

# (38) 下水汚泥灰分融液の粘性に関する研究

## A STUDY ON THE VISCOSITY OF MELTED SLAGS OF SEWAGE SLUDGE

早瀬 宏\* 上田 義一\*\*

Hiroshi HAYASE\* Yoshikazu UEDA\*\*

**ABSTRACT:** The viscosity of melted slags is one of the most important control factors in the operation of sewage sludge melting facilities. Therefore it is imperative to understand the features of viscosity dependent on temperature and composition.

However, there are very few measurement data available on the viscosity for melted slag of sewage sludge.

This paper first presents a summary of the basic knowledge about viscosity and then establishes the methods of preparing test samples and the procedures for measuring the viscosity of melted slag at high temperatures using an outer cylinder rotating viscometer. Next the paper reports the results of the viscosity measurements.

These results show that in the case of melted slag of sewage sludge there is a high probability correlation between frequency coefficient and activation energy, which is defined in the Andrade theory. These factors have been previously thought to be independent constants.

Furthermore, this paper suggests a presumptive equation for viscosity with a parameter of activation energy and considers the range and the precision of its application

**KEYWORDS:** Viscosity, Melted slag, Sewage sludge, Activation energy, Andrade theory

### 1. 緒言

溶融施設で長期安定運転を目指すためには、下水汚泥灰分組成（以下適宜灰分組成という。）の塩基度調整による溶融温度の低下という観点のほかに、融液の安定出滓等運転制御に大きく関係する融液の粘性が重要な因子となる。粘性は、融液の構造に関連する重要な物性の一つであり、反応速度や結晶化にもかかわる基本的物理量であるため粘性の正確な測定や温度・組成依存性を考えることは、学問的にも実用的にも重要な意味を持っている。鉄鋼精錬<sup>1)~4)</sup>、微粉炭燃焼<sup>5)~8)</sup>、合成繊維ナイロン重合等で粘性測定や制御は広く行われているが、下水汚泥灰分融液（以下適宜灰分融液という。）の粘性測定実績<sup>9)~16)</sup>は少ないのが現状である。

本論文では、粘性の基本的知識<sup>17)~19)</sup>を整理し、高温における灰分融液の粘度を測定する際の試料作成方法、粘度測定手順について述べると共に、溶融炉投入直前汚泥を採取し、外筒回転形粘度計を用いて所定の方法に従って粘度測定を行った。その結果、アンドレードの粘度と温度の理論式において頻度係数と活性化エネルギーは、従来それぞれ独立の定数と考えられてきたが、下水汚泥灰分融液においては高い確率で相関

\* 日本下水道事業団 (Japan Sewage Works Agency)

\*\* 月島機械KK (Tsukishima Kikai Co., Ltd)

関係があることが判明した。さらに、それらの結果をもとに活性化エネルギーという一つのパラメーターを用いた粘度推算式を提案すると共にアンドレードの理論式からも類似した式を誘導し、検証した。

最後に、作成した粘度推算式を適用する範囲、精度について考察した。

## 2. 測定方法

### (1) アンドレードの理論式

アンドレードは、気体の粘度が運動量輸送として説明できることを液体の場合に適用し、異なった流速を持つ2層にある液体分子の振動で運動量が輸送されるものと仮定して液体の粘度と温度の理論式<sup>19)~21)</sup>を導き出した。すなわち、

$$\eta = A_e \exp(E_a/RT) \quad (1)$$

ここに、 $\eta$  : 粘度 (dPa・s)、 $A_e$  : 頻度係数又は頻度因子 (dPa・s)

$E_a$  : 活性化エネルギー ( $J \cdot mol^{-1}$ )、 $R$  : 気体定数<sup>22)</sup>  $8.31451 (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$

$T$  : 絶対温度 (K)

水銀や有機液体はこの式を満足するが、会合性を有する水は満足せず、一般に広い温度範囲では、 $A_e$ と $E_a$ は温度の関数になるといわれる。

一般に、ある温度での液体の粘度<sup>23)</sup>は、

①流動粒子の熱運動の激しさ

②流動粒子の大きさ

の両者によって決まり、前者は温度が高い時熱運動が激しく粘度が低くなり、温度が低い時熱運動が弱く粘度は高くなるものとして理解されるのに対し、後者は流動粒子の大きさが温度低下と共に単分子から2分子、3分子などと大きくなり大きな粒子の流動抵抗による粘度上昇が加わり、考えている液体の種類や温度範囲によって特異的に現れるもので、現象的なものである。実際の粘度は、①、②の組み合わせたものとして測定されるが、どちらが支配的かは個別的にきまる。

又、液体の粘度は圧力が増大すると粘度も大きくなるが、大気圧近くで、1気圧だけ圧力が増加することによる粘度の変化率は0.1~0.3%程度であり、無視できる値である。樹脂や油は粘度の大きい流体であるが、水や空気は粘度の小さい流体である。下水汚泥灰分融液の粘度は、水の約百倍から一万倍ぐらいである。代表的な流体の粘度をTable 1にまとめた。

### (2) 粘度測定手順の確立

外筒回転形粘度計<sup>23)</sup>が東北大学と大阪ガス株式会社の間で共同開発された。この粘度計使用の妥当性は、英国National Physical Laboratoryから配布された共通試料(高炉スラグ)を各国粘度研究者が測定した上限及び下限ラインのほぼ中間にこの外筒回転形粘度計で測定した値が位置していることから確認される。外筒回転形粘度計の構造図をFig. 1に示す。

低温における粘度測定手順は、JIS Z8803<sup>18)</sup>で確立されているが、高温においても各測定者が行っても同じ値が得られるように確立しておく必要がある。

