

プラズマによるトイレ浄化法の開発

池澤俊治郎*, 饒村 修**

Innovation of Toilet Septic Method by Atmospheric Plasma

Shunjiro Ikezawa* and Osamu Niyomura**

After the east Japan earthquake, the suffered people has a much troubles in their living lives, especially in their meals, sleeps and toilets. Normal people in the world does not pay attention to the excreta and filthy water [1]. However, now in the removal of NH_3 in toilet septic tank, a bacteria method has been applied, which produces a much sewage sludge in the excreta. A much expenses and human loads will need to take out the slime sludge. In order to solve it, we will apply the interaction between a liquid and an atmospheric plasma [2] and the ammonium stripping method by chemical reactions. The out line is presented here.

Keywords : Toilet septic method, Atmospheric plasma

1. はじめに

現在の人々の生活では水まわりが大変重要であるにもかかわらず、研究の取り組みが遅れている。それは水まわりのひとつであるトイレは生活の基礎であるにもかかわらず、表に出ないことが多いからであろう[1]。現在プラズマの応用では「大気圧プラズマと水の相互作用」として取り組み始められている[2]が、トイレの尿尿水を対象にした研究はほとんど無い。これは人は食とか医療には興味があるが、尿尿には無関心である、または研究の取り扱い対象として嫌がるためであろう[1][2]。

本研究では積極的に「RF 酸素 (O_2) プラズマジェットと尿尿の相互作用」の新しい研究に取り組み、バクテリアを用いた「従来の浄化槽」からの汚泥を取り除くため、化学反応によりアンモニア性窒素を除去する「アンモニアストリッピング法」により尿尿中のアンモニア NH_3 を大気圧酸素プラズマジェットで、効率よく取り除く方法を目指している。ここではその概略を解説する。

2. バクテリアを用いた従来の浄化法の概略（生物学的浄化法）

Fig.1 に従来の浄化法を用いた浄化槽の概略図を示す。浄化法は主として硝化反応と脱窒反応に分けられる。尿尿の窒素はほとんどがアンモニア NH_3 で溶液中ではアンモニウムイオン NH_4^+ として存在する。

硝化槽 (2) ではそのアンモニウムイオン NH_4^+ をバクテリア *Nitrosomonas* と *Nitrobacter* 硝化細菌により硝化反応させ硝酸イオン NO_3^- に硝化する。その化学的過程は空気を送り（好気条件）その酸素 O_2 による酸化反応である。これを曝気と呼び、硝化槽は好気槽とも呼ばれる。

次に脱窒槽(1)に言及する。硝化槽から送られた硝化液の硝酸イオン NO_3^- はバクテリア *Psuedomonas*

* 工学部電子情報工学科 ** 工学部応用化学科

脱窒細菌により脱窒反応を生じ窒素ガス N_2 に脱窒する．硝酸イオン NO_3^- の還元反応である．この際必要な水素イオン H^+ は糞尿有機物を分解した有機炭素源（例えばメタン）から供給される．その化学的過程は無酸素状態で行われ（嫌気条件），脱窒槽は嫌気槽とも呼ばれる．

