

2 中小規模バイオマスターゲットとした前処理、水素発酵および後処理プロセス

佐野 彰*¹, 谷生重晴*²

2.1 はじめに

佐野らは、グラニュール汚泥にヒートショックを加えることで、芽胞を形成する水素生産菌のみをスクリーニングし、水素生産グラニュール汚泥（図1）として活用し、その水素生産特性を把握した¹⁾。

谷生研究室の研究グループは、多岐にわたり、嫌気性水素生産菌の単離を重ね、近年、Mesophilic bacterium HN001株（図2）を新規発見し、その基礎特性について把握している²⁾。HN001株は、水素生産速度が高く、水素発酵プロセスの実用化に向け、非常に優れた菌といえる。

このように、水素生産能の高い新規株のスクリーニングも非常に重要であるが、今後の動向として脚光を浴びている燃料電池との併用によるバイオマスからのエネルギー生産を推進するに当たり、水素発酵技術以外にも周辺システムの開発は必要不可欠である。実用化・普及に際しては、その採算性を加味した上で、対象とするバイオマス種を限定することが重要である。以下に、中小規模バイオマスターゲットとした前処理および水素発酵プロセスの概要を述べる。

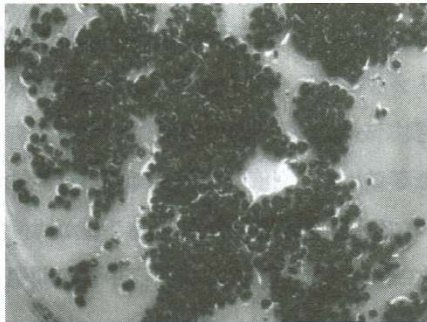


図1 ヒートショックを与えた水素生産グラニュール汚泥

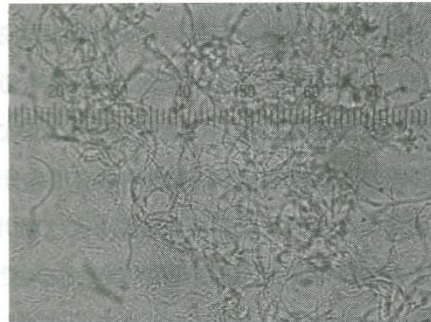


図2 Mesophilic bacterium HN001株の顕微鏡写真

*1 Akira Sano 横浜国立大学 教育人間科学部 産学連携研究員

*2 Shigeharu Tanisho 横浜国立大学 教育人間科学部 教授

2.2 なぜ中小規模バイオマスターゲットにするのか？

燃料電池や水素エネルギーが社会的に注目される中、その水素製造法が水素発酵に比べて、電気分解や改質に偏るには、主に二つの要因がある。ひとつに、燃料電池への適用を考慮すると、水素発酵における水素生産速度が低いことが挙げられる。燃料電池に必要な水素流量は20L/hであるのに対し、現状の水素生産速度は高くても10L/hほどである。ただし、発酵槽を大きく設定することで、対応できるものの、その分、イニシャルコスト・ランニングコストが跳ね上がるので、実用性に乏しい。もうひとつに、水素発酵で排出される廃液は、有機酸やアルコール類であり、排水処理の指標となるBODが高く、後処理として、メタン発酵および排水処理（活性汚泥法など）を要とする点である。この後処理の要因から、現在の研究の主流は水素・メタン発酵（二段発酵）および排水処理による大規模プラントの開発であり、ターゲットとしては、性状が安定した大量廃棄バイオマスとなる。

本プロセスでターゲットとしている中小規模廃棄物では、小さな発酵プロセスで高水素生産速度を実現するために、より糖類およびデンプン類を多く含むバイオマスを選択する。中小規模の工場や地域を対象とすることで、その工場や地域での資源エネルギー循環が成立する。工場から廃棄される中小規模バイオマスは、産業廃棄物としてその処理を外部に委託するのが現状である。そのため、処理費用を低減する目的で、乾燥による減量が必要であったが、本システムは湿式発酵であるので、エネルギーを要する乾燥を省略することができる。また、原位置処理することで、輸送費の削減や輸送に伴う雑菌による腐敗防止にも繋がる。工場内における水素発酵では、比較的利用用途の少ない低温度の廃熱利用もメリットとなる。中小規模バイオマスからの水素生産を実現するには、後処理を簡略することが重要であり、廃液の利用用途を見いだすことが、課題のひとつである。廃液内の有用成分を回収することで、廃液量を低減できる可能性がある。また、減量された廃液を液肥として利用することで、植物育成を促進することが期待できる。この液肥利用も、中小規模バイオマスであるが故に、過剰生産にならず、実用後の問題となり難い。

