

微生物電極を用いたCO₂の メタンおよび酢酸への変換

群馬大学工学部 ○黒田正和 趙哲石

1. はじめに

近年、地球温暖化防止の見地より、CO₂の有効利用あるいは効率的な処分方法が検討されているが、微生物電極を用いてCO₂をメタンおよび酢酸へ転換する研究は見受けられない。

嫌気性消化槽、低泥などではメタン生成菌およびホモ酢酸生成菌が共生して存在しており、それらはH₂およびHCO₃⁻を基質として無酸素下で増殖することができ、^{1,2)}、メタン、酢酸をそれぞれ生成する。よって、本研究ではこれらの微生物が生存する発酵槽に電極を浸漬あるいは電極表面にこれらの微生物を固定して通電し、メタンおよび酢酸の生成について検討を行った。

2. 実験装置と方法

Fig. 1は本研究に用いた回分実験装置の概略を示す。図に示したように、本実験装置は発酵槽、直流電源およびガス収集器の三つの部分から構成されている。実験はまず一定量の消化汚泥を発酵槽に投入し、ミルクを定期的に添加して馴養を行った。メタン生成が定常になった後、ミルクの添加を停止して、残存ミルクを完全に分解した。つづいて、一定量のHCO₃⁻を発酵槽に添加して、発酵液に浸漬した電極に通電してメタンおよび酢酸生成に必要なH₂を供給した。また、電極表面に微生物膜を固定して、メタンおよび酢酸の生成に及ぼすその効果についても検討した。

発酵槽は35° Cの恒温槽に浸漬して均一に攪拌しながらメタン、CO₂、H₂、酢酸、pH、ORPおよびアルカリ度の経時変化を測定した。

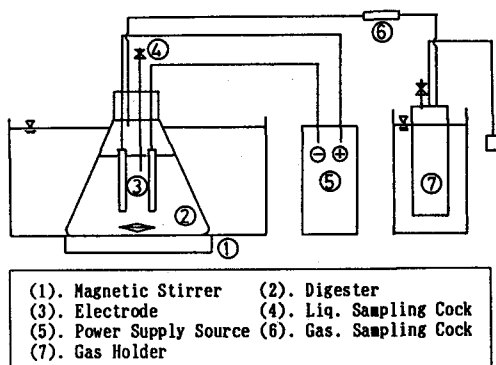


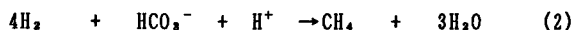
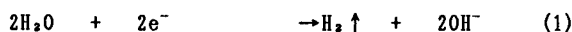
Fig.1 Experimental apparatus

3. 実験結果および考察

3-1. H₂およびHCO₃⁻からのメタン生成

pHが7~8の範囲において、水溶液中のCO₂は主にHCO₃⁻として存在する。Fig. 2は、電流40mA、HCO₃⁻の濃度1000mg/lとして、メタン生成の可能性を検討した実験結果を示す。図に示したように、電流の流れと共にメタンおよびH₂が生成され、それらの生成量は時間の増加にほぼ比例して増加した。また、メタンおよびH₂の平均生成速度はそれぞれ約3.4ml/hr、0.5ml/hrで、メタン発生速度はH₂発生速度の約7.0倍であった。なお、電圧は約3.4Vであった。

水の電気分解において、陰極反応は、式(1)で表される。また、メタン生成菌は、嫌気性消化における物質分解の最終段階に関与してメタンを生成する細菌群であり、酢酸、ギ酸、メタノールなど有機物のほか、H₂、CO₂を利用してメタンを生成することができる。メタン生成菌がH₂とHCO₃⁻により、メタンを生成する反応は式(2)で表される。



メタンが約3.4ml/hr生成されたことは、式(2)より約13.6ml/hrの H_2 が消費されたことになり、電解による H_2 の発生速度は14.1ml/hrとなる。これは発生 H_2 の約97%がメタンへの転化に利用されたことになり、 H_2 はメタン菌に効率よく利用されたことを示している。一方、電圧3.4V、電流40mA、温度35°Cのとき、式(1)による H_2 の理論生成速度は18.8ml/hrであり、 H_2 の実際の発生速度は理論値の約75%である。

