

大気圧プラズマによるトイレ浄化法

池澤俊治郎, 饒村 修, 長瀬典男 *

Innovation of Toilet Septic Method by Atmospheric Plasma

Shunjiro Ikezawa , Osamu Niyomura and Norio Nagase*

A normal person in the world does not pay attention to the excreta and filthy water. However, now in the removal of NH_3 in toilet septic tank, a bacteria method has been applied, which produces much sewage sludge in the excreta. Much expenses and human loads will need to take out the slime sludge. In order to solve it, we will apply the interaction between liquid and atmospheric plasma and the ammonium stripping method by chemical reactions. The experimental result shows that the effect of ammonium stripping by Air plasma is a little larger than that by O_2 plasma however, the merit of Air plasma is cheap, but the demerit is to produce NO_x .

Keywords : *Atmospheric plasma, Ammonium stripping, Septic method*

1. はじめに

一般的に人々は尿尿に注意を払うことは少ない^{1),2)}. 従来のトイレ浄化槽内に含まれているアンモニア NH_3 の除去にはバクテリアを用いた方法が適用されており³⁾ 浄化槽内に多くの汚泥が発生してしまう. 発生した汚泥を除去するには多くの費用と人的負担がかかる. その問題を解決するために我々は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 を大気圧プラズマで, 効率よく取り除く方法を研究している⁴⁾. 従来のアンモニアストリッピング法は平成 10 年大阪市が三菱化学㈱によりスチームを用いて大型装置で行われている⁵⁾ が, この論文では安価な Air プラズマと O_2 プラズマを用いた結果を比較した. その結果, Air プラズマと O_2 プラズマではアンモニア NH_3 除去の効率は Air プラズマがすこし大きい. Air プラズマは安価であるが NO_x が生成される危険があることがわかった.

2. アンモニアストリッピング法と実験装置

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

*長瀬鉄工所



(溶液中) (大気中) (溶液中)

このアンモニア蒸發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。

Fig.1 は大気圧プラズマによるアンモニア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.2 は実際の実験装置である。RF プラズマジェットにより活性種 $\text{OH}^\cdot$ または $\text{O}_2^\cdot$ 入射を行い、発生する NH_3 と NO_3^- (または大気中 NO) により、尿尿中のアンモニアを除去できる。

まずモデル Fig.1 を説明する。尿尿中の反応は図中 (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 NH_4^+ は、打ち込まれたプラズマにより発生する活性種 $\text{OH}^\cdot$ と図中 (A) の 1) 式のように反応する。

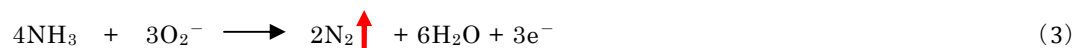
大気中にアンモニア NH_3 を放出する。と同時に尿尿中のアンモニウムイオン NH_4^+ は、活性酸素 $\text{O}_2^\cdot$ と (A) の 2) 式のように反応する。



(尿尿中) (尿尿中)

尿尿溶液中に硝酸イオン NO_3^- が発生する。

大気中では揮発性の高いアンモニア NH_3 が O_2 プラズマによる活性種 $\text{O}_2^\cdot$ と図中 (B) のように反応する。



(大気中) (大気中)

大気中に窒素 N_2 を放出する。実験ではプラズマ点火 (ON) すると後述のように NH_3 の測定値が減少することと N_2 スペクトルにより確認できた。

このアンモニアストリッピング法は安価なガスを用いたプラズマを尿尿中に入射することにより、従来のアンモニアストリッピング法⁴⁾よりも高効率であると思われる。

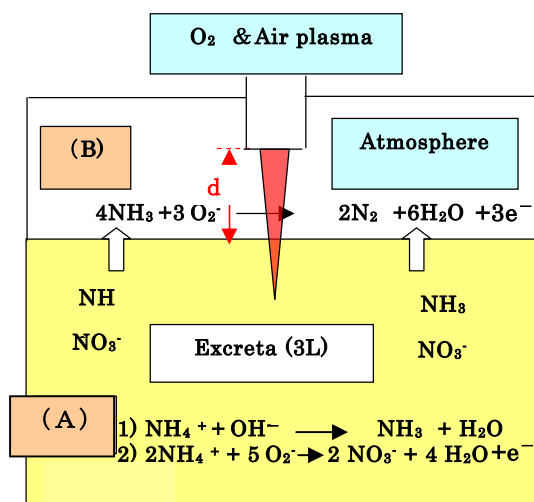


Fig.1 Model of high efficient ammonium stripping method by Air & O₂ atmospheric plasma

