

# 下水処理分野における晶析技術を利用したりん回収

島村 和 彰\* 黒澤 建 樹\*\* 渡 邊 昌次郎\*\*

## Phosphorus Recovery using a Crystallizer for Sewage Treatment

by Kazuaki SHIMAMURA, Tateki KUROSAWA, & Shojiro WATANABE

A novel phosphorus recovery system, which enables an effective reuse of recovered phosphorus, has been developed for use in sewage treatment. This system constitutes 5 processes, each matching specific sewage characteristics (sewage constituents, concentration, flow rate, etc.). Verification tests carried out using 2 processes which make use of the crystallization effect of MAP (Magnesium Ammonium Phosphate) revealed a phosphorus recovery exceeding 90%. The practicality of these processes can be established from the fact that the recovered phosphorus can be reused as fertilizer. The other 3 processes which make use of the crystallization effect of HAP (Hydroxyapatite) were found to significantly reduce the phosphorus concentration (down to a few milligrams). A study is underway on using the recovered HAP as a substitute for phosphorus ore. All in all, the 5 processes revealed that they effectively contributed for prevention of water contamination, as well as for resource recovery.

**Keywords:** Phosphorus recovery, Crystallization, Magnesium ammonium phosphate, Hydroxyl apatite, Sewage, Fluidized bed, Fixed bed, Complete mixing, Scale, Anaerobic digestion sludge

### 1. はじめに

下水、汚泥処理におけるりんにかかわる課題としては主に次のような項目が挙げられる。第一に、第六次水質総量規制が実施されているように<sup>1)</sup>、閉鎖性水域における富栄養化の抑制のため水系からりんを除去しなければならない。第二に、とりわけ水処理系から発生した汚泥を嫌気性消化処理している下水処理場では、嫌気性消化槽周辺でのりん酸塩のスケールが発生し<sup>2, 3)</sup>、そのスケール除去に対してメンテナンス費用がかかるためランニングコストの低減が課題である。他方で、りんを資源としてとらえると、りん鉱石の枯渇やりん価格の高騰があり、国内におけるりんの安定した資源確保が課題となっている<sup>4)</sup>。以上のような課題を解決するために、今日では、水中のりんを除去するだけでなく、りんを再利用可能な状態で回収し、回収したりんを産業界で再度利用するなどの資源循環型の水処理システムの構築が要望されている。

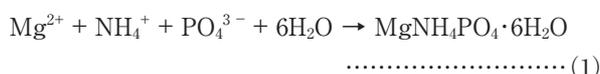
このような背景があり、荏原グループでは30年以上

前から下水や廃水からのりん回収のテーマに取り組んできた。ここでは、下水処理分野において荏原グループが取り組んできた晶析技術を利用したりん回収プロセスの概要を実証試験の結果等を踏まえて紹介したい。

### 2. 晶析技術を利用したりん回収方法の概要

液中に溶解しているイオンの晶析操作において、過溶解度曲線以上の領域で操作すると自発的な核発生が支配的におこり、溶解度曲線と過溶解度曲線の間の領域（準安定域という）に種結晶を添加すると、粗大な結晶が得られることが知られている<sup>5)</sup>。ここで述べるりんの晶析操作は、準安定域で操作をすることで、核発生を抑制しつつ廃水や汚泥中に溶解しているりんを種晶の表面で結晶成長させることを基本的な考えとしている。りんの回収形態としては、肥料や化学原料として有効利用が容易な、りん酸マグネシウムアンモニウム（以下MAPという）とりん酸カルシウム的一种であるヒドロキシアパタイト（以下HAPという）がある。前者の形態を利用した方法をMAP法、後者をHAP法という。以下両者の化学反応式を示す。

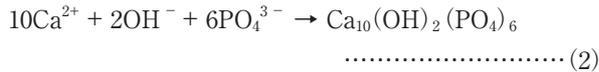
・ MAP法



\* 荏原エンジニアリングサービス(株) 博士 (工学)

