

# バイオマスを用いた水素発酵実証試験

河守正司、三谷優

サッポロビール株式会社 価値創造フロンティア研究所  
〒425-0013 静岡県焼津市岡当目10

## Pilot Demonstration Test of Hydrogen Fermentation with Biomass

Shoji KAWAMORI, Yutaka MITANI

Sapporo Breweries Ltd., Frontier Laboratories of Value Creation  
10 Okatohme, Yaizu, Shizuoka, 425-0013 JAPAN

We carried out pilot demonstration tests of hydrogen fermentation with biomass as the initial step to start a commercial. Specifically, we attempted to obtain the optimum conditions to hydrolyze non digestible food wastes and bagasse, which is the squeezed residue of sugarcane, and to operate the hydrogen fermentation process by applying the ‘Two-stage hydrogen and methane fermentation’. The two-stage hydrogen and methane fermentation exceeded the methane single fermentation in terms of energy balance. The obtained ‘BioHydrogen’ consists of 60% hydrogen and 40% carbon dioxide. Additionally, no sulfide was detected. This BioHydrogen, therefore, can be used in a Fuel Cell without desulfuration. We achieved 2.4 kmol-H<sub>2</sub>/kmol-constituent sugar, and 80% rate of gasification from the food waste and 2.4 kmol-H<sub>2</sub>/kmol-constituent sugar, and 91% rate of gasification from bagasse.

**Keywords:** BioHydrogen, Hydrogen Fermentation, Biomass, Food Waste, Bagasse

### 1. はじめに

わが国は低炭素社会の構築に向けて、長期目標では2050年までに温室効果ガスの排出量を現状から60～80%削減することとし[1]、その前段の中期目標では、前提はあるが1990年比で2020年までに25%削減を目指すこととした。今後も一層地球および地域に配慮した技術開発・実用化や社会の仕組みを目指すことになるだろう。そうした状況の中で、燃焼後は水になる水素は次世代エネルギーとして益々期待されている。しかし、現行技術は化石燃料を改質した水素が大半である。筆者らが提案するBioHydrogen(バイオ水素)は、化石燃料に直接由来せず、生物学的に製造するものであり、炭酸ガス排出抑制に寄与する技術である。本稿では、食品廃棄物や農業残渣などのバイオマスを利用して実証機レベルで水素を製造する試みを報告する。

国内では、食品関連事業者および一般家庭から年間約

2,200万tの食品廃棄物が発生しており[2]、様々な処理方法や有効利用が試みられている。そのひとつにメタン発酵による処理およびエネルギー回収が広く普及している。実際には多くの食品製造工場がUASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) 型の高速度メタン発酵を水処理に採用しているが、浮遊固形成分(SS)の多い排水は同型処理には向かず、その低減が課題である。これを改善する手法として「水素・メタン二段発酵」を開発した。本技術は、高速メタン発酵の前工程に、固形有機物の分解に優れた水素生成微生物群による水素発酵工程を配置し、排水から水素ガス及びメタンガスを別々に生成するプロセスである。

### 2. 水素・メタン二段発酵とは

図1に、水素・メタン二段発酵の概略を示した。食品廃棄物を可溶化した後、水素発酵により水素を得て、発

酵後の排液は固液分離を行い、その液相をメタン発酵により処理する。可溶化による物理化学的溶解と、生物プロセスでの溶解・水素発酵を組合せた難溶解有機物の高効率溶解技術を開発要素として、食品廃棄物全般を処理するプロセスの実現を目指した。

