

## 高機能性セラミックス多孔体の研究

### —— 産業廃棄物の複合化による水質浄化セラミックスの開発と評価試験 ——

不二門義仁 伊藤賢次 田中正洋

Development of Water Refine Porous Ceramics  
on Ceramic Wastes

Yoshihito FUJITO, Kenji ITO  
and Masahiro TANAKA

陶磁器系産業廃棄物のリサイクル処理技術の開発と河川環境保全対策の一助として水質浄化用異形セラミックス多孔体の開発を行うとともに、水質浄化能力を把握するために、「静置」、「循環」及び「多孔体+循環」の3種の条件で透視度、COD、BOD等の評価試験を行った。

- (1) 異形多孔体は磁器屑20%、砂キラ20%、よわ土45%、カワキ（亜炭屑）15%とし、これに外割でガラス屑15%を添加した。これを押出成形後、1,000℃で焼成した。水質浄化材として十分な機械・物理的特性を持った異形多孔体を得た。
- (2) 「静置」、「循環」、「多孔体+循環」におけるpHは7.2から大きな変化はなく安定した挙動を示した。
- (3) 「静置」における透視度は5cmから190cmになるまで7日、「循環」は8日、「多孔体+循環」は2日であった。
- (4) 「静置」における懸濁物質は約130mg/ℓから約5mg/ℓになるまで2日、「循環」は7日、「多孔体+循環」は1日であった。
- (5) 「静置」におけるCODは約18mgO/ℓから1日で3.7mgO/ℓに、「循環」は13mgO/ℓになり、「多孔体+循環」は3.4mgO/ℓまで減少した。
- (6) 「静置」におけるBODは約21mgO/ℓから1日で1.8mgO/ℓになり、「循環」は4.0mgO/ℓに、「多孔体+循環」は0.9mgO/ℓになった。
- (7) 「静置」におけるDOは7.0mgO/ℓから一時的に減少するが8日以降は約7mgO/ℓで安定する。「循環」及び「多孔体+循環」は1日から約8mgO/ℓを示し、飽和濃度近くまでに達した。

#### 1. 緒 言

瀬戸地域において陶磁器系廃棄物が約3万トン、その他が約4万トン、合計約7万トンが排出され、そのほとんどが利用されずに埋め立て処分されている。また、ガラス用珪砂の精製時に副産物としての珪砂キラ（微粉の珪砂）が年間約51万トンも排出されている。いずれも処分場の確保難、処理コストの高騰に苦慮しており、これらの産業廃棄物の有効な活用が望まれている。

一方、都市の中小河川、生活排水路は生活雑排水等で汚濁され、社会問題となっている。この対策として、河川などの水質を蘇らせるために自然や生態系の浄化機能を取り入れた多（近）自然河川工法<sup>1)</sup>の導入、生活雑排水とし尿を同時に浄化する高性能浄化槽の開発<sup>2)</sup>及び普及<sup>3)</sup>、れき間接触酸化法による直接浄化<sup>4)5)</sup>、ピオトープによる自然環境の復元<sup>6)</sup>等が行われている。

当センターでは平成3年度から陶磁器廃棄物を再利用した各種の水質浄化用セラミックス多孔体の開発を行ってきた<sup>8)9)10)</sup>。今年度は、より実用化を目指した水質浄化用セラミックス多孔体（異形多孔体）の開発を行うとともに、

汚濁水の浄化機能の評価試験を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 使用原料

使用原料の化学分析値と耐火度を表1に示す。

磁器屑は瀬戸地区で焼成後に排出する飲食器、罎子等の不良品を60メッシュ（0.25mm）以下に粉碎したものを使用した。

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の副産物で、年間51万トン排出され、そのうち約42万トンは鋳山跡地等に有料で埋め立て処分されている。

カワキは木節粘土などを水ひ精製した時に排出する亜炭屑（多少粘土を含む）で、同じく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。

表1 使用原料の化学分析値と耐火度

(単位: wt%)