これ等の硝化槽と脱窒槽の反応式を以下に示す．

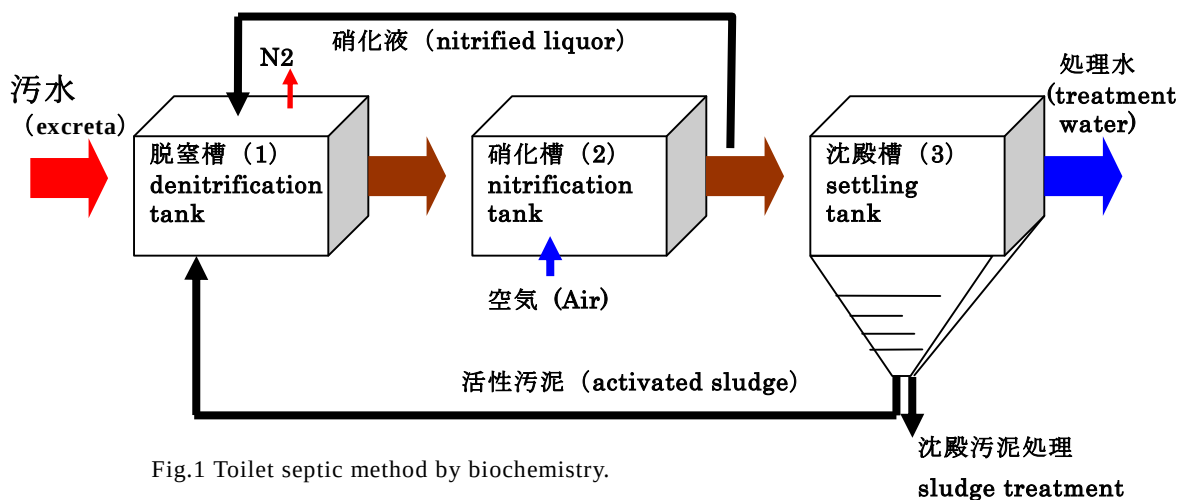
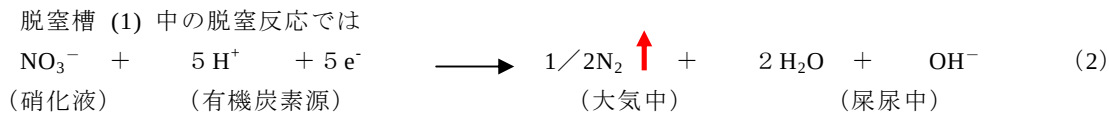
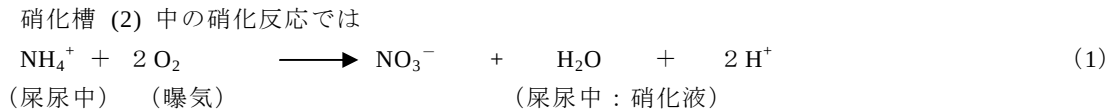


Fig.1 Toilet septic method by biochemistry.
(denitrification process with nitrified mixed liquor recycle)

なお磷 (P) の除去 (脱リン) は活性汚泥を沈殿槽 (3) から脱窒槽 (1) へ返送し，その過程で好気条件であれば活性汚泥中のバクテリアによりリンの過剰吸収，嫌気条件であればリンの放出が発生する．リンの過剰吸収と放出の差により除去し，繰り返すことにより脱リンが達成される． Fig.1 下矢印から参照されたい．

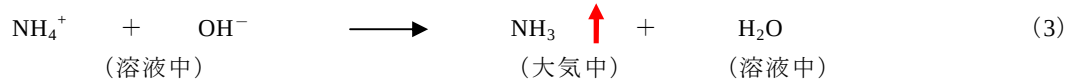
この方法はバクテリアを用い一見安価に見えるが，汚泥後処理に集中浄化設備（公的設備）とその人件費とに膨大な費用がかかる．

3. プラズマによる高効率アンモニアストリッピング法（化学反応による浄化法）

3.1. アンモニアストリッピング法

アンモニアストリッピング法とは溶液中のアンモニア性窒素を化学反応によって除去する方法である．これは後述するようにアンモニア性窒素をバクテリアの力によらず化学的に除去する手法となつて

いる．溶液中のアンモニウムイオン NH_4^+ が水酸化イオン OH^- と反応し，揮発性の高いアンモニア NH_3 が生成され，大気に放出される．水 H_2O は溶液中に放散される現象である．



このアンモニア蒸発現象により溶液中のアンモニウムイオン NH_4^+ が除去される．

3.2. 企業におけるアンモニアストリッピング法

Fig.2 に三菱化学工業株式会社のアンモニアストリッピング法の大規模な装置を示す．トイレ浄化槽の汚泥処理に用いられ，窒素濃度が高く返流水(硝化液)の窒素除去に適用している．平成 10 年 1 月～平成 10 年 9 月に大阪市と日揮（株）が共同開発し，実証プラントによる実験済みである．

