

# 廃棄物を使用したセラミック多孔体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 Used Rejection

Masahiro NAWA, Yushi KAWAURA and Yoshihito FUJITO

瀬戸地区では陶磁器製造工程および珪砂製造工程から多量の廃棄物が排出し、その資源化が望まれている。このことから、「多自然型川づくり」のためのセラミックスの利用として、これら廃棄物、未利用資源を使用したセラミック多孔体を開発し、資源の再生利用と水質浄化を図った。

重量比でよわ土60%、長石廃土40%を混合し、土練機で押出し、ハニカム状多孔体を成形した。流水系を想定し、実験用水路に900℃で焼成した多孔体300kgを充填し、40m<sup>3</sup>/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24~33cm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、分解作用により透視度が最高56cmまで改善された。懸濁物質は5~9mg/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。

また上記の杯土にゴミ焼却場から排出される溶融スラグを20%を添加し、さらに気孔形成材として木屑もしくは発泡高分子ビーズを加え、混練し、石膏型による型起こしで20×20×5cmの大きさに成形し、電気炉で1200℃で、1時間焼成した。添加したスラグの溶化、浸出による黒褐色の輸入レンガに似た良好な斑点模様の多孔質セラミックブロックがえられた。

ブロックを用いた水質浄化試験は接触酸化装置を用い、河川水で試験をおこなった。接触酸化はセラミックに微生物膜を付着、発達させ水中の有機汚濁物を酸化除去するもので、BOD、CODともに低下し、発泡ビーズを加えた試料がBODが一番低く除去率70%、CODは30%の除去率であった。

試作した多孔質セラミックブロックは河床や水路の三面張りに使用でき、付着した生物膜による水質浄化が可能である。

## 1. 緒言

セラミックス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」<sup>1)</sup>、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」<sup>2)</sup>、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」<sup>3)</sup>ではいずれも瀬戸地域の陶磁器製造工場から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。去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系セラミック多孔体を開発し、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。本年度はよわ土、長石廃土を混合して、従来の多孔体より大型のハニカム状多孔体を作成した。また、上記の杯土にゴミ焼却場から排出される溶融スラグを混合し、気孔形成材として、木屑、発泡高分子ビーズを

添加したセラミックブロックを試作し、水質浄化のためのセラミックスの利用について検討した。

## 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。

長石廃土は小原、阿妻地区で産出する風化花崗岩をタイル、ガラス用に長石資源として精製する際に排出される汚泥で主成分は長石と石英からなり、2%前後の酸化鉄を含んでいる。

スラグはゴミ焼却灰を1400℃前後で溶融したガラス状のもので主成分はシリカとアルミナ、カルシウム、アルカリ分から構成されている。スラグは1.4mmアンダーのものを高分子ビーズはφ5mmを使用した。また木屑は市内のT産業から提供を受けた。

表1 使用原料の化学分析値と耐火度

(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.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
長石廃土	69.9	16.2	2.10	0.28	1.03	tr	2.45	5.42	2.59	SK11
溶融スラグ	54.2	17.6	4.28	1.05	17.5	2.11	2.00	1.53	—	—

## 2.2 ハニカム状多孔体の作成

重量比でよわ土60%、長石廃土40%をボールミルで混合しフィルタープレスで脱水したのち、押出成形機を用いてハニカム状に押し出し、大型の多孔体(φ100×100mm)を成形した。これを電気炉により700~1200℃まで6時間で昇温し1時間保持し放冷した。表2に強度特性を、写真1にハニカム状多孔体を示す。

試作したハニカム状多孔体は1200℃で溶化を始め、1350℃で形状が変形する。多孔性を考えるとできるだけ焼成温度は低いのがよいが、強度と省エネルギーの関係から900℃焼成品を実験用試料とした。実験用水路は写真2に示すように長さ20m、幅0.7mで、真ん中で区切り、一方に多孔体を2層に充填した。

表2 強度特性 (単位 KN)

試験項目	焼成温度					
	700℃	800℃	900℃	1000℃	1100℃	1200℃
圧縮強度	11.8	19.1	21.6	24.5	29.4	44.1
圧環強度	0.64	0.69	1.08	1.37	1.96	3.43

