

屑鉄を用いて CO₂ 回収と H₂ 製造を同時に行う

学校法人 静岡理工科大学 静岡北高等学校

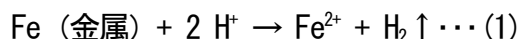
1 研究目的

温室効果ガスの排出量を削減するため、二酸化炭素 (CO₂) を効果的に回収・固定化する技術が切望されている。様々な CO₂ 吸収材料が開発・実用化されているが、吸収量は十分ではない。また、水素 (H₂) はクリーンなエネルギー源であるが、現在の H₂ 製造の大部分は化石資源の水蒸気改質などで行われており、化石資源の枯渇や CO₂ による地球温暖化問題を考慮すると、水 (H₂O) を H₂ 源にすることが望まれる。更に、現在、日本では、年間 3,500 万トンもの膨大な屑鉄が発生しており、鉄鋼材料へリサイクルが行われているが、今後、屑鉄の発生量は増大し、国内の鉄鋼の需要量を上回ることが予想され、全ての鉄鋼をリサイクル品で賄ったとしても、屑鉄が確実に残ると言われている[1]。そのため、本研究では、鉄 (Fe) を用いて温室効果ガスである CO₂ を回収・固定化しながら、H₂ を製造する方法を開発し、鉄スクラップ廃材の有効な利用法を構築する。

2 研究方法

2-1 「鉄を用いた CO₂ 回収と H₂ 製造を同時に行う方法」を開発したきっかけになった実験

新入生に対して、反応式(1)「1 mol の Fe から 1 mol の H₂ が生成する」を検証する実験を行い、モル等量や希釈方法、鉄イオン濃度や H₂ 濃度の定量方法等の基本を学ぶために実習を行った。



実験は Fig.1 の実験セットで行った。10 mmol の鉄粉と 2 mmol の水素イオン (H⁺) を含んだ希硫酸 40 mL を三角フラスコに入れ、2 本のガラス管を貫通させたシリコン栓で密封した。三角フラスコ内の空気を窒素ガス (N₂) に置換した後、シリンジに N₂ を入れ、シリコンチューブでガラス管と連結した (使用した N₂ 体積は 150 mL)。その後、マグネティック・スターラーを用いて、フラスコ内の溶液を 300 rpm で攪拌し、2 本のシリンジを交互に吸引・排出を 3 回/分で行い、フラスコ内の気体を攪拌しながら、30 分間後の溶液中の鉄イオン濃度と気体中の H₂ 濃度を測定した。

その結果、1.16mmol の Fe が溶液中に溶解し、0.984 mmol の H₂ ガスが生成したことが測定でき、確かに「1mol の Fe から 1mol の H₂ が生成する」ことが検証でき、教科書通りだった。次に、新入生が同じ実験を行った。その結果は、1.09 mmol の Fe が溶液中に溶解し、1.64 mmol の H₂ ガスが生成し、「1mol の Fe から 1.6mol の H₂ が生成」という不思議な結果になった。実験の手順を確認した所、フラスコ内およびシリンジ内に N₂ ガスを充てんするはずが、間違えて、CO₂ ガスを封入してしまっていたことが判明した。元来、希ガスである N₂ を充てんするのは、他の物質と反応しないためであることを新入生に説明しながら、「なぜ、溶解出した Fe の量よりも多くの H₂ が発生したのだろうか?」と考えていた。確かに(2) 式のように、CO₂ は H₂O に溶ける性質があり、1 mol の CO₂ から最大 2 mol の H⁺ が生成する。

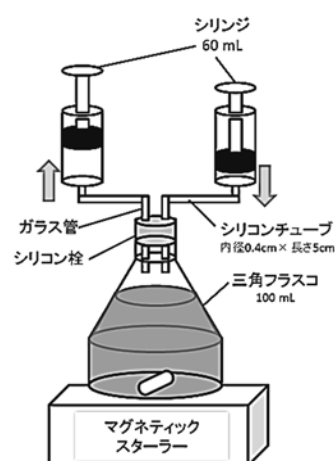
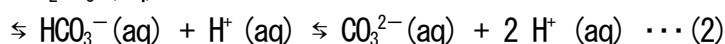
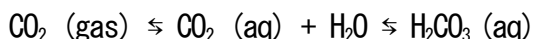
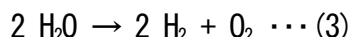
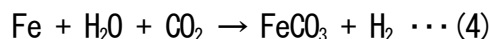


Fig. 1 Fe 溶解量と H₂ 生成量を定量する実験セット.

