

「湖沼底泥（ヘドロ）を活用した生物付着性の高い多孔質セラミックス ヘドロセラミックス製造技術の開発」第1報

小島 均* 飯村 修志*

1. はじめに

ヘドロを原料とした廃水処理及び底質直接浄化用微生物製剤保持担体として用いる微生物生物付着性の高い多孔質セラミックス：ヘドロセラミックス製造技術の開発を行った。

その第1段階として担体の比重の制御方法の手段として、原料配合及び焼成条件の検討を行った。

固定床の微生物処理及び好氣的条件化での汚濁底質直接浄化に適した低比重（表乾比重1.2~1.4）の担体の試作を試みた。

ヘドロ単味又は成形助剤として蛙目粘土（カオリナイト及び石英を主成分とする粘土）を0~10%程度配合し、1150~1170 に急速に加熱することにより表乾比重で約1.4の担体を得た。

2. ヘドロセラミックス試作の基礎試験

2.1 試験方法

1) 霞ヶ浦浚渫ヘドロの元素組成

茨城県玉里村村内に貯留されている浚渫ヘドロを採取し、120 で乾燥後ジョークラッシャーで粗砕、フレットミルで粉碎し1.0mmのふるいを通させた物を試料とした。

上記の試料について焼成条件に影響する元素組成の分析を蛍光X線分析（1:10希釈ガラスビド法）により行った。

2) 電気炉による焼成試験

他原料との混合による比重調整と成型性を検討するため、結合材として蛙目粘土（窯業原料）を使用しヘドロと数種の割合で混合したテストピースを調整し、焼成条件（温度と時間）を変えて焼成し、表乾比重と吸水率（静水）について検討した。表乾比重と吸水率（静水）の測定は、JISA 1135にしたがった。

ヘドロは前述の前処理を行った物を試料とし、表1に示す配合でテストピースを調整した。

表1 テストピースの原料配合 (wt/wt%)

配合	ヘドロ（乾燥品）	蛙目粘土（乾燥品）
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	60	40
5	40	60

テストピースは、電気炉による酸化雰囲気中で表2に示す急速昇温条件で焼成した。

窯業指導所

表2 焼成条件

電気炉による酸化焼成，引き抜き試験	
条件1	昇温速度：600 ~ S P = 30, 60 min S P : 1100, 1120, 1140, 1160
条件2	昇温速度：900 ~ S P = 10, 15, 20min S P : 1110, 1130, 1150, 1170

2.2 ヘドロセラミックス試作の基礎試験試験結果

1) 元素組成分析結果

各配合のテストピースの元素組成分析の結果を表3に示す。

表3 各テストピースの元素組成分析結果

	lg. loss	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO +MgO	K2O +Na2O
配合1	17.86	52.86	17.82	6.02	2.34	1.63
配合2	17.34	52.61	19.36	5.53	2.17	1.56
配合3	16.82	52.36	20.90	5.03	2.01	1.49
配合4	15.78	51.87	23.99	4.05	1.67	1.35
配合5	13.71	51.37	27.07	3.06	1.34	1.22

また、溶融発泡の目安として有用なRileyの溶融発泡組成を表4に示した。このRileyの発泡組成と今回使用したヘドロの元素組成を比較すると、低比重化のために必要な溶融に影響を及ぼすK₂O, Na₂Oの含有量が少なく溶融発泡がやや難しい材料であると推察された。

表4 Rileyの発泡組成 (wt %)

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO +MgO	K2O +Na2O
Rileyの 発泡組成	60 ~70	15 ~25	5 ~10	0 ~6	3 ~4

2) 電気炉による焼成試験結果

ヘドロの成型性は比較的良好で単味でも粒状に成型できたが、蛙目粘土の割合が多いほうが成型しやすい傾向であった。また、成型に必要な水分量は各配合とも乾燥試料の約50 (wt/wt%)であった。