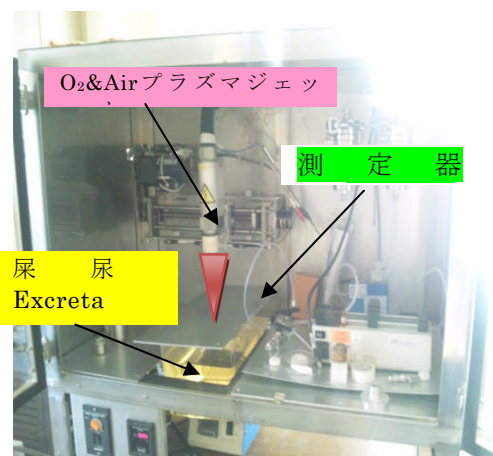


Fig.2 Apparatus of ammonium stripping method by atmospheric plasma jet

3. 実験結果

3.1. 削減量 ΔNH_3 の測定

実験は Fig.2 を用いて行った。尿尿は単独浄化槽の脱室槽から取得し、実験ごとに 3 L の尿尿を交換した。測定器は Drager PacIII (ドレーゲル・セイフティージャパン株) により、Air プラズマを ON-OFF させながら大気ゲージ中のアンモニア NH_3 を測定した。測定した結果を Fig.3-1, Fig.3-2, Fig.3-3 に示す。

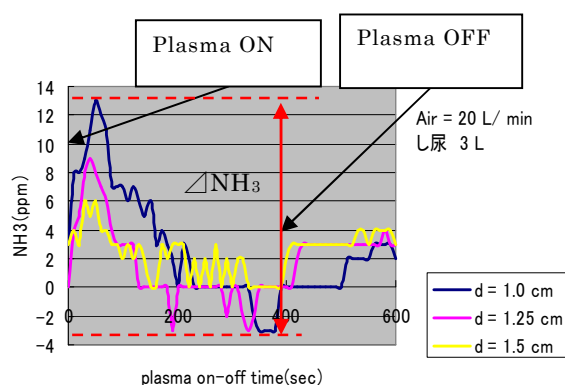


Fig.3-1 Experimental results, ΔNH_3 removal NH_3 VS time by Air plasma

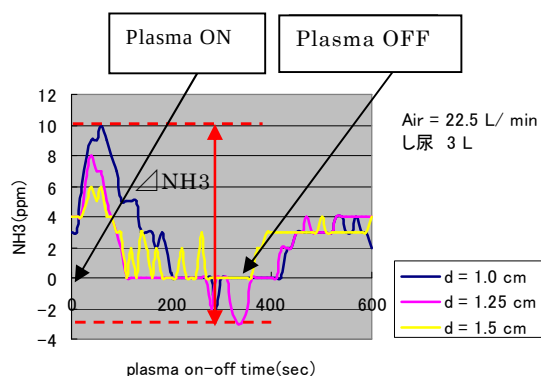


Fig.3-2 Experimental results, ΔNH_3 removal NH_3 VS time by Air plasma

図中、縦軸は測定値 NH_3 (ppm)、横軸はプラズマ ON してからの時間 (sec) である。まず Air 流量とノズル距離 d (Fig.1) を一定にし、測定値はプラズマ ON してから、一度上昇して減少する傾向である。300~400sec 経過してプラズマ OFF すると測定値はゆっくりと上昇し元に戻る傾向である。アン

大気圧プラズマによるトイレ浄化法

モニアの最大削減量 ΔNH_3 を $d = 1.0 \text{ cm}$ につき矢印で示す．ノズル距離 d を 1.0, 1.25, 1.5 cm と変え, Air 流量を 20, 22.5, 25 L/min と変え (Fig.3-1~Fig.3-3) 測定した．