\*\* 同

・ HAP法



MAP法は、りん酸態りん（以下PO<sub>4</sub>-Pという）とアンモニア態窒素（以下NH<sub>4</sub>-Nという）を含む廃水にマグネシウム源を添加することでMAPを生成させる。また、HAP法は、りん酸態りんを含む廃水にカルシウム源を添加することでHAPを生成させてりんを回収する。

図1は、嫌気性消化槽を併設した下水処理場の一例である。各工程の廃水のりん濃度と処理水量に着目すると、二次処理水のPO<sub>4</sub>-Pは数mg/L程度であるが、水量は非常に多い。また、消化汚泥や脱水ろ液のPO<sub>4</sub>-Pは100～400 mg/Lと高濃度であるが、水量は二次処理水の約1/100になっている。更に、消化汚泥や脱水ろ液にはNH<sub>4</sub>-Nが400～1200 mg/L含まれているのも特徴である。荏原グループでは、嫌気性消化汚泥（図中①）や脱水ろ液（図中②）を対象にMAP法を、生物処理槽の嫌気槽（図中③）や二次処理水（図中④）を対象にHAP法を適用した実証試験を行った。

また、図示していないが、各下水処理場の最初沈殿池と最終沈殿池から発生する汚泥を集めて処理する下水汚泥の集約処理施設向けに、集約処理施設から排出される返流水を対象としたりん除去とりんの資源化の実証試験を行った。

前記のいずれのプロセスも実用化段階となっているので、以下にそれぞれの概要を紹介する。

### 3. 実施例

#### 3-1 MAP法を用いたプロセス

水処理工程から発生した汚泥を嫌気性消化処理すると、メタンを主成分とした消化ガスが得られる一方で、水系では嫌気状態になっていることや汚泥の分解によって、PO<sub>4</sub>-PやNH<sub>4</sub>-Nなどの濃度が上昇する。MAP法は、このように嫌気性消化を行った後の消化汚泥や消化汚泥の脱水ろ液などのPO<sub>4</sub>-PとNH<sub>4</sub>-Nを含む廃水に適用する。ここでは消化汚泥及び脱水ろ液にMAP法を適用した事例を示す。

(1) 消化汚泥からのりん回収プロセス(図1の①で実施)

消化汚泥からのりん回収プロセスの概略図を図2に示す。全体の処理フローは、前段に消化汚泥中の夾雑物を除去する夾雑物除去装置、マグネシウム源を添加することでPO<sub>4</sub>-Pを種晶表面でMAPとして晶析させる晶析リアクタ、晶析リアクタの種晶と既に消化汚泥中に存在しているMAPを回収し処理した汚泥を排出する液体サイクロン、回収したMAPを洗浄・乾燥させる装置からなる。消化汚泥には有機汚泥などの固形物が数%含まれており、下水や廃水に比べて粘性がある。そのため、晶析リアクタの混合方式は、固液の接触をよくするために機

