

(56) オゾンによる汚泥減容化とリン回収を導入した高度下水処理プロセスでのリン回収方法の検討

永禮 英明^{1*}・津野 洋²・Wilasinee SAKTAYWIN²・早山 恒成²

¹北見工業大学工学部社会環境工学科 (〒090-8507 北海道北見市公園町165)

²京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂)

* E-mail: nagarehi@mail.kitami-it.ac.jp

オゾンによる汚泥減容化とヒドロキシアパタイト (HAP) 生成によるリン回収とを行う高度下水処理プロセスでのリン回収に関し、回分式実験と連続処理実験とにより回収のための条件およびリン回収率を検討した。回分式実験では、結晶は生成条件成立後、非常に速やかに生成し、Ca/P比=3.4 (モル比)、pH8.5~9の条件でリンを70~80%の割合で回収できることが示された。オゾン処理により可溶化された汚泥での結晶化では、溶解液に含まれる酸可溶性リンの一部 (58~70%程度) が結晶中に取り込まれていた。リン回収を伴う下水処理プロセスでは、反応タンク内に適正量のリンが保持されるようリン回収量を制御することで、安定で良好な処理を実現した。連続処理で得られた結晶には有機物が含有されていた。

Key Words : Phosphorus, crystallization, hydroxyapatite, recovery, wastewater treatment

1. はじめに

下水処理の過程で発生する余剰汚泥は国内で発生する固形廃棄物の2割を占め、その処理・処分に費用がかかり、またエネルギーも消費されることがや廃棄物最終処分場の逼迫を背景に汚泥生成量を削減するための技術開発が積極的になされている。これまでに熟¹⁾、超音波²⁾、ボールミル³⁾等による汚泥減容化技術が提案されている (その他、Weiら⁴⁾に詳しい)。

オゾンを用いた減容化技術⁵⁾では、生物処理槽中汚泥または返送汚泥の一部に対しオゾンを添加し、その酸化力で汚泥を可溶化させる。可溶化により生じた有機物は生物反応槽中で汚泥により酸化分解され、これにより汚泥生成量が削減される。他の減容化技術に比較しオゾンを用いた場合は汚泥細胞に含まれる有機物の低分子化が期待できる。

しかし、生物学的リン除去法に汚泥減容化技術を適用する場合には、余剰汚泥とともにリンを系外へ排出することができずリンの除去を達成し得なくなるというトレードオフを生じる。

我々はこれらの2つの課題、すなわち余剰汚泥発生量削減とリンの除去を同時に解決し、なおかつ枯渇が懸念

されるリン⁶⁾を再利用可能な形態として回収可能なプロセスの研究・開発を行ってきた^{10,13)}。図-1に本プロセスの概要を示す。本プロセスは下水中に含まれるリンを生物学的リン除去法で濃縮し、カルシウムとの結晶状物質として回収し、同時に余剰汚泥発生量を削減するものである。

下水処理過程でのリン回収の方法としてはストラバイト (MAP, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) を用いる方法^{14,16)}とヒドロキシアパタイト (HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) を用いる方法^{17,18)}とが検討されている。MAPは100~200 mgP/Lと比較的高いリン濃度において適用可能である¹⁹⁾。しかし、筆

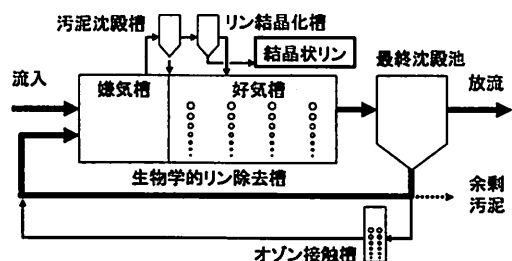


図-1 余剰汚泥発生抑制・リン回収型生物学的栄養塩除去プロセス

者らが検討した図-1に示すプロセスではリン濃度が20 mgP/L程度しか期待できない¹⁰⁾。そこで、MAPよりも低いリン濃度で結晶化が可能なHAPを回収することとした。

