研究報告

多孔質セラミックろ材の製造

Development of a Manufacturing process for Ceramic
Filtration Medium having Porous Structure

大竹 武*

Takeshi Otake

外山 茂樹*

Shigeki Toyama

内田 邦夫*

Kunio Uchida

緒言

近年の水の浄化技術は、公害防止に関連して各方面から大きな関心が寄せられ、その内容も微生物処理、活性炭吸着法、膜利用など豊富となり、浄化機構も詳細な研究がなされるに至った。

このような情勢にあっては、いささか古典的な水処理技術のようであるが、ここではろ過清澄に関連してそのろ材の製造法について研究した。研究の動機は当東京工業試験所の技術相談の制度を通じて、ろ材の製造工程を合理化する問題を持ち込まれたことにある。

ろ過清澄は河川水や地下水など、主に天然水中の固形物や鉄分を除去して上水や工業用水にする方法として現在なお広く用いられているものである。ろ過の方法には、浄化の等級に応じて重力式急速ろ過法、重力式緩速ろ過法および圧力式ろ過法がある。ここでは最初に掲げた重力式急速ろ過法に用いるろ材を対象としており、この種のろ材に具備すべき条件は

- 1) ろ液の通過に対するろ過抵抗が小さいこと。
- 2) ろ材の目づまりを起こさないこと。
- 3) 化学的耐食性、温度に対する安定性、摩滅に対する機械的強度。
- 4) 希望の清澄度のろ液が得られること。

とされている。

天然のろ材としては従来天然の砂利、ろ砂などがよく使われているが、最近では人工の多孔質セラミックろ材が、重力式急速ろ過法用のろ材に適するとして着目され、いくつかの製品が市販されている。本研究は、このような製品の粒子の細孔径分布、粒径や形状係数などを測定し、ろ材として具備すべき条件との関係を求めた。

次に、ろ材として十分な性能を発揮する製品を能率的に製造するための工程を提案した。さらに工程を構成する単位操作の設計に必要な実験的資料に基づき製造工程の評価を行なったので報告する。

1. 製造方法

従来からの多孔質セラミックろ材の製造工程の一例を Fig. 1 に示す。原土は SiO_2 60~65%, Al_2O_3 17~20%, その他 Flux 成分 (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O) 10~15% の化学組成を持つ低級粘土である。これを粉碎して 100mesh 全通、200mesh 通過物 75~80% の粒度に調整する。次に重炭酸ナトリウム (NaHCO_3) を原土に

