみ1gあたりの揮発性塩素量は、7.42 mg/g (3.12~14.72 mg/g)であった。なお、この値は各組成のうち、不燃物類の揮発性塩素量を0として算出した。

3.2 各組成の寄与率

組成ごとの揮発性塩素量(表1)に、各組成の割合(乾物)を乗じて算出した揮発性塩素量合計に対する各組成の平均寄与率は、表2のとおりである。寄与率は、合成樹脂類36.5%、紙・布類29.0%、厨芥類27.4%であり、これら3成分で全体の90%以上占めていた。寄与率については、ごみ中の各組成の割合に大きく影響されるため、表1のとおり各々の組成中の揮発性塩素量自体は合成樹脂類がとくに多かったが寄与率は36.5%程度であり、紙・布類、厨芥類の寄与率と大きな差はみられなかった。昭和49年度の東京都のデータでは(近藤1978)、合成樹脂類の寄与率は75.6%と非常に高く、今回のデー

表 1 組成ごとの揮発性塩素量 (単位: mg/g-dry) (検体数: n=22)

組 成	項 目	平均値及び95%信頼区間	標準偏差	最 小・最 大	変動係数 (C·V)
紙	布 類	4.46±0.65	1.47	2.35~ 7.86	0.330
木	竹 類	4.69±1.22	2.76	1.97~14.28	0.588
合 成	樹 脂 類	16.43±5.53	12.46	1.19~48.22	0.758
厨	芥 類	7.96±1.79	4.04	3.37~21.55	0.508
そ	の 他	5.74±0.97	2.19	2.09~10.78	0.382
ごみ中の揮発性塩素量* (乾物)		7.42±1.34	3.03	3.12~14.72	0.408

\* 組成ごとの揮発性塩素量に各組成割合を乗じた合計

表2 揮発性塩素量における各組成の平均寄与率

(単位: %)

組 成	紙・布類	木・竹類	合成樹脂類	厨 芥 類	そ の 他	合 計
寄 与 率	29.0 (8.1~62.3)	2.0 (0.2~4.3)	36.5 (4.5~80.6)	27.4 (4.1~71.8)	5.1 (0~23.6)	100.0

タの約2倍であった。これは、ごみ質(各組成の割合)の地域差、また、ポリ塩化ビニルの経年的な生産比率減少(通産省1970~1982)等が原因と思われる。なお、各検体ごとに寄与率が最大を示した組成を調べると、紙・布類7検体/22検体、合成樹脂類11検体/22検体、厨芥類4検体/22検体であり、有機系塩素(合成樹脂類による)が、揮発性塩素の主要因と思われる検体が50%を占めていた。ただし、後述する製品ごとの揮発性塩素量から判断して、紙・布類にはほとんど揮発性塩素が含まれておらず、厨芥類の無機塩素が移行していると考え、無機塩素が主要因と思われるごみ質が50%あり、揮発性塩素の主要因としては、有機系塩素に由来する合成樹脂型と、無機塩素に由来する厨芥型に大別できると考えられた。

表3 製品ごとの揮発性塩素量(単位: mg/g・乾物)

組成	製品名	項目	揮発性塩素量	製品材料
紙・布類	新聞紙		0.62	
	ダンボール		0.48	
	事務用紙		0.68	
	雑誌		0.52	
類	合成繊維		0.27	(ポリエステル65% 綿 35%)
	綿		0.57	
合成樹脂類	ごみ袋		0.47	ポリエチレン
	包装用袋(スーパーマーケット)		0.36	ポリ塩化ビニリデン ステロール樹脂
	ラップ		510	
	トレイ		0.51	
	プラスチック容器		0.18	
ゴム, 皮革		150		
厨芥類	野菜		5.37	
	魚		20.0	
	果実		0.30	
木・竹類	割ばし		0.29	
	木の葉		0.32	
	廃材		1.12	
その他	塗料		13.5	砂質
	土壌		0.07	

### 3.3 製品ごとの揮発性塩素量

廃棄物として排出される以前の、製品ごとの揮発性塩素量は、表3のとおりであった。紙・布類については、新聞紙、ダンボール、事務用紙、雑誌、綿は、0.48~0.68mg/gであり、ほぼ同じような塩素量であったが、ポリエステル材料の合成繊維は、0.27mg/gと約半分であった。揮発性塩素が多かったのは、従来から指摘されてきたポリ塩化ビニル系のラップ、ゴム、皮革であり、次に、魚、塗料、野菜、廃材であった。なお、食品標準成分表によると、塩素含有量は、魚類0.64~1.42mg/g・湿物(2.6~5.7mg/g・乾物)、野菜0.25~1.83mg/g(2.9~26.1mg/g)、果実0.01~0.79mg/g(0.06~4.6mg/g)である。