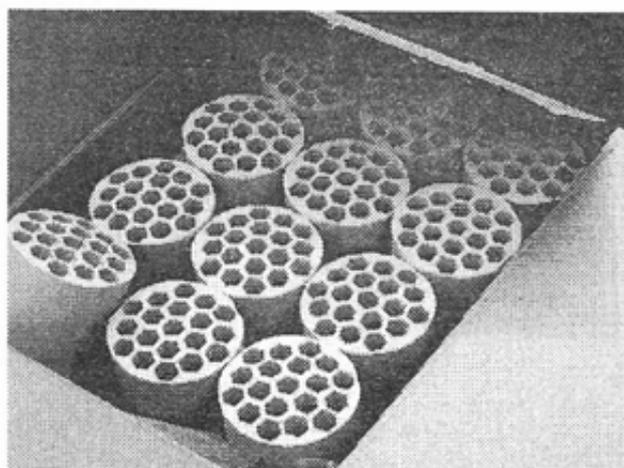


写真1 ハニカム状多孔体

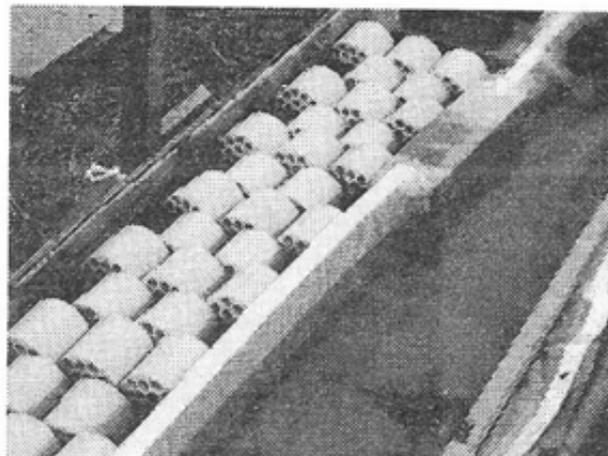


写真2 実験用水路

を試験した。その実験用水路の概略を図1、写真2に示す。

## 2.4 多孔質セラミックブロックの作成

多孔質セラミックブロックは重量比でよわ土60%、長石廃土40%を混合して坯土を作り、表3の調合に基づき、混練機で混合した。成形は石膏型を用いた型起こしで20×20×5cmに成形し、電気炉で1200℃まで6時間で昇温し1時間保持して放冷した。

## 2.5 河川水による水質浄化試験

水質浄化実験は接触酸化装置(宮本製作所製COTT-3型)を用い、セラミックブロックを2個、装置のバッキ水槽に入れ、瀬戸川(共栄橋で採取)の水を試験水として使用した。実験条件は水量40ℓ、水温25℃、バッキ量2ℓ/min、好気性下で有機汚濁の代表的な指標であるBOD、CODを測定した。また、対照として気孔形成材を入れない試料として瀬戸地区で使用されている貫入土を同様に成形した試料についても測定した。

表3 調合

原料名	木屑入	ビーズ	貫入土
よわ土	60%	60%	
長石廃土	40%	40%	
貫入土			100%
溶融スラグ	20%	20%	
木屑	20%		
発泡ビーズ		10ℓ	

## 2.3 下水放流水による水質浄化実験

試作した大型ハニカム状多孔体の水質浄化効果を調べるため、実際の水路に模した実験用水路を敷設し、多孔体300kgを充填した水路と、 blanksとして多孔体なしの2つの水路を作り、れき間接触酸化法の原理に準じた方法で、40m<sup>3</sup>/dayの汚濁水を通水し、水質浄化試験を行った。測定位置及び浄化日数と懸濁物質、透視度、DO、COD、BODと、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の変化をそれぞれ測定し、水質の浄化効果

