

## リン回収工程を有する下・廃水処理技術

### Biological Wastewater Treatment Process with Chemical-Phosphorus Recover Reactor

田中 俊博\*, 島村 和彰

TOSHIHIRO TANAKA and KAZUAKI SHIMAMURA

(株) 荏原製作所 水環境・開発センター 〒251-8502 藤沢市本藤沢4-2-1  
EBARA Corporation, Water Environmental Technology Development Center, 4-2-1 Honfujisawa,  
Fujisawa-shi, Kanagawa 251-8502, Japan

キーワード: 廃水処理, 生物学的リン除去, リン回収, ヒドロキシアパタイト (HAP),  
リン酸マグネシウムアンモニウム (MAP), 晶折

Key words: wastewater treatment, biological phosphorus removal, phosphorus recovery, hydroxylapatite (HAP),  
ammonium magnesium phosphate (MAP), crystallization

(原稿受付 2004年10月28日 / 原稿受理 2005年1月18日)

#### 1. はじめに

閉鎖性海域の水環境の改善を実効的に進めるために、COD の一層の削減を図るとともに、富栄養化の原因物質である窒素、リンを併せた総合的な汚濁負荷削減対策として第5次の水質総量規制が平成13年12月13日より施行されている。平成16年度の東京湾、伊勢湾、瀬戸内海の流入域の発生汚濁負荷量は、平成11年度の負荷量に対し、3海域全体で水質総量規制の指定項目として、窒素負荷量は96%、リン負荷量は93%となっている。そこで生活系廃水処理施設の整備や高度化の促進等の汚濁負荷削減に資する基本的事項が環境省の「総量削減基本方針」に取り上げられている<sup>1)</sup>。窒素やリンは、肥料、工業薬品などの原料、食料や飼料に含まれて大量に輸入されている。とくに、リンは枯渇する資源であることから、循環型社会形成のためにも「除去する」から「回収する」への転換が重要と考えられる。リンの回収技術は30年以上前から行なわれているが、これらの技術も含めてここに紹介する。リンの形態としてリン酸態リンと有機性リンがあるが本稿ではリン酸態リンを回収の対象とする。

#### 2. わが国におけるリンの収支

本稿では、リンの除去・回収が主題であるが、リンと対比して窒素の収支も見てみる。

手塚らは、1998年のわが国の窒素・リンの収支を発表している<sup>1)</sup>。図1にその結果を示し、主な事項を次にまとめる。

1) 1998年の入りこみ量(輸入+降水-輸出)は、窒素6,023千トン-N、リン693千トン-Pである。窒素はリンの約8.7倍の入りこみ量である。窒素の主なものは、輸入食料・肥料; 1,254千トン-N、国内窒素固定量; 1,391千トン

一N、石油・石炭等; 2,360N 千トン-N、この3項目で約83%を占める。リンの主なものは化学肥料・工業原料リン382千トン-P、輸入食料・肥料; 207千トン-Pでこの2項目で85%を占めている。

2) 1998年の大気への排出量はおおよそ窒素; 649千トン-N、リン53千トン-Pである。水域への排出量は、窒素1,167千トン-N、リン138.3千トン-Pで窒素がリンの8.4倍となっている。

3) 入りこみ量を100%とした場合、窒素は大気へ11%、水域へ19%排出され、70%が蓄積されている。リンは大気へ7.6%、水域へ20%排出され、72%が蓄積されている。

また、安藤らによると、肥料として土壌に施用されたリンは、土壌中でリン酸アルミニウムやリン酸鉄等の不溶性のリン酸塩として固定される。そのため、水系に放出される肥料由来のリンは極めて少ないとされ、琵琶湖の場合は流入する家庭下水と家畜の飼畜場由来が全体の60%以上となっている<sup>2)</sup>。すなわち、リンの回収は生活廃水処理系を対象に行なうのが合理的ということになる。

#### 3. リン回収プロセス

##### 3.1. リン回収法とその原理

リンを回収する方法として、ヒドロキシアパタイト (HAP) やストラバイト (MAP) として液中から晶析する方法が実用化されており、本稿では前者を HAP 法、後者を MAP 法とする。

(1) HAP 法; 液中の  $\text{PO}_4^{3-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{OH}^-$  の反応によって生成する“ヒドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ ”の晶析現象を利用したものであり、生成反応を(1)式に示す。本方式では、リンを含む液に  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{OH}^-$  を添加し、過飽和状態(準安定領域)にした後、脱リン

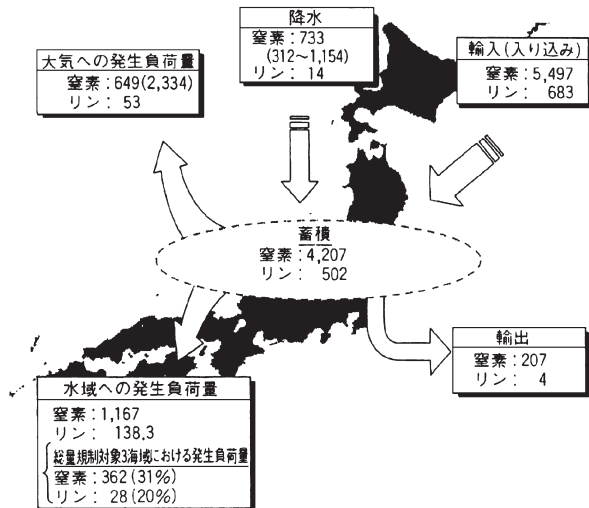
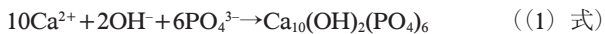


