

# 下水処理場で発生する硫化水素を利用した水素製造

荒井健男<sup>1</sup>, 松本高利<sup>2</sup>, 篠田弘造<sup>1</sup>, 田路和幸<sup>1</sup>

東北大学大学院環境科学研究科

東北大学多元物質科学研究所

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 20

## Hydrogen Generation from H<sub>2</sub>S produced in a sewage disposal plant

Takeo Arai, Kozo Shinoda, Kazuyuki Tohji

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

20Aoba, Aramaki, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan

We describe the development of the nano-size CdS catalyst having stratified structure that efficiently separates electron and hole during photolysis. In a way, the stratified structure enabled the production of a reaction system that resembled the one in biological cells. Furthermore, using this catalyst along with materials such as, calcium hydroxide, seawater and H<sub>2</sub>S, we succeeded in producing about 7.5 l/h m<sup>2</sup> of hydrogen gas under the sunlight. In the near future, this system will be applied for a harmless technology of hydrogen sulfide and at the same time, a production method of hydrogen with hydrogen sulfide generating in a sewage disposal plant.

**Key Words:** Stratified material, Photocatalyst, Hydrogen, Energy, Sewage disposal plant,

Harmful waste, Hydrogen sulfide

### 1. 緒 言

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が有力視されている。このように、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膨大な CO<sub>2</sub> の発生を伴う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、無限のエネルギー源である太陽エネルギーや地熱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と考える。

その試みの一つが、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した 1977 年、Nature 誌に発表した本田・藤島の研究である。この研究は、光エネルギーを用いて水を酸素と水素に分解できることを示した最初の試みであった<sup>1,2)</sup>。その後、この原理に基づいた米国の Bard らの光触媒による研究を初めとして<sup>3)</sup>、太陽エネルギーにより水を完全分解して、水素製造するための研究が活発に行われた<sup>4)</sup>。しかし、太陽光を用いて高効率で水を完全分解できる触媒は、未だ開発されていない<sup>5,6)</sup>。

先のような可視光を用いて水を分解する触媒の探

素と並行して、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系の研究もなされた。Jortnerらは、I<sup>-</sup>イオンを含む酸性溶液中で<sup>7)</sup>、また原らは、S<sup>2-</sup>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<sup>8)</sup>。これらのイオン物質の中で、イオウは、資源としても豊富に存在する。

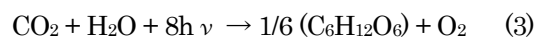
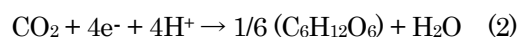
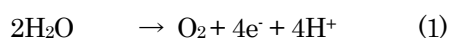
そこで、水と同じ分子構造を持つ硫化水素に注目すると、その分解エネルギーが水の半分程度であるために、水より低いエネルギーで容易に分解を行うことができるはずである。すなわち、太陽エネルギーを有効に利用できることになる。また、硫化水素は、天然には硫化水素泉中や火山ガス、さらに石油の脱硫行程や金属精錬の過程で大量に発生していることも知られている。さらに、污水处理場など、我々の生活の中でも硫化水素は発生している。この様々な場所で発生する硫化水素は、水とは異なり毒ガスであるために、その環境対策に膨大な費用を必要としているのも事実である。例を挙げると、石油脱硫で発生する硫化水素は大量のエネルギーを必要とするクラウス法により元素硫黄として回収されている。また、有名な草津温泉では、硫化水素が酸化した硫酸により、川には魚が住めない状態であった。これを克服するために、川を中和する作業が昼夜を問わず続けられている。

このように、有害廃棄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と考える。しかし、これを達成するためには、硫化水素を高効率で分解できる光触媒が不可欠となる。

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。すなわち、植物の光合成は以下の(1)から(3)式で示すことができる。まず、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<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)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<sup>(9-13)</sup>。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<sup>14,15)</sup>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。このような地球システムに調和した方法論とは、天然に多く存在する元素を利用し、人類の創造力を遙かに越えた、自然が成し得た偉大な物質創製の原理原則を理解し、それを集約したストラティファイド素材創製技術と地球システムの中での物質循環を利用した太陽エネルギー変換技術である。具体的には、地球表面にある海水を媒体とし、自然界に豊富に存在するイオウ化合物を循環させながら、再生可能エネルギーである太陽光ならびに地球資源の一つである地熱エネルギーを利用して、究極のエネルギーである「水素」と環境修復を伴う鉱物資源の創製を達成できるシステムを考えている。