## 4. 考 察

### 4.1 ごみ中の揮発性塩素量について

#### 4.1.1 既存データとの比較

今回の分析結果を、既存データと比較した結果は表4のとおりである。なお、これらは分析方法、ごみ質(経年変化、地域差)、検体数等が異なり、また、久保田(1982)の場合は、水蒸気、沸石を用いて塩化水素の発生を促進したものであり、一概に今回のデータと単純に比較はできないが、いずれも類似した傾向であった。

合成樹脂類の塩素量については、今回のデータは他の結果より低い最大値(48.22mg/g)は、近藤(1978)久保田(1982)らのデータを上回っており、ごみ質によっては、塩化ビニル系の混入状態によって、大きく異なると思われる。木・竹類、紙・布類は、ほぼ同じような値であった。厨芥類については、三者のデータにおいてばらつきがみられるが、比較的平岡(1979)の値と今回の分析値は類似していた。その他については、ごみの組成分析方法上、厨芥類の影響が大きく同様の傾向を示していた。

#### 4.1.2 各組成ごとの揮発性塩素量について

各組成のうち、合成樹脂類、厨芥類、紙・布類の揮発性塩素の発生要因及び影響因子について以下に検討した。

(1) 合成樹脂類の揮発性塩素については、塩化ビニル(PVC)、塩化ビニリデンが発生要因であるが、合成樹脂

表 4 揮発性塩素量の比較 (単位: mg/g)

組 成 項 目	本報分析値	近 藤(1978) <sup>1)</sup>	平 岡(1979) <sup>2)</sup>	久保田(1982) <sup>3)</sup>
合成樹脂類 (プラスチック)	16.43	39.34	50.9~57.3	35.5
(ゴム・皮革)	(1.19~48.22)	6.25	79.7~86.6	71.0
木・竹 類	4.69	—	3.2~10.1	6.32
(1.97~14.28)				
紙・布 類 (紙)	4.46	1.01	3.5~11.4	4.62
(布)	(2.35~7.86)	2.44	1.1~3.2	11.6
厨 芥 類	7.96	1.53	1.7~5.5	40.8
(3.37~21.55)				(コンポスト)
そ の 他	5.74	1.77	—	10.5
(2.09~10.78)				

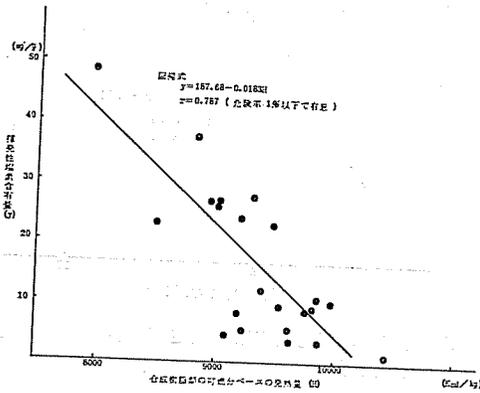


図 3 合成樹脂類の揮発性塩素量と発熱量の相関

$$H = (1-x)10,600 + 4,200x \text{---} \textcircled{2}$$

(H: 発熱量, 図 3 より)

10,600: 非塩ビ系合成樹脂発熱量  
4,200: 塩ビ系合成樹脂発熱量

②式を①式に代入

$$y = 117.12x - 6.30 \text{---} \textcircled{3}$$

先の測定結果により, 揮発性塩素量 (y) は, 16.43 ± 5.53 mg/g (95%信頼区間) であり, ③式に y=10.90, 16.43, 21.96mg/g を代入すると, 塩化ビニルの混入割合 (x) は, 15%, 19%, 24%となる。従って, ごみ中の合成樹脂類中の塩化ビニルの混入割合は, これまでの推定値よりも低い15~24%であることがわかった。

(2) 厨芥類では, 塩素は無機塩素 (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) として含まれている。そして, 無機塩素からの揮発性塩素の発生については, 久保田 (1979), 占部 (1981) らの熱力学的考察, 室内実験において検討されてきた。種々の反応のうち, ごみ中の硫黄分から生成する二酸化硫黄との反応 ( $2NaCl + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl$ ) が推定された。そこで本報では, 塩素イオン定量のためのイオンクロマトグラフ (図 4) によって SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の定量も同時に行い, その影響を調べた。厨芥類の揮発性塩素と, 硫酸イオンの関係は, 図 5 のように高度な相関があり, 硫酸イオンが多ければ揮発性塩素量も多くなるという結果を得た。

