

高温・高圧蒸気分解処理を適用したポリ乳酸を原料とする高温嫌気性消化リアクターのメタン生成特性

豊橋技術科学大学 環境・生命工学系 正会員 ○山田剛史, 非会員 吳香琴, 下田将也,
大門裕之, 辻秀人, 平石明

1. はじめに

ポリ(L-乳酸)(PLLA)は、強度や剛性といった機械的性質、耐水性や安全性といった化学的性質、光沢や透明性などの物理的性質に優れており、石油系プラスチックの主な代替材としてもっとも有望視されている。これまで、農業資材、生活衛生資材や包装資材など様々な PLLA 製品が上市されており、PLLA 製品の汎用化がさらに進んでいくと考えられている。将来的に、プラスチック製品としての使命を終えた大量の PLLA 廃材の排出が予想され、それらの処理・再利用が大きな課題となると思われる。"きれいな"PLLA 廃材は、熱分解や加水分解による乳酸へのケミカルリサイクルが可能であるが、飲料や食料などが付着した再生へ向かない PLLA 廃材は、埋め立て、焼却およびコンポスト化が考えられている程度である。カーボンニュートラルの概念より、これらの方法によって処分しても地球的な炭素の増加には影響ないが、再生に向かない PLLA 廃材を有効に利用できれば、無駄のない有機資源の循環サイクルを構築することができる¹⁾。これらの PLLA 廃材の有効な利用方法の一つとして、包装資材などの PLLA 廃材と生ゴミを嫌気性消化リアクターで処理し、これらの有機資源をメタンに転換して回収することが考えられる。しかしながら、嫌気性消化リアクターでは PLLA の生物学的加水分解はほとんど期待できないことから、PLLA の乳酸への加水分解がもっとも律速となる。そのため、嫌気性消化リアクター内において、PLLA の化学的加水分解を促進させる新たな方法を確立する必要がある。PLLA の化学的加水分解に作用する重量平均分子量 (M_w) と結晶化度 (X_c) は、高温・高圧蒸気分解装置があれば比較的簡易な操作で調整できる。そこで我々は、PLLA 廃材を含む有機性廃棄物からメタンを回収するために、高温・高圧蒸気分解処理装置・嫌気性消化リアクターから構成される処理プロセスを考案した¹⁾。この処理プロセスの実現のために、本研究では、良好なメタンガス生成に適した PLLA の M_w と X_c を明らかにするとともに、作製した PLLA を単一の基質とした際の連続的なメタン生成特性を明らかにすることを目的とした。また、本研究では、嫌気性消化リアクター内の微生物群集構造の調査もあわせて行ったので報告する。

2. 実験方法

本実験で使用した PLLA の M_w は、高温・高圧蒸気分解処理により 5,400~219,000 の範囲に調整した。PLLA ($M_w=16,000$ および 38,000) の X_c は、アニール処理により 0~40%に調整した。乳酸放出試験は、バイアル内の無機塩培地 (pH7.0) に対して作製した PLLA (1% [v/v]) をそれぞれ添加して行った。乳酸放出速度は、液体クロマトグラフィーによってバイアル中の乳酸量を経時的に測定した結果をもとに算出した。メタン生成活性評価は、無機塩培地 (pH7.0)、嫌気性消化汚泥 ($MLVSS=5,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) および作製した PLLA (1% [v/v]) を添加したバイアル試験によって行った。両試験は、55 °C で振盪しながら行った。連続的なメタン生成試験は、実験室レベルの高温 (運転温度 55°C) 嫌気性消化リアクター (容積 7 L) を用いて行った。リアクター内の初期汚泥濃度は、 $10,000 \text{ mg-VSS} \cdot \text{L}^{-1}$ に設定した。COD 容積負荷は、PLLA 添加量および水理学的滞留時間によって設定した。MLSS および MLVSS の測定は、下水道試験法²⁾に準じて行った。リアクターおよびバイアル内のメタンは、TCD 付きガスクロマトグラフで測定した。リアクター内に形成された微生物群集構造を明らかにするため、植種源および運転開始 60 日目の嫌気性消化汚泥から DNA 抽出を行った。その後、この DNA をもとに、Illumina MiSeq による 16S rRNA 遺伝子 V3-V4 領域のアンプリコン解析を行った。塩基配列情報を基にした分子系統群への帰属は、Quantitative Insights Into Microbial Ecology パイプラインを用いて行った。

キーワード ポリ乳酸、メタン発酵、重量平均分子量、結晶化度、高温・高圧蒸気分解処理

連絡先 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 豊橋技術科学大学 環境・生命工学系 TEL: 0532-44-6912