本論文では、図-1のプロセス構築にあたり、リンをHAPとして回収する方法について検討した結果について報告する。具体的には、HAP生成時のpHとCa/Pモル比（以下、Ca/P比）の影響、図-1に示すプロセスを連続運転した時のリン回収特性について検討を行った。なお、本研究ではいずれの実験においても種晶を投入しない条件で検討を行った。

2 実験方法

実験は、回分式実験による結晶化の基礎検討、ならびにラボスケールプラントでの連続処理実験による検討からなる。回分式実験では、1) 人工的に合成した廃水、2) 嫌気-好気活性汚泥法反応タンクの嫌気槽上澄水、および 3) 同反応タンクから採取した汚泥にオゾンを添加した際に得られた汚泥溶解液、の3種の溶液について結晶化過程でのpHとCa/P比の影響について検討を行った。

(1) 回分式実験による結晶化の検討

a) 共通事項

結晶化の回分式実験はジャーテスターを用い実施した（容器容量1L）。実験は室温条件下で実施したが、概ね15～20℃の範囲であった。

実験には後述 b)～d) の3種の溶液を供した。0.1N 水酸化ナトリウム溶液を用いpHを調整し、試薬投入後直ちに150 rpmで30分間攪拌した。途中10 mLのサンプルを数回採取し、直ちに1 μmガラス繊維ろ紙（Whatman GF/B）にてろ過した。Standard methods²⁰⁾に従い、ろ液中のリン酸態リン（PO₄-P）、酸可溶性リン（AHP）、有機態リン（DOP）を定量した。

リン回収率は結晶化前後のリン酸態リン（PO₄-P）濃度差から次式により算出した。

$$P\text{回収率} = (C_{P,ini} - C_{P,final}) / C_{P,ini} \quad (1)$$

b) 人工廃水

市販のリン酸二水素カリウム（KH₂PO₄）と塩化カルシウム（CaCl₂）とを用い調整した溶液（人工廃水）について結晶化を検討した。溶液中PO₄-P濃度は20 mgP/Lとし、カルシウムについてはHAP中Ca/P比が1.7であることから、溶液中Ca/P比を1.7～3.4とした。

c) 嫌気-好気活性汚泥法反応タンク 嫌気槽上澄水

実下水に結晶化を適用した場合を想定し、嫌気-好気活性汚泥法で処理する反応タンクの嫌気槽後部から採

取した混合液の上澄水について同様の実験を行った。

反応タンクは人工下水（BOD 200 mg/L, TP 5 mgP/L, 水量225 L/d）を処理し、嫌気-好気運転が行われていた。MLSS濃度は1,500～2,000 mg/Lで維持され、リン含有率は4%程度であった。嫌気槽後部より採取した汚泥混合液を30分間沈殿させ、その上澄みを結晶化実験に供した。なお、上澄水中にはPO₄-P約20 mgP/LとSS 13 mg/Lが含まれていた。

d) オゾンによる汚泥溶解液

筆者らが行ったオゾンによる下水汚泥可溶化実験において、下水汚泥からリンが溶出し、溶出したリンにはリン酸態リン（PO₄-P）だけでなく酸可溶性リン（AHP）も相当量含まれていることが確認された¹⁰⁾。AHPとはピロリン酸、メタリン酸、その他のポリリン酸が検出される画分²⁰⁾であり、ヒドロキシアパタイトの生成に関与するPO₄-Pではない。汚泥溶解液に相当量存在するAHPが結晶化の過程で何らかの作用により結晶中に取り込まれるなら、より高いリンの回収が期待できる。

本研究で実現しようとする図-1のプロセスではオゾン処理を行った可溶化汚泥が反応タンクに流入し、その一部がリン結晶槽へ流入する。このように可溶化汚泥に対し直接リンの結晶化を行うものではないが、潜在的な除去性を検討する目的で、オゾンによる汚泥溶解液に対し直接リン結晶化の検討を行った。

c) の反応タンクより採取した下水汚泥にオゾンを添加し初期浮遊性COD_G（P-COD_G）の30%が減少するまで可溶化し、そのろ液（汚泥溶解液）をリン結晶化実験に供した。汚泥溶解液の溶解性全リン濃度は31 mgP/Lであり、そのうち17 mgP/LはPO₄-Pとして、13 mgP/LはAHPとして存在し、有機態リン（DOP）はわずかであった。結晶化ではCa/P比=3.4となるようCaを添加した。

