

セラミック多孔体の活用による水質浄化の研究

名和正博 川浦祐史 不二門義仁

Study of Refining Wastewater by Utilized Porus Ceramics

Masahiro NAWA, Yuusi KAWAURA and Yoshihito FUJITO

瀬戸地区では陶磁器製造工程から約3万トンの廃棄物が、珪砂精製工程から副産物としてのキラが年間約51万トン排出し、その資源化が望まれている。このことから、本年度は未利用資源であるよわ土、キラに微生物となじみがよいといわれている炭素系材料である木炭屑を混合した炭素質セラミック多孔体を開発し、水質浄化について検討した。

流水系を想定し、市販の簡易浄化槽を5個連結した実験装置に700℃で煏化焼成した多孔体300kgを充填し、れき間接触酸化法の原理に準じた方法で、8.3m³/dayの下水放流水を通水し、水質浄化実験を行った。

放流水の透視度の初期値は35~51cmであるが、多孔体による接触沈殿効果と多孔体に付着した生物膜による有機物の吸着、分解作用により透視度が最高100cmまで改善された。懸濁物質の初期値2~6mg/lが多孔体による上記と同様の作用により最高1mg/lまで改善された。

化学的酸素消費量(COD)は試料水に用いた下水放流水が難生物分解性のCOD成分から構成されており、除去率は27.3%であった。

生物化学的酸素消費量(BOD)はCODと異なり、浄化効果が認められ、除去率85%、230mg/kg/dayのBOD除去量が得られた。実験開始から100日目でも除去率75%以上を保った。

河川水を使った硝化実験では、多孔体に付着した微生物による硝化が観察され、有機体窒素→NO₂→NO₃の酸化により、有機物の分解に寄与していると考えられる。しかし、使用した2種の多孔体間での硝化能力の差異は認められなかった。

1. 緒言

セラミックの活用による水辺環境の研究として、平成4年度研究「水質浄化セラミックス多孔体の開発」¹⁾、平成5年度研究「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多孔体の開発」²⁾、平成6年度研究「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」³⁾ではいずれも瀬戸地域の陶磁器製造工場で排出する陶磁器廃棄物、粘土・珪砂鉱山の表層に産出する低級粘土、粘土精製時に副生する亜炭屑、更に一般廃棄物のガラス屑を適宜、再利用していろいろな形状のセラミック多孔体を製造した。当センターでこの多孔体による水質浄化実験を行い、良好な結果を得た。

本年度は未利用資源である、よわ土、キラに微生物となじみがよいといわれている炭素系材料である木炭屑を混合した炭素質セラミック多孔体を開発し、水質浄化能につ

て検討した。

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。

よわ土は愛知県珪砂工業協同組合第三鉱山から産出する未利用の低級雑粘土である。

キラはガラス用珪砂を精製したときの副産物で、年間約51万トン排出され、その大部分が廃棄物として埋め立て処理されている。

木炭屑は建築廃木材を自家発電用燃料として使用した未燃木炭屑で、瀬戸市内のT産業から提供を受けた。

2.2 炭素質セラミック多孔体の作製

重量比でキラ50%、よわ土50%を混練した後、木炭屑を外割で10%加え、歯車状に押出成形し、ステンレス容器に

表1 使用原料の化学分析値と耐火度

(単位:w t %)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.IOSS	耐火度
よわ土	76.9	13.1	2.03	0.59	0.15	0.58	0.46	2.50	3.66	SK14
キラ	93.5	3.41	0.18	0.14	tr	tr	0.28	1.54	0.63	SK27
木炭屑	31.6	7.30	2.00	0.54	8.54	1.04	1.02	1.76	43.1	—

