

# 汚水浄化フィルターとしての粘土と火山性ガラスの活用

中村祐三<sup>a)</sup>, Norhayati Ahmad<sup>b)</sup>

a) 鹿児島大学大学院理工学研究科機械工学専攻

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

b) Department of Materials, Manufacturing and Industrial Engineering,

Faculty of Mechanical Engineering,

Universiti Teknologi Malaysia,

81310 Johor Bahru, Johor, Malaysia

## 要旨

本研究では、汚水浄化のためのフィルターとして、耐腐食性、耐熱性に優れたセラミック材料を素材とする多孔質材料を、安価で豊富な天然資源より作製することを目的とする。この目的のため、九州南部に広く分布する火山灰土壌に含まれる火山性ガラスのシラスから作られるシラスバルーン、また、火山灰・シラスとの比較材料としてマレーシア特産の粘土を用いた。粘土ではゲル・キャスト法を用いてモノマーを混合し大気中で無圧焼結することで、シラスバルーンの場合には放電プラズマ焼結（SPS）を用いて多孔質セラミック材料を作成した。いずれもろ過試験では良好なフィルターとしての性能を示し、気孔のサイズや分布ならびにそれらを制御する因子ならびにフィルター性能向上に関する知見が得られた。しかし、粘土フィルターに比較してシラスバルーン製のフィルターはろ過性能が劣っていたことから、より高機能の汚水処理フィルターの製造を実現するためには、SPSによるシラスの焼結特性について今後の検討が必要である。

## 1. 緒論

近年の工業産業の発展，都市の人口過密化，地域開発の急速化等により，東南アジアの諸国においては，さらなる社会経済発展が望まれるとともにそれに付随して生じる環境問題が深刻になりつつある<sup>1),2)</sup>．このような環境問題は工業産業ならびにそれに関連するものだけに限らず，農業にも起因する．例えば，マレーシアは世界の約半分の生産量を誇るパーム油の産地であるが，1971年から1989年までにパーム油の生産は飛躍的に伸び，これに伴う河川汚染の原因となるBOD（Biological Oxygen Demand，生物化学的酸素要求量）は一気に増加して，廃水の水質保障が厳しく求められるようになった<sup>3)</sup>．<sup>4)</sup> マレーシア政府は1974年にEnvironmental Water Quality Actを制定し，水質指標（WQI, water quality index）を定めて水質検査を行ってきている．Table 1はNational Water Quality Standards (NWQS) for Malaysiaの指標のうちから選んだものと，その指標によって定められる水質のクラスを表している<sup>5)</sup>．2006年の調査では，146の河川において1064箇所の水質調査が実施され，34%が軽度の汚染，8%が汚染と判断されており，下流では汚染の程度が増すことが示唆されている<sup>5)</sup>．また，この調査では2000年頃までには汚染の割合が落ち着いて減少したものの，近年また増え続けている傾向が見られる．調査によると主要な汚染物質はBOD，アンモニア性窒素（ammoniacal nitrogen, NH<sub>3</sub>-N），浮遊物質（suspended solids）であって，BODは農業関係や工場からの処理されていない汚水によるものであり，アンモニア性窒素は生活排水，家畜などによるものとされている．また2004年の調査では，汚染の約4割が製造業からの廃水によるものであり，約6割が汚水処理場によるものとされている<sup>6)</sup>．

工業・農業廃水あるいは生活排水を環境に排出する場合に，再び利用する水質を得るために，また，環境保全のために，廃水中に含まれる汚染物質を取り除くことが必要となる．除去する対象はイオン，分子程度の1 nm以下（reverse osmosis），インフルエンザウィルス程度の100 nm以下（ultrafiltration），バクテリア程度の10 μm以下（microfiltration），それ以上の大きさ（conventional filtration）等，様々な大きさの異なる物質に対するろ過となる<sup>7)</sup>．このためそれぞれに適したろ過用の多孔質材料が必要である．本研究では，ultrafiltrationを可能とするセラミック材料による多孔質ろ過材料を作成することをゴールとしているが，このように微細な汚染物質の除去する前段階としてのミクロンサイズの汚染物質をろ過するセラミック多孔質材料をまず作成することを目的としている．また，大量の使用を可能としたい地域の特徴を鑑みて，安価で手に入りやすい自然素材からのセラミック多孔質材料を作成することを目的としている．これらの目的のため，マレーシアにおいて豊富にある粘土の一つであるサヨング・ボール粘土（Sayong ball clay，以下SBCと呼ぶ），鹿児島において豊富にあるシラス，特に内部に気孔を有するシラスバルーンを用いることにした．SBCの場合には，ゲル・キャスト法により有機材料と粘土粒子を混合し，通常の大気中において無圧焼結を行っ

