

ポーラスセラミックスの機能性に関する研究

窯業室 宜野座 俊 夫

花 城 可 英

照 屋 善 義

1. 緒 言

ポーラスセラミックスは緻密質セラミックスと比較して多くの機能性を保持しており、その利活用が広範にまたがっている。

ポーラスセラミックスの機能性は、細孔容積、細孔形態、細孔径、比表面積など細孔構造の特性によって、濾過、断熱、軽量、吸音などの物理的作用と吸着、分離、触媒担体などの化学的作用¹⁾を發揮する。

ポーラスセラミックスのマトリックス中に存在する孔は閉孔、開孔、貫通孔に分類されるが、閉孔は断熱や吸音または材料の軽量化、開孔は吸着、触媒、分離そして貫通孔は濾過、透過、分離等にそれぞれの機能性²⁾が応用されている。

本研究は、前年度において研究開発されたポーラスセラミックス³⁾を着色廃水の吸着材として利用することについて検討した。

本県の着色廃水としては染色、紙パルプ、製糖、下水・し尿等の工場または生活廃水があげられるが、これらの着色廃水の脱色技術に関する最近の研究動向は凝集法と吸着法⁴⁾が主流をなしている。

吸着法による脱色技術は、吸着能力の大きい活性炭が多く用いられているが、セラミックス等の利用に関する研究⁵⁾も実施されつつある。

以下では着色廃水として製糖工場の糖蜜廃水を処理対象水とし、ポーラスセラミックスの吸着濾過法による脱色度について検討したのでその結果について報告する。

2. 実験材料

2. 1 実験材料の作製

吸着材として実験材料に供したポーラスセラミックス材料の種類と作製法は以下のとおりである。

FA6-S4 : 石炭灰60%と製紙スラッジ40%を配合し、水を加えて適当な練土状とし小型真空土練機に装着した金型により径5mmの紐状に押し出し成形し、乾燥した後1,170℃においてガス窯により焼成した焼成体

S-S : 製紙スラッジを110℃乾燥後、ガス窯により1,000℃で焼成した焼成体

H-AP : 本部石灰岩とリン酸水素2アンモニウムを混合し、造粒後水蒸気雰囲気中で1200℃において加熱反応させた焼成体

2. 2 実験材料の調製

三種類の実験材料は、1mm～10mmに粒度調製し、その一部は4%弗化水素酸中に24時間浸漬処理した。浸漬処理物は水洗したのち乾燥しHF処理物として試験に供した。

以下では、各調製試料をHF処理物と未処理物に区分し、糖蜜供試原水の吸着材として用いた。

3. 実験方法

3. 1 供試原水

製糖工場の糖蜜廃液は極めて汚濁が高かったため前処理する必要があった。前処理は糖蜜廃液を250倍に希釈し、その希釈液を回分式活性汚泥法⁹⁾で処理した。汚泥を分離した上澄液を糖蜜供試原水として用いた。

表-1 糖蜜供試原水の水質⁹⁾

	外 観	透視度 (cm)	pH	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)
糖蜜供試原水	黒褐色	5	8.6	417	10

3. 2 糖蜜供試原水の脱色度と試験評価法

3. 2. 1 回分接触法による脱色試験

三角フラスコ(100mℓ)に20mℓの糖蜜供試原水を採り、往復振盪機を用いて振幅50mm、回転数200rpmで振盪攪拌を行い、振盪時間と脱色度および吸着材の添加量と脱色度との関係を調べた。

