

## 水質浄化セラミックス多孔体の開発

不二門義仁 今井町作 田中正洋

Development of Porous Ceramics  
for Refining Water

By

Yoshihito FUJITO, Teisaku IMAI  
and Masahiro TANAKA

瀬戸地域の陶磁器製造上における窯業系廃棄物は年間7万トンと言われ、その再利用と未利用資源の有効利用が強く求められている。一方、都市河川、用水路、湖沼、海などの水質汚濁が社会問題になっている。これらの問題に対処するために、陶磁器廃棄物などで水質浄化用ハニカム状セラミックス多孔体の試作を行うとともに、水質浄化試験を行い、次の結果を得た。

- (1) 磁器屑50%、よわ土30%、カワキ20%を基本調合としてガラス屑を0~12.5%、ベントナイト1%を添加した素地で基礎試験を実施し、各種の基礎データを把握した。なかでも、ガラス屑12.5%添加した素地は1000℃で焼結し、焼成温度を約100℃低下させることができた。
- (2) 陶磁器廃棄物などからの有害金属溶出イオン量は産業廃棄物、水質汚濁防止法などの関係法令に定める有害物質の許容限度以内であった。
- (3) 焼成体の乾燥曲げ強さは38MPa、湿潤曲げ強さは33MPaで約10%の強度低下を示した。焼結が進んだものほど湿潤曲げ強さの低下が大きい。
- (4) ハニカム用金型は市販のボルト等で比較的簡単に製作でき、この金型でハニカム状セラミックス多孔体を簡単に押出成形できた。
- (5) 水槽による水質浄化試験を8日間行った結果、pHは7.0から7.5で大きな変動もなく、良好な結果を得た。CODについては1日で11mg/lが5.2mg/lとさらに半減し、さらに8日間では2mg/lになり、れき間接触酸化法のれきの代替として十分利用できることが判明した。

### 1. 緒 言

瀬戸地域の陶磁器製造上における廃棄物は年間7万トン(陶磁器系3万トン、キラ・カワキ・その他4万トン)が廃棄処分されており、廃棄処分場の確保、廃棄コストの高騰、更に良質な窯業資源の枯渇化や鉱山付近の宅地化などによって新たに採掘できる場所も限定されるなど資源の面からも、企業経営が圧迫されているため、この資源の再利用と未利用資源の活用化が強く求められている。一方、都市河川、用水路、湖沼、海などの水質汚濁が社会問題になっている。これは台所、洗濯、風呂など家庭から排出する生活排水による汚濁が主原因といわれ、環境庁の調べによると東京湾の生活排水による汚濁の割合は68%、伊勢湾では52%、瀬戸内海では48%を占める<sup>1)</sup>と言われている。また、産業排水、農業排水、畜産排水なども集まり、魚、水草、川虫などの水生生物も住みにくくなっている。これは、河川が本来持っている浄化能力を越えた汚濁物質が流入するためである。

浄化法として最近、河川に生息している微生物による浄化能力を活かした接触酸化法の「れき間接触酸化法」<sup>2)3)4)</sup>、「ひも状接触材法」<sup>5)</sup>などが注目されている。これは河川の流れの中にれき又は繊維を浸すだけで水質浄

化する方法である。また、素材開発<sup>7)8)</sup>、評価法<sup>9)10)</sup>も報告されている。工法として、多摩川の支流の野川および平瀬川<sup>11)</sup>などには多自然河川工法<sup>12)</sup>が導入され、水質浄化の効果が認められている。この工法は自然の景観と生物の棲みやすい自然環境を作り、水質の浄化もできる方法である。

本研究は平成3<sup>13)</sup>、4年度<sup>14)</sup>の研究に引続き、廃棄物の再利用と未利用資源を使ってバクテリアの生息しやすい表面形状、微小生物の棲みやすい穴を沢山持った、人工れきのセラミックス多孔体の開発を目的に成形性、焼成特性などの基礎的試験を行い、その特性を活かした水質浄化機能を備えたハニカム状セラミックス多孔体の試作を行うとともに、水質浄化試験も行った。