た．焼結を行う加熱過程で有機材料は大気中の酸素と反応して無くなり，後に微細な気孔を残すことになる<sup>8)</sup>．シラスバルーンを用いた多孔質材料の作成においては，短時間，低温度で焼結が可能である放電プラズマ焼結法（spark plasma sintering, SPS）を用いて，シラスバルーンが元々有する気泡を利用することを考案した<sup>9)</sup>．本報告では，特に，SBC とシラスバルーンの焼結特性と支配因子，ならびにろ過実験の結果の比較について述べる．なお，本報告は，マレーシア工科大学（以下 UTM），N. Ahmad 博士との共同研究として得られたもの<sup>8~11)</sup>の中から，ろ過試験まで実施した結果についてまとめ，これらについて定量的に解析して新しい知見を得たものである．また，汚水浄化用の多孔質セラミックフィルターとして桜島の降灰を利用することも本研究の目的であり予備的な実験を行ってきた．しかし，火山灰はガラス成分ならびに結晶質鉱物を多く含むことから，SBC とシラスの中間に位置するものとして，本報告では SBC とシラスバルーンの結果についてのみ述べる．

Table 1. Selected NWQS for Malaysia and corresponding water quality<sup>5)</sup>.

Parameter	Unit	Class*					
		I	IIA	IIB	III	IV	V
Ammoniacal Nitrogen	mg/l	0.1	0.3	0.3	0.9	2.7	>2.7
BOD	mg/l	1	3	3	6	12	>12
COD	mg/l	10	25	25	50	100	>100
DO	mg/l	7	5-7	5-7	3-5	<3	<1
pH		6.5-8.5	6-9	6-9	5-9	5-9	-
Color	TCU	15	150	150	-	-	-
Electrical Conductivity	umhos/cm	1000	1000	-	-	6000	-
TDS	mg/l	500	1000	-	-	4000	-
TSS	mg/l	25	50	50	150	300	300
Turbidity	NTU	5	50	50	-	-	-
Faecal Coliform	counts /100mL	10	100	400	5000 (20000)	5000 (20000)	-
Total Coliform	counts /100mL	100	5000	5000	50000	50000	>50000

\* Class I: Conservation of natural environment water supply (no treatment necessary). Fishery I - very sensitive aquatic species

Class IIA: Water Supply II - conventional treatment required. Fishery II - sensitive aquatic species

Class IIB : Recreational use with body contact

Class III : Water Supply III - extensive treatment required. Fishery III - common, of economic value, and tolerant species livestock drinking

Class IV: Irrigation

## 2. 実験方法

### 2. 1 原料粉末

Table 2 に、X 線蛍光分析を用いて調べた SBC とシラスバルーンの化学組成を示す。これらの原料粉末はいずれも市販のものであり、主成分は  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  であるが、SBC では  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の組成がそれぞれ 48.3 wt%, 35.43 wt% であるのに対して、シラスバルーンでは前者が 74.9 wt%, 後者が 13.3 wt% でシリカの成分が圧倒的に多いことがわかる。また供された SBC 粉末は顆粒状でありその平均の大きさは約 100  $\mu\text{m}$  であったが、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察用で認めれた個々の粒子の平均径は約 10  $\mu\text{m}$  であった。一方、シラスバルーンでは粒度分布測定による平均径は約 35  $\mu\text{m}$  であり、SEM 観察の場合と大差なく、一様に球形をしていた。

Table 2. Chemical compositions of SBC and Shirasu balloons (wt%).

Sample	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	others
SBC	48.26	35.43	0.75	1.06	0.36	0.14	0.17	13.83
Shirasu balloon	74.90	13.30	2.34	0.18	1.31	0.21	3.29	4.47

### 2. 2 SBC 多孔質材料のゲル・キャストイングと焼結

まず、モノマーとしてメタクリルアミド (MAM) を 0~20% 含む水溶液を、クロスリンカーである N, N'-メチレンビスアクリルアミド (MAD) と 6:1 の割合で混合した後、SBC 粉末を 55% の割合で添加して、24 時間攪拌混合して均一な分散体とした。次に重合を促進するため、1-オクタノール、テトラメチルエチレンアミドならびに過硫酸アンモニウムを添加して、ジルコニアボールを用いて 3 時間攪拌し、均一なスラリーを得た。スラリーを型に注入して高湿度中で 2 時間キープした後に、333K で乾燥した。乾燥後、型から取り出した混合体を 873 K で加熱して MAM ならびに MAD を焼き飛ばした。その後、1473 K で 1 時間の焼結を行った。焼結体は密度測定用のディスク状のものならびにろ過試験に用いる形状のもの 2 種類を作った。これらの実験は UTM で行われた。