なお、脱色度は分光光度計により440nm波長の吸光度を測定し次式により評価した。

$$\text{脱色度 (\%)} = (1 - E_{440} / E_{440(\text{init})}) \times 100$$

但し $E_{440(\text{init})}$ は糖蜜供試原水の吸光度、 E_{440} は処理水の吸光度

3. 2. 2 下向流方式(単相カラム)通水法による脱色試験

図-1に示す内径6.4cmの亚克力樹脂製円筒管に表-2に示す割合で吸着材を充填し、糖蜜供試原液を流速10mℓ/minで下向流通水を行い脱色度の経時変化を調べた。

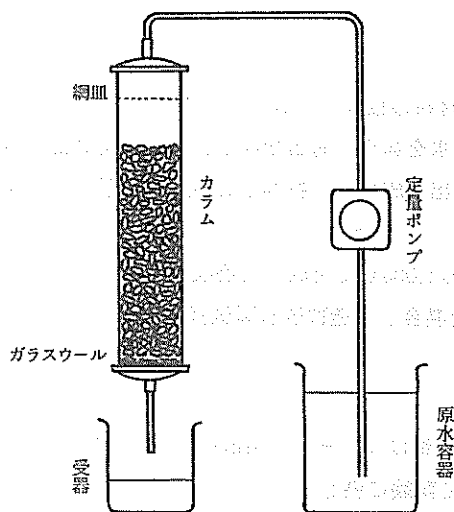


図-1 下向流方式(単相カラム)通水試験装置

表-2 吸着材の充填量と空隙率

事項 吸着材	充填量 (g)	空隙率 (%)
FA6-S4 (未処理)	540	43
FA6-S4 (HF処理)	580	45
S-S (未処理)	430	49
S-S (HF処理)	405	49
H-Ap (未処理)	330	44

3. 2. 3 上向流方式（2 連結カラム）連続通水法による脱色試験

図-2 に示す仕様の吸着試験装置を用いて25ml/minの流速で上向流方式連続通水法による糖蜜供試原水の脱色試験を行った。表-3 に吸着材の粒度組成とカラム充填量（率）を示す。

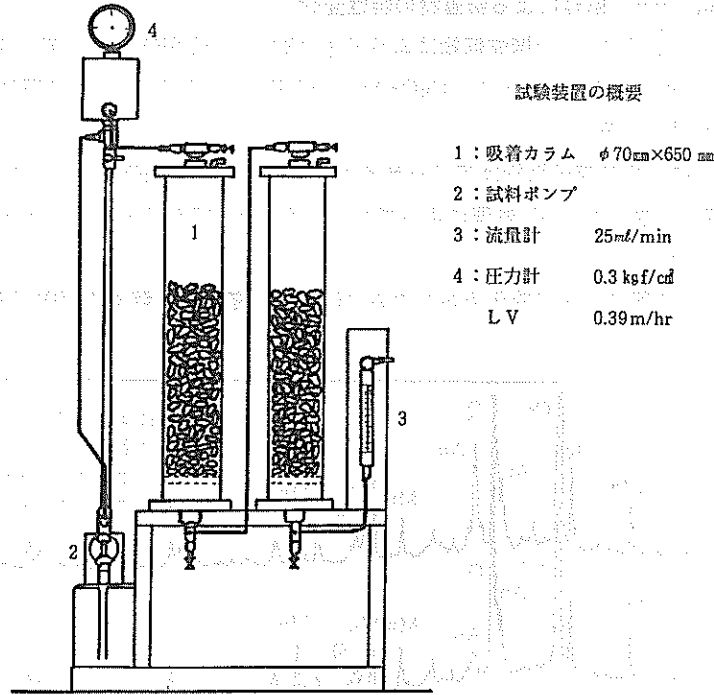


図-2 上向流方式（2 連結カラム）連続通水試験装置

表-3 吸着材の充填量と空隙率及び粒度分布

吸着材	事項	充填量 (g)	空隙率 (%)	10mm~ 6.7mm	6.7mm~ 5.0mm	5.0mm~ 2.0mm	2.0mm~ 1.0mm
FA6-S4 (未処理)		800	42	91.9%	6.5%	1.3%	0.3%
FA6-S4 (HF処理)		750	39	87.1%	10.7%	2.0%	0.2%
S-S (未処理)		760	46	52.6%	20.1%	21.4%	5.9%
S-S (HF処理)		750	44	56.6%	25.9%	15.0%	2.5%
H-Ap (未処理)		700	30	11.1%	15.6%	38.8%	34.5%

3. 2. 4 吸着材および処理液のpH

吸着材3.0gを計り、純水300mlで共栓付き三角フラスコに移し入れ30分間振盪攪拌し、Na 5 C 濾紙で濾過する。はじめの濾液30mlは捨て、残液についてガラス電極法でpHを測定した。⁷⁾ 通水法による処理液についてもpHを測定した。

3. 2. 5 熱分析 糖蜜供試原水を処理した後の吸着材について真空理工 TGD-7000 により示差熱及び熱天秤を測定した。

4. 結果及び考察

4. 1 弗化水素酸 (HF) 処理による吸着材の特性変化

図-3 に示すように、FA6-S4 の構成鉱物はムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、石英 (SiO_2)、クリストバライト (SiO_2) およびアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) であるが、HF 処理物はアノーサイトの減少する傾向が見られる。

図-4 に示すように S-S の構成鉱物はアノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) とゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) が確認できるが、HF 処理によってゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) が著しく減少する傾向を示した。

