

### 3 製紙スラッジを利用した排水処理装置の開発

#### 1 研究の目的

川とは～水面が藍色に澄み渡り、小鳥がさえざり、魚と戯れる子供達の楽しげな声が響き渡る～

そのような環境を提供する場であると思う。身近にある美しい水環境は私達の心をいやし、健康な生活に欠かせないものだと考える。ところが沼津市内を流れる都市河川の多くは富栄養化が進み、今や自然環境としての河川は見る影もなく、排水路のような状態が続いてきた。この都市河川を、子供たちが安心して水遊びができるまで浄化したいと考え、昭和53年から調査・研究を続けている。具体的には水質調査と生活排水処理を活動の中心にしている。

河川の浄化のためには水質の現状を知り、汚濁の原因を知ることが重要である。沼津市内の中心部を流れる都市河川については12カ所の地点を決め、毎年調査を継続している。河川の汚濁の主な原因は生活排水であることが分かった(文献-1)。また、下水道普及率の上昇に従って河川の水質は改善傾向にあるが現在の下水处理では有機物の除去と比較して窒素とリンの除去が不十分であることが分かった(文献-2)。現在は公共下水道の他に戸別に設置する合併浄化槽も普及しつつあるが沼津市で窒素やリンを処理できる高度な処理はなされていない。

水質汚濁の主な原因が生活排水であり、河川の浄化のためには汚染源の生活排水の処理が必要である。高度生活排水処理装置の開発を続け、今年処理材の改良をした。

#### 2 河川の水質調査

##### (1) 分析方法

次の11項目について調査した。①気温・水温・アルコール棒温度計、②pH・コンパクトpHメーター、③COD・0.1N  $\text{KMnO}_4$  硫酸酸性沸騰水中30分加熱、④DO・ウインクラ法、⑤Cl<sup>-</sup>・モール法、⑥ $\text{NH}_4^+-\text{N}$ ・インドフェノール法、⑦ $\text{NO}_2^--\text{N}$ ・スルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン発色法、⑧ $\text{NO}_3^--\text{N}$ ・紫外吸収法、⑨T-N・アルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウム分解・紫外吸収法、⑩ $\text{PO}_4^--\text{P}$ ・モリブデン青法、⑪T-P・ペルオキソ二硫酸カリウム分解・モリブデン青法 ( ③④⑤…文献3、⑥⑧⑨⑩⑪…文献4 )

##### (2) 調査地点

主に沼津市の中心部を流れる11の都市河川について、12か所で水質を調査した。

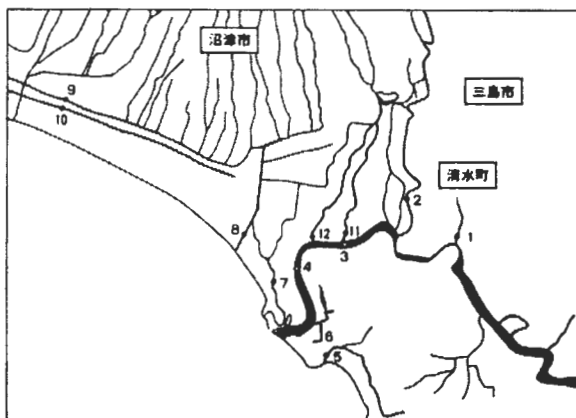


図-1

1. 柿田川・柿田橋
2. 黄瀬川・黄瀬川大橋
3. 狩野川・黒瀬橋
4. 狩野川・御成橋
5. 塚田川・せせらぎ橋
6. 江川・江川橋
7. 観音川・緑橋
8. 新中川・間門橋
9. 沼川・原小学校前
10. 前川・原小学校前
11. 浪人川・ポンプ場
12. むじな川・御園橋

