

炭酸ナトリウムを用いた二酸化炭素の捕集実験

仲江百代 青木葵 竹内萌々子 中道あすか
岡山県立玉島高等学校 理数科

1 要約

本研究は、二酸化炭素を多く含む空気を、炭酸ナトリウムを含む反応液と反応させ沈殿物を生成し、それを熱分解することで二酸化炭素のみを回収するというものである。まず、二酸化炭素を含む空気を炭酸ナトリウムを含む反応液と反応させ、二酸化炭素吸収実験を行う。次に、反応液に塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムを加えて、共通イオン効果による炭酸水素ナトリウムの分離促進を行う。最後に、得られた沈殿物を熱分解し、純粋な二酸化炭素を回収するという手順で本研究を進めた。本研究により、塩化ナトリウムを添加した際の沈殿物がセスキ炭酸ナトリウムということが分かった。

【キーワード】二酸化炭素 炭酸ナトリウム 炭酸水素ナトリウム 地球温暖化対策 熱分解 再利用

2 はじめに

私たちが今、抱えている問題として地球温暖化が挙げられる。その原因の一つとして二酸化炭素の増加が考えられる。そこで私たちは二酸化炭素を捕集し再利用できないか考えた。実際に佐賀市の清掃工場では二酸化炭素を捕集し有効利用をしていることを知った。¹⁾そこで清掃工場で使われている物質よりもっと身近で、安価かつ安全な物質でこの実験を行えないかと思い、この研究を始めた。具体的には、二酸化炭素吸収液として炭酸ナトリウムを含んだ反応液を使用し、反応により生成した炭酸水素ナトリウムを吸引濾過により単離し、熱分解により二酸化炭素を回収するとともに、副生成物としてできた炭酸ナトリウムを再使用するということである。

3 研究内容

3.1 二酸化炭素吸収実験²⁾

3.1.1 材料, 実験器具

- 炭酸ナトリウム
- 水酸化ナトリウム
- L-アルギニン
- 水
- エアポンプ
- 洗気瓶
- 二酸化炭素 (水草育成用ボンベ 74 g)

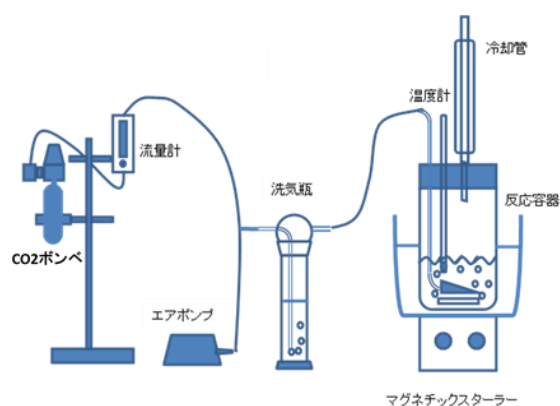


図1 吸収実験の反応装置図

3.1.2 実験方法

- ①表1に示した組成の反応液を反応槽に入れ、マグネチックスターラーで攪拌する。
- ②恒温水槽の温度設定を 50 °C にして、加熱を開始する。回転速度はスターラーの目盛り 1.5 にする。すべての吸収実験で同じ温度とする。
- ③恒温水槽の温度が 50 °C に達したら、反応槽に取り付けた温度計の指示が 48 °C になるように恒温水槽の温度調節で調節する。
- ④エアポンプの電源を入れる。エアの流量は予め 500 mL/min に調節してある。
- ⑤二酸化炭素供給装置の電源を入れる。スピードコントローラーのつまみを時計方向に回して、流量の指示が (フロートボールの中心線の位置で読み取る) 100 mL/min になるように調節する。二酸化炭素の流量が所定の値になった時を反応開始として、ストップウォッチをスタートする。
- ⑥反応液が白く濁り始めた時のストップウォッチの時間を記録する。
- ⑦更にこの吸収実験を続け、反応開始から 2 時間 30 分後、ガス供給を停止して吸収実験を終了する。
- ⑧ウォーターバスを反応装置から取り除き、温水を氷水に変えて再び反応装置にセットし、反応液を攪拌しながら反応液を 20 °C まで冷却する。
- ⑨翌日 24 時間後にガラス濾紙 (アドバンテック社製, GS-25) を取り付けた吸引濾過器を使い、反応液を濾過する。濾液は清浄な 1000 mL ビーカーで受ける。
- ⑩沈殿は濾紙と一緒にシャーレに移し、50 °C に設定した乾燥器で 24 時間以上乾燥する。乾燥した沈殿を予め重量を測定した広口のポリ容器 (300 mL) に移し、重量を測定してから密

