

〈特集〉

下水汚泥からの水素製造

田路 和幸

東北大学 大学院環境科学研究科

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-20 E-mail: tohjik@mail.kankyo.tohoku.ac.jp)

概要

硫化水素を原料に太陽光エネルギーを利用できる光触媒により分解し、水素を製造する試みを紹介する。本稿では、水素製造に用いる硫化水素の利点と欠点、光触媒の特徴と性能、実用化に向けての克服すべき課題、さらに下水汚泥が担う役割について紹介する。

キーワード：下水汚泥，太陽光エネルギー，ストラティブアイド光触媒，水素，硫化水素

原稿受付 2015.11.3

EICA: 20(4) 39-43

1. はじめに

水素は、自然界には単独で存在せず、炭化水素、水、硫化水素などの化合物として存在する。そのため、水素を製造するためには、エネルギーを利用してこれらの物質を分解して取り出さなければならない。

さて、何を原料とし、どのようなエネルギー源を利用して水素を製造すべきか。また、エネルギーとして水素を利用する場合、その製造価格はいくらになるなどを検討しなければならない。それは、我々の生活を支える産業基盤はエネルギーであり、水素が環境に優しいエネルギーであったとしても、産業や日常生活に利用する場合、安価なエネルギーであることが条件になる。

このような背景から、究極のエネルギーと言われる水素を安価に製造するには、化石エネルギーを熱分解して製造する方法。また、東日本大震災の記憶でも新しいが、津波による冷却水の停止により水素爆発が起こり、甚大な環境問題を引き起こした原子力発電による水素製造が最も有力であると考えられている。しかしながら、前者は、化石エネルギーを利用するために、水素はクリーンであっても、その原料は、枯渇が心配されている化石エネルギーであり、さらに副生成物として地球温暖化をもたらす膨大なCO₂の発生を伴う。また、原子力発電の余剰電力を利用した水素は、CO₂の発生を伴わないが、放射能問題、さらに核廃棄物の処理問題など多くの問題を抱えている。

よって水素を真のクリーンエネルギーにするには、炭素化合物以外の安価な化合物を原料とし、再生可能エネルギーを利用した水素製造システムを構築しなければならない。その原料が、水と硫化水素である。

2. 太陽光エネルギーを利用した水素の製造

2.1 光触媒

本多、藤島は、太陽光を利用して電気化学的に水を分解することを提案、1977年、Nature誌に発表した^{1,2)}。その後、多くの光触媒の研究がなされたが、現在でも、太陽光を用いて高効率かつ安価に水を完全分解できる触媒は、開発されていない³⁻⁶⁾。

2.2 水素の原料となりえる化合物

太陽光を用いて水を分解する触媒の探索と並行して、溶液中のイオンの光吸収を利用した水素を生成する反応の研究もなされた。Jortnerらは、Iイオンを含む酸性溶液中で⁷⁾、また原らは、Sイオンを含むアルカリ溶液中で、高い量子効率で水素を生成することを示した⁸⁾。

そこで、水と同じ分子構造を持つ硫化水素に注目すると、その分解エネルギーが水の半分程度であるために、水より低いエネルギーで容易に分解を行うことができる。すなわち、太陽エネルギーを有効に利用できることになる。また、火山ガス、石油の脱硫行程、金属精錬の過程で大量に発生している。さらに、污水处理場など、我々の生活の中でも硫化水素は発生している。例えば、下水処理場では、硫酸還元菌により発生する硫化水素を抑制し、活性炭等を用いた吸着処理により硫化水素が大気に放出されないようになっている。このように、有害物である硫化水素を太陽エネルギーにより無害化し、かつクリーンエネルギーである水素を得ることができれば、環境問題を配慮した新しい水素製造技術に成り得る。

2.3 硫化水素を高効率で分解する光触媒と水素製造システム

硫化水素の分解反応は、半導体微粒子表面で起こるため、表面積の大きなナノ粒子光触媒が利用されてきた。しかし、ナノ粒子は、小さくなればなるほど、バンドギャップが広がるため、太陽光を有効に利用するという観点ではマイナスの要因になってしまう。このことから、ナノ粒子を用いながら、ナノの問題点を克服した微粒子を開発する必要がある。