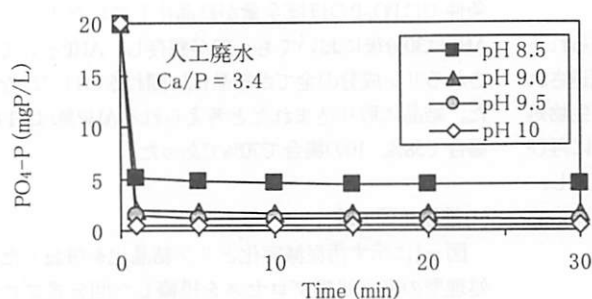
(2) 連続処理実験

処理水量225 L/dの規模で図-1に示すプロセスを構築し人工下水を用いた連続処理実験により処理成績を把握した（実験の詳細は別報¹¹⁻¹³⁾に記載）。本プロセスにはリン回収ユニットを付加しており、(1)の回分式実験で得た知見をもとに処理を行い、リン回収率の検証を行った。

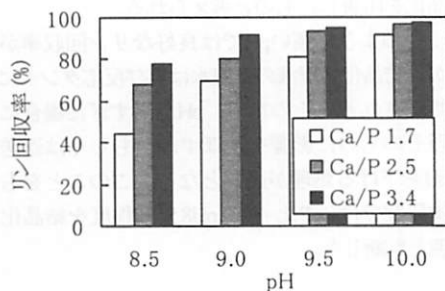
3. 結果及び考察

(1) 人工廃水を用いた回分式実験

30分の攪拌中におけるリン酸態リン（PO₄-P）濃度の変化をCa/P比=3.4の場合を例に図-2(a)に示す。PO₄-P濃度は攪拌開始後直ちに（1分以内に）低下し平衡状態に

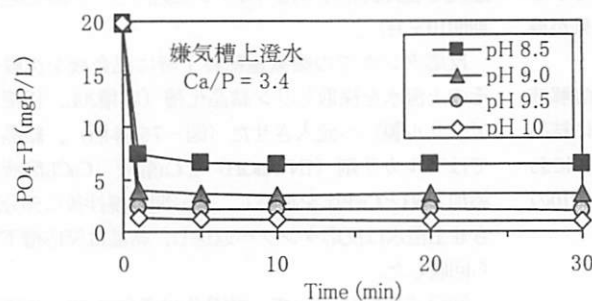


(a) 結晶化過程でのリン酸態リン濃度変化

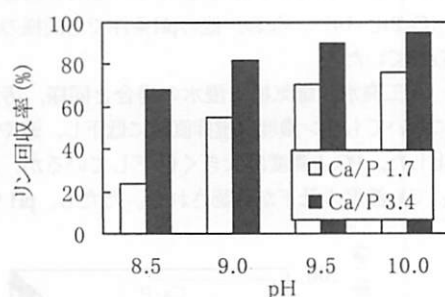


(b) リン回収率

図-2 人工廃水でのリン結晶化過程 (Ca/P 比=3.4) とリン回収率



(a) 結晶化過程でのリン酸態リン濃度変化



(b) リン回収率

図-4 嫌気槽上澄水でのリン結晶化過程 (Ca/P 比=3.4) とリン回収率

達した。結晶が非常に速やかに生成されていたことが分かる。この結果は異なるCa/P比においても同様であった。

CaとpHがリン回収率へ及ぼす影響について図-2(b)で検討した。いずれのpH条件でもCa/P比が高いほど回収率は高い。pH 8.5では、Ca/P比=1.7のときリン回収率は44%であるが、Ca/P比=3.4では78%に上昇した。一方、pHが9.5以上ではCa/P比に関わらず80%以上のリン回収率が得られた。

