

灰分組成と示差熱分析による 焼却灰・飛灰の融点の推定

高岡昌輝¹・藤田淳²・藤原健史³・武田信生⁴

¹正会員 工博 京都大学助教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

²工修 (株) 神戸製鋼所 都市環境カンパニー (〒657-0845 神戸市灘区岩屋中町4丁目2-15)

³正会員 工博 京都大学助教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

⁴フェロー会員 工博 京都大学教授 工学研究科環境工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

都市ごみ焼却灰、飛灰、下水汚泥焼却灰41試料の溶融特性をJIS法にて測定し、融点、軟化点、溶流点を求めた。融点の推定式を作成するために、前報において示差熱曲線の形状により分類されたグループごとに灰の組成および示差熱(DTA)曲線の主成分分析データを用いて、JIS法の融点を目的変数とする重回帰分析を行った。その結果、DTA曲線の第2主成分を説明変数に採用した場合には灰組成のみを説明変数とした場合と比較すると、5グループのうち3グループで非常に高い相関を持った回帰式が得られた。未知試料に対し、重回帰式により融点の推定を行った結果、8試料のうち6試料においてJIS法の実測値との差が約60°C以内で合致し、本研究において得られた推定式により融点予測は可能であるといえた。

Key Words: hemisphere temperature, ash compositions, differential thermal analysis, multiple regression analysis, JIS method

1. はじめに

灰の溶融処理技術は、焼却施設から排出される焼却残渣の無害化や減容・減量化に優れているとともに、溶融固化物の資源化・有効利用によりさらに最終処分量の減量化が図られるものである。特に、1997年の「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドラインについて(新ガイドライン)」において灰対策の重要性が記載され、ごみ焼却施設の新設にあたっては原則として溶融固化施設の設置が指導されている。ガス化溶融炉などの次世代廃棄物処理施設においても、焼却残渣は溶融し、スラグ化する方向に進んでいる。現在、このように溶融処理は普及しつつある一方で、高温の多エネルギー消費型プロセスであることから、安定した運転管理および省エネルギーを目指す必要があり、溶融温度の管理、溶融特性の把握がより一層求められるようになっている。

焼却残渣の溶融特性は、灰の組成に由来する。これまで灰の主成分を変化させて溶融特性との関係を研究している例としては、灰の溶融・溶流特性と粘度との関係^{1), 2)}、溶融スラグの結晶化^{3), 4)}、PACを用いた高度処理汚泥の溶融特性などの例⁵⁾があるが、下水汚泥焼却灰についてのものが多い。その中でも、溶融

温度と灰組成の関係は相平衡図を用いて論じているもの多く^{7), 8)}、多成分組成を定量的に扱って溶融特性を推定しているものはほとんどない。実際のプラントでは組成の変動に溶融温度を追随させることができれば、エネルギー消費量を抑制できるため、組成と溶融特性との関係の把握は重要である。

著者らは、先に都市ごみ焼却灰、飛灰および、下水汚泥焼却灰など多種多様な灰分に対して熱分析の一手法である熱重量示差熱分析(TG-DTA)により高温下での試料の挙動を観察し、示差熱(DTA)曲線の形状から、試料の溶融パターンの分類を行った⁹⁾。DTA曲線は溶融パターンをよく表現することが明らかにされたことから、灰組成とDTA曲線から抽出した情報をあわせて用いることにより、溶融特性がより正確に推定できるのではないかと考え、融点推定式を作成することを目的とした。

本論文では、まずサンプリングした試料の組成分析結果を示し、灰分の由来により分けたカテゴリーごとの組成の違いを考察した。次に、従来からの溶融特性測定法であるJIS法による測定結果からCaO、SiO₂、Al₂O₃の三成分の含有割合と溶融特性との関係を三成分状態図上にプロットしその傾向を把握した。次に、灰分組成およびDTA曲線からの情報を合わせ

た式により融点の推定を行うため、前報⁹⁾において行ったDTA曲線の特徴抽出結果を主成分分析し、データを第3主成分までに集約し、融点推定を行うための重回帰分析の説明変数として用いた。この重回帰分析による融点推定は、DTA曲線の形状による分類ごとに行った。最後に、前報において提案されたDTA曲線による判別モデルによって分類された未知試料の融点を本論文で提案した重回帰式により推定し、JIS法によって得られた融点と比較し、推定式を評価した。

2. 実験方法

(1) 試料

表-1に示すように、都市ごみ焼却残渣は都市ごみストーカ炉電気集じん機(EP)灰を18試料(EP1~18)、都市ごみストーカ炉バグフィルタ(BF)灰を4試料(BF1~4)、都市ごみ流動床灰はEP灰・BF灰をそれぞれ2試料ずつ(FEPI~2, FBF1~2)、都市ごみ焼却灰を3試料(BA1~3)サンプリングした。また、下水汚泥焼却灰は、脱水時の凝集剤として有機系または、無機系高分子凝集剤を使用していた焼却灰をそれぞれ6試料ずつ(OS1~6, IS1~6)、計41試料についてサンプリングした。表-1中の試料IS1では、ポリ塩化アルミニウムを凝集剤として使用している。また試料OS3とIS4は同一の下水処理場からサンプリングし、それぞれ有機系と無機系の凝集剤を使用している試料である。

試料の前処理および元素分析方法については前報⁹⁾に詳述した。前報⁹⁾では灰分組成は元素表示としたが、本報ではデータの考察においてphase diagram¹⁰⁾などを使用したため酸化物表示とし、さらにCaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅で灰は構成されていると考え、これらの化合物で100%となるようデータを加工した。したがって、高温での揮発成分(塩素、硫黄など)を含めた灰分組成については前報⁹⁾を参考にしていただきたい。塩基度はCaO/SiO₂で示した。

(2) 热分析方法

本実験で使用した装置は、TGとDTAが同時に測定可能な高温型の示差熱天秤装置(理学(株)製、TG8110)を用いた。熱分析の基本条件として、試料重量は約10~15mg、ガス流量はTG測定にぶれが生じない程度の150mL・空気/minとし、加熱最大温度は装置上の制約から1450℃とした。熱分析方法の詳細な実験装置および条件の設定は前報⁹⁾を参照してい

