

明 細 書

発明の名称：

ナノプラスチック除去方法及びナノプラスチック吸着材

技術分野

[0001] 本発明は、ナノプラスチック除去方法及びナノプラスチックを吸着するための吸着材に関する。

背景技術

[0002] 近年マイクロプラスチックやナノプラスチックの生物への影響が問題になりつつある。既に、プランクトンや海洋生物の体内から、これら微小なプラスチックが検出されており、食物連鎖による濃縮の結果、魚にマイクロプラスチックが蓄積され、魚介類を食べる我々も知らず知らずのうちに、微小プラスチックを取り込んでいるのではないかと疑念が出始めている。さらに、微細なナノプラスチックにおいては、大気中に浮遊し、呼吸と同時に体内に取り込んでいること、また、飲料中に存在し、体内に取り込んでいることが疑われている。実際に、近年の研究では、人の血液中に、ナノプラスチックが検出されており、我々の健康被害が危惧されつつある。

[0003] マイクロプラスチックとナノプラスチックの定義は定かではないが、一般的に大きさで分けられ、マイクロプラスチックは100nm～5mm、ナノプラスチックが～100nmとされる。マイクロプラスチックは、一般のフィルターなどにより除去することができるが、ナノプラスチックは、一般的に使用されるネット、フィルターでは除去できないか、除去効率が悪い。そこで、特許文献1には、吸着材として活性炭を用いてナノプラスチックを除去する方法が開示されている。また、非特許文献1には、活性炭を用いたナノプラスチックの除去についての研究結果が記載されている。非特許文献2には、砂濾過や活性炭濾過によるナノプラスチック除去についての研究結果が記載されている。

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の発明において、吸着材とナノプラスチ

ックをどのように接触させるかは具体的に記載されておらず、特許文献1に記載の方法では、ナノプラスチック吸着時間が非常に長く、実用的な吸着方法を開示しているとは言い難い。また、非特許文献1、2記載の技術では、平均粒子径D50が100nm以下のナノプラスチックのような、より小さい、生体細胞壁または細胞間隙をすり抜けるような大きさの粒子の除去については言及しておらず、平均粒子径D50が100nm以下のナノプラスチックの除去に関しては、効果を確認できていない。

- [0005] このような課題に鑑み、本発明は、ナノプラスチックを効率的に除去できる実用的なナノプラスチック除去方法、及び、ナノプラスチックを吸着するための吸着材を提供することを目的とする。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：中国特許出願公開第113998757号明細書

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Science of the Total Environment, 2021, Vol. 791, 148175

非特許文献2：Journal of Hazardous Materials, 2022, Vol. 436, 129011

発明の概要

- [0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成を有する方法によって上記課題を解決できることを見出し、その知見に基づいてさらに検討を重ねることによって本発明を完成した。
- [0009] すなわち、本発明の一態様に係るナノプラスチック除去方法は、流動下でナノプラスチックを吸着材に吸着させることを含み、前記ナノプラスチックの平均粒子径D50が100nm以下であり、前記吸着材の比表面積が700m²/g以上である。
- [0010] 本発明の他の一態様に係るナノプラスチック除去方法は、通液下でナノプ

ラスチックを吸着材に吸着させることを含み、前記ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下であり、前記吸着材の比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

- [0011] 本発明のさらなる一態様に係るナノプラスチックを吸着するための吸着材は、比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、疎水性を有するものであり、前記ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本発明に係る実施形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0013] 本実施形態に係るナノプラスチック除去方法は、流動下または通液下でナノプラスチックを吸着材に吸着させることを含み、前記ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下であり、前記吸着材の比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。このような構成により、前記ナノプラスチックを効率的に除去できる実用的な方法を提供することができる。

- [0014] <ナノプラスチック>

本実施形態において、吸着除去されるナノプラスチックとしては、ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下のものであれば、特に限定されない。前記ナノプラスチックは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのエステル系、6-ナイロン、6,6-ナイロンなどのナイロン系、PMMAなどのアクリル系、ABSなどの複合系などの合成樹脂に由来するものが挙げられる。これらは、単一であっても、複数の種類が共存していても構わない。