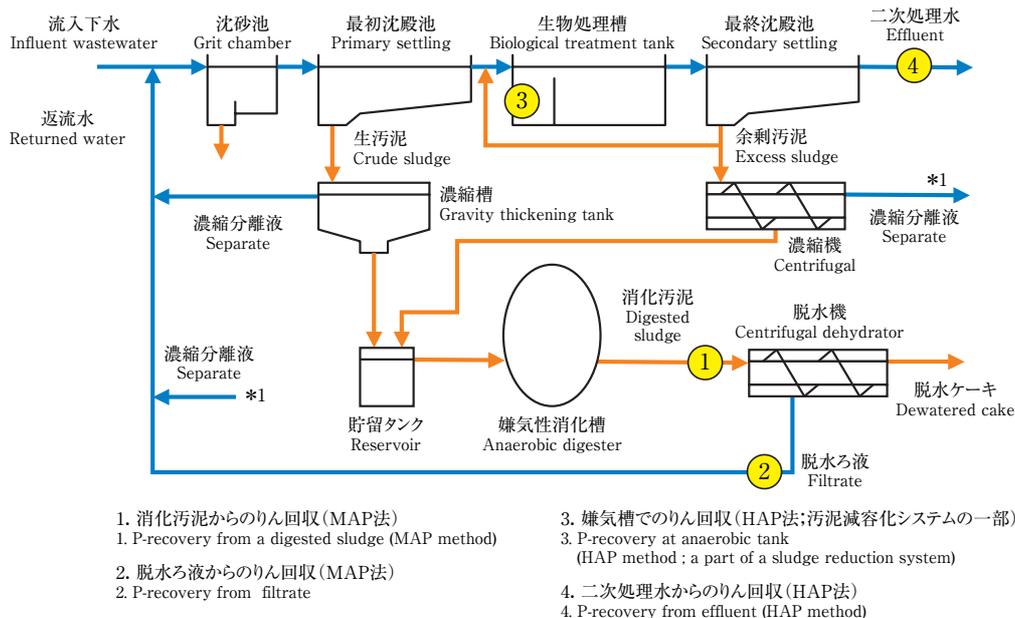


図1 嫌気性消化槽を併設した下水処理場  
Fig. 1 Sewage treatment plant with an anaerobic digester

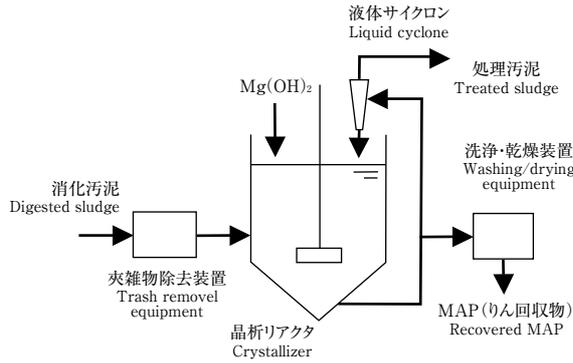


図2 消化汚泥からのりん回収プロセス  
Fig. 2 P-recovery process from digested sludge

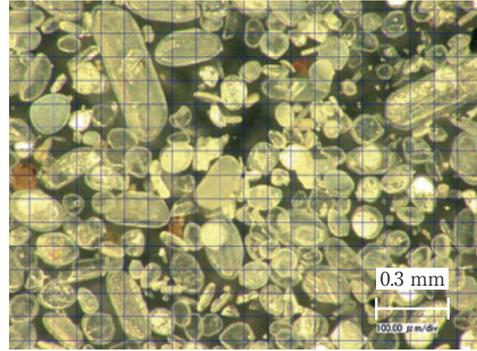


写真1 消化汚泥から回収したMAP  
Photo 1 Recovered MAP from digested sludge

10-72 01/227

表1 消化汚泥からのりん回収プロセスの処理結果  
Table 1 Treated water quality of P-recovery process from digested sludge

		実験A Run A	実験B Run B
PO <sub>4</sub> -P	原汚泥 [mg/L] Raw sludge	154	272
	処理汚泥 [mg/L] Treated sludge	22.8	22.2
りん結晶化率* P-crystallization		85.2	91.8
りん回収率** P-recovery		91.2	93.1

\* P-crystallization =  $[(PO_4-P)_{in} - (PO_4-P)_{out}] / (PO_4-P)_{in} \times 100$   
 \*\* P-recovery =  $[(T-P)_{in} - (T-P)_{out}] / (PO_4-P)_{in} \times 100$