Ca/P比=1.7, pH 8.5の条件で回収したHAP結晶の粒径分布を図-3に示す(島津SALD-2100を使用)。10 μm 以上の粒子が全粒子体積の95%以上を占め、中央値は38 μm であった。これらの粒子は30分以内で速やかに上澄水と

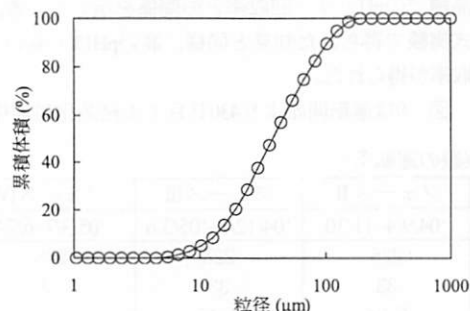


図-3 人工廃水から得られた結晶の粒径分布 (Ca/P 比=1.7, pH 8.5)

分離された。

(2) 嫌気槽上澄水を用いた回分式実験

嫌気槽上澄水に対し結晶化実験を行った際の攪拌時 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化を図-4(a)に示す。人工廃水の場合と異なり対象液にはSS(濃度13 mg/L)が含まれていたが、図-2と同様、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は攪拌直後に急激に低下し平衡状態に達し、結晶生成が速やかに終了することが確認された。

pH, Ca/P比を変化させたときの $\text{PO}_4\text{-P}$ 回収率の結果を図-4(b)に示す。人工廃水では高いCa/P比, 高いpHにおいて結晶生成が良好に進行し、高いリン回収率が達成された。嫌気槽上澄水を用いた場合も同様で、Ca/P比=1.7の場合、pH 8.5では24%の回収率にとどまっているのに対し、pH 9.5以上では71~76%に上昇した。Ca/P比=3.4でも同様の傾向が確認できる。また、同一pHならCa/P比=3.4の方が1.7の場合よりも良好に回収が行われ、全てのpH条件で70%程度以上の回収率が得られた。

嫌気槽上澄水での回収率を人工廃水の場合と比較した結果を図-5に示す。Ca/P比=3.4ではpH 9.5以上において同程度の回収率となったが、それより低いpH条件、またCa/P比=1.7の全ケースで嫌気槽上澄水での回収率が人工廃水での結果を下回った。流入水中成分や汚泥細胞からの溶出物等、混合液中に含まれる何らかの成分が結

晶化を阻害したものと考えられる。

このように高いpHでは良好なリン回収率が得られるが、結晶化処理液の上澄水は再び反応タンクに返送され処理される。そのため、pHが高すぎた場合には生物処理そのものに影響を及ぼすか、もしくは返送前に再びpHを下げる処理が必要となる。このことをも考慮し、本研究ではCa/P比=3.4、pH8.5~9程度を結晶化の適正範囲と判断した。

(3) オゾンによる汚泥溶解液を用いた回分式実験

オゾンで可溶化した汚泥のろ液に対し結晶化を検討した。図-6にpH 8.5および10での結果を例として示す(Ca/P比=3.4)。なお、他のpH条件でも同様の結果が得られていた。

人工廃水、嫌気槽上澄水の場合と同様、汚泥溶解液においてもリン濃度は攪拌直後に低下し、速やかに結晶化した。PO₄-P濃度は大きく低下しているが、AHPにおいても濃度の低下が確認された。ただし、pH 9.5や10の