自然界に学ぶと光合成を行う植物や光エネルギーを利用して生命維持を行う細菌は、細胞の中で光エネルギー変換を行っている。

クロロフィルが太陽光エネルギーを吸収することで光合成の第一段階である酸化サイクルにより、水から電子が放出される。その後、この電子により二酸化炭素を還元して、炭化水素 ($C_6H_{12}O_6$) を基本とする光合成生成物を作るのである。このように、このナノレベルで配列制御された分子膜を持つ細胞が光触媒として働き、細胞膜を介して生成した電子とホールが分離され、それにより水の分解に伴う、生命維持に必要な物質の合成（化学エネルギーへの変換）が行われている。このナノメートルサイズの分子膜で形成される細胞は、自然が作り出した理想的な光エネルギーの化学エネルギー変換システムと言える。この自然が作り出したエネルギー変換の方法に学び、この細胞機能を可視光領域にバンドギャップを持つナノ粒子を配列結合させて作ることができれば、ナノ粒子の利点を活かし、ナノ粒子の欠点を克服した新しい光触媒を設計できると考える。我々は、ナノテクノロジーを用いて溶液中でナノ粒子をカプセル状に配列させた光触媒を開発し、この細胞を模倣した光触媒のことをストラティファイド光触媒と名付けた⁹⁻¹²⁾。このような地球に優しい自然エネルギーと地球上に多く存在する天然資源を利用して、最先端のナノテクノロジーを背景とするストラティファイド素材の助けをかりて、エネルギー・資源・環境を視野に入れた総合システムが構築できるも

のと考える。

3. 太陽光を利用できるストラティファイド CdS 光触媒

市販の CdO および $Cd(OH)_2$ 微粒子は、そのサイズがサブミクロンと大きく、目指す触媒設計に不相当である。そこで、数 10 nm サイズの $Cd(OH)_2$ の合成を行った。Cd(OH)₂ ナノ粒子の調製は、Cd(NO₃)₂ (和光純薬 特級) を使用し、NaOH (和光純薬 一級) を用いてアルカリ条件をコントロールしておこなうと、約 30 nm 程度の Cd(OH)₂ ナノ粒子が調製できた。そこで、この Cd(OH)₂ ナノ粒子を用いてストラティファイド CdS 光触媒を調製した。

調製したストラティファイド CdS 光触媒の透過電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。

このようにして合成したストラティファイド CdS 光触媒を用いて光エネルギー変換による水素の生成実験を行なった。その実験結果を Fig. 2 に、そのときの水素の発生の様子を Fig. 3 に示す。図から調製したストラティファイド CdS 光触媒は非常に高い光触媒活性を示すことが分かる。その最大水素発生速度は 96 ml/h、量子効率に換算すると 14.7% であった。(光を全て吸収していると仮定し、有効光子数は 280 nm ~ 512 nm の範囲で求めた)。

そこで、実際の太陽光を用いて光エネルギー変換による水素の生成実験を行った。触媒量は先の実験と同じにした。また、溶液は、実用化を想定し、有害な硫化水素と安価な水酸化カルシウムを海水に溶かして調製した。実験では、ガラスレンズで太陽光を集光し、鏡で反射後、下部より反応容器に導入した。パワーメータで測定した太陽光の光量は、15 J/s であった。そのとき発生した水素の量は 1 時間で約 0.1 dm³ であった。上記の測定結果から、1 m² の平均の太陽光強度を 1 kJ/s · m² とすると、1 時間あたり約 7 dm³ の水素が得られることになる。1983 年、CdS 光触媒に硫