## 2. 可視光応答型ストラテフィアイド CdS 光触媒

市販の CdO および Cd(OH)<sub>2</sub> 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適合である。そこで、数 10nm サイズの Cd(OH)<sub>2</sub> の合成を行った。Cd(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子の調製は、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (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行った。図 1-(a) の透過電子顕微鏡写真に見られるように、約 30nm 程度の Cd(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子が調製できた。そこで、この Cd(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子を用いたストラテフィアイド CdS 光触媒の調製を行った。その調製方法を以下に示す。

- ① Cd(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子を調製後、0.1M の Na<sub>2</sub>S 溶液を 5ml 投入する。
- ② 9.65 × 10<sup>-3</sup>M の H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 水溶液を 10ml 投入する。
- ③ Hg ランプ (500W) を 5 分間照射後、メンブランフィルターで回収し乾燥させる。

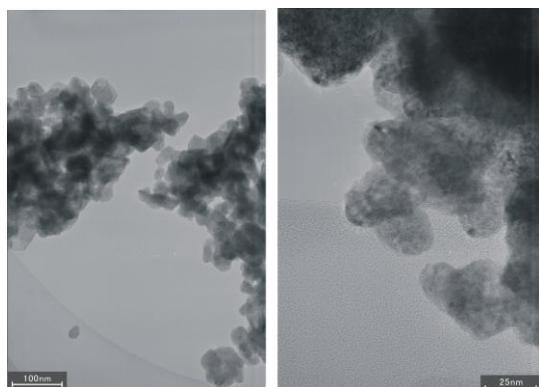


図 1(a) 合成した nano Cd(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子の透過電子顕微鏡写真

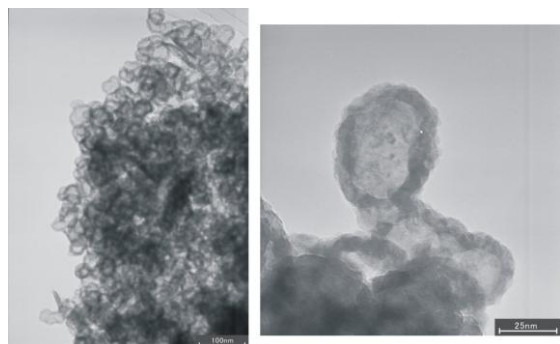


図 1(b) ストラテフィアイド CdS 光触媒の透過電子顕微鏡写真

- ④ 0.1M の Na<sub>2</sub>S 水溶液中で投入し、Xe ランプ (500W) を照射する。この時、微粒子はオレンジ色から茶色に変色する。
- ⑤ 最後に、メンブランフィルターで回収し乾燥させる。

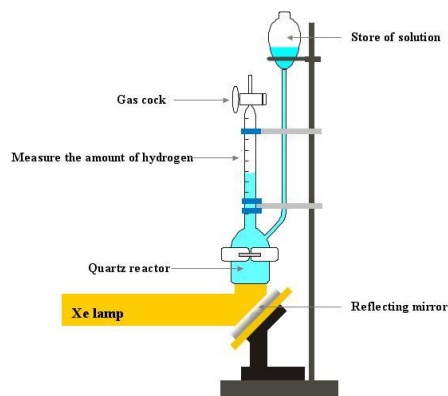


図 2 ソーラーシミュレータを用いた水素発生実験装置

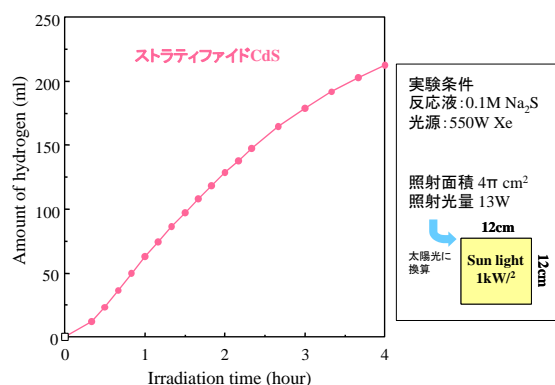


図 3 ストラテフィアイド CdS 微粒子の触媒活性



図 4 ソーラーシミュレータの光を受けて、H<sub>2</sub>S を溶解したアルカリ溶液中で、ストラテフィアイド CdS 光触媒が水素を発生している様子

このようにして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図 1-(b)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。照射条件は図 2 に示す装置を用いた。その実験結果を図 3 に、そのときの水素の発生の様子を図 4 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 96ml/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 280nm~512nm 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、1 5J/s であった。そのとき発生した水素の量は 1 時間で約 0.1dm<sup>3</sup>であった。上記の測定結果から、1 m<sup>2</sup>の平均の太陽光強度を 1 kJ/s・m<sup>2</sup>とすると、1 時間あたり約 7dm<sup>3</sup>の水素が得られることになる。