械式攪拌方式を用いた完全混合型を採用した。

2006～2008年にかけて処理量2 m<sup>3</sup>/hの実規模スケールの実証試験装置を下水処理場内に設置し実証試験を行った<sup>6, 7)</sup>。約16箇月にわたる実証試験では、汚泥中のPO<sub>4</sub>-P濃度を変えて試験を行ったところ、消化汚泥中のPO<sub>4</sub>-Pが154 mg/L (実験A), 272 mg/L (実験B) のいずれにおいても、りん回収率が90%以上となり、本プロセスが実用的であることを実証した (表1)。また、回収したMAP (写真1) は肥料取締法で定めた化成肥料の有害金属含有量の許容値に照らしても問題はなく、肥料としての製品価値があることを示した。

本プロセスは、高濃度の汚泥 (汚泥濃度で数%) を含む液を対象に晶析操作を適用した画期的な事例である。本プロセスを嫌気性消化槽と消化汚泥の脱水機の間設置することで、従来技術ではできなかった消化汚泥の移送配管内のMAPスケール防止が期待できる。また、水処理系のりん負荷低減やりん資源回収にも貢献する。

(2) 消化汚泥の脱水ろ液からのりん回収プロセス (図1の②で実施)

消化汚泥の脱水ろ液からのりん回収は、島根県<sup>8)</sup> や福岡市<sup>9)</sup> などが実用化している。筆者らは、従来の技術よりも、処理の効率化と安定した製品結晶の回収を目指して、シーダ (種晶生成槽) を併設した流動層リアクタを開発した。シーダは流動層リアクタに供給する種晶を作成する役割がある。処理プロセスを図3に示す。流動層リアクタとシーダでは、原水のPO<sub>4</sub>-PとNH<sub>4</sub>-N、及び添加したマグネシウムが反応しMAPが生成する。流動層リアクタ内では種晶表面で新たなMAPが生成するが、MAPは成長速度が速く、MAP粒径が過大に成長してしまうとりん回収率が低下することが確認されている<sup>10)</sup>。そのため、シーダで小粒径の種晶を生成し、流動層リアクタに適時添加する方式を採用し、処理の安定化を目指した。

2002～2003年にかけて、処理量20 m<sup>3</sup>/dの実証試験装置を下水処理場に設置し、実証試験を行った<sup>11)</sup>。約

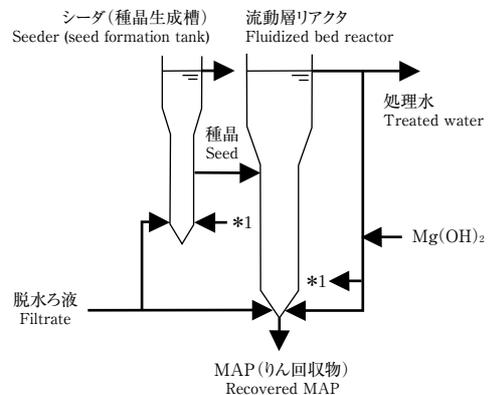
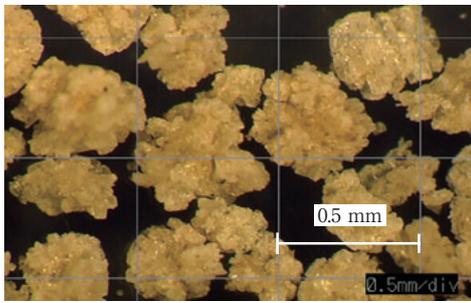


図3 シーダを併設した流動層リアクタ  
Fig. 3 Fluidized bed reactor with seeder

**表2** 脱水ろ液からのりん回収プロセスの処理結果  
**Table 2** Treated water quality of P-recovery process from supernatant

		Run 1*	Run 2*
T-P	原水 [mg/L] Raw water	270	260
	処理水 [mg/L] Treated water	15.7	17.1
PO <sub>4</sub> -P	原水 [mg/L] Raw water	236	230
	処理水 [mg/L] Treated water	6.4	6.9
りん回収率** P-recovery [%]		94	93

