尿尿分離トイレを用いた尿からのMAP回収プラントの開発

原 田 英 典* 清 水 芳 久** 佐 藤 大 介*** 宮 越 優***
 松 井 三 郎† 松 田 知 成† 長 坂 俊 樹††

Development of a Plant for Struvite Recovery from Urine Using a Urine Diversion Toilet

Hidenori HARADA*, Yoshihisa SHIMIZU**, Daisuke SATO***, Yu MIYAGOSHI***,
 Saburo MATSUI†, Tomonari MATSUDA† and Toshiki NAGASAKA††

*, † Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8317, Japan

** RCEQM, Graduate School of Engineering, Kyoto University, 1-2 Yumihama, Otsu 520-0811, Japan

*** Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8317, Japan

†† Central Laboratory, Maezawa Industry, Inc., 5-11 Naka-cho, Kawaguchi 322-8556, Japan

Abstract

Human urine can be diverted from faeces by urine diversion toilets. Nutrient recovery from diverted urine has been a growing concern recently, because urine contains many nutrients. Phosphorus in urine can be recovered as a precipitate of MAP (*i.e.*, struvite, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) by adding magnesium salt under alkaline conditions. In this study, we (1) developed a plant for struvite recovery from urine using a urine diversion toilet, (2) investigated the characteristics of the plant's urine collection, urine storage and struvite formation, and (3) analyzed the precipitates formed in the plant. In this report, we present the phosphorus flow in the plant. The plant was mainly composed of a urine diversion toilet, a storage tank and a reactor. Using the toilet, 94.8% of the urine excreted into the toilet was collected and stored in the storage tank. The composition of the stored urine became stable 19 days after the start of urine storage, and 20.8% of the phosphorus in the urine excreted into the toilet was precipitated with other precipitates during urine storage. The reactor recovered 85.0% of the phosphorus in the influent of the reactor, which was 62.0% of the phosphorus in the urine excreted into the toilet. It was considered that most of the recovered phosphorus in the reactor was in the form of struvite.

Key words : urine diversion toilet, struvite recovery plant, phosphorus flow, human urine

1. はじめに

近年、下水中の栄養塩回収に対する期待が高まっている。下水を尿、尿および雑排水とに分けてその性状を見ると、容積にして1%程度の尿が、下水中の窒素、リン、カリウムのそれぞれ87%、50%および54%を含んでいることがわかる¹⁾。尿は、尿尿分離型トイレによって尿および雑排水から容易に分離できる。また、尿の重金属含有量は下水汚泥および化学肥料のそれと比べ低い²⁾ため、農業利用が比較的容易であると考えられる。

都市下水処理システムにおける尿尿分離の有効性を指摘する研究として、松井³⁾は、尿を分離回収することにより、下水中窒素およびリン濃度が低下し、下水処理が容易になることを示している。また、Lundinら⁴⁾はLCA分析により、Hellstrom⁵⁾はエクセルギー分析により、Peter-Fröhlichら⁶⁾はLCC分析により、それぞれ尿尿分離を利用したシステムが、既存の下水処理のみによるシステムよりも有効であることを示している。Peter-Fröhlichら⁶⁾は、現在、尿尿分離を利用した下水処理システムの実証プロジェクトを実施している。

都市部において尿尿分離を導入する際の課題として、

Lundinら⁴⁾は、尿を農業利用するために農地へ運搬する際の、エネルギー消費が大きいことを指摘している。Lienertら⁷⁾は、スウェーデンの農家への調査から、尿の農業利用を促進するためには、利用価格の低下、尿中栄養塩を粒状にすることによる臭気の防止、および微量汚染物質による汚染に対する安全性確認が課題であるとしている。

枯渇性資源であり特に回収が望まれる尿中のリンは、その大部分がリン酸として存在する。リン酸は、アルカリ条件下でマグネシウム塩を添加することによりMAP（ストライバイト、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）として容易に沈殿することが知られている。MAPは緩効性肥料であるため農業利用に優れると共に、比重が1.7と大きく沈降性が高く回収が容易であることから、下水からのリン回収技術でMAP生成反応が利用されている。

Lindら⁸⁾およびBanら⁹⁾は、MAP生成反応により尿中リン酸のほぼ全量が沈殿し、沈殿の大部分がMAPであることを人尿を用いた回分式実験により示している。原田ら¹⁰⁾は、尿中のMAP生成反応を表す化学平衡モデルを構築し、pH 8程度以上でほぼ全量のリン酸が沈殿し、pH 9.7が沈殿量のピークとなることを示した。これらの成果より、MAP