3. 実験結果および考察

55°C の温度条件下において、 M_w を調整した PLLA を用いて乳酸放出試験を行ったところ、38,000 以下を示す PLLA から化学的加水分解による乳酸の放出が確認された。 X_c を調整した PLLA の乳酸放出試験では、 X_c が高くなるにつれて乳酸放出速度も高まることも明らかとなった。このことは、PLLA の低分子化および高い結晶化度への調整は、PLLA からの化学的加水分解を促進する効果があることを示していた。次に、 M_w と X_c を調整した PLLA が、実際の嫌気性消化汚泥によってメタン生成が可能なかを調べた。 M_w の異なる PLLA を基質としたメタン生成活性を評価したところ、 $M_w=16,000\sim 38,000$ の範囲でメタン生成が観察された。それらの範囲の内、最大メタン生成活性値を示した PLLA の M_w は約 16,000 であった。メタン生成活性に与える PLLA の X_c の影響について評価した結果、PLLA の X_c が高まるにつれてメタン生成活性が増大することが明らかとなった。これらの結果は、上述した PLLA の化学的加水分解挙動と一致しており、乳酸放出量の増大が、嫌気性消化汚泥のメタン生成活性に直接影響を与えていることがわかった。

次に、高温・高圧蒸気分解処理後の PLLA (M_w =約 16,000, X_c =約 40%) を原料とした高温嫌気性消化リアクターにおける連続的なメタン生成特性を評価した。実験では、高温嫌気性消化リアクターの水理学的滞留時間は 20 日とし、COD 容積負荷 $2\sim 3 \text{ kg-COD}\cdot\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ で運転を行った。その結果、高温嫌気性消化リアクターのバイオガス生成速度は $0.15\sim 0.2 \text{ m}^3\cdot\text{kg-VSS}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ を推移しており、そのメタン濃度は 50% 程度であった。また、運転期間における PLLA のメタン転換率は約 15~25% 程度であった。運転開始 60 日目の高温嫌気性消化リアクター内の主な原核生物群集 (>2%) を調べたところ、フィルミクテス門 (69%)、ユリアーキオータ門 (8%)、バクテロイデス門 (6%)、OP9 門 (3%)、プロテオバクテリア門 (3%)、シネルギステス門 (3%)、WWE1 門 (2%)、テルモトガ門 (2%) に属する系統群で構成されていることがわかった。とくに、高頻度に検出されたフィルミクテス門細菌は、コプロサーモバクター属細菌 (63%) が大部分を占めていた。引き続き、PLLA からのメタン転換率を高めるために、高温嫌気性消化リアクターの詳細な運転方法を検討するとともに、PLLA から放出された乳酸を利用する乳酸酸化細菌やメタン生成アーキアについても明らかにしていく必要がある。

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構 A-STEP 探索タイプ (AS242Z01149N)、第 38 回岩谷科学技術研究助成および中部電気利用基礎研究振興財団平成 23 年度研究助成の支援により行った。ここに深謝の意を表す。

参考文献

- 1) 山田剛史, 平石明: ポリ乳酸およびその廃材を原料とするメタンガス生産, 化学工業, vol.3: pp.48-53, 2015
- 2) 石川清: 下水道試験法 (上巻), 公益財団法人日本下水道事業団 (編), pp.682-684, 2012

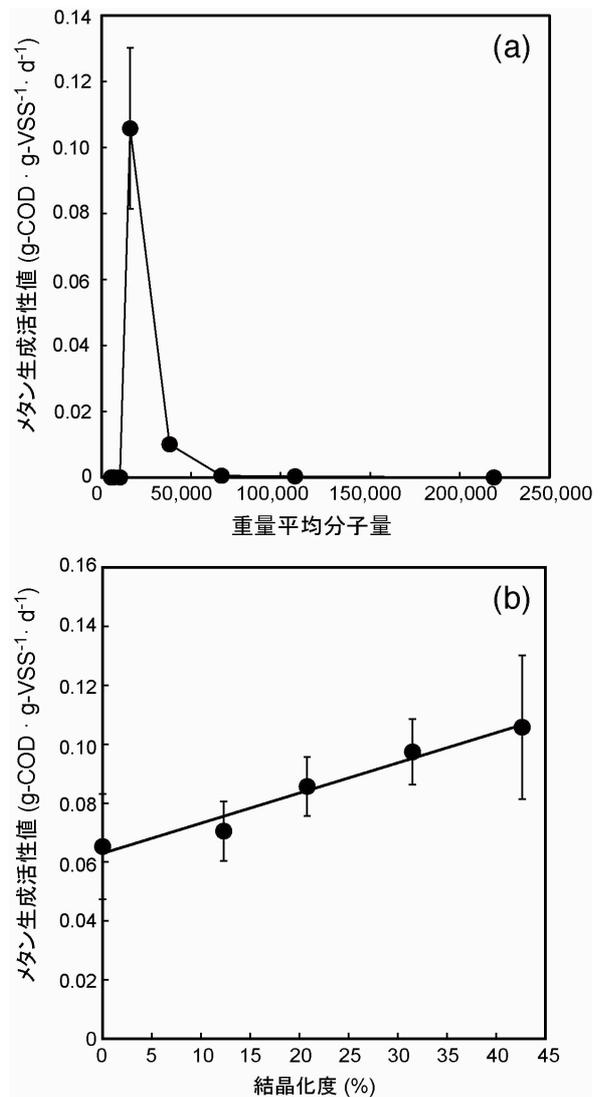


図1 高温・高圧蒸気分解処理法によって物性調整した PLLA を原料とした高温嫌気性消化汚泥のメタン生成の評価。(a) $X_c = 40\%$ を示す PLLA の M_w ごとのメタン生成活性値および (b) $M_w = 16,000$ を示す PLLA の X_c ごとのメタン生成活性値