

下水道におけるリン回収 技術の動向と展望

京都大学大学院工学研究科

教授 津野 洋



リンは地球規模では循環しない

我々人類は、さまざまな資源を使って生活しています。その資源についての私の視点は二つありまして、一つは更新可能な資源であるかどうかということと、もう一つは、いかなる資源であっても、それを使うことによって環境に負荷を与えるということです。

人間は他の動物と違い、大量のモノを遠くから輸送してくるという能力を有しています。つまり、人類は文明を築いて以降、環境への影響範囲や、資源獲得範囲をどんどん広げてきたわけです。昔は資源の枯渇という、それによりその地域の活動容量が抑えられていたのですが、それがもはや地球規模まで拡大してきました。今後は種々の地域レベルでの資源の循環を行いながら持続的発展が可能な社会の構築を考えていかなければなりません。

では、資源の循環の可能性とはどういうものか(表)。私の考えでは、資源の循環の一つは生態系の中での循環です。例えば陸上では、いろいろな無機の栄養塩が植物によって固定されて、その植物を動物が食べ、そして動物が死んだらまた再び分解されて無機の栄養塩に返っていきます。もう一つが、地球規模の循環でして、高い場所にある物は低いところへ移動しますし、

溶解性の物質は水に溶けて海へ流れていきます。そして、水のように海から再び山に返ってこなければ地球規模の循環をなし得ていないということになります。

例えば、石油や石炭を掘り出してエネルギーを得たり、製品をつくったりしますが、これらは最終的にはCO₂になります。石炭や石油はもともと植物だといわれていますが、再び植物に返っていきません。木が吸収すると思われがちですが、これは現在、地表にある植物が固定したCO₂の循環でその容量がほぼ満杯になっています。こうして行き場を失ったCO₂によって地球温暖化が引き起こされているわけです。

汚泥からの資源にバイオガスがありますが、これはもともと我々の食べ物、つまりは植物に由来しています。したがって、CO₂が出ても植物によって固定され、動物が食べ、バクテリアが分解してCO₂となるというようにぐるぐる回っています。あるいは有機物の形で水に溶けて海に流れていっても、CO₂になって気相に移り再び山に戻ります。

窒素やリンも同様に生態系で回ります。窒素はN₂ガスの形をもっていますので、有機物として蓄えられ、それが分解してアンモニアになったり、さらに酸化されて硝酸になったりしますが、最後は無酸素の状態でもN₂ガスになって気相に移動し、山に返ってきます。ですから、窒素はわざわざ鉱山へ掘りに行かなくても、空気中のN₂を固定して利用できます。

ところが、リンは常温常圧のもとではガス状にならないので、海に流れ出たら再び山に返ってくることはありません。唯一、海鳥が魚を食べて陸上で糞をすることで海から戻ってきます。もともとリン鉱石の一部はこれだろうといわれていまして、ようするに何十万

表 更新可能性と環境負荷の観点からの資源の整理

資源		化石燃料	バイオガス	窒素	リン	水
更新可能性	生態学的循環	×	○	○	○	○
	地球規模の循環	×	○	○	×	○
環境負荷		地球温暖化	無影響	富栄養化など	無影響(水質汚濁)	

年もかけて海鳥がせっせと陸に運んだリンを我々人間が使い果たそうとしているのです。

人間も海の魚を食べてささやかながら循環を支えています、基本的には循環しません。したがって、1980年代の終わりくらいからリンが枯渇すると心配され始めました。ある研究者の試算によると2070年頃には、世界中のリンが枯渇してしまう可能性があると言われています。

下水中のリンは輸入量の14%

日本では、リン鉱石の大半を米国から輸入していましたが、1990年代の中ごろに農業政策などによって、日本向けのリン鉱石の輸出が止められてしまいました。その当時、私を含めた数人の研究者は、ひょっとすると下水中のリンに注目が集まるかもしれないと思ったのですが、すぐお隣の中国でリン鉱石がたくさん見つかり、輸入量の多くを占めるようになりました。その中国のリン鉱石も最近急激に価格が上昇したとのことですが、それはどうやら四川大地震の影響と関税の見直しなどが関係しているようです。

しかしながら、この間、日本ではいろいろな努力をしてリンの使用量を減らしてきました。現在、下水中のリン濃度は4 mg/lぐらいですが、以前は10mg/lくらいあったのではないかと思います。これは、リンを含む洗剤を使わなくなったためです。こうした努力によってリン鉱石の輸入量は減少しましたが、リンの輸入に関しては、もう一方の視点もあります。