### 2. 3 シラスバルーン多孔質材料の焼結

2.59 g のシラスバルーン粉末を、内径が 20 mm の円筒形のグラファイトの型に注ぎ、上下からグラファイト棒で挟み込んだ。このグラファイトの型を、SPS 装置の真空チャンバーの試料台に置いて、バルーン形状を壊さないように SPS 装置の最低荷重を用い

て 8.3 MPa の圧力でステンレス棒ならびに台で抑えた後、10 MPa まで真空を引いた。この後、パルス状の直流電圧を負荷し、873 K~1123 K の温度で 10 min の焼結を行った。焼結体の温度はグラファイト型に装着した熱電対で測定し、加熱温度が目標値を越えないように低温では 100 K/min、目標とする焼結温度近傍では 50 K/min の昇温速度で加熱した。この昇温速度、焼結温度の制御は、SPS による他の焼結体の作製に用いている条件<sup>12)</sup>と同等である。これらの実験は鹿児島大学で行われた。

## 2. 3 焼結特性と組織の解析

本実験では多孔質材料を得ることを目的としているので、密度ならびに気孔率の測定を行った。密度は、空気中での重量  $W_a$  を体積  $V$  で割って得られる嵩密度  $\rho_B$ 、ならびにアルキメデス法で測定される見かけ密度  $\rho_A$  を測定した。嵩密度と見かけ密度はそれぞれ、

$$\rho_B = W_a / V, \quad \rho_A = W_a \rho_w / (W_a - W_w) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $W_w$  と  $\rho_w$  はそれぞれ水中での重量ならびに水の密度 (=1 g/cm<sup>3</sup> で近似) である。嵩密度は表面に繋がっている開気孔とマトリックス中にある閉気孔の体積が含まれており、見かけ密度は後者のみの体積が含まれている。このことから、全気孔の体積分率として全気孔率  $P_T$ 、開気孔のみの体積分率として開気孔率  $P_O$ 、閉気孔の体積分率として閉気孔率  $P_C$  を以下のように定義した。

$$P_T = 1 - \rho_B / \rho_t, \quad P_O = 1 - \rho_B / \rho_A, \quad P_C = P_T - P_O \quad (2)$$

ここで  $\rho_t$  は気孔がないときの真密度である。SBC の焼結条件では多数の気孔が SEM で観察されたことから、真密度は得られず、気孔率を評価できなかった。しかし、シラスバルーンについては、1200 K 程度の SPS による焼結で密度が最大値に達して飽和し、また、SEM 観察でも気孔の存在が認められなかった<sup>10)</sup>。これらの実験で得られた 1200 K 程度での平均密度は 2.34 g/cm<sup>3</sup> である。後述するように、本実験では 1123 K において焼結した試料の見かけ密度が 2.40 g/cm<sup>3</sup> となったことから、他の結果との比較より、この値を真密度  $\rho_t$  の値とみなして気孔率を評価した。

材料の作製に焼結を用いる際に重要な問題の一つとして、焼結による体積の収縮や形状変化がある。本研究では、このことに関する知見を得るために、焼結前後での収縮率を測定した。本研究で用いた収縮率の定義は以下の通りである。

$$\Delta V / V_o = (V - V_o) / V_o \quad (3)$$

ここで、 $V_o$ 、 $V$  はそれぞれ焼結前後の試験片の体積である。

SBC 焼結体ならびにシラスバルーン焼結体の組織を SEM で観察し、気孔の大きさや形態に関する知見を得た。特に、SBC 焼結体では焼結前の MAM の初期含有率と気孔の形態との関係、シラスバルーン焼結体では焼結温度と気孔の形態との関係について調べた。

## 2. 4 ろ過試験

SBC 焼結体, シラスバルーン焼結体のろ過試験は, UTM にて行われた. UTM 内にある池の水を試験水として, ろ過前後の pH, COD (化学的酸素要求量, chemical oxygen demand), BOD, TSS (全浮遊物質, total suspended solids), 濁度 (turbidity), 色度 (color) について調べられた<sup>8), 9), 11)</sup>. これらの値が水質とどのような関係にあるかは Table 1 に示されている. ただし, 試験片の作成の都合上, 後述するように, SBC 焼結体とシラスバルーン焼結体は同一の試験水が用いられず, 著しく異なった条件でのろ過試験となり, また, 調査された項目についても若干異なった. 従って, 本研究ではこれらの違いを加味しながら, SBC ならびにシラスバルーン多孔質材料のろ過特性について検討することにした.