- [0015] 本実施形態において、平均粒子径 D_{50} とは、体積基準の累積分布の50%粒子径を意味し、前記ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} の数値は、ディスク遠心沈降光透過法、動的光散乱法、TEM（透過電子顕微鏡）等により算出した値である。

- [0016] <吸着材>

次に、本実施形態のナノプラスチック除去方法に用いられる吸着材について説明するが、当該吸着材は、前記ナノプラスチックを吸着することができるものであり、比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば特に限定されない。

[0017] 前記吸着材としては、例えば、活性炭、メソポーラス炭素、ゼオライト、メソポーラスシリカ、シリカゲル、多孔性金属錯体、金属多孔質体等が挙げられる。これらの中でも前記吸着材は活性炭であることが好ましい。

[0018] 前記吸着材の比表面積は、前記ナノプラスチックに対して相互作用を示すに十分な比表面積であればよく、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば特に限定されないが、好ましくは $1155\text{ m}^2/\text{g} \sim 4000\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1200\text{ m}^2/\text{g} \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $1250\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ である。前記比表面積が $1155\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることによって、ナノプラスチックを十分に吸着することができ、より確実にナノプラスチックを効率的に除去することができる。前記比表面積が $4000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることによって、吸着材は流動下または通液下においても微細化することがなく、十分な機械強度をより確実に有することができる。

[0019] 本実施形態において、比表面積とは、窒素吸着法により算出されるBET比表面積のことをさす。この比表面積の測定方法は、公知の方法で測定可能であり、例えば、窒素吸着等温線測定を行い、得られた吸着等温線から算出する方法等が挙げられる。より具体的には、実施例に記載の方法で測定することができる。

[0020] 流動下でナノプラスチックを除去する際に使用する前記吸着材の平均粒子径D50は、特に限定されないが、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。前記吸着材の平均粒子径D50が $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、流動下での吸着質との接触効率が向上しナノプラスチックを効率的に除去できる方法を提供できるという利点がある。前記吸着材の平均粒子径D50が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、吸着材の取り扱い性が向上する

という利点がある。

- [0021] 通液下でナノプラスチックを除去する際に使用する前記吸着材の平均粒子径 D_{50} は、特に限定されないが、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。前記吸着材の平均粒子径 D_{50} が $1000\mu\text{m}$ 以下であることにより、通液下のような吸着質との接触時間が短い条件においてもナノプラスチックを効率的に除去できる方法を提供できるという利点がある。前記吸着材の平均粒子径 D_{50} が $0.1\mu\text{m}$ 以上であることにより、通液下における通液抵抗を高めることなくナノプラスチックを効率的に除去できる方法を提供できるという利点がある。
- [0022] 本実施形態において、前記吸着材の平均粒子径 D_{50} は、レーザー回折・散乱法により測定される粒度分布（累積分布）より算出される値であり、例えば、マイクロトラック・ベル社製の湿式粒度分布測定装置（マイクロトラックMT3200）などにより測定できる。
- [0023] 前記吸着材は疎水性を有することが好ましい。このような構成によって、吸着材とナノプラスチックとの親和性が高まり、吸着材にナノプラスチックが吸着されやすいといった利点がある。本実施形態において、疎水性を有するとは、吸着材表面の疎水性だけでなく、細孔内表面をも含む吸着材全体としての疎水性を意味する。
- [0024] 疎水性を発現するためには、Boehm法によって測定される前記吸着材の官能基量が $0.01\text{meq/g}\sim 1.2\text{meq/g}$ であることが好ましく、 $0.05\text{meq/g}\sim 1.0\text{meq/g}$ であることがより好ましく、 $0.1\text{meq/g}\sim 0.8\text{meq/g}$ であることがさらに好ましい。前記官能基量が 1.2meq/g 以下であることによって、吸着材とナノプラスチック間の疎水性相互作用をより確実に発揮することが可能であり、ナノプラスチックを効率的に除去することができる。前記官能基量が 0.01meq/g 以上であることによって、吸着材への水の浸透が十分となり、ナノプラスチ