#### 1) 試料作成方法

所定量の試料を確保するためには、予備溶融が必要である。ガスの発生による吹きこぼれや、気泡の発生、溶融すると質量が減少したり、粘度測定途中、試料の追加が不可能な粘度計の構造の場合は、前もって他の電気炉で予備溶融し、脱泡、発煙防止処理を施しておく必要がある。

①粘度測定試料を所定量100~110g用意する。

Table 1 Viscosity of Typical Fluid

| Fluid                                        | Viscosity(dPa・s)          |
|----------------------------------------------|---------------------------|
| Air(25°C)                                    | $1.82 \times 10^{-4}$     |
| Water(20°C)                                  | $1.002 \times 10^{-2}$    |
| Mercury(20°C)                                | $1.56 \times 10^{-2}$     |
| Olive Oil(20°C)                              | $90 \times 10^{-2}$       |
| Melted Slag of Sewage Sludge (1,450~1,290°C) | $1.0 \sim \times 10^{-2}$ |

②電気炉内はアルゴンガスパージして不活性雰囲気を保つ。

③黒鉛製ルツボで1,500℃で20分間溶融し、電気炉の電源を切り、自然放冷させる。

## 2) 粘度測定手順

### ①粘度計の校正

20℃で粘度標準液を用いて、回転数を変化させトルク測定を実施し、回転数とトルクが直線性を示す範囲を確認しておく。高温での測定はこの範囲内で実施する。又、温度を上げることで外筒及び内筒が熱膨張するので熱膨張補正を行う。

②予備溶融した試料の所定量を外筒容器に入れ、所定の位置にセットする。

③アルゴンガスパージして不活性雰囲気に保ち、電気炉の電源を入れる。酸化性雰囲気では、外筒、内筒が燃える可能性があり、窒素ガス雰囲気ではシアンガスを生じる恐れがある。

④設定した温度履歴に沿って昇温させる。

⑤粘度測定が可能な温度に近づいたら、容器を上昇させて内筒を融液に浸没させ、位置（特に、回転軸）の微調整を実施する。

⑥外筒を静止した状態で、溶けた試料中の温度、外筒の頂部、及び下部の温度を測定してあらかじめ温度補正値を算出しておく。粘度測定中は、外筒の頂部と下部を熱電対で測定し平均値を算出し、温度補正を施す。

⑦測定容器の回転数（18～48RPM）を調整する。

⑧粘度測定は、降温、昇温の順で行い、2分間隔で行う。

⑨測定終了後、測定容器を下げ、内筒を融液から引き上げ、電源を切って自然放冷させる。

試料を溶融させると固相から液相に変わる状態において粘度を測定するとデータにバラツキを生じる。このため、常温から1,500℃まで徐々に、しかも均一に約3時間かけて温度上昇を行い、この間の不安定領域では粘度測定は行わず、粘度測定は試料温度を降温させてデータを取り、さらに昇温させてデータを取る降温－昇温方式を採用する。降温と昇温のデータを取るのとは同一試料温度で化学組成変化していないか、再現性が得られるかどうかを調べるためである。

Fig. 2に粘度測定温度パターン図を示す。

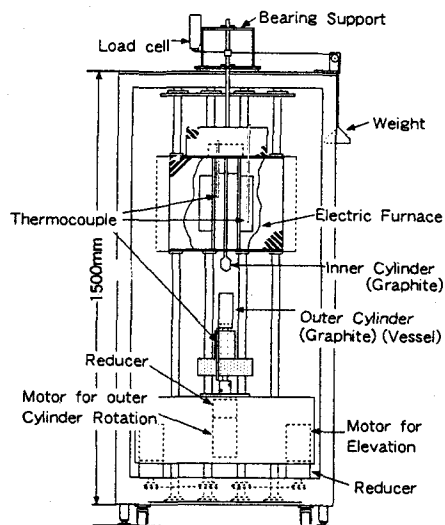


Fig.1 Structure of Outer Cylinder Rotating Viscometer

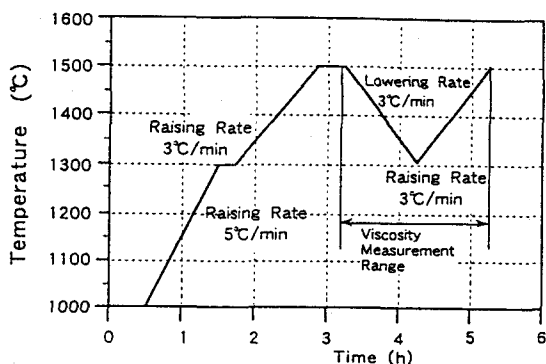


Fig. 2 Heat Pattern for Viscosity Measurement

## 3. 測定結果及び考察

外筒回転形粘度計を用いて粘度測定温度パターン図に基づいて測定した粘度－試料温度特性をFig. 3～10に示す。溶融炉投入直前の汚泥を灰化し、それに塩基度（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ）調整剤として有機系汚泥の焼却灰又は $\text{SiO}_2$ 試薬を添加しよく混ぜたものを粘度測定用試料とした。塩基度の調整方法は計算式<sup>25)</sup>によった。