1983年、CdS 光触媒に硫化ナトリウム水溶液中で太陽光を照射すると約 1dm<sup>3</sup>の水素が得られたと報告<sup>16)</sup>されたが、それ以後の数多くの報告<sup>17~19)</sup>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、210mol (約 5000dm<sup>3</sup>) 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、1250dm<sup>3</sup>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。

### 3. 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 H<sub>2</sub>O 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、S<sub>2</sub><sup>2-</sup>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

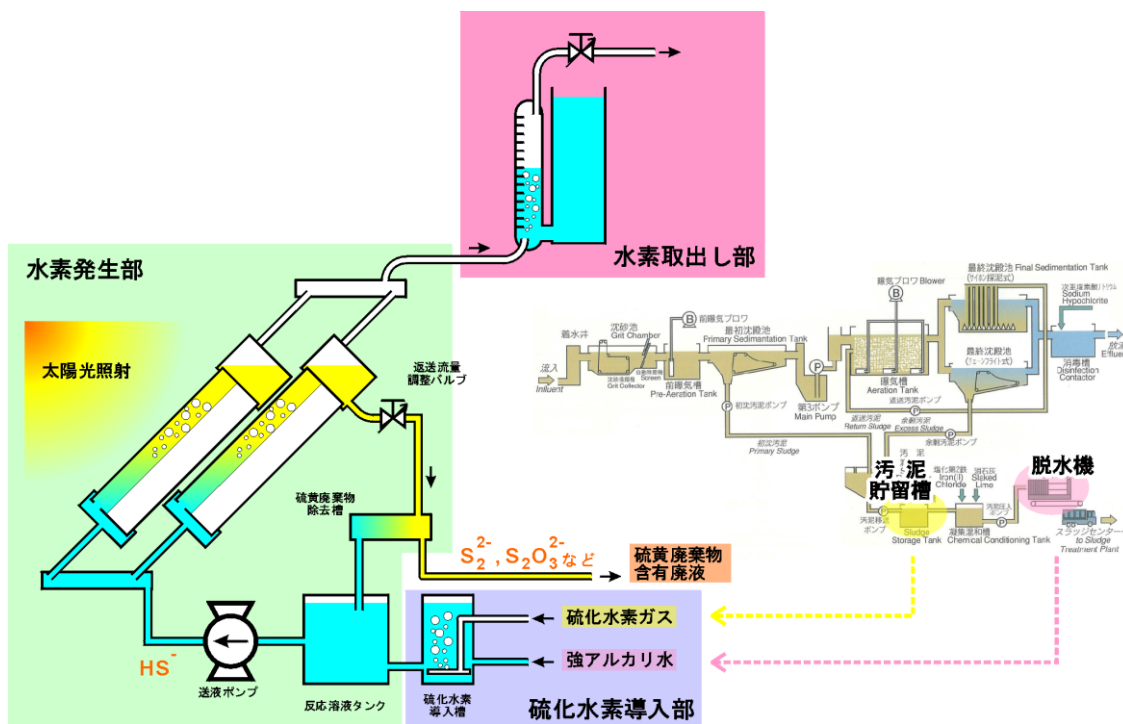


図 5 污水处理場を舞台とした水素製造システム

## 硫化水素の再生

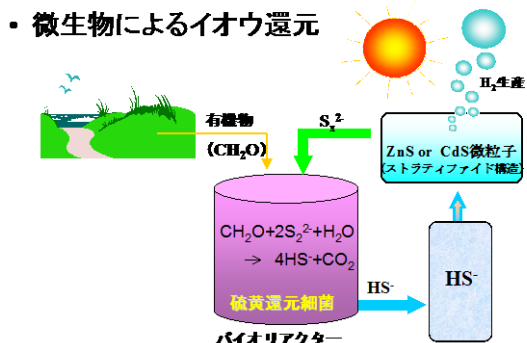


図6 硫酸還元菌を利用した硫化水素の再生

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、污水处理場を舞台として、上記の問題について我々が検討している事項を紹介することにする。

図5にイオウを循環させながら水素を製造するための概念図を示す。污水处理場をこの概念図にあてはめると、汚泥中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<sup>20)</sup>である。我々は、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ための硫酸還元菌の探索と効果的培養法を検討している。このようにして、図6に示すように、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



