

誘電体バリア放電と電気分解を用いた 水溶液中の窒素化合物生成

川田 吉弘^{*、1}, 清水 洋隆^{*}

(2016年9月29日受付; 2016年11月26日受理)

Generation of Nitrogen Compounds
Using Barrier Discharge and Electrolysis
Yoshihiro KAWADA^{*,1} and Hirotaka SHIMIZU^{*}
(Received September 29, 2016; Accepted November 26, 2016)

Nitrogen oxides exhausted from factories and automobiles can cause air pollution. On the other hand, dissolved nitrogen oxides are fertilizer for plants. For example, it has been reported that the solution treated with gas electrical discharge can exert a favorable influence on growth of plants. In this study, three step experiments were performed. First, nitrogen oxides dissolved in water solution were generated using barrier discharge and bubbling. Second, dissolved nitrogen oxides were reduced using electrolysis. Finally, nitrogen oxides were changed into nitrogen or ammonium ions. Supply gas for bubbling was generated from room air with barrier discharge. The distilled water is bubbled up with the supply gas. Electrical conductivity of the solution was slightly increased when the water was treated with this supply gas, and then nitrate ions are detected. The nitrate ions were changed into nitrite or ammonium ions through the electrolysis. As results, nitrogen oxides are reduced at small power consumption. From these results, it was shown that these techniques were effective to control the ratio of nitrate and ammonium ions in the solution.

1. はじめに

安定した食物生産を目的に、閉鎖的な空間で管理された農業が検討されている。衛生的であることや、管理のしやすさから、これには水耕栽培が用いられることが多い。水耕栽培では、培養液に植物の栄養となるリン、カリウムおよび窒素肥料を溶かした溶液を用いる。窒素肥料は、溶液中においてイオン化し、硝酸態窒素とアンモニア態窒素が主にその溶液中に存在する。どちらの窒素も植物の生育には必要であるが、植物内で同化される過程が異なる。アンモニア態窒素は直接有機体窒素へ同化されるが、硝酸態窒素は酵素の働きによる還元反応を経て有機体窒素へと同化される¹⁾。例えば、培養液中の硝酸イオン NO_3^- およびアンモニウムイオン NH_4^+ を各々 $0 \sim 12 \text{ mg/L}$ の間で変化させたそ菜の水耕栽培では、植物の生育によい $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 比率があることが示されている²⁾。

一方、食品中の硝酸態窒素は、農林水産省のホームページにおいても、「健康に悪影響を及ぼす可能性がある化学物質」に分類されており、特に野菜に含まれる硝酸

塩に対し注意を促している。野菜に含まれる硝酸塩を減らす方法については、調理の際の対策のほか、栽培過程における減肥や収穫時に向けて土壤中の硝酸イオンを減らす方法が取られている³⁾。

上記は植物に対する窒素化合物の影響についてである。一方、工場や自動車から排出される窒素酸化物は、酸性雨や光化学スモッグの原因となり得ることから、排出が規制されている。窒素酸化物排出の抑制技術については、選択還元触媒が実用化されているほか、一酸化窒素 NO から二酸化窒素 NO_2 に酸化した後、溶液で吸収する方法がある^{4,5)}。また酸化の過程で放電やオゾンを用いる例もある^{6,7)}。

本研究は、水耕栽培における空気供給に着目し、薬品を用いず、大気より窒素肥料を発生させることを目的に、放電プラズマを用いた。同時に、オゾンの発生により脱臭や除菌の効果も期待できる。本報告の前半において、バリア放電により室内大気からオゾンおよび窒素酸化物等の放電生成物を含むガスを生成し、蒸留水中でバブリングさせることで、水溶液中の硝酸イオン NO_3^- が増加することを確認した。放電処理したガスを吸収した水溶液については、放電生成物が植物成長に良い方向に寄与することが報告されている^{8,9)}。しかし、具体的な濃度などについて示した研究例は少ない。著者らもこれまでの研究においては、浮葉植物除去を試みた際に、放電処理したガスをバブリングしたが、成長促進に結び付く結