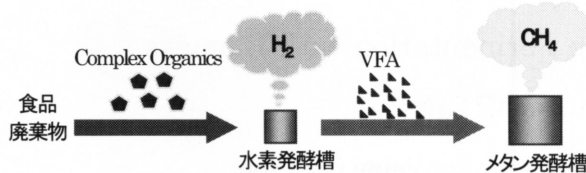


図1. 水素・メタン二段発酵概略

本技術の利点は主に次の3点である。

#### ①高濃度・不純物の少ない水素を生成

発酵生産ガス中の水素濃度は約60%と他の製法に比較して高く、かつエネルギー利用の際に阻害要因になる不純物が極めて少ない。すなわち燃料電池の触媒を損傷させる硫化物やアンモニアなどを生成しないため、これらの除去が不要である。近年、燃料電池の普及は進んでいるが、その多くはメタンガスなどが燃料であり、燃料電池へ供給するために水素生成の改質器が必要である。これに対して水素発酵により生成するバイオ水素は、純度を上げれば直接燃料電池へ供給することが可能である。これにより、改質器の省略、発電効率の向上、コンパクト化、低コスト化が期待できる。更には後工程のメタン発酵で得たメタンをボイラにて熱回収することで、電気と熱の高効率な併産が可能になる。

#### ②有機固形分の分解

水素生成微生物群はセルラーゼやアミラーゼなど有機固形分の加水分解を可能とする酵素を生成する微生物を含む。従ってこれらの微生物を含む水素発酵槽は、水素生成の他に、有機固形分の可溶化槽としての機能も有する。

#### ③メタン発酵槽のコンパクト化

水素発酵槽にて有機固形分の可溶化を行なうことにより、メタン発酵槽での処理速度が向上する。これはメタン発酵槽のコンパクト化、更には設備建設費の低コスト化およびランニングコストの低減が期待できる。

### 3. エネルギー回収の有効性

水素・メタン二段発酵のエネルギー回収を、ビール仕

込み工程で排出する麦芽粕を搾った排液を原料液としてメタン単独発酵と比較した[3]。水素発酵微生物には高効率水素生産菌株 *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* PEH9を採用した[4]。またメタン発酵にはビール工場の嫌気性排水処理設備から採取した微生物群（グラニューク汚泥）を用いた。表1に実験結果を示した。生成したバイオガスの組成は水素が50~60%、二酸化炭素が40~50%であり、含硫化合物は検出限界(1ppb)以下と極めて低かった。これより、燃料電池などへの利用に脱硫処理の必要ないことが確かめられた。排水1L当りのエネルギー回収量は、メタン単独発酵の場合は90kJに対し、本二段発酵システムのエネルギー回収量（発酵生成ガス燃焼熱の和）は103kJであり約14%多かった。また、原料液は懸濁固形成分（SS）が多く含んでいるが、前段の水素発酵でSSが14%減少した。SS減少は汚泥の減量に繋がり、排水処理コストの削減の面でも水素・メタン二段発酵が有効であることが検証できた。

表1. ビール仕込み排液1L当りのエネルギー回収量と除去率

	バイオガス	発生量 [L]	エネルギー回収量 [kJ]	除去率 [%]
水素・メタン二段発酵	水素	2.2	24	103
	メタン	2.2	79	
メタン発酵	メタン	2.5	90	90

供給排液：COD<sub>Cr</sub> : 15000 mg/L SS : 21000 mg/L pH 3~5

### 4. 製パン廃棄物を用いた900L容水素発酵実証試験

前項の知見を踏まえ、パイロットプラント規模の実証試験を行った。900L容の水素発酵装置を製作し、製パン廃棄物（含水率約33%）を原料に連続発酵試験を実施した[4]。図2に900L容水素発酵装置フローを、図3に900L容水素発酵装置外観を、図4に原料投入作業を示した。製パン廃棄物25~50kgを水道水に懸濁して1kLとし原料とした。水素生産微生物には前述の水素発酵微生物を用い、発酵温度60°C、pH6.0とした。発酵液体積500L、原料供給量250~500L/日の条件で操作を行い、300日間の連続運転に成功した。水素発酵は酸生成反応であり、糖が全て酢酸に変換された仮定での水素収率は、4.0mol-H<sub>2</sub>/mol-構成糖となる。これに対して平均3.2mol-H<sub>2</sub>/mol-構成糖という高い水素収率で安定的に水