同様な測定を O_2 プラズマを用いて行った．ガスの価格は Air が一番安く, 次に O_2 である． O_2 流量を 20, 22.5, 25 L/min と変えノズル距離 d を 1.0, 1.25, 1.5 cm と変えて測定し結果を Fig.4-1~Fig.4-3 に示す．尿尿量は 3 L である． O_2 流量が 20 L/min (Fig.4-1) と 22.5 L/min (Fig.4-2) はプラズマが不安定のため波形が乱れている．最大削減量 ΔNH_3 は Air に比べやや小さい．

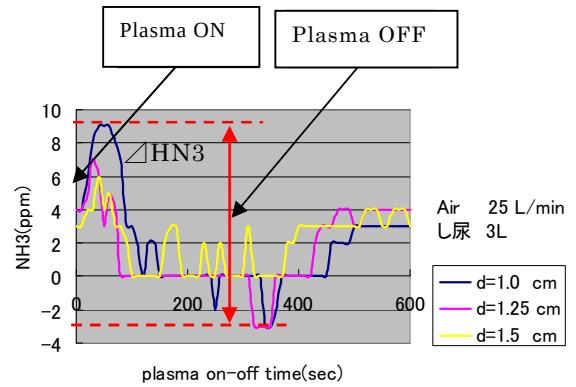


Fig.3-3 Experimental results, ΔNH_3 removal NH_3 VS time by Air plasma

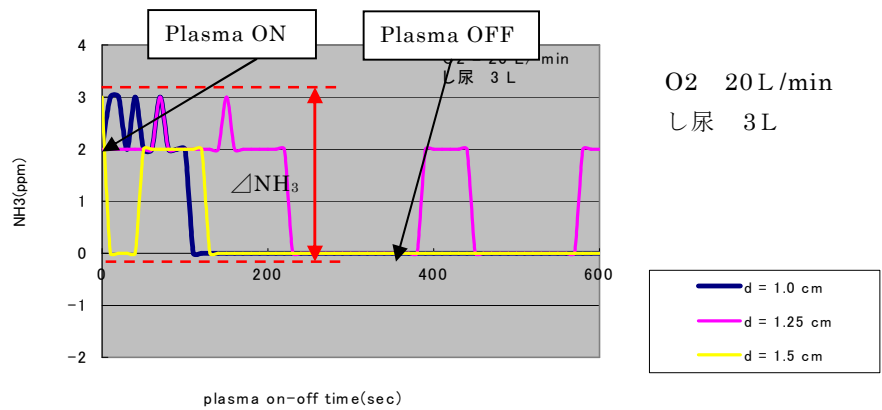


Fig.4-1 Experimental results, ΔNH_3 removal NH_3 VS time by O_2 plasma

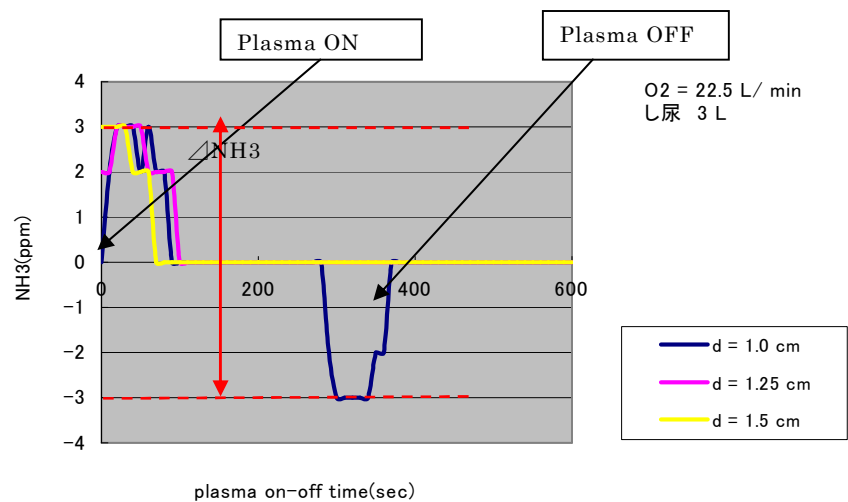


Fig.4-2 Experimental results, ΔNH_3 removal NH_3 VS time by O_2 plasma

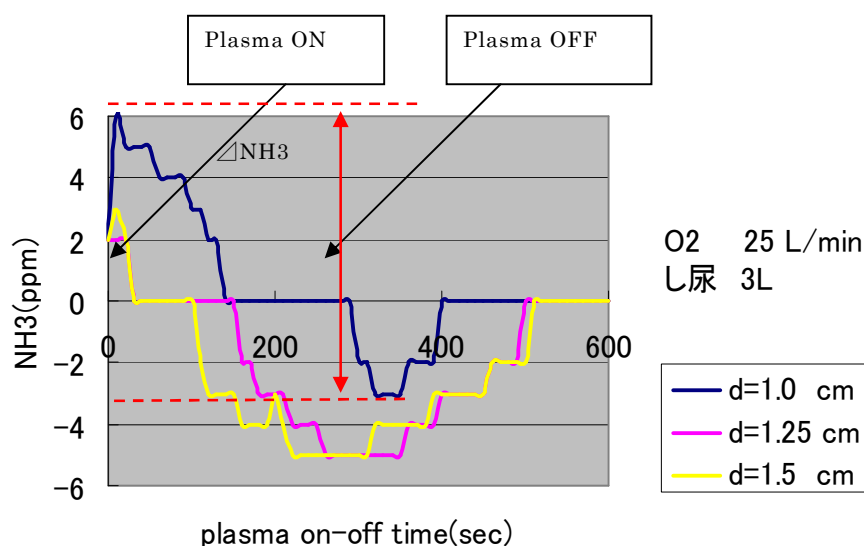


Fig.4-3 Experimental results, ΔNH_3 removal NH_3 VS time by O_2 plasma