そのため、N₂ガスで置換したときより、CO₂ガスで置換した方が溶液のH⁺濃度は高くなっていたと考えられる。しかし、溶け出した鉄イオン量は変わらなかったため、単純に溶解したFeが増えて、H₂ガスの生成量が増加したとは言えなかった。大胆な仮説であるが、(3)式のように「Feが触媒となって、H₂Oが分解され、H₂OがH₂源になった」とも想像した。



次に、同じ実験セットを用いて、希硫酸の代わりにイオン交換水、N₂ガスの代わりにCO₂ガスを用いて実験を行った。その結果、0.100 mmolのH₂ガスが生成し、CO₂ガスによって酸性になったH₂OとFeからH₂が生成することがわかった。更に、CO₂とH₂OとFeからH₂を製造する際に、溶液中のFeが水酸化鉄IやIIとは異なる茶色に変化したことから、(4)式によって、CO₂が炭酸鉄(FeCO₃)として固定されたと考えられた。



2-2 「CO₂ガスを確実に水に溶かす方法」の構築

「CO₂とH₂OとFeからH₂が生成される過程」の最初の過程は、「CO₂がH₂Oに溶ける」である。文献[2]によると、1 mLのH₂Oに対する1気圧のCO₂ガスの溶解度は20℃で0.88mL (3.93 × 10⁻² mmol)、40℃で0.53mL (2.37 × 10⁻² mmol) である。体積比が1 : 2のH₂OとCO₂ガスを連結された2本の60mLのシリンジに入れ、ピストンの押引による往復を100回行った後 (Fig.2 左)、シリンジ内に残ったCO₂ガスの体積を計量し、H₂Oに溶解したCO₂ガスの体積を算出した。H₂Oの体積が10、20、30、40、50mLの場合の結果をFig.2右に示した。H₂Oの体積と溶解したCO₂の体積には強い正の相関があり、その直線の傾きから1mLのH₂Oに対するCO₂の溶解度は0.62 mLであった。水温は25℃であったことから、ほぼ文献値と等しい溶解度を得たため、CO₂ガスを確実にH₂Oに溶かす方法が構築できたと判断した。

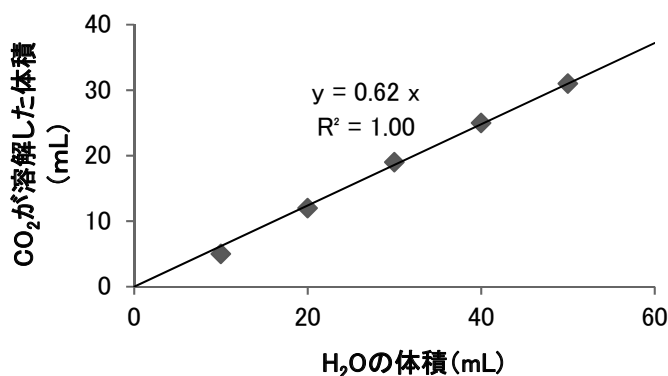


Fig.2 CO₂をH₂Oに溶解させるための実験セット (左) とH₂Oに溶解するCO₂の体積の関係 (右) .

2-3 「CO₂ガスで酸性化したH₂OによってFeが溶解してH₂ガスが生成する」の検証

「CO₂とH₂OとFeからH₂が生成される過程」の第2の過程は、「CO₂ガスで酸性化したH₂OによってFeが溶解してH₂ガスが生成する」である。検証方法を説明する。CO₂ガスをFig.2の方法でH₂Oに溶解させた後、10 mmolの鉄粉と共にFig.1の実験セットのフラスコに入れ、密封し、フラスコ内の空気をN₂に置換した。フラスコ内の液体を300rpmで60分間、攪拌した後、ガスを採取し、H₂濃度を測定し、生成したH₂ガスの体積を(5)式を用いて算出した (Fig.3 左)。

$$\text{生成したH}_2\text{ガスの体積} = \text{H}_2\text{濃度} \times \text{フラスコ内のガスの体積} \cdots (5)$$