ックを効率的に除去できるという利点がある。

[0025] B o e h m法は、公知の酸塩基滴定法であり、詳細は、後述の実施例に記載される。このB o e h m法では、吸着材の単位質量（g）あたりの酸性官能基の合計ミリ当量（m e q）として、官能基量を求めることができる。

[0026] （吸着材の製造方法）

本実施形態のナノプラスチック除去方法に用いられる吸着材の製造方法は特に限定されないが、例えば、前記吸着材が活性炭である場合の製造方法について以下に例示する。

[0027] 活性炭の原料としては、例えば、炭素質材料が挙げられる。原料となる炭素質材料としては、特に限定されないが、例えば植物系炭素質材料（例えば、木材、鉋屑、木炭、ヤシ殻やクルミ殻などの果実殻、果実種子、パルプ製造副生成物、リグニン、廃糖蜜等の植物由来の材料）、鉱物系炭素質材料（例えば、泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭、コークス、コールタール、石炭ピッチ、石油蒸留残渣、石油ピッチ等の鉱物由来の材料）、合成樹脂系炭素質材料（例えば、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル樹脂等の合成樹脂由来の材料）、天然繊維系炭素質材料（例えば、セルロース等の天然繊維、レーヨン等の再生繊維等の天然繊維由来の材料）等が挙げられる。これらの炭素質材料は、単独で使用してもよく、または2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0028] これらの炭素質材料のうち、高比表面積が得られやすいという観点から、ヤシ殻またはフェノール樹脂を使用することが好ましい。

[0029] これらの炭素質材料を炭化处理して用いてもよい。炭化处理を必要とする場合、前記炭素質材料に対して、通常、酸素または空気を遮断した環境下において、例えば400℃～800℃、好ましくは500℃～800℃、さらに好ましくは550℃～750℃程度で炭化处理を行うことができる。その後、必要に応じて粒度調整を行ってもよい。

[0030] 上述した炭素質材料または炭化处理した炭素質材料に対して賦活処理を行う。賦活処理とは、炭素質材料の表面に細孔を形成し、多孔質体である活性

炭に変える処理である。賦活処理は、当該技術分野において一般的な方法により行うことができ、特に限定されず、主に、ガス賦活処理または薬剤賦活処理の2種類の処理方法を挙げることができる。これらのうち、ナノプラスチック除去用として使用する場合、不純物の残留が少ないという観点から、ガス賦活処理が好ましい。

[0031] 前記ガス賦活処理（後述する二次ガス賦活処理と区別するために、以下「一次ガス賦活処理」とも称す）は、例えば、流動層、多段炉、回転炉などを用いて、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、燃焼ガス、またはこれらの混合ガスの存在下で、炭素質材料を加熱する処理である。加熱温度は、特に限定されず、例えば、所望の活性炭の比表面積となるように適宜調整することができ、好ましくは700℃～1100℃、より好ましくは800℃～980℃、さらに好ましくは850℃～950℃程度の温度において行われる。賦活時間、昇温速度、ガス分圧、及びガス供給量は特に限定されず、選択する炭素質材料の種類、形状、サイズに応じて、例えば、所望の活性炭の比表面積（700 m²/g 以上）となるように適宜調整すればよい。前記ガス分圧は、例えば、安全性および反応性を考慮すると、水蒸気分圧が10%～40%である水蒸気含有ガスを用いてガス賦活処理を行うことが好ましい。ガスの全圧は1気圧（約0.1 MPa）である。ガス供給量は、例えば、炭素質材料100gに対して、0.1 L/分～50 L/分とすることが好ましく、このような範囲とすることによって賦活反応をより効率よく進行させることができる。