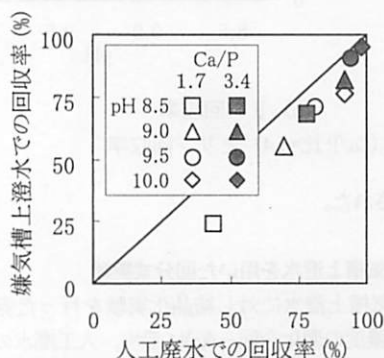


図-5 人工廃水と嫌気槽上澄水での回収率の比較

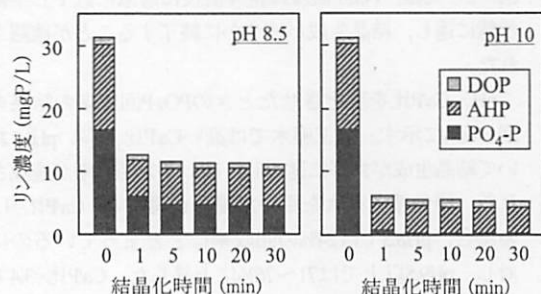


図-6 汚泥溶解液での結晶化過程 (Ca/P比=3.4)

表-1 連続処理実験の運転条件

項目	単位	フェーズⅠ	フェーズⅡ	フェーズⅢ	フェーズⅣ
実施期間	-	04/1/1~9/3	04/9/4~11/30	04/12/1~05/3/6	05/3/7~6/24
流入水量	L/d	225	225	225	225
汚泥返送率	流入水量比 %	33	33	33	33
汚泥引抜率	"	1.7	0.34	0.17	0
リン結晶槽流入水量	"	-	0.27	0.27	0.27
汚泥オゾン処理水量	"	-	1.1	1.0	1.2

条件ではPO₄-Pのほぼ全量が結晶化していたのに対し、AHPは30分後においても一部が残存し、AHPとして検出されるリン成分の全てが結晶化に関わるわけではなかった。結晶に取り込まれたと考えられるAHP量はpH 8.5の場合で58%、10の場合で70%であった。

(4) 連続処理実験

図-1に示す汚泥減容化とリン結晶化を併設した連続処理型の高度処理プロセスを模擬した回分式プロセス(処理水量 225 L/d, 流入BOD濃度 200 mg/L, 流入リン濃度 5 mg/L, 3サイクル/日)を構築し、人工下水を用いた連続処理実験を行った(オゾン処理・リン回収処理付加期間10ヶ月)。

反応タンクでの嫌気運転終了時に混合液を沈殿させ、その上澄水を採取しリン結晶化槽(容積20L, 円筒形, アクリル製)へ流入させた(図-7を参照)。結晶化槽ではアルカリ剤(1N NaOH)とCa溶液(CaCl₂溶液)を添加しpHとCa/P比を調整し、30分間の攪拌後に50分静置させ上澄水は反応タンクへ返送し、結晶は反応槽下部から回収した。

回分式実験において、結晶化は条件成立後非常に速やかに終了していた(図-2および4を参照)。この結果から連続運転においても結晶化の反応時間を相当程度短縮できるものと期待されたが、余裕を見込み連続運転においても反応時間は30分とした。同様に、沈殿時間についても長めの50分とした。

Ca添加量はCa/P比が3程度となるよう期間中を通じ一定量を供給した。リン結晶槽流入水中PO₄-P濃度が16~23 mgP/Lで変化したため、Ca/P比は2.7~3.3となった。pHは8.3~9.1の幅で制御した。

後述するように、長期間安定した処理を実現するためには、リン回収率を制御し、反応タンク内に適正量のリンが保持されるよう配慮する必要があった。回分式実験においてpHとCa/P比によってリン回収率が変化したことから、連続処理実験ではCa添加量は一定とし、pHの制御によりリン回収量の調整を行った。図-8はリン結晶槽でのpHとリン回収率との関係を示している。回分式実験で得られた知見と同様、高いpHほど高いリン回収率が得られた。

図-9は運転開始より430日目での結晶化処理中PO₄-P

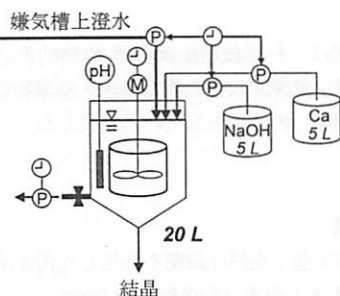


図-7 連続運転装置リン結晶化ユニットの概要

濃度の変化を示したものである。回分式実験の場合と同様、結晶化が速やかに行われていることが確認された。

蛍光X線により連続処理実験で回収した結晶の元素分析を行った。ヒドロキシアパタイトの組成とあわせ結果を図-10に示す。連続運転にて得られた結晶の組成はCa 42%, P 9%, O 35%であった。純粋なHAP結晶に比較しCaが多くPが少ない。また、炭素(C)が11%含まれていた。