ただきたい。

(3) JIS法による溶融特性測定

この手法は、一般的にコークス類の溶融特性の測定に使用されている方法で、試料を試験錐の型枠に押し込んで成型した試料を作成し、この試料を電気炉などで加熱した際の試料の形状変化により、軟化点、溶融点、溶流点を測定する方法である。以下本文中ではこの3つの指標のことを溶融特性という。今回の溶融特性の測定はJIS K2151コークス類の試験方法、JIS M8801石炭類の試験方法に準拠して、試料を直径3mm、高さ3mmの円柱状に成型し、以下の基準にしたがい、軟化点、溶融点、溶流点を決定した。

軟化点・・・試験錐の頂部が丸くなり始めた状態の温度

融点・・・試験錐が溶融し、その高さが底部の見かけの幅のほぼ1/2に等しくなった状態の温度

溶流点・・・溶融物が支持台に流れ融点のときの高さのほぼ1/3になったときの温度

実験装置は灰溶融特性測定装置(AF-600, Leco社製)、加熱顕微鏡(Leits社製)を使用した。また、加熱操作は、空気雰囲気の電気炉内で5°C/minの昇温速度で実験を行った。

AF-600は、試料の形状変化を赤外線により感知し、溶融特性を決定する装置である。一方、加熱顕微鏡は試料の形状変化をカメラで撮影し、モニタの画像を肉眼で観察し溶融特性を決定する装置である。溶融特性の測定は、基本的にAF-600を用いて2回測定し、その平均値を結果として採用した。しかし結果のばらつきが大きかった試料は3回目の測定を行い、その中央値を採用した。これらの試料では、さらに加熱顕微鏡による測定を行い、AF-600の測定結果の確認を行った。

3. 実験結果および考察

(1) 灰分組成

表-1に灰分組成を示した。以降、灰分の由来に沿って考察を行った。

都市ごみストーカ炉EP灰においては中央値でCaO, SiO₂, Al₂O₃の3成分の合計が67%を占め、低沸点のアルカリ金属であるNa₂O, K₂Oが約10%ずつ含まれていた。都市ごみストーカ炉BF灰、都市ごみ流動床灰では装置の性質上、HCl, SO_xなどの有害ガス除去のために集じん装置前の煙道に過剰な消石灰が吹き込まれているため、CaOの含有率が他の都市ごみ灰分と比較して高く、約50~70%を占めた。そ

表-1 試料の由来と灰の組成

仕様		試料名	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	塩基度	
都市ごみ焼却残渣	ストーカ	電気集じん機	EP1	35.0	14.3	8.8	1.0	3.9	19.0	16.4	1.5	2.44
			EP2	37.1	18.3	11.4	1.3	5.4	14.6	9.9	2.0	2.03
			EP3	25.4	24.6	15.6	2.8	6.3	14.1	8.8	2.4	1.03
			EP4	46.1	20.3	13.4	1.7	6.4	5.2	4.6	2.3	2.27
			EP5	52.4	18.5	12.5	1.4	4.1	5.0	4.5	1.5	2.84
			EP6	36.5	21.9	13.3	2.0	6.1	9.5	8.5	2.2	1.67
			EP7	23.6	26.5	13.8	2.6	7.9	11.9	10.6	3.0	0.89
			EP8	28.1	21.6	12.7	2.9	6.3	13.6	12.2	2.6	1.30
			EP9	46.2	18.7	11.6	2.1	5.7	7.3	6.5	1.8	2.46
			EP10	31.5	32.8	20.8	3.0	5.6	2.4	2.1	1.8	0.96
			EP11	24.1	25.5	12.5	4.5	7.3	12.6	11.3	2.2	0.94
			EP12	25.0	26.9	16.2	3.4	7.0	10.4	9.3	1.8	0.93
			EP13	25.8	26.1	14.4	3.3	6.2	11.8	10.5	2.0	0.99
			EP14	27.7	26.4	17.3	3.3	7.6	8.3	7.4	2.0	1.05
			EP15	24.2	26.8	14.2	4.4	7.7	10.9	9.8	2.1	0.90
			EP16	25.0	24.8	14.9	11.6	7.1	7.7	6.9	2.0	1.01
			EP17	25.5	26.9	15.4	3.4	8.3	9.6	8.6	2.3	0.95
			EP18	28.1	28.8	17.1	3.2	7.6	6.7	6.0	2.4	0.98
	バグフィルタ		BF1	70.0	18.2	3.0	0.9	1.3	3.5	2.6	0.4	3.85
			BF2	70.7	9.8	5.8	0.8	3.3	5.0	3.9	0.8	7.24
			BF3	59.4	19.5	4.5	1.2	2.6	6.3	5.6	1.0	3.04
			BF4	71.5	17.8	2.8	0.9	1.3	2.8	2.5	0.4	4.00
流動床	電気集じん機		FEP1	52.8	17.7	12.2	4.1	4.6	4.6	2.5	1.5	2.98
			FEP2	49.2	19.3	12.7	2.4	5.3	5.6	3.3	2.2	2.55
	バグフィルタ		FBF1	60.7	15.1	10.6	2.3	4.4	3.8	1.8	1.4	4.02
			FBF2	54.8	17.0	10.5	2.2	4.5	6.0	3.2	1.8	3.23
下水汚泥焼却灰	ストーカ	焼却灰	BA1	38.0	29.0	19.4	2.4	5.1	2.3	1.4	2.4	1.31
			BA2	71.0	9.5	5.6	0.9	3.3	5.1	3.9	0.8	7.48
			BA3	37.4	26.0	15.7	7.9	5.1	3.2	1.8	2.9	1.44
	流動床	有機系凝集剤添加	OS1	9.3	28.2	15.9	3.4	6.6	1.1	4.1	31.4	0.33
			OS2	9.4	28.0	16.0	7.0	4.7	0.7	2.7	31.6	0.34
			OS3	12.1	42.0	17.6	7.0	2.7	0.7	1.9	15.9	0.29
			OS4	11.2	31.1	17.5	6.1	3.9	1.2	2.1	26.9	0.36
			OS5	11.9	29.6	15.7	5.2	5.5	0.6	2.8	28.7	0.40
			OS6	12.2	24.1	16.4	11.3	4.9	2.1	2.6	26.5	0.50
	多段	無機系凝集剤添加	IS1	5.7	42.9	20.3	11.5	2.6	1.0	2.3	13.7	0.13
			IS2	35.1	21.6	9.7	10.6	3.4	0.6	1.7	17.3	1.63
			IS3	46.3	14.3	7.1	22.3	1.5	0.4	0.7	7.4	3.25
			IS4	43.4	23.8	10.4	9.8	2.1	0.4	1.2	8.9	1.82
			IS5	28.2	20.4	10.6	17.5	2.9	0.5	1.0	19.0	1.38
	流動床		IS6	48.5	13.7	11.8	14.2	2.4	0.2	0.5	8.7	3.54