図1. わが国における窒素・リンの収支(単位:千トン)(1998年)

槽に導き、槽内の脱リン材と接触させることにより、ろ材表面にヒドロキシアパタイト結晶を析出させ液中のリンを除去する。HAP法では処理水のリン濃度を1 mg/L以下にすることが可能である。リン濃度が低い場合には脱炭酸等の前処理が必要である。脱リン材には、リン鉱石、骨炭、珪酸カルシウム水和物などが利用されている。



(2) MAP法; 液中の $\text{PO}_4^{3-}$ と $\text{NH}_4^{+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ の反応によって生成する“リン酸マグネシウムアンモニウム;  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (MAP)”の晶析現象を利用したものであり、生成反応を(2)式に示す。本方式はリンとアンモニウムを含む液が対象となる。嫌気性消化槽の脱水分離液に $\text{Mg}^{2+}$ を添加し弱アルカリ領域でMAPを生成させる。一般的に、MAP法は結晶生成速度が速いため、脱リン槽には脱リン材を充填せずに運転される。



### 3.2. 廃水からのリン回収法

生活廃水処理として、下水処理、下水処理における汚泥処理、し尿と浄化槽汚泥処理についてまとめる。これらの処理において、一般的に用いられるリン回収プロセスを図2~図4に示す。

#### (1) 下水処理からのリン回収

図2に示すように、下水処理におけるリン回収プロセスは、活性汚泥処理の後段にリン回収槽を設けるメインストリーム型と生物脱リン法におけるリン蓄積微生物のリンの摂取・放出機構を活用して、生物処理の汚泥からリンを放出させ、この放出したリンを回収するサイドストリーム型がある。メインストリーム型では、HAP法の一方式である固定層型の接触脱リン法があり、サイドストリーム型には次に示すフォストリップ方式と中間沈殿池方式の2種類がある。

フォストリップ方式では、図2に示すように、生物処理系の返送汚泥の一部から洗浄水を流入させてリン放出を行ない、その上澄液から石灰凝集沈殿法や流動層式の

HAP法によってリンが回収される。洗浄水にはBODの高い下水が用いられる。生物処理系ではリン蓄積微生物が機能しており、一般的にこの生物処理水のリン濃度はリンの規制値を満足できる。

他のサイドストリーム型として中間沈殿池方式がある。これは、生物脱リン法(嫌気-好気活性汚泥法)の嫌気槽においては汚泥からリンが放出され、ここでのリン濃度は流入リン濃度の約2~4倍となる。嫌気槽の混合液の一部(約20%)を中間沈殿池で固液分離し、分離汚泥は好気槽に流入させるとともに、上澄液はHAP法の他の方法である流動層式の接触脱リン法で処理され、リンはHAPとして回収される。接触脱リン法の流出水の残留リンは、嫌気槽の残りの混合液中のリンとともに好気槽でリン蓄積微生物に摂取される。サイドストリーム型のプロセスは、汚泥中のリン含有率を低く保つことができるので、生物処理系のリン除去性能が安定するという特長がある。

#### (2) 汚泥処理からのリン回収

図3に示すように、下水処理の場合、濃縮した最初沈殿池汚泥および余剰汚泥を脱水する場合(生汚泥脱水)と、これらの濃縮汚泥を嫌気性消化した後に脱水する場合に大別される。前者の生汚泥脱水の場合、リン回収としてHAP法の適用が考えられる。

実施では、汚泥濃縮槽や遠心脱水機の脱水分離液のSS濃度が1000 mg/L以上と高いため、リンの回収にはSSの除去が必要となっている。そのため、凝集沈殿によるリン除去が検討されているがHAP法によるリンの回収までにはいたっていない。

後者の嫌気性消化汚泥の場合、脱水分離液が処理の対象となる。この脱水分離液は、リンだけでなくアンモニア濃度も高いことからMAP法によるリン回収が行なわれている。

#### (3) し尿、浄化槽汚泥処理過程からのリン回収

汚泥再生処理センターの資源化技術の一つとしてリン回収が組み込まれた<sup>9)</sup>。この場合のリンの回収は、HAP法とMAP法がある。HAP法によるリン回収槽は、図4に示すように、生物学的脱窒素工程の後段に設置され、リン回収は完全混合型のリアクター(図5)で行われる。薬品として水酸化ナトリウムと塩化カルシウムが用いられる。