キーワード：電気分解、バブリング、導電率、硝酸イオン、アンモニウムイオン

^{*} 職業能力開発総合大学校 能力開発院 新成長分野系 (〒187-0035 東京都小平市小川西町 2-32-1)

Polytechnic University of Japan, 2-32-1, Ogawanishimachi, Kodaira-shi, Tokyo 187-0035, Japan

¹ kawada@uitech.ac.jp

果を得られなかった¹⁰⁾。そこで本研究では、植物への吸収促進を目的に、水溶液中の硝酸態窒素をアンモニア態窒素に還元することを試みた。空气中や酸素共存下の気体中における窒素酸化物の還元は困難であるが、水溶液中において電気分解を用いることにより、硝酸イオン NO_3^- を還元し、さらにアンモニウムイオン NH_4^+ を生成することができた。

2. 実験方法および実験装置

2.1 実験方法概略

本研究で実施した試験概要を図1に示す。バリア放電を用い、室内大気から窒素酸化物およびオゾン O_3 を生成した。オゾンを含むガス中では、一酸化窒素 NO が酸化され二酸化窒素 NO_2 となる。 NO_2 は水へ溶解する。放電生成物に含まれる物質は O_3 , NO , NO_2 の他にもあると考えられるが今回は、測定はできていない。放電処理したガスをバブリングすることにより、蒸留水の導電率は上昇するため、バブリング後の水溶液を電気分解することができる。これにより、硝酸イオン NO_3^- を還元し、最終的にはアンモニウムイオン NH_4^+ の生成を試みた。

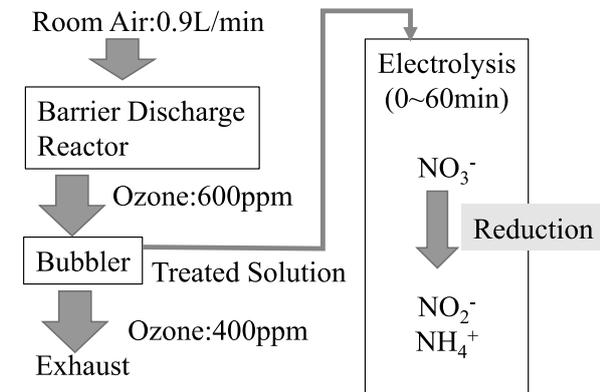


図1 本試験のフローチャート
Fig.1 Flow diagram of test steps.

2.2 放電リアクタおよびバブリング装置

放電リアクタの概略図を図2に示す。放電リアクタは、ステンレス製バネ（線径 0.7 mm, 外径 7 mm, 巻数 40 巻）を長さ 150 mm の状態にまで引き伸ばし、厚さ 1 mm, 内径 8 mm のガラス管内に挿入した構造である¹⁰⁾。高電圧電源（中遠電子工業製 HPS005-100, 消費電力 9.5 W）を用いて発生させた電圧 4 kV_{pp}, 周波数 13.9kHz の正弦波交流高電圧をバネ部に印加し、ガラス管外部を接地することで内部にバリア放電を発生させた。ダイアフラム式のポンプ（日本動物薬品株式会社製 S500, 消費電力 2.1 W）により、0.9 L/min の室内空気を放電空間に流通させ、放

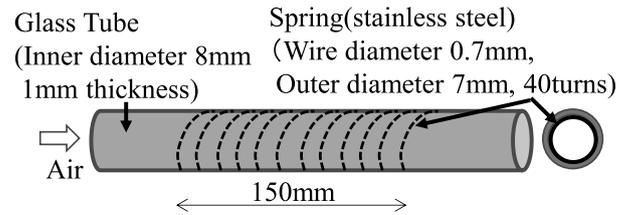


図2 放電リアクタ概略図
Fig.2 Schematic diagram of discharge reactor.