3.2. アンモニア削減に伴う N_2 ガス発生量の測定

Fig. 2 の実験装置で尿尿に照射中のプラズマの発光スペクトラムを分光器 (USB2000+, Ocean Optics) で計測した結果を Fig. 5-1, Fig. 5-2 に示す. N_2 の発光スペクトル 588 nm の Intensity は発生窒素ガス量に比例するので, アンモニアストリッピング法で発生したアンモニア ((1)式) が O_2 プラズマと反応 ((3)式) して窒素ガスを発生し発光していると思われる. また, 流量によって Intensity が変化するので流量を変化させることにより, 削減量が変わると思われる. Air と O_2 のスペクトルの最大値が倍ほど違うのは Air の場合, Air に含まれる N_2 ガスも発光し分光器に反応しているためと思われる.

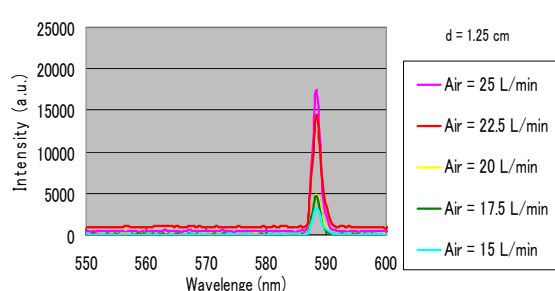


Fig.5-1 N_2 spectra (588nm) by Air plasma

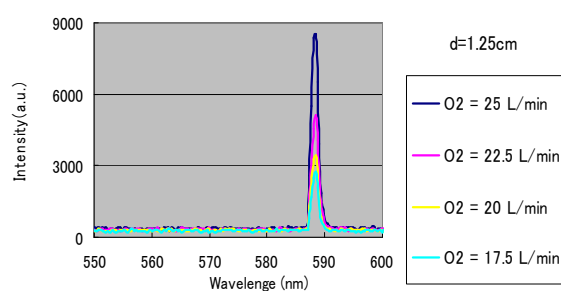


Fig.5-2 N_2 spectra (588nm) by O_2 plasma

3.3. 尿尿中の全窒素濃度 (TN) と化学的酸素要求量 (COD) の測定

簡易全窒素全リン計 TNP-10 (東亜 DKK 株) を用いて, 尿尿中の全窒素濃度 (TN) と化学的酸素要求量 (COD) を測定した. TN の結果を Fig.6-1, Fig.6-2 に, COD の結果を Fig.7-1, Fig.7-2 に示す. 横軸はプラズマ照射時間である.