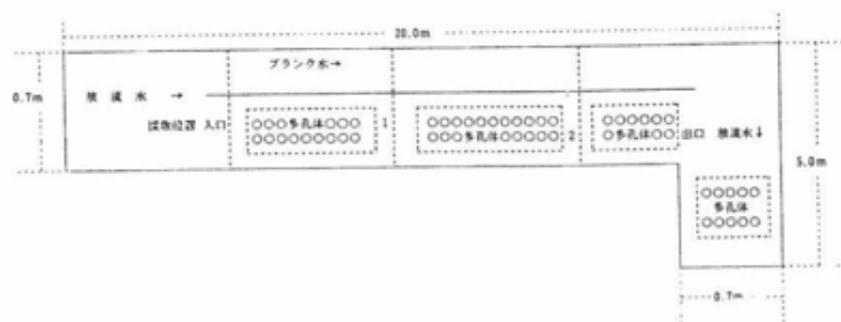


図1 実験用水路の概要

BOD等の分析項目はJIS K 0102により、 $\text{NO}_3^-$ イオン濃度は試料水を $0.2\mu\text{m}$ 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。写真3に接触酸化装置を示す。

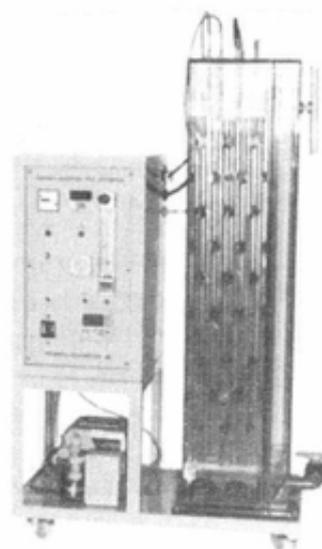


写真3 接触酸化装置

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 下水放流水による水質浄化実験

れき間接触酸化法は、充填した多孔体による接触沈殿効果と付着した糸状菌類や原生動物等を主とする生物膜による吸着、分解作用等により水質浄化を図るもので、図2から図6に透視度、懸濁物質、溶存酸素、COD、BODの変化を示す。なお、図中の破線はブランクを示す。

通水から1日目で接触沈殿効果により透視度が上昇している。その後、生物膜の発達につれて、吸着、分解作用により透視度が最高56cmまで改善されている。また、対照として測定した多孔体のない水路での放流水(ブランク)は自然沈降による1~3cmの改善だけで多孔体による効果が大きいことが分かった。