(3) 分析の結果

表-1 平成19年3月29日(金)採水・30日(土)分析

調査地点	時刻	天候	気温(°C)	水温(°C)	pH	DO	COD	Cl	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N	PO4-P	T-P
1 柿田川	14:13	晴れ	21.8	15.6	7.2	9.79	0.58	8.87	0.15	0.002	0.34	4.03	0.05	0.03
2 黄瀬川	14:43	晴れ	23.0	18.4	7.6	8.99	2.67	16.75	0.14	0.046	2.46	5.33	0.61	0.69
3 狩黒瀬橋	15:24	晴れ	21.7	16.5	7.3	9.17	1.37	9.85	0.13	0.029	2.34	15.72	0.13	0.16
4 狩御成橋	16:05	晴れ	21.4	16.2	7.5	9.21	2.24	8.87	0.20	0.027	2.05	17.62	0.09	0.11
5 塚田川	9:07	晴れ	19.2	15.2	6.9	3.32	17.59	147.75	2.15	0.142	1.84	17.62	1.10	1.20
6 江川	9:37	晴れ	19.0	16.0	7.0	1.58	10.42	28.57	1.69	0.013	3.10	18.95	0.75	1.07
7 観音川	10:04	晴れ	19.1	17.5	9.2	14.90	1.53	4.93	0.00	0.000	0.51	3.63	0.03	0.07
8 新中川	10:39	晴れ	19.9	17.5	7.7	9.90	2.24	16.75	0.20	0.116	1.94	12.24	0.10	0.21
9 沼川	11:52	晴れ	21.1	18.5	7.2	6.97	3.00	12.81	0.38	0.172	1.94	16.19	0.10	0.15
10 前川	12:07	晴れ	21.5	18.0	7.2	4.19	5.62	6.90	0.49	0.044	0.96	5.22	0.36	0.53
11 浪人川	15:08	晴れ	21.7	19.0	7.3	6.71	3.98	11.82	0.60	0.209	1.17	8.69	0.30	0.44
12 むじな川	15:47	晴れ	21.3	17.8	7.3	6.46	6.09	13.79	0.78	0.202	1.48	7.73	0.37	0.55

表-2 平成19年7月31日(火)採水・8月1日(水)分析

調査地点	時刻	天候	気温(°C)	水温(°C)	pH	DO	COD	Cl	NH4-N	NO2-N	NO3-N	T-N	PO4-P	T-P
1 柿田川	15:42	晴	15.0	28.5	7.3	6.97	0.03	7.4	0.03	0.02	0.02	1.44	0.06	0.07
2 黄瀬川	16:12	晴	29.2	27.8	7.4	6.97	4.25	11.1	0.04	0.05	0.05	1.94	0.26	0.34
3 狩黒瀬橋	16:51	晴	26.5	22.2	7.5	8.55	3.62	8.3	0.05	0.06	0.06	3.27	0.10	0.15
4 狩御成橋	17:57	晴	26.2	21.9	7.6	7.79	3.17	6.5	0.02	0.06	0.06	2.64	0.05	0.08
5 塚田川	9:35	曇/晴	27.2	24.0	6.9	3.29	15.47	2518.7	1.70	0.15	0.15	5.62	0.47	0.61
6 江川	10:20	晴	31.0	22.4	7.1	2.97	14.68	74.1	1.18	0.13	0.13	4.53	0.46	1.00
7 観音川	10:57	晴	28.0	25.0	8.9	10.66	2.57	7.4	0.00	0.03	0.03	2.18	0.05	0.13
8 新中川	11:23	晴	27.0	23.8	7.3	8.01	5.34	14.8	0.21	0.12	0.12	3.55	0.07	0.12
9 沼川	14:24	晴	26.8	26.1	7.3	6.80	5.38	16.7	0.20	0.15	0.15	4.07	0.07	0.12
10 前川	14:42	晴	29.0	21.2	7.6	6.87	4.40	111.1	0.22	0.06	0.06	2.03	0.12	0.21
11 浪人川	16:33	晴	27.0	23.8	7.3	6.55	4.33	11.1	0.10	0.13	0.13	3.71	0.14	0.22
12 むじな川	17:10	晴	27.8	23.2	7.5	6.36	6.06	111.1	0.19	0.08	0.08	3.79	0.08	0.16

単位 DO、COD … O<sub>2</sub> ppm

Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、T-N、PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-P、T-P … ppm