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 SBC 焼結体の密度と組織

Fig. 1 は, SBC 焼結体の見かけ密度 (○印) ならびに収縮率 (●印) と MAM 含有率との関係を示すものである<sup>8), 11)</sup>. なお, 図中の実線ならびに破線の曲線は, 今回, それぞれ見かけ密度, 収縮率を MAM の含有率  $f_{MAM}$  の関数として,

$$\rho_A = 2.43 - 1.09 \exp(-1466 f_{MAM}) \text{ g/cm}^3 \quad (4)$$

$$\Delta V / V_o = 36.8 - 17.7 \exp(-4935 f_{MAM}) \% \quad (5)$$

を用いて最適化で得られた曲線である. Fig. 1 からわかるように, MAM を添加しないときの見かけ密度は  $2.43 \text{ g/cm}^3$  であり, MAM の添加とともに急激に減少して, 20% の添加では見かけ密度が約半分になっていることがわかる. 一方, 収縮率は, MAM を添加しないときには 36.8% であってとても大きい, MAM の添加により減少し, 5% 以上の MAM 添加では収縮率は 20% 程度の一定の値を示している. これらの MAM 含有率依存性は, 上に与えた飽和傾向を示す, (4)式, (5)式の指数関数型の依存性からも明らかである. また, これらの結果は, MAM の添加量の増加とともに密度は減少するものの, 試験片の体積変化は添加なしのときよりも小さいことを示している. フィルターとしては気孔率がある程度大きなものが望ましい. しかし, 気孔が大きければ微細な粒子を通してしまうので好ましくない. この観点から気孔の形態を確かめておくことは重要である. Fig. 2 は, MAM を 5% 添加した SBC 焼結体の組織を表す SEM 像である. これより, 数  $\mu\text{m}$  ~ 数  $10 \mu\text{m}$  の大きな気孔に加え, 詳細に見ると  $1 \mu\text{m}$  以下の気孔がマトリックス中に多数存在することがわかる. MAM をより多く添加することでこのような微細な気孔の密度が増加することが期待されたが, 実際には, 大きな気孔の数が増し, 微細な気孔は減少した<sup>8), 11)</sup>.

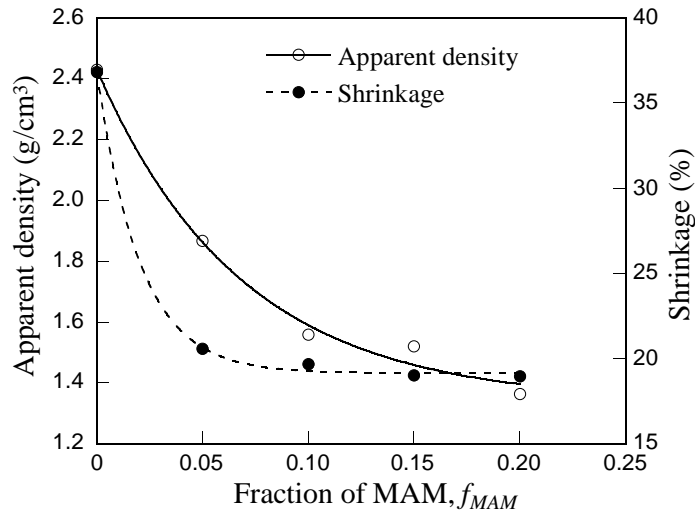


Fig. 1. Dependence of the apparent density and shrinkage of SBC membranes on the fraction of MAM.

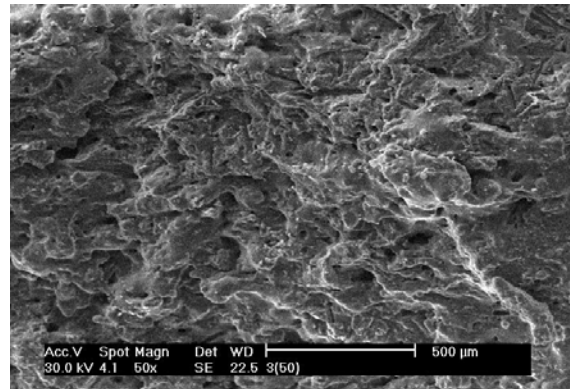


Fig. 2. Microstructure of SBC membrane with 5% MAM sintered at 1473 K.

### 3. 2 シラスバルーン焼結体の密度、気孔率と組織

Fig. 3 に、SPS で焼結したシラスバルーン焼結体における嵩密度 (○印) と見かけ密度 (●印) の焼結温度  $T$  との関係を示す. なお、図中の実線ならびに破線の曲線はそれぞれ、以下の式を用いて嵩密度と見かけ密度を表したものである.

$$\rho_B = 0.607 + 1.532 \{1 - \exp[-(T/T_0)^{105.9}]\} \text{ g/cm}^3 \quad (6)$$

$$\rho_A = 1.198 + 1.208 \{1 - \exp[-(T/T_0)^{87.1}]\} \text{ g/cm}^3 \quad (7)$$

いずれの式においても、 $T_0 = 1100 \text{ K}$  としている. これらの結果ならびに解析より、873 K から約 1050 K までの温度ではいずれの密度もほぼ同じであり、1050 K 以上の温度で急速に密度が増加する傾向があることがわかる. また、式(6), (7)中の  $T_0$  の値は、Fig.