[0032] 前記一次ガス賦活処理によって得られた活性炭（二次ガス賦活処理後に得られる活性炭と区別するために、以下「原料活性炭」とも称す）に対して、さらにガス賦活処理（二次ガス賦活処理）を行ってもよい。二次ガス賦活処理を行う場合には、二次ガス賦活処理前に原料活性炭中のカリウム元素を低減させ、カルシウム元素を含有させる工程を行うことが好ましい。

[0033] カリウム元素を低減させる方法は、特に限定されず、例えば、酸を含む洗浄液による洗浄、およびイオン交換作用によるカリウム成分と別種成分（例

えばカルシウム成分)との入れ替えなどが挙げられる。

- [0034] 前記カルシウム元素を含有させる方法は、特に限定されず、上記のカリウム元素が低減された原料活性炭に、カルシウム元素供給源を接触させる方法などが挙げられる。これにより、カルシウム元素供給源が、原料活性炭の表面および細孔中に付着する。カルシウム元素を含有させた原料活性炭に含まれるカルシウム元素含有量は0.1質量%～5質量%であることが好ましい。カルシウム元素含有量は後述する実施例に記載の方法で算出することができる。
- [0035] カルシウム元素供給源を接触させる方法としては、特に限定されず、例えば、カルシウム元素供給源の水溶液を原料活性炭にスプレーする方法、カルシウム元素供給源の溶液に原料活性炭を浸漬する方法、及び原料活性炭とカルシウム元素供給源とを混合する方法などが挙げられる。中でも、カルシウム元素供給源の水溶液を原料活性炭にスプレーする方法は、原料活性炭の表面及び細孔中にカルシウム元素供給源を均一に付着させやすいことから好ましい。
- [0036] 前記カルシウム元素供給源としては、特に限定されず、例えば、非水溶性カルシウム化合物または水溶性カルシウム化合物などを用いることができる。前記カルシウム元素供給源は単独で、または2種類以上を組み合わせを用いることができる。
- [0037] 前記二次ガス賦活処理は、前記一次ガス賦活処理についての説明と同様に、例えば、流動層、多段炉、回転炉などを用いて、前記温度範囲で、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、燃焼ガス、またはこれらの混合ガスの存在下で行うことができる。
- [0038] 前記二次ガス賦活処理における加熱温度、賦活時間、昇温速度、ガス分圧、及びガス供給量は特に限定されず、上述の一次ガス賦活処理と同様の説明ができる。
- [0039] 前記薬剤賦活処理としては、例えば、塩化亜鉛、塩化カルシウム、リン酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、及び、

水酸化カルシウム等の賦活剤を炭素質材料と混合し、不活性ガス雰囲気下で加熱する公知の方法で行うことができる。前記不活性ガスとしては、特に限定されないが、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、またはそれらの混合ガス等が挙げられる。

[0040] 前記薬剤賦活処理は、具体的には、例えば、国際公開第2020/179745号公報に記載の方法により行うことができる。

[0041] 前記活性炭は疎水化状態であるか、疎水化処理されることが好ましい。活性炭を疎水化状態とする方法としては特に限定されるものではなく、例えば、上述した賦活処理において活性炭が酸化されることを抑制するため、賦活処理終了時に低温まで冷却して活性炭を取り出す、または、賦活処理終了時に供給ガスを全圧1気圧のもとで窒素分圧1気圧程度となるように切り替えて（つまり、窒素雰囲気下で）活性炭を取り出すといった方法を例示することができる。活性炭を疎水化処理する方法としては、特に限定されるものではなく、活性炭を還元ガス雰囲気下で熱処理する、または、不活性ガス雰囲気下で熱処理するなどの方法を例示することができる。ここで、還元ガスとは、例えば、水素、一酸化炭素、メタンなどの炭化水素ガス等であり、不活性ガスとは、例えば、アルゴン、窒素、ヘリウム等である。