一方 H-Ap は、HF 処理によって弗化カルシウム (CaF) に変化し分解する傾向があった。

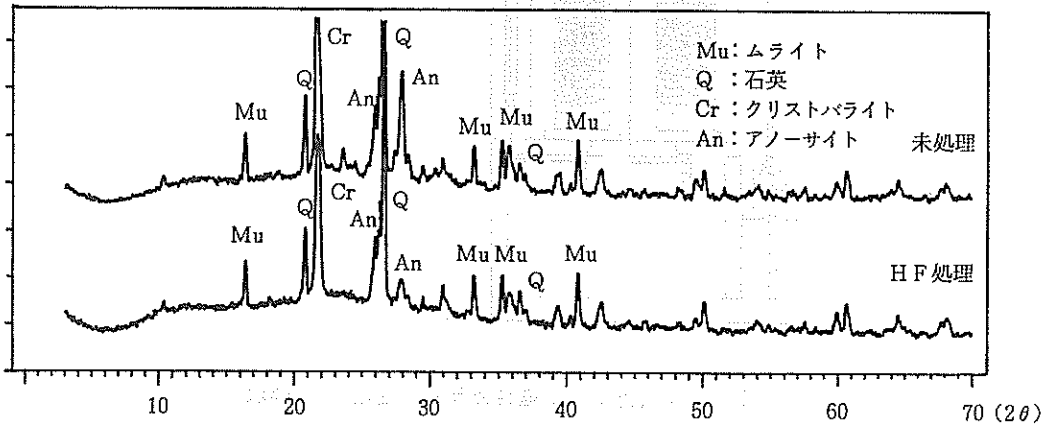


図-3 FA6-S4 のX線回折図

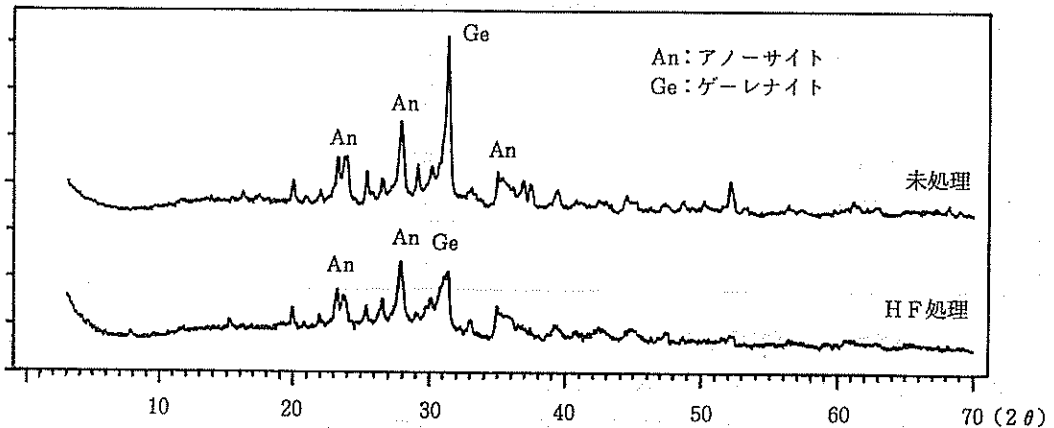


図-4 S-S のX線回折図

表-4 に吸着材のかさ比重、気孔率と HF 処理による気孔特性の変化を示す。

表-4 吸着材の特性

吸着材 \ 事項	かさ比重	気孔率 (%)	全細孔容積(cc/g)		メディアン径(μm)	
	未処理物	未処理物	未処理物	HF処理物	未処理物	HF処理物
FA6-S4	1.35	35.5	0.43	0.35	4.62	1.10
S-S	0.81	70.9	0.79	0.63	1.27	0.83
H-Ap	0.76	67.9	0.91	—	6.0	—

FA6-S4およびS-S吸着材ともHF処理によって全細孔容積とメディアン径とも小さくなる傾向を示すが、この結果はアノーサイトやゲーレンナイトは減少するものの写真-1と写真-2に示すようにHF処理によって新しい針状結晶(未同定)の生成されていることが確認できることから、これらの生成物が孔周辺に結晶化し結果的に孔を塞ぐこととなり全細孔容積とメディアン径を小さくしているものと推定される。