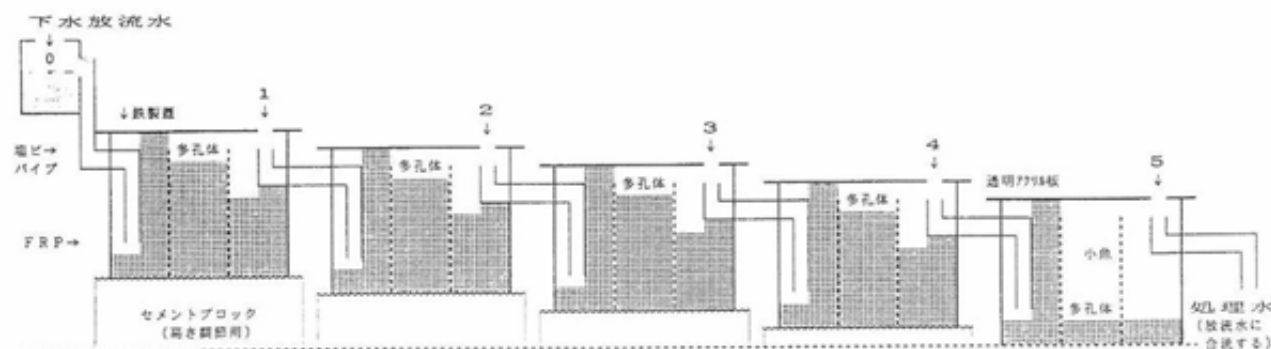


図1 実験装置の概略

入れて電気炉で400℃～900℃で約1時間燻化焼成し、木炭屑の炭素分を残した炭素系多孔体を得た。400℃焼成体は強度が弱く、水中では一部崩壊した。焼成温度を上げていくと曲げ強さが大きくなり、900℃焼成では、82.6kg/cm² 圧縮強度50.2kgfの炭素系多孔体が得られた。

表2に強度特性を、写真1に炭素系多孔体を示す。水質浄化実験に供する炭素系多孔体は強度とステンレス容器の耐熱性を考慮し、700℃焼成体を使用した。

2.3 下水放流水による水質浄化実験

流水系を想定し、市販の簡易浄化槽を5個連結した実験装置に炭素系多孔体300kgを充填し、れき間接触酸化法の原理に準じ方法で、8.3m³/dayの下水放流水を通し、水質浄化実験を行った。透視度、BOD等の分析項目はJIS K 0102により、イオン濃度は試料水を0.2μmのフィルターでろ過したものをイオンクロマトグラフで測定した。図1に実験装置の概要を示す。

2.4 河川水による硝化実験

2ℓのポリエチレン容器に炭素系多孔体を入れ、十分に微生物を付着した後、河川水(瀬戸川、共栄橋で採取)1ℓを加え、溶存酸素を飽和させたのち、20℃の恒温槽に静置した。また、比較のため多孔体なし、及びよわ土50%とキラ50%だけを使い、1000℃で焼成した多孔体の2種についても同様に実験を行った。

比表面積については、BET1点法で測定した。

表2 強度特性

試験項目	焼成温度					
	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃
曲げ強さ(kgf/cm ²)	34.0	39.6	48.3	51.1	87.6	92.6
圧縮強度(kgf)	209	286	259	278	492	502
圧環強度(kgf)	9.4	13.3	10.3	13.1	22.7	23.8

3. 実験結果及び考察

3.1 水質浄化実験

れき間接触酸化法による水質の浄化は、接触沈殿効果による懸濁物質の除去、付着した生物膜による有機物の吸着、分解作用、そして硝化によるものである。

通水開始初期では多孔体に付着する生物膜が発達しておらず、多孔体の接触沈殿効果による透視度の改善が認められた。(図2)

透視度の初期値(0位置)は35～51cmであるが、多孔体による接触沈殿効果と多孔体に付着した生物膜による吸着、分解作用により透視度が最高100cmまで改善された。懸濁物質は初期濃度2～6mg/ℓが多孔体による効果により最高1mg/ℓまで改善された(図3)。ただし、実験開始後約100日で懸濁物質の増加が認められた。生物膜は放流水中の有機物、栄養塩によって発達し、肥大化して一部剥離する。この実験では通水開始から100日後に生物膜の剥離の影響が現れたと考えられる。

