

II-465

Bio-Electro ReactorによるCO₂のメタンおよび酢酸変換の効率化に関する実験的検討

群馬大学工学部 正会員 ○渡辺智秀
 群馬大学工学部 正会員 黒田正和
 群馬大学工学部 今岡英士

1. はじめに

地球温暖化物質の1つであるCO₂の固定発生源に対する処理技術が種々検討されている。著者らは、先に炭素資源循環の観点から新たなCO₂還元資源化プロセスとして、CO₂（液相でHCO₃⁻）とH₂を基質として増殖し、メタン、酢酸を生成するメタン生成菌、ホモ酢酸生成菌を電極表面に集積固定した微生物膜電極から構成されるBio-Electro ReactorによるCO₂のメタンおよび酢酸への変換について実験的検討を行い低電流密度、低電圧で変換可能性を有することを報告した^{1,2)}。しかしながら、本系は、混合培養系であり、メタン生成菌およびホモ酢酸生成菌の共生関係から生成酢酸がメタンに転化し、CO₂からのみかけの酢酸生成効率を大きく低下すると考えられる。本研究は、Bio-Electro ReactorによるCO₂のメタンおよび酢酸変換の最適化に関わるプロセス工学的知見を得ることを目的として、連続反応実験により操作条件の影響を検討するとともに、効率的な酢酸生成に関する知見を得ることを目的として、メタン生成阻害作用が知られる2-プロモエタンスルホン酸（BES）の本系におけるメタン生成抑制特性と酢酸生成量について回分実験を行い検討した。

2. 実験装置および方法

連続実験装置は既報^{1,2)}と同様で電極配置の異なる2タイプの装置を用い、それぞれメタン生成および酢酸生成を目的とした。反応器は、反応槽、炭素電極、直流電源装置、生成ガス捕集器より構成されており、電極表面には、消化汚泥を種汚泥として馴養ならびに集積固定した微生物膜が形成されている。また、装置容量および実験条件は、Table 1に示すとおりである。

一方、本系に対するBESのメタン生成抑制に関する回分実験は、所定濃度のHCO₃⁻、無機塩、酵母エキスを、に調整した約1ℓのガラス製容器に、消化汚泥を種汚泥として馴養ならびに集積固定した炭素電極を浸漬した後、BESを反応器内に添加し電極に通電して行った。なお、実験条件はTable 2に示すとおりである。

いずれの実験においても、生成ガス量、酢酸濃度、反応槽内のpH、ORPを測定した。さらに、連続実験ではTOC、ICの測定も行った。

3. 実験結果および考察

連続実験におけるメタン生成特性 Fig. 1にReactor-Iにおける生成ガス速度および反応槽内のpH、ORP変化を示す。本図より長期間は安定したメタン生成が可能であることがわかる。図のような条件下で平均メタン生成速度は、約20.2ml/hであり、メタン生成が式(1)の総括反応に従うとすると、



メタン生成に関わる水素の消費速度は理論電解水素生成速度の約75%となる。一方、反応槽の水素収支から実際に電極から生成する水素は理論量の約80%程度であった。このことから、生成水素は90%以上メタン生成に利用されていると考えられる。また、反応の進行に伴う槽内のpH、ORPの急激な変化は見られず、液本体におけるpHは約7.1、ORPは-150mV～-200mVで安定していた。液本体のORPが一般的なメタ

Table 1 Continuous experimental conditions

	Reactor-I (for methane production)	Reactor-II (for acetate production)
Reactor Volume [m ³]	2.44X10 ⁻³	6.24X10 ⁻³
Temp. [K]	308	308
Cathode Surface Area [m ²]	9.61X10 ⁻²	7.72X10 ⁻²
HRT [h]	24	30
Current [mA]	150-250	0-320
HCO ₃ ⁻ Conc. [mg-C·l ⁻¹]	286	714-1430

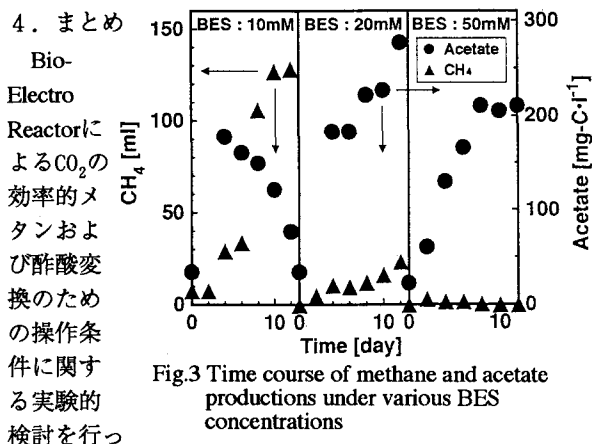
Table 2 Batch experimental condition

Reactor Volume [m ³]	1.0 X 10 ³
Temp. [K]	308
Cathode Surface Area [m ²]	5.7 X 10 ³
Current [mA]	5.0
HCO ₃ ⁻ Conc. [mg-C·l ⁻¹]	1430
BES Conc. [mM]	0-50

ン生成菌活性条件より幾分高いのは、陽極から水の電解により O_2 が生成されているためと考えられる。メタン生成菌、ホモ酢酸生成菌は絶対嫌気性であり O_2 の反応系内の共存に留意する必要があるが、水素利用効率の点から生物膜内は十分に嫌気条件が保たれ活性が維持されていると考えられる。なお、Reactor-Iでは、液相からの酢酸の検出はされなかった。

Fig. 2にメタン生成速度と電流密度の関係を示す。図中、○を結んだ直線は式(1)をもとに理論水素生成速度から算出した理論メタン生成速度を示す。本実験範囲では、理論量に対して75~80%のメタンが生成されているが、今後さらに広範囲に電流を変化させその影響を明らかにする必要がある。

BESによるメタン生成抑制と酢酸生成 Fig. 3に回分実験における各BES濃度条件下でのメタンおよび酢酸生成の経日変化を示す。BES濃度が低い場合には、メタン生成阻害は十分でなく実験初期には阻害効果が見られるものの、時間経過とともにメタン生成量は増大しそれに伴い酢酸濃度も低下するが、BES濃度を増大すると十分にメタン生成抑制がなされ、酢酸はほぼ一定な速度で増大した。Fig. 4にBES濃度の12日後メタン生成量および酢酸濃度に及ぼす影響を示す。本実験条件ではBES濃度20mMで顕著なメタン生成抑制が見られた。十分にメタン生成が抑制された条件下において、通電による水素生成量の約90%酢酸生成に利用された。メタン活性の阻害またはメタン生成菌との分離など適切な処理を行うことにより、効率的な酢酸生成が可能であることが示唆された。



た結果、高い水素利用効率でメタンへ変換可能であり、共生関係にあるメタン生成菌の活性を低下することにより酢酸へも効率的に変換されることがわかった。

参考文献

- 1) 黒田ら (1993) 化学工学シンポジウムシリーズ38 CO_2 対策技術と基礎研究, 179-182
- 2) 黒田ら (1994) 第28回日本水環境学会年會講演集, 646-647