懸濁物質も同様に初期値6~8mg/lが多孔体による前述と同じ作用により最高1mg/lまで改善された。

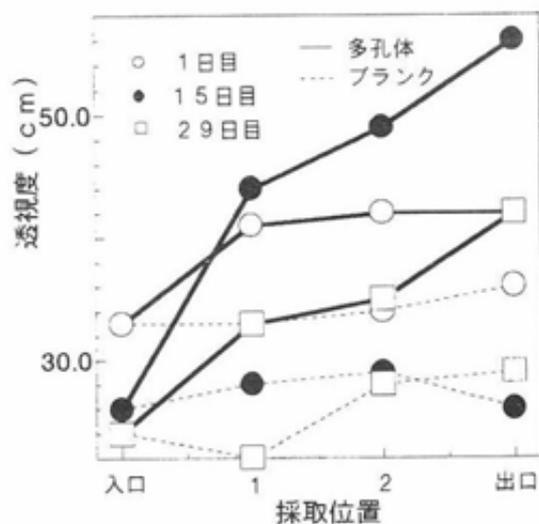


図2 透視度の変化

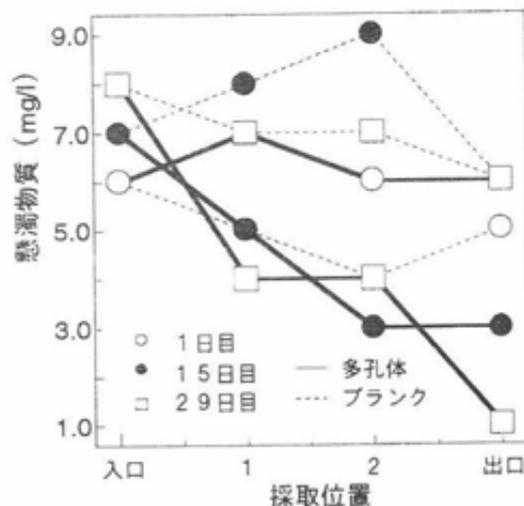


図3 懸濁物質の変化

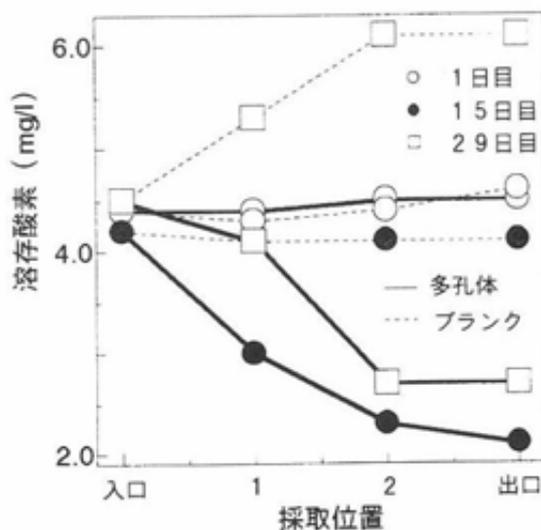


図4 溶存酸素の変化

ブランクは、自然沈降により、初期値より1~2 mg/ℓ 少なくなった。

水中の溶解酸素 (DO) は有機物の酸化を促すもので飽和溶解酸素量は20℃で約8.4mg/ℓである。通水開始初期 (1日目) では各位置間およびブランクは4.0~4.5mg/ℓ で差異は認められないが、経過日数が増すにつれて低下が見られる。これは多孔体に付いた生物膜が有機物を酸化するとき酸素を消費するため、逆にブランクではDOの増加が認められた。これは流水の表面から空気中の酸素の供給と、日光下ではクロロフィルを有する植物 (緑藻類等) の繁殖による炭酸同化作用による酸素の供給が生物膜による酸素の消費より大きくなると考えられる。

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) は水中の汚濁物質を酸化剤で酸化するとき消費される酸素量で有機物質と還元剤などの無機物質が対象となる。通水開始後1日目ではブランクのほうが多少低くなっているが、多孔体、ブランクともに大きな変化は見られない。これは試験水に用いた下水放流水が難分解性の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の変化を図6に示す。

簡易浄化槽を連結した実験装置を用いた従来の実験<sup>5)</sup>と比べ、除去率は低くなった。また、15日目、29日目のブランクではBODが逆に上がっている。これは通水量が8.3 m<sup>3</sup>/dayから40 m<sup>3</sup>/dayに増加し、接触時間が少なくなったのと、日光により (簡易浄化槽では蓋をし、日光を遮断している) 藻類や水生生物が繁殖し、BOD成分が生産されたと考えられる。多孔体を充填した水路では多孔体に付着した生物膜の発達にしたがって、BODは減少していくと考えられるが、BOD成分の生産に伴って相殺され、BODの除去率が低下したと考えられる。