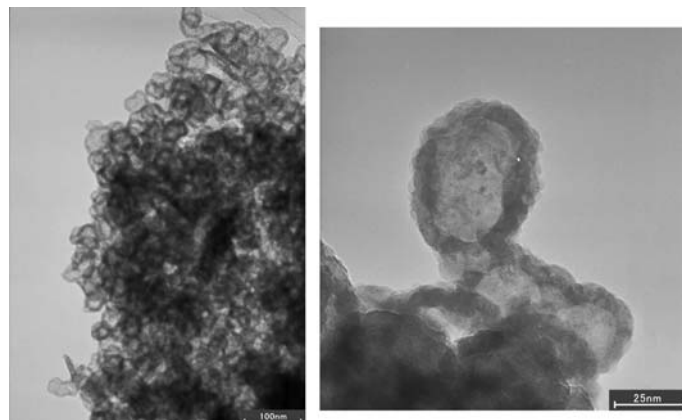


Fig. 1 TEM Photograph of Stratified CdS

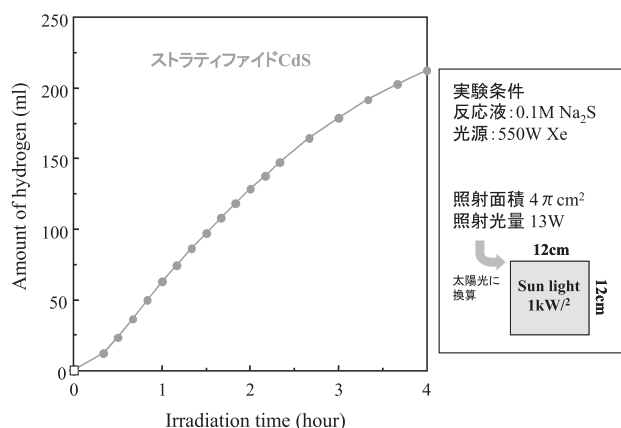


Fig. 2 Time dependence of Hydrogen Generation

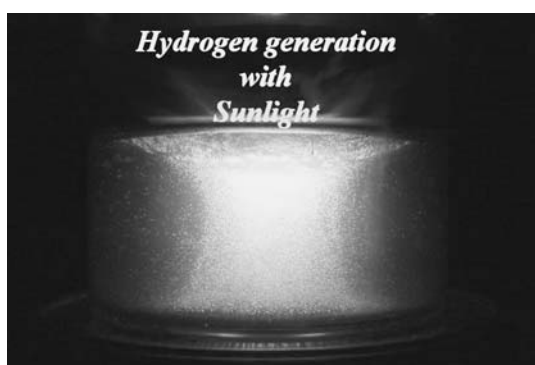


Fig. 3 Hydrogen generation from Stratified CdS

化ナトリウム水溶液中で太陽光を照射すると約 1 dm³ の水素が得られたと報告されたが、それ以後の数多くの報告¹³⁻¹⁶⁾は、この研究に用いた光触媒を凌いでいない。

そこで、日本の一般家庭での 1 日の電気使用量を 36,000 kJ とした場合、この電気使用量に見合う必要水素量は、燃料電池のエネルギー効率を 60% とすると、210 mol (約 5000 dm³) である。そこで、1 日の日照時間を平均 4 時間とすると 1 時間あたり、1250 dm³ の水素で生活できることになる。このことから、現状の光触媒でも 200 平方メートル (60 坪) の土地があれば、実用可能という計算になる。

4. 污水处理場を舞台とした水素製造システムの展望

イオウ循環の達成による H₂O からの水素の製造

先に示した反応式からわかるように、反応系に水を利用しているが、化学量論的には、硫化水素の完全分解になっている。このことから、水素と等量の硫黄が生成することになる。実際は、S₂²⁻ という硫黄クラスターとして、水溶液中で安定に存在する。このことから、(1) 原料としての硫化水素を如何に作るか？ (2) 生成した硫黄クラスターと水との反応で硫化水素を作

ることができるか？ (3) 生成した硫黄クラスターの有効利用はあるか？ などの問題点を社会システムの中で解決できれば、実際の利用に際して余剰硫黄という環境問題を回避し、水から水素を製造することになる。そこで、下水処理場を舞台として、水素を製造する場合を考えることにする。

下水処理場で発生する汚泥に含まれるイオウ化合物は、硫酸還元菌により、硫化水素を発生する。この細菌は、ゴミ集積場等でも硫化水素の発生をもたらしている悪玉細菌¹⁷⁾である。この細菌を従来の研究とは逆行して培養し、反応メカニズムの解明を通じて、生ゴミ・水・硫黄クラスターから硫化水素を効率的に生成する硫酸還元菌の探索と効果的培養法を検討すればよい。すなわち、硫化水素の分解で精製した硫黄クラスターと水を原料に、汚泥を利用して硫酸還元菌を増殖させ効率的に硫化水素を作ることが可能と考える。この硫化水素を汚泥の中和に利用した余剰強アルカリ排水に吸収させ、無害化ならびに、光触媒を用いた太陽エネルギーによる水素製造の原料にする。水素と同時に生成するイオウクラスターを含有した溶液は、汚泥槽に戻し、硫化水素生成の原料に利用する。このようにして、イオウ循環を行いながら水素を製造するシステムが污水处理場を舞台に構築できる。污水处理施設での水素発生テストに利用する試作装置と水素発生の様子を示した写真を Fig. 4 に示す。

