

<報 文>

# 多孔質セラミックスを用いた淡水化 (I)

— 脱塩用基材の開発に関する予備的検討 —

村 上 定 瞭\* 隈 岡 俊 一\*\*  
大 野 晃 生\*\*\* 村 田 哲 雄\*\*\*\*

## 1. はじめに

海水の他、内陸の湖水や地下水でも塩分を含むものは水資源として淡水化の対象となる。現在、海水の淡水化が大規模に行われている地域は、中近東の石油産油国、西インド諸島、カリブ海沿岸などである。最近では、海水や blackish な地下水などの淡水化は工業用水の確保や都市上水の需要増大に対するものとして、次第に普及しつつある。海水の淡水化プロセスとしては、蒸発法が圧倒的多数を占めている。その他、冷凍法、電気透析法、逆浸透法、イオン交換法、溶媒抽出法などいろいろな方法があるが、実用的に可能な方法は蒸発、逆浸透、電気透析および冷凍の4つであると言われている。<sup>1)</sup>

一方、多くの鉱物の表面はイオン交換反応を行う。<sup>2-4)</sup> もし、これらの鉱物のイオン交換能を利用して水の脱塩が可能であれば、地殻に無尽に存在する資源であるので従来のイオン交換樹脂よりも生産コストが大幅に改善できる。そこで一連の本研究では、脱塩用セラミックスの製造およびこれを応用した淡水化プロセスの開発を試みることにした。

ところが、鉱物をイオン交換体として用いる主な欠点は、(1)交換容量が小さい、(2)鉱物は陽イオン交換能を示すものが多く、陰イオン交換能を有するものが少ない、(3)水による素材表面の浸蝕を受けるなどが挙げられる。<sup>3,4)</sup>

今回は、次のような点に着目して、淡水化に利用できるセラミックスの開発の予備的検討を行った。(U粘土

系鉱物を主原料とし、交換容量を改善するため多孔質素材を合成する。(2)陰イオン交換能を持たせるため、活性炭を添加する。このような観点から脱塩用セラミックスについて検討したところ、脱塩容量の点で問題は残るが、初期の目的である淡水化能を有する素材を得ることができたので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 多孔質セラミックス

所定の割合の粘土、珪石および水酸化アルミニウムの混合物に、気孔形成材を添加し、水を加えて十分に混和する。これをブロック型に成型して乾燥した後、温度1200~1350℃で焼成し、多孔質セラミックスを製造する。これを適当な粒径に粉碎して、脱塩用基材とする。

### 2.2 淡水化能試験

多孔質セラミックスおよび活性炭を所定の割合で混合し、ガラス又はプラスチック製円筒状カラムに充填する。このカラムに、海水を上部より注ぎ、一定の流速で自然通過させ、流出液の化学成分を分析する。各成分の方法を第1表に示す。

第1表 分析方法

Na <sup>+</sup>	JIS K 0102 48.1	フレイム光度法
K <sup>+</sup>	JIS K 0102 49.1	(フレイム光度法)
Mg <sup>2+</sup>	JIS K 0102 50.2	原子吸光法
Ca <sup>2+</sup>	JIS K 0102 51.2	原子吸光法
Cl <sup>-</sup>	JIS K 0102 35.1	滴定法
蒸発残留物	JIS K 0102 14.2	
NaCl		屈折率法