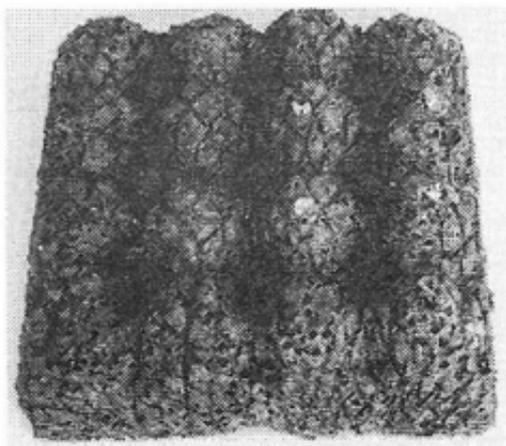


写真4 試作したセラミックブロック

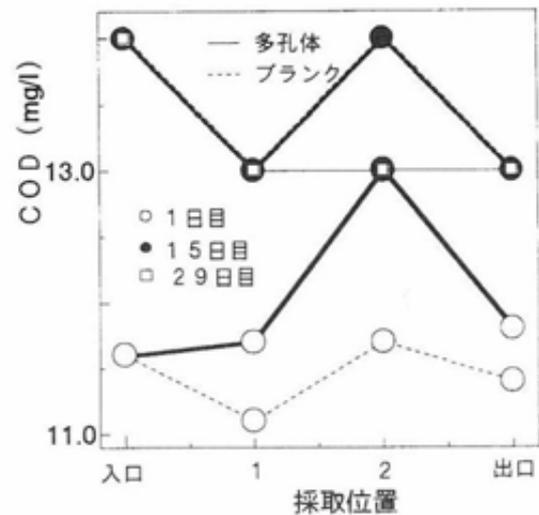


図5 CODの変化

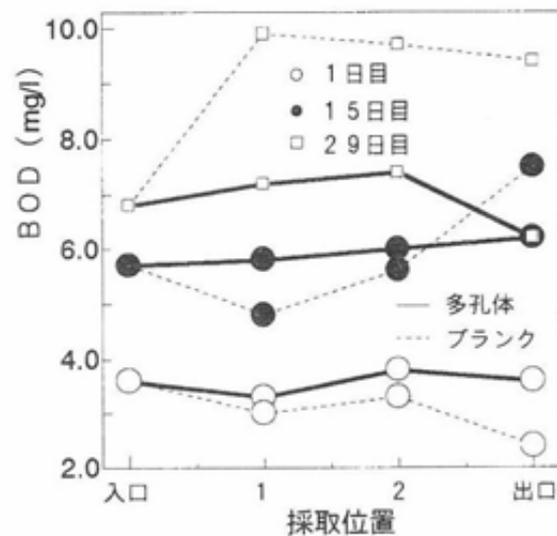


図6 BODの変化

### 3.2 河川水による水質浄化実験

溶融スラグを添加したセラミックブロックは1000℃焼成では素焼きの状態、薄茶色であった。1100℃で収縮を始め、1200℃焼成では添加したスラグの溶化、浸出による黒褐色の良好な斑点模様の多孔質セラミックブロックが得られた。(写真4) 1250℃焼成では収縮が大きく、色調も黒灰色に変わり、熔化している。

本実験では1200℃焼成品を用いた。接触酸化法による水質の浄化は、接触材表面に形成した生物膜状のエコサイクル (バクテリア、原生動物、後生動物等) 及び硝化細菌による硝化を利用して有機物除去を行う方法である。有機物処理をする生物膜は接触材の種類、比表面積、細孔分布等により生物付着量が変化する。

実験で用いた共栄橋での瀬戸川の水質は生活雑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<sup>6)</sup>。図7から図9にCOD、BOD、NO<sub>2</sub>の経過時間に対する変化を示す。