* 京都大学大学院地球環境学舎 〒606-8317 京都市左京区吉田本町

** 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター 〒520-0811 大津市由美浜1-2

*** 京都大学大学院工学研究科 〒606-8317 京都市左京区吉田本町

† 京都大学大学院地球環境学舎 〒606-8317 京都市左京区吉田本町

†† 前澤工業株式会社中央研究所 〒322-8556 川口市仲町5-11

生成は尿中リン回収の有効な手段と成り得ると考えられる。

尿中リンのMAP生成による回収を実現するには、尿尿分離トイレを利用した尿回収、尿蓄積・貯留、およびMAP生成反応の各段階が必要となる。これらの段階を含むプラントを適切に運転するためには、尿回収段階における尿分離状況および水洗に伴う希釈倍率などの検討、尿蓄積・貯留段階における尿の性状変化の検討、および反応段階における反応条件の検討等が必要である。さらに、回収したリンを農業利用するには回収した沈殿の性状調査が必要である。

本研究では、尿尿分離トイレを用いた尿からのMAP回収プラントを設計・構築し、プラント運転に関わる諸特性を明らかにする。さらに、回収した沈殿の性状を検討する。これらの成果より、本プラントにおける尿の回収、貯留および反応段階におけるリンの物質収支を明らかにする。

2. 尿尿分離トイレを用いたMAP回収プラントの概要

2.1 尿尿分離トイレを用いた尿と尿の分離

使用した洋式水洗型の尿尿分離便器 (DS-System, Wost Man Ecology AB社, スウェーデン) をFig. 1に示す。便器内部には、通常の排出口 (大便部) と、小壁により仕切られた小孔 (小便部、図中の手前3つの小孔) が存在する。通常の洋式便所と同様に座し、前方に排出される尿の大部分は小孔へ流れ、大便は排出口へ流れる。小用の洗浄時には小便部のみを、大用の洗浄時には便器全体を水洗する。便器の仕様書によると洗浄水量は小用時で100 ml、大用時には約3~5 lである。

2.2 パイロットプラント概要

尿尿分離トイレを用いた尿からのMAP回収プラントを、京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (以下センター) 内に設置した。概要をFig. 2に示す。尿尿分離トイレによって分離された尿と尿は、それぞれ水道水によって洗い流される。小便部回収孔より回収した尿等 (洗浄水を含む) は受槽 (Receiving tank, 容量1.5 l) へ移送し、大便部回収物は公共下水道に放流するようにした。

受槽内の尿等貯留量が約1.5 lに達する毎に、その500 mlをポンプにより自動で貯留槽 (Storage tank, 容量 300 l) に移送した。貯留槽は口径8 mmの屋外に接続された排気孔を有するが、ほぼ密閉状態であった。貯留槽内の尿等は、必要に応じて任意の流量で反応槽 (Reactor, 容量12.38 l, Fig. 3) の上部開口部に移送すると共に、MAP生成に必要なマグネシウム塩としてMgCl₂溶液を反応槽へ移送できるようにした。

反応槽 (Fig. 3) は反応部 (Reaction part, 容量7.15 l) と沈降部 (Precipitation part, 容量5.23 l) からなり、反応部内はさらに円筒状に仕切られている。尿等が流入する円筒上部お

Fig. 1 A urine-diversion toilet

Fig. 2 An outline of a struvite-recovery plant from human urine using a urine-diversion toilet

よび円筒中央部の2箇所に、攪拌プロペラを設置した。攪拌プロペラの回転により、円筒内部では下降流、円筒外部では上昇流が生じ、流入物を攪拌できるようにした。反応槽で生成する沈殿の多くは反応部で沈降し、反応部で沈降しない沈殿は沈降部で沈降するものと考えた。

反応槽下部には沈殿回収部 (Precipitation collector, 容量 0.21 l) を接続した。沈殿回収部の上と下の2カ所に、開閉可能な栓を設置し、沈殿回収部に沈降した沈殿等 (尿等を含む) を回収できるようにした。反応槽の運転停止後、3時間以上の静置を経て、沈殿回収部の沈殿等を回収した。なお、反応槽内の上澄み液は越流水として処理尿槽 (Treated-urine tank, 容量300 l) に流出し、一時貯留を経て公共下水道に放流した。