\* Run 1 : MgCl<sub>2</sub>を使用, Run 2 : Mg(OH)<sub>2</sub>を使用  
 \* Run1 : Using Mg Cl<sub>2</sub>, Run2 : Using Mg(OH)<sub>2</sub>  
 \*\* P-recovery= [(T-P)<sub>in</sub>-(T-P)<sub>out</sub>]/(T-P)<sub>in</sub>×100



10-72 02/227

**写真2** 流動層リアクタ内の種晶  
**Photo 2** Seed crystal in a fluidized bed reactor

3箇月にわたる実証試験では、薬品コスト低減のために薬品を2種類に変えて試験を行った。マグネシウム源に塩化マグネシウムを用いた試験 (Run 1), 及び安価な水酸化マグネシウムを用いた試験 (Run 2) のいずれの場合も、りん回収率は90%以上で安定した処理を行うことができ、本プロセスが実用的であることを実証した(表2)。高回収率で安定した処理性能を長期にわたり維持できた要因は、シーダで種晶を生成し、適時流動層リアクタ内に種晶を添加することで、流動層リアクタ内の種晶粒径を約0.4 mmに維持でき(写真2)、十分な結晶表面積を確保できたためである。また、回収した製品結晶は粒径が安定しているため再利用が容易となった。

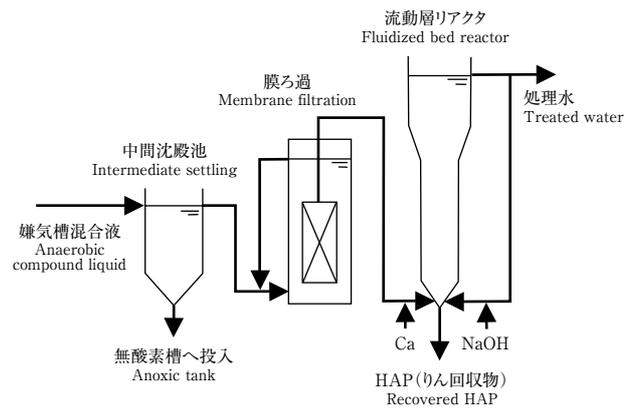
**3-2 HAP法を用いたプロセス**

HAP法は、廃水のアンモニア性窒素が低い場合やMAP法よりもりん濃度を低下させたい場合などに用いられる。下水処理においては、二次処理水や汚泥の濃縮分離水、返流水などに適用される。ここでは、液中のりん濃度が上昇した嫌気槽からりんを回収する一例とし

て、オゾンを用いた汚泥減容化システムにHAP法を組み込んだプロセスと、二次処理水を対象にHAP法を適用した事例、並びに返流水を対象とした事例を示す。

(1) 汚泥減容化システムでのりん回収プロセス (図1の③で実施)

活性汚泥処理に汚泥減容化システムを組み込む場合、汚泥発生量の減少に伴い、余剰汚泥として排出されるりん量が少なくなるので、別途りんの除去・回収を検討する必要がある。荒川ら<sup>12)</sup>は独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「省エネルギー型廃水処理技術開発」プロジェクトにおいて、オゾンを用いた有機性汚泥の減容化にHAP法によるりん回収を組み込んだシステムを開発した。全体の処理フローの中でりん回収工程のみの概略図を図4に示す。りん回収工程は、SSを除去するための中間沈殿池と膜ろ過工程、りん鉱石を種晶とした流動層リアクタからなる。流動層リアクタ内にカルシウム源を添加することで種晶表面にHAP



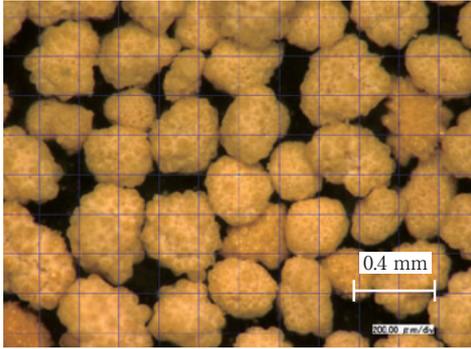
**図4** 汚泥減容化システムに組み込んだりん回収  
**Fig. 4** P-recovery of a sludge reduction system