[0042] 前記活性炭に対して、必要に応じて洗浄および乾燥を行ってもよい。具体的には、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属等の不純物を含むヤシ殻等の植物系炭素質材料または鉱物系炭素質材料を活性炭の原料とした場合、灰分や薬剤等を除去するために必要に応じて洗浄することができる。洗浄には鉱酸や水が用いられ、鉱酸としては洗浄効率の高い塩酸が好ましい。

[0043] 前記活性炭に対して、必要に応じて粉碎処理および／または分級処理してもよい。具体的には、例えば、所望の活性炭の平均粒子径D50とするために、粉碎処理および／または分級処理することができる。

[0044] 前記粉碎処理は、一般的に活性炭の粉碎に用いられる粉碎装置を用いて行うことができる。前記粉碎装置としては、例えば、エロフォーミル、ロッ

ドミル、ローラーミル、ハンマーミル、ブレードミル、ピンミル等の高速回転ミル、ボールミル、ジェットミル等を挙げることができる。前記分級処理は、一般的に活性炭の分級に用いられる方法、例えば、篩を用いた分級、湿式分級、乾式分級等の処理方法より行うことができる。前記湿式分級に使用する湿式分級機としては、例えば重力分級、慣性分級、水力分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。前記乾式分級に使用する乾式分級機としては、沈降分級、機械的分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。

[0045] このような処理を経て得られた活性炭または市販の活性炭の形状は、粉末状、粒子状、繊維状（糸状、織り布（クロス）状、フェルト状）、ペレット状、球状等のいずれの形状でもよく、用途によって適宜選択することができる。これらの形状のうち、体積当たりの吸着性能が高いという観点から、粉末状であることが好ましい。

[0046] <ナノプラスチックの除去方法>

本実施形態に係るナノプラスチック除去方法は、流動下で前記ナノプラスチックを前記吸着材に吸着させることを含む。前記流動下とは特に限定されるものではなく、前記吸着材に流動性が認められる条件下であればよい。例えば、前記ナノプラスチックを含む液体に前記吸着材を含ませて、これを振盪させた状態は、流動下にあるといえる。

[0047] 前記流動下における吸着材の流動性、すなわち移動速度は、特に限定されるものではなく、通常 $0.1 \text{ cm/s} \sim 100 \text{ m/s}$ の範囲、好ましくは $0.5 \text{ cm/s} \sim 90 \text{ m/s}$ の範囲、より好ましくは $1 \text{ cm/s} \sim 50 \text{ m/s}$ の範囲で実施される。遅すぎる移動速度では、吸着速度よりも吸着質の拡散速度が遅くなるため、吸着質の供給が追い付かず、十分な吸着力が発揮できないおそれがある。早すぎる移動速度では、吸着速度が吸着材の表面を吸着質が通過する速度よりも遅く、十分な吸着量を担保することが難しい。

[0048] また、本実施形態に係るナノプラスチック除去方法は、通液下で前記ナノプラスチックを前記吸着材に吸着させることを含む。前記通液下とは特に限

定されるものではなく、前記ナノプラスチックを含む液体に流動性が認められ、吸着材が固定された条件下であればよい。例えば、前記吸着材を充填層に充填した場合や、バインダー等で成形加工しフィルター化した場合に、前記ナノプラスチックを含む液体を前記吸着材に接触させた状態は通液下にあるといえる。

[0049] 前記通液下における前記ナノプラスチックを含む液体の流動性、すなわち移動速度としては特に限定されるものではなく、通常 $0.1 \text{ cm/s} \sim 100 \text{ m/s}$ の範囲、好ましくは $0.5 \text{ cm/s} \sim 90 \text{ m/s}$ の範囲、より好ましくは $1 \text{ cm/s} \sim 50 \text{ m/s}$ の範囲で実施される。遅すぎる移動速度では、吸着速度よりも吸着質の拡散速度が遅くなるため、吸着質の供給が追いつかず、十分な吸着力が発揮できないおそれがある。早すぎる移動速度では、吸着材の表面を吸着質が通過する速度よりも、吸着速度が遅く、十分な吸着量を担保することが難しい。