### 2. 実験方法

磁器質廃棄物(磁器屑)50%を主原料とし、成形助材に未利用粘土のよわ土<sup>15)</sup>30%、気孔形成材としてカワキ(粘土精製時に排出する亜炭屑と少量の粘土を含んだ廃棄物)20%を基本調合とした。成形助材として、更にベントナイトを1%、低温焼結のためにドリンク飲料などのガラスの空きビン廃棄物(ガラス屑)を0から12.5%添加した。

また、各特性を比較検討するため、I社で市販している磁器屑も同様の実験を行った。成形は種々の形状を比較的簡単にでき、自動成形が容易な押出成形法を採用し、焼成は電気炉で800℃から1275℃まで9水準の焼成を行った。また、ハニカム用金型を試作し、ハニカム状セラミックス多孔体の試作とその水質浄化試験も行った。その実験フローを図1に示す。

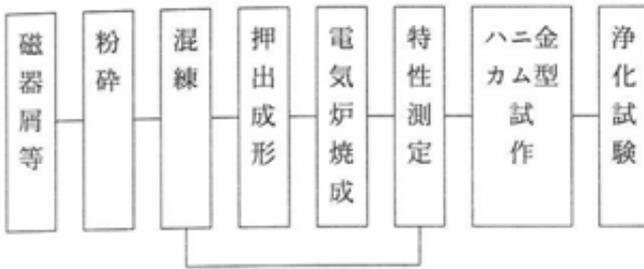


図1 実験フロー

2.1 使用原料

磁器屑のほとんどは、廃棄物処理業者が収集と廃棄処分を有料で行っている。この研究で使用した磁器屑は釉薬及び上絵付を施した飲食器用磁器で破損、異物、曲がりなどの原因で不良品となったY社のものを使用した。これをジョークラッシャーとロールクラッシャーで小指大に粗砕し、ボールミルで24時間粉碎し、乾燥した。この磁器屑の粉碎物を50%再利用することとした。

よわ土は愛知県珪砂鉦業協同組合第三鉦山から産出する

粘土で矢田川累層と瀬戸陶土層の中間の粗粘土である。約25%の粘土分を含み、電気炉による焼成は薄茶から灰色に呈色するため、粘土瓦、タイル用の原料粘土として利用されている。成形助材として30%の活用を図った。

カワキはC社、N社で排出されるものを同量混合した。30メッシュのふるいを通させて乾燥したものを使用した。現在、活用をめどがなく、鉦山跡地などに有料で埋め立て処分されている。気孔形成材として20%の活用化を図った。

ガラス屑は燃えないゴミとして収集されるもので、ドリンク飲料などの色付きビンガラスをジョークラッシャーとロールクラッシャーで小指大に粗砕し、ボールミルで24時間粉碎し、乾燥した。焼結助材として最高12.5%を再利用した。

ベントナイトは豊順ベントナイトで一般に釉薬の沈降防止材として利用されているが、成形助材として1%使用した。また、I社の磁器屑も比較検討するため、同様な試験を行った。これらの廃棄物などの化学分析値を表1に示す。また、使用原料による二次汚染の可能性が懸念されるため、Pbなどの有害重金属溶出イオンとpHの測定をJIS K 0102により測定した結果、産業廃棄物、水質汚濁防止法などの関係法令に定める有害物質の基準以内で、再使用できることが判明した。表2に溶出試験及びpH値を参考として、表3に関係法令による基準値を示す。セラミックス多孔体の調合を表4に示す。

表1 使用原料の化学分析値

(単位:wt%)