栓して保管する。

- ⑩濾液はメスシリンダーでその体積を測定した後、広口のポリ容器（500 mL）に保管する。

表1 反応液組成

| 成分 | 重量(g) |
|---------------------------------|-------|
| Na ₂ CO ₃ | 100 |
| NaOH | 5.78 |
| L-アルギニン | 25.0 |
| H ₂ O | 400 |

表2 反応条件

| 項目 | 条件値 |
|--------------------|------------|
| CO ₂ 濃度 | 16.0 vol% |
| ガス流量 | 600 mL/min |
| 反応温度 | 48.0 °C |
| 反応時間 | 150 min |

3.2 中和滴定による炭酸イオンと炭酸水素イオンの定量³⁾

3.2.1 材料, 実験器具

- ・実験1で得られた沈殿物
- ・0.1 mol/L 塩酸水酸化ナトリウム
- ・pH メーター
(東亜 DKK 製マルチ水質計 MM-60R)
- ・毛細管制御ビュレット

3.2.2 実験方法

1) 検量線の作製

毛細管制御ビュレットにゼロ標線まで 0.1 mol/L 塩酸を入れる。動画撮影モードにしたデジタルカメラでストップウォッチを撮影できるようにしてビュレットのコックを全開にするとともに、ストップウォッチをスタートさせる。ビュレットの液面が 1 mL 降下するごとにカメラのシャッターを切り画像から流下時間を求める。

2) 沈殿物の中和滴定実験

- ①乾燥した沈殿物を 0.10 g 精密天秤で精秤しビーカーに入れる。
- ②これに純水 20 mL を 10 mL ホールピペットを使って加え、長さ 15mm の小さな回転子を入れてマグネチックスターラーの上に乗せ、ビュレット下端をビーカー内に入れる。マグネチックスターラーの低速ボタン側でフルスケールにして攪拌する。
- ③pH メーターの pH 電極の保護カバーを取り外して、絶対に電極ガラス部がほかの物に当た

らないように慎重にビーカー内の測定液に浸漬する。この時、白い点状に見える液絡部が測定液に浸かるようにする。

- ④pH 測定画面で「スタート」ボタンを押すと同時にビュレットのコックを全開にする。ビュレット内の滴定液が 25 mL 流下した時点でコックを閉め、pH メーター本体画面のストップボタンを押して測定を終了する。
- ⑤pH メーターの電極をほかの物に接触しないように慎重にビーカーから取り外す。電極の下に受け器を置き、電極の先端部分を純水で清浄してから電極保護カバーを付ける。電極液補充口のゴムキャップは開けたままにしておく。
- ⑥pH メーターの電源を OFF にして、USB メモリーを取り外す。

3) データ処理

東亜 DKK 製データ収録ソフト「R-LOG」を起動し、pH 計のデータをコピーした USB メモリーをパソコンにつないでデータを読み込むこのデータをエクセルファイル「電位差滴定記録用原紙」に読み込み、データ処理を行う。このファイル上で pH = 8.8 及び pH = 4.0 にするまでに要した 0.1 mol/L 塩酸の滴下量を A [mL], および B [mL]として、それぞれ求める。第1中和点(A)と第2中和点(B)より、以下の式を用いて炭酸イオンの物質質量、および炭酸水素イオンの物質質量を求めた。