3に点線で表したように、緻密化が急速に生じている温度範囲内にあり、密度の温度変化率が最大となる温度を表している。シラスのガラス転移温度は材質によって異なるが、1113 K から 1173 K とされている<sup>13)</sup>。ガラス転移温度以上の温度ではシラスは軟化して粘性流動によって焼結が促進されることが期待される。本実験結果においては SPS によりシラスバルーン焼結体の緻密化が 1050 K 以上より生じており、これは上記のガラス転位温度よりも若干低い、これ以上の温度での急速な緻密化は粘性流動に起因した焼結促進によるものと考えられる。一方で、本実験結果は、SPS を用いることにより、ガラス転移温度よりも十分に低い温度で、低密度の多孔質焼結体が得られることを示している。なお、収縮率は 873 K~973 K ではほぼ 0% であり、1023 K、1073 K ではそれぞれ僅か 2%、4% であったことから<sup>9)</sup>、ニアネットシェイプの多孔質セラミック材料の作成法としても SPS は有用であることがわかる。

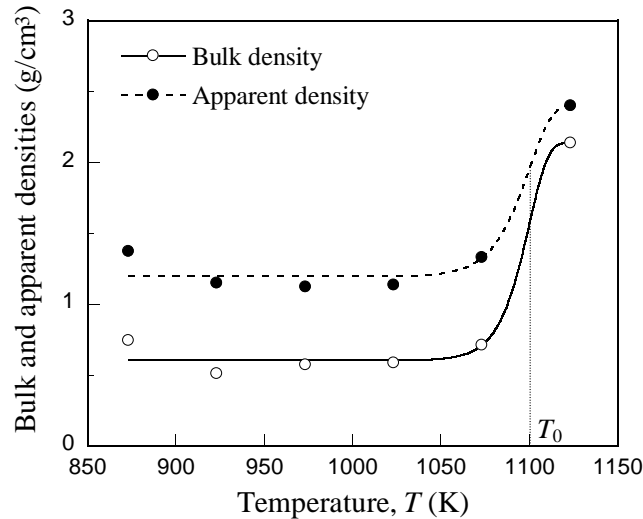


Fig. 3. Changes of the bulk and apparent densities with sintering temperature in Shirasu balloon membranes fabricated using SPS.

Fig. 3 より、1123 K の焼結温度で嵩密度の最大値  $2.40 \text{ g/cm}^3$  が得られた。この値は他の実験結果<sup>10)</sup>において気孔が観察されない最大密度に相当するので、これを真密度とみなして式(2)を用いて気孔率を評価した。Fig. 4 に、このようにして評価した全気孔率  $P_T$  (○印)、閉気孔率  $P_C$  (□印) ならびに開気孔率  $P_O$  (△印) の焼結温度依存性を示す。図中の実線は、気孔率を焼結温度  $T$  の関数として、以下の式で最適化して与えたものである。

$$P_T = 0.079 + 0.668[1 - \exp\{- (1085/T)^{89.6}\}] \quad (8)$$

$$P_C = -0.04 + 0.542[1 - \exp\{- (1085/T)^{73.7}\}] \quad (9)$$

開気孔率  $P_O$  はこれらの差として与えることができるが、以下の式で近似できる。

$$P_o = 0.089 + 0.159[1 - \exp\{-(1095/T)^{80}\}] \quad (10)$$

実験結果より、1023 K まではいずれの気孔率はほぼ一定であり、全気孔率ならびに閉気孔率はそれ以上の温度になると急激に減少していくことがわかる。また、1073 K よりも低い温度での全気孔率は約 75%と非常に高く、このように気孔率が高い低温領域はガラス転移温度よりも低いことから、焼結は隣接したシラスバルーン間において接触した部分で局所的に生じていることが推察される。このことは、焼結体の収縮率が 873 K から 973 K までほぼ 0 であり、1073 K で僅かに 4%程度までしか増加しなかった事実とも一致する。一方、開気孔率も 1023 K まで一定であるが、その値は閉気孔率の約半分であり、内部に気孔を有するシラスバルーンの特徴を示している。また、開気孔率は 1073 K から減少し始めるが、1123 K でも残っており、開気孔よりも閉気孔の方がより低温でかつ急速に収縮することがわかる。