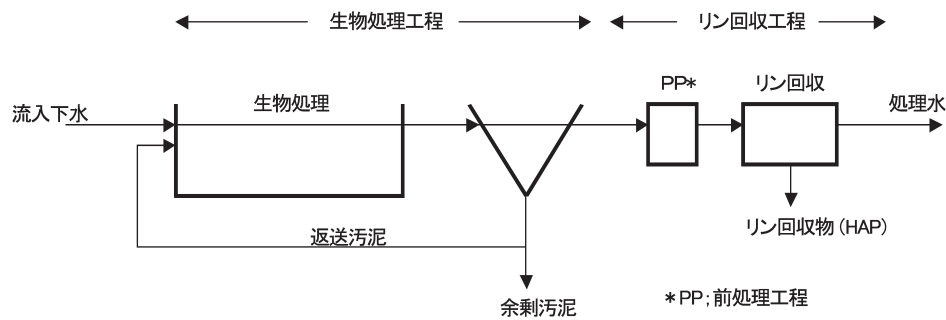
また、MAP法によるリン回収槽は、アンモニア濃度の高い前凝集分離液が対象となる。図6に示すように、流動層型のMAPリアクターで薬品として水酸化ナトリウムと塩化マグネシウムが用いられる。

## 4. リン回収の実施例

### 4.1. メインストリーム型<sup>9)</sup>

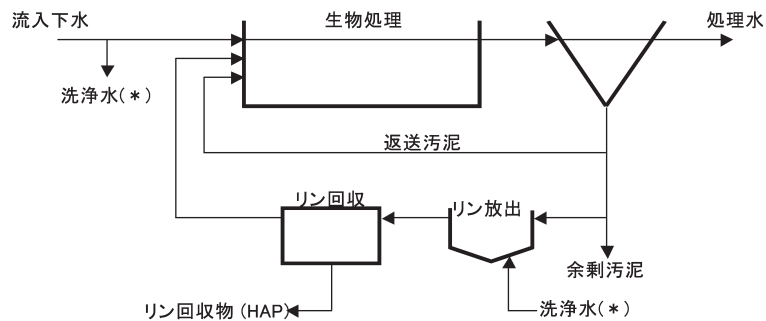
1975年~1983年にかけて、筆者らは接触脱リン法(HAP法)による、リン回収を目的としてパイロットプラント実験を行った。対象原水を下水2次処理水とした処理フローを図7に示す。原水は、脱炭酸工程で重炭酸イオンなどの炭酸物質を除去した後、石灰混和工程に導入した。石灰混和工程では適量の消石灰を注入し、カルシウムイオンの供給とpH調整を行った。石灰混和工程の流出水は、後段の砂ろ過工程に導入した。以上の前

## 1)メインストリーム型



## 2)サイドストリーム型

## ①フォストリップ方式



## ②中間沈殿池方式

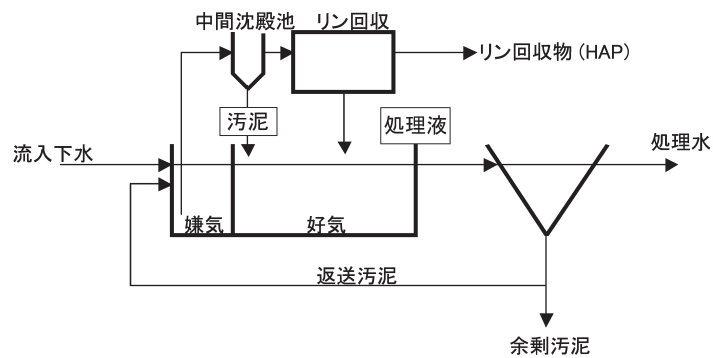


図2. 下水処理におけるリン回収プロセス

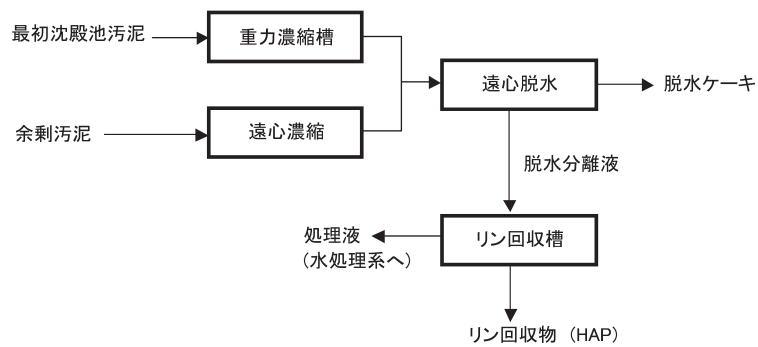
処理工程を行った後、脱リン材（リン鉱石）を充填した接触脱リン工程へ通水し、HAP法でリンを回収した。処理量  $100 \text{ m}^3/\text{d}$  のパイロットプラントの実験結果を図8に示す。処理性能として、原水のリン濃度  $1.3 \sim 2.0 \text{ mg/L}$  に対し、処理水のリン濃度は  $0.20 \sim 0.37 \text{ mg/L}$  の処理結果が得られている。この一連の研究・開発は5年の長期にわたって行われ、接触脱リン法は安定してリンを回収できることが実証された。なお、リン回収工程でのリン回収率は平均77.7%という結果が得られている。