採水日の前日(7月30日)は雨で狩野川、黄瀬川などは濁っていた。

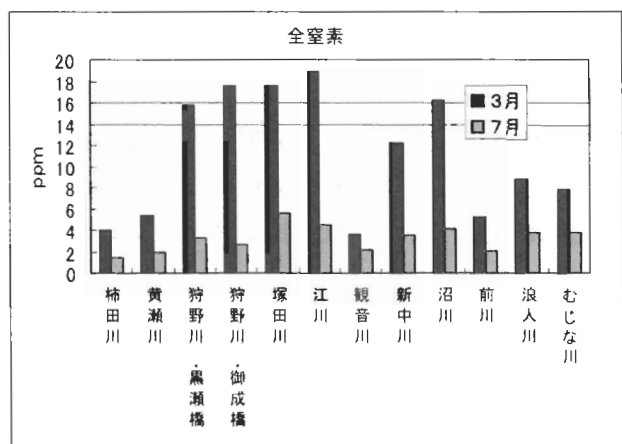


図-2 河川の全窒素

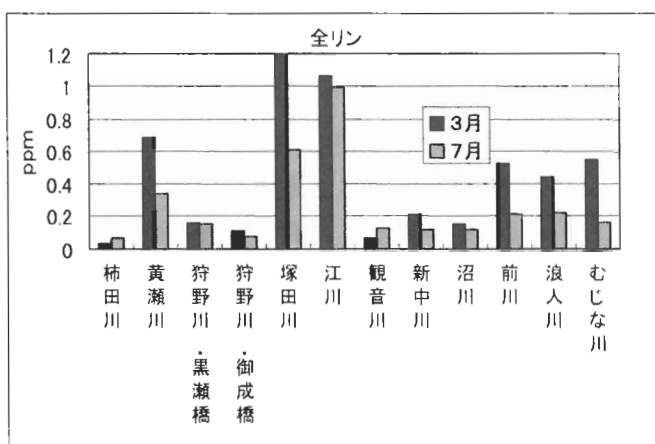


図-3 河川の全リン

水中の全窒素が1 ppm以上、全リンが0.1 ppm以上で富栄養化の状態になる。調査したほとんどの河川でこの値以上になっている。

窒素はかなりの部分が有機体窒素である。微生物によって有機物を分解し、その上でイオン体窒素を処理する必要がある。

リンのほとんどはリン酸イオンとして水中に存在している。リン酸イオンを処理すれば水中のリンが除去できることになる。

微生物を保持して有機物を分解し、生じたイオン体窒素は嫌気性細菌によって脱窒素させる。またリンについてはリン酸イオンを吸着させる素材を考案する必要がある。

窒素やリンを除去できる高度な生活排水処理装置を開発している。

### 3 生活排水処理装置の開発

#### (1) これまでの研究の過程

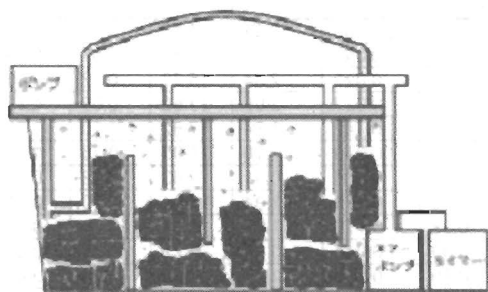


図-4 活性炭を使用した好・嫌気生活排水処理装置

平成7年に活性炭を使用した嫌・好気性生活排水処理装置(図-4)を開発し、脱窒素(窒素の除去)に成功した。しかし、リンの除去が不十分であった。

平成11年に、赤玉土を使用した装置でリンの除去に成功した。これは、赤玉土に含まれる酸化鉄(III)によるものと考えられる。しかし、長期間使用し、洗浄すると土が流れてしまう恐れがある。

平成12年には企業から人工軽量骨材の提供を受けた。軽量骨材は高層ビルを建てる時に使う軽い骨材で、酸化鉄(III)を5%以上含んでいる。処理材として使用し、リンの除去に成功したが窒素の除去は不十分であった。