バイオマスからのエネルギー回収によって成立するCO₂排出権や液肥利用による植物育成の促進に伴うCO₂固定が、地域や社会貢献として評価される時代を思い描くと、地域内での資源エネルギー循環システムは魅力的といえる。

2.3 前処理、水素発酵および後処理プロセスの概略と現状

図3に中小規模バイオマスターゲットにした前処理、水素発酵および後処理プロセスの概略を示す。

固体バイオマスターゲットとした場合、まず、固体バイオマスを破碎し、可溶化する。破碎

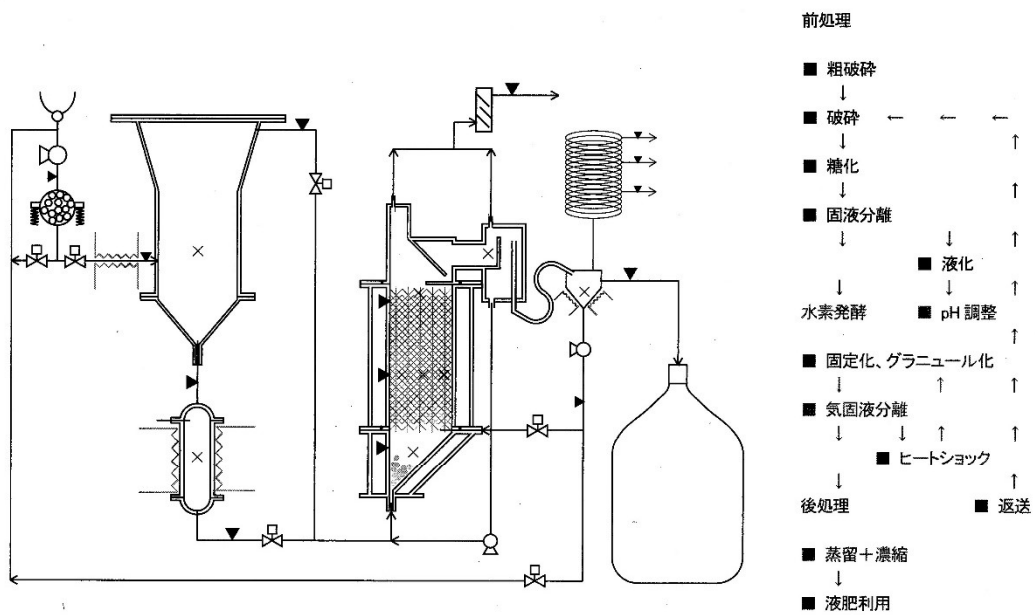


図3 中小規模バイオマスターゲットにした前処理、水素発酵および後処理プロセスの概略

には、粗破碎機および遠心振動ミルを用いる。遠心振動ミルは、遠心振動する容器内のボール同士の衝突により、固体バイオマスを微破碎する機構を持つ。セルロース成分においては、細胞壁を物理的に破壊し、細胞内成分を溶出させる。他のボールミルと比較すると、遠心振動ミルは大きな振幅で操作できるので、大きな破碎力を持つ。また、実用化においては、装置構造が単純であるので、多少の異物が混入しても、故障が起こらないことも、多種多様に廃棄される今日のバイオマスに適する。ボールに鉄球（微量のニッケル、コバルトなども含む）を使用した場合、固体分を破碎すると同時に、ボールの磨耗によって生じる鉄分などを水素発酵槽に供給することで、水素収率の向上に有効な金属イオンの補給を二次的な効果として狙うことができる。遠心振動ミルは余剰汚泥処理の目的として開発されており、本プロセスで発生する余剰汚泥に関しても採用することが可能で、汚泥の返送による、余剰汚泥の減量に有効である。