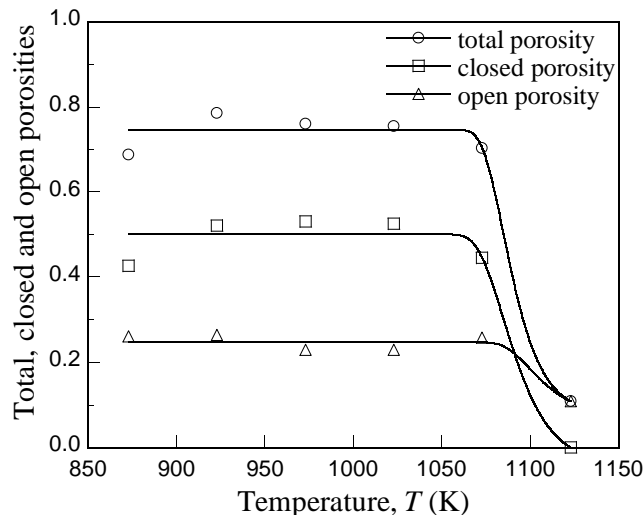


Fig. 3. Changes of the total, closed and open porosities with sintering temperature in Shirasu balloon membranes fabricated using SPS.

同様にして、シラスバルーン焼結体の組織を見ると、Fig. 5(a)に示すように、873 K の焼結温度では焼結前の球状の形状が残っており、シラスバルーン間の接触部分で焼結したことがわかる。一方で、1 μm 以下の微細な気孔が多数観察されるが、これらは元々シラスバルーン内に内包されていたものと考えられる。Fig. 5(b)に示す 1073 K での焼結体においても、初期のシラスバルーンの形状が保たれていることがわかる。しかし、シラスバルーン間には数 mm の空隙が見られ、局所的な接触焼結によりシラスバルーン間には大きな空隙が残っている。ガラス転移温度以上での焼結では、粘性流動により気泡が潰れていくことから、気孔率やサイズの制御には精密な温度設定が必要となってくる。式(6)~(10)のような定量化によってこのような組織制御の課題

は克服しやすくなると予想される。一方、シラスの粘性流動に関してはこれまで研究がないことから、特に SPS のような高速加熱の場合にはデータが全くないことから、本研究結果はその粘性挙動に関する知見を得る上でも、また他の火山性材料に対する SPS の応用に関しても重要な手がかりになると考えられる。

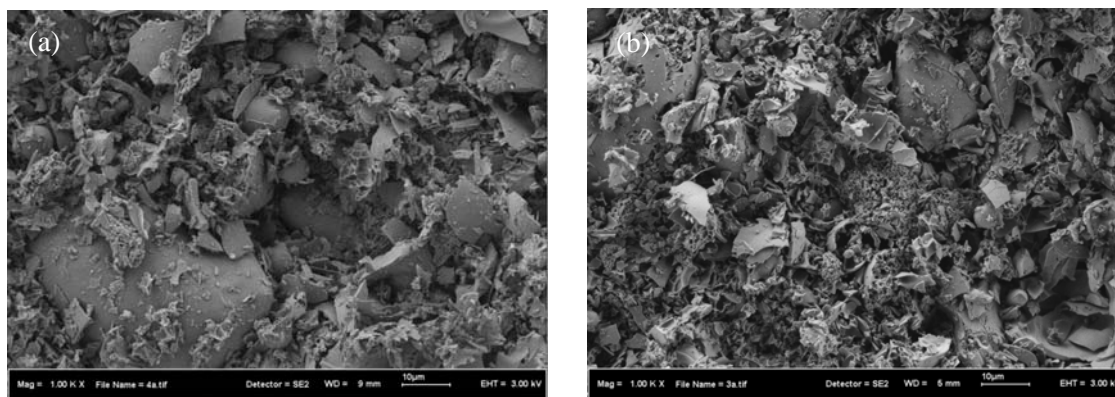


Fig. 5 Microstructure of Shirasu balloon membranes sintered at (a) 873 K and (b) 1023 K.