そして、このようなイオウ循環を構築することで、汚泥貯留槽中のイオウ濃度の増加は、硫酸還元菌の増殖を活性化し、汚泥を減量するという付加的な効果が生まれる。これにより増加をたどる汚泥処理費用が減少できることも考えられる。さらに、この硫黄クラスターを有効に利用した重金属資源の回収にも利用できる可能性がある。すなわち、天然資源のほとんどは、硫化物もしくは酸化物として存在する。特に、金属硫化物の水に対する溶解度は、極めて小さい。このことを利用すれば、水中に溶け込んだ重金属イオンの回収や除去として利用できる。さらに、本光触媒も金属硫化物であることから、反応後の溶液を利用した光触媒



Fig. 4 Test plant of hydrogen generation using sewage sludge

の調製も可能である。

上記のプロセスを含めて提案する光エネルギー変換システムをまとめると、硫化水素の光分解により水素と硫黄を作り、硫黄と水との反応で硫化水素に戻すことになる。すなわち、この硫黄循環が達成できると、結果として水から水素を生成するシステムが構築できる^{21,22)}。

5. ま と め

最後に、我々が提案する金属硫化物と硫化水素を用いた光エネルギー変換システムの利点をまとめると以下ようになる。

- (1) 塩素ガスの発生がないため、海水の利用可能
- (2) 酸素の発生がなく、爆発の危険性が小さい
- (3) エネルギー変換に利用する原料が安価
- (4) 余剰硫黄の有効利用
- (5) 重金属イオンの回収に使える。
- (6) 水質浄化に利用できる。

このように、環境問題となっている H₂S を処理しながらエネルギーを得るという、理想的なエネルギーシステムの構築が可能と考える。さらに、鉱業、精錬、石油工業で問題となりつつあるイオウの大量使用目的としても注目できると考える。そして、エネルギーの獲得のみならず、水環境の改善と水中からの有用資源の回収といった付加的な効果もたらすことも期待できる。このように、地球上での人類の営みや地球システムに適合した総合システムの構築できるものと期待している¹⁸⁾。

しかしながら、現在もなお克服しなければならない困難も存在する。以下、その問題点を示し、結言とする。

下水処理場の硫酸還元菌を活用して積極的に硫化水素を発生させる試みは、危険を伴う。また、本実験では、硫酸還元菌の濃度を向上させ、最大発生ガスの数%から10%程度まで硫化水素濃度を向上させることができたが、同時に発生するメタンに比べれば1/5程度と少ない。また、硫酸還元菌も硫化水素の濃度が上がると死滅し、硫化水素の発生限界が存在した。このように、下水処理場における硫化水素の製造には限界があり、濃度の低い硫化水素を取り扱う必要がある。

濃度の低い硫化水素を取り扱う場合は、光触媒反応において困難が生じる。光触媒反応では、アルカリ溶液に硫化水素を溶解し、有害な硫化水素ガスが発生しない条件で水素製造を行う。そのため、下水汚泥から発生したガスには、二酸化炭素が高濃度で存在し、この二酸化炭素が、光反応溶媒である硫化水素を溶かしたアルカリ溶液を中和する。よって、実用化を考えると、アルカリ物質の消費は、エネルギー消費のみなら

ず、無駄な費用や反応生成物の除去といった困難が生じる。

この困難を避ける一つの方法が、ゼオライト系吸着材による硫化水素の濃縮固定である。このようにして、濃縮固定した硫化水素を加熱により吸着材から脱離させ、アルカリ水に溶解して光触媒反応に利用することも可能である。我々もこの方法を利用したが、現状では実用化に耐えるゼオライト系吸着材が見つからない。

発想を変え、このような濃度の低い硫化水素を利用した光触媒反応において触媒と硫化水素を光反応溶媒を用いない乾式で光反応させ、硫化水素を分解できれば、実用性の高い反応システムが構築できるが、乾式で硫化水素を効果的に分解できる反応条件は、見出されていない。

次に、本システムで用いる光触媒についての問題は、1%以下という極微量ではあるが、白金を利用する点である。もし実用化が進み、世界中で利用されるようになれば、白金の資源量が不足する。そのための白金代替え触媒の開発は不可欠である。これは、燃料電池の場合も同様と考える。白金と代替え可能な金属としてニッケルやカーボン等が考えられ、研究が活発に行われているが、現状では、白金のように安定な水素生成ができないのが現状である。