3. 調査および分析方法

3.1 尿尿分離トイレ使用状況調査

2003年10月11日~2004年1月4日にわたって、センターに出入りする人々に尿尿分離トイレの使用を依頼した。使用者には使用日時および使用目的が排便・排尿のいずれかを記録してもらった。筆者らはシステム運転中の貯留槽内の貯留量および計測日時を記録した。

3.2 排泄尿の性状分析

排泄直後の尿を、プラスチックボトルを用いて直接回収した。回収は計4回、センターに出入りする延べ43人から行った。各回におけるすべての回収尿を混合し排泄尿試料として直ちに分析に供した。これとは別に、排泄時ごとの尿量を推計するため、センターに出入りする延べ25人のそれぞれ1回の排尿量を測定した。各排泄尿試料のpH、電気伝導度 (E.C.)、T-N、NH₄-N、T-P、PO₄-P、Na、K、Mg およびCaを、25℃で測定した。なお、これらの項目の測定方法は以下の分析も含め、下水試験法^{11, 12)}に準拠した。

3.3 回収尿等の蓄積・貯留による性状変化の経時分析

蓄積・貯留段階において、ウレアーゼ (尿素分解酵素) による尿中尿素の分解等に伴う、尿等の性状変化が予想されたため、貯留槽内尿の性状を経時的に分析した。なお、貯留槽では断続的に尿等の流入が起こるため、マスバランスを保ちながら性状変化を検討できない。そのため、密閉容器に尿を貯留し、その性状の経時分析を合わせて行った。さらに、貯留槽底部に沈降した沈殿の性状も分析した。

3.3.1 密閉尿試料

成人男性6人から尿を2回採取し、回毎にそれぞれを混合した後、一方を水道水で、もう一方を純水でそれぞれを4倍に希釈し、密閉尿試料 (tap) および密閉尿試料 (pure) とした。ポリプロピレン製容器 (容量5 l) に25℃で密封し、所定日数経過ごとに容器から採取し、分析に供した。

Table 1 Contents of urinated urine and stored urine (after 19th day)

Item	pH	E.C. ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)	T-P ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	$\text{PO}_4\text{-P}$ ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	T-N ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	$\text{NH}_4\text{-N}$ ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Na ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	K ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Ca ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	Mg ($\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)
Avg. of urinated urine (N=4)	6.523	2.21	0.410	0.356	7.715	0.589	3.136	1.039	0.128	0.054
(S.D. of urinated urine)	0.331	0.1652	0.13827	0.08078	1.31683	0.43467	0.45986	0.36789	0.04711	0.019
Avg. of stored urine (N=6)	9.18	22.33	0.133	0.123	3.239	2.481	1.305	0.666	0.038	0.003
(S.D. of stored urine)	0.05	0.26	0.003	0.007	0.200	0.110	0.079	0.028	0.007	0.006

Table 2 Urine-storage rate into storage tank

Tot. days	Tot. stored volume	Urine-storage rate	R ²
86 (day)	355 (l)	4.28 ($\text{l} \cdot \text{day}^{-1}$)	0.969
		0.612 ($\text{l} \cdot \text{urination or defecation}^{-1}$)	0.999

Fig. 3 The reactor of the plant

3.3.2 貯留槽尿試料

貯留槽を空にした後、本トイレの使用により、尿等の貯留槽への蓄積・貯留を86日間行った（3.1項に示した期間）。この間、貯留槽内の尿等は反応槽へ移送しなかった。所定日数経過ごとに約50 mlの貯留槽内尿等を採取し、貯留槽尿試料として分析に供した。

3.3.3 貯留槽沈殿試料

貯留槽内尿等の性状が安定した貯留開始後19日目以降に、貯留槽底部から沈殿を3回採取した。アルミ箔上で4時間乾燥（105℃）した後、1NのHCl溶液で溶解し、分析に供した。

3.3.4 分析方法

各試料のpH、電気伝導度（E.C.）、T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、Na、K、Mg、Ca、TOC、IC、Urea-N等の分析項目を25℃で測定した。なお、貯留槽尿試料の採取時には、pHおよびE.C.を貯留槽内で計測した。TOCおよびICの測定法は下水試験法^{11, 12)}に準拠した。Urea-Nの測定には、尿素窒素B-テストワコー（ウレアーゼ・インドフェノール法）を使用した。