バクテリアが死骸となり窒化物として尿尿中に残るため全窒素濃度が増えたが、Fig.6-1, Fig.6-2 の結果から、TN の値がほぼ一定であることからプラズマジェットを用いた浄化法では全窒素が増えず、汚泥が生成されないことが解る。また、Fig.6-1 の結果から、Air プラズマを用いた場合 $d=1.0, 1.25\text{ cm}$ で TN の値が上下に変動している。これは Fig.1 の図中 A の 1)式の反応で TN の値が減少し 2)式の反応で TN の値が増加するためと思われ、また、Air 中の N_2 ガスにより尿尿中に硝酸イオンが生成され、TN の値が不安定になっているためと思われる。

Fig.7-1, 7-2 は化学的酸素要求量 (COD) の値を測定した結果である。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 値がプラズマを照射して 20 分ほどで減少するのは、尿尿からプラズマにより有機物が除去されていることを示す。

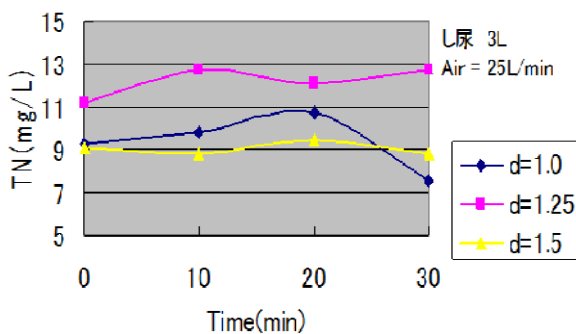


Fig.6-1 Experimental results, TN VS time (Air plasma)

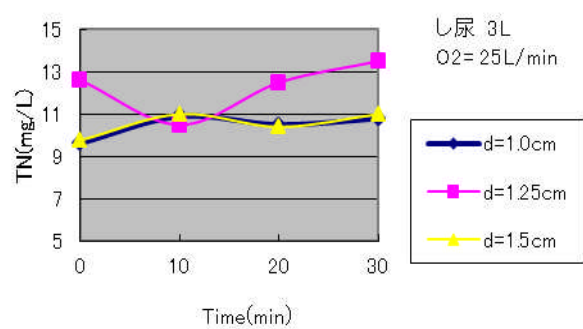


Fig.6-2 Experimental results, TN VS time (O_2 plasma)

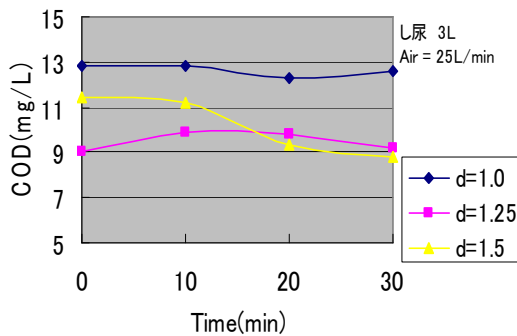


Fig.7-1 Experimental results, COD VS time (Air plasma.)

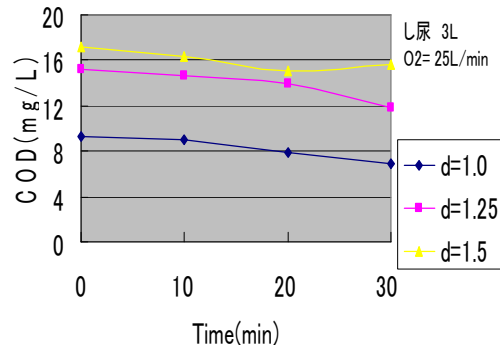


Fig.7-2 Experimental results, COD VS time (O_2 plasma.)