原料名	成分	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	lg. loss	計	耐火度
磁器屑		71.2	21.0	0.44	0.20	1.27	0.45	1.25	3.81	0.24	99.86	SK16
よわ土		65.7	16.7	1.41	0.95	0.15	0.74	0.14	2.33	11.3	99.46	SK19
砂キラ		91.0	4.7	0.27	0.16	0.06	0.08	0.19	1.75	1.01	99.26	SK29
カワキ		51.9	15.1	0.31	0.11	0.75	0.29	0.99	2.61	28.0	99.98	SK31
ガラス屑		76.9	1.6	0.01	0.05	11.1	0.21	9.84	0.19	0.00	99.92	SK020

## 2.2 異形多孔体の作製

異形多孔体は磁器屑20%、砂キラ20%、よわ土45%、カワキ15%に外割でガラス屑15%を添加し、調整した。これを棒状に押出成形し、電気炉を用いて1,000℃まで6時間で昇温し、1時間保持して焼成し、機械的特性等を試験した。異形多孔体の成形金型は写真1に示すように厚さ5mmのステンレス板をワイヤーカットで加工した。押出成形機の口金に金型をボルトで固定し、写真2のように凹凸を持った複雑な異形多孔体(最大外径40mm、長さ是可変)を作製した。この形状はろ過、凝集、沈澱などのフィルター機能、微生物の棲息場所、汚濁水の接触機会を増すとともに水流の道を確保するためにこの形状とした。

表2に異形多孔体の物性値を示す。いずれも水質浄化用として充分使用が可能である。

表2 異形多孔体の物性値

焼成温度(℃)	1,000
焼成雰囲気	酸化
曲げ強さ(MPa)	22
(kgf/cm <sup>2</sup> )	223
見掛気孔率(%)	32
みかけ比重	2.56
かさ比重	1.74
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	<1
焼成呈色	茶色

## 2.3 汚濁水の浄化試験

試料水の調整は図1の汚濁水浄化試験装置(幅58cm、深さ32cm奥行き27cm)に水道水を50ℓ入れ、25±1℃の水温で2日間ポンプで循環し、酸素を飽和量(8.11mgO/ℓ)まで、更に炭酸ガスを溶解させ、水道水に溶解している塩素を発散させ、安定した水質とした。これに下水処理場で採取した汚濁水を透視度が5cmになるように加え、混合した。これを静置の状態を試験する方法(以下「静置」とする)、汚濁水をポンプで循環して試験する方法(以下

「循環」とする)、更に異形多孔体をプラスチック網に所定量を入れ、ポンプで循環して試験する方法(以下「多孔体+循環」とする)の3条件で汚濁水浄化の評価試験を行った。

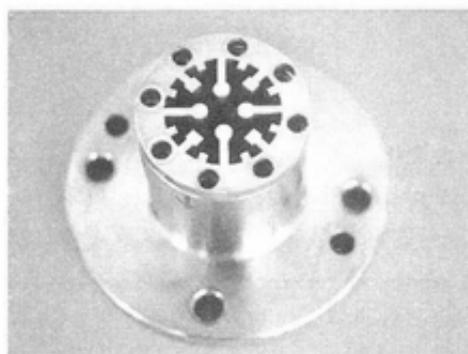


写真1 押出成形用の金型

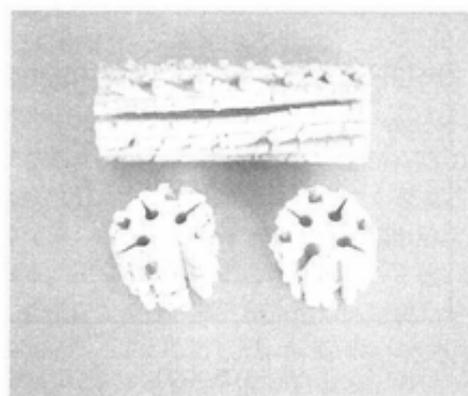
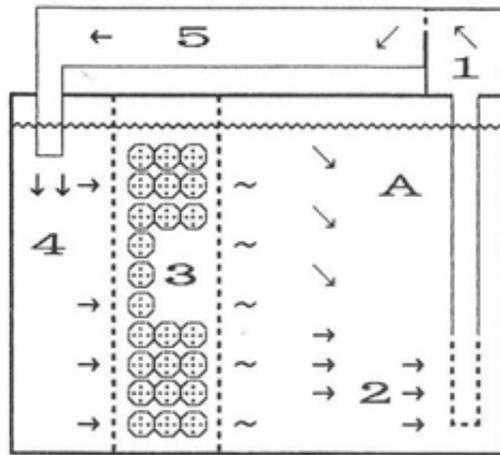


