

## 廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 下水処理場をモデルケースとした太陽光利用水素生産システムの構築

国庫補助金精算所要額 (円) = 58,940,000

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

研究代表者名 = 田路 和幸 (東北大学)

共同研究者名 = 山崎 仲道 (東北大学)

浅賀 喜代志 (帝京科学大学)

西岡 守 (阿南高専)

土屋 範芳 (東北大学)

井上 千弘 (東北大学)

井奥 洪二 (東北大学)

山崎 友紀 (大阪府立高専)

花田 智 (産業技術総合研究所)

岸本 章 (日鉄鉱業株式会社)

伊藤 信幸 (JSR 株式会社)

府高 三千夫 (武蔵野環境整備株式会社)

研究目的 =

これまで長年にわたって、太陽エネルギーを利用して水を分解し水素を製造する研究が精力的に進められてきたが、未だ実用レベルには程遠い状況にある。我々は硫化物イオンを用いた光分解反応により、より小さい光エネルギーで水素製造が可能となることに着目し、それを実現させるストラティファイド硫化物光触媒を開発し、実用レベルの水素発生を達成した。本研究では、全国ほとんどの都市に存在する下水処理場をモデルケースとして、下水汚泥の減量化と有害廃棄物の排出抑制を図りつつ、処理場に流入する硫黄を循環利用しながら太陽光を用いたストラティファイド光触媒による硫化物イオンからの水素生産を行う連続プロセスを基本設計し、もって循環型社会形成の一翼を担うエネルギー生産/廃棄物排出抑制システムを構築することを目的とする。具体的には、高効率水素生産プロセスの確立、硫化物イオン再生、システムの最適化を柱として要素研究を展開する。

## 研究方法 =

本研究組織は素材工学、材料化学、無機化学、生物工学、プロセス工学、環境工学の各部門の研究者、技術者を結集した構成からなり、以下 3 項目の実施を通じて太陽光利用水素生産システムの構築をめざしたものである。各研究者が分担する内容は以下の通りである。

高効率水素生産プロセスの確立:液相反応により Pt 担持ストラティファイド CdS 光触媒粒子の大量合成を行い、安定した品質の触媒粒子製造技術を確立する [ 岸本担当 ] この触媒粒子を透明樹脂中に固定化した薄膜を作成し [ 伊藤担当 ] 硫化物イオンを含む弱アルカリ溶液中で太陽光照射により水素生産を行い [ 田路担当 ] その結果を触媒粒子と薄膜の製造にフィードバックして、高効率水素生産プロセスの確立を行う。

硫化物イオン再生:水素生産の過程で副産物として生成するポリ硫化物を、水熱反応 [ 山崎・井奥担当 ] ないし微生物反応 [ 井上担当 ] により硫化水素 (硫化物イオン) に還元させて、水素原料として循環利用する。低コストで水熱反応を実現させるため、地熱を利用するジオリアクタープロセス適用の検討を行う [ 土屋担当 ] 微生物反応に用いる高能力硫酸還元菌の系統学的分類と機能評価を行う [ 花田担当 ] 硫酸還元菌の飼料となる有機酸類を下水汚泥の水熱処理により作成する [ 山下担当 ] とともに、硫酸還元菌用担体を原料の一部として下水汚泥を用いて製造する [ 西岡担当 ]

システムの最適化:複数の下水処理場において硫黄物量バランスを調査解析する [ 府高担当 ] 各要素試験の結果に基づいて、システムから発生が想定される廃棄物の固定化処理技術を検討する [ 浅賀担当 ] また、各要素試験の結果をベースとして、連続運転を想定したシステムの最適化を行う [ 田路担当 ]

## 結果と考察 =

粒径 5 nm 程度のナノサイズの CdS 超微粒子がカプセル状に配列した構造を取っている Pt 担持ストラティファイド CdS 光触媒 (波長 5 2 0 nm 以下の可視光を利用可能) を作成した。SH<sup>-</sup>イオンを含むアルカリ溶液中でこの触媒粒子に太陽光を照射すると、1 時間、1 m<sup>2</sup>あたり約 7 リットルの水素を発生させることができた。上記の方法で合成した CdS 光触媒粒子を透明樹脂中に固定化した薄膜を大量に作成し、この薄膜を組み込んだ大型の水素発生装置を作成して、太陽光照射実験を行った。さらに水素発生効率を上昇させるために、チオ硫酸イオンを添加することにより水素の発生量が 15% 程度向上することが明らかになった。最適 SH<sup>-</sup>イオン濃度を検討したところ、0.1M 付近の比較的高濃度のところでもっとも効率のよい水素発生が得られた。Pt 担持ストラティファイド CdS 光触媒粒子 (波長 5 2 0 nm 以下の可視光を利用可能) を透明樹脂中に固定化した薄膜を組み込んだ照射面積 1 m<sup>2</sup> 規模の水素発生装置を作成して、太陽光照射実験を繰り返し実施した結果、時間、m<sup>2</sup> あたり最大 7 リットルの水素発生量が得られることを実証した。ただし反応サイクルを重

