

# 12 有機性廃棄物からの生物化学反応によるエネルギー生産に関する研究 (第1報)

松下修司, 宗綱洋人, 倉本恵治, 玉井正弘

Research of energy production by biochemical reaction from organic waste (1st report)

MATSUSHITA Shuji, MUNETSUNA Hiroto, KURAMOTO Yoshiharu and TAMAI Masahiro

Renewable energy alternative to fossil fuel is required for sustainable society. As energy production from biomass, organic waste has been often conducted the methane fermentation. Methane gas has high heating value is generally used to combustion, but it is of little value for any other purpose. Thus, we have been examined new efficiently ways to replace the methane fermentation. Hydrogen gas is expected as the next generation of energy carriers, because it can be stored and converted directly into electrical energy in the fuel cell.

In this report, we show hydrogen gas production by Microbial Electrolysis Cell system. By using new designed reactor and improving methane granular sludge, hydrogen gas was energy efficiency of 7.2 % at applied voltage of 1.0V. It suggests the possibility of an efficient hydrogen production by methane fermentation system improvements.

キーワード: 微生物燃料電池, 水素発酵, メタン発酵, 有機性廃棄物

## 1 緒 言

エネルギーの多くは、石油や天然ガスといった化石燃料を燃やして生産されているが、その際に地球温暖化の原因となる二酸化炭素を排出している。クリーンで環境に優しい新たなエネルギー源として、再生可能なエネルギーの有効活用が期待されている。

現在、食品廃棄物などのバイオマスをエネルギー源とし活用する方法として、微生物を用いたメタン発酵が行われている。炭水化物、脂質、タンパク質といった有機物は、嫌気条件下で微生物群の作用により、まず水素発酵によって有機酸と水素に分解され、連続的に行われるメタン発酵によってこれらからメタンと二酸化炭素が生成される。その結果、基質によって異なるものの、最終的に濃度 50-70%のメタンと二酸化炭素を得ることができる。

メタン発酵を改良したシステムとして、水素・メタン二段発酵も検討されている。メタン発酵の前段で行われる水素発酵が、メタン発酵よりも処理速度が速いことを利用し、第1槽で水素発酵を行って水素を回収し、残った有機酸のみを第2槽でメタン発酵させメタンを回収するものである。

このようにして得られたメタンは、燃焼熱が大きいいため、燃焼して熱利用されることが多い。それ以外に、エンジンによる発電や水素改質を行ったのち燃料電池による発電も可能であるが、電気エネルギーに変換するには

変換損失が生じるなど効率が悪い。一方、水素は燃焼熱が小さく燃焼利用には適していないものの、直接燃料電池に供給して電気エネルギーに変換することが出来る。

本研究では、効率的にエネルギーを生産する方法として、メタン発酵システムを改良し、MEC (Microbial Electrolysis Cell) と組み合わせて効率的に水素を生産する方法を検討した。ここでは、その結果を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 MEC システム

微生物燃料電池は、微生物が有機物を分解する際に生み出す電子と水素イオンを利用してエネルギーを生産する。MFC (Microbial Fuel Cell) と呼ばれる標準的な微生物燃料電池では、アノードに移動した電子は外部回路を通じてカソードに運ばれ、イオン交換膜を通じて輸送された水素イオンと外部から供給された酸素とともにカソードで反応し、電気回路を形成して電流を発生させる。ペンシルバニア州立大学の Logan らが提案する MEC は、MFC を改変したシステムで、カソードに酸素を供給する代わりに電極間に低電圧を加えることで、カソードで電子と水素イオンを直接反応させ、水素を取り出す<sup>1)</sup>。

この際に必要となる電圧は、カソードとアノードの電位差により式 (1) で計算される。また、電極電位は式 (2) で示すネルンストの式で計算され、pH7.0, 25°C の条件において表 1 に示す値となり、酢酸を用いた場合に必要となる電位差は 0.114V となる。ただし、使用する

る電極に応じて過電圧が生じるため、本試験では 0.6V 以上の電圧を加えた。

$$E_{dif} = E_{Cat} - E_{An} \quad (1)$$

$E_{dif}$ : 電位差

$E_{Cat}$ : カソード電極電位,  $E_{An}$ : アノード電極電位

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right) \quad (2)$$

$E$ : 電極電位,  $E^0$ : 標準電極電位,

$R$ : 気体定数,  $T$ : 温度

$n$ : 移動電子数,  $F$ : ファラデー定数

$a$ : 活量, Ox: 酸化体, Red: 還元体

表 1 電極電位

反応	標準電極電位 (V)	条件	条件下での電極電位 (V)
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000	pH7 298K	-0.414
$2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^- = CH_3COO^- + 4H_2O$	0.187	pH7 298K	-0.300