このように低電流、低電圧で CO_2 が効率よくメタンへ転化されることは、太陽エネルギーのような自然エネルギーを用いて、 CO_2 をメタンへ転化することの可能性を示唆している。

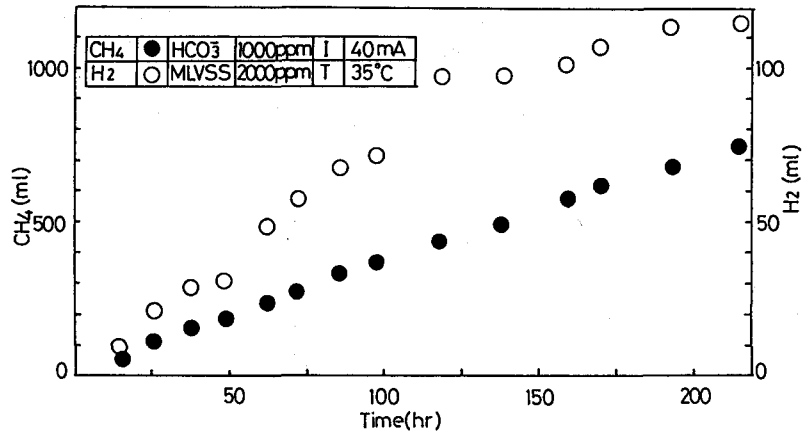


Fig.2 Production of CH_4 gas from CO_2 and H_2

3-2. 電流および HCO_3^- 濃度の影響

Fig. 3にメタン生成に及ぼす電流および HCO_3^- 濃度の影響を検討した実験結果を示す。図からわかるように、図中(A)および(B)において、電流が約20mAから50mAまで、20mAから60mAまでそれぞれ増加した時、メタン生成速度がいずれも約1.8 ml/hrから4.8ml/hrまで増加した。一方、 HCO_3^- 濃度が約1000mg/lから2600mg/lまで増加してもメタン生成速度はあまり変化しなかった。このことはメタン生成速度が主に H_2 の生成速度に関係し、 HCO_3^- の濃度により影響されないことを示している。

3-3. 電流密度とメタン生成速度との関係

Fig. 4に、 HCO_3^- 濃度1000mg/l~2600mg/l、電流密度0.15mA/cm₂~1.1mA/cm₂のもとで、メタン生成速度に及ぼす電流密度の影響を示した。図に示したように、電流密度約0.8mA/cm₂以下においてメタン生成速度は5.6ml/hrで、メタン生成速度は電流密度の増加に対してほぼ比例して増加した。しかし、電流密度が1.1mA/cm₂まで増加すると、メタン生成速度は増加せず、ほぼ一定値を示した。これは、メタン菌による H_2 消費速度が一定になったためと思われる。このことはメタンの H_2 消費速度と電極による H_2 生成速度が一致するように電流密度を選択することが必要なことを示唆している。

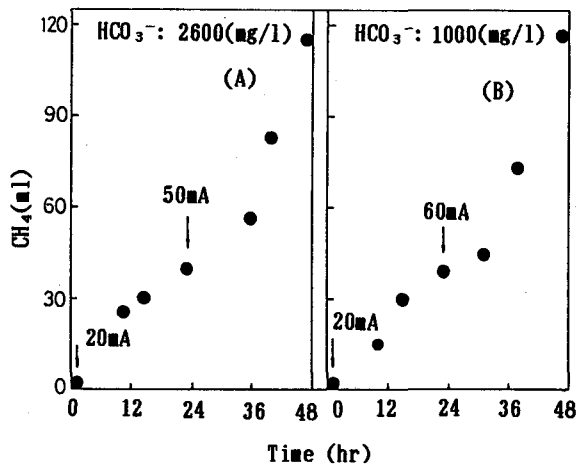
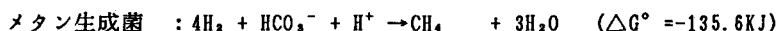
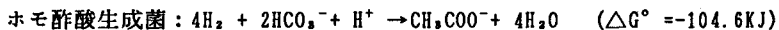