溶存酸素(DO)は浄化開始初期では各位置間の差異は認められないが、経過日数が増すにつれて0位置から5位置にかけて低下が見られる。(図4)これは多孔体に付いた生物膜の発達により生物膜が有機物を分解するときに酸素を消費するため、この実験装置では通水後17日目で低下が見られ、微生物による浄化が始まっていると考えられる。

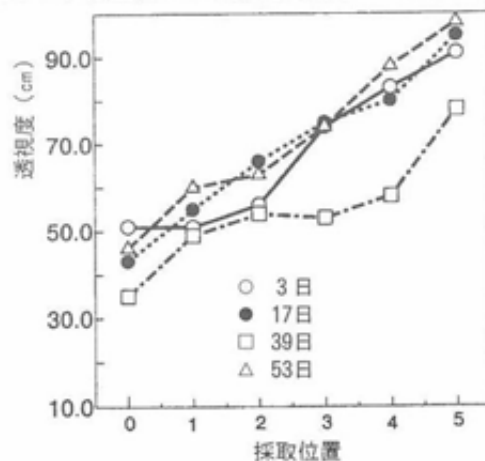


図2 透視度

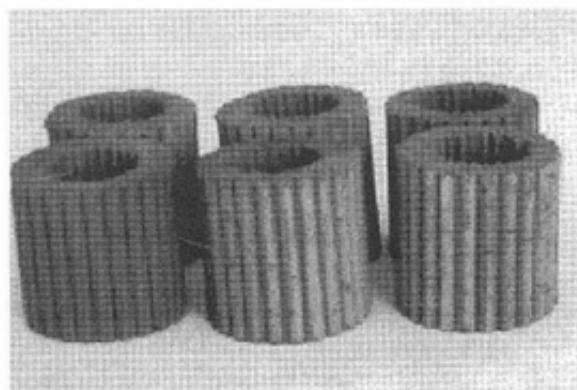


写真1 試作した炭素系多孔体

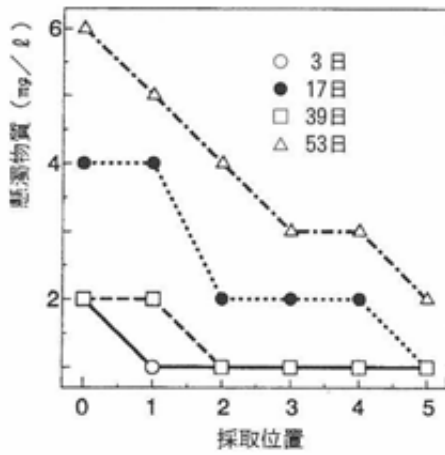


図3 懸濁物質

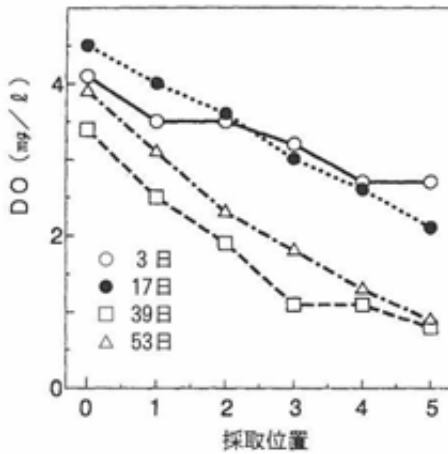


図4 DO

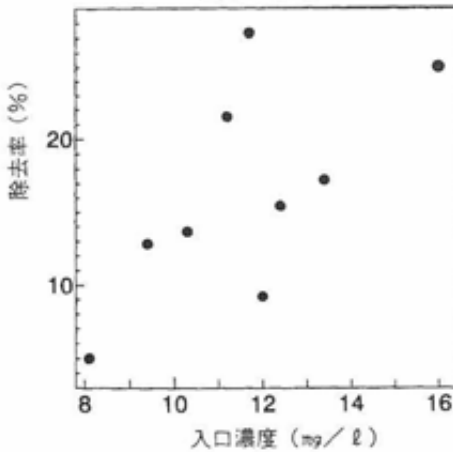


図5 CODの除去率

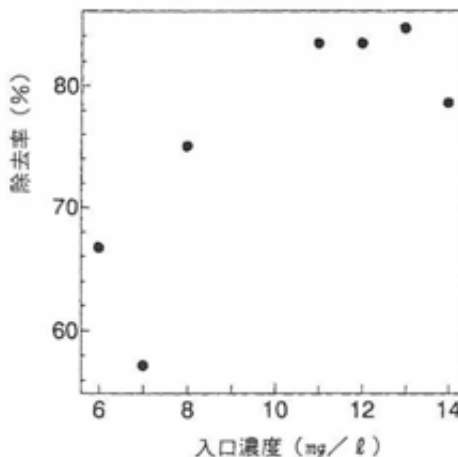


図6 BODの除去率

表3 イオン濃度 (単位: mg)

採取位置	0	1	2	3	4	5
Na	39.3	39.2	39.6	39.9	40.8	40.2
K	11.7	11.8	11.8	12	12.2	12.1
Mg	1.8	1.8	1.8	1.9	1.9	1.9
Ca	14.8	13.9	14.3	14.4	13.9	15
NH ₃	tr	tr	tr	tr	tr	tr
Cl	33.7	33.6	34	34.5	34.2	34.1
NO ₃	28.6	28.9	29.7	31	31.7	32.4
SO ₄	20.9	20.6	20.9	21.2	21	21
NO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3

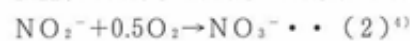
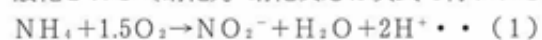
有機汚濁の代表的な指標の1つである化学的酸素消費量 (COD) の入口濃度に対する除去率の変化を図5に示す。除去率が最大27%と低い。これは試験水に用いた下水放流水が難生物分解性のCOD成分から構成されていると考えられ、除去率を上げるには、オゾン酸化、UV照射、過酸化水素処理などの物理化学的処理の併用について検討する必要がある。