### 3. 3 SBS 焼結体とシラスバルーン焼結体のろ過試験

Table 3 に、SBC 焼結体ならびにシラスバルーン焼結体のろ過試験の結果を示す。ろ過試験に用いた試験片は、ではもっとも緻密な気孔サイズと分布を示した 5%MAM 添加の SBC 焼結体であり、シラスバルーン焼結体においてはそれ以上の温度では緻密化が急速に進んだ臨界の温度 1073K での焼結体である。2.3 節で述べたように、これらのろ過試験で用いられた試験用の汚水は UTM 内の池から採取されたものだが、非常に条件が異なる。SBC 焼結体に用いられた試験水では TSS、色度が非常に大きくて汚染度が大きいため、Table 1 に示した NWQS の範疇には入らない。一方、シラスバルーン焼結体に用いられた試験水は COD、濁度は大きいものの、比較的汚染されていない試験水と言える。また、調べられた項目も異なる。このような試験水の大きな差異ならびに検査項目の違いはあるが、Table 3 からは SBC 焼結体、シラスバルーン焼結体のいずれも汚水に対する浄化作用があることがわかる。特に SBC 焼結体ではろ過によって TSS、COD ならびに色度が格段に減少している。このことは、SBC 焼結体が微細な気孔を有するために、浮遊物質や有機物質が透過しにくいことを示唆するものと推察される。一方、シラスバルーン焼結体によるろ過では、TSS は殆ど減少せず、COD が約半分、BOD が 4 分の 1 ほどの減少、濁度が半分程度の減少を示している。Fig. 5(b)からわかるように、1023 K の焼結温度ではシラスバルーン間の接触部分での局所的な焼結のみが生じており、シラスバルーン間には大きな間隙が多数存在することから、微細な浮遊物質は簡単に通り抜けてしまったことが推察される。しかし、BOD を上げる原因となる有機

物質が大きい場合には、これらの間を容易に抜けることができず、ろ過により BOD は有効的に減少したものと推察される。これらの結果からは、本実験で作成した焼結体を用いた場合、汚水ろ過の第一段階として比較的空隙が大きいシラスバルーン焼結体を用いた後、第 2 段階として緻密な気孔を有する SBC 焼結体を用いることで、大きなものから比較的小さなものまで浮遊物質や有機物質を有効的に除去できる可能性が期待される。

Table 3. Results of filtration tests of SBC and Shirasu balloon membranes<sup>8), 9), 11)</sup>.

Parameters	SBC (5 wt% MAM)		Shirasu balloon (sintered at 1073 K)	
	Test water	Filtered water	Test water	Filtered water
pH	7.42	7.43	6.3	6.42
TSS (mg/L)	81948	192	65	62.67
COD (mg/L)	299	4	202	109.7
BOD (mg/L)	-	-	5.31	1.33
Turbidity (NTU)	-	-	22.13	13.8
Color	305	1.1	-	-

#### 4. 結論

東南アジア諸国において問題となりつつある汚水・排水処理問題において、主にマレーシアを対象として、安価かつ豊富であり普及が期待できる天然素材であるマレーシアの粘土 (Sayong ball clay) ならびに鹿児島の特産であるシラスバルーンを用いて、浄化フィルター用の多孔質セラミック材料を作製した。これより以下の結果を得た。

(1) 粘土の焼結の場合にはモノマーを混合したゲル・キャスト法が有効であり、本研究では 5% の MAM 混合でもっとも緻密な多孔質材料が得られた。

(2) シラスバルーンでは、スパークプラズマ焼結を用いて、内包する空隙構造を残したまま低温で焼結を行うことができ、ガラス転移温度以下と以上の温度で焼結挙動が異なることが示唆された。

(3) 粘土の場合には、MAM 含有率の関数として密度ならびに収縮率を定量的に表すことができた。シラスバルーン焼結体の場合には、焼結温度の関数として密度ならびに気孔率を定量的に表すことができた。これらの定量的記述は現象論的に得られたものであるが、焼結挙動を解明する上で、また、フィルターとして最適な多孔質材料を設計する上で重要な指針となることが期待できる。

(4) ろ過試験では異なる条件、検査項目が用いられたが、粘土、シラスバルーン焼結

体のいずれも汚水フィルターとしての機能を果たすことが示され、今後、シラスならびに火山灰を用いた多孔質セラミックフィルター開発において検討すべき問題点に関する知見を得た。

## 5. 謝辞

本研究は、日本（鹿児島大学）とマレーシア（UTM）の共同研究として行っている。日本側では、SPS によるシラスバルーン多孔質材料作製ならびに全体のデータ分析を行った。実験を行ってきた学生諸君（鹿児島大学：上林洋樹氏、川野林斗氏、野元慶氏、アニス・ファルハナ氏、奥田剛平氏）、参考資料ならびに試料の提供に加え多くの助言と議論をしていただいた井川猛志氏、井川智行氏（井川産業、鹿児島）、袖山研一氏、吉村幸雄氏、岩本竜一氏（鹿児島県工業技術センター）に謝意を表す。マレーシア側では、粘土によるフィルター作製ならびにろ過試験を主導してきた UTM のノルハヤティ・アフマド博士の指導学生諸君（マイサラ・バジン氏、ヌルハンナ・ザイダン氏）ならびに UTM 及び両大学の分析部門に感謝する。なお、マイサラ・バジン氏は 2012 年 10 月から 2013 年 3 月まで鹿児島大学に短期留学して帰国後も本研究を継続して行っており、また、ヌルハンナ・ザイダン氏は現在鹿児島大学に短期留学中（2013 年 10 月～2014 年 9 月）であり本研究に従事していることを付記する。本研究を実施するに当たり助成をいただいたサンケイ科学振興財団には、研究面は勿論のこと、学際的な国際交流の一助ともなったことに深く謝意を表す。

