

高機能性セラミックス多孔体の研究

—陶磁器系と木質系廃棄物の複合化による水質浄化セラミックスの開発—

不二門義仁 伊藤賢次 田中正洋

Development of Porous Ceramic using Wood and
Ceramic Ware Waste for Refining Water

By

Yoshihito FUJITO, Kenji ITO
and Masahiro TANAKA

陶磁器系廃棄物、建築廃材等の木質系廃棄物は有効利用されずに廃棄処分されているが、処分場の確保、処理コストの高騰に苦慮している。一方、河川、水路等は生活雑排水による汚濁が社会問題化している。このため、陶磁器系と木質系廃棄物の複合化の基礎試験を行い、水質浄化機能を持つボール状セラミックス多孔体の試作を行った。

- (1) 磁器屑20%、砂キラ20%、よわ土40%、ガラス屑20%、ベントナイト6%を基本調合として、おが屑40%、木炭屑45%まで添加して、それぞれボール状に成形することができた。
- (2) おが屑を40%添加し、1000℃で酸化及び還元焼成した試験片の見掛気孔率は50.8、51.2%、比表面積は0.2、6.7m²/gであり、おが屑は気孔形成材として有効である。
- (3) 木炭屑を40%添加し、1000℃で酸化及び還元焼成した試験片の見掛気孔率は54.3、53.9%、比表面積は0.4、47.3m²/gであり、木炭屑は気孔形成材、比表面積増加材料として有効である。
- (4) 試験片は1000℃で還元焼成しても有害重金属イオンの溶出量は関係法令の基準値以下でリサイクルしても二次公害を起こさない。

1. 緒 言

平成3年度に陶磁器屑等産業廃棄物の実態調査が愛知県陶磁器工業協同組合で行われた。この調査によると陶磁器系廃棄物は約3万トン、その他約4万トン、合計約7万トン排出され、そのほとんどが利用されずに埋め立て処分されている。平成5年度には愛知県珪砂鉍業協同組合と当センターで珪砂キラの実態調査を行ったが、これによると珪砂精製時に出る副産物の珪砂キラは年間約51万トンも排出されている。このうち、約42万トンが利用されずに埋め立て処分されている。いずれも処分場の確保難、処理コストの高騰で企業経営が脅かされている。一方、中小河川、生活排水路等は生活雑排水、工場排水等で汚濁・汚染され、不快な生活空間になっている。更に閉鎖系の湖沼、内湾、内海も生活雑排水のみならず農業排水、畜産排水等で汚濁・汚染されている。汚濁・汚染された水は富栄養化で特殊なプランクトンや藻が異常増殖を起こし赤潮、青潮が発生して、水中の酸素が欠乏する。この結果、海産物の死滅と臭気を放つなどの被害が出ている。生活環境のみならず自然環境の悪化も深刻な社会問題となっている。

このために平成3年度¹⁾から平成4年度²⁾において陶磁器系廃棄物のリサイクルによる水質浄化用多孔体の開発・研究を行い、河川の持つ自然浄化機能のれき間接触酸化^{3) 4)}をより効率的に行うためセラミックス多孔体の試作を行った。

平成3年度には林野庁で木材チップ製造業に対して木質

系廃棄物の再利用に関する実態調査⁵⁾が行われた。この結果によると木質系廃棄物は年間約3000万m³とされ、このうち52%は燃料として、他は廃棄処分され、より有効な活用が望まれている。

昨今の水質、大気、土壌汚染などの地球環境の悪化により、木炭の水質浄化、脱臭、脱色の機能が見直され、活用法の研究^{7) 8)}が行われている。

木材などの植物は、地球温暖化の原因物質の一つとされている炭酸ガスを大気から吸収し、炭素化合物として貯蔵した再生産可能な資源である。建築材料として利用した後、木質系廃棄物となり焼却処分して炭酸ガスの発生源とするよりもセラミックスと複合化して永久に固定し、水質浄化などに有効活用することが望ましい。

これらの観点から平成5年度については木炭とセラミックスとを複合化した、大きな比表面積を持つ水質浄化用のボール状多孔体の試作を行った。

2. 実験方法

陶磁屑、砂キラ、よわ土⁹⁾、ガラス屑及びベントナイトを基本原料として、木質系廃棄物のおが屑、木炭屑を所定量調合した後、混練し円柱状とボール状に成形した。円柱状試料は圧縮強さ、見掛気孔率などの各種試験用に、ボール状試料は成形性の難易度を把握するために行った。これらの試験片を電気炉で1000℃まで6時間で昇温し、1時間保持して自然冷却した。焼成雰囲気は酸化焼成、半還元焼