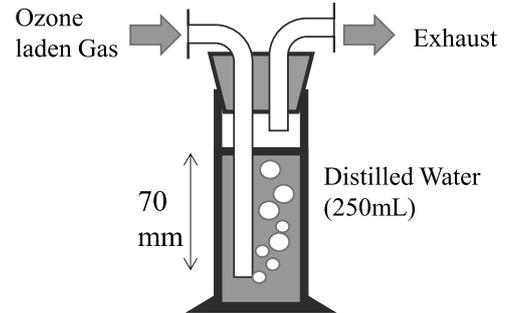


図3 バブリング装置
Fig.3 Structure of gas bubbling system.

電処理し、オゾンを含むガスを発生させた。このガスを蒸留水（和光純薬工業製, 250 mL）にバブリングさせた。バブリング装置図を図3に示す。ガス検知管（ガステック製 18 M（オゾン）, 11 L（窒素酸化物）, 高濃度時はガラスシリンジを用いて希釈）を用いて測定した結果、放電処理後のオゾン濃度は 600 ppm, 窒素酸化物は検出できず、検出限度 0.01 ppm 未満であった。バブリング後に排出されるガスのオゾン濃度は 400 ppm であった。

2.3 電気分解セル

電気分解には、ビーカー（容量 250 mL）と水溶液を攪拌するためのスターラを組み合わせた電気分解セルを用いた。電極形状と電気分解セルの概略を図4に示す。電

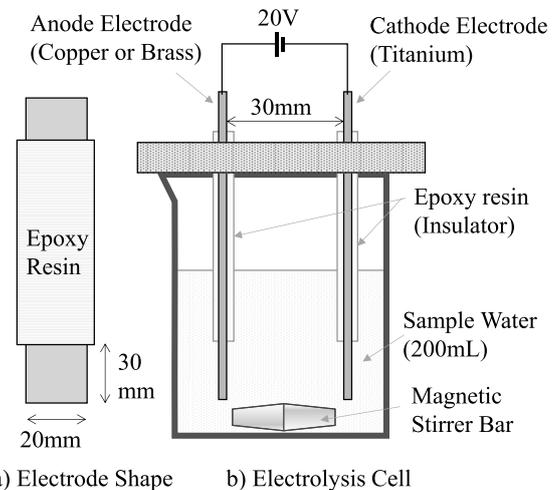


図4 電気分解セルおよび電極形状
Fig.4 Schematics of electrolysis cell and electrodes.

気分解する水溶液を 200 mL とした。アノードには銅電極 (厚さ 0.3 mm, JIS C1220 リン脱酸銅, 純度 99.9% 以上, 以降 Cu 電極と表示) あるいは真鍮電極 (厚さ 0.3 mm, 黄銅, JIS C2801 銅 60% 亜鉛 40% の合金, 以降 Cu-Zn 電極と表示) を用い, カソードにはチタン電極 (厚さ 0.5 mm, 純チタン JIS 2 種, 以降 Ti 電極と表示) を用いた。電極は 30 mm 間隔に平行に配置した。有効な電極面積を 1200 mm² とし, それ以外の部分はエポキシ樹脂により被覆した。電源には, ソースメジャーユニット (横河電機製 GS610) を用い, アノード電極に +20V を印加しつつ, 0.05 秒毎に電流を計測した。

2.4 溶液の計測

各処理前後における溶液の計測項目については, 導電率, pH, 硝酸イオン NO₃⁻ 濃度, 亜硝酸イオン NO₂⁻ 濃度, アンモニウムイオン NH₄⁺ 濃度および溶存オゾン濃度とした。導電率の測定には, 自動温度補正機能付きの導電率計 (アルトレーダー製 ALTEC-KL21, 分解能 0.01 mS/cm) を用いた。pH, 硝酸イオン NO₃⁻, 亜硝酸イオン NO₂⁻, アンモニウムイオン NH₄⁺ および溶存オゾン濃度については, 多項目吸光光度計 (ハンナインスツルメンツ製 HI83200) を用いた。いずれも専用試薬を溶解後, 特定波長の吸収により pH, 濃度を判定した。専用試薬および測定原理については, pH (同社製 HI93710-01, フェノールレッド比色法), NO₃⁻ (同社製 HI93728-01, カドミウム還元法), NO₂⁻ (同社製 HI93707-01, ジアゾ化法), NH₄⁺ (同社製 HI93715-01, ネスラー法), 溶存オゾン (同社製 HI93757-01, DPD (ジエチルパラフェニレンジアミン) 法) である。ただし, pH については, 計測可能範囲が 6.5~8.5pH である。