Table 2に粘度一試料温度測定をした代表的な試料灰分組成表を示す。

測定結果から得られた知見は、次のとおりである。

1) Fig. 7、8を除く試料は、測定された狭い温度範囲（1,290～1,450℃）では、温度が上がると灰分融液の粘度は下がることを示している。

2) Fig. 7、8を除く試料は、灰分融液の粘度の対数と絶対温度の逆数の関係が直線になっており、アンドレードの式を満足する。

3) Fig. 3、4、5、6の試料は、降温させて測定した粘度の値と昇温させた値がほぼ重なり、再現性があることを示す。

4) Fig. 3、4、5、6の試料は、塩基度 1.2 の場合粘度は最小であり、次いで1.0、0.8の順となっている。

Table2 Typical Sample Composition

| Sample                        | Composition(Wt%) |                  |       |                                |                                |        |
|-------------------------------|------------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------|
|                               | Basicity         | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Others |
| Ash Added W1                  | 0.8              | 31.52            | 25.22 | 10.24                          | 10.37                          | 22.65  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.2              | 25.79            | 30.95 | 9.20                           | 10.44                          | 23.92  |
| Ash Added W2                  | 0.8              | 26.98            | 21.58 | 9.02                           | 10.08                          | 32.34  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.0              | 23.68            | 23.68 | 7.97                           | 10.10                          | 34.57  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.2              | 21.10            | 25.32 | 7.15                           | 10.11                          | 36.32  |
| Ash Added S1                  | 0.8              | 29.51            | 23.81 | 10.18                          | 14.88                          | 21.82  |
| Mixed Law Sludge              | 1.0              | 26.26            | 26.26 | 9.21                           | 15.68                          | 22.59  |
| Mixed Law Sludge              | 1.2              | 23.66            | 28.39 | 8.43                           | 16.33                          | 23.19  |
| Ash Added N1                  | 0.8              | 28.59            | 22.87 | 11.52                          | 11.71                          | 25.31  |
| Mixed Law Sludge              | 1.0              | 25.31            | 25.31 | 10.79                          | 11.98                          | 26.61  |
| Reagent Added W1              | 0.8              | 40.16            | 32.13 | 1.29                           | 6.99                           | 19.43  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.0              | 34.94            | 34.94 | 1.41                           | 7.61                           | 21.10  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.2              | 30.91            | 37.10 | 1.49                           | 8.08                           | 22.42  |
| Reagent Added W2              | 0.8              | 30.69            | 24.55 | 3.27                           | 7.97                           | 33.52  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.0              | 26.16            | 26.16 | 3.49                           | 8.49                           | 35.70  |
| High Cr-Content Sewage Sludge | 1.2              | 22.79            | 27.35 | 3.65                           | 8.88                           | 37.33  |
| Reagent Added S1              | 0.8              | 32.16            | 25.73 | 7.04                           | 14.55                          | 20.52  |
| Mixed Law Sludge              | 1.0              | 27.49            | 27.49 | 7.52                           | 15.55                          | 21.95  |
| Mixed Law Sludge              | 1.2              | 24.01            | 27.81 | 7.88                           | 16.29                          | 23.01  |
| Reagent Added N1              | 0.8              | 30.49            | 24.39 | 9.29                           | 10.99                          | 24.84  |
| Mixed Law Sludge              | 1.0              | 25.98            | 25.98 | 9.90                           | 11.71                          | 26.43  |

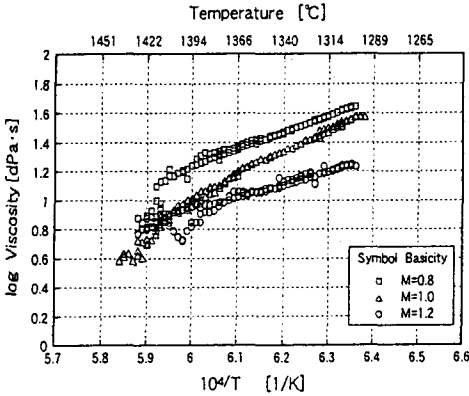


Fig. 3 Temperature-Viscosity Relation (Ash Added W1)

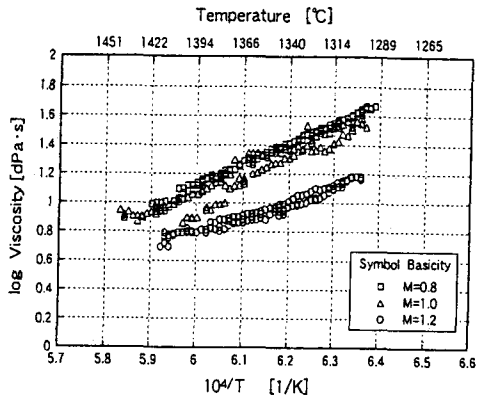


Fig. 4 Temperature-Viscosity Relation (Ash Added W2)

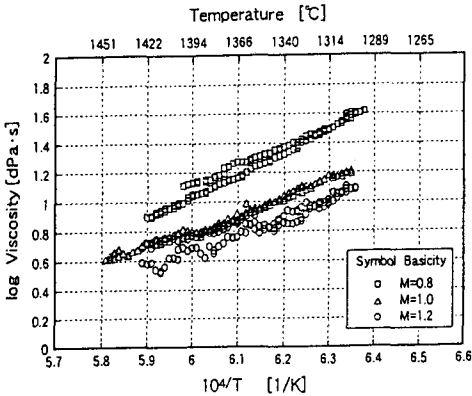


Fig. 5 Temperature-Viscosity Relation (Ash Added S1)

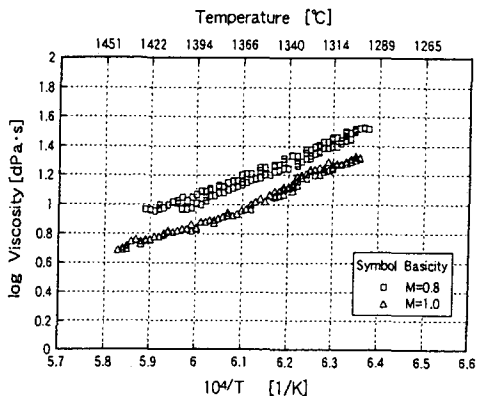


Fig. 6 Temperature-Viscosity Relation (Ash Added N1)