#### (2) 製紙スラッジを利用した下水処理材の開発

##### ① 製紙スラッジとは

製紙スラッジは製紙の過程で生じる製紙かすのことで、主成分は紙の木質繊維と紙の表面処理に使用した粘土鉱物である。日本で年間400万トン(富士地区で100万トン)の産業廃棄物として排出され、ほとんどが焼却・埋め立て処分されている。富士市の岳南第一製紙共同組合から製紙スラッジをいただいて研究を開始した。

##### ② 処理材の試作

赤玉土に対して製紙スラッジを35%と50%の割合に混合し、水を加えて成形した。成形後、10日間で完全に乾燥させ電気炉で焼成した。温度は600℃、900℃、1000℃の条件で試した。活性汚泥とは結果が異なり、高い温度で焼いても十分な強度は得られなかった。特にスラッジの量が多いと大変もろくなる。

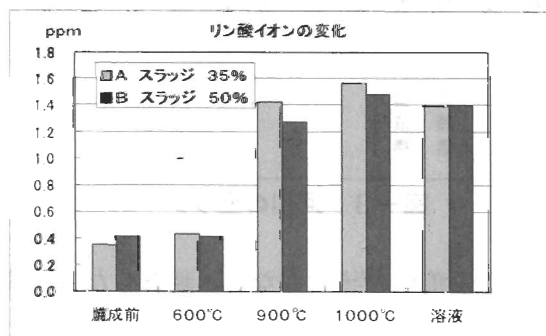


図-5

いと大変もろくなる。

実験結果の中で高温で焼くほど処理材の色が濃くなっていることに気がついた。成分が変化していると思われる。そこで焼成温度ごとにリンの除去効果を測定し、比較した。リン酸イオンの溶液に処理材を入れ、10分間攪拌する。遠心分離した溶液でリン酸イオンの濃度を測定した。焼成前・600℃と比較して、温度が高くなると明らかにリン酸イオンの除去効果がなくなっている(図-4)。

市販の赤玉土の袋には鉄分の含有量が多いと示されている。これまで私達化学部ではリンの除去は単純に酸化鉄(III)との反応だと考えていた。酸化鉄(III)なら高温で焼いても色が変わらないと思われる。図書館で土に関する本を調べ(文献-5)、リン酸の吸着にはヒドロキシル基が関係していることを知った。高温ではこのヒドロキシル基がなくなり、リンの除去効果が低下したり、色が変わったりするのだと思われる。処理材の焼成は低温でおこなう必要がある。

### ③ 処理材の成形・焼成

赤玉土 80% 粘土 20%

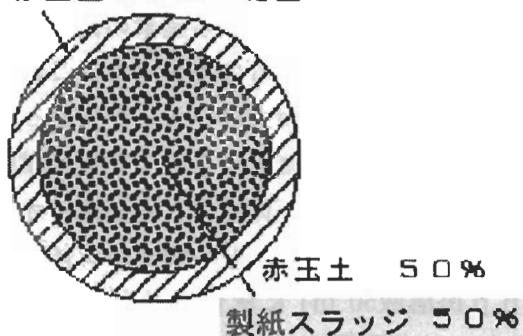


図-6

低温で焼成するために外側の層に粘土を20%混ぜて成形した(図-5)。800°Cで焼成し、強度を持たせることに成功した。しかし、割って内部を観察するとスラッジが灰になっていた。炭化させ、窒素を除去させる計画であった。そこで、焼成する時に酸素の供給を制限する工夫をした。

陶器製の容器に炭化した製紙スラッジを入れ、容器内の酸素を消費させた。その結果、内部の製紙スラッジが灰にならず、炭化させることに成功した。

36個の処理材を焼成し、下水の浄化実験をした。

### ④ 処理実験

処理水は合成下水を調整した。下水処理をした水をさらに高度処理をして窒素とリンを除去する目的があるが、初めての処理であり、まだ処理材に微生物が増殖していない。今回は高濃度の下水を調整し、イオンの変化を測定した。学校の近くを流れる西北部第一排水路の水10Lに次の物質を添加し、合成下水を調整した。ペプトン6g、肉エキス4g、尿素1g、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1g 図-3の装置を2台用意した。1台の水槽に処理材を入れ、もう1台には入れずに対照実験とした。2時間ごとに好気・嫌気・好気処理を行い、6時間の経過を測定した。