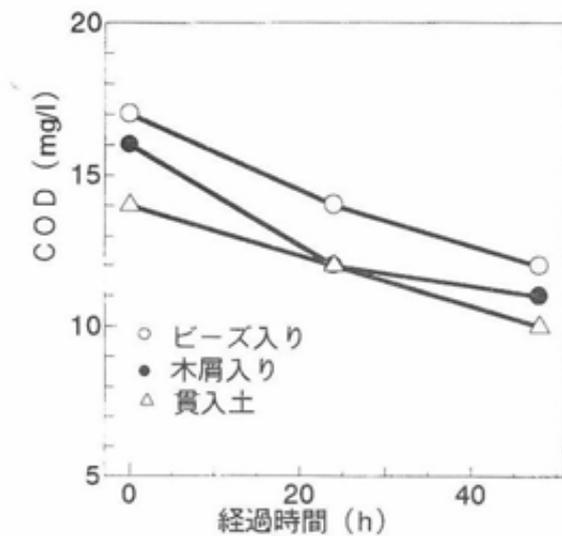


図7 CODの変化

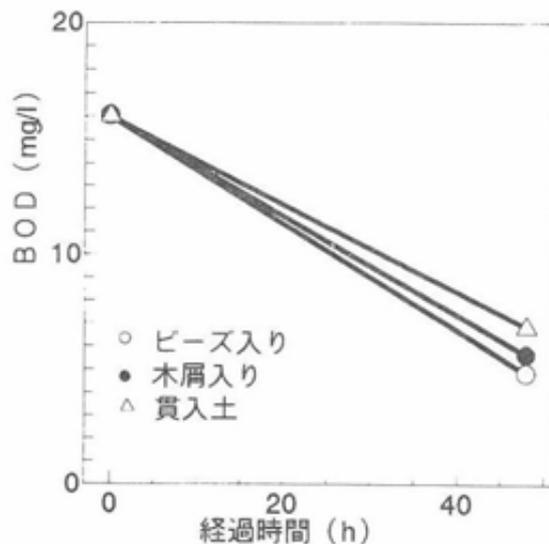
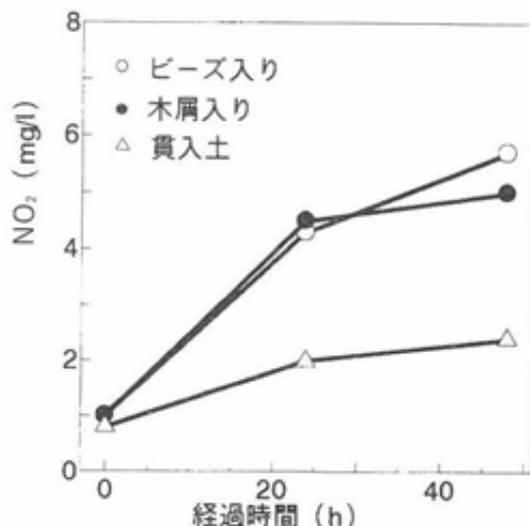


図8 BODの変化

図9 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の変化

実験では水量に比較して接触材としてのセラミックブロックの数が少ないが、COD、BODは3種類とも低下し、48時間後における発泡ビーズ入りのブロックではCODの除去率は30%であった。

BODも発泡ビーズを加えた試料がBODが一番低く除去率70%であった。セラミックブロックは河床や水路の三面張りに使用でき、付着した生物膜による水質浄化が可能である。

また、硝化作用による亜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。



河川水中の有機態窒素の分解、さらに溶存酸素の存在下、生物膜の表面で式(1)及び(2)のような硝化反応が起きていると考えられる。

亜硝酸の生成量はビーズ入りと木屑入りの2種が大きく貫入土は小さい。このことは硝化がセラミックブロック表面だけではなく、気孔の内部でも進行しており、気孔の多い上記の2種が硝化には有利だと考えられる。

#### 4. 結論

(1) 焼成温度900°Cの大型ハニカム状多孔体の焼成圧縮強度は21.6kN、圧縮強度は1.08kNで河川浄化用として十分の強さを持つ多孔体を得ることができた。

(2) 大型ハニカム状多孔体を用いた水路での透視度の初期値は24~33cm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、分解作用により透視度が最高56cmまで改善された。また、多孔体のない水路での放流水(プランク)は自然沈降により1~3cm初期値より上がった。

(3) 懸濁物質の初期値6~8mg/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。プランクは、自然沈降により、初期値より1~2mg/l少なくなった。

(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低下が見られる。これは多孔体に付いた生物膜が酸素を消費するため、逆にプランクではDOの増加が認められた。これは流水の表面からの空気中の酸素の供給と、日光下での水中生物等の炭酸同化作用による。

(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、除去能力は低いと考えられる。

(6) 生物化学的酸素消費量(BOD)は1日目~15日目ではほとんど変化がないが29日目でプランクと比較すると3~4mg/lの減少がみられる。全体としては除去能力が低い。これは通水量が大きく、生物膜との接触時間が短くなったのと、プランクに見られるようにBOD成分が生産

されているためと考えられる。

(7) セラミックブロックを使った水質浄化実験では、ブロックに付着した微生物による有機物の分解、硝化が確認できた。BOD、CODともに低下し、発泡ビーズを加えた試料がBODが一番低く除去率70%、CODは30%の除去率であった。セラミックブロックは河床や水路の三面張りに使用でき、付着した生物膜による水質浄化が可能である。

#### 文 献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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
- 5) 名和正博, 川浦祐史, 不二門義仁, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告、27、11-14 (1998)
- 6) 瀬戸市編, 平成9年度版 瀬戸市の環境, 29-37 (1997)