

〈第 30 回 山崎賞〉

1. 製紙スラッジを利用した生活排水処理装置 第 3 報

加藤学園高等学校加藤学園高等学校 化学部

2 年 内山拓海 櫻井皐人 1 年 上田研太郎 大嶽泰斗

奥脇洋樹 関陽平 池ノ谷優太 木村元春

1 研究の目的

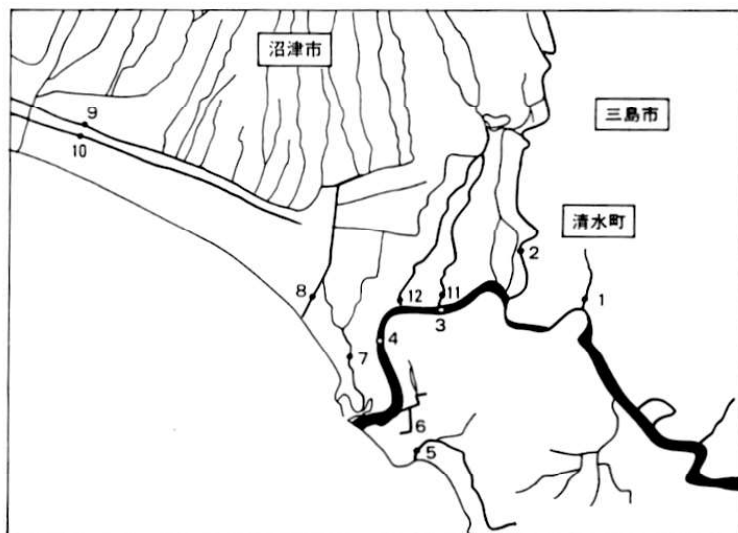
化学部が水質調査を始めた昭和 53 年は沼津市の下水道普及率が 7.3% で、河川に生活排水がそのまま流され、排水路のような状態であった。現在の下水道普及率は 55.7% になり、沼津市内を流れる河川の水質は改善されつつあるがまだ不十分である。子供たちが安心して水遊びができるまで、河川を浄化したいと考え、調査、研究を続けている。沼津市の中心部を流れる主要な 11 河川の 12 カ所で水質調査を実施した。

将来、下水道普及率が 100% に近くなっても理想的な水環境になるのは難しいと考えている。今の下水処理場の処理では水は十分には浄化されないからである。(文献－1 21 ページ) 特に窒素とリンの除去が不十分である。窒素とリンを除去する高度生活排水処理装置の開発を続けている。山崎自然科学教育財団の助成によって定量ポンプを購入し、長期の連続処理実験を実施した。

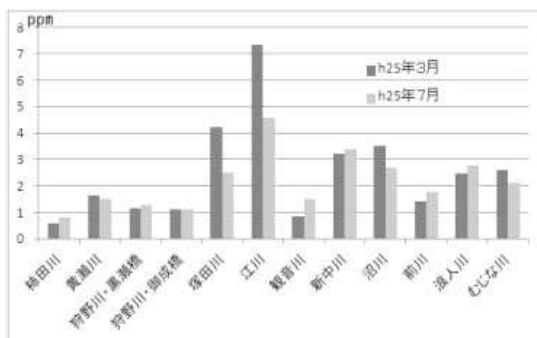
2 河川の水質調査

分析法は公定法(文献－2, 文献－3)によった。

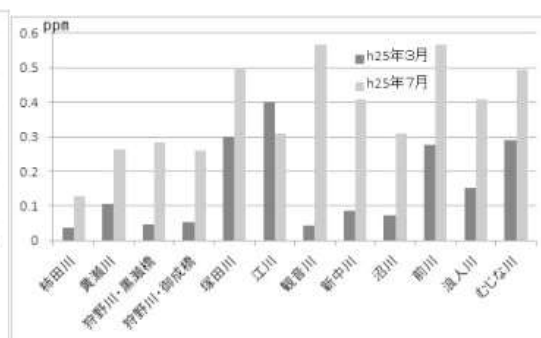
1. 柿田川 (柿田橋)
2. 黄瀬川 (黄瀬川大橋)
3. 狩野川 (黒瀬橋)
4. 狩野川 (御成橋)
5. 塚田川 (せせらぎ橋)
6. 江川 (江川橋)
7. 観音川 (緑橋)
8. 新中川 (間門橋)
9. 沼川 (原小学校前)
10. 前川 (原小学校前)
11. 浪人川 (ポンプ場)
12. むじな川 (御園橋)