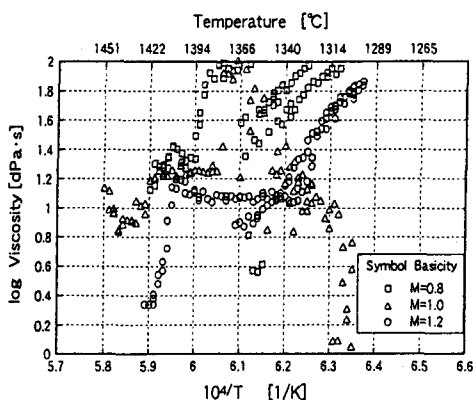


Fig. 7 Temperature-Viscosity Relation  
(Ash Added W1)

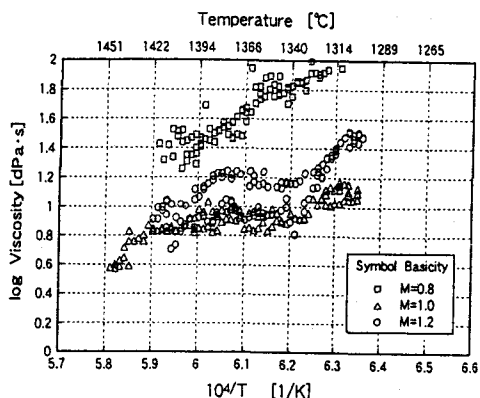


Fig. 8 Temperature-Viscosity Relation  
(Ash Added W2)

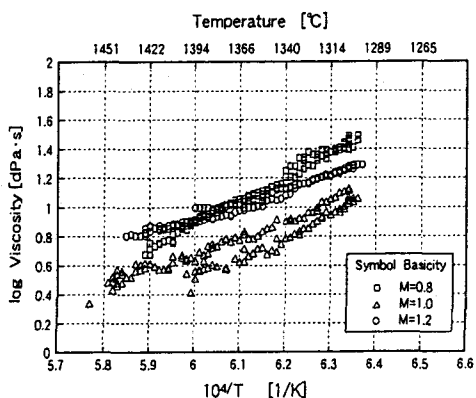


Fig. 9 Temperature-Viscosity Relation  
(Ash Added S1)

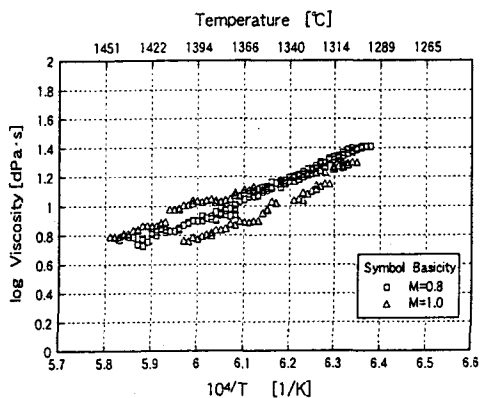


Fig. 10 Temperature-Viscosity Relation  
(Ash Added N1)

5)  $\text{SiO}_2$  試薬で調整され、Cr 含有率が高く、しかも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有率の少ない下水汚泥灰分融液は、Fig. 7、Fig. 8 のようにアンドレードの式を満足しなかった。

この理由として、塩基度を調整した時の組成成分と粘度測定後の組成成分では、極端に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が少なくなっており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が粘度測定に悪影響を及ぼしているものと推測される。

塩基度 1.0 における活性化エネルギーの変化を Fig. 11 に示す。 $\text{SiO}_2$  (50 wt %) +  $\text{CaO}$  (50 wt %) が 50~80 wt % の範囲では活性化エネルギー  $E_a$  は  $1.914 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 45.73 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  程度であるが、80 wt % を超えると活性化エネルギーは急激に増加する。これは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分が多いと粘度が小さく、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が還元され遊離すると粘度が大きくなるものと推測される。

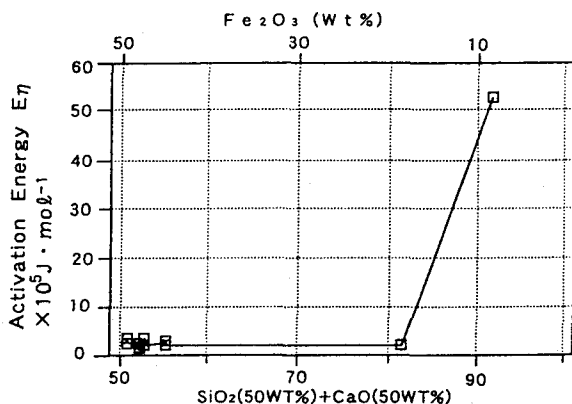


Fig. 11 Variation of Activation Energy  
at Basicity 1.0

#### 4. 粘度推算式の提案

##### (1) 粘度推算式

多くのスラグ粘度推算式が提案されているが信頼性のある式はまだない。いくつかの粘度推算式を以下に示す。

1) H. D. Hoyらのシリカ比を用いた石炭灰熔融スラグ実験式<sup>5) 8)</sup>

$$\log_{10} \eta = 4.468 S^2 - 7.44 + 1.265 \cdot 10^4 / T \quad (2)$$

ここに、 $\eta$ ：粘度 (dPa·s)、 $T$ ：絶対温度 (K)

$$S (\text{シリカ比}) = \text{SiO}_2 / (\text{SiO}_2 + 1.11\text{FeO} + \text{CaO} + \text{MgO}) \quad (3)$$