写真2 開発した異形多孔体

汚濁水が均一になるように攪拌して試験水を採水し、所定の測定を行った。この時点を実験開始(0日)とした。汚濁水の浄化試験は9日間行い、その変化を測定した。1、2、7、8及び9日の5回は異物が浮遊して混入しないように図1のA点で1ℓ採水し、検水とした。測定項目はpH、透視度、懸濁物質、COD、BOD、DOをそれぞれに測定した。



1 循環ポンプ 2 吸引口 3 異形多孔体  
4 噴出口 5 散気部 A 採水点

図1 汚濁水浄化試験装置の概略

#### 2.4 水質の測定法

pH、透視度、懸濁物質、COD、BOD、DOはいずれもJIS K 0102に基づき測定した。ただし、透視度は100 cmの透視度計に90 cmの透明アクリルパイプを継ぎ足して測定した。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 pHの変化

図2に示すpHは「静置」、「循環」、「多孔体+循環」とも7.2から大きな変化はなく7.2前後で安定した水質を示した。

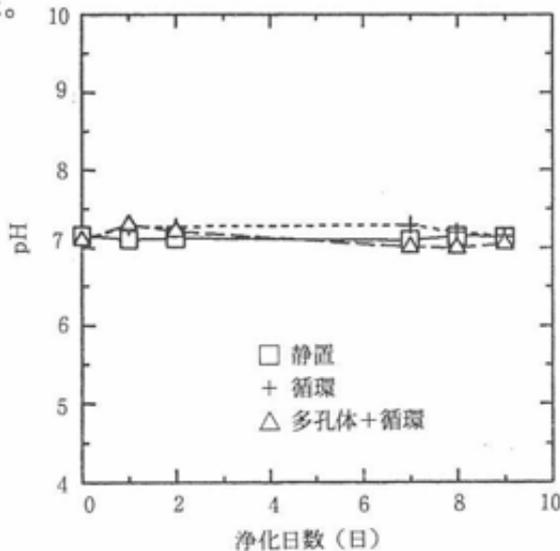


図2 pHの変化

この異形多孔体は河川水に浸漬しても土着の微生物、川虫、魚、水草など河川本来の生態系を乱す可能性が少なくと考えられる。なお、水質汚濁防止法の公共用水域の排水基準はpH5.8から8.6であり、また生活環境の保全に関する環境基準のCタイプの基準値はpH6.5から8.5である。これらのことから、異形多孔体は水質のpHに悪影響を与えることなく、十分に使用できることが分かった。

#### 3.2 透視度の変化

透視度は図3に示すように、5 cmのものが「静置」では1日で70 cm、7日で190 cmに改善される。これは重力による自然沈降によるものと思われる。「循環」では1日で10 cm、8日で190 cmとなり、「静置」に比較して自然沈降が阻害されたと考えられる。「多孔体+循環」は1日で150 cm、2日で190 cmとなり大きく改善された。汚濁水が異形多孔体の間を通過するときに流速が遅くなり、透視度を悪くする物質が異形多孔体の凹凸でろ過、沈殿、凝集したためと思われる。