他の成分は都市ごみストーカ炉EP灰と同様の構成であった。焼却灰は3試料しかないが、CaOの含有率のばらつきが大きく、約35~70%の幅があった。これは焼却灰の性質がごみ質により大きく左右されるためであると考えられた。

有機系下水汚泥灰分はCaOの含有率が他と比較して低く約10%程度であった。そのかわりにSiO₂とP₂O₅が約30%ずつ含まれていた。SiO₂は土砂、P₂O₅は糞尿や洗剤からそれぞれ由来されていると考えられた。無機系下水汚泥灰分では有機系下水汚泥灰分に比較してCaOとFe₂O₃の含有率が高く、これは凝集剤として多量の塩化第二鉄と石灰が使用されている

ことによる。試料IS1の処理場では高度処理として後凝集(凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを使用)していることからSiO₂、Al₂O₃において大きく値が異なった。

全体的な傾向としては、都市ごみ焼却残渣は下水汚泥灰分と比較してNa₂O、K₂Oの含有率が高く、下水汚泥灰分ではFe₂O₃とP₂O₅の含有率が高くなかった。

塩基度は、無機系下水汚泥灰分(約0.4)、都市ごみストーカEP灰(約1.0)、都市ごみ焼却灰(約1.4)、無機系下水汚泥灰分(約1.8)、都市ごみ流動床灰(約3.1)、都市ごみストーカBF灰(約3.9)という順に大きくなった。各カテゴリーでは試料数にばらつきが

あるため単純な比較はできないが、先述したような焼却炉煙道における酸性ガス除去や、汚泥脱水時の凝集剤として添加された消石灰に由来するCaOの影響が大きいと考えられた。

(2) JIS法による溶融特性の測定

a) 測定結果

軟化点、融点、溶流点の溶融特性測定は、まずすべての試料について、AF-600を用いてJISに準拠し測定を実施した。なお、以下に示す許容差についてもJISに準拠した（n=2の場合軟化点35℃、融点25℃、溶流点35℃、n=3の場合軟化点40℃、融点30℃、溶流点40℃）。試料OS1、OS5については3回の測定により、軟化点、融点、溶流点すべてについて許容差にはいったためその平均を採用した。3回の測定においてもばらつきが大きかった試料EP1、EP5、EP12、BA1、BF1、BF2、BF3、BF4、FEP1、FBF1、OS2、OS4、IS3、IS5、IS6については中央値を採用した。3回の測定値間にもっとも差があったのは軟化点ではOS4とIS5とともに93℃、融点ではIS6で101℃、溶流点では144℃であった。また、その他の試料については、2回の測定結果にばらつきが小さかったためその平均値を採用した。

このAF-600による3回の測定で溶融特性のうち一つでも許容差にはいらなかった試料については、加熱顕微鏡による確認測定を行った。ただし、FEP1については融点のみ許容差に適合しなかったが、36℃とその差は小さかったため、加熱顕微鏡での確認測定は行わなかった。その結果、試料EP5、BF1、FBF1、IS3、IS5を除く試料についてはAF-600の中央値とほぼ同じ値が得られたため、AF-600の測定結果の中央値を採用した。試料BF1、FBF1、IS3、IS5では、AF-600測定後の試料形態を観察したところ、他の試料に比べ若干溶融試料が多く残っており、みかけの高さが加熱顕微鏡では高く観測されたため、AF-600よりも加熱顕微鏡での測定の方が高い融点、溶流点を示したと考えられるので、AF-600の中央値を採用した。逆に試料EP5については、AF-600の測定後の試料状態を観察すると、試料台との反応により他の試料に比べ試料の位置が低くなっていたため、加熱顕微鏡の結果に比べ低くなった。同様の現象がAF-600による2回測定で許容差にはいった試料EP9のAF-600の結果にも観察されたため、試料EP5、EP9については加熱顕微鏡の測定値を採用した。

最終的に、試料EP5、EP9では加熱顕微鏡での測定結果を採用し、それ以外の試料ではAF-600の溶融特性測定結果を採用することに決定した。この従来法による溶融特性（軟化点、融点、溶流点）を表-2に

表-2 JIS法および加熱顕微鏡による溶融特性

試料名	AF-600(℃)			加熱顕微鏡(℃)		
	軟化点	融点	溶流点	軟化点	融点	溶流点
EP1	1290	1335	1445	1270	1370	1475
EP2	1280	1335	1390			
EP3	1190	1220	1240			
EP4	1320	1390	1455			
EP5*	1385	1395	1485	1330	1495	1525
EP6	1225	1250	1270			
EP7	1190	1215	1245			
EP8	1215	1260	1390			
EP9*	1335	1390	1440	1315	1465	1510
EP10	1200	1215	1225			
EP11	1190	1200	1235			
EP12	1175	1210	1270	1175	1220	1255
EP13	1180	1215	1245			
EP14	1175	1200	1245			
EP15	1190	1220	1250			
EP16	1175	1205	1230			
EP17	1190	1225	1240			
EP18	1165	1195	1230			
BF1	1465	1475	1555	905	1550	1580
BF2	1390	1430	1470	950	1460	1485
BF3	1420	1465	1510	1370	1470	1510
BF4	1550	1555	1560	860	1550	1560
FEP1	1365	1425	1480			
FEP2	1365	1425	1470			
FBF1	1355	1395	1480	1340	1470	1515
FBF2	1360	1425	1480			
BA1	1180	1205	1225			
BA2	1280	1365	1435	1255	1380	1475
BA3	1145	1165	1180			
OS1	1140	1140	1225			
OS2	1140	1150	1205	1010	1165	1220
OS3	1170	1170	1250			
OS4	1045	1155	1320	1010	1150	1260
OS5	1120	1130	1185			
OS6	1135	1140	1145			
IS1	1235	1240	1295			
IS2	1200	1285	1365			
IS3	1230	1280	1345	1230	1290	1490
IS4	1165	1235	1285			
IS5	1210	1300	1330	1190	1320	1345
IS6	1320	1430	1465	1240	1465	1495

