

セラミック微細多孔体の製造技術に関する研究(第1報)

—多孔体の製造とキャラクターゼーション—

児玉 弘人* 飯島 義彦* 諏訪 幸雄*

1. 緒 言

多孔体は、吸着剤や微生物担体として有用な材料であり、最近の環境問題に対する関心の高揚と相よって、水質浄化用の材料として注目する県内企業も多い。

セラミック多孔体は窯業原料の陶土を比較的低温で焼成すれば容易に得ることができる。また、その中に有機物を配合し、焼成後有機物が存在していた場所を空隙にする手法はよく知られている。本研究は、この手法により、水質浄化用の微生物固定化用担体を開発することを目的とするが、主原料に砂利採石場から排出される廃泥を用いることで、廃棄物の活用化にも寄与しようとするものである。

本報告では、産業廃棄物の廃泥を主原料とし、細孔付与剤として石炭微粉を添加したものからつくられたセラミック多孔体の物性について、これまでに得られた知見を報告する。

2. 実 験

2.1 セラミック多孔体の製造

主原料の廃泥は、砂利採石場から排出されるもので、含まれる鉱物は珪石、長石、粘土で、主な化学成分は、 SiO_2 63%、 Al_2O_3 17%、 Fe_2O_3 6.0%、 K_2O 2.4%、 MgO 1.6%、 Na_2O 1.6%である。この廃泥を泥泉状にし、 $75\mu\text{m} \sim 180\mu\text{m}$ に篩い分けした石炭微粉体を添加、よく攪拌し混合する。そして乾燥後80メッシュの篩にとおした粉末を多孔体原料とした。次に、適度に水分調整した後、真空押し出し成形機でパイプ状に成形した。乾燥後、電気炉で焼成(昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 、最高温度で2時間保持)し、セラミック多孔体を得た。

2.2 セラミック多孔体の物性評価

セラミック多孔体の物性評価は、気孔率、全収縮率、嵩比重、比表面積(BET比表面積)、細孔径分布を測定することにより行った。嵩比重、気孔率は、3時間煮沸吸水後のデータより算出し、比表面積、細孔径分布は、77Kでの窒素ガスの吸脱着等温線を測定することにより求めた。また、多孔体切断面の観察は走査電子顕微鏡により行った。

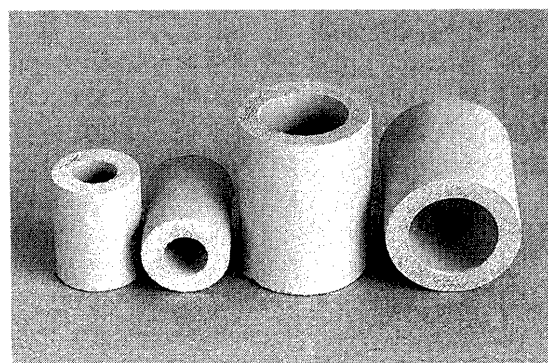
3. 結果及び考察

3.1 SEMによるマクロポアの観察と気孔率、全収縮率、嵩比重

前述の製法により得られたセラミック多孔体を図1に示す。石炭微粉を添加すると可塑性が減少するが、石炭微粉を20%含んでも成形上の問題は生じなかった。

図2はその焼成体の切断面の電子顕微鏡写真である。石炭微粉無添加では観察されない直径 $100\mu\text{m}$ 前後のマクロポアが多数観られる。この孔は石炭微粉が燃焼した後にできる空隙で、その大きさは添加した石炭微粉の粒径に依存するので、大きさの制御は比較的容易である。

次に、パイプ状セラミック多孔体の気孔率、嵩比重、全収縮率を表1に示す。廃泥のみを原料とした場合は、気孔率が40%で、石炭微粉を重量比で10%含むものは45%、20%含むも