ねるにつれ徐々に触媒活性が劣化することが明らかとなり、その対策として 2 槽式反応セルの開発を行った。これは、陽イオン交換膜で隔てた 2 つの溶液槽にいたストラティブアイド CdS 光触媒粒子薄膜と白金板を電極で結び、太陽光の照射面にストラティブアイド CdS 光触媒粒子薄膜を配置するものである。試作した 2 槽式反応セルを用い、水素発生実験を行った結果、これまで検討してきた単一槽内で太陽光照射実験を行った場合とほぼ同等の水素発生速度が得られ、かつ反応サイクルを重ねてもほとんど触媒活性が劣化しないことが明らかとなった。

水熱反応を利用した硫化物イオン再生では、単体硫黄と水を出発物質とした場合、170 以上の強アルカリ条件下では硫化物イオン ( $S^{2-}$ ) とチオ硫酸イオン ( $S_2O_3^{2-}$ ) が 2 : 1 のモル比で速やかに生成することを明らかにした。一方酸性側の条件下では、硫化物イオンと硫酸イオン ( $SO_4^{2-}$ ) がほぼ 3 : 1 のモル比で生成した。ポリ硫化物の試薬を出発物質として実験を行った場合、強アルカリ条件下では硫黄の場合と同様の反応経路を経由して硫化物イオンとチオ硫酸イオンが生成し、硫黄を用いた場合より硫化物イオンの生成比が高くなることを明らかにした。光触媒を用いて水素を発生させた後の反応液を用いて、同様の水熱反応条件で硫化物イオンの再生を試みたところ、水素発生で生成したポリ硫化物のほぼ全量が反応して、硫化物イオンとチオ硫酸イオンに変換した。さらに硫黄酸化物の生成を抑制するために反応系にアルコール類と尿素を添加して硫黄の還元促進を検討した。その結果、アルコールとしてプロパノールを用いた場合、プロパノール + 尿素添加により弱アルカリ条件で硫黄をほぼ 100% 水熱還元することができ、有機物添加により水熱反応による光触媒反応後の廃液の再生が可能であることが示された。

微生物反応を利用した硫化物イオン再生では、自然界から単離したポリ硫化物還元能力を有する硫酸還元菌 T2 株の硫化物イオン生成速度の検討を行い、最大で細胞、時間あたり  $2 \times 10^{-15}$  mol の硫化物イオン生成量を得ることができた。ただし、ポリ硫化物濃度を高くすると、化学的に生成する硫化物イオンにより阻害が起こり、反応速度が低下した。T2 株のキャラクタリゼーションを行ったところ、*Clostridium* 近縁種の新種であることがほぼ特定された。また、下水汚泥を水熱処理して得られた有機酸類を含む溶液を用いて T2 株を培養したところ、十分生育することが示された。より硫化物耐性の強い細菌を探索するため、仙台市南蒲生浄化センターから採取した活性汚泥をもとに硫酸還元細菌の集積培養を行ったところ、高い硫化水素生成能を持つ培養系が得られた。その硫化水素生成速度を測定した結果、 $0.01 \text{ mmol/l} \cdot \text{h}$  程度の硫化物イオン生成速度となり、かつ硫化物イオンの濃度が高くなっても反応の阻害は認められなかった。この場合、硫酸還元細菌のエネルギー源、炭素源としては活性汚泥が使用されており、新たな有機物を添加しなくても硫酸還元細菌が培養できることが示された。この時得られた硫化水素生成速度をもとに硫化水素再生のための反応装置の概略的な設計を行うと、太陽光の照射面積  $1 \text{ m}^2$  で消費する硫化水素を再生するのに必要な反応装置の大きさが  $0.5 \text{ m}^3$  となった。

結論 =

硫化水素を含むアルカリ溶液中のストラティファイド CdS 光触媒粒子を固定した薄膜に太陽光を照射することにより、時間、 $m^2$  あたり最大7リットルの水素発生量が得られることを照射面積  $1 m^2$  規模の装置で実証した。硫黄を出発物質として水熱反応を行う際に、プロパノールと尿素を添加するにより弱アルカリ条件で硫黄をほぼ 100%硫化水素まで水熱還元することができた。下水処理場の活性汚泥を出発として集積培養を行った結果、 $0.01\text{mmol/l}\cdot\text{h}$  程度の硫化物イオン生成速度が得られた。以上の結果より、太陽光を用いた光触媒による硫化物イオンからの水素生産プロセスにおいて、反応副生成物であるポリ硫化物イオンを硫化物イオンに再生する反応が成立することが明らかになり、下水処理場に流入する硫黄成分を循環利用しながら光触媒により水素を生産することが可能となった。