3.4 反応槽によるMAP生成および回収実験

3.4.1 予備実験1（攪拌速度の予備的検討）

反応槽を水道水で満たし、任意の速度で攪拌した。その後、反応部上部からNaCl溶液（100 $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ）を25 ml添加し、一定時間ごとに反応部および沈降部のE.C.を測定した。なお、予備実験1では尿等を越流させず、回分式実験とした。

3.4.2 予備実験2（pHおよび滞留時間の予備的検討）

反応槽を貯留槽内の尿等で満たした。溶液を一様にするために攪拌速度を300 rpmとし、NaOH溶液の添加により反応槽内を任意のpHに調整した。さらに、MAP生成のため溶液中Mg濃度が $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度より高くなるように、貯留槽内尿等1 lに対し5.0 mmolの MgCl_2 溶液を添加した。なお、予備実験2では尿等を越流させず、回分式実験とした。

MgCl_2 溶液添加の2分後に、攪拌速度を沈降部が攪拌されない速度（60 rpm、予備実験1より）に調整した。 MgCl_2 溶液を添加した直後より、反応部上部から尿等を所定の時間ごとに採取し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定した。

3.4.3 反応槽によるMAP生成実験

実験開始前に、反応槽へ流入する尿等の流量調整および攪拌速度調整を行った。さらに、 MgCl_2 溶液の流量を

調整し、尿等1 lに対するMg添加量を5.08 mmolとした。なお、この操作により溶液中Mg濃度は $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の1.3倍となり、MAP生成に十分な量であると考えられた。

反応槽を空にした状態で、貯留槽尿等および MgCl_2 溶液の反応槽への移送を開始した。2液が反応槽を満たし、反応槽からの越流が始まった直後から4 l越流するごとに計7回越流水を採取した。越流水の総量が24 lに達した時点で、尿等および MgCl_2 溶液の移送を停止した。採取した越流水のpH、E.C.、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、T-P、 $\text{NH}_4\text{-N}$ およびMgの濃度を測定した。

沈殿回収部からは、沈殿および尿等との混合物を得た。混合物を室温で1.5時間以上静置した後、上澄み液を除去し、アルミ箔上で、4時間乾燥（105℃）したところ、白色の乾燥沈殿を得た。乾燥沈殿を1 NのHCl溶液10 mlで溶かした後、純水で100 mlにメスアップし、溶液のT-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Urea-N、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、Na、K、Mg、Ca、ICおよびTOCの濃度を25℃で測定した。

4. 結果と考察

4.1 尿回収段階における本プラントの特性

本トイレの利用状況調査結果をTable 2に示す。1日尿等貯留速度および1回尿等貯留速度のR²値は、それぞれ0.969および0.999と非常に高かった。これより本プラントにおいて、尿等は一定の速度で貯留したとして以下の考察を進める。

排泄尿試料の測定値および貯留槽内試料（19日目以降）の測定値をTable 1に示す。なお、4.2.2項で詳述するように、貯留槽尿試料の性状は19日以降安定した。排泄尿試料と貯留槽尿試料の性状の差異の主な原因は、洗浄水による尿の希釈および貯留に伴う沈殿の生成であったと考える。

4.2.2項で後述するようにNaは貯留槽内の沈殿に含まれなかった。水道水中のNa含有量を無視できるものとする、Naの濃度変化の原因は、主にトイレで使用する水道水による尿の希釈のみと考える。排泄尿試料のNa濃度は貯留槽尿試料の2.4倍である。これより、本トイレは、水道水によって尿を2.4倍に希釈したものと結論することができる。

排泄時ごとの貯留槽における尿回収量は612 mlであった（Table 1）。排泄された尿は2.4倍に希釈され、貯留槽に移送されたので、排泄された尿は排泄時ごとに平均255 ml回収されたと考ええる。ところで、1回の排尿量の測定結果は272 ± 135 mlであった。これより、排泄された尿は平均で93.8 %が本トイレにより回収され、貯留槽に移送されたと考ええる。

4.2 尿蓄積・貯留段階における尿等の性状変化

4.2.1 密閉容器内における尿等の性状変化

密閉尿試料（tapおよびpure）の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、Urea-N、pHおよびE.C.の測定結果をFig. 4に示す。密閉尿試料（tap）では、Urea-N濃度の減少に応じて、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が増加した。また、

pHおよびE.C.は増加した。これらは、尿中尿素の分解にともなうアンモニア生成によるものと考えられる。23日目には、尿素のほぼ全量（97.1%）が分解した。一方、密閉尿試料（pure）では、上記の濃度変化がわずかであったことから、尿素の分解はほとんど進行しなかったと考える。水道水は純水よりも尿素分解酵素を多く含んだと考える。