Fig. 1 製造工程

昭和50年1月20日受理

* 工業技術院東京工業試験所 (〒151 東京都渋谷区本町1-1)
TEL 03-377-5211

対して20%の割合で添加し、水を加えて混練した後、押出成形機によって円柱状に成形する。成形物は、250～300℃で乾燥するが、この過程で重炭酸ナトリウムが分解して二酸化炭素を発生し、これが粘土成形体内に封じ込まれて微細な孔が生じ、多孔質となる。これを回分式の焼成炉によって1150～1200℃の温度範囲で焼結し、冷却してから粗砕して所定の粒度にし、製品とする。さて、本研究の命題はこのような工程を合理化し、能率化するということである。簡単に考えれば、構成する単位操作のすべてをそのまま連続化し、計装を施すというののも一つの解答であろう。しかし、ここではもう少し原点にさかのぼって、このような製品と同等の品質のものを能率的に製造する工程を検討した。まず、Fig. 1の工程で改善できるのは、乾燥工程で重炭酸ソーダの分解によって多孔質化している点である。すなわち第一に多孔質なものを作るというのに、乾燥膨脹を前に押出しによりわざわざ圧密してペレットを作っている。もっともこの場合には圧密しないと重炭酸ソーダの分解によって二酸化炭素を生じてもそれがペレットの中に封じ込められず、したがって多孔質化しないであろう。第二は、多量の重炭酸ソーダを必要とし、さらに乾燥工程と焼結工程が別になっているから熱の損失も大きい。そこで著者らは皿型造粒機で粒子の滞留時間を短くしてゆるい圧密状態に成形する。または、オガクズを添加することによって多孔質化することをねらいとして、Fig. 1の右のような工程を提案した。まず、前記従来法と同様の粒度に微粉砕した原土をそのまま皿型造粒機によって球状に成形する。またはオガクズ(0.5mm全通物)を原土に対し、3～5%を添加して同じ皿型造粒機で成形する。オガクズの添加はオガクズが燃焼して消散することにより多孔質化させようとするためである。またペレットの焼結温度を低下させるためにケイ酸ソーダ溶液を造粒機上に噴霧しながらペレットにする。添加溶液の量は、20%程度でありケイ酸ソーダの量にして7～8%である。乾燥、焼成はロータリーキルンを用いて一つの工程で行なう。この所要時間は、回分式であると18～20時間を要するのに対し、3時間程度で焼結できることになる。焼成温度は従来法と同じ1150～1200℃である。焼成物は、粗砕してから整粒(粗粒1.0～1.5mm、中粒0.5～1.0mm、微粒0.3～0.5mm)して製品となる。この時0.3mm、以下の微粉末が10%程度生ずるが、これは原土に加えて再使用する。なお、飲料水中の水酸化鉄分の除去にこの整粒製品に過マンガン酸カリ(KMnO_4)などをコーティングしたものが非常に効果があり、所望に応じてこのような薬付された製品もつくられる。

Table 1 製品の性状

	見掛け比重	吸水率 (%)	気孔率 (%)	最密充 てん密度	摩滅率 (%)
本実験 H品	1.94	12.9	25.0	1.13	2.2
本実験 I品	1.69	18.8	32.0	1.04	2.4
従来法による 製品	1.78	17.2	30.6	1.06	1.4

2. 製品の性状

多孔質セラミックろ材として要求される物理的な性状は、見掛け比重1.5～2.0最密充てん密度1.0～1.2、吸水率15～22%、気孔率30～35%で、粒子の形状は扁平でなく、球状粒子であるとされている²⁾。また、摩滅率は、JWWA, A-103³⁾に従った試験方法で、3%以下とされている。従来法によって製造された市販品と、ここで提案した製造工程を想定して、実験室で試験したろ材の性状をTable 1に示す。本実験製品I型(オガクズ5%添加)および従来法による製品は、良質なろ材の性状を呈したが、本実験の製品H型(オガクズ無添加)は、やや気孔率にとぼしく、低吸水率のかたいろ材となった。また、この粒子はTable 2の体積形状係数に見られるとおり、製品I型および従来法による製品の0.216、0.236に対し、0.185と扁平粒子が多く見られる。Fig. 2は本実験品H、I、型および従来による製品の細孔分布を水銀

Fig. 2 各製品の細孔分布

圧入法（圧力，1000気圧）で測定したものである。図に示すように本実験品Ⅰ型が空孔容積がもっとも多く，また細孔分布としてはH型，Ⅰ型とも7.5μ以下のマクロポーアと750Åから0.75μの間のポーアが特に多い。これに対し，従来法による製品は1μ以下のミクロポーアが多い。

3. 水質浄化試験

ろ材に要求される直接的な性能は水質浄化能力である。そこで本実験品と従来法による製品および比較のために，もう一つの市販品の薬付品を加えて同一条件のもとに水質浄化性能試験を行ない，その良否を比較した。また天然ろ砂も参考までに実験試料に加えた。水質浄化試験の方法は，ガラス管（30φ×1200mm）に下から粗粒（1.0～1.5mm）中粒（0.5～1.0mm）微粒（0.3～0.5mm）の順に合わせて500gr，ただし天然ろ砂の場合は800grを充てんしてろ過槽を形成する。粗粒，中粒，微粒の割合は実際のろ過槽にならって，それぞれ35%，45%，20%の割合とした。試料の厚さはH品が69.0cm，Ⅰ品が73.5cm 従来法による製品が71.0cm 天然ろ砂が71.0cmであった。ろ過速度は，重力式急速ろ過速度⁴⁾（100～150m/day）に準じ，102m/day（50cc/min）の速度で行なった。用いた試料の性状をTable 2に示す。試験に用いた原水の濁度および鉄分含有量は，それ