図7(a) 太陽光による水素発生テスト装置



図7(b) 水素発生の様子

試作装置と水素発生の様子を示した写真を図7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<sup>21,22)</sup>。

#### 4. 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) 金属硫化物を変えれば、太陽光をより有効に利用できる可能性がある。
- (2) 塩素ガスの発生がないため、海水の利用が可能である。
- (3) 酸素の発生がないので、爆発の危険性が小さい。
- (4) エネルギー変換に利用する原料が安価である。
- (5) 余剰硫黄の有効利用になり、工業プロセスと適合する。
- (6) 豊富に存在する未利用資源の有効利用になる。
- (7) 温泉が使える。
- (8) 重金属イオンの回収に使える。
- (9) 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 $H_2S$ を処理しながらエネルギーを得るといふ、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しことも期待できる。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。

本研究は、平成14年度文部科学省科学研究費補助金基盤研究S(研究代表、田路和幸、課題番号14103016)および平成15年度環境省廃物処理等科学研究費補助金(研究代表、田路和幸、課題番号K1519)の研究助成、ならびに仙台市との共同研究の研究助成のもとに得られた多くの研究成果のうち、近年の研究成果についてまとめたものである。これまで、本研究にご理解を頂き、多大なる研究助成を賜りました。この場を借りて、感謝の意を表したいと思います。また、ミニプラントを製作するにあたり、触媒の大量合成を担当して頂いた、日鉄鉱業(株)、新子貴史博士、岸本章博士、松本博道氏、触媒の基板上への固定化を担当頂いた、(株)JSRの伊藤信幸博士、さらにシステムの設計と製作を担当して頂いた、(株)システムリンケージの千葉氏、工藤氏に感謝致します。

#### 参考文献

- 1) K. Honda. and A. Fujishima : Nature, 238 (1972), 37.
- 2) A. Fujishima and K. Kohayakawa: Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 122 (1975), 1487-1489.
- 3) A. J. Bard: Science, 207 (1980), 139-144.
- 4) 工藤昭彦: 表面, 36 (1998), 625-646.
- 5) K. Domen, J. Kondo, M. Hara, and T. Takata : Bull. Chem. Soc. Jpn., 73 (2000), 1307-1331.
- 6) Z.Zou, J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa: Nature, 416 (2001), 625-627.
- 7) J.Jortner, et.al. : J. Phys. Chem., 68 (1964), 247.
- 8) K. Hara, K. Sayama and H. Arakawa : J. Photochemistry and Photology A: Chemistry 128 (1999), 27-31.
- 9) T. Arai, S. Sakima, H. Yoshimura, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, A. Kasuya, Y.

- Nishina : IAPA Conference Series 3 (2001) ,  
75-78.
- 10) K. Shinoda, H. Ohshima, Y.Sato, T. Ogawa, B.  
Jeyadevan, K. Tohji, A. Kasuya, : IAPA  
Conference Series 3 (2001) , 71-74.
- 11) K. Shinoda, T. Arai, H. Ohshima, B.  
Jeyadevan, A. Muramatsu, K. Tohji, E.  
Matsubara : Materials Transaction 43 (2002) ,  
1512-1516.
- 12) 田路和幸, 金属, 68 (1998) , 218.
- 13) 田路和幸, 金属, 68 (1998) , 307-314.
- 14) 田路和幸 : 硫酸と工業、55 (2002) , 7-14.
- 15) 田路和幸 : エネルギー・資源、23 (2002) , 15-  
20.
- 16) N. Buhler, J.F. Reber and K. Meier : J. Phys.  
Chem. 88 (1984) , 3261-3268.
- 17) E. Borgarello, K. Kalyanasundaram, M.  
Grätzel and E. Pelizzetti : Helvetica Chimica  
Acta, 65 (1982) , 243-248.
- 18) C.A. Linkous, N.Z. Muradov and S.N. Ramser,  
Int. J. Hydrogen Energy, 20 (1995), 701-709.
- 19) I.B.Rufus, B. Viswanathan, V. Ramakrishnan,  
and J.C. Kuriacose, J. Photochemistry and  
Photobiology A: Chemistry, 91 (1995), 63-66.
- 20) Organic Sulfur Chemistry: Biochemical Aspects,  
edited by Shigeru Oae and Tadashi Okuyama, CRC  
Press Inc., Florida, U.S.A, 225 (1992).
- 21) 荒井健男、田路和幸、ナノ学会会報、2 (2003), 81-88.
- 22) 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、  
119 (2003), 713-720.