焼成条件1による焼成試験の結果を図1から図4に、条件2による焼成試験の結果を図5から図7に示す。

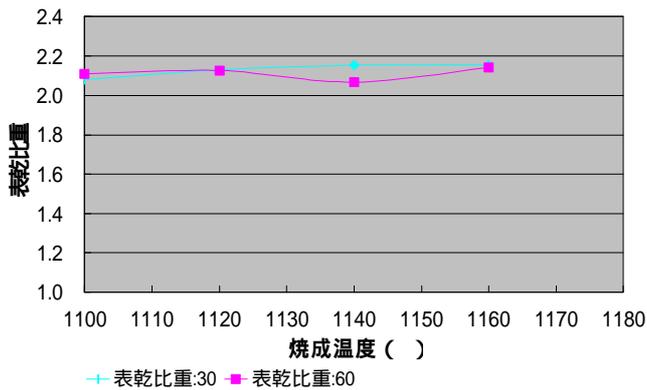


図1 焼成試験結果：焼成条件1 / 配合1の表乾比重

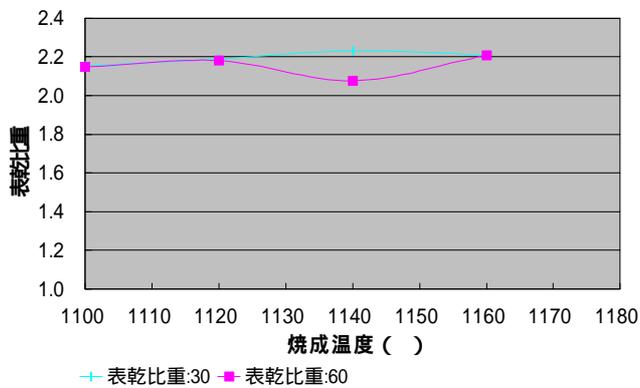


図2 焼成試験結果：焼成条件1 / 配合3の表乾比重

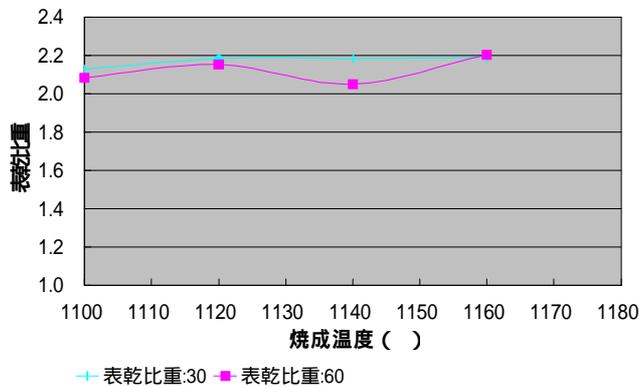


図3 焼成試験結果：焼成条件1 / 配合4の表乾比重

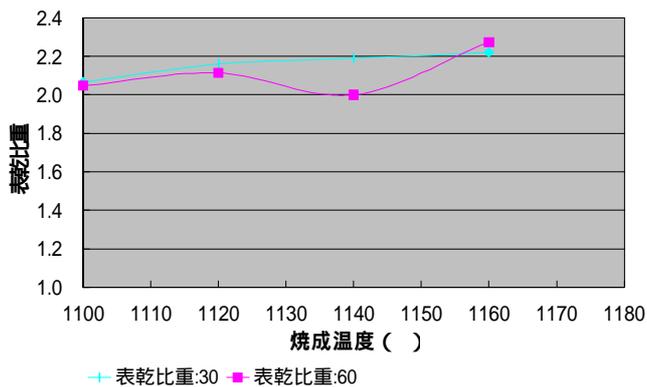


図4 焼成試験結果：焼成条件1 / 配合5の表乾比重

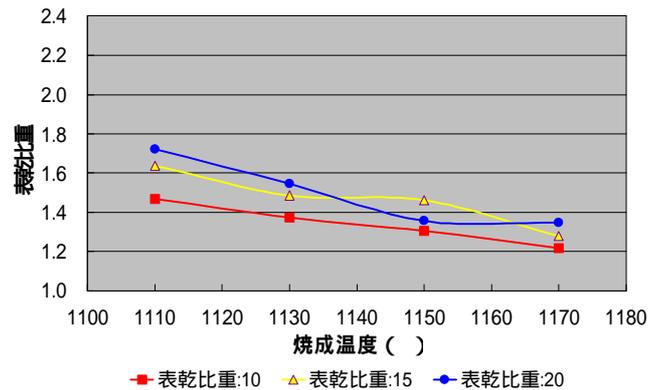


図5 焼成試験結果：焼成条件2 / 配合1の表乾比重

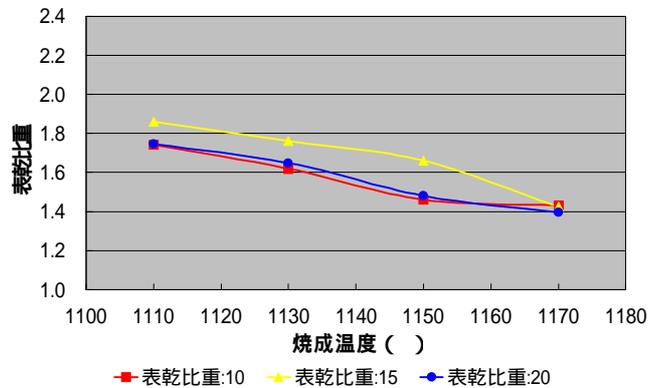


図6 焼成試験結果：焼成条件2 / 配合2の表乾比重

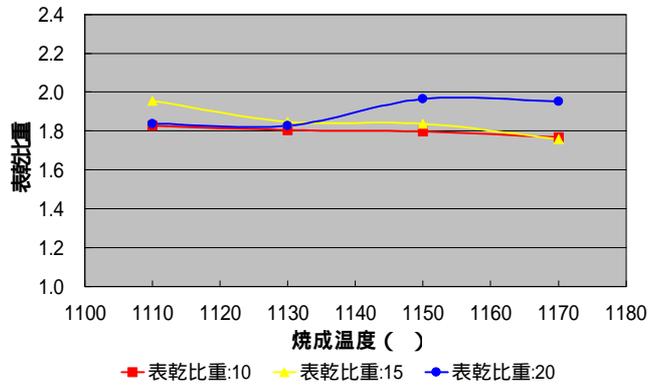


図7 焼成試験結果：焼成条件2 / 配合3の表乾比重

焼成条件1ではどの配合でも熔融発泡が起こらず、多孔質ではあるが表乾比重が高い結果となり、目的とする[表乾比重1.4]未満のヘドロセラミックスは得られなかった。

また、焼成条件2では、配合1から3は熔融発泡したが配合4及び5は焼成時にテストピースが破裂し、焼成品が得られなかった。

この結果から[表乾比重1.4]未満のヘドロセラミックスを得られる条件を表4に示した。焼成は、条件2のように短時間で高温にするのが有利であり、元素組成からも推定できるように蛙目粘土が少ない配合が低比重となった。また、吸水率は、いずれの条件でも概

ね10～15%程度であり比較的多孔質の担体を得た。