成、還元焼成の3つの方法で行った。焼成後、比表面積、見掛気孔率、圧縮強さ、有害重金属溶出イオン量の測定を行った。

2. 1 使用原料の化学成分

使用原料の化学分析値を表1に示す。磁器屑は瀬戸、多治見地区で焼成後に排出する飲食器、罫子等の不良品を60メッシュ以下に粉碎したもので、塗料の隠ぺい材として市販されている。

よわ土は愛知県珪砂鋳業協同組合第三鋳山から産出する低火度の低級雑粘土である。

砂キラはガラス用珪砂を精製したときに副産物として排出する微砂、年間約42万トンが鋳山跡地等に有料で埋め立て処分されている。

カワキは粘土を水ひ精製した時に排出する亜炭屑であり、

鋳山跡地に有料で埋め立て処分されている。

ガラス屑は市町村などの自治体が収集したガラス瓶を粉碎した市販カレットを使用した。色ガラス瓶等に再利用が行われている。

ベントナイトは陶磁器用釉薬の沈澱防止用として使用されている豊順ベントナイトを可塑性付与材、成形機の摩耗防止材として使用した。

おが屑は製材所で排出するもので、4メッシュ以下の鋳屑を使用した。一部が畜舎の床に蒔くなどして利用されている。

木炭屑は自家発電用燃料として使用した未燃物を4メッシュ以下にして用いた。一部は土壌改良材に利用されているが大部分は埋め立て処分されている。

表1 使用原料の化学成分

(単位:wt%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.LOSS	TOTAL	耐火度
磁器屑	71.20	21.00	0.44	0.20	1.27	0.45	1.25	3.81	0.24	99.86	SK16
よわ土	65.73	16.73	1.41	0.95	0.15	0.74	0.14	2.33	11.29	99.47	SK19
砂キラ	91.00	4.74	0.27	0.16	0.06	0.08	0.19	1.75	1.01	99.26	SK29
カワキ	51.86	15.06	0.31	0.11	0.75	0.29	0.99	2.61	28.00	99.98	SK31
ガラス屑	76.93	1.62	0.01	0.05	11.07	0.21	9.84	0.19	0.00	99.97	SK020
ベントナイト	70.00	14.00	2.00	—	2.00	1.50	3.00	1.00	8.00	101.50	—
おが屑炭	3.30	0.60	0.18	0.02	0.38	0.10	0.00	0.06	95.14	99.78	—
木炭屑	23.38	5.49	1.90	0.75	7.08	0.84	0.69	1.42	54.23	95.78	—

表2 調 合

(単位:wt%)

原料名	おが40	C45	C40	C30	C15	べ6	べ3	べ2	べ1
磁器屑	20	20	20	20	20	20	20	20	20
砂キラ	20	20	20	20	20	20	20	20	20
よわ土	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ガラス屑	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ベントナイト	6	6	6	6	6	6	3	2	1
木炭屑等	40	45	40	30	15	7.5	7.5	7.5	7.5
成形水分	30.5	33.5	31.1	27.5	27.5	23.5	25.8	23.4	22.3
混合水分	190	115	72.5	40	33	35	33	33	32
混合法	ボールミル	ボールミル	ボールミル	混練	混練	混練	混練	混練	混練

2. 2 調 合

表2に示したように磁器屑20%、砂キラ20%、よわ土40%、ガラス屑20%及びベントナイト6%を基本調合とし、おが屑、木炭屑を添加材とした。

おが40、C45、C40の調合物は混練機による均一な混練が困難であったため、ボールミルで3時間混合・粉碎した後、フィルタープレスで脱水した。おが40では、おが屑は弾力性があるためにボールミルでもほとんど粉碎されていなかったが、ほぼ均一に混合されており、混練した後でも粘りはなく、ややばさばさとして可塑性は少なかった。