今回の実験では汚泥沈殿槽、リン結晶化槽での沈殿時間を各々30分、50分としている。汚泥の大部分は汚泥沈殿槽において上澄水と分離されていたが、沈殿時間は汚泥沈殿槽よりリン結晶化槽の方が長く、汚泥沈殿槽では沈殿しきらなかった一部の汚泥が結晶とともにリン結晶化槽で沈殿・混入した可能性がある。

図-11には、図-1プロセスでの実験期間中における処理水中SS、溶解性BOD (S-BOD) と嫌気槽・好気槽後

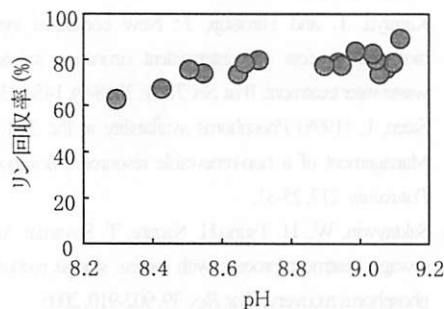


図-8 連続処理実験での pH とリン回収率との関係

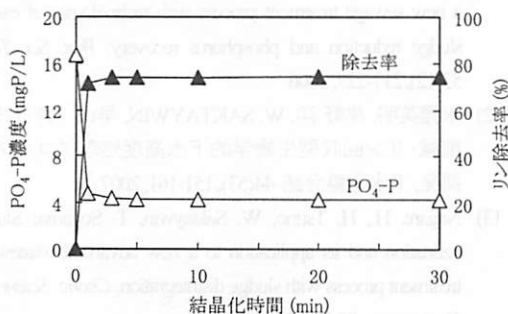


図-9 連続処理実験でのリン結晶化過程

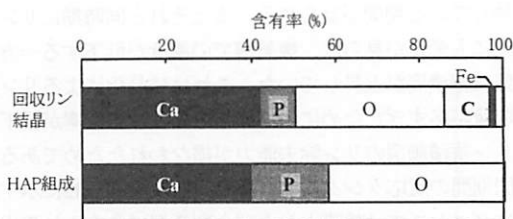


図-10 連続処理で回収された結晶の元素組成

部での $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度および汚泥中リン含有率の変化を示す。図中、(I)の期間(フェーズI)は減容化・リン結晶化を行わない従来型嫌気-好気活性汚泥法での処理期間を、(II)~(IV)は減容化とリン結晶化を導入し、減容化量を段階的に引き上げた期間を示している。汚泥引抜率はフェーズIの通常処理期間で流入水量比1.7%であったが、最終的にフェーズ4では0となった。連続処理実験の条件を表-1に示す。

フェーズIIの中～後半にかけ処理水中S-BOD濃度が上

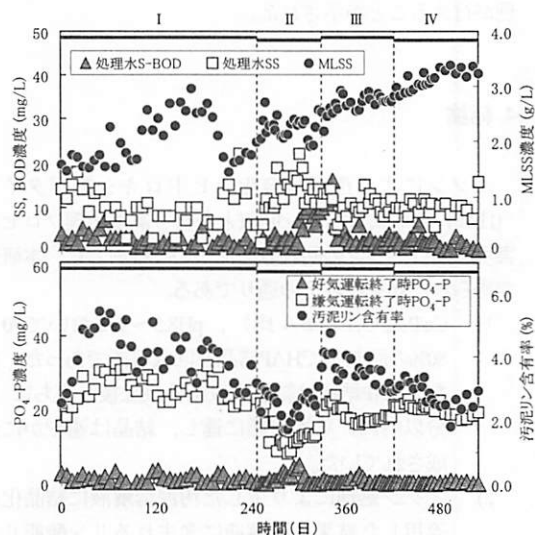


図-11 連続運転での処理結果(上段:処理水 S-BOD・SS と MLSS, 下段:嫌気運転・好気運転終了時 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度と汚泥中リン含有率)