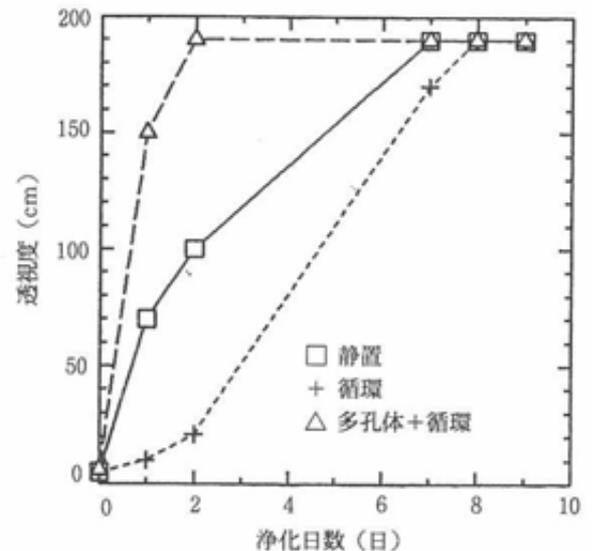


図3 透視度の変化

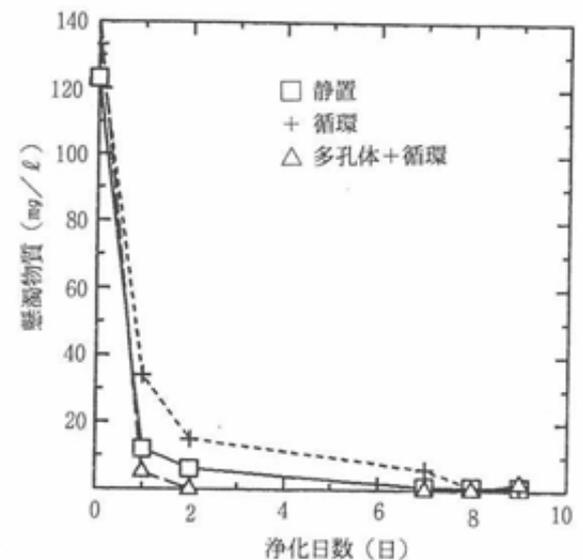


図4 懸濁物質の変化

#### 3.3 懸濁物質の変化

約130 mg/lの懸濁物質が5 mg/lになるまでの所用日数は図4に示すように「静置」では2日であり、装置の底面に沈殿物が均一に沈降した。「循環」では7日を要した。「多孔体+循環」では1日と大きく減少した。懸濁物質の除去には異形多孔体の間隙に汚濁水をゆっくり流し、ろ過、

重力による沈澱や凝集を早め、その懸濁物質を保持する凹凸を多く配置するとともに、流れを止めないように工夫する必要がある。いわゆるフィルター効果を利用して懸濁物質を除去する。立体的に配置した異形多孔体や懸濁物質の表面や内部に微生物が棲息し、汚濁物を餌として活動し、汚泥の浄化を行わせるためである。なお、水質汚濁防止法の公共用水域の排水基準は $200\text{mg}/\ell$ 以下（日間平均 $150\text{mg}/\ell$ 以下）である。

### 3.4 CODの変化

CODは約 $18\text{mgO}/\ell$ の試験水が図5に示すように「静置」では1日で $3.7\text{mgO}/\ell$ と大きく改善された。「循環」では1日では $13.1\text{mgO}/\ell$ とわずかな減少であった。汚濁水の有機物が攪拌しながら循環していることが考えられる。「多孔体+循環」は1日で $3.4\text{mgO}/\ell$ と大きく改善され、CODの削減に効果があることが確認された。CODが大きいことは水中に化学的に酸化され易い物質（主に有機物）が多いことを示し、酸化により消費される

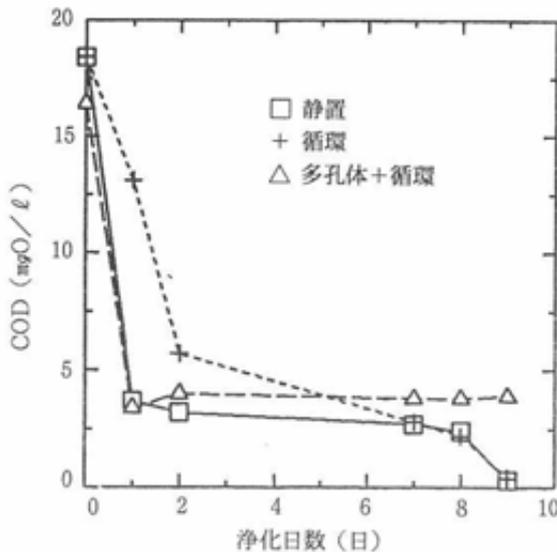


図5 CODの変化

酸素量が増すため、水の中に棲む魚、微生物、昆虫などに必要な酸素が無くなり、生存できなくなることを意味する。一般的には $5\text{mgO}/\ell$ 以上で嫌気性の細菌が多くなりメタンガス、アンモニア、メルカプタンなどの発生を伴い、異臭を放つようになる。異形多孔体を浸漬し、多量の空気を補給し、化学的に酸化分解することでCODは減少させることが可能である。なお、水質汚濁防止法の公共用水域の排水基準は $160\text{mgO}/\ell$ 以下（日間平均 $120\text{mgO}/\ell$ 以下）である。