というのも、私どもは世界中からいろいろな食べ物を輸入しているわけです。水の場合は「バーチャルウォーター」という言葉がありまして、農産物を海外から輸入することは、すなわち作物の生産に使われた水も輸入しているのだという考え方です。

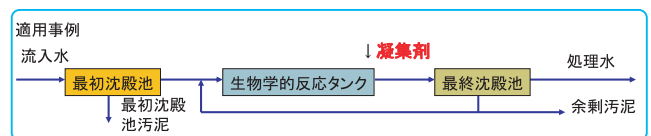
そうすると、作物をつくるのは水だけではありません。リンも大量に使われ作物の中に含まれています。バーチャルなどではなく、実際にリンをどんどん輸入しているのに等しいわけです。それから、我が国の畜産関係は飼料を外国に依存していますので、こういうところでもたくさんのリン資源が入ってきています。ところが、出ていく側では、大気や水に出ていたり、あるいは環境にどんどん蓄積したりしています。

そういうことを前提に下水道を考えてみると、下水道は伝染病の防止、水質や生活環境の保全、洪水防除

などの使命がありますが、一方では家庭から発生する分散資源を収集するシステムでもあります。普及率が70%を超えた現在、都市における資源循環の核になると思いますし、その中に含まれるリンは年間55,000tと、化学肥料用に輸入している量の約14%に相当します。そして、湖沼や内湾等の閉鎖性水域での富栄養化防止など水質保全の観点から下水中のリンを除去する必要があります。

リンの除去技術

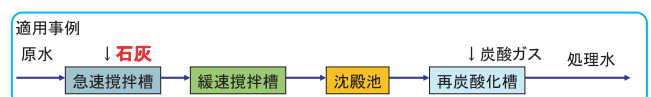
リンの除去には、まず下水中からリンをとる技術があります。その一つが、三価の金属イオンを入れ、それとリン酸を結合させて不溶体の沈殿物をつくって除去する方法です（図－1）。同時に、三価の金属イオンは水中の炭酸塩とも反応して水酸化物をつくります。このときにリンも沈殿します。このようにしてリンがとれるわけですが、リン以外のいろいろな沈殿物も同時にできてしまいます。



図－1 金属イオンによるリン除去技術

しかし、これは非常にいい技術で、高度処理の中に生物学的な窒素・リン除去の反応タンクを置いて、最終のところが必要最小限の凝集剤を入れようという処理法が開発されていますが、このとき残っているリンのほとんどがリン酸体になっているので、これを沈殿させて最終沈殿池で余剰汚泥として引き抜くということに使われています。ただし、この時点ではあくまでも処理水からリンを減らそうという概念でして、余剰汚泥の中にリンがどんどん移っていくわけです。

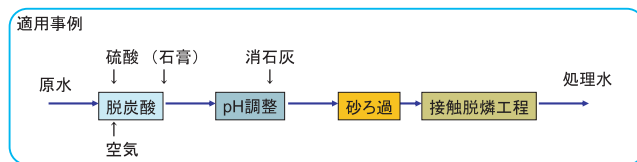
もう一つが石灰凝集法で、40年ほど前にアメリカのタホ湖でリン除去に使用された技術でして、当時はこれを随分勉強させられました（図－2）。ようするにカルシウムによってヒドロキシアパタイト「リン酸カルシウム」をつくって沈殿させるというものです。こ



図－2 石灰凝集法によるリン除去技術

の場合は炭酸塩も反応しますので、炭酸カルシウムが沈殿します。あるいは硬度の高い水だと、ほかのものと一緒に沈殿するということになります。

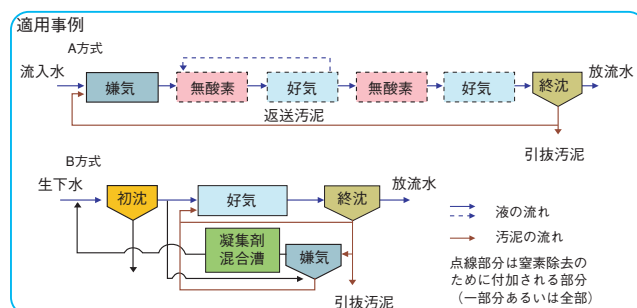
その後、数年もたたないうちに、それをさらに発展させた晶析脱リン法が開発されました（図－3）。これも同じようにヒドロキシアパタイトをつくるのですが、pHを上げてカルシウムを添加し、不安定域をつくって沈殿させるという技術です。ところが、安定域と不安定域の間に準安定域という領域がありまして、ここにヒドロキシアパタイトの種結晶を入れてやると、種結晶の周りで急激に反応が進行します。しかも種結晶の周りにどんどんくっついていくので余分な沈殿物ができず、非常に純度のいいものを回収できます。このあたりから少し回収の概念が入ってきたわけですが、残念ながらこの技術もそれほど普及しませんでした。