## 4.2. サイドストリーム型

## (1) フォストリップ方式

フォストリップ・システムは生物-化学的リン除去法として1967年に Levin らによって開発された技術であり、1980年代からアメリカの実際の下水処理場で運転されている。フォストリップ・システムでは、リン回収に石灰凝集沈殿が採用されている。わが国では、竹倉らがフォストリップ・システムによる、リン除去のパイロットプラント実験を行った<sup>12)</sup>。下水処理に適用した処理フ

## ①生汚泥脱水の場合



## ②嫌気性消化の場合

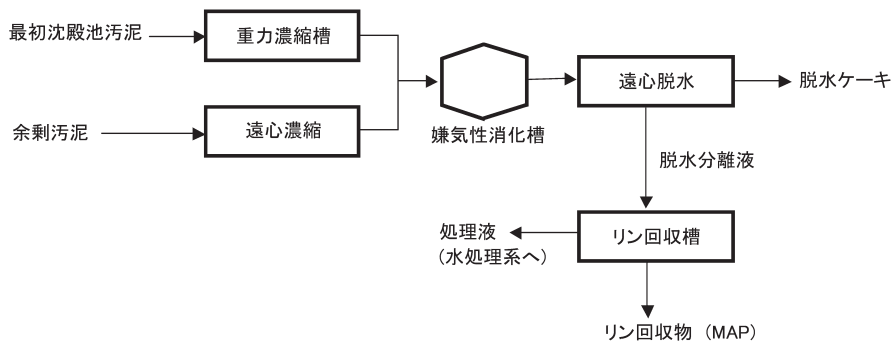


図3. 下水処理の汚泥処理におけるリン回収プロセス

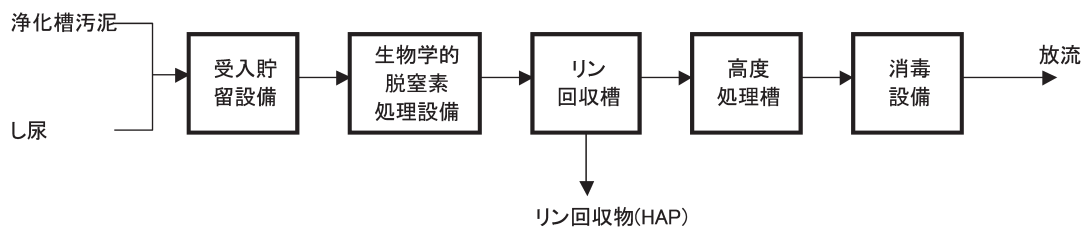


図4. し尿, 浄化槽汚泥処理でのリン回収プロセス

ローを図9に示す。本システムは、通常の活性汚泥法の返送汚泥ラインに脱リン（リン放出）槽と石灰凝沈槽が付加されている。脱リン槽にはリン供給汚泥と流入下水の一部を供給し、この槽で汚泥からリンを放出させ、石灰凝沈槽でリン汚泥（HAP）としてリンを回収している。処理量 60 m<sup>3</sup>/d では、流入下水；T-P 4.5 mg/L, PO<sub>4</sub>-P 2.6 mg/L に対し、生物処理水；T-P 0.37 mg/L, PO<sub>4</sub>-P 0.09 mg/L の良好な結果が得られている。

フォストリップ・システムと同様に、返送汚泥の一部を嫌気状態でリンを放出させた後、晶析法でリンを回収するパイロットプラント実験を東京都の鈴木らは行った<sup>9)</sup>。処理フローを図10に示す。処理プロセスとして、リン放出、pH 前調整、リン回収の3つの工程からなる。

リン放出工程では、嫌気条件下で返送汚泥からリンを放出させると共に固液分離して上澄水を得る。リン回収工程には、珪酸カルシウム水和物を脱リン材として充填しているリアクターを用い、上澄水のリンを HAP で回収している。リン回収プロセスの処理性能は、原水 PO<sub>4</sub>-P 20~80 mg/L に対し、処理水の PO<sub>4</sub>-P は 3~20 mg/L であった。

(2) 中間沈殿池方式<sup>10)</sup>

筆者等は嫌気槽 4 m<sup>3</sup>, 好気槽 7 m<sup>3</sup>, 沈殿池 7.5 m<sup>3</sup> なる嫌気-好気活性汚泥法に容積 1 m<sup>3</sup> の中間沈殿池と容積 0.08 m<sup>3</sup> の流動層式接触脱リン装置を設置したパイロットプラントでリン回収実験を行なった(図11)。原水の T-P 濃度は 6.7~7.7 mg/L で全体の処理水量は