図－1 調査地点



図－2 河川の全窒素



図－3 河川の全リン

富栄養化の基準は全窒素が 1 ppm 以上、全リンが 0.1 ppm 以上とされている。図－2 に全窒素を、図－3 に全リンを示した。全窒素はほとんど全ての河川で 1 ppm 以上であり、富栄養化している。最近汚濁の激しい河川を除いて、全窒素の多くは硝酸イオン態窒素が占めている。全リンも 0.1 ppm 以上の河川がほとんどであり、富栄養化している。河川では有機物の分解が進んでいるものの、窒素とリンが水中に残り、富栄養化している。河川の浄化には窒素とリンの除去が必要だと思われる。

3 リンの回収と再利用

(1) リン輸出の制限

窒素とリンを除去する期実験の準備中に、リンの輸出が突然制限されるという新聞記事を読んだ(文献－4)。記事では『リン酸、窒素、カリウムは肥料の3要素で食料生産には不可欠である。リンはリン鉱石が原料だが産出する国が偏り、日本は全てを輸入に頼っている。資源には限りがあり、いずれは枯渇も心配される。』とかかれている。そこで私達は生活排水からリンを除去するだけでなく、回収して再利用することも必要だと考えた。

(2) 日本のリン回収技術

日本ではこれまでに多くのリンの回収技術が開発され、その実用化が期待されている。インターネットで検索した「環境バイオテクノロジー学会誌」によれば（文献－５）主なものは水に溶けない結晶として回収する方法と、微生物に取り込ませて回収する方法である。

結晶として回収する方法は晶析法と呼ばれ、主なものはHAP法である。文献によると処理水のリン濃度を1ppm以下にすることが可能と書かれていた。しかし、リンの濃度が0.1ppm以上で水環境が富栄養化する可能性があり、この方法だけでは不十分だと思われる。

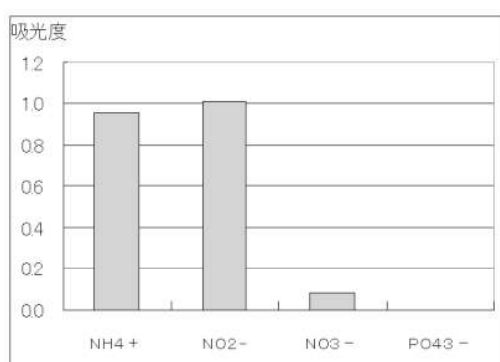
もう一つの方法は下水処理場の微生物に取り込ませる方法である。活性汚泥の微生物に蓄積させて水中から回収する。生物による方法であり、常にリンの除去効果が高い状態に活性汚泥の微生物を保つことが難しいところである。化学部で独自に開発した「炭化ストーン」と「KCストーン」（文献－１）でリンを除去してきたが、そのリンを再利用できないかと考えている。

（３）KCストーンによるリンの再利用

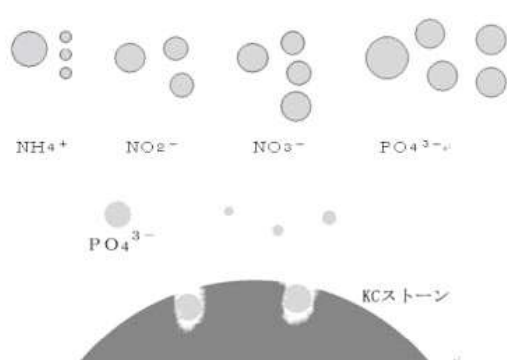
リンを回収して再利用する方法を考えた。これから処理能力の測定やリンの回収・再利用を検討するにあたって、リンが処理材で除去される原理から調べることにした。リン酸イオンの分析は公定法のモリブデン青法でおこなっている。

ア リンの除去される原理

アンモニウムイオン態窒素、亜硝酸イオン態窒素、硝酸イオン態窒素、リン酸イオン態窒素の各1ppmの混合溶液100mLにKCストーンを入れ、20分間振り混ぜるとイオンの低下に差が見られた。



図－５ KCストーンによるイオンの減少



図－６ イオンの大きさ

硝酸イオンとリン酸イオンで低下が大きくなっている。４種類のイオンは大きさが異なる。大きいイオンで低下が大きいことから、ちょうどリン酸イオンの大きさが処理材の細かい孔の大きさと一致し、除去されている可能性がある。これを確認する方法はまだ見つけていないが、吸着の能力が高い活性炭でリン酸イオンが低下するかを実験した。