密閉尿試料（tap）のT-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、Mg、CaおよびTOC濃度の測定結果、さらにUrea-Nの測定結果から換算したUrea-C濃度をFig. 5に示す。Urea-C濃度は漸減し、20日間前後の貯留でほぼ0となった。これは、上述のとおり尿素のアンモニアへの分解に伴う現象によるものと考えられた。

Urea-CおよびTOCを除く項目では、ゆるやかな減少傾向が30日間継続した。TOCは20日目前後までUrea-Cと同様に減少し、Urea-C濃度がほぼ0となった後も、緩やかに減少を続けた。30日間におけるT-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ の減少量がほぼ同量（それぞれ11.8および12.3 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）であったことより、減少したT-P濃度の大部分は、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の減少に由来すると考えられる。Udertら¹³⁾は、尿の貯留中に生成する主な沈殿はMAP、ヒドロキシアパタイト{HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ }および炭酸カルシウム(CaCO_3)であることを示した。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、Mg、Caの減少はこれら3種の沈殿の生成に伴うものと考えられる。

以上より、密閉尿試料（tap）では、貯留による尿素のアンモニアへの分解と共に、MAP、HAPおよび CaCO_3 が沈殿し、沈殿形成は尿素の分解終了後も継続したと結論することができる。

4.2.2 貯留槽における尿等貯留の影響

(1) 貯留槽における沈殿形成

貯留槽沈殿試料の分析結果をTable 3に示す。沈殿中T-Pのほぼ全てが $\text{PO}_4\text{-P}$ 由来であった。沈殿中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、 $2.59 \pm 0.71 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 、Mg濃度は $1.37 \pm 0.24 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ だった。尿貯留中に生成する主な沈殿はMAP、HAPおよび CaCO_3 であったとするUdertら¹³⁾の研究から、沈殿したMgの全量がMAPを形成したとすると、 $1.37 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ の $\text{PO}_4\text{-P}$ （全 $\text{PO}_4\text{-P}$ の53%）はMAPとして、 $1.22 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ の $\text{PO}_4\text{-P}$ は、MAP以外の沈殿種として沈殿したと考える。沈殿中に含まれた0.64

Fig. 4 Concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$, Urea-N, pH and E.C. in contained urines

$\pm 0.77 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ のCaがHAPおよび CaCO_3 を形成すると考えると、MAPおよびHAP由来の $\text{PO}_4\text{-P}$ の合計は、沈殿中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度以下となり、リンはMAPおよびHAP以外の沈殿を形成したと考えられる。

TOC濃度が $2.35 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ であったことから、沈殿には有機物が含まれたことがわかった。Naは沈殿中に含まれなかった。なお、T-Nおよび $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度については、原田らの研究¹⁰⁾より、沈殿乾燥時の NH_3 の気散により、これらの値は実際の沈殿中の値より低くなる可能性があるため、ここでは考察しないこととした。

これより、貯留槽内の沈殿は、MAP、HAPに加え、無機物、有機物を含む多様な沈殿種より構成されることがわかった。リンの一部はMAP、HAP以外の形で沈殿したこともわかった。

(2) 貯留槽における尿等の性状変化

貯留槽尿試料のT-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、T-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時分析の結果、pHおよびE.C.の経時分析の結果、およびNa、K、MgおよびCa濃度の経時分析の結果をFig. 6に示す。

$\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は、初期濃度 $420 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ から、8日目には $2,938 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に増加し、その後ほぼ一定の濃度となった。これは、密閉尿試料（tap）の貯留実験結果から、尿素分解に伴うアンモニア生成に由来すると考えられる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が一定となるまでに要する日数が密閉尿試料（tap）で20日間であったことを考慮すると、貯留槽尿試料の尿素分解は、密閉尿試料（tap）よりも速かったと考えられる。これは、密閉容器と比べ、貯留槽へ尿素分解酵素が混入しやすいためと考えられる。pHは4日目には9前後まで上昇し、その後9.0から9.2を保った。

貯留槽では、新たに流入する尿素の分解により $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度が増加する要因がある一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の $\text{NO}_3\text{-N}$ への硝化¹⁴⁾、 NH_3 の気散、および $\text{NH}_4\text{-N}$ を含む沈殿の形成など、 $\text{NH}_4\text{-N}$