適用範囲は、 $S$ が0.45～0.75としている。

アンドレードの(1)式を変形し、

$$\log_{10} \eta = \log_{10} A + E_a / [T (R \cdot \log_{10} 10)] \quad (4)$$

ここで、便宜上の頻度係数  $A = \log_{10} A$ 、便宜上の活性化エネルギー  $B = E_a \cdot 10^{-4} / (R \log_{10} 10)$  (5) で置換すると次式になる。

$$\log_{10} \eta = A + B \cdot 10^4 / T \quad (6)$$

(2)式はアンドレード型の式の一つであり、便宜上の頻度係数  $A$ が灰分組成の関数であり、便宜上の活性化エネルギー  $B$ が灰分組成に関わらず一定とするものである。したがって、シリカ比が等粘度パラメータとなり、3成分状態図上の等粘度ラインは温度にかかわらず同一になる。

2) J. D. Wattらの石炭灰熔融スラグ実験式<sup>5) 8)</sup>

$$\log_{10} \eta = m \cdot 10^7 / (t - 150)^2 + c \quad (7)$$

ここに、 $\eta$ ：粘度 (dPa·s)、 $t$ ：温度 (°C)

$$m = 0.00835 \text{SiO}_2 + 0.00601 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.109, c = 0.0415 \text{SiO}_2 + 0.0192 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.0276 (\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1.11\text{FeO} + 1.43\text{Fe}) + 0.0160 \text{CaO} - 3.92$$

3) Fulcherのガラス経験式<sup>26) 27)</sup>

$$\log_{10} \eta = a + b / (t - t_0) \quad (8)$$

ここに、 $\eta$ ：粘度 (dPa·s)、 $t$ ：温度 (°C)

しかし、熔融スラグに対する係数  $a$ 、 $b$ 、 $t_0$ は不明である。ソーダ石灰ガラスの  $a$ 、 $b$ 、 $t_0$ は  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の関数となっている。

4) 等粘度パラメーター  $N$ による合成スラグ実験式<sup>2)</sup>

鉄鋼スラグ研究の基礎として、試薬による  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ 系の粘度測定やそれらのデータの研究が行われ、これらの系では

$$N = N_{\text{SiO}_2} + 1.65 (N_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{0.88} \cdot (N_{\text{CaO}} + N_{\text{MgO}})^{0.74} \quad (9)$$

$N_{\text{SiO}_2}$ 、 $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 、 $N_{\text{CaO}}$ 、 $N_{\text{MgO}}$ ： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ のモル分率

で表されるとして等粘度パラメーター  $N$ と粘度の対応を示す特性点表が提示されている。

下水汚泥灰分融液の粘度について、今までに提案された前述の粘度推算式の追試をしたが満足した結果が得られなかった。この原因として、下水汚泥灰分融液が  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ で表されるように多成分系であることが挙げられる。

粘度を直接灰分組成で表すことができなかったため、アンドレードの式を満足したデータについて頻度係数と活性化エネルギーの関係について分析、考察したところアンドレードの式の粘度における頻度係数と活性化エネルギーは、狭い温度範囲では従来個々の独立した定数と考えられてきたが、一般の下水汚泥灰分融液においては高い確率で相関関係があることが判明した。

下水汚泥灰分融液の便宜上の頻度係数  $A$ と便宜上の活性化エネルギー  $B$ の間に次の関係が得られた。

$$-A = 5.7457B - 0.6421 \quad \text{相関係数 } r = 0.99986 \quad (30 \text{以下の } B \text{に適用}) \quad (10)$$

$$-A = 5.7724B - 0.6893 \quad \text{相関係数 } r = 0.99734 \quad (6 \text{ 以下の } B \text{ に適用}) \quad (11)$$

$$-A = 5.6315B - 0.5273 \quad \text{相関係数 } r = 0.98371 \quad (2 \text{ 以下の } B \text{ に適用}) \quad (12)$$

便宜上の頻度係数と便宜上の活性化エネルギーの関係をFig. 12～14に示す。

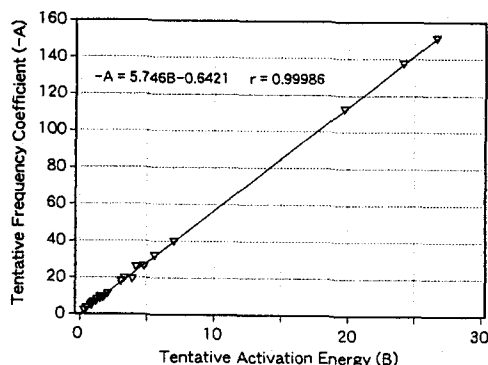


Fig. 12 Correlation between Tentative Frequency Coefficient and Activation Energy Defined by Eq. (S), ( $B \leq 30$ )

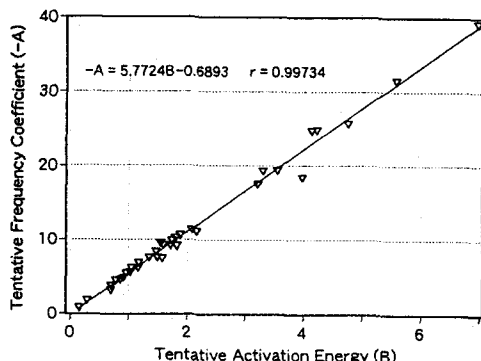


Fig. 13 Correlation between Tentative Frequency Coefficient and Activation Energy Defined by Eq. (S), ( $B \leq 6$ )