図－3 晶析脱磷法によるリン除去技術

種結晶を入れるのは非常にいいアイデアなのですが、炭酸塩が入っていると、種結晶の周りに炭酸カルシウムの結晶ができてしまい、種結晶の役割ができないのです。それを解決するために、前段で脱炭酸をやるという技術も研究されていまして、場合によってはリン回収にも使えるのではないかと考えています。

もう一つが、生物学的リン除去法（図－4）ですが、曝気槽の前段でほんの30分か1時間、嫌気状態にしてやると、リンの含有率が通常の微生物の何倍もある微生物が増えてきます。通常の微生物は、嫌気性の状態で有機物を体に取り入れるためにエネルギーが必要ですが、この菌は溶存酸素がなくても自分の体の中にポ



図－4 生物学的リン除去システム

リン酸を蓄えて、それからリン酸を遊離し外に出すことでエネルギーを手に入れます。ほかの菌よりも早く食べ物を手に入れることが可能だということで優先的に増殖することができるのです。この技術に応用したのが標準活性汚泥法、あるいは硝化脱窒法の前に1時間程度の嫌気槽を置いて引き抜き汚泥にリンを移して除去する技術です。

これらの技術によって処理水中のリンは1 mg/l以下になり、また、リンを蓄積することが可能になりました。凝集剤だけでなく、生物学的にも高濃度のリンを手に入れることができるようになったわけです。

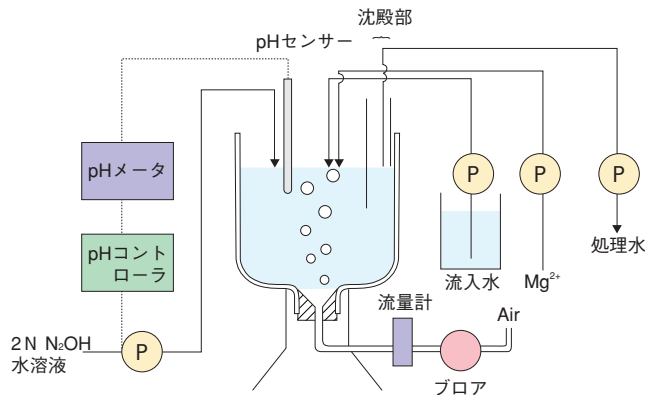
処理水・焼却灰からのリン回収技術

下水道の収集機能やリン資源の枯渇を考えると、リンは「除去」から「回収」へと理念と技術を発展させることが重要となります。では、どのように回収するかというと、まずは二次処理水からの回収です。

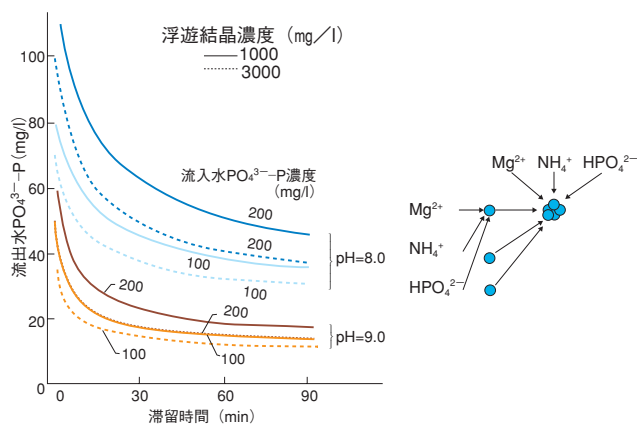
これには先ほど述べました晶析脱リン法が利用できます。また、バイオガス回収のために汚泥を嫌気性消化すると、リンやアンモニアがどんどん脱離液のほうへ出てきます。それらをストラバイト「リン酸アンモニウムマグネシウム」という形で結晶させる技術があります。これは、肥効性が高い肥料になります。当初は消化槽から処理水を排出するパイプを閉塞させる厄介者で、それなら回収しようということで技術開発が行われました。材料になるマグネシウムとアンモニアとリン酸があればできますが、pHが大きな鍵を握っています。