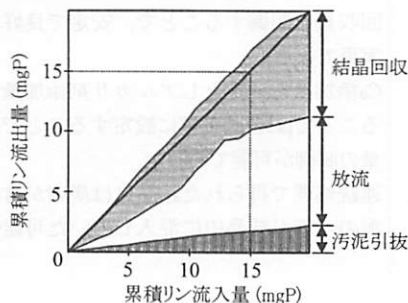


図-12 フェーズII期間でのリン収支

昇している期間が見られる。またそれと同時期にリン濃度にも変化が見られ、嫌気槽での濃度が低下する一方、好気槽濃度が上昇していた。これは結晶化によるリン回収量が多すぎたために汚泥細胞中のリン含有率が低下し、リン蓄積細菌のリン除去能力が損なわれたためである。同期間の反応タンクにおけるリン収支を図-12に示す。本プロセスでは放流水および余剰汚泥に含有され流出するほかに結晶として回収されるものが存在する。定常状態を達成するためには、これら三者の合計が流入量に等しくなる必要があるが、流出量が流入量を上回っていたことが分かる。

リン含有率を3%程度に維持するようリン回収量を調整したところ、その後処理能力が回復し、良好な処理が行われるようになった。図-12においても、フェーズⅡ終了時には累積流入量と累積流出量とが同程度に回復していることが示されている。このように、リン結晶化を導入する場合にはプロセス内で保持すべきリン量に注意を払う必要があり、適正量に維持すれば安定で良好な処理が行えることが示された。

4. 結論

オゾンによる汚泥減容化とヒドロキシアパタイト(HAP)生成によるリン回収とを行う高度処理プロセス実現に向け、リンの回収方法について検討した。本研究で得られた知見は以下の通りである。

- 1) Ca/P比=3.4 (モル比), pH8.5~9において70~80%の回収率でHAP結晶を回収可能であった。また、HAP結晶は結晶生成条件成立後、直ちに(1分以内に)平衡状態に達し、結晶は速やかに生成されていた。
- 2) オゾン処理により生じた汚泥溶解液に結晶化を適用した結果、溶解液に含まれるリン酸態リンとともに酸可溶性リンの一部(58~70%程度)が結晶に取り込まれていた。
- 3) リン回収を伴う下水処理プロセスにおいて反応タンク内に適正量のリンが保持されるようリン回収量を制御することで、安定で良好な処理を実現できた。
- 4) Ca添加量を一定としアルカリ剤添加量を調整することでpHを適正値に設定することでリン回収量の制御が可能であった。
- 5) 連続処理で得られた結晶には炭素が含まれ、汚泥の一部が結晶中に混入していた可能性がある。

謝辞

本研究は、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業CREST「資源回収型の都市廃水・廃棄物処理システム技術の開発」の一環として行われました。