C45、C40の調合物は木炭が微粉碎され黒色になっており、ボール状又は円柱状に成形できる程度の可塑性はあった。

C30、C15、べ6の調合物は木炭屑の添加量が少なくなるほど可塑性が良くなった。べ3、べ2、べ1の調合物の

可塑性はべ6、べ3、べ2、べ1の順でベントナイトの多くなるほど良好な可塑性があり、容易に成形ができた。

C30からべ1までは混練時に木炭屑の一部は粉碎され、素地は灰色で木炭屑が混在していた。

2. 3 成形及び焼成

表2の調合物を混練機(さぬき麵機製スーパーニーダーAタイプ-12型)で練りながら水分調節を行い、練り土程度の可塑性にした後、押出成形機(石川時鉄工所製YO5E型)で直径40mm、長さ40mmの円柱状に成形し比表面積、見掛気孔率、圧縮強さ等の試験片とした。また、ボール成形機(大阪自動機製、SM-2型)で直径3から5cmのボール状に成形した。焼成は酸化、半還元、還元焼成で行い、酸化焼成は電気炉で空気の進入を多くし1000℃まで6時間で昇温し、1時間保持して自然冷却を行った結果、表面、内部とも灰色の焼成呈色を示した。半還元焼成は多孔質の

シャモット耐火物に試験片を入れ、隙間に木炭屑を充填して焼成した結果、表面は灰色で内部は灰黒色を呈した。還元焼成は磁器質の容器に試験片を入れ、隙間におが屑を充填し、蓋で空気を遮断して焼成した結果、表面、内部とも黒色を呈した。半還元及び還元焼成の昇温・保持・冷却は酸化焼成と同じ方法で行った。還元焼成の度合は試験片の間におが屑を充填した時が木酢液等の分解ガスによって炭化が最も促進され、最も強く炭化した。木炭屑の場合は酸化防止の役目はするものの強力な還元材とはならず、冷却中に試験片の一部が酸化し、表面は灰色と黒色のまだら状になった。写真1に試作したボール状多孔体を示す。

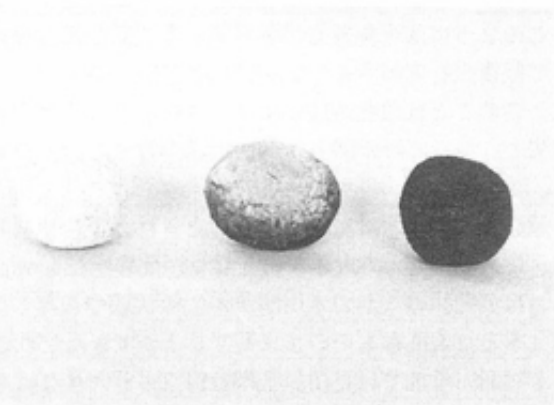


写真1 試作したボール状多孔体

2. 4 特性の測定法

比表面積は焼成した試験片を2mm以下に粗砕し、110℃で乾燥した後、比表面積計（湯浅アイオニクス製、カンタソープJr）で測定した。

見掛気孔率は試験片を110℃で乾燥してJIS R 2205（煮沸法）の方法で測定した。

圧縮強さは試験片を沸騰水に3時間入れ、飽水した状態で万能試験機（島津製作所製、オートグラフAG-5000B）を用いて試験した。

pHは試験片を5mm以下に粉碎し、110℃で乾燥した試料を20gに対して200mlのイオン交換水で6時間振とうし、孔径1μmのグラスファイバーフィルターペーパーでろ過した液をJIS K 0102に基づきpHメーターで測定した。

有害重金属溶出イオン量は原子吸光分光光度計（日立製作所製、Z-8200型）でpH測定した溶液をJIS K 0102に基づき測定した。

微構造観察は試料を乾燥し、走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製、S-2360N）で観察した。

3. 実験結果と考察

3. 1 木質系廃棄物添加量と比表面積

図1に示すように、酸化焼成による比表面積はおが屑、木炭屑の添加量に関係なく0.5m²/g以下であった。これは酸化焼成でおが屑、木炭屑が完全に酸化して焼失したためと考えられる。還元焼成ではおが屑40%添加で比表面積は7m²/gのやや小さい値であった。これはおが屑の主成分

である水分、木酢液等が揮発し、残りが炭化して木炭となったと考えられる。このことにより、おが屑添加によるセラミックスと木炭の複合体を酸化、還元焼成しても大きな比表面積は望めないが、おが屑は気孔形成材として利用したほうが有効と思われる。