結果をFig.3右に示す。CO₂を溶かしたH₂Oの体積に比例して、生成したH₂ガスの体積が増加したことから、CO₂ガスによって酸性化したH₂Oに鉄粉を入れれば、H₂ガスが生成することが検証できた。ここで、CO₂ガスを溶かした水の量が80mLの場合に生成したH₂ガスの体積は56.8 μmolである。Fig.2から80mLのH₂Oに溶け込むCO₂は2.21mmolである。(4)式から、1molの

CO₂から1molのH₂が生成されるはずであるので、H₂Oの中に溶け込んだCO₂のうちの3%しか電離していないことがわかった。

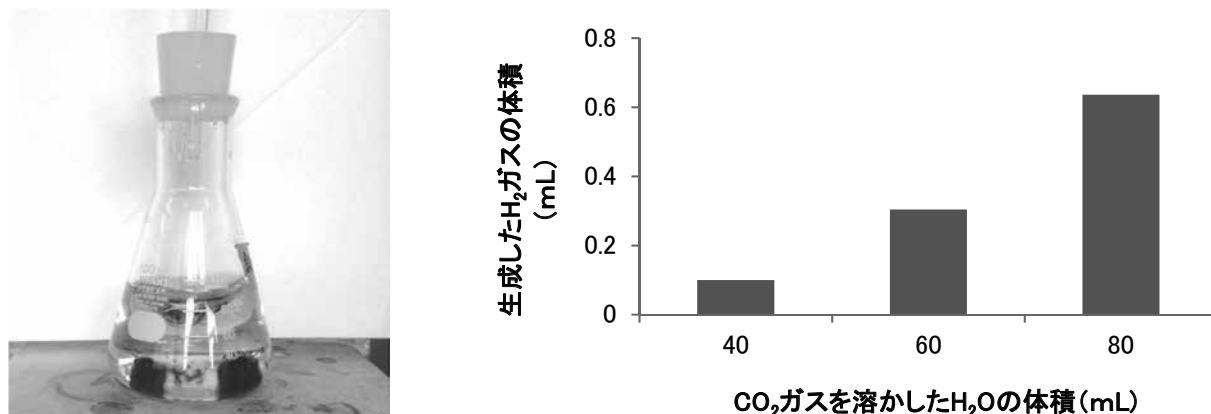


Fig. 3 CO₂ガスで酸性化したH₂Oに鉄粉を入れてH₂ガスを生成させた実験セット（左）とCO₂ガスを溶かした水の量と生成したH₂ガスの体積の関係（右）。

2-4 「水中の水素イオンが消費されれば、溶け込むCO₂ガスは増加する」の検証

2-3の結果は、確かに「CO₂とH₂OとFeからH₂が生成される」ことを示したが、同時に、水中に溶け込んだCO₂ガスの3%しかH₂ガス生成に寄与しないことも示した。そのため、実用的なH₂製造に改善するには、H₂生成の効率を高める工夫が必要になった。(2)式がヒントになった。式中のH⁺が消費されれば、平衡が右に移り、CO₂の電離が促進すると考えた。つまり、H₂の生成によってH⁺が消費された時に、更にCO₂をH₂Oに溶かしこんでやれば、CO₂の電離が促進され、H₂の生成量が増加するという仮説である。検証方法を説明する。CO₂ガスをFig.2の方法で80mLのH₂Oに溶解させた後、10 mmolの鉄粉と共にFig.1の実験セットのフラスコに入れ、密封し、60mLの空気をCO₂に置換した。フラスコ内の液体を300rpmで30分間、攪拌した後、フラスコ内の10 mLのガスを採取し、H₂濃度を測定し、生成されたH₂ガスの体積を算出した。その後、フラスコに10 mLのCO₂ガスを加え、上記と同じ条件で30分間の実験を繰り返し、合計120分間の実験を行った (Fig.4)。比較として、CO₂ガスを追加していない場合の結果も掲載した。