3.4. Air プラズマによる NO_x 生成の測定

一番安価なガス Air を用いた際、人体に有害な NO_x が生成される可能性がある。そこで一酸化窒素 NO の濃度を測定器 GAS Alert EXTREME で測定し Fig.8 に示す。Air 流量を 15L/min, 25L/min で一定にし、ノズル距離 $d = 1.0\text{ cm}, 1.25\text{ cm}$ と変えて測定した。 $d=1.25\text{ cm}$ のとき NO は約 140 (ppm) 発生し、 $d=1.0\text{ cm}$ のとき約 100 (ppm) である。 d が大きいほど大気中のプラズマ長が長く反応容積が多いので、NO の生成が増す。また Air の次に安価な O_2 プラズマでは NO の発生はほとんど見られなかった⁵⁾。

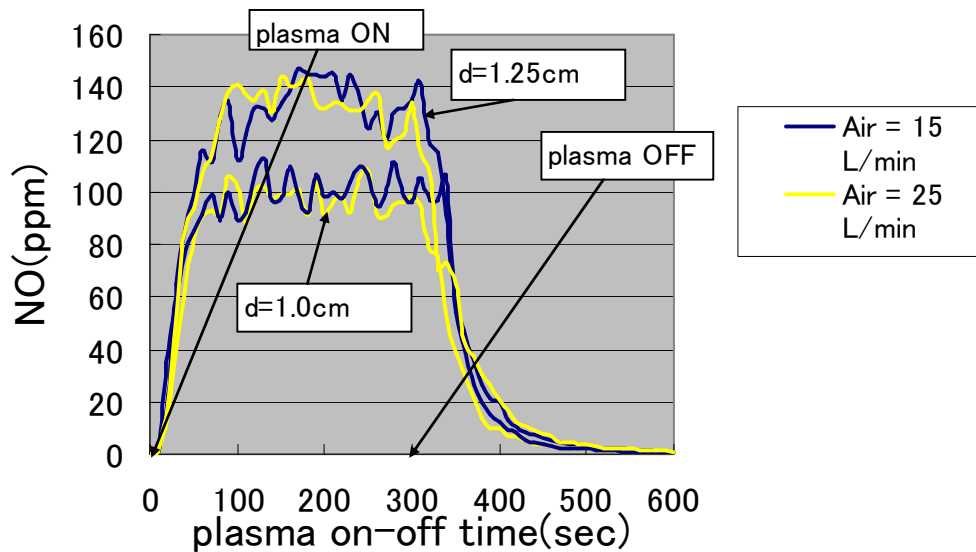


Fig.8 NO_x produced by Air plasma

4. 議論と結論

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污水に移りつつある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

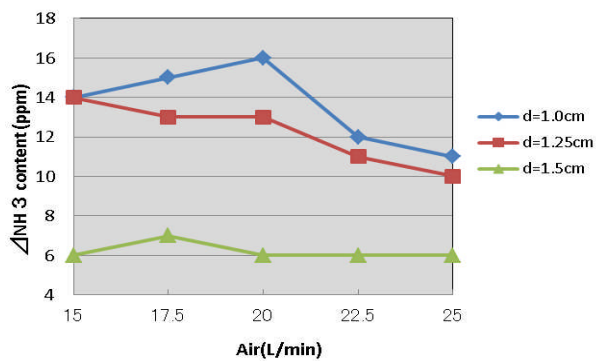


Fig.9-1 Experimental results, Δ NH₃ concentration VS Air flow increase

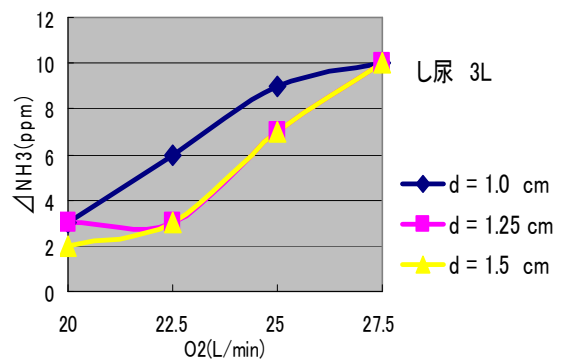


Fig.9-2 Experimental results, Δ NH₃ concentration VS O₂ flow increase

とと思われる。従来のアンモニアストリッピング法は平成 10 年大阪市が三菱化学㈱によりスチームを用いて大型装置で行われている。開発しつつあるこの新しいトイレ浄化法は、Air および O₂ 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⁴⁾。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。