\* 宇部工業高等専門学校 助教授・理博

\*\* フィルトンインターナショナル株式会社代表取締役

\*\*\* フィルトンインターナショナル株式会社

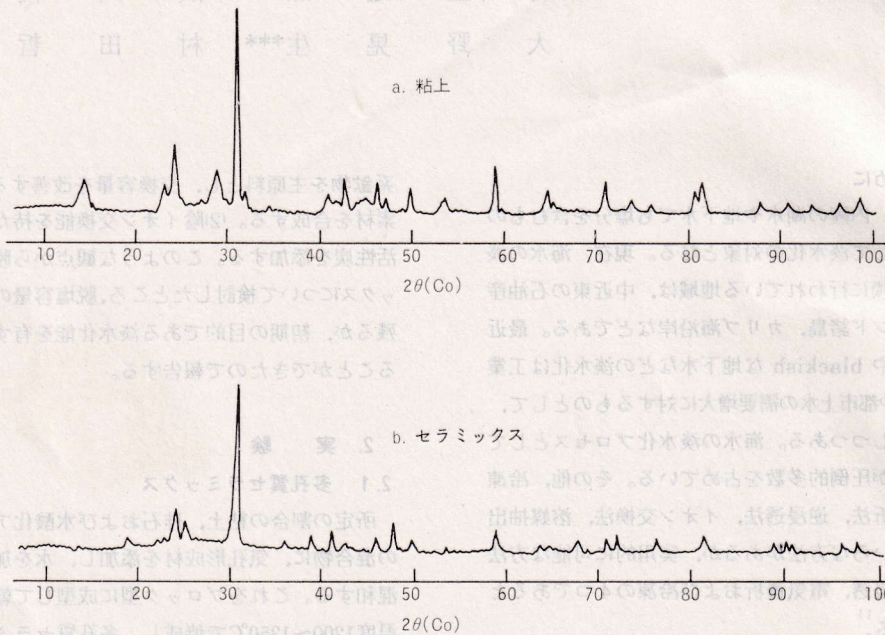
\*\*\*\* 宇部工業高等専門学校 教授・工博

3. 結 果

3.1 多孔質セラミックスの化学組成および物理的性質

3.1.1 X線回折

主原料である粘土のX線回折スペクトルを第1図のaに示す。この主成分の1つは $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>である。このほかにAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>が同定された。この化合物はカオリン系の粘土鉱物であり、ASTMカードのパ



第1図 粘土および多孔質セラミックスのX線回折スペクトル

—SiO<sub>2</sub>である。また、Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>が同定されたが、これは、前述のAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>が加熱により脱水されて、生成したものと考えられる。

3.1.2 セラミックスの化学組成

セラミックスの化学組成を第2表に示す。主成分はSiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で、他にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O および K<sub>2</sub>O が微量含まれている。

第2表 セラミックスの化学組成

組 成	wt%
SiO <sub>2</sub>	65.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8
Na <sub>2</sub> O	0.4
K <sub>2</sub> O	0.4
Igloss	0.1

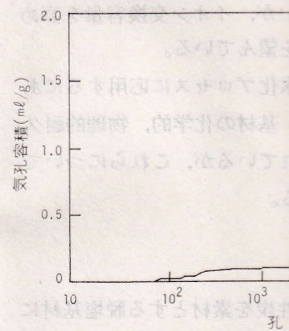
ターンでは、kaolinite および halloysite の2種が比較的良好に一致した。さらに、帰属不明の回折線が3.23Å, 2.99Å, 2.89Åの位置に見られる。これらは、muscoviteの回折線と一致するが、muscoviteの最強ピークは $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>のほぼ同じ位置にあるため、この存在をはっきりと確認できない。第1図のbは多孔質セラミックスのX線回折スペクトルである。主成分は $\alpha$

3.1.3 物理的性質

多孔質セラミックスの諸物性を第3表に示す。気孔率が83%と極めて高い。また、吸水率が大きいのも特徴であるが、これはセラミックス素材の気孔中に水分が完全に浸透することを示している。このことから、素材中の気孔は連続的であることがわかる。第2図に気孔の孔径分布を示す。この図に見られるように、マイクロ孔は比較的少なく、10<sup>5</sup>Å以上のマクロ孔が気孔の大

第3表 セラミックスの物性

特 性	数 値
見掛比重	0.42 g / cm <sup>3</sup>
比表面積	22 m <sup>2</sup> / g
気 孔 率	83.1%
耐熱温度	1,200°C
吸 水 率	88~100%



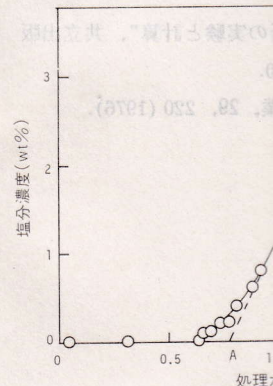
第2図 多孔質セラミックスの孔径分布

部分をお占めている。このことから、この材料が活性炭のもの(500~1600Å)と類似していることが推定される。

3.2 淡水化能

3.2.1 カラム法による脱塩

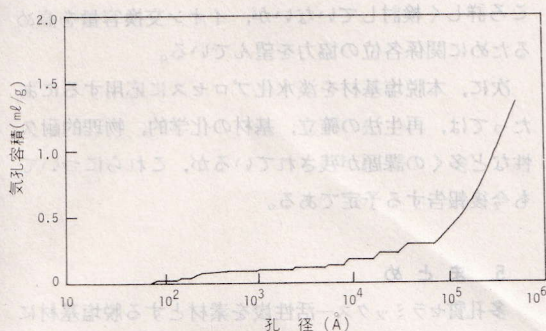
多孔質セラミックス粉末68%と活性炭粉末32%の割合で混合した脱塩基材のカラムに充填した。このカラムを100ml/minの一定流速で海水を自由に通過させ、NaCl基準液で校正した。なお、海水の塩分濃度を測定した塩分濃度計を用いて、処理水と塩分濃度の関係を示した。640mlまでの塩分濃度は屈折