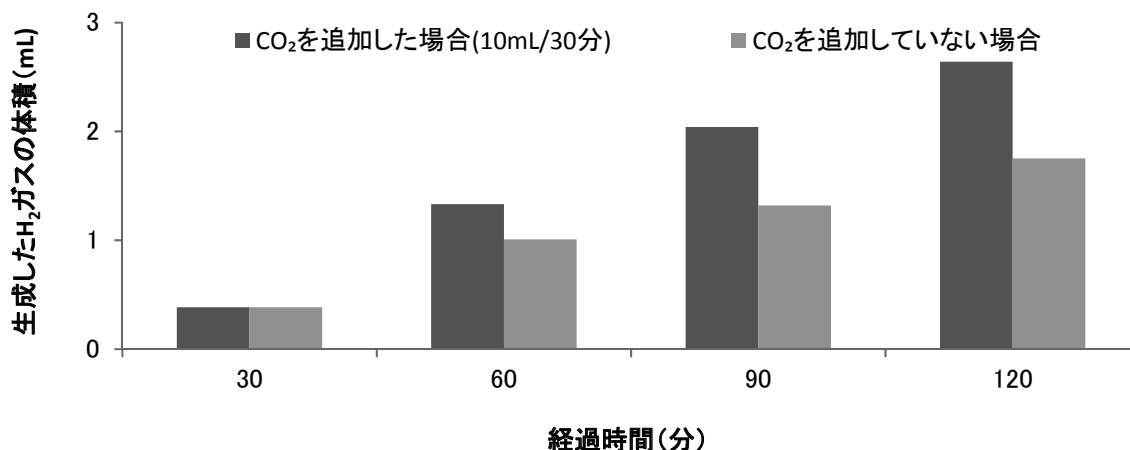


Fig. 4 30分間ごとにCO₂ガスを加えた場合と加えていない場合の生成したH₂ガスの体積の比較

CO₂ガスを追加した場合の方が追加していない場合よりも生成したH₂ガスの体積が大きかったことから、仮説「H₂の生成によってH⁺が消費された時に、更にCO₂をH₂Oに溶かしこんでやれば、CO₂の電離が促進され、H₂の生成量が増加する」は正しいことが検証でき、(2)式の平衡を右に傾ける施策を行えば、更にH₂の生成量を増加させることができる可能性を得た。

2-5 鉄粉と H₂O と CO₂ を混合する際に光エネルギーを与えた場合の生成した H₂ と CO₂ の体積の変化

反応式「 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 」を促進させるために H₂O の攪拌速度や体積を大きくした結果、「H₂ 生成による H⁺ の消費に伴って CO₂ を加えると、H₂O 中で炭酸イオンへの電離が促進され、新たな H⁺ の生成が起き、H₂ 生成量が増加する」ことが検証できたが、H₂ 生成の効率はわずかにしか大きくならなかった。そのため、発想を転換し、(1)式を促進させるために、鉄粉と H₂O と CO₂ を混合する際に熱エネルギーを与えると、H₂ ガスの生成が促進するという結果を得た。そのため、2-5 では、光エネルギーによる H₂ ガスの生成への影響を調べた。酸化鉄 (Fe₂O₃) やオキシ水酸化鉄 (FeOOH) 等の鉄の化合物は光触媒であることが知られており[3]、Fe と H₂O と CO₂ からの H₂ 生成の過程で何らかの鉄の化合物が生成し、光触媒的または光化学的な反応が起きることを期待したからでもある。実験方法を説明する。硫酸を用いて、20、40、80 mmol の H⁺ を含む 40 mL の H₂O を準備し、10 mmol の鉄粉と共に Fig.1 の実験セットのフラスコに入れ、密封し、フラスコ内の空気を CO₂ ガスに置換した。フラスコをスターラーの上に置き、300 rpm でガラス瓶内の溶液を攪拌しながら、1,000 lm の LED 電球を 8 個（紫外光は含まず、ガラス瓶付近の照度は約 20,000lux、快晴時の太陽光の 10 分の 1 の強度）を用いて、光を照射し、30 分後に、フラスコ内の 10 mL のガスを採取し、H₂ 濃度を測定し、生成した H₂ ガスの体積を算出した。結果を Fig.5 に示す。比較として、暗箱の中で同じ実験を行った場合の結果とフラスコ内の空気を N₂ ガスに置換した場合の結果も掲載した。CO₂ と N₂ で置換した両方の場合で光を当てた場合の方が生成した H₂ ガスの体積が大きかったことから、光エネルギーも熱エネルギーと同様に H₂ 生成を促進させる効果があることがわかった。CO₂ で置換した場合の方が N₂ で置換した場合よりも光ありと光なしの差（図中の⇕）が大きかったことから、CO₂ ガスが光による H₂ 生成の活性化に関与していることがわかった。加えた H⁺ の量が小さい場合の方が CO₂ で置換した場合の光ありと光なしの差が大きかったことから、(1)式によって生成された Fe²⁺ の一部が FeOOH 等の水酸化鉄に変化して、光触媒として機能し、(3)式によって H₂ 生成を活性化させた可能性を得た。以上から、鉄粉と CO₂ と H₂O を用いて H₂ 生成させる際に光を当てることは H₂ の生成効率を高める施策であることが明らかになった。