(炭酸イオンの物質質量)

$$= A \times 10^{-3} \times 0.1 \text{ [mol]}$$

(炭酸水素イオンの物質質量)

$$= (B - 2A) \times 10^{-3} \times 0.1 \text{ [mol]}$$

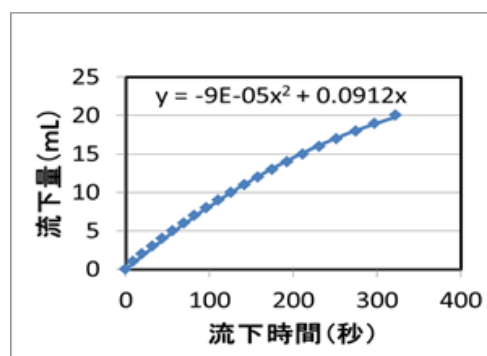


図2 毛細管制御ビュレットの検量線

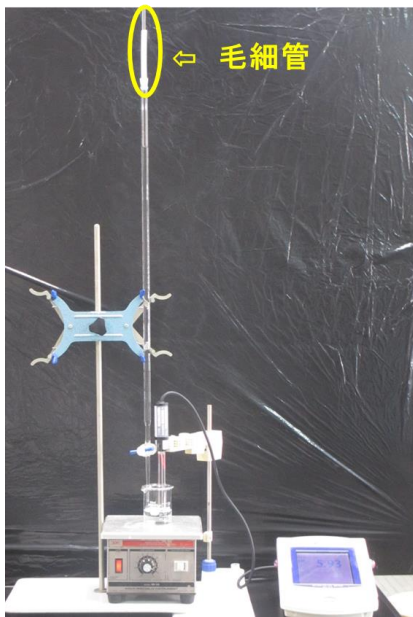


図3 細管制御ビュレットによる電位差滴定装置

3.3 二酸化炭素回収実験⁴⁾

3.3.1 材料, 実験器具

- ・実験1で得られた沈殿物
- ・ブロックヒーター
- ・L字ガラス管
- ・200 mL 三角フラスコ
- ・アリーン冷却器
- ・20 mL プラスチックシリンジ
- ・50 mL プラスチックシリンジ
- ・シリコンゴム管
- ・三方コック

3.3.2 方法

- ①ブロックヒーターを 145 °C に設定する。
- ②アリーン冷却器に水道水を流す。
- ③三方コックを大気開放にして, ガスビュレットの液溜を動かしてガスビュレットの水面を正確に 1 mL 合わせる。
- ④サンプルを入れた試験管にゴム栓を取り付けたL字ガラス管に接続する。三方コックを系内連通にする。
- ⑤ガスビュレットにつながっている試験管をブロックヒーター内に挿入するとともにストップウォッチをスタートさせる。
- ⑥ガスビュレット内の置換溶液の降下に応じて液溜を下げて両者の液面の高さを一致させてからガスビュレットの目盛りを読み取り記録する。この測定を2分間隔で行う。この測定はビュレットの値がほぼ一定になるまで行う。

- ⑦分解反応で生じた二酸化炭素を試験管内から除去するために分解試験が終わった試験管を吸引濾過の濾過鐘の中に入れ, 濾過鐘内の減圧操作と空気注入操作を3回繰り返す。試験管を濾過鐘内から取り出し, ④, ⑤, ⑥の操作を繰り返す。
- ⑧空試験を行う。乾燥した試験管に何も入れずにガスビュレットに接続し, 設定 145 °C のブロックヒーターに挿入してストップウォッチをスタートさせ, 前述の方法で空試験を行う。空試験は1回だけでよい。液面が一定になった時のガスビュレットの体積変化量を求める。