Fig. 5 Concentrations of T-P, $\text{PO}_4\text{-P}$, Mg, Ca, TOC and Urea-C in contained urines

Table 3 Contents of precipitation in the storage tank

	T-P	$\text{PO}_4\text{-P}$	T-N	$\text{NH}_4\text{-N}$	Mg	Ca	Na	K	TOC	IC
Avg. conc. ($\text{mmol}\cdot\text{g-precipitation}^{-1}$)	2.51	2.59	3.49	2.07	1.37	0.64	0.00	0.10	2.35	1.11
S.D. ($\text{mmol}\cdot\text{g-precipitation}^{-1}$)	0.58	0.71	0.94	0.38	0.24	0.77	0.00	0.03	0.60	0.62

濃度が減少する要因がある。これらの総和により、8日目以降、貯留槽内の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は漸減したと考えられる。

貯留槽内のT-Pの大部分（平均95.8%）は $\text{PO}_4\text{-P}$ として存在していた。密閉尿試料（tap）の貯留実験結果より、貯留によりNaは沈殿しないと考え、貯留槽内のNa濃度の変動は、流入尿による濃度変化と考えた。

13日目までNa濃度が増加したことから、この間、比較的高濃度の尿等が流入したと考えるが、Mg, Ca, T-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は減少した。この減少は、Mg, Caおよびリンを含む沈殿の生成によると考えられる。密閉尿試料（tap）での考察より、沈殿は主に、MAPおよびHAPと考える。なお、pHが9前後まで上昇した4日目以降、Mg濃度は尿の流入に関わらず、ほぼ0となった。これより、pH9前後において、尿中Mgは速やかにMAPを形成することがわかった。

19日目以降、T-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ はほぼ一定値を示すと共に、Ca濃度はNa濃度とほぼ同様の变化を示した。これより、貯留槽内尿等の性状は、19日目にはほぼ安定したと考えられた。

ところで、4.1項にて本トイレにおける尿の希釈倍率は2.4倍と結論した。水道水中のT-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を無視できるものとする、Table 1より希釈直後のT-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、それぞれ171および148 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と計算される。貯留期間19日以降のTPおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、それぞれ133および123 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であるので、回収した尿中のT-Pの22.2%が貯留により減少し、減少したT-Pの66.0%は $\text{PO}_4\text{-P}$ であったと考える。さらに、4.1項より、排泄された尿の93.8%が本トイレにより回収されたことを考えると、排泄された尿中のT-Pの20.8%が貯留槽内に沈殿し、72.9%が反応槽へ流出したと考える。なお、沈殿したT-Pの66.0%、流出したT-Pの92.5%が $\text{PO}_4\text{-P}$ と考えられた。

4.3 反応槽におけるMAP生成

4.3.1 運転条件の予備的検討

予備実験1を行ったところ、攪拌速度が100 rpm以上では、反応部と沈降部のE.C.がほぼ同様となり、反応槽は完全混

Fig. 6 Concentrations of T-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, T-P, $\text{PO}_4\text{-P}$, pH, E.C. Na, K, Mg and Ca in the storage tank

合に近い状態となることがわかった。よって本研究では、生成した沈殿が沈降部内を舞い上がり越流水として流出することを防ぐために、攪拌速度を100 rpm以下とした。

予備実験2の結果を、Fig. 7に示す。pH = 8.5 – 11.0の範囲では、pHに関わらずおよそ経過時間40分以降、反応部の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は20 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 前後で一定となった。貯留槽内尿等のpHは 9.18 ± 0.05 であり、本研究では、MAP生成のためのアルカリ溶液の添加は必要ないと考えた。さらに、反応部の滞留時間を40分以上とする必要があることが分かった。これは、反応槽に連続的に尿等を流入させる場合には、流入量を179 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下とすることに相当する。なお、反応槽内尿等の初期 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、実験時ごとに10%程度変化したが、反応後の反応槽内部の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度への影響は認められなかった。

4.3.2 攪拌速度および流入量によるリン回収率

予備実験1および2に基づき運転条件を設定し、反応槽にてMAPを生成した。反応槽からの越流水中のリン濃度を測定した結果を攪拌速度および流入量ごとにTable 4に示す。なお、濃度はほぼ時間変動しなかった。流量200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の下、攪拌速度50 rpm時の越流水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は攪拌速度100 rpm時のそれよりも低かった。攪拌速度50 rpmの下、流量100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ から200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の範囲では、流量が小さいほどT-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が低かった。反応槽への流入水の組成はTable 1に示した貯留槽尿の組成とすると、攪拌速度50 rpmおよび流量100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の運転条件下での反応槽におけるT-Pおよび $\text{PO}_4\text{-P}$ 除去率の平均はそれぞれ85.0および86.9%となる。