なお都市ごみの元素分析に関する宗 (1981) らの分析結果によると, 厨芥類の硫黄分は平均 6.2 mg/g と, 他の組成と比較するとともに多く含まれており, 無機塩類との反応により, 厨芥類においてはより塩化水素の生成を生じやすいといえる。

類中に占める割合については, 25~50%と推定されてきた (柏山ら1974)。

そこで, 今回分析した22検体の試料中の塩ビ系合成樹脂の割合を求めるため, 合成樹脂類の揮発性塩素量を測定する際, 同時に測定した発熱量を利用した。合成樹脂類の発熱量 (H) と, 揮発性塩素量 (y) の関係は, 図 3 のとおりである。なお, 工業生産実績 (昭54年, 通産省調査統計部報) より, 合成樹脂類の品目を調べると, 発熱量9680~11040 kcal/kg のポリエチレン, ポリスチレン, ポリプロピレンが全体の約半分を占めていた。従って図 3 のように発熱量が高い場合は, 塩ビ系 (発熱量 4230 kcal/kg) の混入が少なく, 逆の場合は塩ビ系の混入が多くなっていると思われた。これをもとに, 揮発性塩素量 (y) と, 塩ビ系の混入割合 (x) の関係式を次のようにして求めた。

$$y = 187.68 - 0.0183H \text{---} \textcircled{1}$$

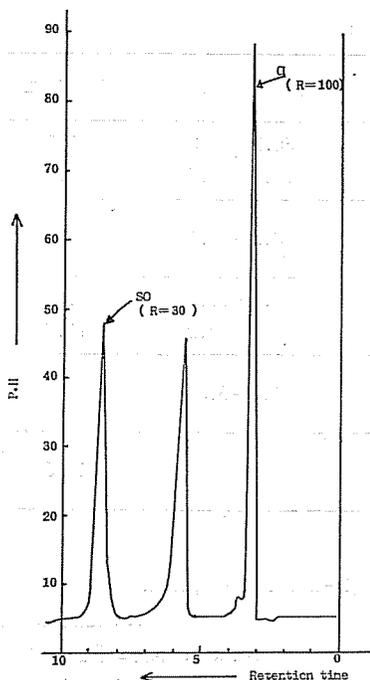


図4 厨芥類のイオンクロマトグラフの例

(3) 紙・布類の揮発性塩素については、紙・布自体の塩素に由来するものと、ごみ汚水の浸透により、厨芥類の無機塩素が移行したものに由来するものの2つが考えられるが、表3の製品ごとの揮発性塩素量からわかるように、紙・布類の揮発性塩素量は0.5 mg/g 前後であるが、実際のごみ中での塩素量は平均4.46 mg/g とかなり多く、大部分は厨芥類の無機塩素に由来するものと推定された。そこで、ごみの水分と紙・布類の揮発性塩素量の相関を調べると、図6のように危険率5%以下 ( $r=0.56$ ) で有意性があつた。ただし、無機塩類の紙・布類への移行は、ごみピット内での攪拌・貯留時に生じると考えられるので、ピットを有する施設のみの相関を調べた(検体数17)。紙・布類の揮発性塩素量は表5のように、ピットありの施設では平均4.92 mg/g、ピットなしの施設では平均2.90 mg/g であり、ピットありでは約2倍の含有量であつた。

これらのことより紙・布類の揮発性塩素量は、ピットありの施設では、ピットがない場合より約2倍の塩素量であり、その量はごみ中の水分が多いほど、塩類の移行が大きく揮発性塩素量が多くなることがわかつた。

4. 1. 3 ごみの塩化水素量 (湿物基準)