前処理工程では、破碎後に、糖化・加水分解処理する。糖やデンプンが成分である産業廃棄物をターゲットとした場合は、加水分解処理を必要としないが、セルロース、リグニンやリグノセルロースを含む木質系バイオマスなどを含むバイオマスをターゲットとした場合、糖化・加水分解処理を必要とする。現在、濃・希硫酸や過酸化水素などの酸加水分解後に、セルラーゼなどの酵素糖化に関する特許が多く公開されている³⁾。さらに、水熱処理⁴⁾、酸触媒⁵⁾やセルロース溶剤⁶⁾添加による応用を加えた特許も見られる。糖化処理には、固液分離を介する。これは、水素

発酵槽へ固体分が混入すると、発酵槽内に固体分が堆積し、菌の増殖を妨げたり、雑菌の増殖を促したりするためである。また、水素発酵槽からその固体残渣を排出しなければならないが、固体残渣とともに、菌体フロックもウォッシュアウトするので、水素生産速度に重要な菌体濃度の低下を免れない。分離後の固体分は、液化処理として、アルカリ剤による反応を行う。ここで、アルカリ剤は、有機酸の生成により低下する水素発酵槽のpHの調整に必要である。アルカリ剤による液化処理は薬剤の有効利用としてメリットがある。

水素発酵装置では、水素発酵の高速化において、発酵槽内の菌体濃度が大きく寄与する。高菌体濃度を保持する手法として、微生物固定化法を採用する。これは、発酵槽内に、構造物（固定化担体）を設置し、その担体に微生物を付着させることで、菌体濃度を高める技術である。水素発酵の固定化技術として、板状不織布⁷⁾や炭素繊維で覆われた固定化担体および流動床担体⁸⁾などが特許化されている。また、雑菌の混入による性能低下を防止するために、固液分離部でヒートショックを与え、汚泥の一部を発酵槽内へ返送する。ヒートショックとは、菌が死滅状態で形成する芽胞の耐熱性を利用したスクリーニング操作で、加熱することで、芽胞を形成する水素生産菌のみを選別する。固液接触（菌体と基質）および気固液分離（生成ガス、菌体と代謝物）が水素生産能を左右するので、発酵装置内で、良好に分離・接触する装置構造が求められる。

後処理工程では、蒸留により、有用成分を分離回収し、濃縮することで廃液を減量する。代謝副産物である酢酸、エタノールおよび乳酸は、それぞれ塗料や接着剤の原料、バイオ燃料、生分解性プラスチックとして、利用価値がある。

2.4 前処理および水素発酵プロセスの開発に関する基礎結果

2.4.1 遠心振動ミルによる破碎⁹⁾

余剰汚泥を生分解可能な有機物に変換し、活性汚泥槽に返送することで、排出する余剰汚泥を減量するプロセスが開発されている。電解処理と破碎を組み合わせた処理方法¹⁰⁾や破碎・せん断方法を工夫（超音波¹¹⁾・高圧せん断¹²⁾、超高速水流¹³⁾）、可溶化剤を添加した応用¹²⁾が見受けられる。これらのプロセスは余剰汚泥のゼロエミッション技術として実証されつつある。

本プロセスでは、遠心振動ミルにより固体バイオマスを破碎し、可溶化を施す。また、水素発酵槽で発生する余剰汚泥の生分解化として、遠心振動ミルに返送する。後処理として排水処理工程を設置する場合には、排水処理工程で発生する余剰汚泥にも適応可能である。本実験では、パイロットスケールの遠心振動ミル（中央化工機㈱製：ポッド容積5L、回転速度700rpm、振幅30mm）を用いて、余剰汚泥を破碎した¹⁴⁾。遠心振動ミルの操作条件（破碎時間、ボール径、汚泥量およびボールの充填率）を変化させて、得られた破碎汚泥の生分解性をBOD（Biological Oxygen Demand）により、評価した。結果として、破碎時間12minで破碎性能は一定となり、