* : 加熱顕微鏡の値を採用

示した。JIS法では比較的測定値にばらつきが大きく、また、AF-600と加熱顕微鏡でも大きな差が認められる試料も多かった。これは試料の不均一性に由来するだけでなく、都市ごみ焼却残渣などの多成分の測定対象では特に試料台との反応が激しく、測定値に与える影響が大きくなると考えられた。

b) 灰分組成と溶融特性

都市ごみ焼却、下水汚泥焼却からの灰分の溶融特性は、一般的に灰分の主要な構成物質であるCaOとSiO₂の比をとったCaO/SiO₂（塩基度）が大きな影響を

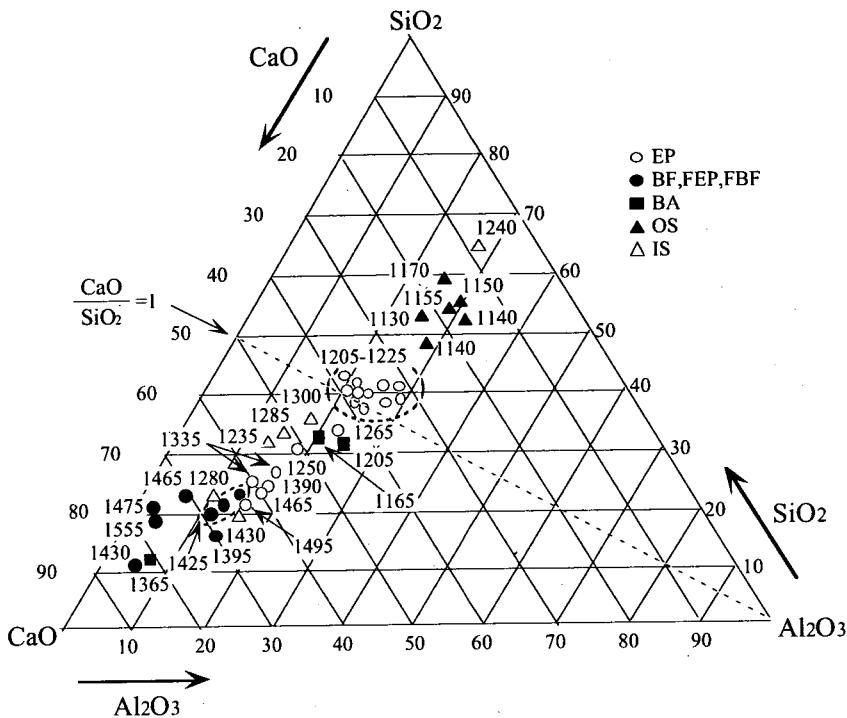


図-1 実灰の3成分 ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) 状態図上の融点

およばすことが分かっている。そこで、窯業分野でこれらの成分の他に Al_2O_3 を加えた3成分により灰分の組成を表し(つまり、3成分で100%とする)、その灰分組成と表-2で示した溶融特性の指標中の融点との関係を図示したものが図-1の三成分状態図である。図の見方は、例えば SiO_2 含有率は SiO_2 と記してある三角形の頂点が含有率100%を表し、その頂点から対辺へと向かうにつれ含有率は小さくなり対辺では0%を示す。また、 SiO_2 と CaO と記された2つの頂点の中点と、 Al_2O_3 と記された頂点を結んだ線が塩基度1を示している。

全体的な傾向をみると融点の最も低い部分は、 CaO が15~25%で SiO_2 が50~60%の範囲であり、約1130~1170°Cであった。これらの試料は有機系下水汚泥灰分であり、塩基度はおよそ0.3~0.5と低かった。次に低い部分は、 CaO が30~40%で SiO_2 が約35~45%付近の範囲で、融点はおよそ1200~1220°Cであった。この範囲に含まれる試料は都市ごみストーカー炉EP灰が多く、塩基度は1付近であった。この範囲から CaO が増加していくにしたがって、融点は高くなる傾向を示し、 CaO が40~50%の範囲ではおよそ1165~1300°Cとばらつきが大きくなつた。この範囲内に存在する試料は都市ごみストーカー炉EP灰、都市ごみ焼却灰、無機系下水汚泥灰分などであつた。 CaO が60%になると、成分の構成と、融点

の間には傾向がみられなくなり、融点の高い試料のそばに融点の低い試料が混ざっている状態であった。この範囲内に位置した主な試料は都市ごみストーカー炉BF灰、都市ごみ流動床灰、無機系下水汚泥灰分であった。村上ら⁹⁾は下水汚泥焼却灰を試料とした溶融特性中の溶流点を同様の三成分状態図上にプロットしている。この結果と比較すると、今回測定した灰分は、都市ごみ焼却残渣も含まれていたが、村上らとほぼ同様の結果が得られた。また純試薬を用いた $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系における3成分状態図と比較すると¹⁰⁾、 CaO が30~40%で SiO_2 が35~45%の範囲で融点が低くなる点は一致していたが、その他の点では今回の測定の方が融点は低く測定されており、灰分中の他の成分の影響が少なくなったことが示唆された。また、融点を推定するにはいくつかの場合分けをしないと推定が難しいことが示唆された。

4. 重回帰分析による溶融特性の推定

(1) 推定式の作成

重回帰分析は前報で分類した各グループ内で⁹⁾、組成と塩基度を説明変数とした場合と、これにDTA曲線から得られた情報を加えて説明変数にした2つの場合について融点を目的変数とし、これらを比較した。

各試料のDTAデータは、前報の操作により30個のデータに圧縮することができたが、これら全てを説明変数に用いることはできないので、主成分分析によりデータを集約した。累積の寄与率(情報の保有割合)が、90%以上となる主成分までを採用したところ、全てのグループにおいて、第3成分までのデータに集約できた。

a) 説明変数の選択

各グループ内で重回帰式を求めるために、変数の選択はそれぞれのグループで行った。次に、説明変数と目的変数との単相関係数を求め、0.3未満の説明変数は削除した。通常は、目的変数との単相関係数が0.7未満の説明変数を削除するのが一般的であるが、今回の分析では、0.3と低い値を設定して、有効な変数を見落とさないようにした。次に説明変数間で相関が0.9以上あるものは、多重共線性が生じるのを防ぐために目的変数との相関が低い方を落とした。