素発酵を行なうことができた。また、製パン廃棄物を12.5kg/日で供給した場合、平均で2900L/日のバイオガスが発生し、このうち1600Lが水素であった。

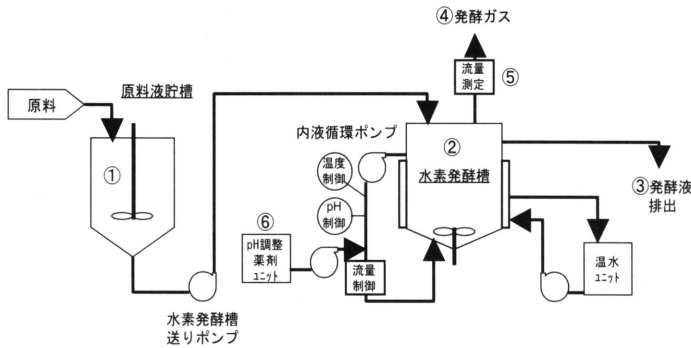


図2. 900L容水素発酵装置フロー



図3. 900L容水素発酵装置  
外観



図4. 原料投入作業  
外観

水素発酵を行う構造とし、pH調整計と薬注設備を設けた。水素発酵槽からの液の排出は外気を遮断してオーバーフローする自然排出とした。水素排液は一旦排液槽に受け、200メッシュ篩機により固液分離を行い、液相分を後工程のメタン発酵装置に送液した。メタン発酵装置には発酵を高速化するために、メタン生産微生物を高密度化する凝集性メタン菌汚泥(グラニュール汚泥)を使用した。

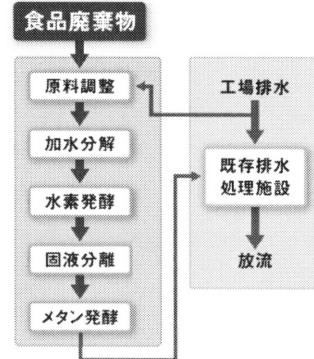


図5. 実証設備フロー

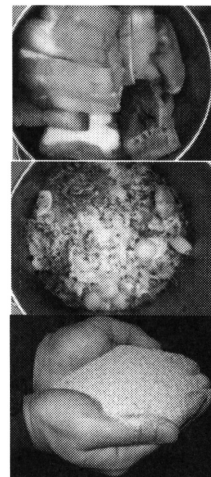


図6. 原料とした製パン廃棄物・  
食品廃棄物・オカラ（上段より）

### 5. 食品廃棄物を用いた5m<sup>3</sup>容水素発酵実証試験

#### ①実証設備概要

前述の成果に基づき、更に実証設備のスケールアップを行い、現在試験中である[5]。具体的には食品廃棄物を溶解処理・供給する原料溶解槽、5m<sup>3</sup>容水素発酵槽、水素排液からバイオガスを生成するメタン発酵装置を設計・製作し、試験サイトに据付けた。図5に設備概略フローを、図6に原料に用いた製パン廃棄物・食品廃棄物・オカラを、図7、8に、5m<sup>3</sup>水素発酵装置外観、メタン発酵装置外観を示した。

原料は粉砕機にて粉砕し、原料溶解槽(1m<sup>3</sup>容×2基、攪拌機付)に移した。可溶化処理後の原料液は送液ポンプにより5m<sup>3</sup>容水素発酵槽に設定流量で連続供給した。供給原料液の濃度は希釈水を適宜原料液ラインに注入して調整した。水素発酵槽には微生物固定化担体を設置し、この担体に高密度に捕捉させた前述の水素発酵微生物が

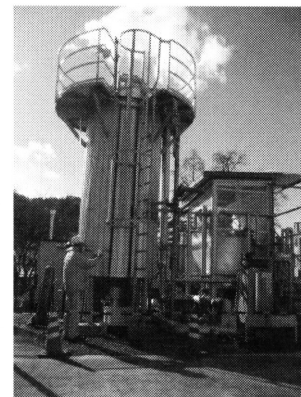


図7. 5m<sup>3</sup>水素発酵装置外観



図8. メタン発酵装置外観

②難消化性食品廃棄物の可溶化条件の確立

水素発酵への前処理として食品廃棄物の可溶化方法の確立するために、製パン廃棄物、難消化性である食品廃棄物とオカラを原料にして、処理日数2日で固形分可溶化率80%以上を目標に条件を選定した。食品廃棄物はレストランで発生した残渣を用い、オカラは食品廃棄物収集会社から入手した。