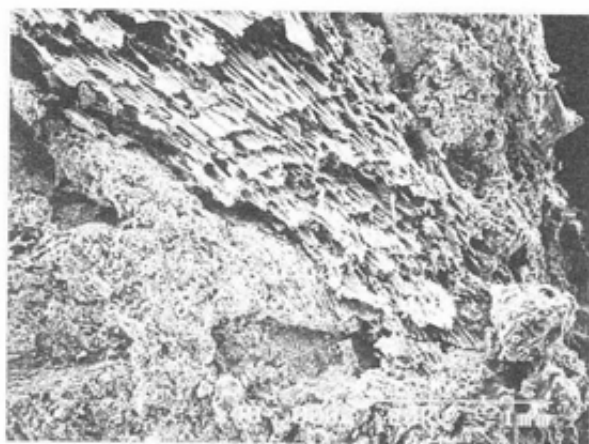


写真2 木炭と複合した多孔体

木炭屑の還元焼成では比表面積は添加量に正比例して増加し、40%添加では比表面積は47m²/gで酸化焼成時の約100倍の大きな値を得ることができた。写真2に示すように木炭屑の持っている比表面積が還元焼成によっては酸化されずに炭化したまま残存したものである。

この複合体は木炭の持つ水質浄化、脱臭、脱色の能力も備わっていると期待できる。また、黒色のため水中で太陽エネルギーを受けて水温をあげ、冬場の低温時にも水中の微生物の活動が促進される効果を持つと考えられる。

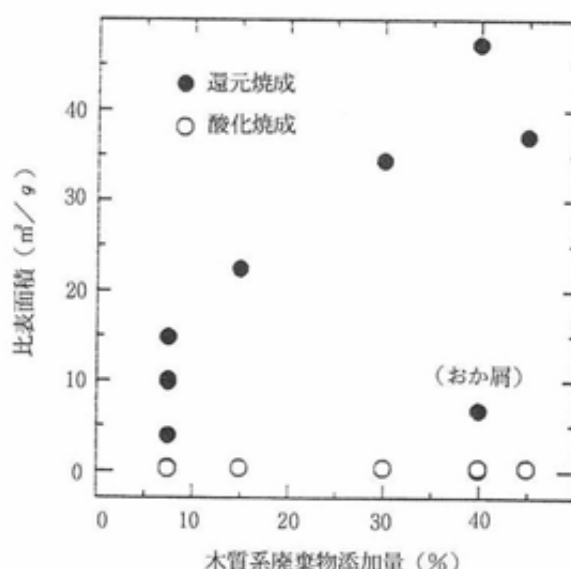


図1 木質系廃棄物添加量と比表面積

3. 2 木質系廃棄物添加量と見掛気孔率

図2に示すように、酸化、半還元、還元焼成による見掛気孔率はおが屑、木炭屑の添加量にほぼ正比例した。おが屑40%添加の見掛気孔率は酸化焼成で50.8%、半還元焼成で

52.3%、還元焼成では51.2%であった。木炭屑40%添加は酸化焼成で54.3%、半還元焼成で57.7%、還元焼成で53.9%であった。

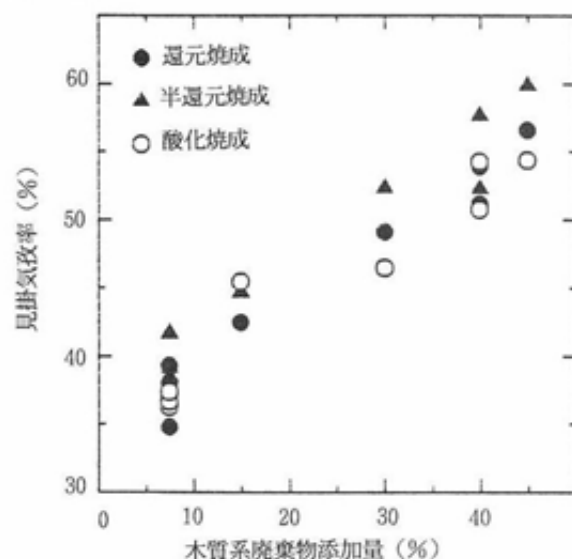


図2 木質系廃棄物添加量と見掛気孔率

見掛気孔率の変化は焼成雰囲気よりもおが屑、木炭屑の持つ容積がそのまま影響したものである。また、還元焼成して木炭が残存した場合でも木炭の持つ容積は非常にわずかなことを示している。