表5 表乾比重1.2～1.4を満足する条件

原料配合	焼成温度()	焼成時間(min)
1=ヘド ¹ ロ10：粘土0	1150～1170	10～20
2=ヘド ¹ ロ9：粘土1	1170	10～15

3. ロータリーキルンによる少量試作

3.1 試作方法及び評価方法

1) 試作方法

ヘドロセラミックス試作の基礎試験で得た条件から表5に示す条件を設定しロータリーキルンによる少量試作をおこなった。

表6 ロータリーキルンによる少量試作条件

原料：配合1（ヘドロ10：蛙目粘土0）
ロ-タリ-キルン設定
焼成温度：1150
回転数5 rpm
傾斜角2.5度
（滞留時間は9分から12分間程度）

2) 評価方法

焼成品の表乾比重と吸水率（静水）JISA1135に、気孔率はJISR2164にしたがった。

また、焼成品の表面及び切断面のSEMによる観察をおこない、表面及び内部の構造を検討した。

3.2 試作結果

試作したヘドロセラミックスを図8に、物性を表6に示す。目標値と比較しやや高めの表乾比重で約1.4のヘドロセラミックスを得た。

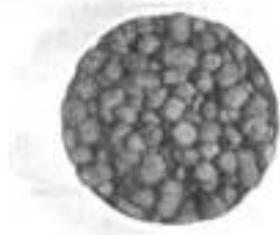


図8 試作ヘドロセラミックスr焼成品

表7 ロータリーキルンによるヘドロセラミックス試作結果

	静水 吸水率 (%)	表乾比重	絶乾比重	気孔率 (%)
測定値1	14.1	1.38	1.21	34.3
測定値2	14.0	1.41	1.23	33.7
測定値3	14.0	1.39	1.22	34.7
平均値	14.0	1.39	1.22	34.2

SEMによる表面の観察結果を図9及び図10に、断面の観察結果を図10及び図11に示す。試作したヘドロセラミックス表面の状態は、0.1mm～0.2mmの細孔が多数存在し、（特に破面）良好な微生物付着性を持つと思われる。また、内部に見られる細孔が低比重をもたらしたと考えられる。