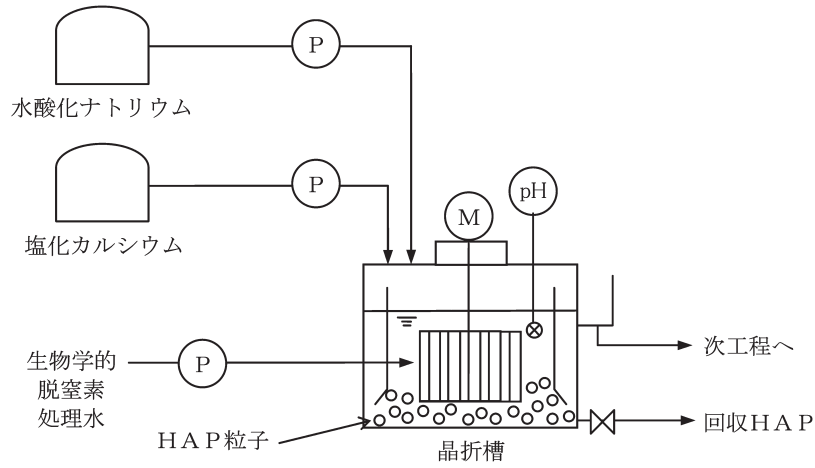


図5. 完全混合型のHAP回収リアクター

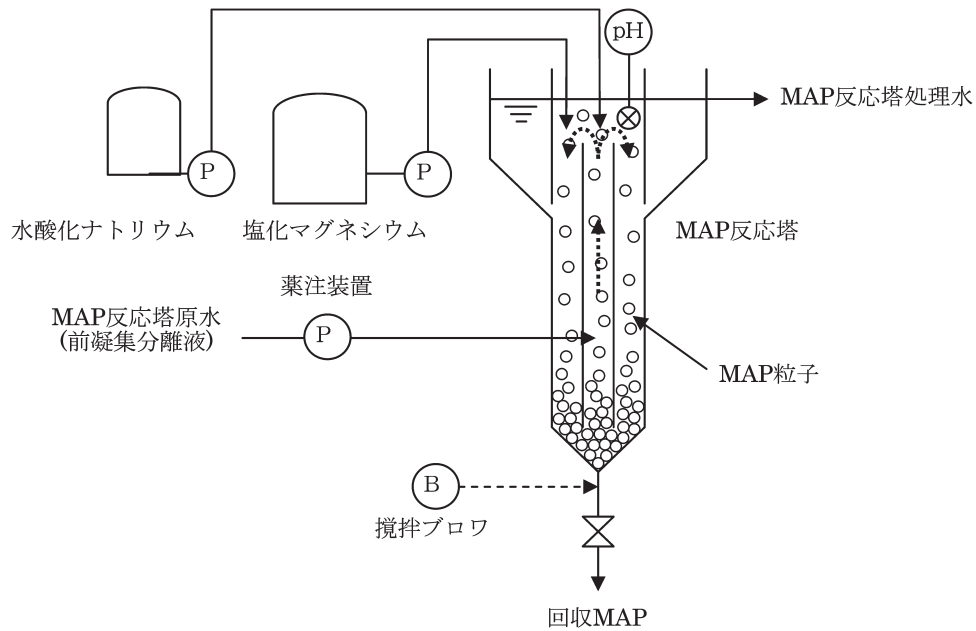


図6. 流動層型のMAP回収リアクター

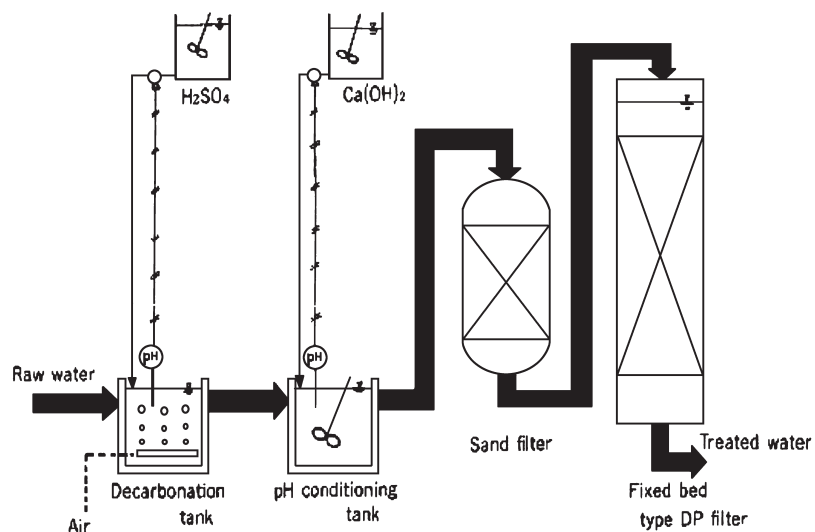


図7. 接触脱リン法の処理フロー (対象; 下水の生物処理水)