原料名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.Loss	TOTAL
Y社の磁器屑	71.88	20.88	0.69	0.14	0.88	0.21	1.40	4.11	0.00	100.17
I社の磁器屑	77.08	21.12	0.64	0.47	0.36	0.13	0.10	0.92	0.00	100.85
よわ土	65.73	16.73	1.41	0.95	0.15	0.74	0.14	2.33	11.29	99.47
カワキ	51.86	15.06	0.31	0.11	0.75	0.29	0.99	2.61	28.00	99.98
ガラス屑	72.82	2.32	0.17	0.02	10.51	0.79	11.27	1.15	0.00	99.08
豊順ベントナイト	70.00	14.00	2.00	--	2.00	1.50	3.00	1.00	8.00	101.50

表2 溶出試験及びpH (単位:mg/l)

試料	pH	Pb	Cd	Cr
Y社の磁器屑	6.95	0.02	0.01	0.03
I社の磁器屑	7.39	0.05	0.01	0.03
よわ土	6.39	0.01	0.02	0.03
カワキ	7.00	0.04	0.01	0.06
ガラス屑	10.04	0.04	0.01	0.05

表3 関係法令による基準値 (単位:mg/l)

関係法令	pH	Pb	Cd	Cr
A		≤1.0	≤0.1	≤0.5
B	5.8 8.6			≤2.0
C		≤3.0	≤0.3	≤1.5
D		≤0.1	≤0.01	≤0.05

A: 水質汚濁防止法による有害物質に係る排水基準  
 B: 水質汚濁防止法による生活環境項目に係る排水基準  
 C: 金属を含む産業廃棄物に係る判定基準に定める総理府令 2215の3  
 D: 土壌の汚染に係わる環境基準(答申)

表4 調合表 (単位:wt%)

試料	磁器屑等	よわ土	カワキ	ガラス屑	ベントナイト	水
Y0	50	30	20	0	1	24
I0	50	30	20	0	1	24
い	50	30	20	7.5	1	24
ろ	50	30	20	10.5	1	24
は	50	30	20	12.5	1	24

## 2. 2 成形及び焼成

表4の調合に基づいて、予め乾燥した粉末を予備混合した後、所定の水を入れた混練機に攪拌しながら加え、練土程度になるまで調製した。これを押出成形機により直径15mm、長さ180mmの棒状焼成体を成形した。乾燥後800℃、900℃、1000℃、1100℃、1150℃、1175℃、1200℃、1250℃、1275℃の9水準をそれぞれ電気炉にて焼成した。昇温速度はいずれも200℃/h、所定の温度で1時間保持した。この後、焼成収縮率、乾燥・湿潤曲げ強さを測定した。

## 2. 3 ハニカム用の金型の試作

押出成形用金型は市販のステンレス板にボール盤で4mmの穴をあけ、ステンレス製4mmのボルト、ナットを装着してハニカム用金型(写真1)の試作を行った。この金型は穴の大きさ、穴の数及びボルト、ナットの取り替えや歯車、ワッシャー、座金などの組合せによってハニカム状、レンコン状、スリーブ、歯車など簡単に作成することができる。

この方法は数万円から数十万円の金型製作費ですみ、電磁器、タイル、レンガ、瓦、陶管製造業の既設の押出成形機をそのまま使用でき、新たな設備投資の必要もなく、転用することで生産が可能である。また、下水汚泥、焼却灰、ダム堆積物など事業所系廃棄物、フライアッシュ、高炉滓などの産業副生物を用いた素材でもこの金型で製造可能である。