ぞれ原水Aが0.3度，29.6PPM，原水Cが17.4度，390PPMであった。濁度および鉄分の測定法は日本水道協会の定める上水試験法⁵⁾に従った。この水質浄化試験の結果をTable 3に示す。上段の数値は，ろ過された清澄水の残留濁度および鉄分で，下段のカッコ内の数値はその除去率である。薬付しないろ材の浄化試験において，この実験のかぎりでは本実験品H，Ⅰ型，従来法による製品および天然ろ砂ともに，浄化能力に差が見られない。一方，薬付品になると，本実験品Ⅰ型および従来法による製品は，ほとんど同様の除去率を示したが，本実験品H型は，鉄分の除去率に前者のろ材よりも15%ほど低い率を示した。また，もう一つの他の市販品はさらに低除去率を示した。

この水質浄化試験の結果から考察して，鉄分除去に対しては，薬付なしの製品は多孔質ろ材でもあまり効果がなく，無孔質の天然ろ材と同じであることが判明された。しかし，鉄分以外の固形物，たとえば微細な有機物，あるいは無機物の除去には，多孔質であることが有効であることがわかった。これに対し，薬付品は濁度および鉄分にたいしともに2倍以上浄化能力を示し，その効果を現わした。また，この薬付品において，本実験品Ⅰ型および従来法による製品の多孔質ろ材と，本実験品H型およびもう一つの他の市販品の無孔質ろ材に浄化能力の差を生じ，多孔質ろ材の効果が現われた。

4. ろ過抵抗試験

ろ材のろ過抵抗も処理能力に関連して測定しておくべき数値であり，ろ材を評価する目安の一つである。そこで，前記水質浄化試験の装置を用い，同様に本実験品Ⅰ型，H型，従来法による製品，天然ろ砂について，同一条件のもとにろ過抵抗を測定し，比較考察した。実験は充てん層ろ材上面からろ過水液面までの水頭を，それぞれ0，20，40cmとなるように調節して，流下速度を測定

した。実験に用いたろ過水は，この場合基準と考えて蒸留水とし，20℃前後の室温で実験した。実験結果をFig. 3に示した。この図に示されるように，多孔質ろ材（H型，Ⅰ型，従来法による製品）においては，Ⅰ型，従来法による製品のろ過抵抗はほとんど変わらないが，H型はこれらにくらべてやや抵抗が小さい。天然ろ砂は，これら多孔質ろ材にくらべれば，2倍近くの抵抗を示した。無孔質天然ろ砂のろ過抵抗が大きいことは察せられるが，多孔質

Table 2 水質浄化，ろ過抵抗試験試料の性状

	見比	粗密充てん密度 (g/cm ³)	ろ過層の厚さ (cm)	空き	体積平均径 (cm)	容積基準平均ろ過抵抗 (1/m ²)	体積形状係数
H 品	1.94	1.02	69.0	0.464	0.126	1.30×10 ⁹	0.19
Ⅰ 品	1.69	0.96	73.5	0.430	0.123	1.28×10 ⁹	0.22
従来法による製品	1.78	0.96	73.0	0.460	0.125	1.06×10 ⁹	0.24
ろ 砂	2.77	1.59	71.0	0.424	0.113	1.75×10 ⁹	0.28