これら除去率は、Lindら⁸⁾およびBanら⁹⁾の回分式MAP生成実験の結果と比べて低かった。この原因として、本研究が連続的な尿等の移送によりMAP生成を行った点が考えられる。本実験では、流量100, 150および200 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の3点しか検討していないが、流量を100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 以下とすることにより、除去率が高まる可能性がある。攪拌速度については本実験では50 および100rpmしか検討していないが、除去率を高めるためにはこれら以外の攪拌速度を検討する必要があると考える。

4.4 回収した沈殿の性状

攪拌速度50 rpmおよび流量100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で運転した反応槽にて生成した沈殿の分析結果をTable 5に示す。純粋なMAPの $\text{PO}_4\text{-P}:\text{NH}_4\text{-N}:\text{Mg}$ は1:1:1（モル比）で存在するが、生成沈殿中のモル比は、1.00 : 0.47 : 1.11であり、 $\text{NH}_4\text{-N}$ のモル比が

Fig. 7 Concentrations of $\text{PO}_4\text{-P}$ in the reactor after adding MgCl_2aq (60rpm)

Table 4 Concentrations of $\text{PO}_4\text{-P}$ in effluent from the reactor

(mg·l ⁻¹)	50 rpm		100 rpm	
	T-P	$\text{PO}_4\text{-P}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	
	Avg. (S.D.)	Avg. (S.D.)	Avg. (S.D.)	
200 ml·min ⁻¹	27.02 (0.77)	26.11 (2.56)	37.49 (1.70)	
150 ml·min ⁻¹	23.89 (8.30)	17.25 (2.63)	-	-
100 ml·min ⁻¹	19.91 (2.80)	16.16 (2.60)	-	-

Table 5 Contents of precipitation from the precipitation collector

	T-P	PO ₄ -P	T-N	NH ₄ -N	Mg	Ca	Na	K	TOC	IC
Avg. conc. (mmol·g-precipitation ⁻¹)	4.88	4.40	3.60	2.11	5.43	0.13	0	0.16	1.55	3.61
S.D. (mmol·g-precipitation ⁻¹)	0.14	0.12	0.55	0.41	0.36	0.02	0	0.10	0.43	0.69

Note: Values without parentheses are the % of T-P to the amount of defecated /urinated T-P.
Values with parentheses are the % of PO₄-P to the amount of T-P at each stage.

Fig. 8 A phosphorus flow of the struvite recovery

低かった。原田ら¹⁰⁾は、MAP乾燥中(105℃)のアンモニア気散を指摘しており、本研究でも同様の乾燥法を取ったため、NH₄-Nのモル比が実際より低くなったと考える。さらに、Lindら⁸⁾、Banら⁹⁾、および原田ら¹⁰⁾は、尿中MAP生成反応により得た沈殿の主成分がMAPであることを示しており、本研究で得た沈殿中のリンの大部分はMAPであると考えられる。

Mgの沈殿量はリンの沈殿量と比べ多かった。沈殿には少量ながらCaおよびKが含まれた。Lindら⁸⁾は、尿へのMgO添加によるMAP生成反応の結果、反応液の組成によりMAP以外にモンゴメリアイト[Ca₂MgAl₂(PO₄)₆(OH)₄·12H₂O]および水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]などが生成しうること示すと共に、MAP中MgおよびNH₄の一部は、それぞれCaおよびKに交換され、[(Ca, Mg)(K, NH₄)(PO₄)₆·6H₂O]の形で沈殿しうことを示している。原田ら¹⁰⁾は、化学平衡モデルを用いて、MAP生成反応によりMAP以外にCaCO₃が生成すると共に、pH9.4以上ではMgCO₃が生成することを予測している。さらに、本研究で得た沈殿中TOC濃度は1.55 mmol·g⁻¹であり、沈殿は有機物を含んでいることもわかった。