Fig.9-1, Fig.9-2 は Fig.3～Fig.4 のそれぞれの結果からノズル距離と流量を変化させた時の Δ NH₃ をま

とめた図である。Air プラズマのアンモニア削減量 ΔNH_3 が O_2 プラズマよりもやや大きい。Fig.9-1 より、Air プラズマの場合は、 $d = 1.0\text{cm}$ で Air の流量が 20L/min 付近が ΔNH_3 が多く最適なパラメータであることが分かった。Fig.9-2 より、 O_2 プラズマの場合、流量の増加とともに ΔNH_3 も増加した。このことから、流量を増加させれば効率よく削減できることが解る。Fig.9-1, Fig.9-2 より、ノズルと尿尿までの距離 d (Fig.1) が短いと尿尿中でのプラズマの長さが増し、尿尿中での反応容積が増して反応が促進され ΔNH_3 が増加する傾向にあるのが解る。したがってアンモニア削減量からすれば、Air プラズマで流量 20L/min 、ノズル距離は短く $d=1.0\text{cm}$ が最適である。

Fig. 5-1, Fig. 5-2 のアンモニア削減に伴う N_2 ガス発生 の測定では N_2 の発光スペクトル (588nm) が得られた。アンモニーストリッピング法で尿尿中から発生したアンモニア ((1)式) が大気中で O_2 プラズマと反応 ((3)式) して窒素ガスを発生し発光している。Air または O_2 流量に比例してスペクトル強度が増す。したがって大気圧プラズマによるアンモニーストリッピング法でトイレ浄化法が達成された。

Fig. 6, Fig. 7 の尿尿中の全窒素濃度 (TN) と化学的酸素要求量 (COD) の測定結果を議論する。TN の値がほぼ一定であることからプラズマジェットを用いた浄化法では全窒素が増えず、汚泥が生成されないことが解る。Air プラズマを用いた場合 $d = 1.0, 1.25\text{cm}$ で TN の値が上下に変動している。これは Fig. 1 の図中 A の 1) 式の反応で TN の値が減少し 2) 式の反応で TN の値が増加するためと思われ、また、Air 中の N_2 ガスにより尿尿中に硝酸イオンが生成され、TN の値が不安定になっているためと思われる。Fig. 7-1, Fig. 7-2 の COD 値がプラズマを照射して 20 分ほどで減少するのは、尿尿からプラズマにより有機物が除去されていることを示している。したがって大気圧プラズマによるアンモニーストリッピング法では尿尿中に汚泥が発生せず、有機物が除去されている。

Fig.8 の Air プラズマによる NO_x の発生につき議論する。ガス価格は O_2 よりも Air が安く、削減効率はやや Air プラズマのほうが良い (Fig.9-1 と Fig.9-2 の比較)。しかし NO_x が発生する可能性があるため、測定をおこなった。Fig.8 の結果は NO 発生量 (ppm) はノズル距離 d が長いと 140 (ppm) と大きい。 d が長いと大気中のプラズマ長が長いので反応容積が大きく NO の発生が促進される。なお O_2 プラズマでは NO_x はほとんど検出されなかった⁵⁾。したがって Air プラズマはガス価格は O_2 プラズマより安価であるが、 NO_x が生成される危険がある。

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 24 年度～25 年度の第 6 部門、一部に文部科学省の Knowledge Cluster および大学院研究費の援助を受け遂行されたものであり、ここに謝意を表します。ご協力くださった大学院学生 森井良成、羽駿太、藤井栄人、渡邊直弥の各氏に深く感謝します。

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) 浄化槽用語辞典 (財, 日本環境整備教育センター編集 1996)
- 4) 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.
- 5) 池澤 俊治郎, 饒村 修, 月刊「ケミカルエンジニアリング」58 巻, 12 号, pp. 28-34 (2013)