Table 3 水質浄化試験

	〔薬 付 な し〕				〔薬 付 品〕			
	原 水 A	原 水 C	原 水 A	原 水 C	原 水 A	原 水 C	原 水 A	原 水 C
	濁 度	鉄 分	濁 度	鉄 分	濁 度	鉄 分	濁 度	鉄 分
H 品	0	(PPM) 9.6 (67.5%)	12.0 (31.0%)	23.6 (39.4%)	0	(PPM) 6.6 (77.7%)	0.6 (96.5%)	10.0 (97.4%)
Ⅰ 品	0	10.5 (64.5%)	12.0 (31.0%)	22.6 (42.0%)	0	1.8 (93.9%)	0.4 (97.7%)	8.0 (97.9%)
従来法による製品	0	10.0 (62.8%)	11.4 (34.4%)	22.8 (41.5%)	0	2.8 (90.5%)	0.4 (97.7%)	5.5 (98.5%)
天然ろ砂	/	/	11.4 (34.4%)	22.8 (41.5%)	他の市販品→	5.0 (71.2%)	12.0 (69.2%)

ろ材層上面からろ過水面までの水頭

Fig. 3 ろ過抵抗試験

H型が同じ多孔質のI型や、従来法による製品よりも小さい抵抗を示したのは、粒子が扁平で、粗に充てんされ空げき率が大きくなったためであろう。一方、扁平な粒子は角が多く、摩耗されやすいという好ましくない面もある。総合的には本実験品I型は、ろ過抵抗も少なく、粒の形状も球状に近いので、ろ材としてもっとも良質なものといえよう。なお、JWWA、A-103に定める天然ろ砂の空げき率は円径砂（40～45%）、角の多い扁平砂（45～50%）、石英砕製砂（50～55%）である。

5. 薬品の水質浄化能力劣化試験

重力式急速ろ過法の装置では、通常、円筒エレメント型フィルタータンクが使用されている。原水はタンクの下部から入って、ろ過された清澄水は上部から出る。ろ過は約0.5kg/cm²から4kg/cm²の圧力で操作される。ろ過時間がながくなるにしたがって、ろ材中に固形物が蓄積され、水質浄化能力が減少する。この蓄積固形物の除去には、ろ過面積1m²あたり約3m³の逆洗水をもって洗浄し排除する。この洗浄中にろ材の消耗（薬品の脱落または粒の摩耗）が起り、ろ過能力が減退する。このため水質浄化能力劣化試験を次のようにして行なった。

まず、ろ材500gを直径80mm、長さ900mmの透明塩化ビニール製円筒に装入し、円筒を直立させた状態で、底から0.5m³/hr（空塔速度0.0046m/sec）の割合で送入する。これは実機でのろ材洗浄状態を模擬したもので、このような状態で60、120、180、240分経過した後、ろ材試料をとり出して、前記3の水質浄化試験方法で、濁度と鉄分除去能力を測定した。同時に試験前後の重量減少（0.3mm以下、粉になったもの）を求めた。この比較劣化試験の結果をFig. 4に示す。図に示されるように、洗浄時間を多くするにしたがって、各製品ともろ過清澄

Fig. 4 ろ過劣化試験

水中の鉄分残留量が増加し、除去能力が減退してくる。各製品で見れば、この試験においても本実験品I型と、従来法による製品の能力減退の傾向はほとんど差はないが、本実験品H型がこれらに比較して大きい。また、ろ材の摩耗の方は、従来法による製品、I型、H型の順に減量が多い。焼結がもっとも良いH型が（Table 1の吸水率より判断される）摩減減量しやすいのは、粒子の形状が扁平で角が多いためである。また、低多孔質性なので、焼付られた薬品の量も少なく落ちやすい。これに反して、I型、従来法による製品は粒の形状が球状に近く摩耗には強い。また、多孔質性であるがゆえに焼付られた薬品の量も多く、粒子の内部孔にも薬品が浸透して脱落しにくいので、水質浄化能力の劣化も少なくなっている。