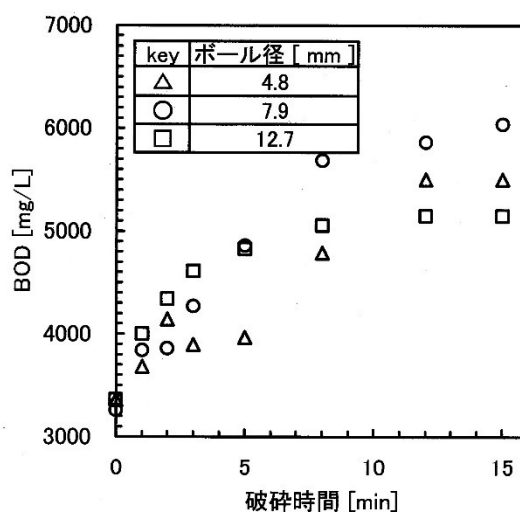


図4 遠心振動ミル破碎による各汚泥量におけるBODの破碎時間変化

ボール径は7.9mmで最適であった。図4に遠心振動ミル破碎による各汚泥量におけるBODの破碎時間変化を示す。ボール充填内の空隙に試料が満たされる汚泥量およびボール充填率の条件で、最も破碎性能を発揮した。

2.4.2 HN001株の固定化

微生物固定化法において、担体種の固定化因子として、素材、形状、大きさ、表面構造、空隙率などがある。本実験では、培養体積1.0Lの小型連続水素発酵装置を用いて、固定化担体の選択を行った。固定化担体種には、珪藻土、焼成珪藻土、活性炭、サラン繊維、サランメッシュ、ポリウレタンフォーム、ポリプロピレン不織布を用いた。発酵槽にすべての固定化担体を充填し、発酵試験を行ったところ、サラン繊維が最も高い性能を示した。次に、サラン繊維を発酵槽内に設置し、発酵試験を行った。培地には、炭素源として廃糖蜜、窒素源としてカザミノ酸（1%）、栄養源として酵母エキス（1%）を用いた。その結果、糖濃度0.5%、滞留時間2.5hの場合、最大収率 $2.5 \text{ mol-H}_2/\text{mol-glucose}$ を得た。糖濃度5%、滞留時間1.5hの場合、最大水素生産速度 $2.4 \text{ L-H}_2/\text{h/L-culture}$ を得た。高濃度条件下で収率が低くなる原因として、糖濃度が高くなると、雑菌（乳酸菌）のコンタミが起りやすく、乳酸代謝が多くなり、HN001株の増殖が抑制されたと考えている。また、廃糖蜜に多く含まれるミネラル分（Na, K, Ca, Mg）の濃度が寄与していることも要因として挙げられる。実験後にサラン繊維に固定化した菌体量を測定すると、200mmあたり9.4g-dryの菌体量が確認された。図5にサラン繊維に固定化したHN001株の様子を示す。



図5 サラン繊維に固定化した菌の様子

2.4.3 グラニュール汚泥へのヒートショック操作

嫌気性汚泥にスクリーニング操作であるヒートショックを与えると、共存する水素生産菌と水素資化性メタン生産菌から、芽胞を形成する水素生産菌のみを選別することができる。水素生産菌が代謝した有機酸および水素を基質として、メタン生産菌がメタンを生成するので、メタン生産菌の死滅により水素収率が向上する。ヒートショック操作を水素発酵にグラニュール汚泥に利用した特許も見られる¹⁵⁾。本実験では、ビール工場の排水処理工程で使用されているメタン発酵グラニュール汚泥（粒子径約1mm）に直接ヒートショックを与え、水素発酵グラニュール汚泥