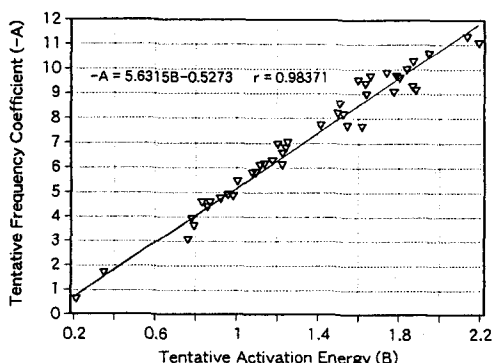


Fig. 14 Correlation between Tentative Frequency Coefficient and Activation Energy Defined by Eq. (S), ( $B \leq 2$ )

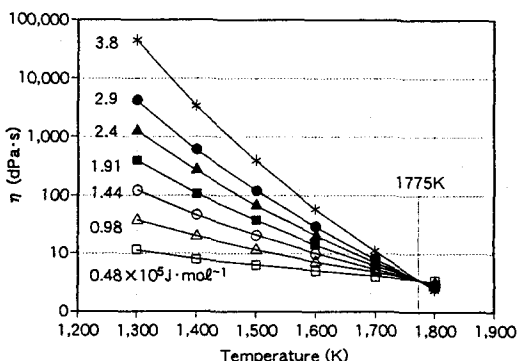


Fig. 15 Temperature-Viscosity Relation Expressed by Activation Energy as a Parameter

活性化エネルギーをパラメーターにした温度と粘度の関係をFig. 15に示す。又、活性化エネルギーの3成分状態図をFig. 16に、頻度係数の3成分状態図をFig. 17に示す。

$E_a$ が $1.914 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 前後の値が、塩基度0.8～1.2の範囲内に集中すること、CaO又はSiO<sub>2</sub>成分が過度に多いと熔融しないことが分かった。

頻度係数と活性化エネルギーの関係は(5)式と(10)、(11)、(12)式よりそれぞれ得られる。

$$\log_{10} A_s = 0.6421 - 3.001 \times 10^{-5} E_a \quad (5.742 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 以下の } E_a \text{ に適用}) \quad (13)$$

$$\log_{10} A_s = 0.6893 - 3.015 \times 10^{-5} E_a \quad (1.148 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 以下の } E_a \text{ に適用}) \quad (14)$$

$$\log_{10} A_s = 0.5273 - 2.942 \times 10^{-5} E_a \quad (3.828 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 以下の } E_a \text{ に適用}) \quad (15)$$

粘度を活性化エネルギーのパラメーターで表すと(4)式と(13)、(14)、(15)式よりそれぞれ得られる。

$$\log_{10} \eta = 0.6421 - 3.001 \times 10^{-5} E_a + 5.223 \times 10^{-2} E_a / T \quad (5.742 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 以下の } E_a \text{ に適用}) \quad (16)$$

$$\log_{10} \eta = 0.6893 - 3.015 \times 10^{-5} E_a + 5.223 \times 10^{-2} E_a / T \quad (1.148 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 以下の } E_a \text{ に適用}) \quad (17)$$

$$\log_{10} \eta = 0.5273 - 2.942 \times 10^{-5} E_a + 5.223 \times 10^{-2} E_a / T \quad (3.828 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 以下の } E_a \text{ に適用}) \quad (18)$$

このことは、次のことを意味する。

①ある1点の粘度を正確に測定すれば、活性化エネルギーが求められ、温度を与えれば粘度が求められるこ

とを意味する。

②等粘度曲線を作成する場合、二つのパラメーターでなく、一つのパラメーター（活性化エネルギー又は頻度係数）を変化させるだけでよいことを物語っている。

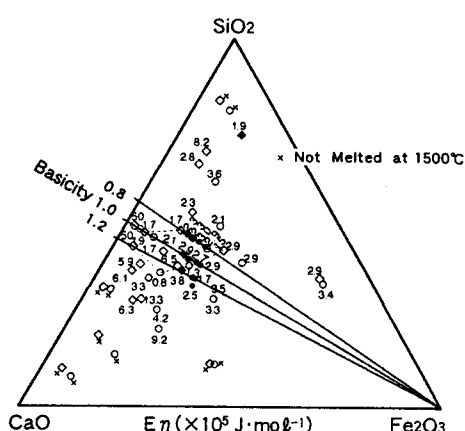


Fig.16 Activation Energy Distribution in SiO<sub>2</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

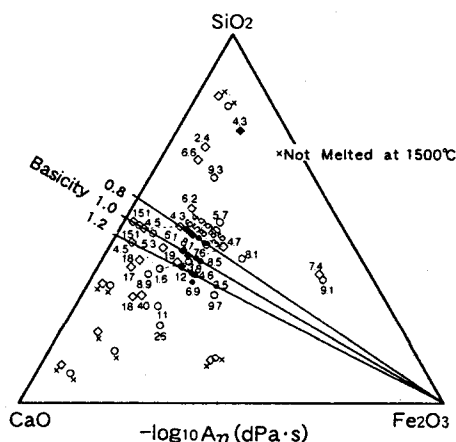


Fig.17 Frequency Coefficient Distribution in SiO<sub>2</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

一方、アンドレードの式より任意の温度 $T_0$ における粘度を $\eta_0$ として、頻度係数を消去すると

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ -E_a / (RT_0) \right] \cdot \exp \left[ E_a / (RT) \right] \quad (19)$$

対数を取って、

$$\begin{aligned} \log_{10} \eta &= \log_{10} \eta_0 - E_a / (RT_0 \cdot \log_{10} 10) + E_a / (RT \cdot \log_{10} 10) \\ &= \log_{10} \eta_0 - 5.223 \times 10^{-2} E_a / T_0 + 5.223 \times 10^{-2} E_a / T \end{aligned} \quad (20)$$