3.3 木質系廃棄物添加量と圧縮強さ

図3に示すように、酸化焼成における圧縮強さはおが屑、木炭屑の添加量にほぼ反比例して弱くなる。これは木炭屑等のかさ容積が気孔としてそのまま残り、気孔率が大きくなり圧縮強さを弱くするためである。半還元焼成、還元焼成ではおが屑、木炭屑が炭化して木炭として残っても圧縮強さには大きな影響はなく、酸化焼成と同様な傾向を示した。おが屑40%添加の圧縮強さは酸化焼成で7.1MPa、半還元焼成で2.6MPa、還元焼成で2.1MPaであった。木炭屑40%添加は酸化焼成で4.1MPa、半還元焼成で1.7MPa

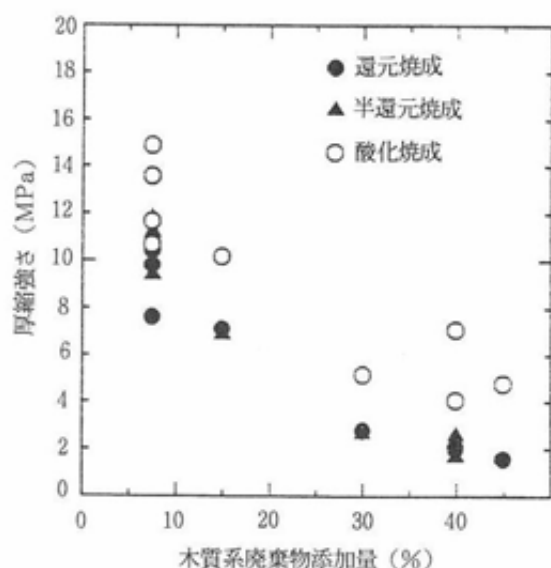


図3 木質系廃棄物添加量と圧縮強さ

a、還元焼成で2.0MPaであった。酸化焼成が半還元焼成、還元焼成よりも約2倍の圧縮強さを示したことは次の理由によるものと思われる。試験片の隙間に焼成雰囲気調節するためにおが屑や木炭屑を充填したため、断熱材として働き、実際の試験片の加熱温度がやや低かったものと考えられる。

3.4 見掛気孔率と比表面積

図4に示すように、酸化焼成ではおが屑40%添加での見掛気孔率は50.8%の大きな値を得ることができるが、比表面積は0.20 m^2/g と非常に小さな値しか得られない。また、木炭屑40%添加でも見掛気孔率は54.3%の大きな値が得られるが、比表面積は0.4 m^2/g と小さな値しか得られない。

このように酸化焼成ではおが屑、木炭屑の添加量に比例して見掛気孔率は大きくなるが比表面積は非常に小さくなった。このことは酸化焼成によって木炭屑が完全燃焼により焼失し、気孔だけが残る、比表面積がなくなったためである。

還元焼成では木炭屑40%添加のときには見掛気孔率53.9%、比表面積47.0の大きな値となり、比表面積も増加した。これは多孔体のなかの木炭屑が木炭の状態に残存し、見掛気孔率と比表面積もそのまま残すことができたためである。おが屑40%添加では見掛気孔率は51.2%と大きな値を得たが、おが屑の大部分は水分、木酢液が占め炭素分が少ないため比表面積は6.7 m^2/g と小さな値であった。

木質系廃棄物は燃料として燃やすのではなく還元焼成によって大きな見掛気孔率と大きな比表面積を持つ材料改質するためには活性炭の製造で通常行われている賦活処理¹⁰⁾によって、更に大きな比表面積を得ることができ、木炭の持つ特性である水質浄化、脱臭、脱色の能力も倍増する可能性がある。