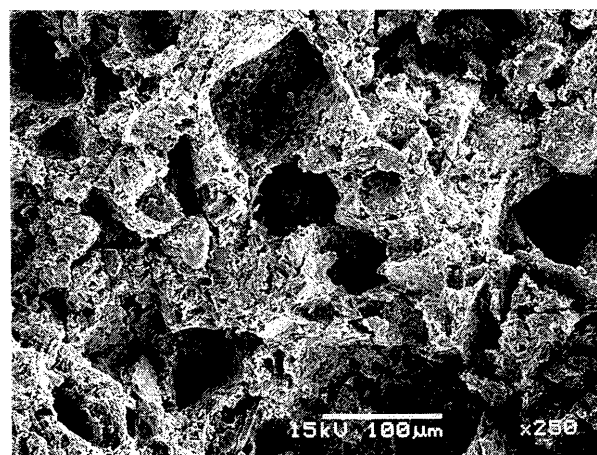


石炭微粉20%添加900 焼成

パイプ大: 外径2.9cm, 内径1.9cm, 高さ3.6cm

パイプ小: 外径1.9cm, 内径0.9cm, 高さ2.6cm

図1 パイプ状セラミック多孔体



石炭微粉20%添加, 900 焼成

図2 セラミック多孔仕切断面のSEM像

表1 セラミック多孔体の気孔率、嵩比重、全収縮率

石炭微粉 添加率	焼成温度	気孔率	嵩比重	全収縮率
0%	600(°C)	39.4(%)	1.6	5.7(%)
	800	39.4	1.6	5.9
	1000	34.7	1.7	8.2
10%	600	44.9	1.4	3.4
	800	45.2	1.4	3.5
	1000	40.1	1.6	6.2
20%	600	53.1	1.2	2.9
	800	53.8	1.2	2.8
	1000	49.2	1.3	6.1

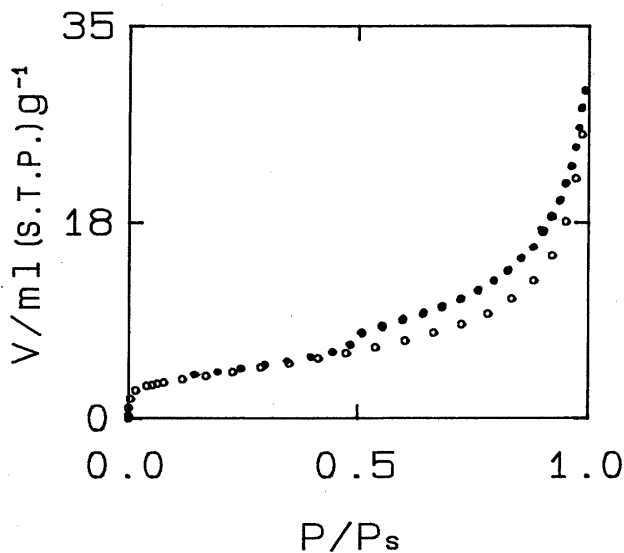
のは約50%となり、石炭微粉を添加することにより、気孔率が增大する。焼成温度に対する気孔率の変化は、600～900 の範囲はほぼ一定であり、1000 焼成では廃泥のみ

の場合は気孔率が35%に減少したのに対し、20%石炭微粉を含むものは49%と僅かしか減少しなかった。

全収縮率は石炭微粉を添加すると減少し、石炭微粉20%含有させたものは1000 で焼成した場合でも6%と非常に少なく、焼成による変形の心配はない。

3.2 比表面積、細孔分布

図3は、20%の石炭微粉を含む廃泥を原料にして600 焼成して得られた多孔体の77Kにおける窒素ガスの吸着等温線及び脱着等温線である。相対圧の増加とともに吸着量が増加し相対圧0.1付近で単分子層が形成され、それ以上の相対圧では多分子層が形成されている。吸着曲線と脱着曲線が一致せず吸着ヒステリシスが現れているが、これは毛細管凝縮によるもので、このタイプの吸着等温線はBD DTの分類ではN型に分類される。1)N型の等温線を持つものは、ポラスガラスなどメソポア（直径2～50nm）をもつ多孔体において観測され、この多孔体にはメソポアが存在していることがわかる。石炭微粉無添加の場合も同様な吸着等温線であり、メソポアができるのは石炭微粉添加によるものではない。