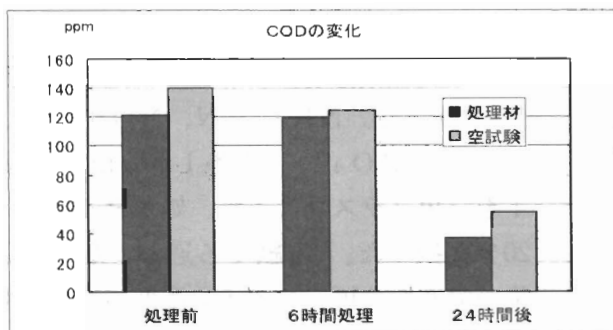


図-7

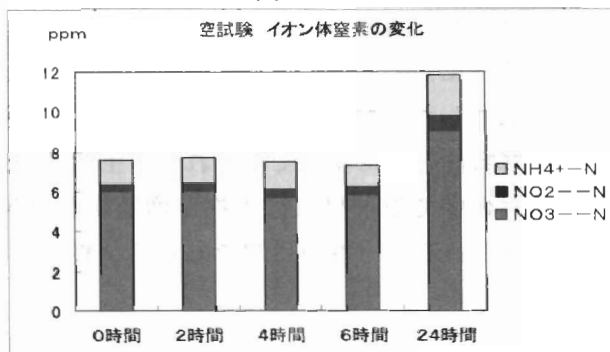


図-8

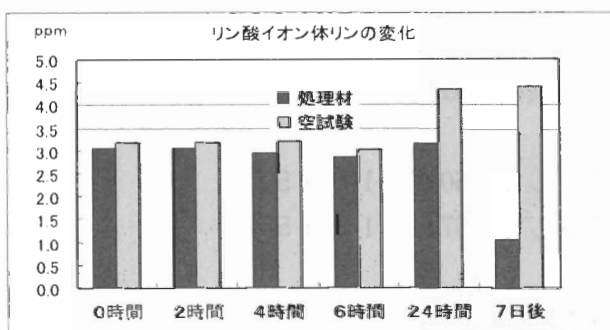


図-10

CODは6時間でほとんど低下していない。処理材に微生物がまだ無いため、有機物が分解していないと思われる。

水中の微生物のためか24時間後には低下している。処理材へ有機物が吸着するの<sup>から</sup>、空試験より値が小さくなった。

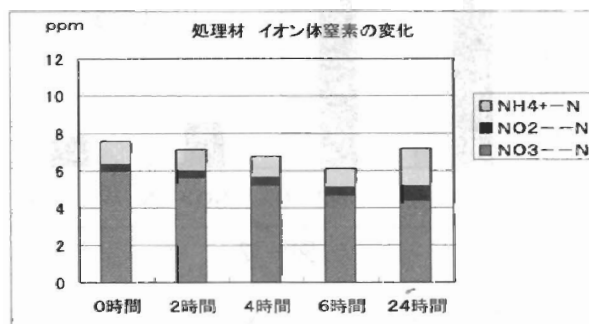


図-9

空試験ではイオン体窒素の変化がほとんど無い。24時間後で増加しているのは有機物が分解してイオン体窒素が生じているものと思われる(図-7)。処理材を使用すると減少が認められる(図-8)。24時間後も増加が少なくイオン体窒素が除去されている。窒素の除去は微生物処理を考えていたが、今回の実験では微生物が増殖する前に減少している。処理材への吸着が考えられる。

リン酸イオンも6時間で減少している(図

9)。除去率は小さく見えるが、今回の下水は高濃度である。下水処理水を高度処理することを考えれば処理効果は大きくなると考えられる。一週間後のリンの値は非常に小さく、処理材の使用で大幅な除去が認められた。これまでの処理装置と異なり、微生物が増殖する前から窒素の低下が認められた。処理材の成分別に試験し、これは製紙スラッジのはたらきによるものであった。これまで赤玉土の鉄分でリンを除去しようと考えていたが、製紙スラッジの効果が大きかった。