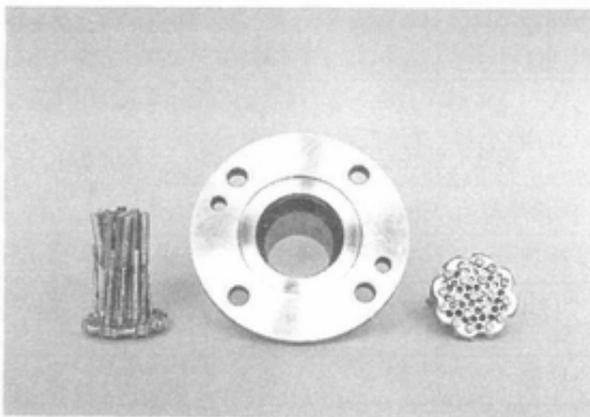


写真1 試作した金型

## 2. 4 ハニカム状セラミックス多孔体の試作

試作した金型を使用して直径40mmの中に19個の穴(13個の六角の穴、6個の丸穴)を配置したハニカム状セラミッ

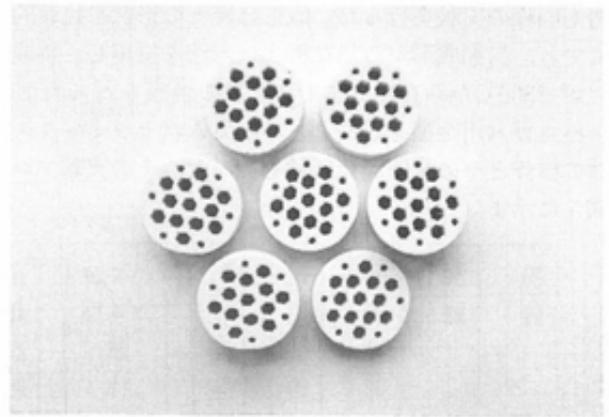
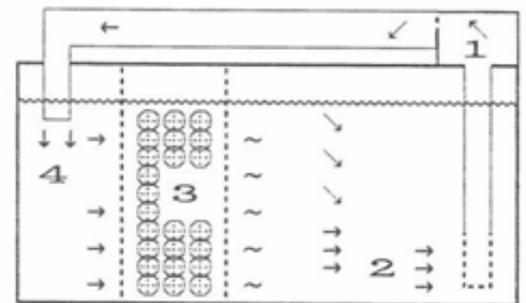


写真2 ハニカム状セラミックス多孔体

クス多孔体(写真2)を試作し、1000℃で1時間保持して焼成した。

## 2. 5 水質浄化試験方法

試作した多孔体の水質浄化効果を調べるため、市販の熱帯魚用水槽60ℓに10kg(約10ℓ)の多孔体をステンレス金網で固定して入れ、れき間接触酸化法の原理に従った方法で、汚濁した河川水を静置と循環など4種の方法で水質浄化の試験を行った。浄化処理日数とともに、pH、CODの浄化効果の試験を行った。その装置の概略を図2に示す。



1 循環ポンプ 3 ハニカム状セラミックス  
2 吸引口 4 噴出口

図2 水質浄化試験装置

## 3. 実験結果及び考察

### 3. 1 焼成温度と焼成収縮率

焼成収縮率は成形寸法から焼成品の大きさを決定するための重要な基礎データであり、また、焼成方法の難易度を見る目安にもなる。一般に焼成収縮率が温度に比例し、小さいほど寸法精度も良いと言われている。Y社のガラス屑添加量、0%、7.5%、10.5%、12.5%の調合物においては、焼成温度に比例して収縮率も増加し、最大8%で頭打ちになり、通常の磁器質よりも約2/3にとどまっている。焼成物特有の現象でパーजन原料が少ないため、結晶相変化がないこと、焼結体の中に気孔を含む多孔体質であることを示している。ガラス屑添加量が多いほど、収縮(焼結)が終了後、直ちに膨張へと変化しており、短時間で焼結が