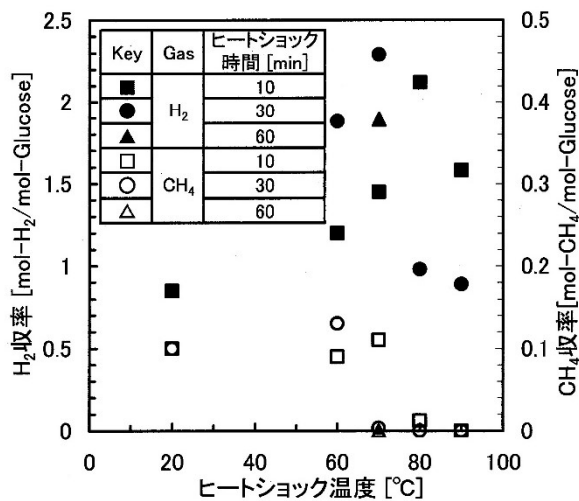


図6 異なるヒートショック時間を与えたグラニュール汚泥を用いた場合の発酵特性に及ぼすヒートショック温度の影響

(図1)を得た。ここで、グラニュール汚泥とは、高菌体濃度下において、菌の自己造粒により顆粒化した汚泥粒子である。各ヒートショック条件で得られたヒートショックグラニュール汚泥100mLをグルコース培地200mL (30g/L)に添加し、バッチ培養にて、水素生産性能に及ぼす最適ヒートショック条件(温度・時間)を模索した。図6に異なるヒートショック時間を与えたグラニュール汚泥を用いた場合の発酵特性に及ぼすヒートショック温度の影響を示す。20℃におけるデータは、ヒートショックを与えていないグラニュール汚泥の結果である。いずれの条件においても、ヒートショックを与えたグラニュール汚泥では水素収率は非常に高くなった。これは、ヒートショック(加熱)により、耐熱性のない水素資化性メタン生産菌が死滅したのに対し、芽胞を形成する水素生産菌は死滅しないためである。ヒートショック温度60℃では、メタンが生成しており、死滅を免れたグラニュール粒子内のメタン生産菌により水素が資化されるため、水素収率は低い。ヒートショック温度80、90℃ではメタン生成率はほぼ0となったが、過熱状態となり水素収率も低くなる。水素生産菌は芽胞の形成により高温にも耐えられる性質を持つが、70℃より高い温度では水素生産菌の一部も死滅するものと考えられる。これらの結果と、グラニュール粒子内の温度変化の測定において、30minで粒子内の温度が70℃に達した結果から、最適ヒートショック温度は70℃・ヒートショック時間30minと決定した。

2.5 おわりに

パイロットプラントや実証プラントによる本プロセスの実証や水素の純化、圧縮、供給、燃料電池といった周辺システムとの連動を長期試験し、実用化を推し進める段階に進みつつある。中小規模バイオマス25 t/dayの処理プラント(水素発酵槽1 m³)を用いて、水素収率2.0 mol-H₂/mol-glucoseの安定性能を確立し、600 m³/dayの水素回収量を目標としている。

文 献

- 1) A. Sano and M. Nakamura, "Hydrogen Fermentation by Using Heat-shocked Granular Sludge", *J. of Chemical Engineering Japan Special Issue Hydrogen Energy*, **39**, 580-582 (2006)
- 2) H. Nishiyama, S. Tanisho, "Fermentative Hydrogen Production by A Newly Isolated Mesophilic Bacterium", *Proceeding of the 8th Asian Hydrogen Energy Conference*, 107-112 (2005)
- 3) 大成建設(株), "木質系バイオマスの糖化方法", 2008-43328

バイオガスの最新技術

- 4) ㈩産業技術総合研究所, “ヘミセルロースを含むバイオマスの糖化方法, 及びそれによって得られた糖”, 2007-74993
- 5) ㈱ダイトーフジテック, “木質系バイオマスからのグルコース生成物とグルコース生成物の製造方法”, 2006-149343
- 6) 日立造船㈱, “セルロース溶剤による溶解と加水分解の組合わせによるバイオマス処理方法”, 2006-223152
- 7) 前田建設工業㈱, “バイオガス製造装置”, 2008-37903
- 8) ㈩産業技術総合研究所, “有機性廃棄物の処理方法”, 2006-167548
- 9) A. Sano, Y. Bando, K. Yasuda, M. Nakamura, A. Senga and E. Kiyokawa, “Enhancement in Biodegradability of Excess Sludge by Using Centrifugal Vibration Mill”, *J. Chem. Eng. Japan*, **38**, 446-449 (2005)
- 10) ㈱日立プラントテクノロジー, “汚泥の処理方法”, 2006-312124
- 11) 松下電器産業㈱, “汚泥処理方法及び汚泥処理装置とそれを用いた汚泥処理システム”, 2008-18304
- 12) 鈴木産業㈱, “余剰汚泥の可溶化システム及び方法”, 2007-268502
- 13) ㈱御池鐵工所, “有機物を使用した発酵細菌培養設備”, 2007-37487
- 14) 中央化工機㈱, “汚泥の処理方法”, 2002-219493
- 15) 住友重機械工業㈱, “水素発酵装置, 排水処理装置及び水素発酵方法”, 2007-319841