6. 製造工程の試設計

開発した本実験法のプロセスレイアウトの概略をFig 5に示す。この工程は処理能力時間当たり1トンのプラントである。概要を説明すれば、まず微粉碎された粘土は、原料タンクから秤量フィーダーを経て造粒機に供給される。また、別のタンクよりオガクズも同時に供給し、造粒機の皿上で混合され、水ガラス溶液の散布によって7～10mm程度に造粒される。造粒物はロータリーキルンに供給され、ここで乾燥と焼成が同時におこなわれる。焼成温度は1150～1200℃滞留時間は約3時間で焼成品となる。冷却後、粗砕機によって粗砕し、粗粒（1.0～1.5mm）、中粒（0.5～1.0mm）、微粒（0.3～0.5mm）にふるい分け、それぞれの粒度の製品として貯蔵する。0.3mm以下の微粉物は原料タンクに戻して再使用する。この工程での造粒機の容量は、皿の径が1.2mで十分であり、ロータリーキルンの容量は径が1.0m長さが20m程度のもので良い。記入した数値は、物質収支の値である。なお、この工程による製品のコスト計算をTable 4に示す。このコスト計算は47年に計算したもので、現在

Fig. 5 プロセスレイアウト

Table 4 製品のコスト計算

製造原価	
〔24ton/day……7,200ton/year〕	
原料費	6,410 {粘土 水ガラス オガクズ
光熱水費	585 {重油 44KWH×7円×0.6 重油 55L×7円 水 0.5m³×30円
人件費	2,080 1,000千円×15÷7,200ton
修繕, 保険	1,160
固定資産税	
償却, 金利	3,750 {120,000千円×0.15÷7,200ton 120,000千円×0.1÷7,200ton
薬品代	13,970 {過マンガン酸カリ 塩化マンガン 硫酸マンガン 硫酸バンド
合計	27,955

では約2倍ぐらいになっていると思われるが、当時市販品の薬付製品価額はトン当り6万円前後であった。これに比較すれば、本方法による製造原価は27.955円/tであるから約半値となり、これに諸経費、営業費を加えても販売価額は前記市販品よりは30%程度の安値になろう。

7. 結 言

ろ過材の製造法の合理化について、製造工程を簡素化することによって、製造コストの低下をねらい、さらに量産と燃料費を節減するために焼成としてロータリーキルンを用いたプロセスを提案した。このプロセスを想定して実験的に試料を作成し、その性状の測定、および水質浄化、ろ過抵抗、ろ過劣化などの試験を行ない、多孔質セラミック品の市販品と比較検討した。その結果、多孔質の本実験品I型においては、従来法による製品に何ら遜色のない良質の多孔質セラミックろ材であることが立証できた。一方、多孔質でない本実験品H型においては、種々のろ過試験において従来法による製品よりやや劣るものとなった。しかし、いずれも経済的には有利であることを示した。

謝 辞

この実験に当って、原料および市販品ろ材の提供と御協力を賜った築谷鉦産株式会社；築谷社長、加藤製造部長に謝意を表します。

引 用 文 献

- 1) 粉体工学ハンドブック：570～575 朝倉書店(1965)
- 2) 杉本泰治：ろ過とろ過助剤83～87 地人書館(1971)
- 3) 日本水道協会：JWW A103
- 4) 用水廃水便覧：265～267 丸善 (1964)
- 5) 上水試験方法：日本水道協会 111～118, 274～276

Author's Abstract

Development of a Manufacturing Process for Ceramic Filtration Medium heving Porous Structure

by

Takahashi Otake, Shigeki Toyama and Kunio Uchida

(National Chemical Laboratory for Industry)

The authors improved a manufacturing process of filtration medium to clean used water. The process includes a pan type pelletizer and a rotary kiln which may permit mass production and low fuel consumption. The main ingredient is a clay consisted of 60~65 wt. $\text{SiO}_2\%$, 17~20% Al_2O_3 and remaining flux components (Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O and Na_2O). The porous structure necessary to keep high quality as a filtration medium is given by adding saw dust. The sample produced by a laboratory plant was subjected to a series of quality test and compared with articles in market. The result was quite satisfactory, and the cost estimated with the proposed process was also moderate.