筆者らの処理方法にて可溶化処理を施し、前述と同じ水素発酵微生物にて水素発酵を実施した結果、食品廃棄物では原料中の糖質の約89wt%が可溶化して水素に変換できたためこれを条件とした。オカラも0.4%の熱アルカリ処理およびセルラーゼ処理により固形分溶解率約80wt%を得たためこれを条件とした。

③連続水素生産技術の確立

連続水素生産試験を実施し、製パン工場残渣である製パン廃棄物から単位構成糖当たりの水素生産を3.0kmol-H<sub>2</sub>以上/kmol構成糖、原料基準の水素ガス化率60wt%以上を目標とした。また、食品廃棄物、オカラは、水素生産2.0kmol-H<sub>2</sub>以上/kmol構成糖、原料基準の水素ガス化率60%以上を目標とした。一方で、本システムの商業的利用にあたっては設備供給先の従事者が使用することから、ハンドリングの容易な運転方法の確立が必要である。今回は、実証設備の運転要員を地域より採用して実技指導を行った後、作業を行った。図9、10に食品廃棄物搬入と食品廃棄物粉碎作業を示した。



図9. 食品廃棄物搬入



図10. 食品廃棄物粉碎作業

図11、12に、製パン廃棄物および食品廃棄物の水素発酵状況を示す。製パン廃棄物(25kg/m<sup>3</sup>、全糖10.9kg/m<sup>3</sup>)ではガス組成は水素55~60%、二酸化炭素約40~45%で推移し、水素生産収率2.9kmol-H<sub>2</sub>/kmol構成糖を得た。食品廃棄物(25kg/m<sup>3</sup>、全糖11.8kg/m<sup>3</sup>)でもほぼ同様に、水素約55%、二酸化炭素約45%で推移し、水素生産収率2.4kmol-H<sub>2</sub>/kmol構成糖を達成した。表2に、水素生産収率とガス化率をまとめた。製パン廃棄物では、原料中の糖質85%が水素生産微生物により水素ガス化された。食品廃棄物も同様にガス化率80%を得た。オカラは可溶化段階でゲル化して処理が進まなかったため水素収率は目標値に至らなかったため、改めてセミパイロットスケール(30L)で可溶化条件を再設定したところ、水素生産収率2.8kmol-H<sub>2</sub>/kmol構成糖を達成した。

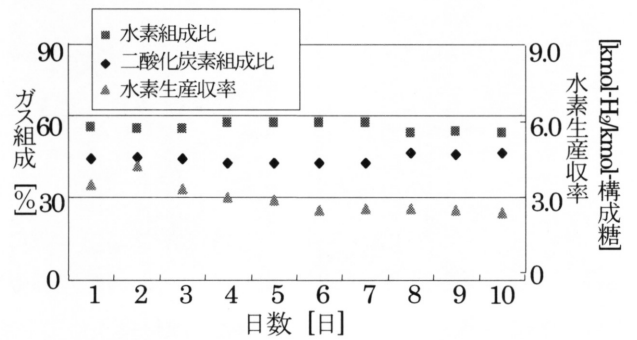


図11. 製パン廃棄物を原料とした水素発酵

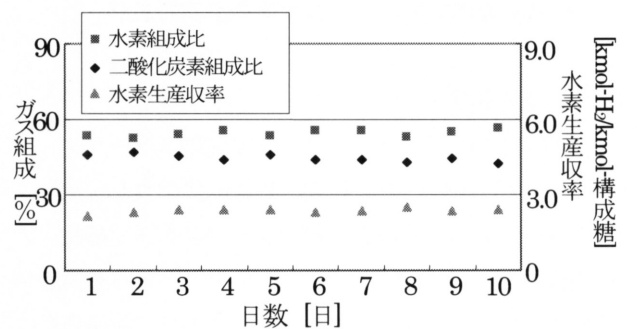


図12. 食品廃棄物を原料とした水素発酵

表2. バイオマスの水素生産収率とガス化率

使用原料	水素生産収率 [kmol-H <sub>2</sub> /kmol構成糖]		ガス化率 [%]	
	目標	結果	目標	結果
製パン廃棄物	3.0 以上	2.9	60% 以上	85
食品廃棄物		2.4		80
オカラ (セミアット)	2.0 以上	0.7 (2.8)		65 (67)