不要な説明変数を除くための変数選択法には総当たり法を用いて、重回帰式を求めた。

b) 目的変数の選択

本研究の目的は、融点の推定であるため目的変数としては、JIS法による融点とした。なお、表-3に軟化点、融点、溶流点間の相関を示した。表より、融点を中心とした相関が高く、JIS法による溶融特性の中では融点を選択することが最も妥当であることが確認された。

c) 回帰式の評価

回帰式の有効性をみる指標に寄与率があるが、重回帰分析では、説明変数を増やせば寄与率が大きくなることおよびグループ別に試料を分類しているため重回帰分析を行うにはデータ数が少ないため、自由度を考慮した指標である自由度調整済寄与率 R^2 により回帰式の有効性を評価した。また得られた回帰式が統計的に有効なものかどうかを示す統計的仮説検定を行い指標p値により統計的有意性を判断した。p値が有意水準0.05より大きいものは統計的に意味がないとした。

(2) 融点の推定結果および考察

表-4に各グループ別の灰組成以外の説明変数と目的変数を示した。次に、表-5に重回帰分析により得られた(a)標準偏回帰係数および(b)偏回帰係数を示した。これは同時に融点推定式を表し、例えば、表-5の(b)において、G1の融点推定式は、 $\text{融点} (\text{℃}) = 1606 - 30.83 \times \text{Al}_2\text{O}_3 (\%)$ である。以下ではこれらの有意な結果が得られた回帰式を中心に、各グループごとに説明を行った。

まず、p値により回帰式の有意性を判断した。G₁,

表-3 溶融特性間の相関

	融点	軟化点	溶流点
融点	1.000		
軟化点	0.947	1.000	
溶流点	0.962	0.890	1.000

表-4 グループごとの灰組成以外の説明変数と目的変数

分類	試料名	塩基度	DTAの主成分			融点(℃)
			第1	第2	第3	
G1	BF1	3.85	1.8			1475
	BF2	7.24	3.3			1430
	BF3	3.04	-7.8			1465
	BF4	4.00	2.7			1555
G2	EP1	2.44	-3.6	5.1	0.1	1335
	EP5	2.84	-6.7	-3.2	0.2	1495
	FEP1	2.98	2.4	-1.8	0.8	1425
	FEP2	2.55	3.4	0.3	2.1	1425
	FBF1	4.02	0.8	-0.5	-1.7	1395
	FBF2	3.23	3.7	0.1	-1.6	1425
G3	BA3	1.44	-5.5	3.4	1.6	1165
	OS1	0.33	1.1	0.6	-2.6	1140
	OS2	0.34	1.9	0.1	3.6	1150
	OS3	0.29	3.7	3.5	-1.6	1170
	OS4	0.36	3.2	-1.1	0.3	1155
	OS5	0.40	0.8	-4.2	0.5	1130
	OS6	0.50	-5.1	-2.3	-1.8	1140
G4	EP3	1.03	0.9	-2.5	-0.4	1220
	EP7	0.89	12.1	-2.7	1.6	1215
	EP8	1.30	-1.4	2.5	1.4	1260
	EP11	0.94	-2.3	-0.1	0.1	1200
	EP12	0.93	-3.2	-1.4	-0.9	1210
	EP13	0.99	2.3	1.7	-2.4	1215
	EP14	1.05	-2.4	0.4	-1.9	1200
	EP15	0.90	2.2	1.7	-1.2	1220
	EP16	1.01	-3.8	-1.2	-1.4	1205
	EP17	0.95	3.8	5.1	0.2	1225
	EP18	0.98	-0.2	-2.2	-1.5	1195
	BA1	1.31	-1.5	-1.1	-0.5	1205
	IS2	1.63	-4.4	-0.3	3.8	1285
	IS4	1.82	-2.0	0.1	3.0	1235
G5	EP2	2.03	3.8	1.2	-2.8	1335
	EP4	2.27	3.1	3.7	0.2	1390
	EP6	1.67	5.8	-5.3	-1.2	1250
	EP9	2.46	2.5	3.0	2.0	1465
	EP10	0.96	1.8	-2.7	3.6	1215
	BA2	7.48	-1.6	0.4	-1.6	1365
	IS1	0.13	-5.9	-1.3	0.3	1240
	IS5	1.38	-5.7	-0.7	-0.1	1300
	IS3	3.25	-4.2	-0.1	-0.9	1280
	IS6	3.54	0.4	1.8	0.5	1430

G₅の組成のみによる回帰式は、p値が0.05より大きく、有意な結果は得られなかった。G₁では個体数が少なく、またR²の値も小さいことから、有効な回帰式ではないと判断した。その他の回帰式ではR²の値が大きく有意な回帰式であるといえる。

表-5 重回帰分析結果 (a) 標準偏回帰係数

分類	個体数	p値	R ²	SiO ₂ (t値)	Al ₂ O ₃ (t値)	K ₂ O (t値)	P ₂ O ₅ (t値)	DTA第2主成分 (t値)
G1	4	0.174	0.523		-0.83 (-2.07)			
G2	6	0.0418 0.0310	0.607 0.835	0.35 (1.46)	0.83 (2.95)			-0.24 (-2.84)
G3	7	0.0441 0.0014	0.685 0.982		0.51 (2.24) 0.21 (3.51)	-0.37 (-5.88)	-0.71 (-3.08)	0.70 (11.89)
G4	14	0.0001	0.769	-0.55 (-3.34)			0.45 (-2.71)	
G5	10	0.0621 0.0046	0.291 0.724	-0.61 (-2.17) -0.33 (-1.73)				0.26 (3.68)

(b) 偏回帰係数

分類	個体数	定数項 (t値)	SiO ₂ (t値)	Al ₂ O ₃ (t値)	K ₂ O (t値)	P ₂ O ₅ (t値)	DTA第2主成分 (t値)
G1	4	1606 (25.46)		-30.83 (-2.07)			
G2	6	1102 (10.27) 1256 (11.36)	9.47 (1.46)	28.11 (2.95)			-12.53 (-2.84)
G3	7	1022 (15.03) 1105 (57.74)		9.19 (2.24) 3.81 (3.51)	-6.89 (-5.88)	-0.98 (-3.08)	3.54 (11.89)
G4	14	1369 (27.45)	-6.18 (-3.34)			2.61 (-2.71)	
G5	10	1438 (25.63) 1388 (36.84)	-5.24 (-2.17) -2.84 (-1.73)				22.07 (3.68)