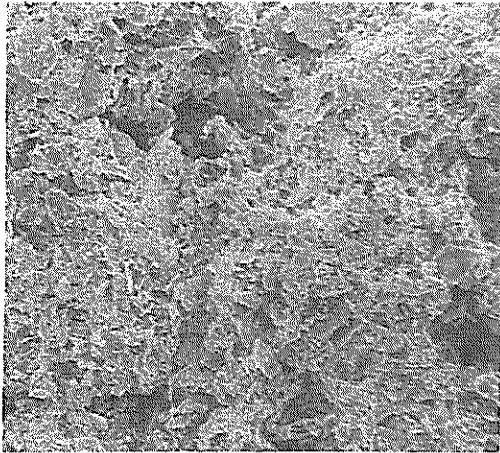


写真-1 S-S 未処理物 (×400)

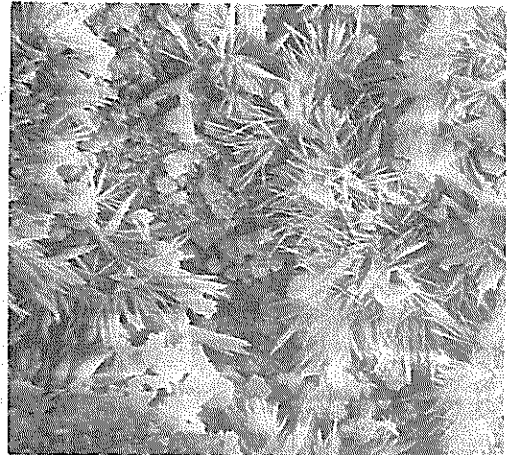


写真-2 S-S HF 処理物 (×3000)

4. 2 回分接触法による糖蜜供試原水の脱色

図-5 に振盪時間と脱色度との関係を示す。また図-6 にそれぞれの吸着材の添加量と脱色度との関係を示す。

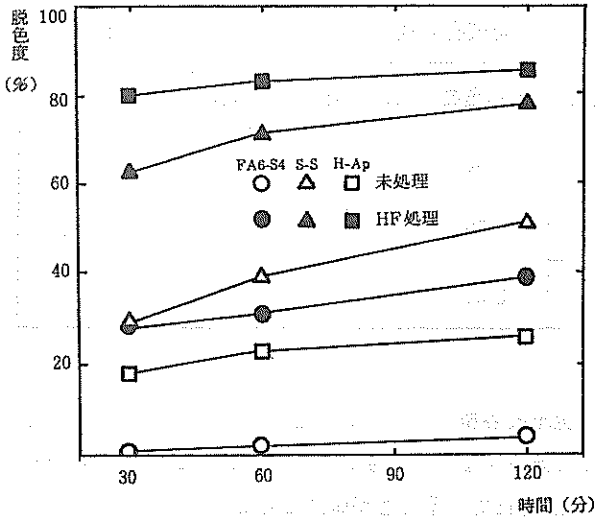


図-5 振盪時間と脱色度との関係

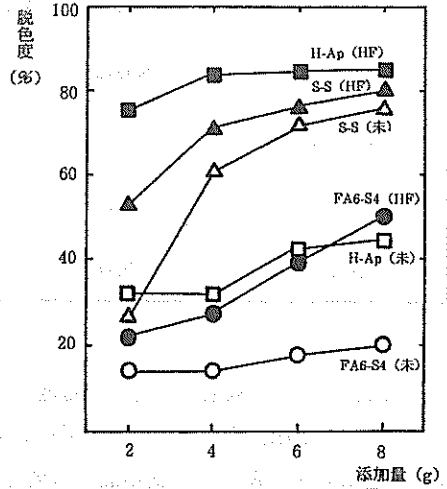


図-6 吸着材の添加量と脱色度との関係

吸着材の素材の違いまたはHF処理するかしないかによって、脱色度に大きな違いがありHF処理効果が期待できることを示している。

また、振盪時間が長くなれば脱色度は向上するが、120分ではほぼ吸着平衡となるため以下の実験では振盪時間を120分とした。

FA6-S4吸着材はその添加量を2gから8gに増しても脱色度は5%程度で大きな違いはないが、HF処理物は添加量の増加とともに8g/20mlにおいて脱色度が50%まで向上しており、HF処理による脱色効果が現れている。

S-S吸着材は添加量の効果が最も高く、2g/20mlにおいて25%の脱色度が8g/20mlでは73%まで向上する。HF処理物は未処理物と比較してそれほど大きな脱色度の向上は見られなかった。

H-Ap吸着材は2g/20ml添加量で約30%の脱色度を示すが、8g/20ml添加量においても40%程度の脱色度でそれほど大きな効果は得られない。HF処理物は2g~8g/20mlの添加量で80%前後の高い脱色度を示すが、振盪時間に於て崩壊現象が起こり濁りを生じるため以下のカラム試験法においては吸着試験を省略した。