3. 実験結果

3.1 バブリングによる窒素化合物濃度変化

放電処理したガスをバブリングした場合の導電率の時間変化を図 5 に示す。同図には, 比較のために室内空気をバブリングした場合の結果も併記している。バブリング前における蒸留水の導電率は 0.00 mS/cm であった。室内大気を 60 分以上バブリングしても導電率は 0.05 mS/cm で変化しなかった。一方, 放電処理ガスを 60 分バブリングした場合の導電率は 0.18 mS/cm, 180 分バブリングした場合は 0.65 mS/cm まで増加した。導電率が増加したことから, 電離した物質が水溶液中に存在することが推測される。そこで, バブリング前, 放電を行わず室内大気を 180 分バブリングした場合, 放電処理したガスを 60 分, 180 分バブリングした場合の水溶液に対して, pH, 硝酸イオン NO₃⁻, 亜硝酸イオン NO₂⁻, アンモ

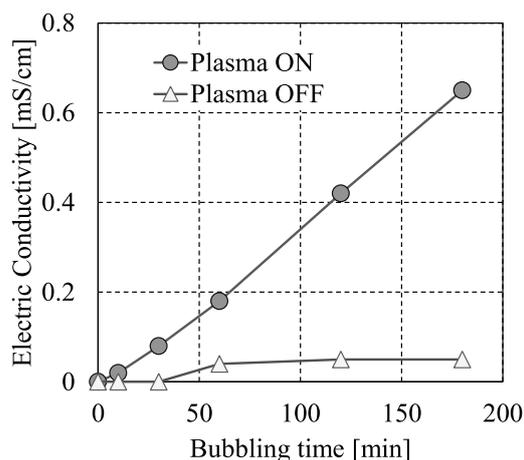


図 5 導電率の時間変化

Fig.5 Time dependencies of electrical conductivity.

ニウムイオン NH₄⁺ および溶存オゾン濃度を比較した (図 6)。放電処理したガスをバブリングした場合, 導電率, NO₃⁻, NH₄⁺ および溶存オゾン量は増加した。大気中の窒素と酸素から, 放電により窒素酸化物が僅か生じ, オゾン雰囲気下であることから, 窒素酸化物のほとんどは NO₂ であり, バブリングの際に溶けて水溶液中の NO₃⁻ が増加したと考えられる。ただし, 放電処理したガス中の窒素酸化物については, 前述の通り検出できておらず, 濃度 0.01 ppm 未満である。また室内大気のバブリング時においても NH₄⁺ の僅かな増加を確認できたが, 放電処理したガスのバブリング時における溶液中の NH₄⁺ の増加量は, 室内大気の場合に比べて大きかった。一方, NO₂ はいずれの条件においても濃度は極めて低く, 多項目吸光光度計の NO₂⁻ 測定精度が ± 0.02 mg/L であることを考慮すると, ほとんど計測できていなかった。また pH に関しては, 6.5 未満は測定できないことから, pH6.5 より酸性となっていた可能性もある。

3.2 電気分解による窒素化合物濃度変化

180 分間放電処理したガスをバブリングした溶液に対し, 電気分解を 60 分間行った。その際の電流の時間変化を図 7 に示す。攪拌を行わない場合, アノード電極は気泡, カソード電極は黒色の堆積物により表面が覆われる。これが原因で電流値は低下したと考えられる。スターラにより電気分解中の溶液を攪拌することで, アノード電極表面の気泡の発生も抑制され, かつカソード表面の堆積物の発生は若干抑制された。この場合, 電流は低下し続けず, ある値で安定した。攪拌しない場合, Cu 電極を用いた電気分解においては, 60 分間の平均消費電力 276 mW, 60 分間の移動電荷量 49.8 C であった。攪拌を行い, かつ Cu 電極を用いた電気分解においては 371 mW, 66.8 C, Cu 電極を Cu-Zn 電極に取り換えて行