参考文献

- 1) 長谷川進：高熱性細菌を利用した汚泥減量化プロセス、用水と廃水、44(10)861-865, 2002.
- 2) 見手倉幸雄, 古崎康哲, 石川宗孝：超音波照射による低エネルギー型余剰汚泥削減化システム、用水と廃水、44(10), 880-884, 2002.
- 3) 名和慶東：ミル破碎技術による余剰汚泥減容化プロセス、用水と廃水、44(10), 866-873, 2002.
- 4) Wei, Y., R.T. Van Houten, A.R. Borger, D.H. Eikelboom, Y. Fan: Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment, *Wat. Res.*, 37, 4453-4467, 2003.
- 5) Yasui, H. and Shibata, M.: An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process, *Wat. Sci. Tech.*, 30 (9), 11-20, 1994.
- 6) Yasui, H. Nakamura, K., Sakuma, S., Iwasaki, M. and Sakai, Y.: A full-scale operation of a novel activated sludge process without excess sludge production, *Wat. Sci. Tech.*, 34 (3-4), 395-404, 1996.
- 7) Sakai, Y., Fukase, T., Yasui, H., and Shibata, M.: An activated sludge process without excess sludge production, *Wat. Sci. Tech.*, 36 (11), 163-170, 1997.
- 8) Kamiya, T. and Hirotsuji, J.: New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment, *Wat. Sci. Tech.*, 38 (8-9), 145-153, 1998.
- 9) Steen, L. (1998) Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resource, *Phosphorus and Potassium*, 217, 25-31.
- 10) Saktaywin, W., H. Tsuno, H. Nagare, T. Soyama: Advanced sewage treatment process with excess sludge reduction and phosphorus recovery, *Wat. Res.* 39, 902-910, 2005.
- 11) Saktaywin, W., H. Tsuno, H. Nagare, T. Soyama: Operation of a new sewage treatment process with technologies of excess sludge reduction and phosphorus recovery. *Wat. Sci. Tech.* 53(12), 217-227, 2006.
- 12) 永禮英明, 津野 洋, W. SAKTAYWIN, 早山 恒成汚泥削減・リン回収型生物学的下水高度処理プロセスの開発, 下水道協会誌 44(53), 151-161, 2007.
- 13) Nagare, H., H. Tsuno, W. Saktaywin, T. Soyama: Sludge ozonation and its application to a new advanced wastewater treatment process with sludge disintegration, *Ozone: Science & Engineering*, 30(2), 136-144, 2008.

- 14) 津野 洋, 宗宮 功, 吉野 正章: 消化槽脱離液からのストラバイトの回収に関する研究. 下水道協会誌論文集, 28(324), 68-77, 1991.
- 15) Battistoni, P., P. Pavan, F. Cecchi, J. Mata-Alvarez: Phosphate removal in real anaerobic supernatants: Modelling and performance of a fluidized bed reactor, *Wat. Sci. Tech.*, 38(1), 275-283, 1998.
- 16) Battistoni, P., P. Pavan, M. Prisciandaro, F. Cecci: Struvite crystallization: a feasible and reliable way to fix phosphorus in anaerobic supernatants, *Wat. Res.*, 34(11), 3033-3041, 2000.
- 17) Van Dijk, J.C., H. Braakensiek: Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed, *Wat. Sci. Technol.*, 17, 133-142, 1985.
- 18) Berg, U., D. Dormert, P.G. Weidler, E. Kaschka, G. Knoll, R. Nüesch: Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate, *Wat. Sci. Technol.*, 53(3), 131-138, 2006.
- 19) Moriyama, K., T. Kojima, Y. Minawa, S. Matsumoto, K. Nakamachi: Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate, *Env. Tech.*, 22, 1245-1252, 2001..
- 20) APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition, American Public Health Association/American Water Work Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA., 1998.

(2009.5.22受付)

Phosphorus recovery as hydroxyapatite (HAP) in the wastewater treatment process with sludge disintegration by ozone

Hideaki NAGARE¹, Hiroshi TSUNO², Wilasinee SAKTAYWIN² and Tsunenari SOYAMA²

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Kitami Institute of Technology

²Department of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

In this research, we investigated the methodology of recovering phosphorus as hydroxyapatite (HAP) crystal in the advanced wastewater treatment process which is combined with sludge disintegration process by ozone for the reduction of excess sludge. We conducted two types of experiments; batch experiments for the investigation of basic characteristics of crystallization of HAP, and continuous process operation with ozonation and crystallization. In the batch experiments, we found that the crystal was formed within very short period, and attained 70~80% recovery efficiency of phosphorus under the condition of Ca/P ratio of 3.4 and pH 8.5~9. In the case crystallization applied to ozonated sludge, we found that 58~70% of acid-hydrolysable phosphate made phosphorus crystal as well as orthophosphate. By maintaining phosphorus amount to the suitable level in the treatment tank, the new advanced treatment process with ozonation and crystallization showed good performance and was operated steadily.