実験式と理論式を組み合わせた(16)、(17)、(18)式と理論式のみから誘導された(20)式はかなり相似している。

しかし、前者は、第一項が定数、第二項が活性化エネルギーの関数、第三項が活性化エネルギーと温度の関数から構成されているのに対し、後者は数値定数となっていない。

又、Fig. 15より活性化エネルギー $E_a$ の大きさにより粘度の値が逆転する温度 $T_c$ が存在する。 $T_c$ より低い温度であれば、 $E_a$ の値が小さいほど粘度は小さくなる。一方、 $T_c$ より高い温度では $E_a$ の値が小さいほど粘度は大きくなる。 $T_c$ 又は $T_c$ における粘度 $\eta_c$ は、順に 1.740K (4.39 dPa·s)、1.732 (4.49)、1.775 (3.37) と $E_a$ に応じて変化し、(19)式の $T_0$ 、 $\eta_0$ は $T_c$ 、 $\eta_c$ そのものである。

合成スラグの既往文献値<sup>27) 28) 29)</sup>を便宜上の頻度係数と便宜上の活性化エネルギーの関係で整理したところFig. 19に示すように符号は異なるもののほぼ同じような相関関係が見つかった。

$$-A = 3.8595B + 0.7552 \quad \text{相関係数 } r = 0.9437 \quad (2 \text{ 以下の } B \text{ に適用}) \quad (21)$$

従って、頻度係数と活性化エネルギーの相関関係は下水汚泥灰分融液又は合成スラグに対して満足した。下水汚泥灰分融液の粘度は、H. D. Ho y ら又は等粘度パラメーターの粘度推算式を満足しなかったが、逆に下水汚泥灰分融液の粘度推算式が合成スラグにも適用でき、一般性の有ることから石炭灰熔融スラグ等に対しても適用できることが推測される。

アンドレードの頻度係数の物理的意味は、Eyringの理論より単位容積当たり1秒間に流動する粒子の数を示す指標と考えられ、一方、活性化エネルギーは温度勾配を示すことから一般的に粘性が温度の影響を受けやすいかどうかの指標であるが、頻度係数と活性化エネルギーとの間に相関関係が存在する場合には活

活性化エネルギーの値が小さいと粘度も小さくなる。

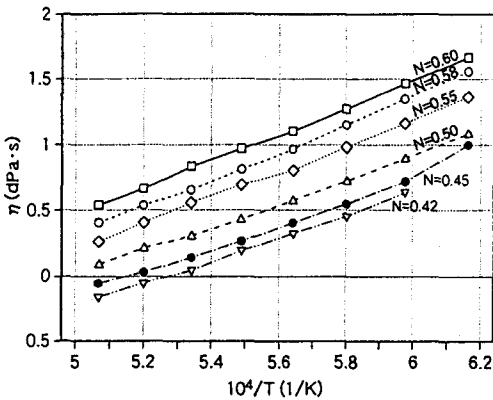


Fig. 18 Temperature-Viscosity Relation of Synthesized Slag from Reagents (SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System)

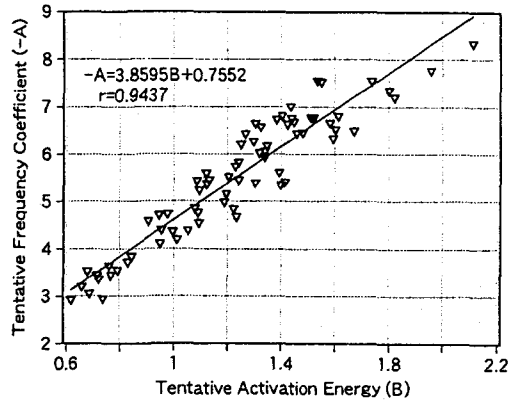


Fig. 19 Correlation between Tentative Frequency Coefficient and Activation Energy Defined by Eq. (S), (SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System)

## (2) 精度についての考察

広い組成範囲について考えた場合、提案した粘度推算式はだいたいの傾向を示すが、狭い組成範囲では少し組成が変化しただけで粘度が変化するので狭い組成範囲を考える場合はまだまだ問題が残る。

Fig. 14のグラフから分かるように、Bが2程度以下の領域では回帰式と実験データの間にAの値で概略-1~-+1の差異がある。すなわち、実測された活性化エネルギー $B_{ACT}$ に対し、(12)式から計算した頻度係数を $A_{CAL}$ 、実測値を $A_{ACT}$ とすると

$$A_{ACT} = A_{CAL} + (-1 \sim +1) \quad (22)$$

したがって、計算で求められる粘度を $\eta_{CAL}$ 、実測値を $\eta_{ACT}$ とすると

$$\begin{aligned} \log_{10} \eta_{ACT} &= A_{ACT} + B_{ACT} \cdot 10^4 / T = A_{CAL} + (-1 \sim +1) + B_{ACT} \cdot 10^4 / T \\ &= A_{CAL} + B_{ACT} \cdot 10^4 / T + (-1 \sim +1) = \log_{10} \eta_{CAL} + (-1 \sim +1) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\text{それゆえ、} \eta_{ACT} = 10^{(-1 \sim +1)} \cdot \eta_{CAL} = (0.1 \sim 10) \cdot \eta_{CAL} \quad (24)$$

便宜上の活性化エネルギーが大きな領域では特に問題にならないが実際的に多くのデータが得られる $B = 2$ 前後までの粘度に対しては精度の面でさらに検討が必要である。

$A_{ACT}$ と $A_{CAL}$ の差が0.5で、 $\eta_{ACT} = (0.3 \sim 3) \cdot \eta_{CAL}$ となってオーダーが一致し、その差が0.2で $\eta_{ACT} = (0.6 \sim 1.6) \cdot \eta_{CAL}$ となり実用上問題のない粘度推定が可能となる。