**表3** 汚泥減容化システムに組み込んだりん回収の結果 (りん回収プロセスだけのデータ)

**Table 3** Treated water quality of P-recovery process of a sludge reduction system (Data, only for P-recovery process)

T-P	原水 [mg/L] Raw water	17.1
	処理水 [mg/L] Treated water	1.18
PO <sub>4</sub> -P	原水 [mg/L] Raw water	15.3
	処理水 [mg/L] Treated water	0.91
りん回収率* P-recovery [%]		93

\* P-recovery=[(T-P)<sub>in</sub>-(T-P)<sub>out</sub>]/(T-P)<sub>in</sub>×100



10-72 03/227

写真3 HAPが晶析したりん鉱石  
Photo 3 Phosphorus ore crystallized HAP

を生成させてりんを回収する。なお、ここでは種晶としてりん鉱石を用いているが珪酸カルシウム<sup>13)</sup>や骨炭を用いている例もある。

この実証試験は、2005年に開催された日本国際博覧会（愛知万博）の長久手日本館裏で実施された。実証試験におけるりん回収プロセスだけの結果を表3に、種晶表面にHAPが成長した状況を写真3に示す。処理性能は、流動層リアクタにおけるりんの回収率は90%以上で、なおかつ処理水のPO<sub>4</sub>-Pは1 mg/L未満と低濃度まで処理されており、良好な処理性能を示した。りん回収方法としてHAP法が有効な手段であることを実証することができた。

(2) 二次処理水からのりん回収プロセス（図1の④で実施）

平沢ら<sup>14)</sup>は1980年前後、下水二次処理水を対象としたりん回収プロセスを開発した。処理フローの概略図を図5に示す。プロセスは、二次処理水由来の炭酸源を除去する脱炭酸槽、消石灰を添加するpH調整槽、砂ろ過工程、りん鉱石を充填した固定層型のHAPリアクタか

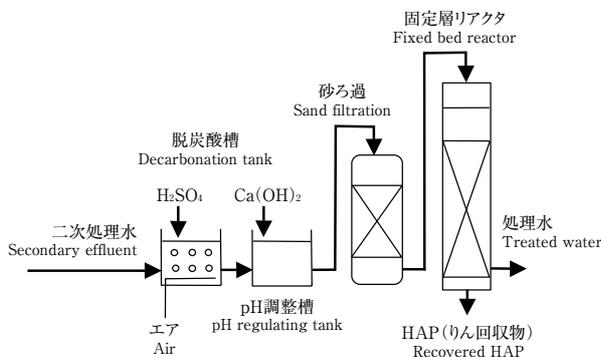


図5 下水二次処理水を対象としたりん回収  
Fig. 5 P-recovery for secondary effluent

らなる。処理量100 m<sup>3</sup>/dの実証試験の結果は、二次処理水のりん濃度1.3~2.0 mg/Lに対し、処理水のりん濃度は0.20~0.37 mg/Lで良好な処理結果を得ることができた。

この一連の研究・開発は5年の長期にわたって行われ、今日の晶析技術を用いたりん回収方法の先駆けとなった技術である。

(3) 汚泥集約処理施設におけるりん除去・りん資源化プロセス

現在(2010.2)、汚泥集約処理施設向けに晶析技術を活用した新規りん除去・資源化プロセスの実証試験を行っている。このプロセスは、水系からりんをりん化合物として除去すると共に、りん化合物を精製することでりんを資源化するものである。処理量200 m<sup>3</sup>/dのパイロット試験装置では希望の処理水質と回収りんの品質を得ており、順調に稼働している。また、回収したりんは肥料メーカーと共に、りん鉱石代替としての有効利用を検討している。これについては別の機会に詳細な報告を行いたいと考えている。