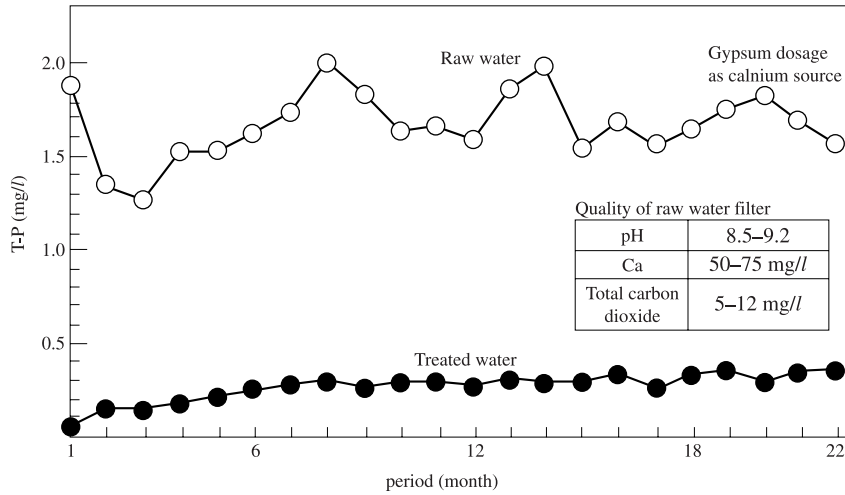


図8. 接触脱リン法の処理結果 (対象; 下水の生物処理)

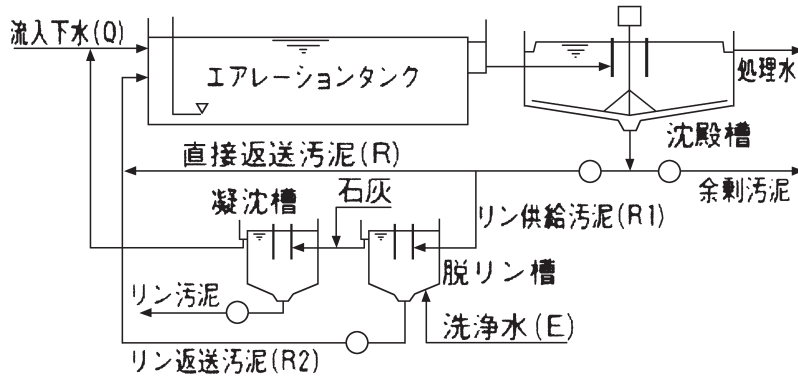


図9. フォストリップ・システムの処理フロー

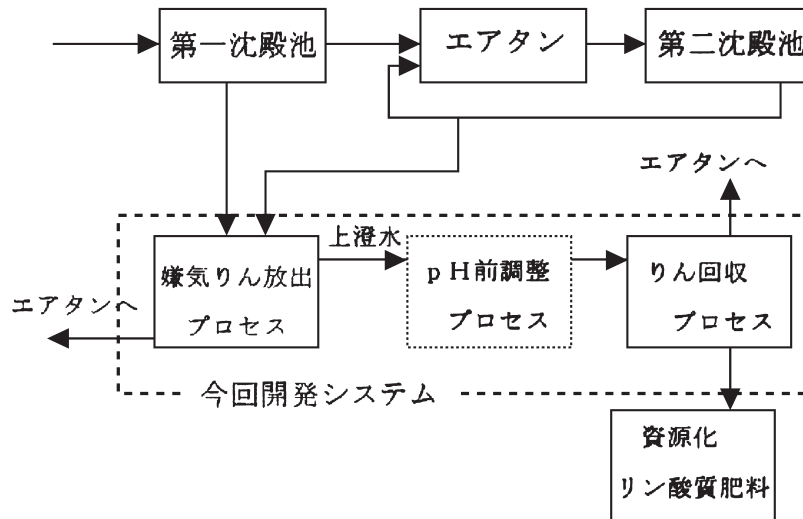


図10. HAP 晶析法の処理フロー (フォストリップ型, 脱リン材; 珪酸カルシウム)

50 m<sup>3</sup>/d で, 中間沈殿池-接触脱リン装置での処理量は 7.1 m<sup>3</sup>/d と 15 m<sup>3</sup>/d とした。結果を図12に示す。プロセス全体では嫌気-好気活性汚泥法への平均流入リン量 350 g/d に対し, 接触脱リン装置で約 170 g/d (流入リン量の約1/2) が除去されている。接触脱リン装置単独で見ると, 中間沈殿池上澄液中のリンの60%が HAP と