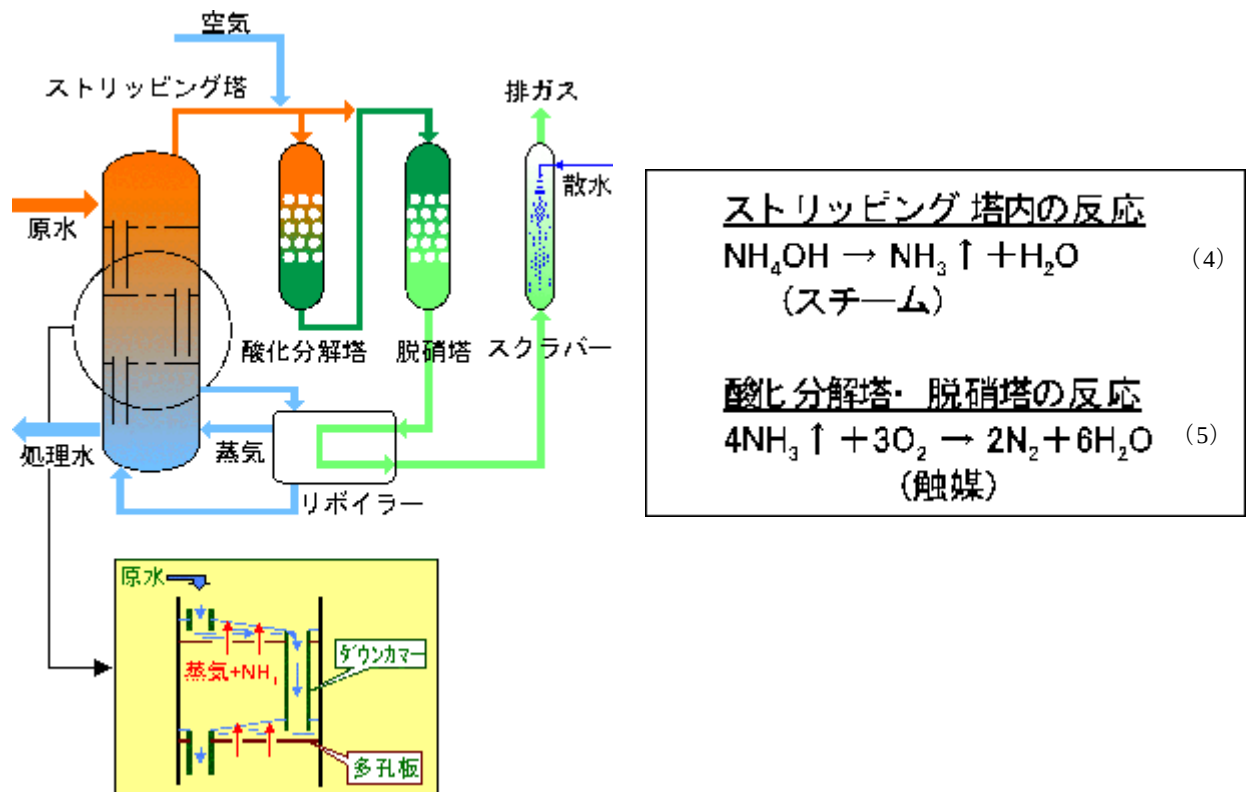


Fig.2 Apparatus of ammonium stripping method for treatment of toilet sludge developed by JGC Corporation.