Fig.3 Effects of electric current and HCO_3^- concentration on CH_4 gas production

3-4. H_2 および HCO_3^- からの酢酸生成

Fig. 5は電極表面に微生物を固定して、 HCO_3^- を含む発酵槽に浸漬して通電した時、ホモ酢酸生成菌による酢酸生成の可能性について検討した実験結果を示す。図に示したように、電流が0mA～40mAの時、酢酸の生成が検出されなかったが、電流が60mAまで増加すると、最大約150mg/lの酢酸が検出された。また、通電時間の経過とともにメタン生成速度が低下する傾向が見えるが、これは微生物馴養時間が短いため、固定した微生物膜がまだ不完全であり、 H_2 の発生によりその一部が剥離されたためと思われる。

嫌気性下で、 H_2 利用に対してホモ酢酸生成菌、メタン生成菌および硫酸塩還元菌は競合関係にあり、 H_2 利用は以下に示すような反応式で示される。



実験結果はホモ酢酸生成菌およびメタン生成菌共存系においては酢酸の生成は不利のように見受けられるが、適切な条件を選択することにより、酢酸の生成可能であることを示唆している。 CO_2 の酢酸への転化はメタンへの転化に比べ、その利用の多様において非常に効果である。今後その生成条件を更に具体的に検討したい。

4. まとめ

電極で生成される H_2 を利用して CO_2 をメタン、酢酸へ転換する可能性について検討した。その結果、本実験条件の範囲において、次のような結果が得られた。

- 1) 発酵槽に浸漬した電極から供給される H_2 と HCO_3^- を用いてメタンを生成することができ、反応条件の調整により、酢酸の生成も可能である。
- 2) メタン生成速度は主に電流密度に関係し、 HCO_3^- 濃度の影響は少ない。
- 3) 単位電流密度のメタン生成速度は約5.6ml/hrであった。

参考文献

- 1) Thauer, K. T., J. Kurt and D. Karl: American Society for Microbiology, pp.100～180(1977)
- 2) Stafford et al: Anaerobic Digestion, Applied Science(1979)

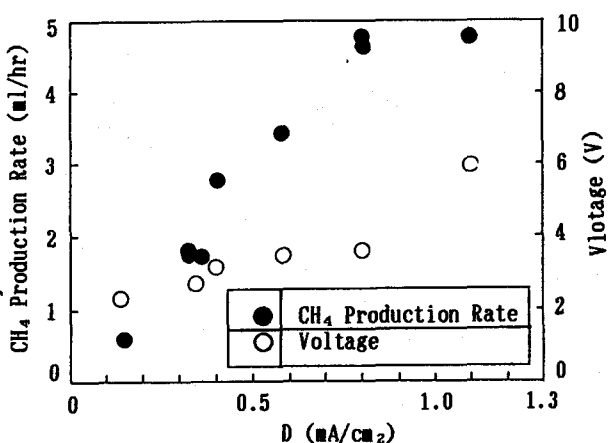


Fig.4 Relation between electric density and CH_4 production rate

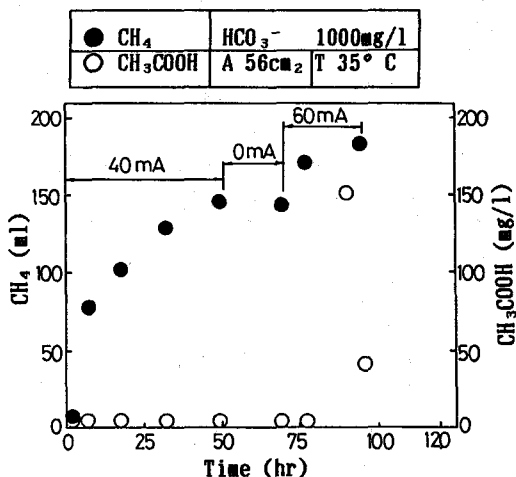


Fig.5 Production of acetate from CO_2 and H_2