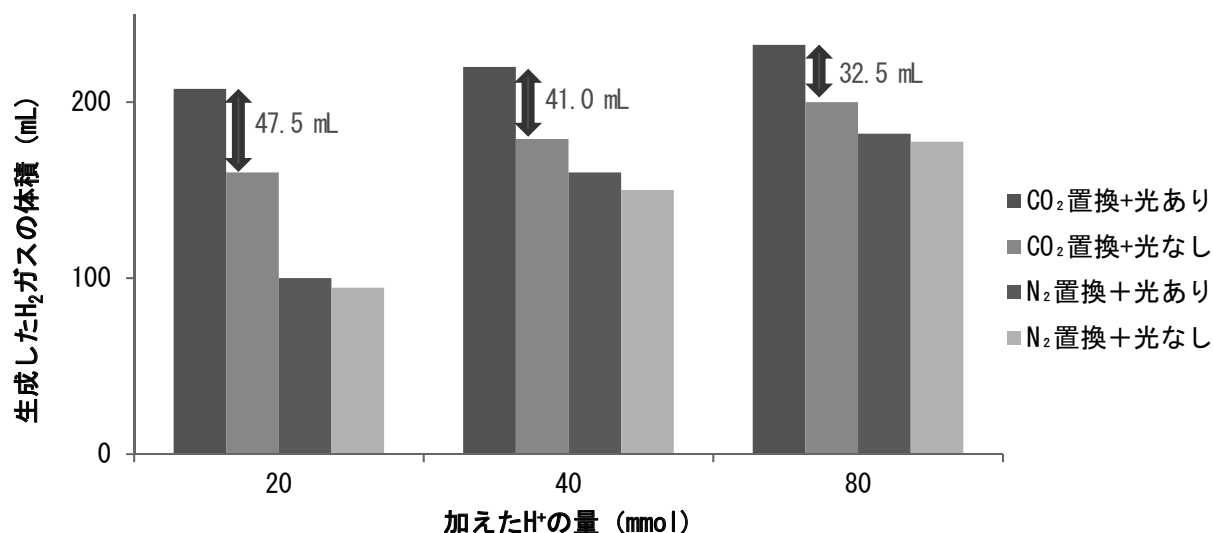


Fig. 5 鉄粉と H₂O と CO₂ を混合する際に光エネルギーを与えた場合の生成した H₂ ガスの体積の比較

2-6 鉄粉と H₂O と CO₂ を混合する際に H⁺ と熱を与えた場合の生成した H₂ と CO₂ の体積の変化

2-5 の実験以降、様々な条件で実験を行った結果、CO₂ を用いた H₂ 生成の効率を高めるには、「水温を高くする」こと、「鉄粉に対して混合する H₂O に含まれる H⁺ の量をモル比で 1 : 2 にする」ことが明らかになった。そのため、2-6 では、この 2 つの条件を同時に実行した。実験方法を説明す