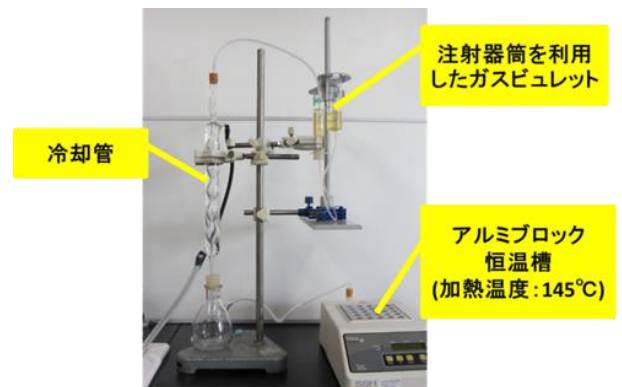


図4 熱分解実験の装置

4 結果

4.1 二酸化炭素吸収実験

3.1の実験について, 無添加の反応液に加え, 2種類のナトリウム塩 (塩化ナトリウム NaCl および硫酸ナトリウム Na₂SO₄) を反応液に加えた場合の沈殿物の重量について表3に記す。

表3 二酸化炭素吸収実験の結果

| | 共通イオン添加と添加量(g) | | |
|--------|----------------|------------|---------------------------------------|
| | 無添加 | NaCl (60g) | Na ₂ SO ₄ (68g) |
| 沈殿物(g) | 8.20 | 34.1 | 0 |

無添加に比べ, 塩化ナトリウムを添加した場合は沈殿物の量が増加していた。一方, 硫酸ナトリウムを添加した場合, 沈殿物の析出が観測されなかった。これは溶解度が高い硫酸水素ナトリウムに変化したためであると考えられる。

4.2 中和滴定による炭酸イオン，炭酸水素イオンの定量

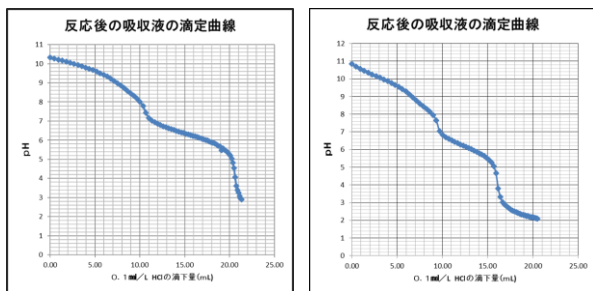


図5 中和滴定の結果。(左) 無添加の反応液と、(右) 塩化ナトリウムを添加した反応液による結果

それぞれの滴下前の pH の値は，無添加の場合は約 10.4，塩化ナトリウムを添加した場合は約 11 であった。また，滴定開始から pH=8.8 までは主に炭酸イオンが，pH=8.8 から pH=4.0 の間では，炭酸水素イオンが，それぞれ中和反応に関与する領域である。図より，塩化ナトリウムを添加した場合には炭酸水素イオンが関与する領域が少なくなっていることが分かる。後述するように，これらの沈殿物では炭酸水素ナトリウムとセスキ炭酸ナトリウムの存在比率が異なるために，このような違いが表れたと考えられる。そのことから，沈殿物のほうに炭酸水素ナトリウムが移動し，共通イオン効果によって反応時間が短くなっていることから，効率が良くなっているのではないかと推測した。

4.3 電子顕微鏡による沈殿物の観察

沈殿物の形態を走査型電子顕微鏡(SEM)(日立ハイテクノロジー社製 Miniscope TM3030)を用いて観察した。図6に無添加の反応溶液を用いて得られた沈殿物，図7に塩化ナトリウムを添加したときの沈殿物の形態観察の結果をそれぞれ示す。また，図8にセスキ炭酸ナトリウムのSEM画像⁴⁾を示す。