4. 3 下向流方式（単相カラム）通水による脱色

図-7に吸着材ごとに下向流方式（単相カラム）通水したときの脱色度の経時変化を示す。

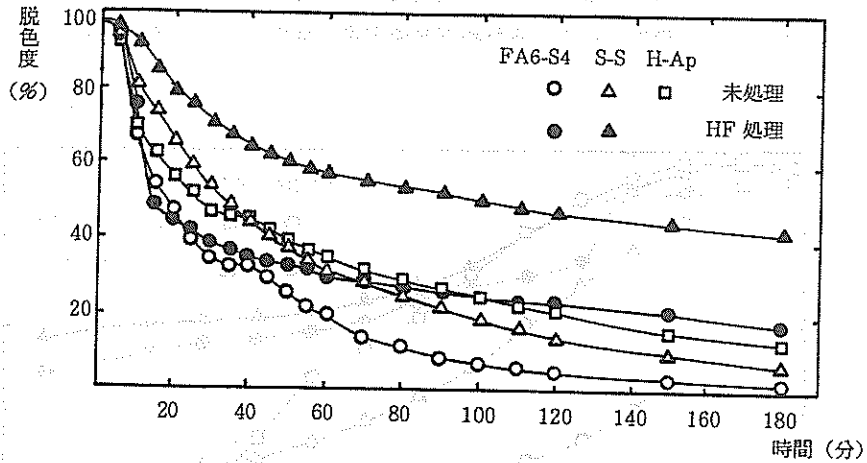


図-7 下向流方式（単相カラム）通水における脱色度の経時変化

下向流方式（単相カラム）通水による試験結果は二次曲線的に変化し、いずれの吸着材も短期間に吸着能を失い吸着平衡に達することがわかる。これらの脱色時間を脱色度が50%（AD-50）となる時間で評価すると表-5のようになる。

表-5 AD-50の吸着時間と単位処理量

吸着材	事項	脱色時間 (分)		単位処理量(ml/g)※	
		未処理物	HF 処理物	未処理物	HF 処理物
FA6-S4		16	16	0.3	0.3
S-S		32	103	0.7	2.4
H-Ap		27	—	0.9	—

※脱色時間内の処理量/吸着材のカラム充填量

すなわち、FA6-S4吸着材は16分で脱色度が50%となり単位処理量も0.3 ml/gと最も小さい値を示している、同HF処理物も未処理物と同様な傾向を示した。

S-S吸着材はHF処理物と未処理物とは大きな違いがあり、HF処理物は未処理物の3倍強の処理時間と処理能力を保持している。H-Apは見掛比重が小さいため単位処理量 (ml/g) は最も大きくなっているものと考えられる。

4. 4 上向流方式（2 連結カラム）連続通水による脱色

図-8 に吸着材ごとに上向流連続通水したときの脱色度の経時変化を示す。

上向流方式（2 連結カラム）連続通水による脱色試験は、試験装置の仕様で示したように装置容積の大きい二連結のカラムから構成されているため下向流方式（単相カラム）通水法と比較して脱色度により結果を与えている。

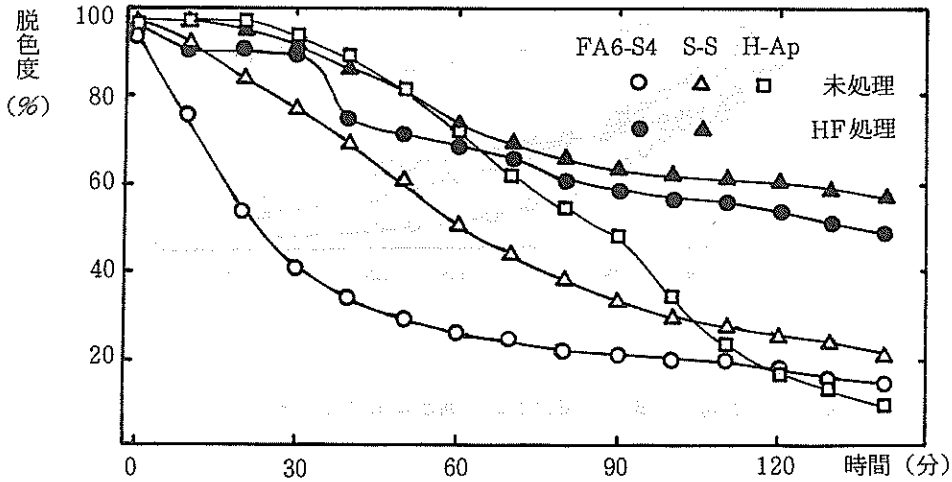


図-8 上向流方式（2 連結カラム）連続通水における脱色度の経時変化

FA6-S4 吸着材の未処理物は下向流方式（単相カラム）通水法と同じ傾向をしめすが、HF処理物は未処理物と比較してAD-50も長く脱色度も大きい結果を示している。