これまで、乾物基準で各組成ごとの揮発性塩素量をまとめてきたが、次項で検討する理論塩化水素濃度を算出するため、湿物基準の揮発性塩素を求め、塩化水素量に

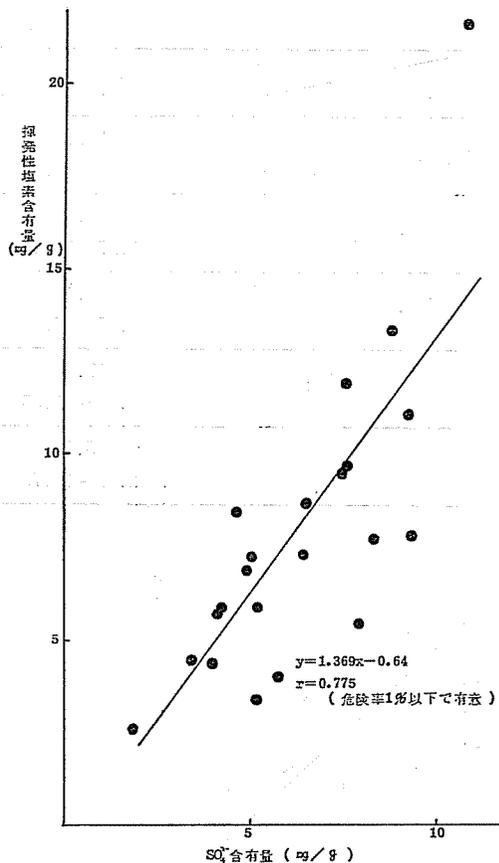


図5 厨芥類の揮発性塩素の測定値と含有される硫酸の関係

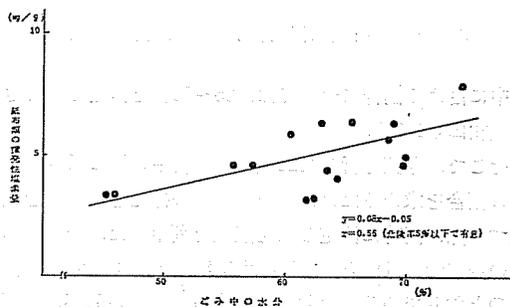


図6 紙・布類の揮発性塩素量の測定値とごみの水分の関係

換算した平均値を参考として表6にまとめた。

〔算出式〕

$$\text{ごみ中の塩化水素量 (湿物) [g/kg]} = (\sum A_n \times B_n) \times (1 - W) \times \frac{36.5}{35.5}$$

$A_n$ : 組成ごとの揮発性塩素量

$B_n$ : 各組成の割合

表 5 ピットの有無による紙・布類の揮発性塩素量の平均値

区分	項目	平均揮発性塩素量 (mg/g)	標準偏差
ピットありの施設 (n=17)		4.92 (3.32~7.86)	1.33
ピットなしの施設 (n=5)		2.90 (2.35~3.53)	0.57

W: ごみの水分

ごみ 1kg 中の揮発性塩素の平均値は  $2.99 \pm 0.54$  g/kg であり、換算した塩化水素量は  $3.07 \pm 0.55$  g/kg であった。

4. 2 塩化水素濃度の実測値と理論値の関係

塩化水素濃度の実測値、各組成の揮発性塩素量より求

表 6 ごみ中の塩化水素量(湿物基準, 単位g/kg)

項 目	揮発性塩素量	塩化水素に換算した量
平均値及び95%信頼区間	$2.99 \pm 0.54$	$3.07 \pm 0.55$
範 囲	1.22~5.08	1.25~5.22
標 準 偏 差	1.185	—
ごみ中の水分平均値 (%)	60.3 (42.2~74.4)	—

めた理論値及び燃焼条件は、表 7、8のとおりであった。なお、塩化水素濃度は、酸素濃度12%換算値で全て表示した。

実測値の平均は  $650 \text{ mg/m}^3\text{N}$  ( $290 \sim 1060 \text{ mg/m}^3\text{N}$ ) であり、大気汚染防止法の排出基準  $700 \text{ mg/m}^3\text{N}$  を22検体中

表 7 塩化水素濃度の実測値、理論値及び燃焼条件

項 目	施設番号	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10									
		塩化水素 <sup>1)</sup> (mg/m <sup>3</sup> N)	実 測 値 <sup>2)</sup>	560	500	940	960	880	560	590	360
	理 論 値 <sup>2)</sup>	710	450	1000	1100	1000	830	650	390	480	540
発 生 率 <sup>3)</sup>		0.79	1.11	0.94	0.90	0.88	0.67	0.92	0.92	1.06	0.94
熱 灼 減 量 (%)		2.1	1.5	5.6	2.4	6.9	4.2	10.0	2.6	6.9	6.2
炉 温 <sup>4)</sup> (°C)		800	900	850	900	830	800	700	850	700	800
非ガス中の水分 (%)		22.1	35.3	26.4	36.2	18.4	19.5	12.0	26.4	13.0	14.3
ガス冷噴霧圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		20	20	20	20	20	15	8	20	10	10
助燃用重油使用量 (l/ごみ t)						29.6				53	
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
810	390	650	620	640	720	540	650	790	1060	290	830
750	500	650	810	580	990	690	680	1300	500	740	1600
1.06	0.80	1.00	0.76	1.10	0.73	0.78	0.97	0.61	2.11	0.37	0.50
11.6	9.8	8.1	5.9	11.5	3.5	13.1	6.1	26.6	28.8	27.5	63.0
950	850	850	850	650(400)	1000	700(400)	700	450(490)	850	900	500
26.3	29.1	29.1	28.2	17.3	26.4	10.4	6.6	8.8	20.0	15.6	11.4
20	20	20	20	20	20	10以下	10以下	20	20	10以下	10以下
				62.6	19.2	20.2	30.6				