#### 4. おわりに

ここでは、荏原グループにおいて、下水処理システムの各処理工程から流出する廃水の特性に合わせて開発したりん回収プロセスを紹介した。これらの技術は、下水処理分野だけでなく、様々な産業廃水処理、汚泥再生処理施設にも適用可能と考えており今後の展開が期待できる。

日本はりん資源に乏しく、国内で消費されるりんのほぼ全量を輸入に依存している。手塚らは、化学肥料、りん鉱石、輸入食料として輸入された683千トン/yのりんの内、約20%の138.3千トン/yが水域に放流されていることを報告している<sup>15)</sup>。ここで述べたりん回収プロセスは、水域に放流されているそれらのりんを除去すると同時に、りん資源としての回収が可能であり、水系における環境問題の解決と資源回収の両面を満足するものである。今後、これらのプロセスを提案し、りんの高度処理とりんの国内資源循環のシステム構築に貢献していきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 渋谷豊：窒素・磷に係る排水基準の動向と今後の展望、環境浄化技術, Vol.7, No.5, pp.20-25 (2008).
- 2) Benisch, M., D. Clark, Robert G. Sprick and R. Baur: "Struvite Deposits," Water Environment & Technology, Vol.14, No.8, pp.51-54 (2002).
- 3) Borgerding, J.: "Phosphate Deposits in Digestion Systems," J. WPCF, No.44, pp.813-819 (1972).

- 4) 原田靖生：わが国におけるりんの収支と循環・利用の方策，季刊肥料時報，No.3，pp.31-50 (2008).
- 5) 平沢泉，石橋京子：晶析工学に基づいた排水中の陰イオンの回収・資源化，J. MMIJ, Vol.124, pp.1-6 (2008).
- 6) 島村和彰，石川英之，黒澤建樹，萩野隆生：汚泥からのりん資源回収プロセス－晶析技術と液体サイクロン分離－，環境浄化技術，Vol.8, No.1, pp.40-43 (2009).
- 7) 島村和彰，黒澤建樹，平沢泉：メタン発酵液からのりん回収プロセスにおける晶析操作，化学工学論文集，Vol.35, No.1, pp.127-132 (2009).
- 8) 飯島宏：りんの回収と資源化利用への道－MAPの肥料化－，月間下水道，Vol.26, No.12, pp.24-27 (2003).
- 9) 安部静夫，室須美夫：福岡市の高度処理とMAP法の開発について，下水道協会誌，Vol.32, No.389, pp.89-96 (1995).
- 10) Shimamura, K., H. Ishikawa, T. Tanaka and I. Hirasawa: "Use of a Seeder Reactor to Manage Crystal Growth in the Fluidized Bed Reactor for Phosphorus Recovery," Water Environment Research, No.79, No.4, pp.406-413 (2007).
- 11) 島村和彰，田中俊博，石川英之：2槽式流動層リアクタを用いた高効率りん回収システムの開発，下水道協会誌，Vol.41, No.502, pp.115-125 (2004).
- 12) 荒川清美，葛雨生，須山晃延：りん回収を組み込んだオゾン減容化技術，環境浄化技術，Vol.7, No.8, pp.43-47 (2008).
- 13) 大塚真之，数井徹，小島利広：下水中のりん除去・回収システム，環境浄化技術，Vol.4, No.7, pp.31-36 (2005).
- 14) 平沢泉，田中俊博，岩井信幸：接触脱りん法による排水中のりん除去に関する研究，水質汚濁研究，Vol.6, No.4, pp.229-235 (1983).
- 15) 手塚和彦，能智美佳，須藤隆一：わが国における窒素・りんの循環とその収支，用水と廃水，Vol.44, No.7, pp.13-20 (2002).