このアンモニアストリッピング法は蒸気を，尿尿源水(汚泥含有硝化液)を流入したストリッピング塔に引き込み，反応式 (4) により，液中のアンモニアを気相側に移行させる．放散したアンモニアは，触媒を充填した触媒反応塔を通して酸化分解塔と脱硝塔により，反応式 (5) により酸化分解し，無害な窒素 (N_2) としてスクラバーから大気に放散する方法である．

高濃度窒素を除去する方法として，前述のように生物学的処理があり，それと比較して特徴は 1) 生物処理に比較して設備から汚泥などの廃棄物が出ない． 2) 設量面積が大幅に少ない． 3) 物理化学的処理

のため、安定した処理ができる．4)アンモニアを回収し有効利用が可能である．

この方法は、汚泥処理工程が不要であるのと設置面積減少のため一見効率が良く安価に見えるが、大規模設備装置を用いているため高価格となろう．

3.3. プラズマを用いた高効率アンモニーストリッピング法

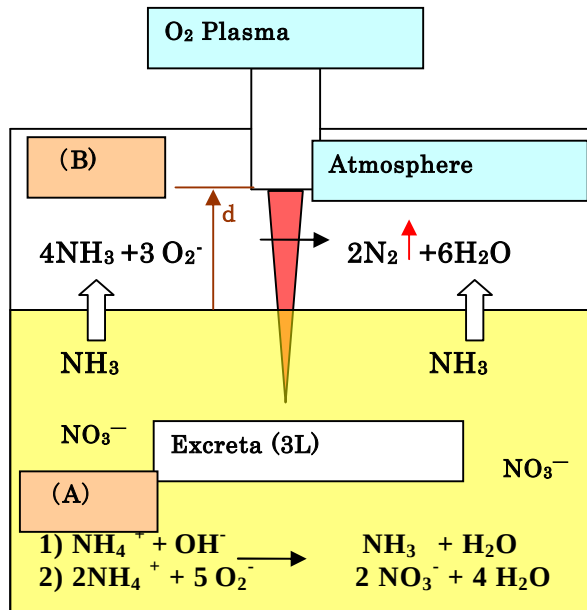


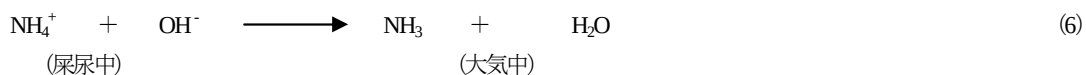
Fig.3 Model of ammonium stripping method by O₂ plasma.



Fig.4 Ammonium stripping method by O₂ plasma jet.

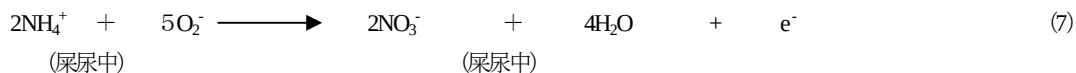
Fig. 3 は O₂ プラズマによるアンモニーストリッピング法を用いたトイレ浄化法の改革のモデル図で、Fig. 4 は実際の実験装置である． RF O₂ プラズマジェット (Plasmatreat, FG3001) により O₂ 入射を行うと溶液中には活性種 OH⁻ が生成される． 発生する NH₃ と NO₃⁻ により、尿尿中のアンモニアを除去できる． まずモデル Fig. 3 で説明する． 図中尿尿中の反応は (A) に示し、大気中の反応は (B) に示した．

尿尿中のアンモニウムイオン NH₄⁺ は、打ち込まれたプラズマにより発生する活性種 OH⁻ と図中 (A) の 1) 式のように反応する．



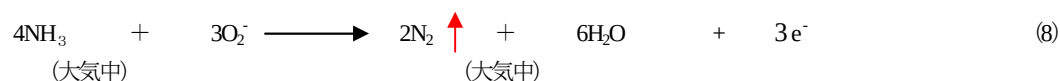
大気中にアンモニア NH₃ を放出する．

と同時に尿尿中のアンモニウムイオン NH₄⁺ は、活性酸素 O₂⁻ と図中 (A) の 2) 式のように反応するであろう．



この場合、尿尿溶液中に硝酸イオン NO₃⁻ が発生する． 実験では実験前後でリトマス紙を用い確認できる．

大気中では揮発性の高いアンモニア NH₃ が O₂ プラズマによる活性種 O₂⁻ と図中 (B) のように反応する．



大気中に窒素 N_2 を放出する。実験ではプラズマ点火 (ON) すると NH_3 の測定値が減少することにより確認できた。

このアンモニアストリッピング法は安価な O_2 ガスを用いたプラズマを尿尿中に入射することにより、3.1 で述べた従来のアンモニアストリッピング法よりも高効率であると思われる。