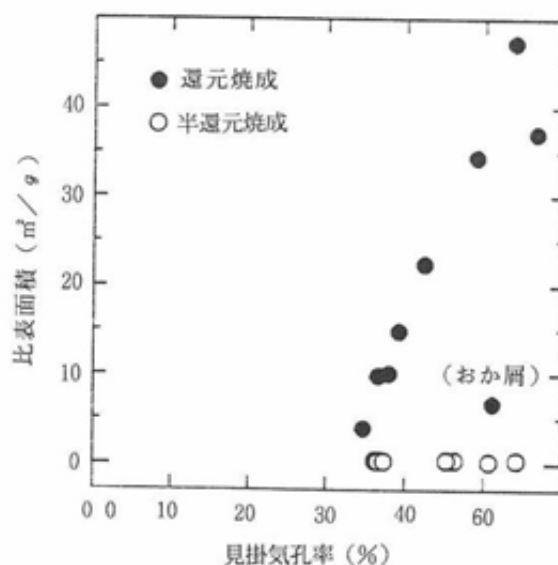


図4 見掛気孔率と比表面積

3.5 pH及び有害重金属イオンの溶出試験

各種廃棄物の再利用を困難にしている理由の一つには二次汚染の懸念がある。このため、特に水質や人体の健康に

悪影響を及ぼすpH、Pb、Cr、Cdイオン溶出について測定した。表3にpH及び有害重金属イオンの溶出、表4に関係法令による基準値¹⁾を示す。

1000℃で還元焼成した試験片の有害重金属イオンの溶出量は産業廃棄物、水質汚濁防止法などの関係法令に定める有害物質の基準以内で、再利用できることが分かった。

表3 pH及び重金属イオンの溶出 (単位:mg/ℓ)

試料	pH	Pb	Cd	Cr
おが40	8.19	0.00	0.00	0.01
C45	6.44	0.00	0.00	0.00
C40	5.75	0.00	0.00	0.00
C30	6.45	0.00	0.00	0.01
C15	7.18	0.00	0.00	0.01
べ6	6.89	0.00	0.00	0.01
べ3	7.45	0.00	0.00	0.01
べ2	6.81	0.00	0.01	0.00
べ1	6.61	0.00	0.00	0.01

表4 関係法令による基準値 (単位:mg/g)

関係法令	pH	Pb	Cd	Cr
A		≤0.01	≤0.01	≤0.05
B	5.8 ~8.6			≤2.0
C		≤1.0	≤0.1	≤0.5
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: 金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める総理府令

D: 土壌の汚染に係わる環境基準

4. 結 論

(1) 磁器屑20%、砂キラ20%、よわ土40%、ガラス屑

20%、及びベントナイト6%を基本調合としておが屑40%、木炭屑45%まで添加してボール状に成形することができた。

(2) おが屑は気孔形成材として有効であり、おが屑を40%添加し、1000℃で酸化及び還元焼成した試験片の見掛気孔率は50.8%、51.2%。比表面積は0.2、6.7 m^2/g の多孔体を得た。

(3) 木炭屑は気孔形成材、比表面積増加材料として有効であり、木炭屑を40%添加し、1000℃で酸化及び還元焼成した試験片の見掛気孔率は54.3、53.9%。比表面積は0.4、47.3 m^2/g の多孔体を得た。

(4) 試作した試験片は1000℃で還元焼成しても有害重金属イオンの溶出は関係法令の規準値以下で、リサイクルしても二次公害がない。

文 献

- 1) 不二門義仁、田中正洋、服部金司、三浦莊治、愛知県瀬戸窯業技術センター報告21、25-30 (1992)
- 2) 不二門義仁、今井町作、田中正洋、愛知県瀬戸窯業技術センター報告22、22-26 (1993)
- 3) 長内武逸、用水と廃水、32 (8) 676-685 (1990)
- 4) 稲森悠平、林紀男、須藤隆一、用水と廃水、32 (8) 692-697 (1990)
- 5) 稲森悠平、林紀男、須藤隆一、用水と廃水、32 (11) 970-977 (1990)
- 6) 佐藤政彦、クリーンジャパン、96 (9) (1992)
- 7) 阿部郁夫、科学と工業、(4)、161-169 (1994)
- 8) 上松広子、松田エルザ智恵、伊藤毅、高知県工業技術センター研究報告、24、38-43 (1993)
- 9) 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20、58-62 (1991)
- 10) 真田雄三、鈴木基之、藤元薫編、“新版活性炭”講談社 (1992) pp.47-51
- 11) 食品産業クリーンエコシステム技術研究組合編“最新バイオ水処理技術”恒星社厚生閣 (1993) pp325-346