4.5 本プラントにおけるリンの物質収支

本プラントのリンの物質収支をFig.8に示す。括弧なしの数値は、排泄された尿中T-Pに対する各段階におけるT-Pの割合を示し、丸括弧内の数値は、各段階に流入したT-P中のPO₄-Pの割合を示す。なお、水道水中のリン濃度は無視できるものとする。受槽における尿等の性状変化は貯留槽におけるそれに含める。排泄した尿中T-Pの6.2%は大便と共に公共下水道に流れ、93.8%は貯留槽に流入し、水洗により2.4倍に希釈された(4.1項)。排泄尿中T-Pのうち、20.8%が貯留槽で沈殿し、72.9%が反応槽へ流入した(4.2.2項)。反応槽は流入T-Pの85.0%を除去したので(4.3.2項)、排泄尿中T-Pの62.0%は反応槽にて沈殿し、10.9%が反応槽から処理水槽へ流出した。

本プラントの排泄尿中T-Pに対するリン除去率は、未回収の尿中T-P(6.2%)および処理水槽へ流出するT-P(10.9%)の合計を除いた82.9%と考え、リン回収率は反応槽にて沈殿するT-Pの割合(貯留槽沈殿は含まず)である62.0%と考えた。

5. 結論

本研究では、尿からのMAP回収プラントを開発した。排泄した尿に対するリン除去率は82.9%、回収率は62.0%であった。なお、回収した沈殿の大部分はMAPと考えら

れた。本研究の成果は、MAP生成による尿中リン回収の実現に大きく貢献すると考える。反応槽の運転条件改善、および貯留槽におけるリンの沈殿生成の減少により、除去率および回収率はより高まる可能性がある。さらに、回収したMAPの利用の安全性調査が今後必要であろう。

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「資源循環・エネルギーミニマム型システム技術」の支援を受けました。関係各位に深謝します。

(原稿受付 2006年 1月19日)

(原稿受理 2006年 4月29日)

参 考 文 献

- 1) Langergraber, G. and Muellegger, E. (2005) Ecological Sanitation –a way to solve global sanitation problems?, *Environmental International*, **31**, 433-444.
- 2) Jonsson, H., Stenstrom, T.A., Svensson, J. and Sundin, A. (1997) Source separated urine-nutrient and heavy metal content, water saving and faecal contamination, *Water Science and Technology*, **35**, (9), 145-152.
- 3) Matsui, S. (2001) A Paradigm shift of urban waste water management for conserving freshwater resource against eutrophication, in "Proc. 2nd Civil Engineering Conference in the Asia Region", pp.207-210, ACECC, Tokyo.
- 4) Lundin, M., Bengtsson, M. and Molander, S. (2000) Life cycle assessment of wastewater system: Influence of system boundaries and scale on calculated environmental loads, *Environmental Science and Technology*, **34**, (1), 180-186.
- 5) Hellstrom, D. (1997) Exergy analysis: A comparison of source separation system and conventional treatment systems, *Water Environment Research*, **71**, 1354-1363.
- 6) Peter-Frohlich, Kraume, I., Luck, F., Lesouef, A. and Oldenburg, M. (2004) Separate discharge and treatment of urine, faeces and greywater –demonstration project in Berlin, Germany, in "Proc. 2nd IWA Leading-Edge Conference on Sustainability: Sustainability in Water Limited Environments", IWA, Sydney.
- 7) Lienert J., Haller, M., Berner, A., Stauffacher, M. and Larsen, T. A. (2003) How farmers in Switzerland perceive fertilizers from recycled anthropogenic nutrients (urine), *Water Science and Technology*, **46**, (1), 47-56.
- 8) Lind, B. B., Ban, Z. and Byden, S. (2000) Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite, *Bioresource Technology*, **73**, 169-174.
- 9) Ban, ZS. and Dave, G. (2004) Laboratory studies on recovery of N and P from human urine through struvite crystallization and zeolite adsorption, *Environmental Technology*, **25**, 111-121.
- 10) 原田英典, 清水芳久, 宮越優, 松井三郎, 松田知成, 長坂俊樹 (2005) 尿中リン回収のためのMAP生成反応の平衡モデルによる予測, *水環境学会誌*, **28**, (3), 191-196.
- 11) 日本下水道協会 (1997) 下水試験方法 上巻, 812pp.
- 12) 日本下水道協会 (1997) 下水試験方法 下巻, 450pp.
- 13) Udert, K. M., Larsen, T. A. and Gujer, W. (2003) Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems, *Water Research*, **37**, 2667-2677.
- 14) Udert, K. M., Fux, C., Munster, M., Larsen, T. A. Siegrist, H. and Gujer, W. (2003) Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine, *Water Science and Technology*, **48**, (1), 119-130.