3. 4. 高効率アンモニアストリッピング法の実験結果

実験は Fig. 4 の装置を用いて行った。尿尿は単独浄化槽の脱窒槽から取得し、実験ごとに 3 L の尿尿を交換した。測定器は Drager PacIII (ドレーグル・セイフティージャパン株) により、O₂ プラズマを ON-OFF させながら大気中のアンモニア NH₃ と NO を測定した。また同時にトイレ尿尿中の有機物の量を示す化学的酸素消費量 (COD) と全窒素量 (TN) の変化を測定した。測定器は簡易全窒素全リン計 TNP-10 (東亜 DKK(株)) を用いた。浄化された比較的きれいな状態では、有機物を分解するバクテリアの酸素要求量が少なく、COD 値、TN 値ともに減少することが知られている。

まず尿尿水（3L）に O₂ または Air プラズマを入射したときの尿尿水の温度を Fig. 5 に示す．流量は 20L/m 一定である．ノズルと尿尿水面距離（Fig. 3）d が 1.5 cm ではプラズマ炎端が尿尿中に 0.5 cm 入っている．同時に青色リトマス紙で酸度の観測をした．O₂ プラズマ入射前は中性であった．右図のように入射後 20 分経過しても青色リトマス紙の色は不変であった．Air プラズマ入射の場合は、赤色に変色し酸性となった．尿尿水の温度は時間とともに 10℃ 前後から 24℃ 前後に上昇した．

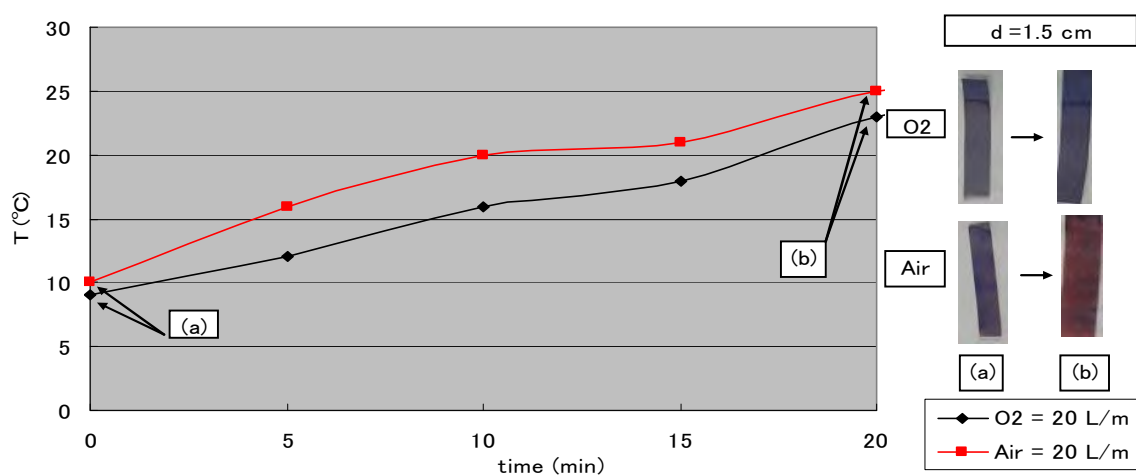


Fig.5 Changes of temperature and acid in excreta by O₂& Air plasmas. Color change of litmus papers