G2, G3, G5では上段に組成のみ、下段に組成とDTAの主成分を説明変数の選択に用いた。

G₂では組成のみで説明変数の選択を行った場合、回帰式は Al₂O₃ のみで表される結果となった。p 値は 0.05 を下回ったが、R² も 0.607 とあまり高いとは言えなかった。組成と DTA の主成分を変数の選択に用いたときには p 値が小さく、また R² も 0.835 と大きな結果が得られた。このように、DTA からの情報は、個体数が少ないので有効な回帰式を与えることが可能であると考えられた。このとき選択された説明変数は SiO₂ の含有率と DTA の第2主成分であった。SiO₂ の含有率は融点に対し正の寄与を与えた。通常塩基度が 1 より大きい場合は SiO₂ の含有率は融点を降下させる効果があるが¹¹⁾、G₂においてはこのような傾向はみられなかった。

G₃では組成のみで説明変数の選択を行った場合は、Al₂O₃ と P₂O₅ の含有率が採用された。偏回帰係数を比較すると、P₂O₅ の含有率が Al₂O₃ の含有率よりも大きな寄与を与えていた。P₂O₅ は融点が 580°C と低く、表-1 および表-4 をみると G₃ の試料では下水汚泥灰分のものが多く、P₂O₅ の含有率が 30% 以上の試料もあることから全体的に P₂O₅ は融点を降下させる影響を与えたと考えられた。筆者らは下水汚泥焼却灰に試薬の P₂O₅ を添加して実験を行った場合にも、P₂O₅ の含有率の増加とともに溶融開始温度が低下していくことを確かめており¹²⁾、さらに Ca₃(PO₄)₂ を想定し、CaO と P₂O₅ を当量混合した試料の DTA では、1300°C 付近から溶融開始されることを確かめてい

る¹³⁾。したがって、多量に存在する P₂O₅ は CaO との高融点の化合物 Ca₃(PO₄)₂ を形成していないのではないかと考えられた。組成と DTA の主成分を説明変数の選択に用いた場合は、R² が 0.982 と大きな値をとり相関が高い回帰式が得られた。採用された説明変数は Al₂O₃ と K₂O の含有率であった。また DTA の第2主成分は G₂ とは異なり正の寄与を与えた。表-1 および表-4 をみると K₂O の含有率は 1.8~4.1% と少なく、灰分の主成分とはいえない。また融点が 1130~1170°C と狭い範囲に収まっているため、このような少量しか含有されていない組成成分が説明変数に採用されたと考えられた。Al₂O₃ の含有率についても融点の変動範囲が狭いために、含有率の変化が小さいにもかかわらず選択されたと考えられた。

G₄では p 値が最も低い回帰式が得られた。これは、個体数が多いことが理由の一つにあげられる。また R² も 0.769 と比較的大きな値が得られた。このグループでは説明変数に DTA の主成分は取り入れられず、SiO₂、P₂O₅ の含有率が説明変数に採用された。これらの偏回帰係数にはほとんど差がなく、SiO₂ の含有率は負の寄与、P₂O₅ の含有率は正の寄与を融点に対して与えた。SiO₂ については、先述したように塩基度 1 を超えている場合、含有率が増加することにより融点を低下させる傾向があるため、このような結果が得られたと考えられた。また、P₂O₅ は G₃ とは異なり、含有率が高くなるにしたがい融点が上昇する傾向があった

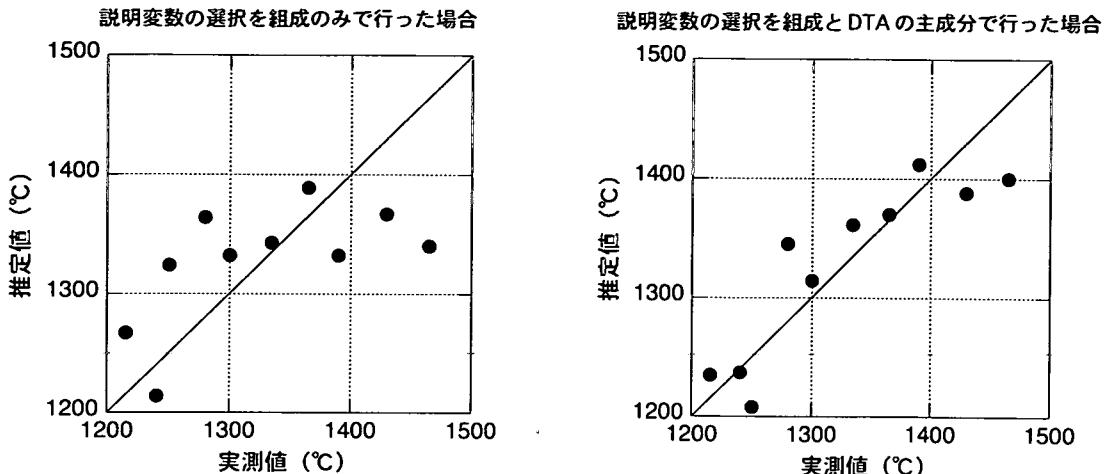


図-2 グループG5における融点の実測値と推定値

が、これは表-1および表-4をみると、下水汚泥灰分のIS2とIS4の P_2O_5 が他の試料より大きく、それぞれ17.3, 8.9%含まれておらず、これらの試料の融点がこのグループ内でもかなり高い値となっていることから P_2O_5 が説明変数に採用されたと考えられた。融点に対して負の寄与を与えた、 G_3 の場合と異なったのは、無機リン酸が凝集剤のpH調整剤として用いられるカルシウム分と結合することにより、融点の高い $Ca_3(PO_4)_2$ が溶融前に形成されていたことが一因ではないかと推測された。

G_5 では組成とDTAの主成分を、説明変数の選択に用いた場合に有意な回帰式が得られた。この場合には R^2 の値も0.291から0.724と大きくなかった。説明変数には SiO_2 の含有率とDTAの第2主成分が採用され、それぞれ負、正の寄与を融点に与えた。これは G_2 の場合と全く反対であり、比較のため、図-2に説明変数の選択を組成のみで行った場合と、組成とDTAの主成分で行った場合について融点の実測値と推定値の散布図を示した。これをみても分かるように、DTAの主成分を説明変数に採用することにより実測値と推定値の差が小さくなった。