して回収され, 充填した脱リン材の肥大化 (体積で 2 倍) が確認されている。

#### 4.3. 汚泥処理系からのリン回収

MAP 法によるリン回収は, 島根県や福岡市で実用化されている<sup>15)</sup>。MAP 法は晶析量が多いため, 従来



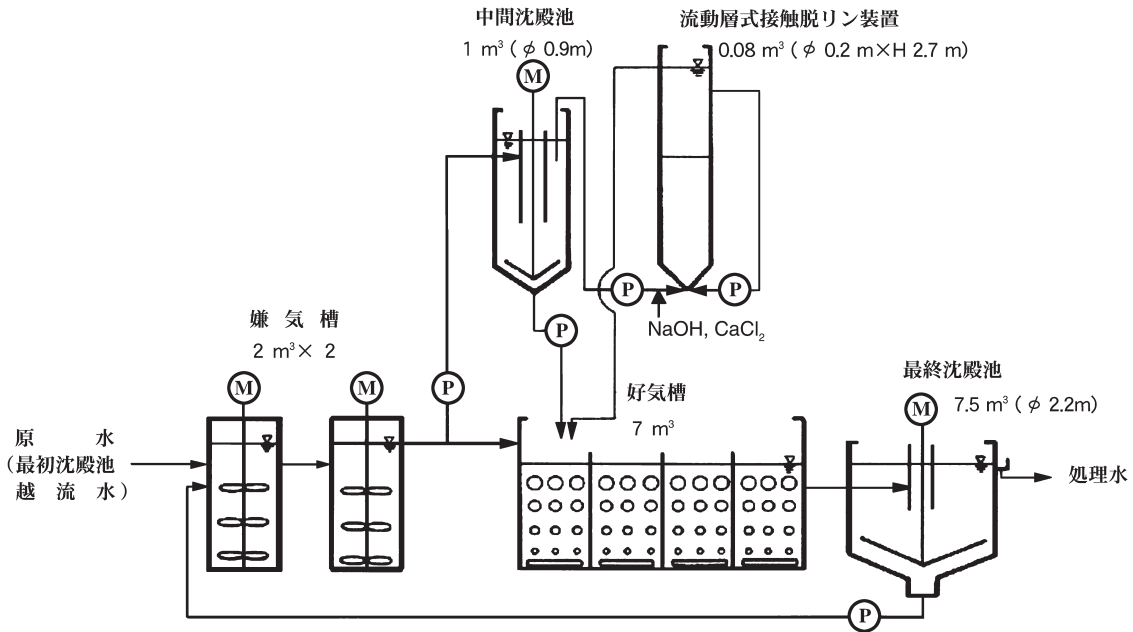


図11. 中間沈殿池方式を併用した生物脱リンプロセス

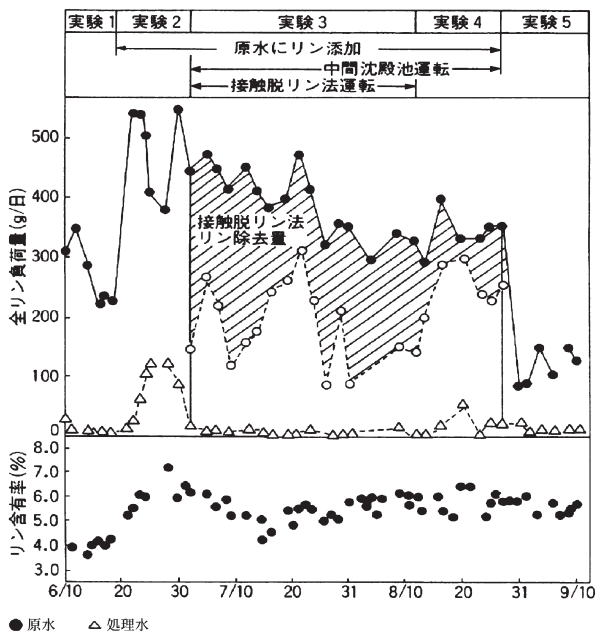


図12. 中間沈殿池方式を併用した生物脱リンプロセスの実験結果の一例

の1槽式の流動層型リアクター(図6)では、処理過程でMAP粒子が過大成長して回収率の低下が見られた。筆者らは、従来型を上回る処理性能を得ることを目的に2槽式リアクターによるパイロットプラント実験を行った<sup>11)</sup>。処理フローを図13に示す。本システムは、リアクターをメインリアクターとサブリアクターからなる2槽式リアクターとして、サブリアクターで生成した種晶を、適時メインリアクターに供給することで、MAP粒径を平準化し、回収率の低下を防止した。また、安価な水酸化マグネシウムと硫酸を使用することで塩化マグネシウム、水酸化ナトリウムを用いた場合に対し、薬品コストを約60%削減した。処理量 20 m<sup>3</sup>/d のパイ

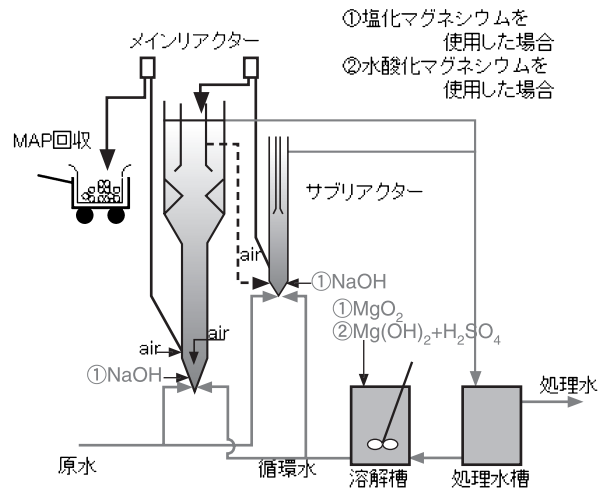


図13. 2槽式流動層リアクターを用いたMAPの処理フロー

ロットプラントの実験結果を図14に示す。原水(消化槽の脱水分離液)のリン濃度が300 mg/Lに対し、処理水のリン濃度は10~25 mg/Lであり、リン回収率は90%で、従来法より約20ポイントも高い性能が得られた。