その水に対して回収の効率がどれだけ上がるかは、回分式の実験ですぐわかるのですが、連続してやると少し効率が落ちます。そこで、簡単なガラス容器をつくって、pHやアンモニウム塩マグネシウムをコントロールしながら、容器内でどれぐらいの流速を保っていたら結晶ができるかという実験を行いました（図－5・6）。pHが8くらいで残留リン濃度が大体40mg/lで、9くらいにすると20mg/lほどになります。

ヒドロキシアパタイトとしても回収が可能ですが、非常に高濃度の、例えば100mg/l以上のリンを含むものについてはストラバイトをつくったほうがいいと思います。できあがりもきれいですし、すぐに使用できるメリットがあります。ただし、処理はせいぜい残留リン濃度10mg/lまでです。それ以上回収できないこ



図ー５ 結晶生成時間の実験フロー



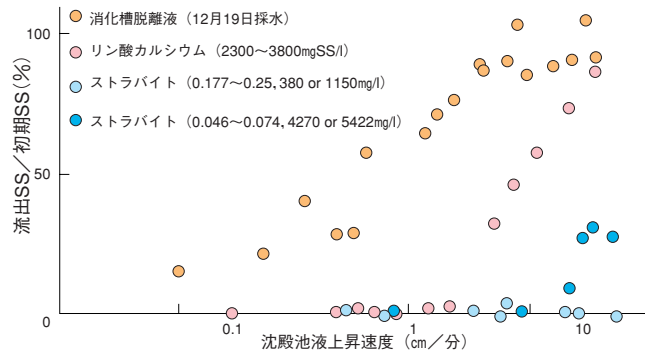
図ー６ 滞留時間と流出水 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ との関係

とはないのですが、非常に効率が悪くなります。

最初は小さな針状の粒子ができ、それが集まって大きくなっていきます。それを種結晶にして、また膨らんでいくわけです。したがって、沈殿物を反応器の中でぐるぐる回すことが重要です。ただし、急激にすると分散型になりますので、そのあたりのコントロールが鍵になってきます。

消化槽の脱離液を使うと、SSも一緒に入ってくるので、SSとリン結晶とを分けなければなりません。そこで、反応槽から排出する沈殿部の水の上昇スピードを変えて実験してみました（図ー７）。そうすると、毎分5 cmあたりで脱離液のSSはほぼ100%流れていきます。ヒドロキシアパタイトだと毎分3 cmあたりから流れ出していきます。ところが、ストラバイトは結晶が大きくなると、毎分10cmでも流れていきません。つまり結晶を攪拌しながらその大きさを整え、沈殿スピードをコントロールすることが重要になってくるのです。

もう一つの回収方法は、LOTUS Projectで開発さ



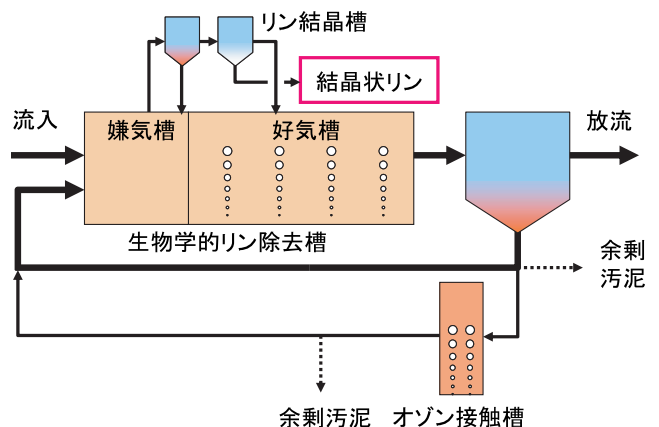
図ー７ 消化槽脱離液中のSS、リン酸カルシウム、ストラバイトの流出特性

れた技術で、焼却灰からヒドロキシアパタイトの形でリン酸を回収しようというものです。焼却灰には有機物はなくなりますのでリンの含有率が高まり、中にはリン鉱石よりも含有率が高い場合が生じてきます。それを焼却灰の中から溶かし出した液にカルシウムをほうり込んでやるとリンが回収できます。そしてアルカリ群は液側に残っていますので、何回かぐるぐる回して使えるということで、廃液を出さないゼロディスチャージ技術として開発がなされたわけです。