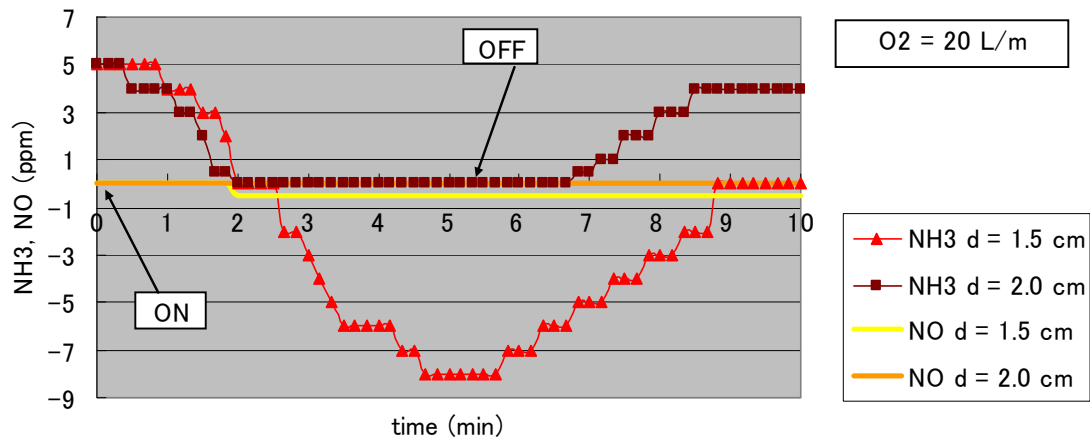


Fig.6 Changes of NH_3 and NO concentrations in atmosphere by O_2 plasma ON, OFF.

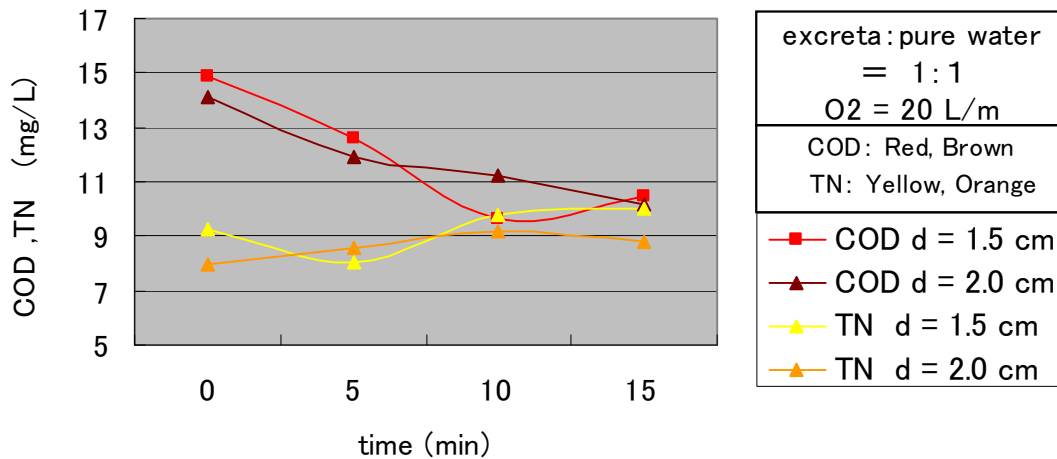


Fig.7 Changes of COD and TN in excreta by O_2 plasma.

次に測定器により O_2 プラズマ ON-OFF させて、大気中の NH_3 と NO を測定した。Fig.6 に示す。 O_2 プラズマ ON では時間 0～5.4 分間に大気中の NH_3 が減少し、時間 5.4 分の OFF では時間経過とともにほぼ元に復帰する。 d が小さい赤色線の 1.5 cm のほうが茶色の 2.0 cm よりも減少程度は大きい。 NO 測定値（黄色とオレンジ色）はほぼゼロであった。

Fig.7 は尿尿中の COD 値と TN 値を測定した結果である。 COD 値は赤色と茶色線で示し、 TN 値は黄色とオレンジ色線で示す。 O_2 プラズマを ON して 15 分すると、 COD 値は約 14mg/L から 10mg/L に減少した（尿尿は純水で半分に薄めてある）。 また TN 値は約 8mg/L が 9mg/L とやや増加した。