#### 4.4. し尿、浄化槽汚泥処理過程からのリン回収<sup>6)</sup>

リンの資源化という観点から、し尿と浄化槽汚泥処理の場合には、リンの回収率だけでなく回収リンが肥料として要件を満たしていることにも留意された。HAP法、MAP法ともリン回収率は80%となっている。回収HAPの性状では、“クエン酸可溶性リン酸(ク溶性リン酸)”は固形物あたりのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で30%以上であり、副産リン酸肥料の含有すべき主成分の規格15%を満足する値が得られている。また、回収MAPの性状は、ク溶性リン酸固形物あたりのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>換算で28%以上、アンモニア性窒素5%程度が得られ、化成肥料としての含有すべき主成分(窒素、リン酸の合計量)の規格10.0%以上を満足

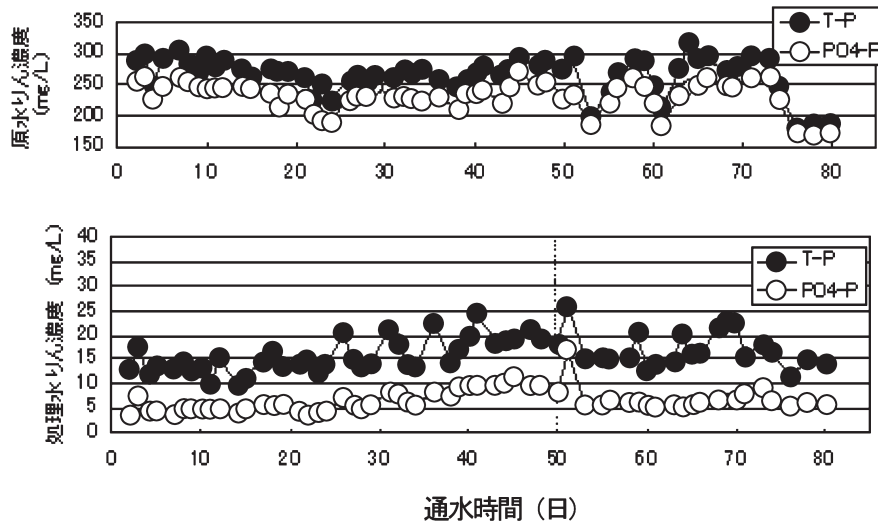


図14. MAP法の処理結果の一例

する値が得られている。

## 5. おわりに

富栄養化防止のために水域へのリンの削減だけでなく、リン資源の枯渇対応としてリン資源の回収が目ざれている。下水からのリン除去として Levin らがフォストリップ・システムを実用化してから30年以上経過した。わが国においても、いままでに多くのリン回収が可能となる除去技術が開発されており、今後はこれら開発技術の実用化が待たれる。

実際の下水処理においては、リン放出槽を設けても、生物処理からは少なくともリン含有率2%前後の余剰汚泥は発生する。このことから、現状では下水として流入するリン量の高々30%程度が回収の限界と思われる。筆者等は汚泥減容化システムにリンの回収を組み込むことにより、リン回収率を高めるプロセスを NEDO との共同研究「省エネルギー型廃水処理技術開発」で開発中である<sup>3)</sup>。機会をみて、この技術を紹介したいと考えている。

## 文 献

- 1) 阿部静夫, 室須美夫. 1995. 福岡市の高度処理と MAP 法の開発について. 下水道協会誌. 32-389: 89-96.
- 2) 安藤淳平, 小田部廣男. 1991. リン資源の現状と資源のリサイクル. 再生と利用. 14-53: 40-46.
- 3) 荒川清美, 田中俊博. 2004. リン除去工程を組み込んだオゾンによる汚泥減容化技術. 環境技術. 33-11: 41-44.
- 4) 平沢 泉, 田中俊博, 岩井信幸. 1983. 接触脱リン法による排水中のリン除去に関する研究. 水質汚濁研究. 6-4: 229-235.
- 5) 飯島 宏. 2003. リンの回収と資源化利用への道—MAPの肥料化—. 月間下水道. 26-12: 24-27.
- 6) 日本環境衛生施設工業会技術説明資料. 2004.
- 7) 柴垣泰介. 2002. 閉鎖系海域の水環境対策としての第5次水質総量規制. 用水と廃水. 44-7: 7-12.
- 8) 島村和彰, 田中俊博, 石川英之. 2004. 2槽式流動層リアクターを用いた高効率りん回収システムの開発. 下水道協会誌. 41-502: 115-126.
- 9) 鈴木清志, 松本 学, 小島利広, 中町和雄. 2001. 活性汚泥からの効率的りん回収の検討. 第38回下水道研究発表会講演集. 625-627.
- 10) 田中俊博, 川上 彰, 加藤 登. 1988. 生物学的脱リン法における汚泥処理工程からのリンの返流量の軽減方法. 用水と廃水. 30-1: 21-29.
- 11) 手塚和彦, 能智美佳, 須藤隆一. 2002. わが国における窒素・リンの循環とその収支. 用水と廃水. 44-7: 13-20.
- 12) 竹倉紘一. 1988. フォストリップ法生物学的脱リン汚泥の肥料化への試み. 用水と廃水. 30-1: 46-51.