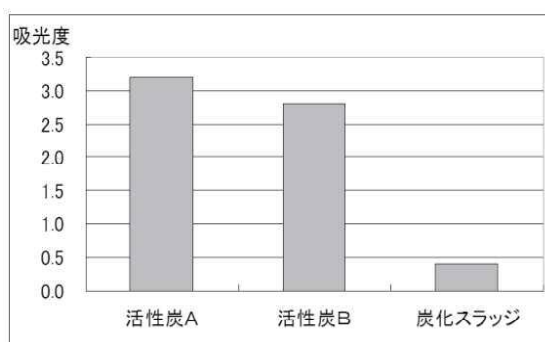
イ 活性炭・炭化スラッジ、スラッジ、スラッジ灰とリン酸イオン

活性炭は化学室にあった２つの製薬会社製品Ａ，Ｂを使った。実験は三角フラスコでお

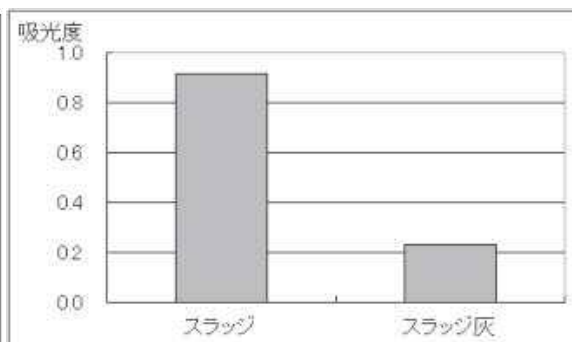
こなった。1 p p mのリン酸イオン水溶液1 0 0 m Lに活性炭を1 g 入れ、2 0 分間振り混ぜた。

図－7に1 p p mのリン酸イオン水溶液での吸光度を1として表示した。吸着によってリン酸イオンが低下すると予想したが、逆に大きく増加した。これは植物の細胞に含まれていたリンが酸化され、それが水に溶け出すのではないかと考えた。炭化スラッジでは増加せず、減少した。製紙は木材の繊維質だけを使う。繊維質であるセルロースにはリンが含まれず、リンが溶け出すことはないと思われる。

図－8の製紙スラッジでは僅かな低下がみられたが、スラッジ灰では大きく低下した。製紙スラッジは炭化させるとリンを低下させ、灰にするとさらによく低下する。リンが多孔質の構造に吸着されているかどうかは不明である。



図－7 活性炭とリン酸イオン



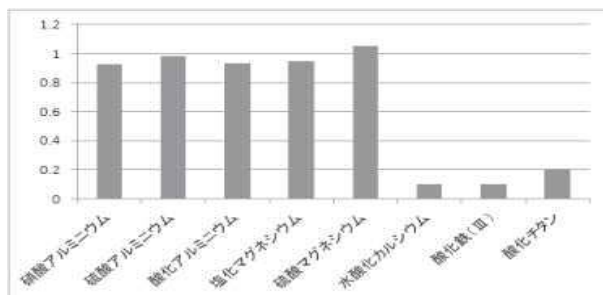
図－8 製紙スラッジとリン酸イオン

ウ 製紙スラッジとは

製紙スラッジとはペーパースラッジP Sとも呼ばれ、製紙のときに紙と機械がこすれて落ちてくる製紙カスのことである。かつてはヘドロとして川や海を汚染していた。主成分はセルロースだが製紙で紙に加える薬品として炭酸カルシウム、硫酸アルミニウム、酸化チタン、マグネシウム化合物などが含まれる。

薬品を使ってリン酸イオンの変化を調べた。(図－9)

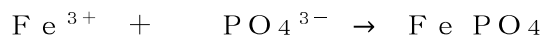
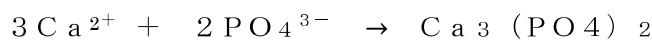
水酸化カルシウムと酸化鉄(Ⅲ)、酸化チタンでリン酸イオンが減少している。不溶性の塩ができたものと思われる。



図－9 製紙スラッジの成分とリン酸イオン態リン

エ リン酸イオンの除去と回収

リン酸鉄（Ⅲ）やリン酸カルシウムができてリン酸が除去されたと考えた。



リン酸は弱酸である。弱い酸の塩は強酸と反応して強酸の塩を作り、弱酸が遊離する。

リン酸カルシウムやリン酸鉄（Ⅲ）に、強酸である塩酸を作用させればリン酸が回収できるのではないかと考えた。



水に漬けた使用済みのKCストーンと炭化ストーン（文献－１）に塩酸を加えてリン酸が遊離するかどうか試した。

水100mLに、1mol/Lの塩酸を1mLと10mL入れて実験をした。

実験結果を図－10に示した。

それぞれpHは3と2になる。予想通りに酸を加えるとリン酸が溶け出した。排水からリンを回収できたことになる。

図－10

オ リンの再利用

回収したリン酸をどのように利用するかは今後の課題である。

リン酸を遊離させずに、処理材をそのまま肥料として使う方法も実験中である。

4. 生活排水処理装置

（１）連続式高度生活排水処理装置の構造

長期の連続運転を開始したが、この装置では大きな問題点があった。合成下水を高い位置のポリタンクからコックを調整して24時間で10Lの速さで供給したが、水圧が変わるため、一定の流速が得られない。時には止まってしまうこともあった。また、夏期には24時間の間にポリタンクの合成下水が変質してしまう。