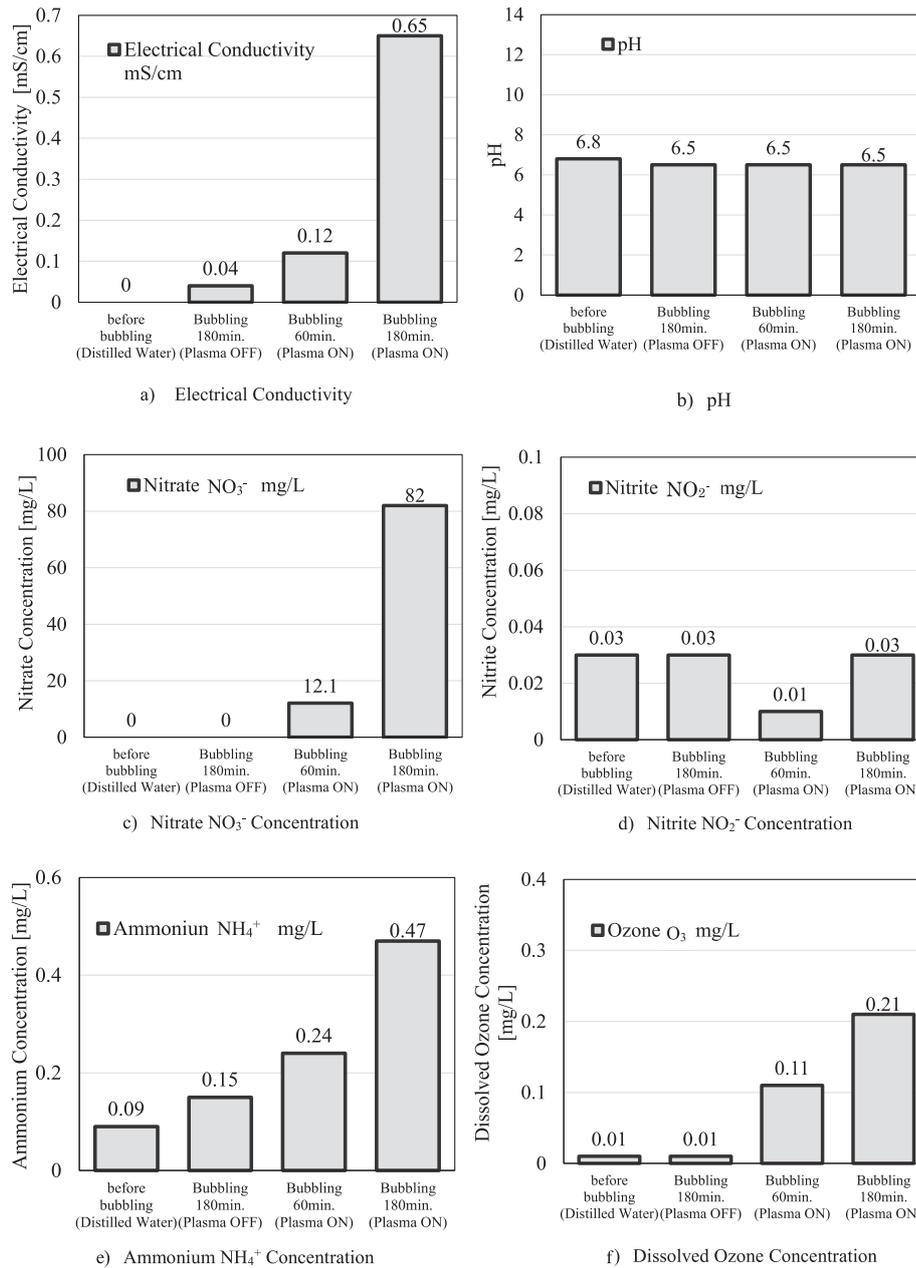


図6 バブリング前後における導電率, pH, 各濃度

Fig.6 Varieties of electrical conductivity, pH, concentrations of nitrate, nitrite, ammonium and dissolved ozone before and after treatment of gas bubbles.