#### ⑤ スラッジ灰のイオン除去効果

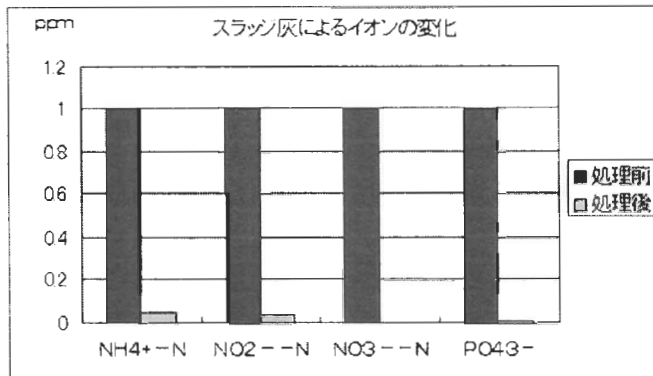


図-11

灰化スラッジのイオンに対する除去効果を試験した。アンモニウムイオン体窒素、亜硝酸イオン体窒素、硝酸イオン体窒素、リン酸イオン体リンの各1ppm溶液50mlに灰化させたスラッジを8g入れ、10分間攪拌した後、スラッジを遠心分離し、溶液中のイオン濃度を調べた。この実験ではどのイオンも大幅に減少している。スラッジ灰にはイオンを交換する作用があると考えられる。これまでは赤玉土によるリンの除去を試みてきたが、次にスラッジ灰の主な材料として新処理材の制作をした。

#### ⑥ 新処理材によるイオンの除去

ガラス粉 : スラッジ灰 : チョーク = 5 : 4 : 1

がスラッジ灰の多さと丈夫さを兼ね備えているため、この混合物に水を加えて成形し、乾燥後に900℃で焼成した。密度が小さく、多孔質であることが分かった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の各1ppmの溶液100mlを三角フラスコに入れ、処理材1個を入れて20分間振った。ろ紙でろ過し、処理前と処理後の溶液を分析してイオン濃度の変化を測定した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの低下が小さく、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nは僅かに増えている。

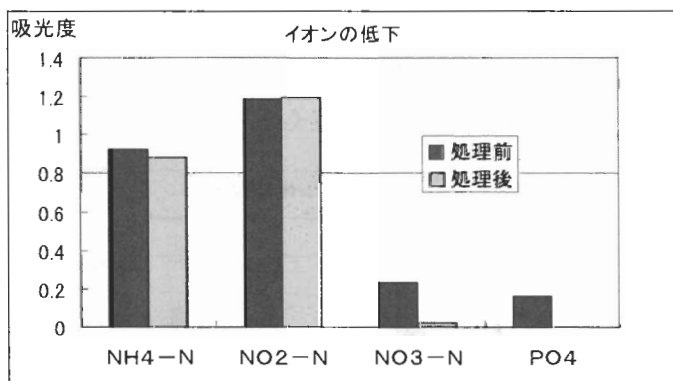


図-12

それに対してNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NとPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>が大きく低下した。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NとNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Nの酸化は好気性細菌によって行われる。生活排水処理装置の中で処理材に微生物が増殖すればNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-NとNO<sub>2</sub><sup>-</sup>-NはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nに酸化されると期待される。一番の目的であるリン酸イオンの除去に成功した。

### 4 まとめと今後の課題

スラッジ灰のイオン除去効果が大いことが分かり、処理材の主な原料としてガラス粉と混ぜ、新処理材を考案した。特にリンの低下が大きく、処理装置に入れれば微生物が増殖して窒素の除去も期待できると考えている。生活雑排水を新処理材で処理する長期間の実験を計画している。

### 5 参考文献

- (1) 加藤学園高等学校化学部 河川の浄化をめざして 60頁 1995年
- (2) 加藤学園高等学校化学部 河川の浄化をめざして 67頁 1995年
- (3) 半田高久 水質調査法 丸善株式会社
- (4) 日本分析化学会北海道支部 水の分析 第4版 化学同人
- (5) 岡島秀夫 土の構造と機能 農文協