水質汚濁防止法では河川の有機汚濁に関する水質基準は生物化学的酸素消費量 (BOD) で定められており、できるだけ低いほうが望ましい。BODの除去率の変化を図6に示す。

BODは通水初期の接触沈殿効果だけでは除去率 (57%) が低いが、生物膜の発達にしたがって、CODと違って、浄化効果が認められ、最高で除去率85%、230mg/kg/dayのBOD除去量が得られた。通水開始から100日目以降でも除去率75%以上を保ち、良好な結果が得られた。

また、入口濃度が高くなっても除去率はほぼ一定であり、出口濃度は2~3mg/lであった。この実験系では、この程度のBODの負荷変動に対して高い除去性能を持っていると考えられる。

通水開始から17日目の各採取位置での放流水のイオン濃度を表3に示す。各イオンの濃度が採取位置によって変わらないのに対して、硝酸イオンの増加が認められた。一般に汚濁水中の窒素は有機態、アンモニア態、亜硝酸態、硝酸等の状態で存在している。有機態窒素は、微生物によりアンモニアに分解される。アンモニア態窒素は好気条件下で亜硝酸菌、硝酸菌の働きで亜硝酸態窒素、硝酸態窒素に酸化される (硝化)。硝化反応は次式で行われる。



放流水中にはアンモニア態窒素は微量でしか含まれておらず、硝酸イオンの増加は有機体窒素の分解、さらに溶存酸素の存在下、生物膜の表面で式 (1) 及び (2) のような硝化反応によるものと思われる。

3.3 河川水による硝化実験

水質浄化実験には河川水を使用するのが望ましいが実際の使用状態に模した流水系の実験では水路等の敷設、設備の維持管理が不可能なため下水処理場内での施設を利用し下水放流水を使用した実験を行ってきた。しかし静水系で

の実験は室内でも可能なので、瀬戸市内を流れる瀬戸川(採取場所、共栄橋)の水を試料とし多孔体による硝化について検討した。使用した装置を写真2に、吸水率等の物性値を表4に示す。共栄橋での瀬戸川の水質は生活排水により比較的汚染が進んでおり、年平均COD13mg/l、BOD(75%値)は25mg/lである³⁾。実験に供した試料水のCODは11mg/lであった。