終了し、発泡状態になることを示している。また、最大収縮を示す温度は低温側にシフトし、その屈曲点は鋭くなる。これらはガラス屑添加の効果と見ることができる。ガラス屑0%と12.5%を比較すると100℃も低い温度で最大収縮率を示している。ガラス屑の添加によって焼結温度が急激に低下し、溶融化が早まり、発泡現象が急激に起る懸念があるため、セッターなどの窯道具への融着、焼成品の曲がり、変形などが起り易くなり、焼成温度の上限には特に注意が必要となる。一方、I社の調合物では、焼成温度とともに収縮率は増加し、1275℃以上でもその増加の傾向を示す。このことは磁器屑の化学分析値からも推定できるが、耐熱性のSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が多く、媒溶材としてのK<sub>2</sub>Oが少ないためである。同じ磁器でも製造メーカーにより調合や焼成温度により品質特性が異なる。同様の収縮特性を得ようとするれば、ガラス屑の量を多く添加する必要がある。廃棄物は原料として製造したものではなく、特性の変動は当然で、他に供給量などの不安も把握して再利用を図る必要がある。当研究は廃棄物の特性の変動を見越したうえで効果的な分野への進出を意図した。幸いにも、セラミックス多孔体にはその品質の変動にも十分に対応できる。焼成温度と焼成収縮率の関係を図3に示す。

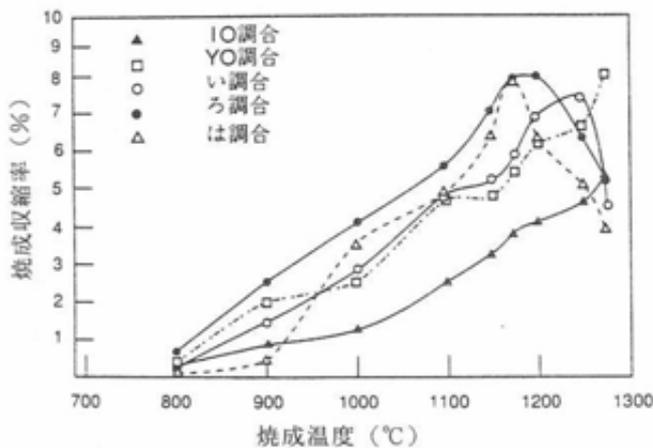


図3 焼成温度と焼成収縮率

### 3. 2 焼成温度と曲げ強さ

一般に曲げ強さは大きいほど良く、製品の設計のための重要な基礎データである。ガラス屑添加量、0%、7.5%、10.5%、12.5%の調合物において焼成温度とともに曲げ強さは増加し、約38MPa (400kgf/cm<sup>2</sup>)で最大になり、その後急激に低下する。通常の磁器の約1/2の強度を示している。これはガラス屑の含有量が多いほど顕著であることから低い曲げ強さと、腰の弱さを示し、強度を必要とする分野への再利用は一考を要する。また、焼結時間が短く、溶融から膨張(発泡)へと変化している。更に、最大強度を示す焼成温度は低温側にシフトし、その屈曲点はシャープとなった。これらはガラス屑添加の効果と見ることができる。ガラス屑0%と、12.5%を比較すると焼結温度がほぼ100℃も低い温度で同じ強さを示している。焼成温度と曲げ強さの関係を図4に示す。また、セッターなどの窯道

具への融着、焼成品の曲がり、変形などが起こるため、焼成温度の上限には特に注意が必要となる。一方、I社との比較では1275℃までは焼成温度とともに強さも増加を示し、