忘れていけないのは、処理場に集めたリンを汚泥にたくさん集めるという技術と水処理技術とがタイアップして、初めて回収の効率がよくなるということです。

余剰汚泥減容化・リン回収技術

私どもの研究室では、もっと高効率のリン回収を目標にした技術開発を行ってきました。それが「オゾンを用いた余剰汚泥減容化・リン回収技術」です（図ー８）。生物学的リン除去法を組み込んで、汚泥のほうにリンを蓄積していき、それに余剰汚泥のオゾン処理を組み込んで余剰汚泥を従来の引き抜き量の10分の1



図ー８ オゾンを用いた余剰汚泥減容化・リン回収技術

以下にします。そうするとリンはこの中でぐるぐる回
るようになり、嫌気槽の混合液の一部から流入リン量
の80%がヒドロキシアパタイトの形で回収できます。
オゾンが発生させるエネルギーは必要ですが、汚泥処
理のエネルギーと比べたら少なくてすむと試算されて
います。

また、愛知万博では、NEDOの省エネルギー型水処
理技術の開発を民間会社や国の研究機関などで行いま
したが、そこに先ほどの汚泥減容化・リン回収のシス
テムを組み込みました（写真）。その処理水をオゾン
処理して日本館のトイレ用水として、また、植栽用水
やチタンを張ったガラスの上に流して空調に使用して
いただきました。ここでは生物学的リン除去とともに、
脱窒槽による窒素除去も行っていて、混合液にオゾン
を入れるやり方でしたが、76%のリン回収し、90%以上
の汚泥減容化ができました。

このほか、し尿の生物処理においてもHAP法によ
るヒドロキシアパタイトの回収などが行われていま
す。

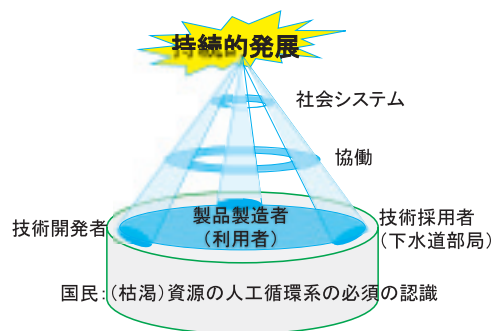


写真 愛知万博実証実験（省エネルギー水処理技術
の開発・NEDOプロジェクト）

普及には国民の理解が必要

これらが現在のリン回収技術の動向です。では、こ
れらの技術を、どう普及させるのかですが、これはもう
お金になろうとなるまいと、やらなければならない
ことだと考えています。経済原理を無視しろというつ
もりはありませんが、持続的発展原理と少し融合して
欲しいと思うのです。そうすると、流通ルート自体で
も新たなルートの確立が必要となってきます。

そこで、まず必要なことは、資源の人工循環系をつ
くることは非常に重要であるということ国民の皆様
に理解していただくことです。資源の枯渇に対応する
だけではなく、省エネや創エネにつながり、環境負荷
の低減に大きく貢献することを認識していただく。そ
の土台の上で技術開発者、製品製造・使用者、技術採
用者（下水道担当部局）が協働していくような社会シ
ステムをつくるのが大切です。



流通ルートも地域特性や適用技術によって集中型と
分散型が考えられます。例えば嫌気性消化でストラバ
イトをつくる技術は、どちらかという分散型のルー
トで、いろいろな方に使っていただくが必要です。
焼却灰の場合は減量化して移動することが可能なの
で、比較的集中してつくってもいいのではないかと考
えられます。もちろんこれは例え話ですが、ようす
るに、それぞれの地域や技術に応じて最適なルートが
あると思いますし、それを模索することが大切です。

それと、下水中からのエネルギーの回収も重要で、
これらの技術を多目的で組み合わせるとすることも必
要です。例えば、生物学的リン除去をやると汚泥が増
えますが、それを使ってメタン発酵することもできま
す。脱離液からストラバイトをとって、残った汚泥を
焼却した灰でリン鉱石の山をつくるのもいいでしょ
う。また、それらの取り組みを下水道だけでやるの
ではなく、大きな社会システムとしてどのようにつく
っていったらいいのかを発想することが大事なのです。

このように技術の合体や開発、あるいは多目的な事
業にする場合は、まず自らの技術の境界をはっきりさ
せることです。そのうえで、境界を取っ払って拡大す
る。最初から拡大を考えたのでは何の意味もありません。
境界を明確にしたがゆえに拡大の効果がはっきり
わかってくるので、新たな技術開発ができるのです。
そして柔軟な発想で持続的発展、あるいは循環型社会
の構築につなげていただければと考えています。