1) 塩化水素: O<sub>2</sub>12%換算値

2) 理論値: 前掲の式に分析値、測定値を代入

3) 発生率:  $\frac{\text{実 測 値}}{\text{理 論 値}}$

4) 炉 温: 測定時の炉温, ( ) 中は300°以上の変動幅

表 8 塩化水素濃度の実測値と理論値

項 目	実 測 値 (x)	理 論 値 (y)	昭和56年度 実 測 値
平均値及び95%信頼区間 (mg/m <sup>3</sup> N)	650±90	770±130	810
範 囲 (mg/m <sup>3</sup> N)	290~1060	390~1600	240~1400
標 準 偏 差	202	297	—
回 帰 式	y=257+0.786x		—
相 関 係 数	r=0.536 (危険率 2% 以下で有意)		—

8 検体 (36%) が上回っていた。

揮発性塩素量より求めた理論値の平均は、770mg/m<sup>3</sup>N (390~1600mg/m<sup>3</sup>N) であった。実測値と理論値の比をとった発生率は、平均0.84であった。理論値と実測値の相関は図7のとおりであり、相関係数は0.536であり危険率2%以下で有意であった。なお、理論値の算出式は以下のとおりである。

B<sub>n</sub> (%) : 組成ごとの割合

W (%) : ごみの水分

実測排ガス量 (m<sup>3</sup>N/hr) : 時間あたりの乾き排ガス量

[例] 組成ごとの平均揮発性塩素量 (A<sub>n</sub>) を用いた算出式

$$\begin{aligned} \text{理論値 (mg/m}^3\text{N)} = & \left\{ \text{処理量} \times (4.46 \times \text{紙} \cdot \text{布類の割合} \right. \\ & + 4.69 \times \text{木} \cdot \text{竹類} + 16.43 \times \text{合成樹脂類} + 7.96 \\ & \times \text{厨芥類} + 5.74 \times \text{その他}) \times \frac{100 - W}{100} \times \frac{36.5}{35.5} \left. \right\} \\ & \div \left\{ \text{実測排ガス量 (乾き)} \times \frac{21 - \text{O}_2 \%}{9} \right\} \times 10^3 \end{aligned}$$

4. 3 諸条件による塩化水素の発生状況

塩化水素発生濃度は、ごみ中の揮発性塩素の含有量とともに発生に関わる種々の燃焼条件に影響される。前報において、ガス冷却方式 (ガス冷却水による塩化水素の除去)、種々の燃焼条件についてまとめたが、本報においてもいくつかの条件を設定し、実測値と理論値の関係について検討した。なお、所定の燃焼効果が得られない場合、ごみ中の揮発性塩素は未燃分中に残存し、発生率は当然低くなり、種々の条件による正確な影響を知ることが困難になる。そこで、所定の燃焼効果が得られているかどうかを熱灼減量によって判定し、前掲表7のデータを検討したうえで、いくつかの条件を設定して考察を進めた。

4. 3. 1 熱灼減量による区分

熱灼減量15%以下と以上の2つに分け、実測値、理論値等を表9にまとめた。熱灼減量15%以下の場合の平均値は、実測値 630mg/m<sup>3</sup>N、理論値 710 mg/m<sup>3</sup>N、発生率 0.89 であり、15%以上では実測値 740mg/m<sup>3</sup>N、理論値 1000 mg/m<sup>3</sup>N、発生率 0.74 であった。発生率において、あまり差がないのは熱灼減量15%以上の4検体のうち、1検体が発生率が異常に高く (2.11) になっているためであろう。この検体を除くと、発生率は0.53とかなり低く、熱灼減量15%以下の場合の約半分になっている。参考としてその値を表9に表示した。なお、熱灼減量15%