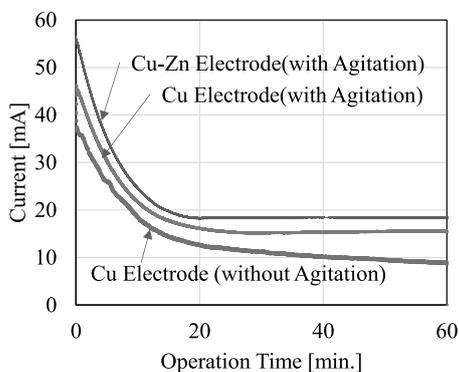


図7 電気分解時の電流特性

Fig.7 Current as a function of operation time in electrolysis.

った電気分解においては436 mW, 78.5 Cであった。攪拌を行うことにより移動電荷量は約1.3倍に増加し, Cu電極からCu-Zn電極に変えることにより移動電荷量は約1.2倍に増加した。

上記3条件の場合におけるpH, 硝酸イオンNO₃⁻, 亜硝酸イオンNO₂⁻, アンモニウムイオンNH₄⁺および溶存オゾン濃度を図8に示す。ここで攪拌を行いながらCu電極およびCu-Zn電極を用いた場合, NO₃⁻は測定範囲上限の1.15 mg/L以上となった。またCu-Zn電極使用時においては, 試験液を希釈した上で更なる計測を行った。攪拌しながら電気分解を行うことで, NO₃⁻は僅かに低