S-S 吸着材は脱色度及び吸着時間とも下向流方式（単相カラム）通水法と比較してよい結果を与えているが特にHF処理物はAD-50が最も長く脱色度も大きい値を示している。

H-Ap 吸着材は下向流方式（単相カラム）通水法と比較して脱色度が高くAD-50も長くなっている。下向流方式（単相カラム）通水法で示したようにAD-50の脱色時間と単位処理量を表-6に示す。

表-6 AD-50の脱色時間と単位処理量

事項 吸着材	脱色時間 (分)		単位処理量(ml/g)※	
	未処理物	HF処理物	未処理物	HF処理物
FA6-S4	21	140	0.7	4.7
S-S	60	190	2.0	6.3
H-Ap	92	—	3.3	—

※脱色時間内の処理量/吸着材のカラム充填量

上向流方式（2 連結カラム）連続通水法のAD-50の脱色時間と単位処理量は未処理物ではH-Ap > S-S > FA6-S4 の順にあるが、HF 処理物においてはFA-Sが未処理物の約7倍、S-Sでは約3倍に達し、HF 処理効果を裏づけている。

4. 5 吸着材および処理液のpH 変化

30分間振盪による吸着材のpH 変化は表-7のとおりである。

表-7 吸着材のpH

吸着材	FA6-S4		S-S		H-Ap	
	未処理	HF 処理	未処理	HF 処理	未処理	HF 処理
pH	9.6	6.7	10.1	6.9	8.3	—

未処理吸着材のpHはいずれもアルカリ性を示しているが、この結果は焼成体中の石灰成分の溶出によるものと考えられる。

またHF 処理物のpHが中性付近を示すのは残留HFの影響と考えられ、中和反応を示している。

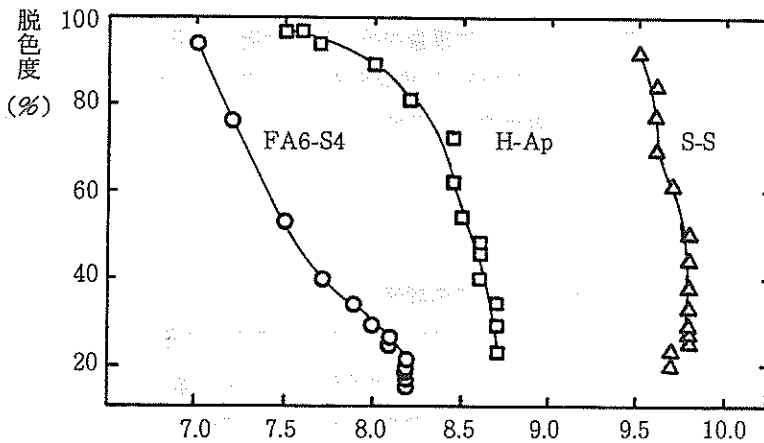


図-9 処理液のpHと脱色度の関係

図-9には上向流方式（2 連結カラム）連続法による処理液の脱色度と pH の関係を示したが、いずれの吸着材も流出時間の経過とともにpHが高くなる傾向を示し、それに伴って脱色度は低くなっている。FA6-S4の流出液はpH 6.0~pH 8.2、H-ApがpH 7.5~pH 8.7、S-SはpH 7.7~pH 9.7と変化し、吸着材が流出液のpHに影響を与えている。図には示していないが、HF 処理物の吸着材はFA6-S4、S-SともpHが6.0~7.2を示した。この結果はHF 処理物が弱酸性から中性領域を保持することによって脱色度が未処理物より高い値を示す結果と一致している。

4. 6 吸着材の再生処理

S-S (HF処理物) 吸着材の使用後の呈色は褐色系を示し糖蜜廃水中の色素吸着を示している。図-10は色素吸着したS-S (HF処理物) を削り取った試料の熱分析の結果である。