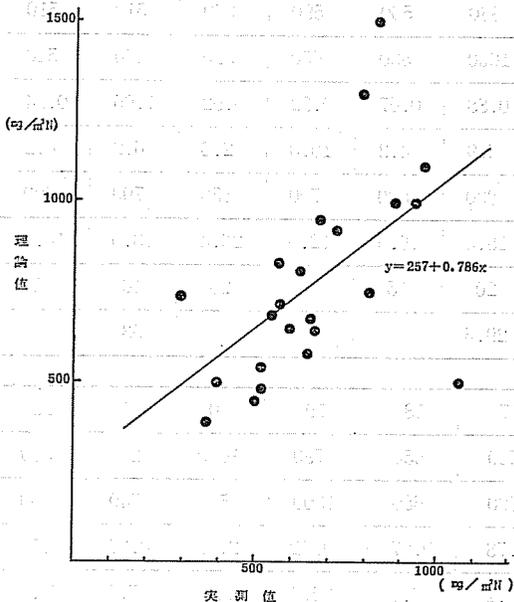


図 7 塩化水素の実測値と揮発性塩素量より算出した理論値の関係

$$\begin{aligned} \text{理論値 (mg/m}^3\text{N)} = & \left\{ \text{処理量} \times \sum A_n \cdot \frac{B_n}{100} \times \left( 1 - \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{W}{100} \right) \times \frac{36.5}{35.5} \right\} \div \left\{ \text{実測排ガス量 (乾き)} \right. \\ & \left. \times \frac{21 - \text{実測 O}_2 \%}{21 - 12} \right\} \times 10^3 \end{aligned}$$

処理量 (kg/hr) : 時間あたりの処理量

A<sub>n</sub> (mg/g) : 組成ごとの揮発性塩素量

表 9 熱灼減量による区分

区 分	項 目	塩化水素実測値 (mg/m <sup>3</sup> N)	理 論 値 (mg/m <sup>3</sup> N)	発 生 率	熱灼減量範囲 (%)
熱灼減量15%以下 (n=18)		630 ( 360~ 960)	710 ( 390~1100)	0.89 (0.67~1.11)	1.5~13.1
熱灼減量15%以上 (n= 4)		740 ( 290~1060)	1000 ( 500~1600)	0.74 (0.37~2.11)	26.6~63.0
熱灼減量15%以上 (n= 3)		640	1200	0.53	—

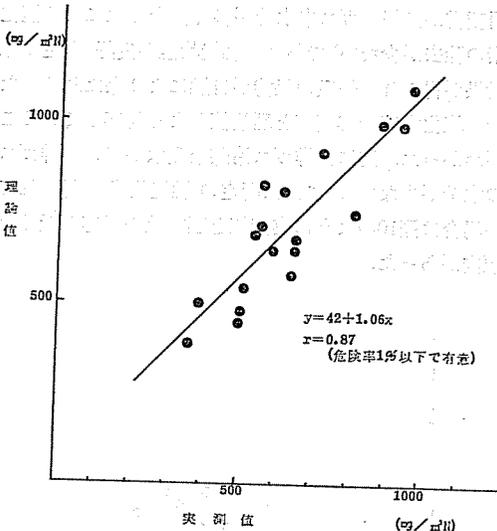


図 8 熱灼減量15%以下のごみ中の塩化水素実測値と理論値

以下の18検体について、実測値と理論値の相関をとってみると図8のように、相関係数(r)は0.87と高度な相関がみられた。そこで次にこれら18検体について、種々の条件のもとでの発生状況について検討した。

4. 3. 2 種々の条件による塩化水素発生状況

塩化水素の実測値と理論値の関係を条件ごとに表10にまとめた。ある程度ごみの燃焼効果が得られている場合、塩化水素の実測値については、その増減は図9にまとめたような定性的な因子が影響すると思われる。塩化水素の発生については、④炉内でのごみからの発生⑤⑥ピット汚水、ガス冷却水中の無機塩類からの発生等が考えられる。塩化水素の排ガス系からの除去(二次的な)は、⑦焼却灰中に残存⑧冷却余剰水中及び冷却室の付着ダスト中へ⑨集塵装置の集塵ダスト中へ等が考えられる。この中で、塩化水素の挙動についてとくに大きく関与するものは④、すなわち炉内の燃焼状態による塩化水素の発生及び⑥、すなわちガス冷却水の噴霧状態による

表10 各条件ごとの塩化水素実測値と理論値の関係

条 件	項 目	検体数 (n)	実測値平均 (mg/m <sup>3</sup> N) (x)	理論値平均 (mg/m <sup>3</sup> N) (y)	回 帰 式	相関係数 (r)	発 生 率
排水 ガス 条 件	水分15%未満 ①	5	560	600	y=1.10x-10	0.711	0.93
	水分15~25%未満 ②	4	660	780	y=0.79x+250	0.666	0.86
	水分25%未満 (①+②)	9	600	680	y=1.03x+62	0.754**	0.90
	水分25%以上	9	660	740	y=1.07x+30	0.906*	0.91
燃 焼 条 件	重油不使用、炉温の変動300°C以内	12	630	710	y=1.06x+45	0.878*	0.89
	重油使用、炉温の変動300°C以上	6	640	770	y=0.72x+300	0.470	0.83
	重油使用、炉温の変動300°C以上、排ガス中の水分25%未満	10	610	700	y=1.04x+64	0.74**	0.89
	重油不使用、炉温の変動300°C以内、排ガス中の水分25%以上	8	670	730	y=1.08x+6.5	0.92*	0.93