写真2 硝化実験に使用した装置

(左：ブランク、中央：1000℃焼成多孔体、右：炭素系多孔体)

図7に経過日数に対するイオン濃度の変化を示す。

多孔体がない試料は、NH₃の濃度はゆっくりと低下し、NO₃の濃度は変わらない。多孔体を入れた試料はNH₃濃

表4 多孔体の物性値

物性値	1000℃焼成多孔体	炭素系多孔体
吸水率 (%)	17.5	23.8
気孔率 (%)	31.2	38.3
かさ比重	1.78	1.60
比表面積(m ² /g)	1.5	16.5

度の低下、NO₃濃度の増加が見られる。これは上記のような多孔体に付着した微生物による硝化反応が起きていると考えられる。多孔体を入れた試料ではNO₃の濃度が3日目までは徐々に増加しているが、3日目以降が急速に増加している。このことは微生物の増殖が関与しており、微

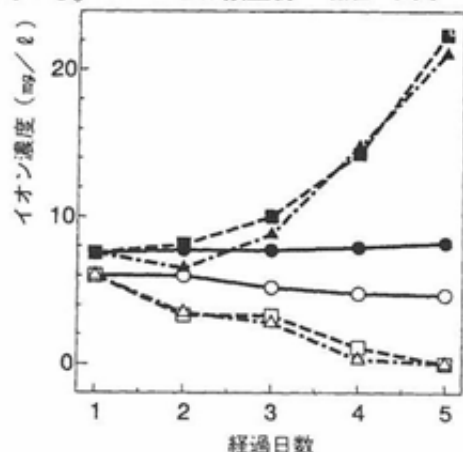


図7 河川水を使用した硝化

生物を利用した酸化は化学量論的には進行しないことを示している。

また、2種の多孔体の吸水率、気孔率は表4のとおりで、比表面積は木炭入り多孔体が他の10倍であるが、両多孔体間での酸化能の違いが見られない。これは木炭屑の細孔が微小な細孔が多く、有限の大きさを持つ微生物、細菌類が活着する容積が限定されるためと考えられる。細孔分布と微生物等の付着量との関係は今後検討する必要がある。

4. 結 論

(1) 焼成温度700℃の試験片の焼成曲げ強さは51.1 kg/cm²、圧縮強度は278kgfで河川浄化用として使用に耐える強さを持つ多孔体を得ることができた。

(2) 透視度の初期値は35~51cmであるが、多孔体による接触沈殿効果と生物膜による吸着、分解作用により最高100cmまで改善された。

(3) 懸濁物質の初期値2~6 mg/lが多孔体による上記と同様の作用により最高1 mg/lまで改善された。

(4) 溶存酸素(DO)は浄化開始初期では各位置間の差異は認められないが、経過日数が増すにつれて0位置から5位置にかけて低下が見られる。これは多孔体に付いた生物膜が有機物を分解するときに酸素を消費するため、約17日目前後から微生物による浄化が始まっていると考えられる。

(5) 化学的酸素消費量(COD)は試料水に用いた下水放流水が難生物分解性のCOD成分から構成されており、除去率は27.3%であり、除去能力は低いと考えられる。

(6) 生物化学的酸素消費量(BOD)は、CODと違いは浄化効果が認められ、除去率85%、230mg/kg/dayのBOD除去量が得られた。実験開始から100日目でも除去率75%以上を保ち、良好な結果が得られた。

(7) 硝化作用による硝酸イオン増加が観察された。有機体窒素→NO₂→NO₃の酸化が起こっており、有機物の分解に寄与していると考えられる。

(8) 河川水を使った実験では、多孔体に付着した微生物による有機体窒素の分解、酸化により、硝化反応が進行することが確認できた。しかし使用した2種の多孔体間での硝化能力の差異は認められなかった。

文 献

- 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)
- 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)
- 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, 24, 27-30 (1995)
- 古河憲治, 生物学的窒素除去技術, 日本水環境学会セミナー
- 平成9年度版 瀬戸市の環境, 29-37 (1997)