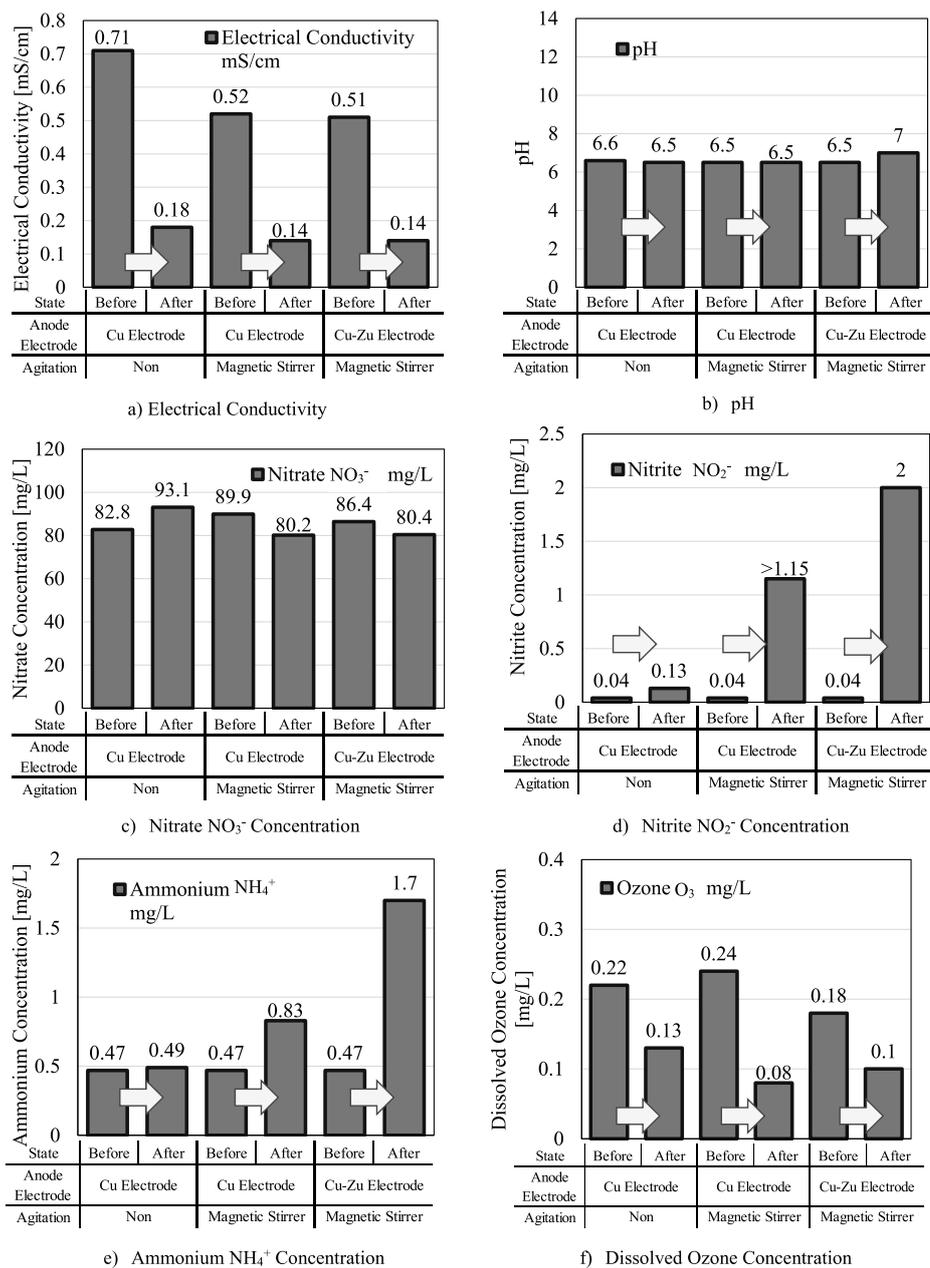


図8 電気分解前後における導電率, pH, 各濃度 (電気分解処理時間 60分)

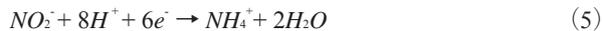
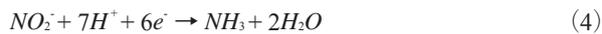
Fig.8 Electric conductivity, pH, concentrations of nitrate, nitrite, ammonium and dissolved ozone before and after 60 minutes electrolysis.

下し, 処理前の水溶液にはなかった NO₂⁻が増加したことから, 還元反応が進んだことが示された. NH₄⁺も電気分解前に比べ, Cu 電極使用時に 1.8 倍, Cu-Zn 電極使用時には 3.6 倍の濃度となった. 攪拌を行った電気分解においては, NO₃⁻は還元され, NO₂⁻, NH₄⁺が増加したと考えられる. また, Cu-Zn 電極時のみ, 僅かに pH も増加しており, NH₄⁺増加による効果の可能性が有る.

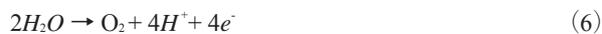
4. 考察

本研究における電気分解の反応過程は, 他の研究例を参考に, 次のように考えられる¹¹⁻¹³⁾.

<カソードにおける反応>



<アノードにおける反応>



一般に水の電気分解では, カソードでは式(1)のように水素 (H₂) および水酸化物イオン (OH⁻) が生成され,

アノードでは、式(6)のように酸素 (O_2) と水素イオン (H^+) が生成される。また、銅や銅と亜鉛の合金である真鍮が硝酸イオンの電気還元活性を示すことは知られている¹¹⁾。ただし、 NO_3^- の電気分解を行っている研究の多くは塩化物も含む水溶液に対し電気分解を行い、アノード電極には貴金属を担持した触媒電極を用いる^{11,12)}。本研究の対象溶液は塩化物を含まず、またアノード電極も貴金属担持をしていないTi電極である。放電処理ガスのバブリング後に導電率が増加したことから、電荷の受け渡しは塩化物イオンがなくてもできたと考えられる。一方、生成された NH_4^+ を窒素ガスとして溶液外への排出するために、他の研究例ではアノード近傍に貴金属電極を用いて、次亜塩素酸を生成している。本研究では NH_4^+ を溶液内にとどめることを目的としたことからアノード電極に貴金属を担持しなくても、反応式(3)~(5)までは進んだと考えられる。ただし、電気分解前後において NO_3^- 濃度が僅かに低下し、その多くは残っているにもかかわらず、導電率は大きく低下した。水溶液中で電荷の受け渡しに関与する H^+ 濃度によるものと考えられる。つまり、カソード電極近傍において H^+ は、式(1)により H_2 となり水溶液外へ排出され、また式(4)(5)により NO_3^- の還元反応に消費される。一方、アノード電極近傍で同等の電荷量に相当する H^+ は生成されるが、式(4)(5)においては電子6 molに対し7 mol, 8 molの H^+ を消費することから、不足が生じる。電流を流し続けた場合、水溶液中の H^+ 濃度は式(6)が律速になり、一定になると考えられる。導電率はこのような過程により、減少し、電圧印加20分程度から一定になったと考えられる。ただし、これらの反応過程や、電気分解後に低下した溶存オゾンの挙動、電極からの溶出する銅イオンの対策など、今後更なる検討を要する。