\* 危険率1%以下で有意    \*\* 危険率5%以下で有意

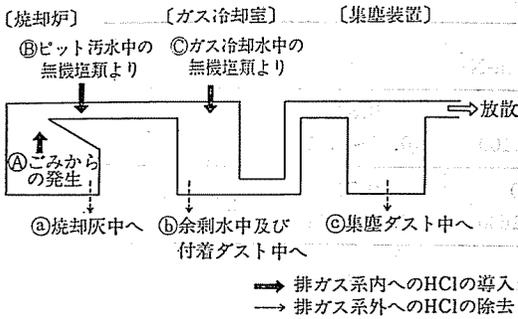


図9 焼却施設における塩化水素の挙動

二次的な除去の2点が、理論値と実測値の関係に大きく影響すると思われる。以下ではこの二次的な除去効果と、発生効果の2点についてそれぞれ検討した。

#### (1) 排ガス中の水分条件について(二次的な除去効果)

ガス冷却水の影響については、余剰水の多少(霧化効率)を判断する目安として排ガス中の水分を前報でも採用した。ここでも排ガス中の水分を3段階に区分して検討したが、理論値と実測値の間に水分25%以上の場合のみ高度な相関が認められた。塩化水素の平均発生率は表10のように水分15%未満0.93, 15~25%未満0.86, 25%以上0.91であり、3区分とも発生率においてはあまり相違はみられなかった。ただし水分25%未満の全ての検体の実測値と理論値の相関をとってみると、相関係数は0.75で、危険率5%以下で有意であり、水分25%以上の場合の相関(相関係数0.91, 危険率1%以下で有意)ほど、高度な相関はみられなかった。これがガス冷却余剰水(排ガス中の水分が少ない)による、排ガス中の塩化水素の二次的な除去の影響かどうかは詳細な調査により判断しなければならない。

#### (2) 燃焼条件(発生効果)

燃焼条件として前報(1982)では、炉内温度の変動(300°C以内)を考慮した。ただし、炉温の変動が300°C以内で比較的安定燃焼が保たれているように思われる場合でも、実際は、助燃バーナ(A重油を使用)によりそうした定常状態を保持している施設があり、温度という指標だけでは塩化水素の発生状況を把握するのは不十分と思われた。そこで、燃焼条件として、炉温の変動(300°C以内)と助燃剤としての重油の使用状況の2つを考慮し、結果をまとめると表10のようになった。重油不使用、炉温の変動幅300°C以内の場合の実測値と理論値の相関係数は0.878であり、高度な相関があったが、2つの条件のどちらかでも満足しない場合は、相関係数は0.470であり相関はみられなかった。従って、塩化水素

の発生に対し、炉温の変動が少ない(300°C以内、重油を使用しない)ことが影響することがわかった。

#### (3) 排ガス中の水分及び燃焼条件のまとめ

塩化水素の発生状況に対し、排ガス中の水分条件(冷却水による二次的な除去効果)及び燃焼条件について検討してきた。そこで、2つの条件に適応しているものと、そうでないものとの2つに区分し比較した。排ガス中の水分が25%以上で、炉温の変動幅が300°C以内、重油不使用の場合は理論値と実測値の相関係数は0.92と高度な相関があったが、前記のいずれかの条件を満足しない場合の相関係数は0.74と低かった。従って、ガス冷却用噴霧が良好(ガス中水分が多く、余剰水による塩化水素の除去が少ない)であり、燃焼状態が良好(所定の燃焼効果が得られ、炉温の保持が自然により保たれる)な場合、塩化水素の実測値と理論値がよく対応していることがわかった。逆に、排ガス冷却余剰水が多い(排ガス中の水分が少ない)、または所定の燃焼状態が得られない場合は図10のように実測値と理論値の対応が低くなる傾向があった。