### 3.5 BODの変化

BODは約 $21\text{mgO}/\ell$ のものが図6に示すように「静置」では1日で $1.8\text{mgO}/\ell$ に、「循環」では1日で $4.0\text{mgO}/\ell$ に、「多孔体+循環」では1日で $0.9\text{mgO}/\ell$ といずれも1日で鯉や鮒が棲める $5\text{mgO}/\ell$ 程度の水質まで浄化された。特に「多孔体+循環」は1日以降はほぼ1

$\text{mgO}/\ell$ 以下で安定した水質を保ち、水質浄化用として十分に使用できることが分かった。BODが大きいことは水中の微生物によって酸化され易い物質（主に有機物）が多く、消費される酸素量が多いことを示す。このことは溶存酸素が微生物によって消費され、水の中に棲む魚、微生物、川虫などに必要な酸素が無くなり、生存できなくなることを示している。

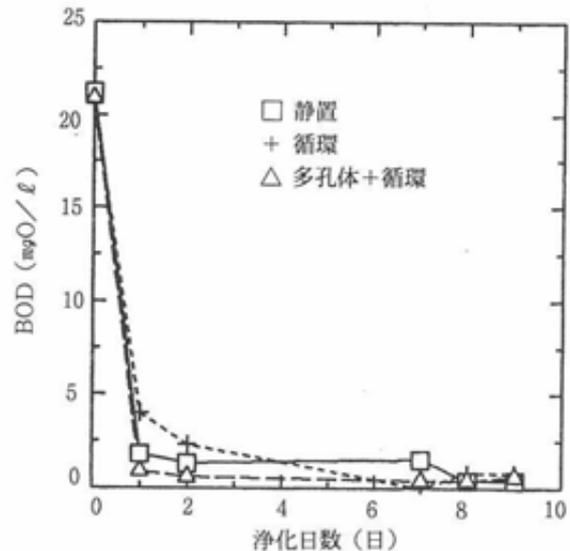


図6 BODの変化

一般的にはCODと同様にBODが $5\text{mgO}/\ell$ 以上で悪臭を放つようになる。このような汚濁水の改善には異形多孔体を浸漬し、多量の空気を送り、生物化学的に酸化分解することでBODは減少させることができる。なお、生活環境の保全に関する環境基準のC類型は $5\text{mgO}/\ell$ 以下である。水質汚濁防止法の公共用水域の排水基準は $160\text{mgO}/\ell$ 以下（日間平均 $120\text{mgO}/\ell$ 以下）である。

### 3.6 DOの変化

DOは図7に示すように、「静置」は $7.0\text{mgO}/\ell$ のものが一時的に減少するが8日目から約 $7.0\text{mgO}/\ell$ で安定した値を示した。これは採水位置が水面から約 $10\text{cm}$ のためと考えられる。0日の攪拌時に汚濁物が酸素を消費し、汚濁物は沈澱し、8日以降は水面から酸素が溶解したものである。沈澱物のある底の部分はもっと低い濃度と思われる。「循環」及び「多孔体+循環」は約 $7\text{mgO}/\ell$ が1日で約 $8\text{mgO}/\ell$ に増加した。汚濁水を異形多孔体の間隙に通過させることで酸素の均一な溶存を促し、飽和溶存酸素量をほぼ維持することができた。

このことは汚濁水中の微生物による酸素の消費量と化学的に消費される酸素量の補給に寄与していることを示し、水質浄化用として十分に使用できることが分かった。生活雑排水などの汚濁水は有機物が多く、分解するのに多量の酸素が消費され、酸素欠乏になり、異臭を放つようになる。一般的にDOが $5\text{mgO}/\ell$ 以上で鯉や鯒が棲めると言われている。このような生活雑排水による汚濁水の浄化は河原や水路等に異形多孔体を図8のように浸漬する事で可能