第3図 処理水量と塩分濃度の関係

640ml以上で塩分濃度が増え、原水の塩分濃度に達する。このことから求めた、本脱塩用基材の脱塩能力は7.3g-NaCl / kg(0.7%) / kgであり、S字曲線の中点での脱塩容量は7.3g-NaCl / kg(0.7%)である。

および halloysite の 2 種が  
らに、帰属不明の回折線が  
位置に見られる。これらは、  
であるが、 muscovite の最強  
同じ位置にあるため、この  
ない。第 1 図の b は多孔質  
ペクトルである。主成分は  $\alpha$



第 2 図 多孔質セラミックスの気孔分布

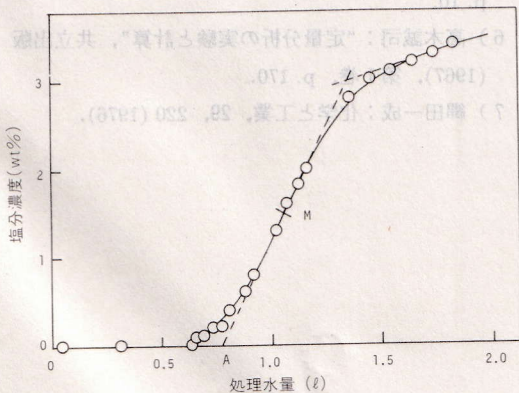
部分を占めている。このことは、本セラミックスの比表面が活性炭のもの(500~1600  $\text{m}^2/\text{g}$ )<sup>5)</sup>と比べて約 1/50 であることから推定される。

3.2 淡水化能

3.2.1 カラム法による脱塩特性の検討

多孔質セラミックス粉末 68wt%，粉末活性炭 32wt% の割合で混合した脱塩基材 5 kg を内径 10cm，高さ 1 m のカラムに充填した。このカラムに、上部より 19ml/min の一定流速で海水を自然通水した。処理水の塩分濃度を、NaCl 基準液で校正した屈折計を用いて測定した。なお、海水の塩分濃度は 3.5% であるが、この方式により測定した塩分濃度は 3.4% であった。

処理水と塩分濃度の関係を第 3 図に示す。処理水量 640ml までの塩分濃度は屈折計の検出限界以下である。



第 3 図 処理水量と塩分濃度の関係

640ml 以上で塩分濃度が増加しはじめ、1800ml 付近で原水の塩分濃度に達する。破点(第 3 図の A 点)より求めた、本脱塩用基材の淡水化容量は 0.15 l-海水/kg であり、S 字曲線の中心点(M 点)より求めた脱塩容量は 7.3 g-NaCl/kg (0.25eq/kg 又は 0.16eq/l) である。

第 3 図の A 点までの総処理水中の化学成分の分析値を、原水のものと比較して、第 4 表に示す。原水と比

第 4 表 海水および処理水の分析値

分析項目	海水	処理水*
Na <sup>+</sup>	10,200	44
K <sup>+</sup>	660	11
Mg <sup>2+</sup>	930	0.5
Ca <sup>2+</sup>	320	1.3
Cl <sup>-</sup>	18,600	320
蒸発残留物	37,000	190
導電率	1,000以上	260

単位: mg/l (導電率を除く)

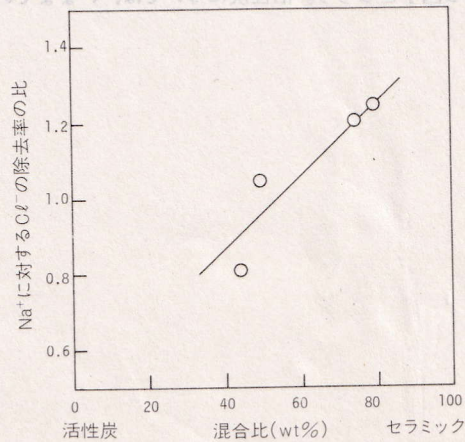
導電率:  $\mu\text{V}/\text{cm}$

\*第 4 図の A 点までの総処理水

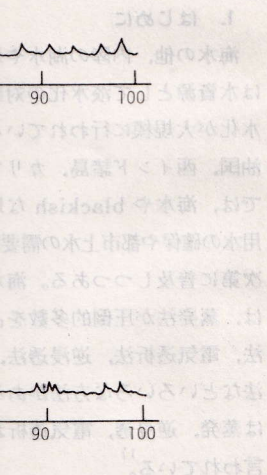
較して、処理水中の各イオンの濃度は 1/100~1/1000 になっており、また蒸発残留物は 1/200 に減少している。塩分濃度の点から考えた場合、これらの結果は本脱塩基材を用いて淡水化処理された海水が飲料水として十分使用できることを示している。