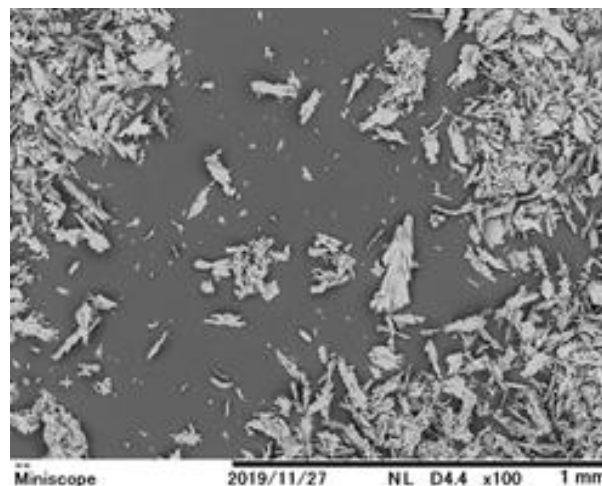


図6 無添加の反応液を用いた実験により得られた沈殿物のSEM画像



図7 塩化ナトリウムを添加した反応液を用いた実験により得られた沈殿物のSEM画像

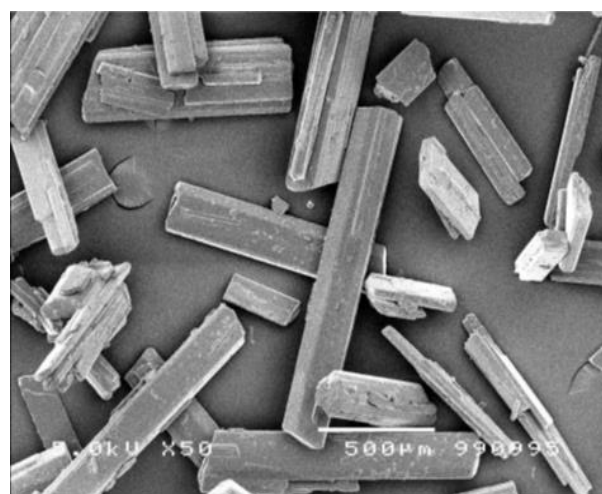


図8 セスキ炭酸ナトリウムのSEM画像⁵⁾

図6に示す沈殿物は数十ミクロン程度の無定形

の粒子であるが、図 7 に示す沈殿物は数百ミクロン程度のサイズを持つ柱状結晶であることが分かった。この結果より、塩化ナトリウムを添加した場合の沈殿物は、図 8 に示すセスキ炭酸ナトリウムの SEM 画像の粒子と形状が酷似していることから、塩化ナトリウムを添加した場合の沈殿物はセスキ炭酸ナトリウムであると考えられる。このことをさらに調べるには、X 線構造解析など化合物を個別に同定できる実験方法が必要である。

4.4 X 線回折による結晶相の同定

得られた沈殿物の結晶相を同定するため、岡山理科大学の X 線回折装置を用いて沈殿物の X 線回折実験を行った。図 9 に無添加の反応液から得られた沈殿物の、図 10 に塩化ナトリウムを添加した反応液から得られた沈殿物の X 線回折パターンをそれぞれ示す。