○：吸着等温線 ●：脱着等温線
測定サンプル：石炭微粉20%含有，600℃焼成

図3 77Kにおける窒素ガスの吸脱着等温線

図4は、上述の多孔体の脱着等温線からDo11imoreHea1法により解析した細孔分布曲線である。これによれば、半径2nmのところにピークが観測される。半径3nmから20nmにかけての細孔は一樣に分布し、それ以上の大きさの細孔は徐々に減少する分布となっている。焼成温度が高くなると半径2nmのピーク高さは著しく減少し、3nm～10nmの細孔が少なくそれ以上の細孔がやや多いという分布となった。

図5は、石炭微粉を20%含有させ焼成して得られた多孔体のBET比表面積の焼成温度による変化を表したものである。700 焼成までは約14m²/gだったものが焼成温度が800 を越えると減少し、1000 では1m²/g以下となった。吸着剤としてよく知られている活性炭は比表面積が約1500m²/g、ゼオライトは約500m²/gであり、これらに比べ比表面積は非常に小さく吸着剤としての能力は、活性炭やゼオライト

より遥かに劣ると推察される。

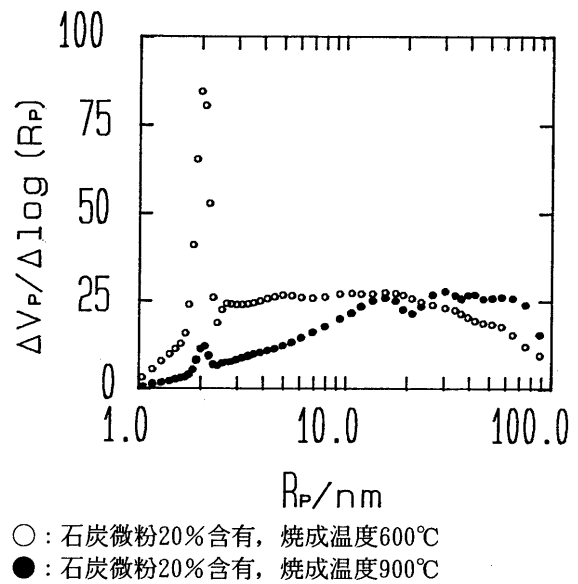
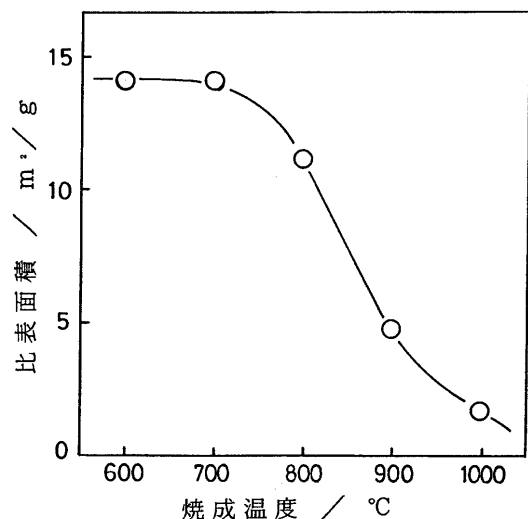


図4 細孔径分布曲線(DH法)



測定サンプル：石炭微粉20%含有

図5 焼成温度に対するBET比表面積の変化

4. 結 言

本研究では、主原料に産業廃棄物である廃泥を用い、セラミック多孔体を製造、その物性を調べた。その結果、有機物を添加し焼成後空隙を作るという手法により産廃物を原料にしても容易に多孔体をつくれることがわかった。メソポアが存在するものの比表面積は、吸着剤として活用できるほど大きな値ではなかった。また、微生物担体として有効なマクロポアの数、大きさは添加する石炭微粉の量、粒径によってある程度制御できるが、マクロポアはすべてが外部と通じておらず、すべての孔が有効に機能するわけではないという点は今後の課題として残される。

参考文献

- 1) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, “化学セミナー-16 吸着の科学”, 丸善