5. おわりに

室内大気を放電処理したガスを蒸留水に溶存させ、硝酸イオンを生成した。さらに電気分解によりアンモニウムイオンの増加を確認した。これらの技術は、低い注入電力で窒素酸化物を還元できるだけでなく、植物の硝酸態窒素、アンモニア態窒素の比率を調整することにも応用できる。

本研究における各イオン濃度、溶存オゾン濃度、導電率については簡易手法による測定であり、今後、定性定量評価が可能な装置による精度の高い計測を行う等、違った測定方法から検討する予定である。

参考文献

- 1) 池田英男, 大沢孝也: 水耕培養液中の NO_3^- と NH_4^+ の濃度並びに比率がそ葉の生育, 葉中N成分及び培養液のpHに及ぼす影響. 園芸学会雑誌, **52** [2] (1983) 159-166
- 2) 小山里奈: 植物の窒素吸収と同化: 硝酸態窒素に対する種の依存性と反応性. 環境科学会誌, **17** [3] (2004) 205-210
- 3) 農業・食品産業技術総合研究機構 野菜茶業研究所: 野菜の硝酸イオン低減マニュアル, 2006年3月1日発行 (2006)
- 4) Sandro Brandenberger, Oliver Kröcher, Arno Tissler, Roderik Althoff: The State of the Art in Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ammonia Using Metal - Exchanged Zeolite Catalysts, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **50** [Issue 4] (2008) 492-531
- 5) 伊藤忠彦: 西松建設の脱硝装置: トンネル/沿道の NO_x ・SPM同時除去システム. 静電気学会誌, **32** [5] (2008) 198-202
- 6) 川田吉弘, 佐藤 聡, 佐藤信也, 細谷 満, 水野 彰: 大気圧プラズマによるSCR触媒の低温性能向上. 静電気学会誌, **34** [5] (2010) 243-248
- 7) 町田耕一, 安井博文, 益田 哲, 中島 大, 濱口孝一, 飯窪将太郎, 古川卓俊, 佐藤信也, 津曲一郎, 川田吉弘: 大型トラック用HVシステムの研究. 自動車技術会2013年秋季大会, 147-13 229 (2013)
- 8) 江原由泰, 高田明宏: 放電生成物による農作物への成長促進作用. 電気学会論文誌A, **135** [4] (2015) 211-216
- 9) 高野光平, 高島純一郎, 高木浩一, 颯田尚哉, 高橋克幸, 藤原拓也: 水中気泡内放電を用いたコマツナ水耕栽培における育成改善. 電気学会論文誌A, **135** [8] (2015) 467-472
- 10) 川田吉弘, 押田佳子, 清水洋隆: 浮葉植物除去に対するオゾン添加の効果. 静電気学会全国大会講演論文集2015, pp.195-198 (2015)
- 11) 広 直樹, 小泉友人, 樂間 毅, 高岡大造, 滝沢喜久男: 電解法による水溶液中の硝酸性窒素の高速除去. *Electrochemistry*, **70** [2] (2002) 111-116
- 12) 菊池康男: 電解法による汚水処理. 水処理技術, **39** [2] (1998) 59-62
- 13) M.Paidar, I.Roušar, K.Bouzek: Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns. *J.Appl.Electrochem.*, **29** [Issue5] (1999) 611-617