4. 議論と結果

新しいトイレ浄化法の開発に当たり、プラズマと水の相互作用[2]を導入した高効率のアンモニアストリッピング法に付き、一部データを示して解説した。使用した O_2 プラズマは照射損失を減らし安定動作のためノズル内部で電荷が閉じ外部に出ない特色がある。ノズル近傍（ $d=1\text{cm}$ ）では中世の原子、分子あるいは活性種の発光が確認されている[3]。活性酸素 O_2 はスーパーオキシドアニオンともよばれる酸化力が強い。また重要と思われるプラズマ密度測定も行われつつある[4]。開発はこれからであり、 O_2 プラズマをー

種の触媒またはバクテリアの作用として、高効率な方法を追求したい。

まず尿尿の処理費用に付き議論する。従来のバクテリアによる浄化法 (Fig. 1) は 5~7 人槽でトイレの維持費用；毎月の清掃費, 年一度の公的検査費 (汚泥処理を含む) に 10 万円弱かかる。さらに汲み取った後の汚泥の乾燥処理等の費用がかさむ。次に処理にアンモニアストリッピング法を導入した企業の装置は汚泥の出ないメリットはあるがかなり大型で高価な装置のため普及するには困難と思われる。我々の提案したプラズマによるアンモニアストリッピング法は O_2 プラズマが必要ではあるが, 将来マイクロ波 O_2 プラズマを導入するなどの対策をすれば十分に期待される。大気圧マイクロ波プラズマは密度が現在の RF に比較し約 1000 倍高く, 格段に安価 (約 10 分の一) であるためである。 O_2 の代わりに Air を用いればさらに安価である。Air を用いると式 (6) ~ (8) に NO が追加されるが, 結果はほぼ O_2 の場合と同じである [5]。

実験結果 (Fig. 5~Fig. 7) に付き議論する。

Fig. 5 は O_2 または Air プラズマ入射に対する尿尿水の温度上昇を示す。プラズマノズルと尿尿液面距離 $d = 2.0 \text{ cm}$ は点火炎先端が液面の丁度上にある状態である。20 分で 3 L 尿尿水は 10°C から 24°C に上昇する。 O_2 プラズマの場合はリトマス紙の色変化はない。アンモニア性窒素の除去率は溶液の温度, pH に比例するといわれている。また大気圧プラズマを溶液に入射すると溶液温度が上昇し, Air プラズマでは硝酸イオン NO_3^- が生成されるといわれている。これ等を考慮すると, O_2 プラズマ入射の場合は, 尿尿中では Fig. 3 の 1) 式が主である。Air プラズマ入射の場合は, リトマス紙による尿尿水の酸化は硝酸イオン NO_3^- によるとと思われる。この場合 1) 式と 2) 式がかかわる。酸化はアンモニア性窒素の除去率を減少さす。しかし温度上昇により除去率は増す。よって全窒素 TN はほぼ一定値を保つと思われる。

Fig. 6 は O_2 プラズマ ON-OFF による大気圧中の NH_3 と NO の測定値である。 O_2 プラズマを用いると NO 測定値は微少であり今回のようにほぼ無視できる。Air プラズマを用いると NO が発生する [5] が NH_3 除去の基本的現象は同じである。 NH_3 に関してはノズル距離 $d = 2.0 \text{ cm}$ のとき茶色線で示すように ON 時に 5 ppm から 0.0 ppm まで減少し飽和する。OFF すると復帰する。これは測定時間が 10 分間であるが長時間測定でも傾向は同じである。 d を 1.5 cm と短くすると赤線で示すように削減効率は増加する。これはプラズマ炎の先端 0.5 cm が尿尿中に入り相互作用が強くなるためであると思われる。また O_2 流量を上げると NH_3 削減効率は増すと思われる。以上の結果は O_2 プラズマにより尿尿中から大気中に発生したアンモニア NH_3 が削減されていることを示している。この現象は Fig. 3 を参照されたい。