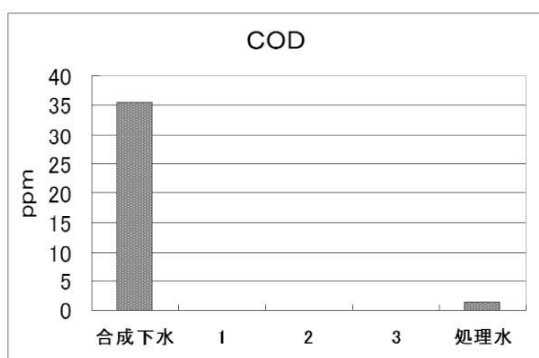
2012年より「山崎自然科学教育振興会」の研究助成で定量ポンプが使えるようになり、新しく装置の全てを作りなおした。

装置の構造は基本的には2009年に開発（文献－１）したものと同じである。

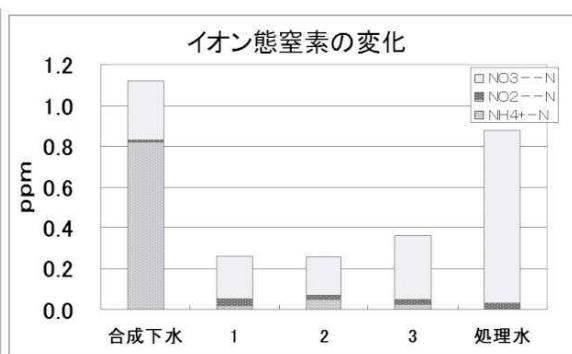


図－１１ 新しく作り直した装置

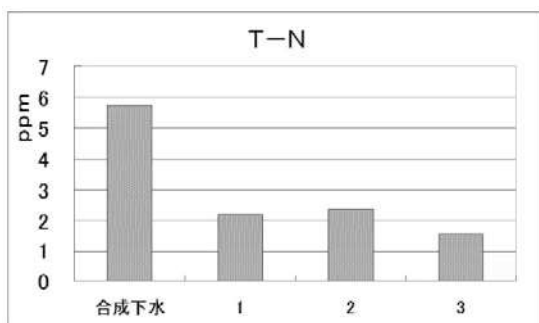
新しい装置では冷蔵庫から定量ポンプで合成下水を装置に送ることができた。約６ヶ月の連続運転をした。



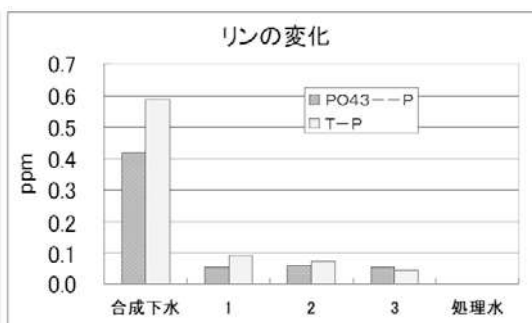
図－１２ CODの変化



図－１３ イオン態窒素の変化



図－１４ 全窒素の変化



図－１５ リンの変化

CODの値が大幅に減少した。CODは有機物量の目安になる値である。

下水に含まれる有機物の96.1%が分解されたと思われる。イオン態窒素は1槽で大きく減少した。しかし、処理水をためておくポリタンクで硝酸イオンが増加している。処理水に残った有機物が分解し、新たに硝酸イオンが生じていると考えられる。イオン態窒素だけを見ると合成下水と処理水でイオン態窒素の合計があまり減少していないように見える。しかし、全窒素は大きく減少している。全窒素とは有機態窒素から硝酸イオン態窒素までの全ての窒素の合計である。窒素は硝酸イオンになってから脱窒素されるので多くの硝酸イオンが水中から除去されたことが分かる。

全窒素は2 p p m以下まで減少した。目標にしている1 p p m以下までは、あと少しである。

リンは、リン酸イオンも全リンも大きく減少した。リンは0.1ppm以上で水環境を富栄養化させる。目標とした0.1ppm以下まで減少し、装置は十分な性能を発揮した。

連続運転を6ヶ月間続けた。1ヶ月ごとに処理材と実験装置は洗浄しなければならないが、長期間優れた処理能力を保った。

5 参考文献

- 文献ー1 加藤学園高等学校化学部 製紙スラッジを利用した生活排水処理装置の開発。
2009年（別添資料）
- 文献ー2 半田高久 水質調査法 丸善株式会社
- 文献ー3 日本分析化学会北海道支部 水の分析 第4版 化学同人
- 文献ー4 2010年11月2日（木）朝日新聞朝刊 肥料争奪レアアース並 リン輸出
突然制限
- 文献ー5 環境バイオテクノロジー学会誌 Vol. 4, NO.2, 101-108, 2005