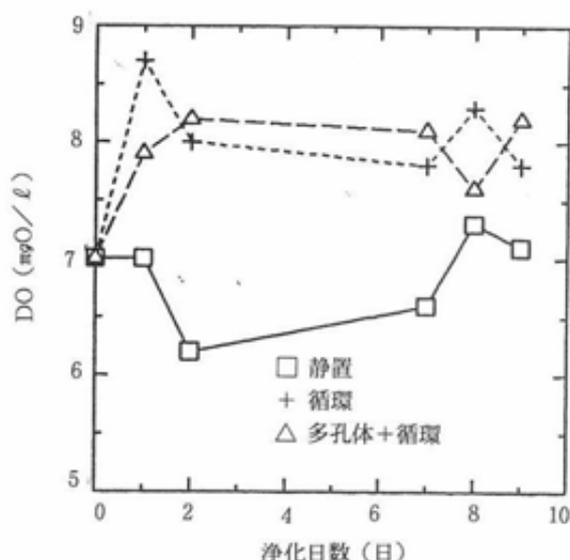


図7 DOの変化

## 4. 結論

- (1) 磁器屑20%、砂キラ20%、よわ土45%、カワキ15%に外割でガラス屑15%添加した調合で複雑な形状の異形多孔体を成形、焼成することができ焼成特性は、水質浄化用として十分な機械・物理的特性を持った異形多孔体を得た。
- (2) pHは「静置」、「循環」、「多孔体+循環」とも大きな変化もなく安定した挙動を示した。
- (3) 「静置」における透視度は5cmから190cmになるまで7日、「循環」は8日、「多孔体+循環」は2日であった。
- (4) 「静置」における懸濁物質は約130mg/lから約5mg/lになるまで2日、「循環」は7日、「多孔体+循環」は1日であった。
- (5) 「静置」におけるCODは約18mgO/lが1日で3.7mgO/l、「循環」は13mgO/l、「多孔体+循環」は3.4mgO/lに減少した。
- (6) 「静置」におけるBODは約21mgO/lから1日で1.8mgO/l、「循環」は4.0mgO/l、「多孔体+循環」は0.9mgO/lになった。
- (7) 「静置」におけるDOは7.0mgO/lから一時的に減少するが、8日以降は7前後になり、「循環」及び「多孔体+循環」は1日から8mgO/lの濃度を示し、飽和濃度近くまで達した。

## 文献

- 1) 千田稔, “自然的河川計画”, 理工図書出版(1990)
- 2) 石井勲, 山田國廣, “浄化槽革命”合同出版(1994)
- 3) 北尾高嶺, “浄化槽”, ぎょうせい(1990)
- 4) 長内武逸, 用水と廃水, 32(8)676-685(1990)
- 5) 稲森悠平, 林紀男, 須藤隆一, 用水と廃水, 32(8)692-697(1990)
- 6) 稲森悠平, 林紀男, 須藤隆一, 用水と廃水, 32(11)970-977(1990)
- 7) 自然保護団体(財)埼玉県野鳥の会, “ビオトープ緑の都市革命”, ぎょうせい(1990)
- 8) 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, 21, 25-30(1992)
- 9) 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)
- 10) 不二門義仁, 伊藤賢次, 田中正洋, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 23, 23-27(1994)



図8 水質浄化能力を高めるセラミックス多孔体

と思われる。これは異形多孔体が口過、沈澱、凝集等のフィルター効果を持つとともに有機物の分解を行うバクテリア等の棲息場所でもある。異形多孔体の表面や間隙で汚濁物を食べて増殖したバクテリアはプランクトンに補食され、プランクトンは川虫や小魚に、更に大きな魚や水鳥へと食物連鎖により、水質は自然に浄化される。浄化に必要な酸素は瀬などで補給される。構築物、設備もないことから電気などの外部エネルギー、運転経費、メンテナンスも要らない。この方法はセラミックス多孔体が担体として働き、いろいろな(微)生物が共生することで水質の浄化が図れる自然型エコシステムと言える。