また、標準的な微生物燃料電池において水素イオンは、陽イオン交換膜を通じてアノード槽からカソード槽に移動する。しかし、カリウムイオン、ナトリウムイオンの移動により、微生物の活動が阻害されることがある。そこで、Logan らの論文を参考に、陰イオン交換膜とリン酸バッファーを用いて、リン酸の移動により相対的にカソード槽の水素イオン濃度を高める方法を実施した。

微生物から電極への電子移動には、電子伝達物質の存在を必要とするため、通常はメチレンブルーなどが利用される。一部の特殊な微生物は細胞外に電子を運び、直接電極に電子を移動させることが出来る<sup>2)</sup>。そこで、これらの微生物が存在することが予想されるメタン発酵用グラニュール汚泥を菌体のベースとして利用した。

## 2.2 実験装置

図 1 に実験装置を示す。反応槽は、アノード槽（総容量140 ml）とカソード槽（総容量140ml）の間にイオン交換膜を挟んで構成した。アノード槽、カソード槽とも、アクリル板で製作し（寸法100mm×100mm）、パッキンとして天然ゴムを、交換膜支持体としてアクリル板を利用した。イオン交換膜には、陰イオン交換膜（セレミオン AMV；株旭硝子製）を交換膜支持体によって有効面積 50cm<sup>2</sup>（寸法100mm×50mm）に制限して用いた。電極はアノード、カソードとも炭素繊維（トレカクロスCK6261；東レ株製）を面積100cm<sup>2</sup>（寸法100mm×100mm）に切断、有機溶媒で表面改質材を除去して製作し、電極間距離が

30mmになるように設置した。電極と回路の接続には直径 0.5mmのチタンワイヤー（株ニラコ製）を用いた。ガスの取り出し口については、ガスクロマトグラフ用セプタム（株島津製作所製）を用いた。

微生物は、メタン発酵槽で利用されているグラニュール汚泥を、メタン菌の活性を無くす処理を行なったのち、pH7.0に調整した50mMリン酸バッファーで2回洗浄して用いた。アノード槽には、バッファーに拡散させたグラニュール汚泥25ml、基質のグルコース0.225 g、バッファー50mlの全量75mlを入れた。カソード槽には、バッファーのみを全量75mlを入れた。これらの液は、ガスの交換が起らないように常に陰イオン交換膜を満たすようにした。

試験開始前に、1分間窒素ガス（純度99.99%）で気槽を置換し、35°Cのウォーターバスに設置した。電圧は直流安定化電源（AD-8724D；株エー・アンド・デイ製）を用いて制御した。電流はマルチメーター（R6452；株アドバンテスト製）を用いて計測した。

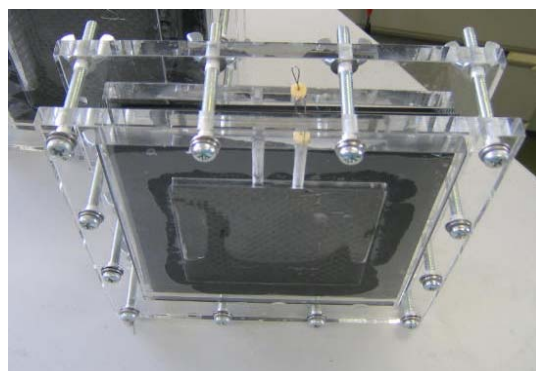
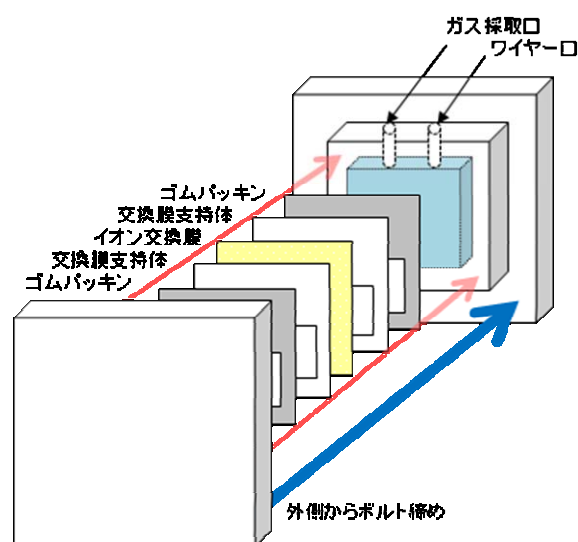