以上のように、融点推定式を各グループで求めたところ、説明変数として SiO_2 と P_2O_5 、DTAの第2主成分が多く採用される結果となった。このように、塩基度よりも SiO_2 や、 P_2O_5 の方が灰分の溶融特性に対し有効な指標となることが示唆された。また、 G_2 、 G_3 、 G_5 では、組成のみを説明変数の選択に用いた場合に比較して、DTAの第2主成分を説明変数に採用することにより R^2 の値が飛躍的に大きくなかった。ここで、DTAの第2主成分と融点の関係を視覚的に観察するために、図-3にDTAの第2主成分と融点の散布図を作成した。それぞれのグループで傾きは異なる

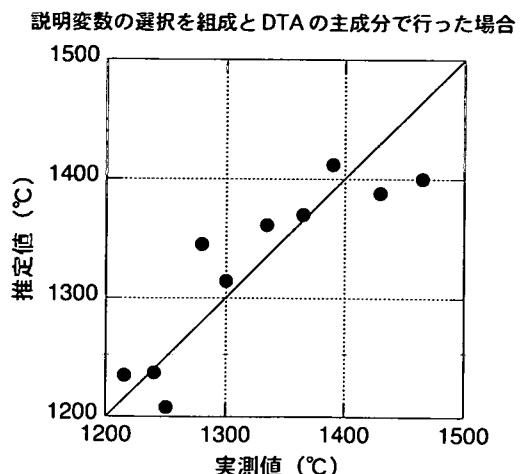


図-3 DTAの第2主成分と融点の関係

が、第2主成分と融点には比較的高い相関があることがわかった。DTAの第2主成分はDTA曲線が基線からはずれ、下向きのピークを形成するところの情報から抽出されていると考えられた。このようにDTAから抽出した情報が灰分の溶融特性の値を推定するための重要な変数となることが確認できた。

(3) 融点推定式の評価

最後に、上記で作成された推定式を用いて未知試料の融点推定を行い、推定式の評価を行った。未知試料は、以下の3つのタイプの試料を用いた^{13), 14)}。

- ・試料IS6と琵琶湖の浚渫底泥（以下底泥とする）を混合した試料
- ・IS6と通常の溶融操作で融点降下剤として使用されているけい砂を混合した試料
- ・高分子系凝集剤が添加された下水汚泥焼却灰
試料の混合は試料IS6と底泥の重量比で0.8:1, 1:

表-6 未知試料の組成と溶融特性

試料名	組成(%)							塩基度	溶融特性(℃)		
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O		軟化点	融点	溶流点
a	22.5	44.0	15.0	9.4	2.0	0.6	2.1	4.3	0.51	1170	1170
b	25.2	41.0	14.7	9.8	2.0	0.6	1.9	4.8	0.61	1165	1180
c	33.0	31.8	13.7	11.3	2.2	0.5	1.4	6.1	1.04	1165	1170
d	36.9	27.2	13.2	12.0	2.2	0.4	1.2	6.8	1.36	1190	1240
e	39.3	24.5	13.0	12.4	2.2	0.3	1.1	7.2	1.60	1195	1260
f	40.8	22.7	12.8	12.7	2.3	0.3	1.0	7.4	1.80	1220	1280
g	30.1	46.2	7.3	8.9	1.5	0.1	0.5	5.4	0.65	1170	1190
h	18.4	32.5	13.9	12.0	2.8	1.1	2.3	16.9	0.56	1090	1290
											1310

表-7 未知試料の融点推定結果

分類	試料名	説明変数					推定値 (℃)	実測値 (℃)	残差 (℃)
		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O(%)	P ₂ O ₅ (%)	DTA第2主成分(-)			
G3	h*		13.9		16.9		1133	1290	-157
			13.9	2.3		-0.8	1139	1290	-151
G4	a	44.0			4.3		1109	1170	-61
	b	41.0			4.8		1129	1180	-51
	c	31.8			6.1		1189	1170	19
	d	27.2			6.8		1219	1240	-21
	e	24.5			7.2		1236	1260	-24
	g	46.2			5.4		1098	1190	-92
G5	f*	22.7					1319	1280	39
		22.7				-0.7	1307	1280	27

* : 上段が組成のみによる計算、下段が組成+DTA主成分による計算。

1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1とし、これらの試料をそれぞれ試料a~fとした。また、IS6とけい砂の混合比は、実際に溶融プラントで使用されているけい砂添加率より3:2で混合した。この試料を試料gとした。高分子凝集剤が添加された下水汚泥焼却灰を試料hとした。これらの試料の元素分析は、前述と同じ蛍光X線分析装置により行った。試料の組成、塩基度とJIS法による溶融特性測定結果を表-6に示した。JIS法による溶融特性の測定は、AF-600を用いて各試料につき2度測定を行い、その結果にばらつきが小さかったため平均して示した。

次に、各試料の説明変数を、前報⁹で提案されたDTA曲線からの判別モデルによりあらかじめ分類されたグループごとの推定式に代入し、溶融特性の融点の推定値を算出した。表-7にはこの推定値と実測値および、その差をとった値(残差)を示した。また図-4に試料a~hにおける実測値と推定値の関係を散布図に表した。これによれば、8試料のうち試料a, g, hを除いた5試料で残差が±50℃以内であった。しかしながら、試料aでは61℃、試料gでは92℃、試料hでは157, 151℃も実測値より低い推定値となった。fおよびhについては組成のみの推定結果よりもDTA

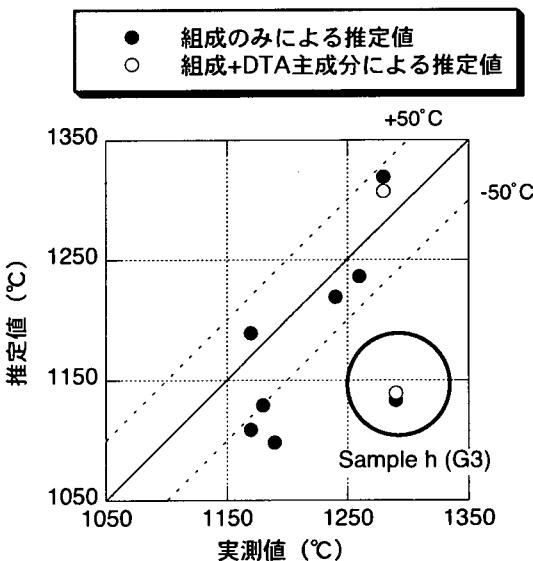


図-4 未知試料の融点の実測値と推定値

主成分を考慮した方がやや推定結果は良くなった。

JIS法においてもある程度の許容差が認められており、許容差を超える場合もしばしば認められる。本研

究においてもJIS法において3回測定してもばらつきが大きく、中央値で採用しているものが41試料のうち40%程度あることおよび今回の融点における最大差が101℃であったことを考慮すると、この推定式で融点予測が可能であり、比較的良く合致した結果が得られたと考えられた。