Fig. 7 は尿尿中の化学的酸素消費量 (COD) と全窒素量 (TN) の O_2 プラズマ点火 (ON) による時間変化を測定した。 O_2 プラズマは 15 分間点火し, 5 分ごとに測定した。図を見ると赤色と茶色線の COD 値は減少し, 黄色とオレンジ色の TN 値はほぼ一定かやや増加する。尿尿濃度が濃すぎ測定値が飽和するため, 純水で 1/2 に希釈している。COD 値が減少するのは尿尿から O_2 プラズマにより有機物が除去されていることを示す。TN 値がほぼ一定になるのは残留空気中の微量窒素が尿尿中に入り生成された硝酸イオン NO_3^- の影響と, 尿尿水の温度上昇のため除去率がバランスするためと思われる。またノズル距離 d を短くしてプラズマ炎先端を尿尿中に入れる, O_2 流量を増す等の変化により, COD 値の減少量は大きくなるとと思われる。

5. 将来的展望

パソコンソフトを開発したビルゲイツがトイレの革命を主張している [1]。それはビルゲイツから見てトイレの革命が重要である証である。プラズマと水の相互作用に関しても, 対象が工場排水から汚水に移りつつある [2]。これは今までよりもより人間的な生活に直結した役立つ開発指向に注目され始めたことと思われる。

開発しつつあるこの新しいトイレ浄化法は, O_2 プラズマを利用して高効率なアンモニアストリッピング法を用いている。これは従来のバクテリアを用いた生物学的浄化法は汚泥を発生しその処理に人手と費用がかかることを改革することを目標としている。

開発しつつある浄化法はさらに近い将来次のように改善する.

- 1) 大気圧マイクロ波プラズマを用いることにより, プラズマ密度を今の RF プラズマの 1000 倍に出来る[6]ことにより効率を上げる.
- 2) 電源価格に関し, マグネトロンを用いることにより, RF プラズマ源より約 10 分の一にすることが出来る[7].
- 3) O_2 ガスよりも安価な Air を用いることにより, 処理費用を安価にできる[7]. Air を用いると NO が発生し, 式 (6) ~ (8) に NO が加わるが, 結果はほぼ同じである[5].

以上のように, 高効率で安価なアンモニアストリッピング法を用いた化学反応により, 新しいトイレ浄化法が開発される.

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成24年度の第6部門の援助を受け遂行されたものである. 一部に文部科学省のKnowledge Cluster, 中部大学の特別研究費, 大学院予算の援助を受けた. またご協力くださった東武産業 (株) 取締役星野成人氏, 長瀬鉄工所 (有) 長瀬典男氏に謝意を表します.

参考文献

- [1] Bill Gates, *Toilet Innovation*, July (2011), Web.
- [2] K. Kitano et al., JJAP meeting, 8.6 sec, Waseda U. (2012); H. Toyoda et al., The 5th Intern. Sym. PLACIA 2012; J.S. Kularatine, 伊藤昌文, 堀勝 他, AC 励起大気圧プラズマを用いた下水モニタリング装置, 同上.
- [3] 早川雅浩, Shankar Parajulee, 池澤俊治郎, 電気学会論文誌A, 130巻8号, pp.748-752 (2010).
- [4] H. Sugai, K. Nakamura et al., カーリングプローブの応用例, (株) エナック, 宣伝カタログ (2012) .
- [5] Y. Morii, S. Niwa, O. Niyomura, H. Sugai, S. Ikezawa, *Innovation of toilet septic method by atmospheric plasma - Removal of NH_3 by high efficient ammonium stripping method-*, ISPlasma2013, Late News; 菊池英一 他, 新しい触媒化学第2版 (三共出版1997) p.128.
- [6] M. Iwasaki, M. Hori et al, Appl. Phys. Lett., 92, pp.081503-1-3 (2008).
- [7] S. Ikezawa, プラズマによる CO_2 の削減, Innovation Japan 2011, 大学見本市 (東京国際フォーラム) .