単に食品廃棄物と言っても、発生する場所により多種多様である。今後は長期運転を行い、課題抽出と対策、水素生産の最適条件と安定した運転操作の確立を目指し、それらの成果を実用化への足がかりとしたい。

## 6. 農業残渣を用いた水素発酵試験

農業残渣の利活用は、世界の一次エネルギーの約3割を賄える資源量に相当すると考えられている[6]。しかし、大半は繊維質を多く含み難資化性であるため、生物的、化学的処理が困難である。製糖工場でサトウキビから糖蜜を搾汁した後に発生する絞り粕(バガス)もその一つである。バガスは主に製糖工程での熱エネルギー源としてボイラの燃料に利用されているが、尚も余剰が発生している。そこで筆者らはバガスを用いて水素発酵を試みた[7]。

### ①可溶化条件の確立

筆者らの処理方法にて処理を施し、可溶化率80%を得た。

### ②バガスを用いた水素生産試験

水素生産収率 $2.0\text{kmol-H}_2/\text{kmol}$ 構成糖を目標とした。1L容発酵槽に前述と同じ水素発酵微生物を固定化させ連続発酵を実施した。実験条件は発酵実液500ml、原料液供給200ml/日、発酵温度 $55^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}5.0\sim 5.2$ とした。24日間の連続発酵から、 $2.4\text{kmol-H}_2/\text{kmol}$ 構成糖を達成した。また、発酵前後の原料の全糖値から、ガス化率は91%を得た。

### ③バガスを用いた水素生産実証試験にむけて

実証試験のためには相応の農業残渣の確保が必要である。しかし、国内でバガスなどの農業残渣を大量に確保して実証試験に臨むことは難しい。そこで当社は、農業残渣が豊富かつ供給可能なブラジル国内で水素発酵の実証試験を行うために、ブラジル国営石油会社 PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.<PETROBRAS>および ERGOSTECH, RENEWABLE ENERGY SOLUTIONS LTDA と共同研究を行うこととした。2010年初めよりパイロットスケールの $1\text{m}^3$ 容水素発酵槽による試験を実施する。

## 7. おわりに

食品廃棄物および農業残渣を用いた水素発酵の実証試

験について概説した。難消化性の原料の最適な可溶化条件を確立し、当初想定した水素生産収率を達成した。実用化に向けて更に技術確立を進めたい。また、安定した水素生産のためには、大量かつ定常的なバイオマスの確保が必要である。単に技術開発ではなく、地産地消型のバイオマス回収の仕組みづくりも実現のための大きな要素である。

## 参考文献

1. 環境省; 低炭素社会づくり行動計画(2008)
2. 農林水産省; 食品ロスの削減に向けた検討会, 食品廃棄の現状について(2008), p4
3. 渥美ら; 日本機械学会年次大会講演論文集, 3 (2004), 257-258
4. 沖ら; 化学工学73年会(2008)先端化学産業技術講演要旨集, p41
5. 広島大学; 平成20年度環境省地球温暖化対策技術開発事業, 食品廃棄物のバイオ水素化・バイオガス化に関する技術開発成果報告書(2009)
6. 資源エネルギー庁; バイオマスエネルギー開発・利用戦略の検討状況(2004)
7. 広島大学; 平成19年度環境省地球温暖化対策技術開発事業, 食品廃棄物のバイオ水素化・バイオガス化に関する技術開発成果報告書(2008)

本報告の一部は、環境省地球温暖化技術開発事業「食品廃棄物のバイオ水素化・バイオガス化に関する技術開発」にて行いました。