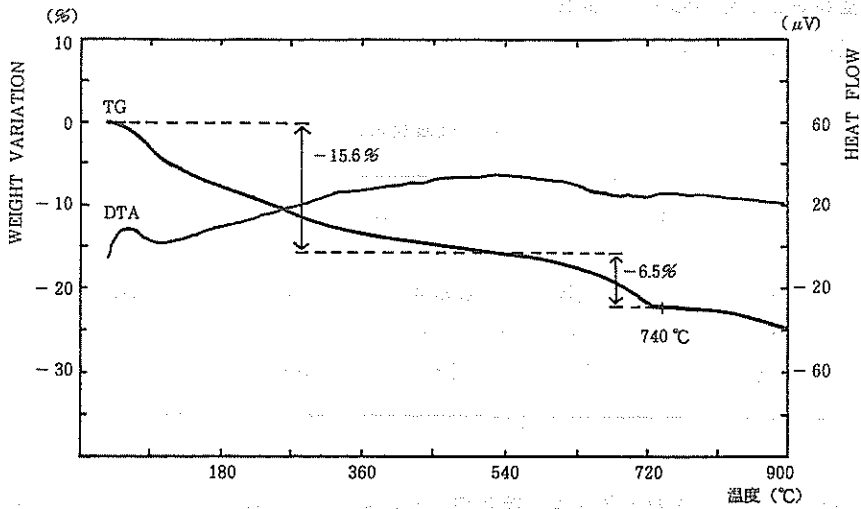


図-10 着色試料の熱分析

着色試料の示差熱反応は明瞭ではないが、熱重量曲線は50°C付近から吸着水の離脱によるものと考えられる重量減少があり500°C付近までに15.6%減少する。その後740°Cまでに6.5%の重量減少がみられるが、この重量減少は糖蜜中の着色成分の分解によるものと考えられる。従って着色試料の再生は750°Cで焼成する必要がある。

5. 総括

5. 1 ポーラスセラミックスの吸着材としての評価

本研究において吸着材として検討したFA6-S4、S-S、H-Apの細孔容積は $0.43\text{ml/g} \sim 0.9\text{ml/g}$ であった。この値は活性炭の $0.6\text{ml/g} \sim 1.8\text{ml/g}$ と比較して大きな違いは見られないが今回使用した吸着材は、細孔径が $0.83\mu\text{m} \sim 6.0\mu\text{m}$ であり吸着材として多用されている活性炭の $100\text{Å} \sim 400\text{Å}$ と比較して桁違いに大きく、いわゆるマクロポアに分類される細孔である。

また比表面積は $0.33\text{m}^2/\text{g} \sim 3.14\text{m}^2/\text{g}$ 程度であり、活性炭の $1000\text{m}^2/\text{g}$ と比較して表面積がかなり小さい物である。

細孔径が大きく、比表面積が小さいポーラスセラミックスは吸着材として利用する場合、不利な特性ではあるが、セラミックスの高強度、再生利用、耐熱性など有利な性質を保持しており、活性炭など炭素系吸着材との複合利用を図ることによって着色廃水の前処理材(濾過・吸着)として活用することが可能である。

FA6-S4、S-S、H-Apのうち、孔の特性評価は $S-S > H-Ap > FA6-S4$ の順であった。また、HF処理によって孔径が小さくなり吸着能が向上した。

5. 2 脱色法の違いによる吸着材の評価

FA6-S4、S-S、H-Ap 吸着材の脱色曲線は、図-7、図-8 に示したように破過点⁴⁾(限界通水量)が短く、短期間に吸着平衡に達する傾向がある。この傾向はHF 処理物より未処理物が強く、細孔径の特性と関係しているものと考えられる。

表-8 にAD-50の結果をまとめて示した。

表-8 AD-50処理液の特性

事項 吸着材	下 向 流 法			上 向 流 法		
	呈 色	脱色時間	単位処理量	呈 色	脱色時間	単位処理量
FA6-S4 (未処理物)	淡褐色	16分	0.3 (ml/g)	淡褐色	21分	0.7 (ml/g)
FA6-S4 (HF処理物)	淡褐色	16	0.3 "	淡褐色	140	4.7 "
S-S (未処理物)	淡褐色	32	0.7 "	淡褐色	60	2.0 "
S-S (HF処理物)	淡褐色	103	2.4 "	淡褐色	190	6.3 "
H-Ap	淡褐色	27	0.9 "	淡褐色	92	3.3 "

上向流法(2連結カラム)が下向流法(単相カラム)より脱色効果が高いのは、カラムの容量が大きく2連結であることと、下向流法と比較して吸着材と処理液の接触面積が大きいための結果と考えられる。

AD-50処理液の呈色は、淡褐色であるが糖蜜供試原水の暗褐色と較べて視覚的にも明瞭な違いが認められる。

回分接触による糖蜜廃水の処理は、破過点が極めて短いため同法による吸着材の活用は困難である。脱色法の違いによる吸着材の評価は、S-S (HF処理物)による上向流(2連結カラム)連続通水法が良い結果を示した。