## 参考文献

- 1) A.R. Abdullah, "Environmental pollution in Malaysia: trends and prospects", Trends in Analytical Chemistry, Vol. 14, No. 5, 191-198(1995).
- 2) N.Khalil, H.N. Husin, N. Mahat, N. Nasir, "Sustainable environment: Issues and solutions from the perspective of facility managers", Procedia Engineering, 20, 458-465(2011).
- 3) J.R. Vincent, "Reducing effluent while raising affluence: Water pollution abatement in Malaysia", Harvard Institute for International Development (1993, Spring), 1-27.
- 4) V. Kathuria, "Controlling water pollution in developing and transition countries—lessons from three successful cases", Journal of Environmental Management, Vol.78, Issue 4, 405-426(2006).
- 5) Water Environmental Partnership in Asia, State of water environmental issues, Malaysia, River water, <http://www.wepa-db.net/policies/state/malaysia/river.htm>
- 6) Water Environmental Partnership in Asia, State of water environmental issues, Malaysia, Overview, <http://www.wepa-db.net/policies/state/malaysia/overview.htm>
- 7) R.W. Baker, "Membrane Technology and Applications, Third Edition"(Wiley, 2012),

pp.1-13.

- 8) N. Ahmad, N.B.M. Zaidan, M.M. Bazin, "Fabrication and characterization of ceramic membrane by gel cast technique for water filtration", *Advanced Materials Research*, Vol. 686, 280-284 (2013).
- 9) N. Ahmad, Y. Nakamura, H. Kamibayashi, M. Bazin, "Study on fabrication of ceramic membrane from Shirasu balloon for waste water filtration", *Advanced Materials Research*, Vol.686, 305-310 (2013).
- 10) 川野林斗, マイサラ・モハメド・バジン, ノルハヤティ・アフマド, 上林洋樹, 野元慶, 中村祐三, 井川智行, 井川猛志, "放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いたシラスバルーン粉末の低温焼結", *日本機械学会九州支部第 66 期講演会講演論文集*, Vol.138-1, pp.301-302 (2013).
- 11) N.M. Zaidan, M. Bazin, N. Ahmad and Y. Nakamura, "Fabrication of porous ceramic materials for the filtration of waste water (汚水浄化のための多孔質セラミック材料の作製)", *日本機械学会九州支部第 67 期講演会講演論文集*, CD-ROM, 426 (2014)
- 12) 中村拓也, 田口慎二, 伊地知宏成, 前田義和, 長瀬絢子, 中村祐三, "放電プラズマ焼結による高強度鋼-セラミック複合材料の作成", *日本機械学会九州支部鹿児島講演会講演論文集*, Vol.138-3, pp.93-94 (2013).
- 13) 島田欣二, 福重安雄, "シラス中の火山ガラスの性質", *窯業協会誌*, 83 巻, 12 号, 565-570 (1975).

# Application of clay and volcanic glass as membranes for the filtration of waste water

Yuzo Nakamura<sup>a)</sup>, Nohayati Ahmad<sup>b)</sup>

a) Department of Mechanical Engineering  
Graduate School of Science and Engineering  
Kagoshima University

1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

b) Department of Materials, Manufacturing and Industrial Engineering,  
Faculty of Mechanical Engineering,  
Universiti Teknologi Malaysia,  
81310 Johor Bahru, Johor, Malaysia

## Abstract

The purpose of the present study is to fabricate porous ceramic materials with high strength at high temperature and superior corrosion resistance as membranes for the filtration of waste water, by using inexpensive and abundant natural resources. For this purpose, we used Shirasu balloons made from volcanic glass, Shirasu, which is involved in volcanic ash deposit strata widely distributed in southern Kyushu, Japan. A typical Malaysian clay was also used for comparison with Shirasu and volcanic ash. In order to synthesize membranes, gel casting and pressureless sintering of the mixture of monomers and clay were conducted in case of the clay, while spark plasma sintering was applied for Shirasu balloons. Both membranes exhibited good filtration performances in the filtration tests of waste water. These results provided not only the key factors needed for the control of the size and distribution of pores, but also the insight into the improvement of the membrane performance in both materials. However since the filtration performance of Shirasu balloon membrane was comparatively inferior to that of clay membrane, it is necessary to investigate the sintering process of Shirasu in SPS in order to realize the fabrication of waste water membrane with high performance.