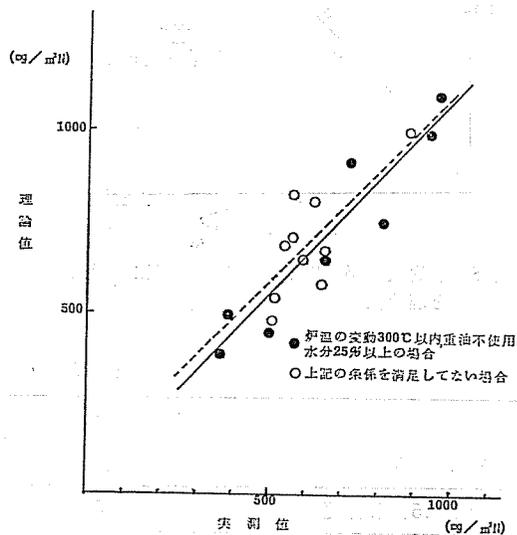


図10 3つの条件を満足した場合としなかった場合の塩化水素実測値と理論値の相関

## 5. まとめ

福岡県内22施設のごみ中の揮発性塩素量の定量及び、それを基に算出した塩化水素の理論値と実測値の比較、検討を行った結果は以下のとおりであった。

(1) 乾物中の揮発性塩素量は  $7.42 \pm 1.34$  mg/g であり、各組成ごとにもみると、合成樹脂類 16.43mg/g, 厨芥類 7.96mg/g, 紙・布類 4.46 mg/g, 木・竹類 4.69 mg/g,

その他5.74mg/gであった。

(2) 発生塩化水素に対する寄与率は、有機系塩素の合成樹脂類と同じく、無機系塩素の厨芥類（紙・布類の塩素は厨芥類から移行）の寄与率も大きかった。

(3) 厨芥類に含まれる無機塩類からの揮発性塩素の発生に際しては、硫黄分の影響が認められた。また、有機塩素の主原因である塩化ビニル樹脂類の合成樹脂類中に含まれる割合は、20%前後であった。

(4) 塩化水素の発生に関しては、所定の燃焼効果（焼却灰の熱灼減量15%以下）が得られているかどうかによって、発生率に大きな差があった。

(5) 所定の燃焼効果が得られているものについて検討したところ、燃焼条件が良好（炉温の変動が少なく、重油不使用）であり、ガス冷却水の噴霧が良好（排ガス中の水分が多い）な場合は、塩化水素の理論値と実測値がよく対応していたが、条件の1つでも満足していない場合は対応が低かった。その原因は、塩化水素の発生が妨げられたり、排ガス冷却余剰水による二次的除去を生じているためと推定された。その点を明らかにするためには、余剰水質・水量及び余剰水中の塩素の挙動を調査する必要があると思われた。

#### 引用文献

- 1) 通商産業大臣官房調査統計部編：プラスチック製品統計年報（1982）。
- 2) 岩永宏平：都市ごみ焼却炉における塩化水素発生要因について、日環七所報，No.9：54～58，1982。
- 3) 柏山三郎：ごみ焼却施設の排ガス，排水処理対策の方向について，都市と廃棄物，4(3)：15～29，1974。
- 4) 近藤高一：ごみ焼却炉における塩化水素除去技術の概要，固体廃棄物，No.26：30～40，1978。
- 5) 久保田宏：都市ごみ中の揮発性塩素について，都市と廃棄物，12(8)：15～24，1982。
- 6) 平岡正勝：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，15(8)：2～9，1979。

- 7) 小原哲二郎：第2版食品分析ハンドブック，686～688，建帛社，1977。
- 8) 宋清生：都市ごみの理論空気量について，生活と環境，3(26)：63～67，1981。
- 9) 占部武生：無機塩素化合物のHCl発生反応に関する基礎実験，第33回廃棄物処理対策全国協議会全国大会講演集，1981。

#### Summary

Investigations on the determination of volatile chlorine in refuse materials sampled at 22 refuse incinerator facilities in Fukuoka Prefecture were carried out and a comparison made on the analyzed HCl contents versus the theoretical HCl content calculated from the volatile chlorine determinations.

1) The amount of volatile chlorine in refuse materials on a dry basis was  $7.42 \pm 1.34$  mg/g in total with a respective breakdown as follows: 16.43 mg/g in plastics, 7.96 mg/g in garbage, 4.46 mg/g in paper, 4.69 mg/g in wood and 5.74 mg/g in others.

2) The inorganic chlorine originating from the garbage appeared to contribute as much as the organic chlorine from plastics to the effluent rate of HCl gas.

3) The volatile chlorine derived from the inorganic chlorine contained in garbage showed a significant sulfur content. Vinyl chloride materials related to the organic chlorine occupied approximately 20% of the total refuse plastic in this investigation.

4) The difference in HCl production between the facilities having a normal combustion effect (ignition loss of refuse ash below 15%) and those having ignition losses over 15%, was obtained.

5) The facilities with normal combustion showed a high correlation between the analyzed values and the theoretical values of HCl. The results were the opposite in facilities in which the combustion state was deficient.