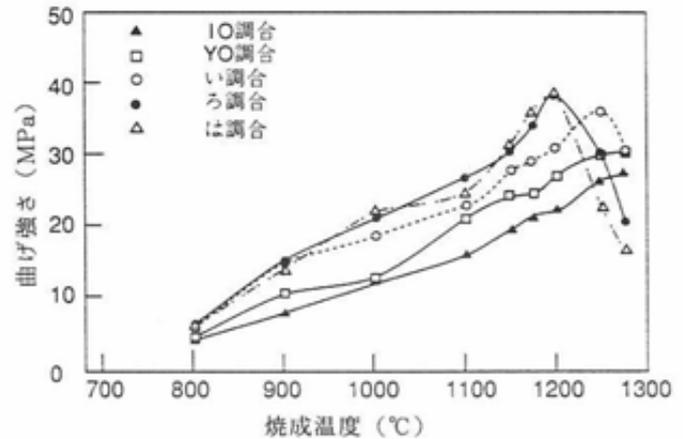


図4 焼成温度と曲げ強さ

まだ増加の傾向を示す。3. 1と同様に磁器屑の品質、組成などが異なることを示している。このように再利用にあたっては廃棄物の変動に起因する品質の低下も見越した分野への活用を考慮する必要があるが、この変動にもセラミックス多孔体は十分に対応できる。

### 3. 3 焼成温度と乾燥・湿潤曲げ強さ

セラミックスの強さは空気中、水中などその使用する状態を考慮する必要がある。一般に強度は大きいほど良いが、使用する分野によっては、それほど強度の必要のない場合もある。しかし、最低限度の強度は確保する必要があり、製品の設計のためには重要な基礎データである。曲げ強さは通常、試料を乾燥した状態で測定するのが一般的であるが、本研究では水中での使用を想定し、飽水した後に測定した湿潤曲げ強さとを比較した。ガラス屑10%添加した試料の焼成温度と乾燥・湿潤曲げ強さの関係を図5に示す。

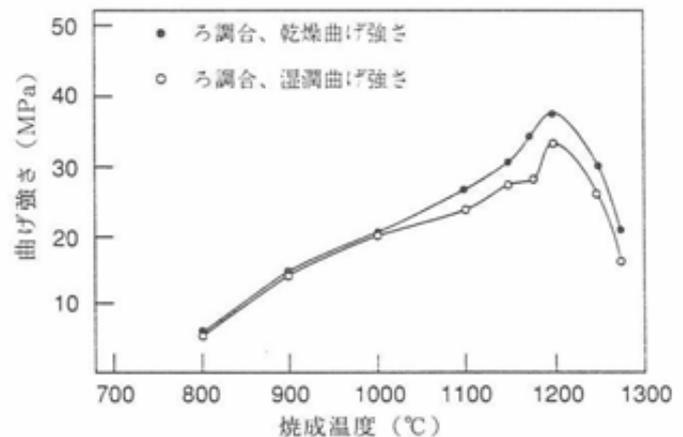


図5 焼成温度と乾燥・湿潤曲げ強さ

1200℃の乾燥曲げ強さは38MPa (387kgf/cm<sup>2</sup>)、湿潤曲げ強さは33MPa (339kgf/cm<sup>2</sup>)であった。このように飽水または水中での使用は強度が低下することも考慮する必要がある。

### 3. 4 水質浄化試験

汚濁した河川水をA：静置のみ、B：バブリング、C：多孔体10kg+循環、D：多孔体10kg+循環+バブリングの4種の方法により水質浄化試験を行った。汚濁水はpHが6.78、CODが10.8mg/lであった。pHにおいては、いずれの試験においても8日間とも大きな変動がなく、7.0から7.5の範囲で水質は良好な値で推移し、溶出イオンは少ないことを物語っている。CODにおいて、Aは1日間で9.2mg/lで、8日間で5.2mg/lであった。Dは1日間で5.5mg/lで8日間で2.0mg/lの値を得た。このように、1日間で半減したことは明らかに多孔体の効果と思われる。汚濁水が多孔体の間を流れる時に流速が弱まり、多孔体の間に汚濁物質がろ過、沈澱、凝集するフィルター効果で除去され、微生物の影響で、汚濁物質を分解し、水質の浄化を行っていると思われる。これらの水質浄化試験結果を図6に示す。COD（化学的酸素要求量）は汚濁物質が分解する時、化学的に必要な酸素の量を言い、値が大きいほど汚濁していることを示す。