試料gにおいて実測値に近い推定値が得られなかつたのは、試料gでは約46%のSiO₂が含まれていたが、G₁の母集団をみるとSiO₂の含有率は約20~30%であり、試料gは母集団に含まれない組成をしていたために、誤差が大きくなつたと考えられた。同様のことは比較的実測値との差が大きい試料a, bについてもいえる。試料hにおいては、軟化点、融点、溶流点の値をG₁に含まれる試料と比較すると、軟化点はやや低めの温度であり、融点は120℃以上高く、溶流点はやや高めという傾向がみられた。

このようにDTA曲線の傾向や組成が類似していても、JIS法による融点に差が生じる場合があることがわかり、さらに推定誤差を少なくするには母集団およびグループの見直しが必要であることがわかった。

4. おわりに

本研究では、都市ごみ焼却灰、飛灰、下水汚泥焼却灰41試料の溶融特性をJIS法にて測定し、融点、軟化点、溶流点を求めた。融点の推定式を作成するために、前報においてDTA曲線の形状により分類されたグループごとに灰の組成および示差熱曲線の主成分分析データを用いて、JIS法の融点を目的変数とする重回帰分析を行つた。その結果、DTAの第2主成分を説明変数に採用した場合には灰組成のみを説明変数にした場合と比較すると、5グループのうち3グループで非常に高い相関を持った回帰式が得られた。このことはDTA曲線が灰分の溶融に与える情報量が大きいことを表していると考えられた。未知試料に対し、重回帰式により融点の推定を行つた結果、8試料のうち5試料においてJIS法の実測値との差が約50℃以内で合致した。しかし、残りの3試料においては実測値との差が大きかった。

本研究では都市ごみ焼却飛灰のサンプルが多かつたが、今後これを一般化し、厳密な推定を行っていくには対象とするサンプルの数を増やすとともに母集団を大きくしさらにグループの分類の再検討あるいは細分化、DTAデータの再解析を行うことが必要である。これらのデータの蓄積および再解析により、「DTAによる判別分類—灰組成およびDTAのデータからの重回帰分析」という一連の操作による推定手

法とJIS法との差は小さくなつていくと考えられる。

謝辞：本研究では、多くの自治体に焼却灰・飛灰のサンプル提供を受けました。また、JIS法による溶融特性の分析においては大阪ガス（株）にお世話になりました。ここに記して深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 早瀬宏, 上田義一: 下水汚泥灰分融液の粘性に関する研究, 環境工学研究論文集, Vol.31, pp.369-379, 1994.
- 2) 早瀬宏, 上田義一: SiO₂-CaO-Al₂O₃系合成スラグにおける粘性特性の解析, 環境工学研究論文集, Vol.33, pp.289-300, 1996.
- 3) 笠倉忠夫, 井元義訓, 石川理: 下水汚泥溶融スラグ結晶化過程の研究, 下水道協会誌論文集, Vol.28, No.324, pp.78-85, 1991.
- 4) 山浦武, 坂本優, 金子拓己: 下水汚泥焼却灰の結晶化ガラス製造に関する研究, 環境衛生工学研究, Vol.7, No.1, pp.5-15, 1993.
- 5) 早瀬宏, 上田義一: 下水汚泥溶融スラグ結晶化研究の現状と課題, 下水道協会誌, Vol.32, No.386, pp.45-66, 1995.
- 6) 村田康弘, 早瀬宏: 高度処理汚泥の溶融処理に与える影響について, 月刊下水道, Vol.16, No.6, pp.66-73, 1993.
- 7) 村上忠弘, 石田貴, 鈴木和美, 角田幸二, 笠部薫: 汚泥溶融に係わる指標の検討, 下水道協会誌, Vol.26, No.300, pp.32-46, 1989.
- 8) 村上仁, 色摩勝司, 荒井俊博: 三成分状態図による下水汚泥溶融特性の解析, 京都大学環境衛生工学研究会第13回シンポジウム講演論文集, pp.59-63, 1991.
- 9) 高岡昌輝, 藤原健史, 藤田淳, 武田信生: 示差熱分析データからみた焼却灰・飛灰の溶融パターンの分類, 土木学会論文集, No.727/VII-26, pp.77-89, 2003.
- 10) Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H. F.: Phase Diagrams for Ceramists, Vol.1, The American Ceramic Society, pp.219-212, 1964.
- 11) 村上忠弘, 石田貴, 鈴木和美, 角田幸二: 下水汚泥灰分の溶融特性に関する考察, 下水道協会誌, Vol.26, No.296, pp.12-18, 1989.
- 12) 高岡昌輝, 武田信生, 長谷川明巧: 下水汚泥焼却灰溶融時の灰分組成が重金属の挙動に与える影響, 土木学会論文集, No.601/VII-8, pp.59-71, 1998.
- 13) 川上寛明: 下水汚泥焼却灰の溶融時におけるリンおよび重金属類の挙動, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 1997.
- 14) 高岡昌輝, 武田信生, 岡島重伸, 平岡正勝, 藤原健史: 琵琶湖浚渫底泥と下水汚泥焼却灰との混合溶融に関する研究, 下水道協会誌, Vol.37, No.453, pp.98-115, 2000.

(2002.5.13受付)

ESTIMATION OF HEMISPHERE TEMPERATURE OF ASH USING THE COMPOSITION AND DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS DATA

Masaki TAKAOKA, Jun FUJITA, Takeshi FUJIWARA and Nobuo TAKEDA

In order to estimate hemisphere temperatures of bottom ash and fly ash from municipal solid waste incinerators and sewage sludge incinerators, multiple regression analysis was conducted using the ash compositions and differential thermal analysis (DTA) data processed by principal component analysis. The hemisphere temperatures of 41 samples were measured by Japan Industry Standard method (K 2151) and used as criterion variable. When the second principal component of DTA data was used as a predictor variable, the more useful equations with higher contribution ratio adjusted for degrees of freedom were obtained in three of five groups.