5. 3 pHの違いによる脱色度の変化

糖蜜廃液の着色物質としてカラメル物質、メラノイジン及び鉄ポリフェノール化合物等の色素成分⁵⁾が確認されている。

これらの色素成分は、酸性領域においてはフロックを形成し沈澱する現象が見られる。

比嘉ら⁶⁾は、糖蜜廃液の酸性領域での挙動について検討しているが、1N塩酸によりpH2付近まで処理して行くと約50%の脱色効果があるとしている。

本研究ではpH処理をしていないが、糖蜜供試原水をpH2に調整しその濾液を当初供試原水とすれば丁度AD-50の処理液と同じとなり、脱色度がかなり向上するものと考えられる。

脱色度の良いS-S(未処理)は、材料そのもののpH10.1と強アルカリ性でありその処理水もpH9.7と高く、放流基準値(pH5.8~pH8.6)をクリアできない。

一方、S-S (HF処理物) による処理液はpH 6.0~pH 7.0と安定しており、糖蜜供試原水の処理材としてはS-S (HF処理物) の利活用が得策と考えられる。

5. 4 吸着材の再生利用

炭素系水処理材の再製法としては薬品再生、水蒸気再生、培焼再生がある。ポーラスセラミックス吸着材の利点として再生利用が容易であることがあげられる。セラミックスの焼成温度は仮焼(素焼)または本焼と目的に応じて任意に設定できるが、なるべく低温度で処理できれば合理的である。

糖蜜廃水の着色色素の分解温度は熱分析の結果から約750℃であった。この温度は素焼程度の焼成温度である。

6. ま と め

石炭灰、製紙スラッジ等の産業廃棄物とコーラル等の石灰質資源の利用開発を促進するためFA6-S4、S-S、H-Ap のポーラスセラミックスを開発し、それぞれの機能性について検討した。

ポーラスセラミックスは、その孔の特性により多くの機能性があり、その機能を活かした材料開発が期待されている。

本研究は、ポーラスセラミックスの機能性の一つである吸着作用に着目し、着色廃水(糖蜜廃水)の脱色材としての利用について検討した。

- 1) FA6-S4、S-S、H-Ap 吸着材は、HF 処理物と未処理物とでは孔の特性に違いがありHF 処理物がより細孔径が小さい。
- 2) 従って、糖蜜廃水の脱色度はHF 処理物が高く、S-S (HF 処理物) 吸着材がよい結果を示した。
- 3) FA6-S4、S-S、H-Ap 吸着材は、活性炭と比較して細孔径、比表面積において極端な違いがあり吸着能を低くしている。
- 4) FA6-S4、S-S、H-Ap 吸着材は、破過点(限界通水量)が短絡的で吸着平衡に達する時間が早く単独での利用は困難である。
- 5) FA6-S4、S-S、H-Ap の脱色度は、炭素系吸着材と比較して劣るが、AD-50を設定することによって両者の特徴を活かした処理効果が期待できる。
- 6) 糖蜜廃水は、pH 2 調整によって50%の脱色度となるが、この50%脱色度は本研究吸着材のAD-50に相当する。糖蜜廃水は、pH 2 調整・ポーラスセラミックス吸着材・炭素系吸着材と複合処理によって脱色度の向上が期待できる。
- 7) 糖蜜廃水の処理方法として回分接触法、下向流法、上向流法について検討した結果、S-S (HF 処理物) による上向流連続通水法がよい結果を示した。
- 8) 糖蜜色素吸着材の再生は、750℃で可能である。

参考文献

- 1) 山本登: 化学と工業、vol. 31 9号 p114~117
- 2) 服部信: 多孔性セラミックスの開発・応用: p 1~10、シーエムシー (1985)
- 3) 地域基盤技術研究開発事業報告書、p243~273、(財) 地域産業技術振興協会編
- 4) 水処理実験法、日本工業用水協会編: p426~469、コロナ社 (1975)

- 5) 海賀信好・三好康彦：公害と対策、vol. 27、No. 8、p723～730 (1991)
- 6) 比嘉三利・宮城周子・照屋輝一：沖縄県工業試験場業務報告17号、p51～59 (1989)
- 7) JWWA K. 113、水道用粉末活性炭試験方法、(社)日本水道協会 (1985)
- 8) 日本製糖工業会編：「糖蜜ハンドブック」104、日本糖蜜工業会 (1967)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。