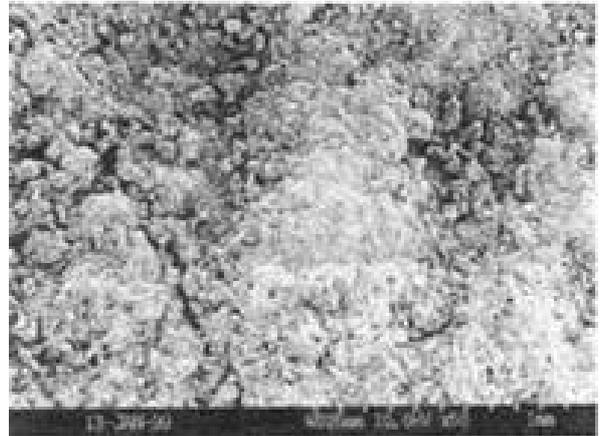


図9 試作ヘドロセラミックスSEM像

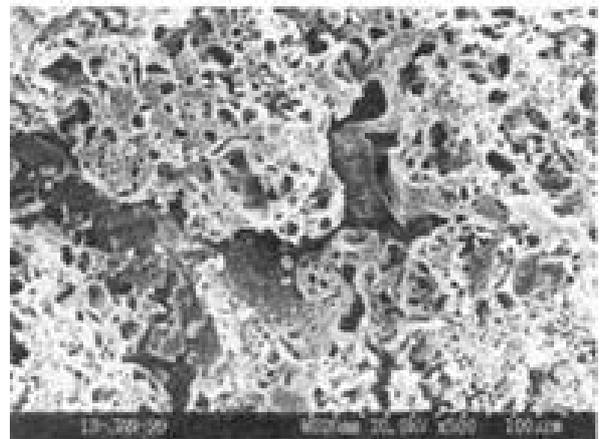


図10 試作ヘドロセラミックスSEM像

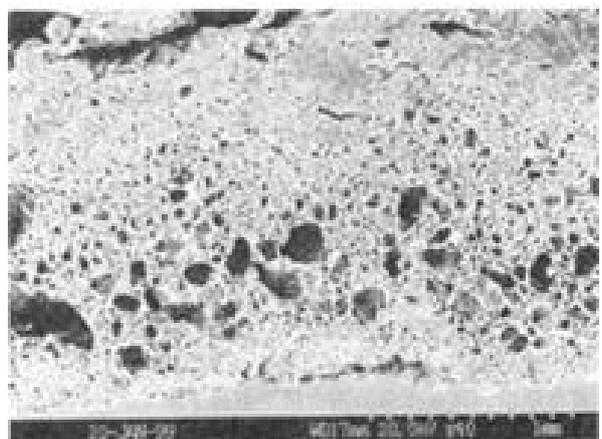


図11 試作ヘドロセラミックスSEM像

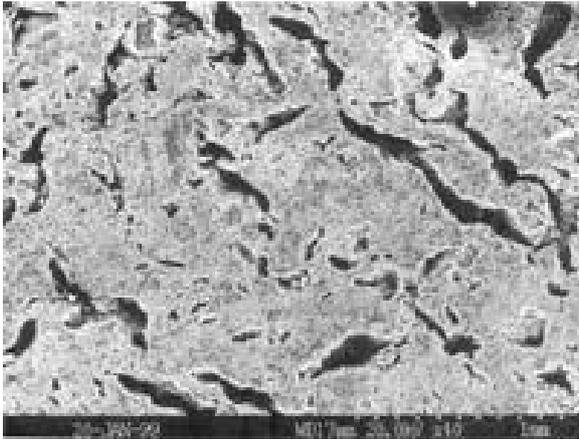


図12 試作ヘドロセラミックスSEM像

4. まとめ

玉里村村内で採取した霞ヶ浦浚渫ヘドロを主原料にした低比重[1.2~1.4]の担体の製造条件が見いだせた。その条件はヘドロ単味又は成型助剤として蛙目粘土を0~10%の範囲で添加, 焼成温度が1150~1170℃, 焼成時間が10~15minであった。

しかし, 回転窯で試作したヘドロセラミックスは表乾比重約1.4で目標値に対し比重が高く, さらに原料配合, 焼成条件等の検討が必要である。

試作したヘドロセラミックスはの微生物付着性に関する表面の孔の状態は, 0.1mm~0.2mmの孔が多数存在し, (特に破面) 良好な微生物付着性を持つと思われる。

今回の実験で使用したヘドロは[$K_2O + Na_2O$]成分が少ないため低比重の担体を得るには, 高めの焼成温度となった。今後は, 焼成温度の低下及び低比重化のため, 今後は, 霞ヶ浦各地の浚渫ヘドロの元素組成を調査し, 数種類のヘドロの配合による原料調整, 廃ガラス等の[$K_2O + Na_2O$][$CaO + MgO$]成分を含む融剤と成形助剤を使用した配合調整が課題である。

また, 原料配合や焼成条件による有害重金属類の溶出挙動の検討が必要である。

本研究は, 茨城県地域結集型共同研究事業「汚濁湖沼修復技術の開発」WG分類: WG 「生態工学を導入した汚濁環境水質改善」サブテーマ分類: A「底質の直接浄化手法の開発」の分担課題として実施したものである。

参考文献

- 1) 茨城県工業技術センタ - 研究報告, 19, 54~58 (1991)
- 2) 茨城県工業技術センタ - 研究報告, 20, 110~114 (1992)
- 3) 茨城県工業技術センタ - 研究報告, 21, 152~154 (1993)
- 4) 茨城県工業技術センタ - 研究報告, 24, 64~68 (1996)
- 5) 茨城県工業技術センタ - 研究報告, 25, 65~66 (1997)