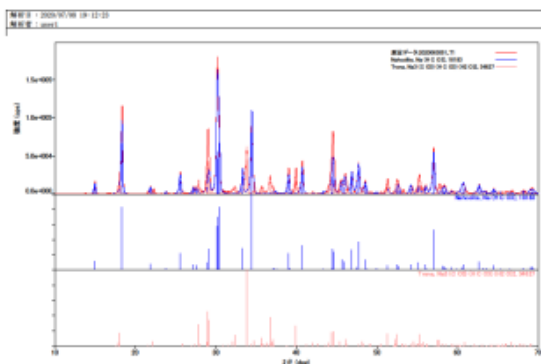


図 9 無添加の反応液を用いた実験により得られた沈殿物の X 線回折パターン

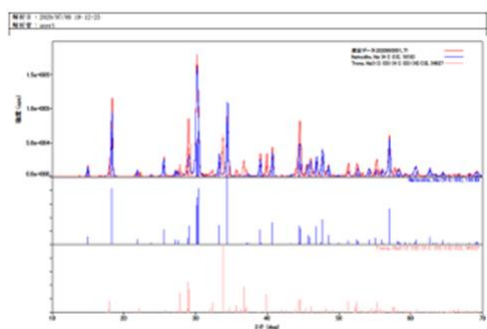


図 10 塩化ナトリウムを添加した反応液を用いた実験により得られた沈殿物の X 線回折パターン

図 9 より、無添加の沈殿物の回折パターンでは炭酸水素ナトリウムに起因する回折線とセスキ炭酸ナトリウムに起因する回折線のピーク強度が同

程度であるのに対し、塩化ナトリウムを添加した場合の沈殿物の回折パターンではセスキ炭酸ナトリウムのピーク強度が炭酸水素ナトリウムのピーク強度に比べて大きいことが分かった。つまり、塩化ナトリウムを添加した場合、沈殿物中にはより多くのセスキ炭酸ナトリウムが存在していることになり、4.3 で示した SEM 画像の結果と一致した。しかし、塩化ナトリウムを添加した場合の沈殿物には、これらの化合物では説明できないピークもあり、その他の結晶相についても検証する必要がある。

4.5 二酸化炭素の回収実験

図 11 に沈殿物の加熱による二酸化炭素回収実験の結果を示す。沈殿物を熱分解すると、いずれの試料も同じ熱分解挙動を示すことが分かった。しかし、塩化ナトリウムを添加した場合の方が、単位時間当たりに対する反応量が増加することから、多くの二酸化炭素が捕集できていると考える。

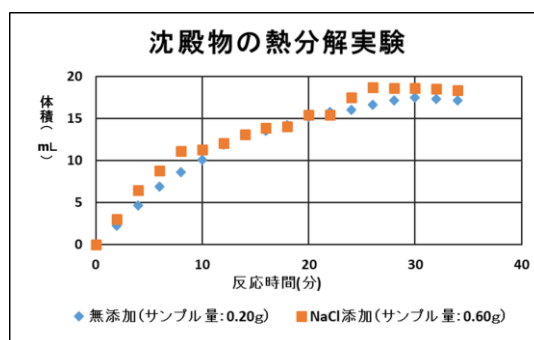


図 11 沈殿物を 145 °C で加熱した時のガス発生量

5 結論

- ・炭酸ナトリウム水溶液を用いて、二酸化炭素を捕集することに成功した。
- ・反応液に塩化ナトリウムを添加することで、沈殿物の量は増加した。
- ・塩化ナトリウムを添加した場合、炭酸水素ナトリウムの割合は減少し、セスキ炭酸ナトリウムが増加したと考えられる。

6 課題と展望

- ・二酸化炭素の回収率を上げる。
- ・塩化ナトリウムを添加した際の沈殿物がセスキ炭酸ナトリウムに変化した理由を解明する。
- ・熱分解後の物質が反応液において再利用できるか検討する。

謝辞

本研究の実施にあたって、日立ハイテクノロジー様には、電子顕微鏡をお貸しいただき、研究に役立てることができました。また、岡山理科大学大坂先生、佐藤先生には作製試料の分析をしていただきました。ここに、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 佐賀市ホームページ(アクセス日:2020/6/23)
<https://www.city.saga.lg.jp/main/44494.html>.

- 2) S. Shen, *et al.*, *Chem. Eng. J.* **222** (2013) 478-487.
- 3) R. W. Wise and D. Guerry, *Anal. Chem.* **34** (1962) 719-720.
- 4) 吉田 工, 大平和之, *化学と教育* **53** (2005) 448-449.
- 5) R. S. Gärtner and G-J. Witkamp, *Sep. Sci. Technol.* **40** (2005) 2391-2410.