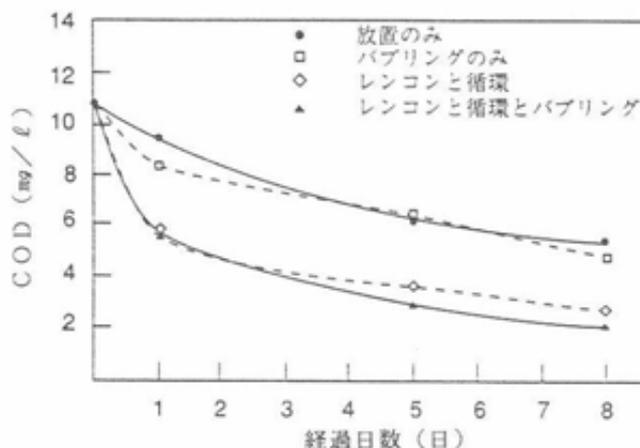


図6 水質浄化試験結果

### 4. 結 論

瀬戸地域の陶磁器製造上における廃棄物は年間7万トンと言われ、その再利用と未利用資源の有効利用が強く求められている。一方、都市河川、用水路、湖沼、海などの水質汚濁が社会問題になっている。これらの問題に対処するために、磁器廃棄物などで水質浄化用ハニカム状セラミックス多孔体の試作を行うとともに、水質浄化試験を行い、次の結果を得た。

(1) 磁器屑50%、よわ土30%、カワキ20%を基本割合としてガラス屑を0から12.5%、ベントナイト1%を添加した素地で基礎試験を実施し、各種の基礎データを把握し

た。なかでも、ガラス屑12.5%添加した素地は焼成温度を約100℃低下させることができ、1000℃でも十分に使用に耐える多孔体が得られた。

(2) 陶磁器廃棄物などの原料による有害金属溶出イオン量は産業廃棄物などの関係法令に定める有害物質の許容限度以内であった。

(3) 焼成体の乾燥時における曲げ強さは38MPa、湿潤曲げ強さは33MPaで約10%強度が低下した。

(4) ハニカム用金型は市販のボルト等で比較的簡単に製作でき、この金型でハニカム状セラミックス多孔体を簡単に押出成形できた。

(5) 水槽による水質浄化試験を8日間測定した結果、pHは7.0から7.5で大きな変動もなく、良好な結果を得た。CODについては11mg/lが1日で5.2mg/lと半減し、8日間では2mg/lになり、れき間接触酸化法のれきの代替として十分利用できる。

### 文 献

- 1) 森田裕三、月刊廃棄物、(11)170-76(1990)
- 2) ドウタンク・ダイナミックス、“河川再生と市民参加”、地域交流センター
- 3) 長内武逸、用水と廃水、32、(8)676-85(1990)
- 4) 稲森悠平、林紀男、須藤隆一、用水と廃水、32、(8)692-97(1990)
- 5) 稲森悠平、林紀男、須藤隆一、用水と廃水、32、(11)970-77(1990)
- 6) 森田裕三、松井邦恵、崎村誠三、福井宏海、環境技術、21、(10)(1992)
- 7) 清水政美、東海技術センターニュース、25、4-24(1990)
- 8) 府中裕一、伍賀洋、米山豊、津田精一、用水と廃水、32、(15)391-98(1990)
- 9) 佐野方昂、田中正明、三宅裕治、原浩子、都築崇之、高梨俊治、愛知県公害調査センター、⑩、63-67(1991)
- 10) 宮城周子、比嘉三利、照屋輝一、沖工試業務報告、⑩、33-42(1990)
- 11) 千田稔、“自然的河川計画”、理工図書出版(1990)
- 12) 不二門義仁、荒木次夫、久野徹、今井町作、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、⑨、5-9(1990)
- 13) 不二門義仁、田中正洋、服部金司、三浦荘治、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、⑨、25-30(1992)
- 14) 荒木次夫、不二門義仁、今井町作、愛知県瀬戸窯業技術センター報告、⑩、58-62(1991)