図 1 装置概要

## 2.3 分析

発生ガスは、アノード槽、カソード槽ごとにシリンジ

を用いて適宜全量を測定し、水素、メタン、二酸化炭素のガス成分比をガスクロマトグラフ (GC8A ; 株式会社島津製作所製) で分析した。

溶液組成は試験終了後に分析した。pH は、pH メーター (IM-40S ; 株式会社東亜ディーケーケー製) を用いて測定した。有機酸は、有機酸分析用カラム (HPX-87 ; Aminex 製) を装着した液体クロマトグラフ (RI-930 ; 株式会社日本分光製) を用いて測定した。リン酸イオンは、イオンクロマトグラフ (DX-AQ1110 ; DIONEX 製) を用いて測定し、溶液含量を計算した。

## 2.4 エネルギー計算

エネルギー収支の計算は、投入した基質と電気エネルギーに対して、生産した水素ガスのエネルギー量から式 (3) および式 (4) より計算した。

$$W_r = W_{H_2} / (W_s + W_{in}) \quad (3)$$

$$W_{in} = C_p E_{ap} \quad (4)$$

ここで、 $W_{H_2}$  は生産された水素の酸化熱 (285.83 kJ/mol)、 $W_s$  は基質として用いたグルコースの酸化熱 (870.28 kJ/mol) とする。 $W_{in}$  は投入した電気エネルギー、 $C_p$  は電流を与えていた総和時間から算出した合計クーロン力であり、 $E_{ap}$  は供給電圧とする。

## 3 結果と考察

### 3.1 MEC による水素生産

電極間に 1.0V の電圧を加えた場合の水素発生量と濃度を図 2 に、発生した水素とメタンの量を表 2 に示す。アノード槽では約 1 日後には水素の発生が始まり、濃度 19.2% まで上昇して約 4 日後まで発生が続いた。カソード槽では、約 2 日後には水素の発生が始まり、濃度 15.8% まで上昇して約 10 日後まで発生が続いた。メタンの発生はアノード槽、カソード槽とも認められなかった。

この結果から、まずアノード槽において水素発酵が起こり水素と有機酸の生産が行われ、それに続き有機酸を基質として、微生物燃料電池が機能したと考えられる。これは、本実験で用いたグラニューール汚泥中にも細胞外に電子を運ぶことができる種類の微生物が存在し活動する一方で、メタン菌の代謝は完全に抑えられたことを示唆している。

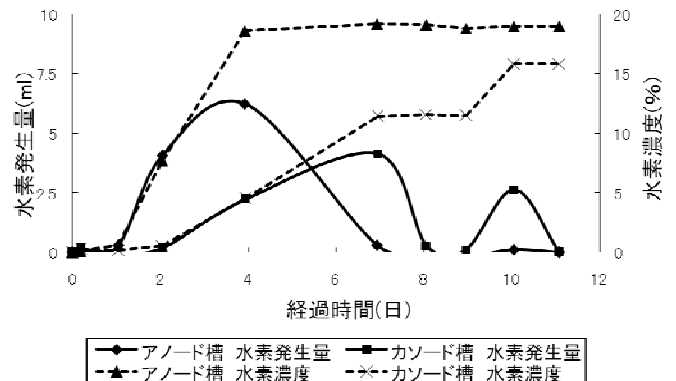


図 2 1.0V における水素発生

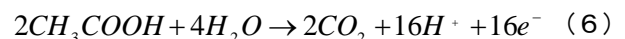
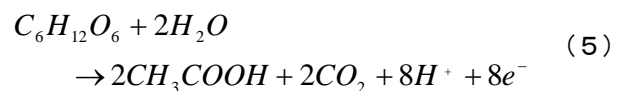
表 2 1.0V におけるガス発生量

槽	水素 (ml)	メタン (ml)
アノード	10.9	0.0
カソード	9.7	0.0

### 3.2 電圧別の水素生産効率

0.6V-1.2 V の間で電圧を変化させて試験を行ったときの水素発生量を図 3 に示す。水素はアノード槽において 0.6V と 1.0V で 10.0ml 以上生産されたが、1.2V では 6.5ml しか生産されなかった。カソード槽において 1.0V では 9.7ml 生産されたが、0.6V で 5.0ml、1.2V で 5.5ml しか生産されなかった。

理論効率との比較とエネルギー効率を表 3 に示す。グルコースの水素発酵によって生産する水素は、式 (5) で示すとおり 4mol/mol が最大であるが、MEC では続く式 (6) の反応により更に 8mol/mol を回収でき、全体として 12mol/mol を得ることができる。今回、回収された水素の量は、理論値に対してアノードでは 1.0V の 9.7%、カソードでは 1.0V の 4.3% が最大であった。