3.2.2 陽イオンおよび陰イオンの除去率比

多孔質セラミックスと活性炭の混合比を変えて、海水中の陽イオンおよび陰イオンの除去率の比を検討した。処理水の塩分濃度が原水のものに比べておよそ 1/10~1/5 に達したときの、Na<sup>+</sup>および Cl<sup>-</sup> の除去率の比をセラミックスと活性炭の混合比に対してプロットしたものが第 4 図である。セラミックスの割合が増加する



第 4 図 セラミック-活性炭の混合比と陽イオン-陰イオンの除去率の関係



物性を第 3 表に示す。気孔率  
た、吸水率が大きいのも特徴  
クス素材の気孔中に水分が完  
ている。このことから、素材  
ことがわかる。第 2 図に気孔  
図に見られるように、ミクロ  
Å 以上のマクロ孔が気孔の大

数 値
0.42 g/cm <sup>3</sup>
22m <sup>2</sup> /g
83.1%
1,200°C
88~100%

と陽イオン交換能が増加し、活性炭の割合が増加すると陰イオン交換能が増加している。この結果より、セラミックスは陽イオン交換性であり、活性炭は陰イオン交換性であることがわかる。なお、ここで用いたセラミックスおよび活性炭のロットは3. 2. 1で用いたものと異なる。

#### 4. 考 察

##### 4.1 脱塩容量

本研究で検討した多孔質セラミックス—活性炭を素材とするイオン交換体の脱塩容量は0.16eq/lであった。一般に市販されている強酸性陽イオン交換樹脂および強塩基陰イオン交換樹脂のイオン交換容量はそれぞれおよそ2eq/lおよび1eq/lであるので、これを1:2の割合で混合したものの脱塩容量はおよそ0.7eq/lとなる。したがって、今回の脱塩基材の容量は上記イオン交換樹脂の容量のおよそ1/4である。また、再生コストの面で経済性が優れているため、今後脱塩用基材として期待されている熱再生イオン交換樹脂の容量(0.1~0.3eq/l)と比較すると、本基材の容量はほぼ同程度である。

##### 4.2 今後の課題

多孔質セラミックス—活性炭を素材とする脱塩基材の容量を高めるためには、セラミックスおよび活性炭の両方のイオン交換容量を向上させる必要がある。セラミックスについては、今回カオリン系の粘土を主原料としたが、これよりもイオン交換容量の大きい粘土について現在検討中である。また、粘土と他の鉱物との混合比、焼成温度や気孔の孔径分布などもイオン交換容量の重要な因子となろう。活性炭については、いままでのと

ころ詳しく検討していないが、イオン交換容量を高めるために関係各位の協力を望んでいる。

次に、本脱塩基材を淡水化プロセスに応用するにあたっては、再生法の確立、基材の化学的、物理的耐久性など多くの課題が残されているが、これらについても今後報告する予定である。

#### 5. ま と め

多孔質セラミックス—活性炭を素材とする脱塩基材について予備的検討を行った。多孔質セラミックは、粘土を主原料とし、これに珪石、水酸化アルミニウムおよび気孔形成材を加えて焼成したものである。このセラミックスの化学組織および物理的性質を調べた。本脱塩基材の淡水化能を海水を用いて検討したところ、この基材の脱塩容量は一般の市販品のイオン交換樹脂のおよそ1/4であり、熱再生樹脂とほぼ同程度である。生産コストの経済性より考えて、今後淡水化プロセスへの実用化が期待できる。

#### 参考文献

- 1) 外山茂樹：化学と工業，31，20 (1978)。
- 2) 村上定瞭：環境技術，10，883 (1981)。
- 3) 村上定瞭：水処理技術，23，929 (1982)。
- 4) 村上定瞭：水処理技術，24，11 (1983)。
- 5) 柳井 弘：“吸着工学要論”，共立出版 (1977)，p. 10。
- 6) 高木誠司：“定量分析の実験と計算”，共立出版 (1967)，第1巻，p. 170。
- 7) 緋田一成：化学と工業，29，220 (1976)。