## 5. 結言

高温における下水汚泥灰分融液の粘度を外筒回転形粘度計で測定を行い、次の結論を得た。

- (1) 粘度測定をする前に予備溶融する必要があること、又、昇温-降温の順序でなく、降温-昇温の順序で粘度測定をする必要がある。
- (2) アンドレードの式を満足する試料では、頻度係数と活性化エネルギーは、それぞれ独立した定数でなく、高い確率で相関関係があることが判明した。又、試薬で合成したスラグに対しても文献データを整理して符号の違いはあるものの同様な傾向が得られた。
- (3) 下水汚泥灰分融液の粘度推算式に活性化エネルギーという一つのパラメーターを用いる方法の提案を行った。これにより、粘度を一つ正確に測定すれば、活性化エネルギーが求まり、容易に粘度が推定できることを示した。又、アンドレードの理論式からも類似した式を誘導し、提案した粘度推算式を検証

した。

今後、活性化エネルギーと組成成分、粘度と結晶化、活性化エネルギーと結晶成長速度等の相関関係を明確にする必要がある。

最後に、粘度測定実験に協力、又は有益な助言、資料を提供された各位に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 阿部宣之、宮嶋宏行、星 雅也、小杉山乙矢、長島 昭：高温融体の粘性係数の測定、日本機械学会論文集, 第414号, pp. 369~379, 1981
- 2) 小坂岑雄、箕輪 晋：中性付近の溶滓粘度の概略推定の方法について、鉄と鋼, No. 7, pp. 1039~1049, 1966
- 3) 笹原茂樹、稲葉晋一、富田正博、仁村嘉孝、小川勝美：振動片粘度計を用いた溶融スラグの迅速測定技術の開発、神戸製鋼技報, Vol. 41, No. 1, pp. 111~114, 1991
- 4) (社) 日本鉄鋼協会：溶鋼・溶滓の物性値便覧特別報告書, No. 12, pp. 32~73, 昭和47年1月20日
- 5) 平戸瑞穂：石炭高温ガス化時における灰分の溶融挙動調査, 1988/3
- 6) 金子夏実：サイクロンファネスボイラの現状、火力発電, Vol. 15, No. 6, pp. 457~474, 1964/6
- 7) 石松 毅：スラグ・タップ燃焼の実際と伝熱面の汚染について、火力発電, Vol. 11, No. 5, pp. 389~400, 1960/9
- 8) J. D. Watt, F. R. I. C., and F. Fereday: The flow properties of slags formed from the ashes of British coals; Part 1. Viscosity of homogeneous liquid slags in relation to slags composition, J. INST. FUEL, pp. 99~103, 1969, Part 2. The crystallizing behaviour of the slags, J. INST. FUEL, pp. 131~134, 1969
- 9) 早瀬 宏：下水汚泥溶融スラグの粘度測定について、月刊下水道, Vol. 15, No. 15, pp. 86~93, 1992/12
- 10) 早瀬 宏、福田寛允：下水汚泥灰分融液の粘性に関する研究、第31回下水道研究発表会講演集, pp. 664~666, 1994
- 11) 早瀬 宏、上田義一：下水汚泥灰分融液の粘性における頻度係数と活性化エネルギーの相関関係について、下水道協会誌論文集, Vol. 31, No. 375, pp. 100~113, 1994
- 12) 藤井 岳、常深武志、市川宗春：下水汚泥溶融スラグの基礎物性に関する研究、第28回下水道研究発表会講演集, pp. 653~655, 1991
- 13) 藤井 岳、常深武志、市川宗春：下水汚泥溶融スラグの基礎物性に関する研究、京都大学環境衛生工学第13回シンポジウム講演論文集, pp. 64~68, 1991
- 14) 猪川修郎、生沢勝美、鈴木 実、星野 寧：酸素富化による下水汚泥溶融炉、土木学会衛生工学委員会第25回衛生工学研究討論会, pp. 7~9, 1989
- 15) 星野 寧、猪川修郎、鈴木 実：壺型旋回流下水汚泥溶融炉、第28回下水道研究発表会講演集, pp. 659~661
- 16) 常深武志：コークスベッドを用いた下水汚泥の溶融処理に関する研究、京都大学学位論文, pp. 25~29, 1993年11月
- 17) 川田裕郎：計量管理技術双書(1)「改定粘度」、コロナ社
- 18) 財団法人日本規格協会：日本工業規格「液体の粘度一測定方法」JIS Z8803-1991
- 19) 化学大辞典編集委員会編：化学大辞典、共立出版(株)、1987
- 20) E. N. daC. Andrade: A Theory of the Viscosity of Liquids; The Philosophical Magazine 7th Series 17, Part 1, pp. 497~511, 1934

- 2 1) E. N. da C. Andrade: A Theory of the Viscosity of Liquids ; The Philosophical Magazine 7th Series 17, Part 2, pp. 698~733, 1934
- 2 2) 国立天文台編：理科年表机上版、平成6年、1994
- 2 3) 中川鶴太郎：レオロジー第2版、(株)岩波書店、1980
- 2 4) 白石 裕、藤井 岳：トルク直接測定による外筒回転粘度計の試作、東北大学選鉱精錬研究所報告第1868号, pp. 66~75, 1991
- 2 5) 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, 1993/6
- 2 6) J. S. Machin, T. B. Yee: Viscosity studies of system " $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ "、J. AM. CER. SOC. No. 31, pp. 200~204, 1948
- 2 7) 作花済夫、境野照雄、高橋克明編：ガラスハンドブック、(株)朝倉書店、1989
- 2 8) 日本化学会編：化学便覧基礎編Ⅱ、丸善(株)、昭和45年8月20日第3刷