る。硫酸を用いて、20 mmol の H^+ を含む 40 mL の H_2O を準備し、10 mmol の鉄粉と共に Fig.1 の実験セットのフラスコに入れ、密封し、フラスコ内の空気を CO_2 ガスに置換した。フラスコ内の液体を 80°C に保温しつつ、300 rpm で 30 分間、搅拌した後、フラスコ内のガスを採取し、 H_2 濃度と CO_2 濃度を測定し、 H_2 ガスの生成量と CO_2 ガスの減少量を算出した。結果を Fig.6 に示す。比較として、 H^+ の量が 10 と 5 mmol の場合の結果も掲載した。加えた H^+ の量が 20 mmol の場合の H_2 ガスの生成量を H^+ を加えないで水温を同じにした場合と比較すると、 H_2 ガスの生成量は 49.6 倍、水温を高めていない場合と比較すると、2.2 倍になった。また、 CO_2 ガスの減少量を加えた H^+ の量が同じで加熱しない場合 (Fig.9) と比較すると、1.5 倍になった。以上から、鉄粉と混合する H_2O を弱酸にした上で水温を高めることは H_2 ガスの生成と CO_2 ガスの固定の効率を同時に高める施策であることが明らかになった。

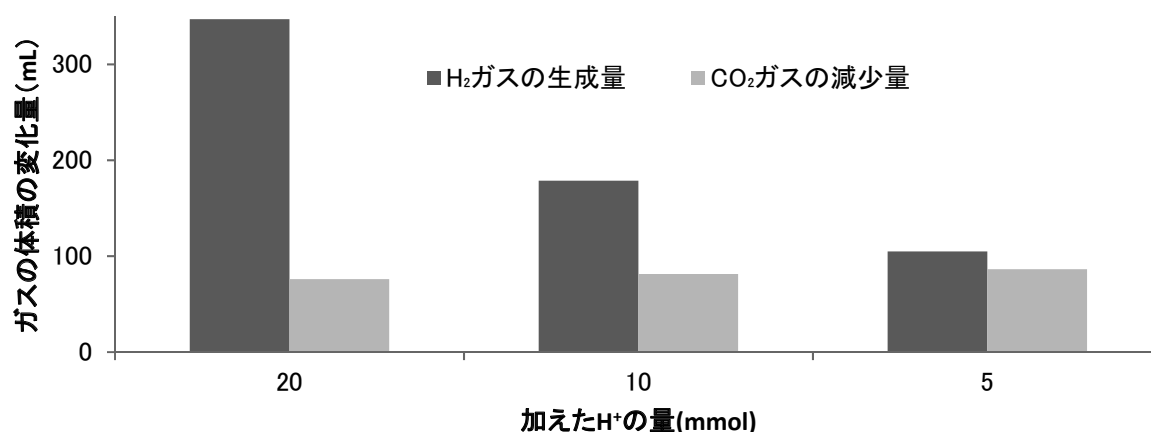


Fig. 6 鉄粉と H_2O と CO_2 を混合する際に H^+ と熱を与えた場合の生成した H_2 ガスと CO_2 ガスの体積の変化の比較

本実験で用いた水温は最高でも 80°C であり、内燃機関や電気施設、工場等の廃熱の一部を利用しても、実施可能であるが、太陽光を用いても容易に実現可能な温度である。また、2-5 で用いた光は可視光領域の波長であり、紫外線光と異なり、地球上に届く太陽光に多く含まれている波長である。これらから、「鉄粉と CO_2 ガスと弱酸の H_2O を混合する際に太陽光を照射すれば、 CO_2 ガスの固定と H_2 ガスの生成の効率を同時に高めることができる」と結論する。

3 結論

3-1 成果

本研究では、屑鉄から製造した鉄粉と CO_2 ガスと弱酸の H_2O を混合する際に地上に届く太陽光程度のエネルギーで発生する熱や光を与えれば、 CO_2 ガスの固定と H_2 ガスの生成の効率が同時に高められることを明らかにした。

3-2 今後の課題

CO_2 ガスが固定されるメカニズムについて明らかにすると共に、 CO_2 ガスが固定された物質のリサイクル方法を構築する。

4 参考文献

- [1] 中島謙一ら、鉄スクラップ量推定の為の加工スクラップ発生量の検討，日本金属学会誌，第 66 巻，第 9 号，917-920(2002)。
- [2] 国立天文台編「理科年表 平成 26 年」，丸善出版，P.515 (2013)。
- [3] 安保正一，堂免一成ら，可視光応答型光触媒開発の最前線，エヌ・ティー・エス(2002)。