最後に、硫化水素を用いた光触媒を用いたエネルギー変換による水素製造を達成するためには、必ず硫黄の循環を考えなければならない。反応副生成物としてアルカリ溶液中に残留する硫黄のマイナスイオンは、簡単にフラーレンを用いることで吸着除去できる¹⁹⁻²¹⁾。これにより、アルカリ溶液は再利用が可能になるが、硫黄を社会システムの中でどのように活用するかが重要になる。その一つが、下水処理場で硫黄を用いて汚泥を処理しながら硫化水素の再生を行うことであるが、既に前記したような困難を克服する必要がある。また、遠い未来に化石燃料が枯渇する時代になれば、硫黄が不足し硫黄に社会的価値が生じると思われるが、現状では硫黄は、埋め立て処理するほかはない。

以上のように、多くの問題を抱えているが、硫黄の循環システムを構築することができれば、水素製造に伴う消費は、水のみになる。すなわち、硫化水素を介在させながら水から水素を製造する夢が実現できる。多くの問題点を書かせて頂いたが、我々が開発したストラティファイド光触媒は、石油脱硫で発生するような高濃度硫化水素の処理と水素製造という観点では、十分実用化出来るポテンシャルを有していると考え¹²⁻²³⁾。

参考文献

- 1) K. Honda and A. Fujishima : *Nature*, Vol. 238, pp. 37 (1972).
- 2) A. Fujishima and K. Kohayakawa : *Electrochem. Soc., Electrochemical Science and Technology*, Vol. 122, pp. 1487-1489 (1975).
- 3) A. J. Bard : *Science*, Vol. 207, pp. 139-144 (1980).
- 4) 工藤昭彦 : 表面, Vol. 36, pp. 625-646 (1998).
- 5) K. Domen, J. Kondo, M. Hara, and T. Takata : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, pp. 1307-1331 (2000).
- 6) Z. Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa : *Nature*, Vol. 416, pp. 625-627 (2001).
- 7) J. Jortner, et al. : *J. Phys. Chem.*, Vol. 68, pp. 247 (1964).
- 8) K. Hara, K. Sayama and H. Arakawa : *J. Photochemistry and Photology A : Chemistry* Vol. 128, pp. 27-31 (1999).
- 9) K. Shinoda, T. Arai, H. Ohshima, B. Jeyadevan, A. Muramatsu, K. Tohji, E. Matsubara : *Materials Transaction* Vol. 43, pp. 1512-1516 (2002).
- 10) 田路和幸, 金属, Vol. 68, pp. 307-314 (1998).
- 11) 田路和幸 : 硫酸と工業, Vol. 55, pp. 7-14 (2002).
- 12) 田路和幸 : エネルギー・資源, Vol. 23, pp. 15-20 (2002).
- 13) N. Buhler, J. F. Reber and K. Meier : *J. Phys. Chem.* Vol. 88, pp. 3261-3268 (1984).
- 14) E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel and E. Pelizzetti : *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 65, pp. 243-248 (1982).
- 15) C. A. Linkous, N. Z. Muradov and S. N. Ramser, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, pp. 701-709 (1995).
- 16) I. B. Rufus, B. Viswanathan, V. Ramakrishnan, and J. C. Kuriacose, *J. Photochemistry and Photobiology A ; Chemistry*, Vol. 91 (1995), pp. 63-66.
- 17) *Organic Sulfur Chemistry : Biochemical Aspects*, edited by Shigeru Oae and Tadashi Okuyama, CRC Press Inc., Florida, U. S. A, 225 (1992).
- 18) 荒井健男, 咲間修平, 佐藤義倫, 篠田弘造, バラチャンドラン ジャヤデワン, 田路和幸, 資源と素材, Vol. 119, pp. 713-720 (2003).
- 19) 林亜美, 高橋英志, 田路和幸, ケミカルエンジニアリング, Vol. 55, pp. 31-34 (2010).
- 20) 林亜美, 高橋英志, 田路和幸, 硫酸と工業 Vol. 63, pp. 39-47 (2010).
- 21) T. Hayashi, Y. Baba, T. Taga, A. Kishimoto, H. Takahashi and K. Tohji, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, Vol. 19, pp. 684-691 (2011).
- 22) 林 亜美, 高橋英志, 田路和幸, *J. MMIJ*, Vol. 126, pp. 460-463 (2010).
- 23) 横山 俊, 高橋英志, 田路和幸, *J. MMIJ*, Vol. 126, pp. 464-467 (2010).