試験期間中に投入した電気エネルギーと基質と水素の酸化熱からエネルギー効率を計算した。1.0V における 7.2% が最大であり、0.6V で 5.3%、1.2V で 4.2% であった。

これらの効率が低い最大の原因として、アノードでの水素発酵の効率の悪さにあると考えられる。これまで、同じ微生物を用いた水素発酵試験では、通常 50-60% の

効率で水素を生産している。今回、水素発酵が十分におこらなかった原因として、静置培養による基質との接触不良といった装置構造の問題、窒素置換が不十分といった実験手法の影響、電圧による微生物への影響などの可能性が考えられる。

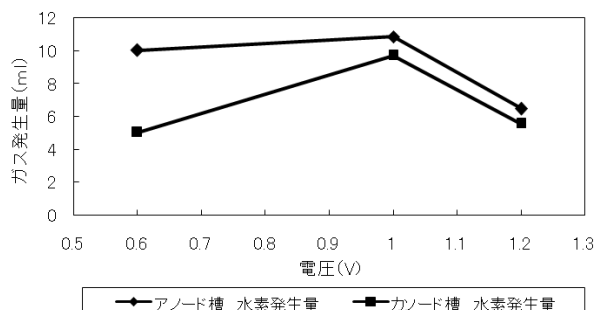


図3 各電圧における水素発生量

表3 各電圧の水素生産効率とエネルギー効率

電圧 (V)	槽	水素生産効率 (%)	エネルギー効率 (%)
0.6	アノード	9.0	-
0.6	カソード	2.3	-
0.6	全体	4.5	5.3
1.0	アノード	9.7	-
1.0	カソード	4.3	-
1.0	全体	6.1	7.2
1.2	アノード	5.8	-
1.2	カソード	2.5	-
1.2	全体	3.6	4.2

### 3.3 溶液の変化

試験終了後に、溶液の組成を測定した結果を表4に示す。pHは0.6V-1.2Vの電圧において、アノード槽、カソード槽とも6.8-7.0であった。有機酸は0.6V-1.2Vの電圧において、アノード槽、カソード槽で、酢酸と酪酸が検出された。リン酸イオンについては、0.6V-1.2Vの電圧において、アノード槽では55.3-69.8mMの濃度で検出され、カソード槽では41.0-49.7mMの濃度で検出された。

これらの結果から、アノード槽では微生物の働きにより主に酢酸が生産され、一部は微生物に利用されたが、一部は利用されず陰イオン交換膜を通じてカソード槽にも拡散したと考えられる。また、リン酸イオンはカソード槽よりもアノード槽において高い濃度で検出されたことから、陰イオン交換膜を通じてアノード槽に移ったものと考えられる。このことにより、相対的にカソード槽の水素イオン濃度を高め、カソードからの水素生産が行われた。その結果としてpHがほぼ中性に保たれたと考えられる。

表4 各電圧における試験後の溶液組成

電圧 (V)	槽	pH	酢酸 (mM)	酪酸 (mM)	リン酸イオン (mM)
0.6	アノード	7.0	6.7	0.9	55.3
0.6	カソード	7.0	4.4	0.7	41.0
1.0	アノード	6.8	8.4	4.4	69.8
1.0	カソード	6.8	4.8	0.5	49.7
1.2	アノード	6.9	11.6	0.6	57.5
1.2	カソード	7.0	10.8	1.1	46.8

## 4 結 言

試作した MEC 装置により、水素生産の実験を行うことで以下の知見を得た。

(1) 作成した装置は、1.0V の電圧を加えることにより、エネルギー効率 7.2% で水素を生産し、MEC として動作することを確認した。

(2) メタン発酵グラニュール汚泥は、その内に電極へ直接電子を移動させることが出来る微生物を含み、メタン菌の活性をなくす処理を行うことで、MEC に利用することが出来た。

(3) 陰イオン交換膜とリン酸バッファーを用いて、pH を変化させることなく、カソードから水素を生産することが出来た。

今後、実用化に向けて効率を改善しなければならない。そのためには、まず本システムに適した微生物の選択と、それらの微生物がうまく代謝を行えるようなアノード槽に改良する必要がある。また、エネルギー効率を高めるために、過電圧が少ない電極や、微生物が附着し易い電極補助材、交換能力が高いイオン交換膜などを採り、その中から低コスト部材の選択を進める必要がある。

## 文 献

- 1) S. Cheng, B. E. Logan ; Proc. Natl. Acad. Sci. , 104, 18871-18873 (2007)
- 2) B. E. Logan ; Nature Rev. Microbiol. , 7, 375-381 (2009)