[0050] 本実施形態において、前記ナノプラスチックを含む液体としては、水、エタノールなど人体に影響の少ない液体が利用される。前記液体は不純物を含んでいてもよい。この不純物に関しては特に限定されるものではなく、例えば、前記液体は二酸化炭素などの常温で気体の物質、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどの金属塩などを含んでいてもよい。

[0051] 本実施形態において、ナノプラスチックを除去する際の温度としては、特に限定されず、実施圧力に依存するが、通常は大気圧において $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは、 $1^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $4^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で実施される。

[0052] 本実施形態において、ナノプラスチックを除去する際の圧力としては、減圧下から加圧下、いずれの圧力下で実施しても構わない。低すぎる圧力では、液体の気化による吸着材表面の吸着力が低下するため好ましくなく、高すぎる圧力では、特別な装置を必要とするため好ましくない。よって、通常 $0.1 \text{ 気圧} \sim 5 \text{ 気圧}$ の範囲、好ましくは、 $0.5 \text{ 気圧} \sim 3 \text{ 気圧}$ の範囲で実施する。

- [0053] 前記吸着材 1 g あたりに除去された前記ナノプラスチック除去量が 0.45 mg / g - 吸着材以上であることが好ましく、0.5 mg / g - 吸着材以上であることがより好ましい。
- [0054] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。
- [0055] 第 1 の態様におけるナノプラスチック除去方法は、流動下でナノプラスチックを吸着材に吸着させることを含み、前記ナノプラスチックの平均粒子径 D50 が 100 nm 以下であり、前記吸着材の比表面積が 700 m² / g 以上である。このような構成により、前記ナノプラスチックを効率的に除去できる実用的な方法を提供することができる。
- [0056] 第 2 の態様におけるナノプラスチック除去方法は、通液下でナノプラスチックを吸着材に吸着させることを含み、前記ナノプラスチックの平均粒子径 D50 が 100 nm 以下であり、前記吸着材の比表面積が 700 m² / g 以上である。このような構成により、前記ナノプラスチックを効率的に除去できる実用的な方法を提供することができる。
- [0057] 第 3 の態様におけるナノプラスチック除去方法は、第 1 または第 2 の態様におけるナノプラスチック除去方法において、前記吸着材が活性炭である。このような構成により、前記ナノプラスチックを効率的に除去できる実用的な方法をより確実に提供することができる。
- [0058] 第 4 の態様におけるナノプラスチック除去方法は、第 1 ～第 3 のいずれか 1 つの態様におけるナノプラスチック除去方法において、前記吸着材の平均粒子径 D50 が 1000 μm 以下である。このような構成により、通液下のような、前記ナノプラスチックを含む液体と吸着材との接触時間が短い条件においてもナノプラスチックを効率的に除去できる方法を提供することができる。
- [0059] 第 5 の態様におけるナノプラスチック除去方法は、第 1 ～第 4 のいずれか 1 つの態様におけるナノプラスチック除去方法において、前記吸着材が疎水性を有する。このような構成により、前記吸着材と前記ナノプラスチックと

の親和性が高まり、前記吸着材に前記ナノプラスチックが吸着されやすい。
そのため、前記ナノプラスチックを効率的に除去できる実用的な方法をより
確実に提供することができる。

[0060] 第6の態様におけるナノプラスチック除去方法は、第1～第5のいずれか
1つの態様におけるナノプラスチック除去方法において、B o e h m法によ
って測定される前記吸着材の官能基量が 1.2 meq/g 以下である。この
ような構成により、前記吸着材と前記ナノプラスチック間の疎水性相互作用
をより確実に発揮することが可能である。そのため、前記ナノプラスチック
を効率的に除去できる実用的な方法をより確実に提供することができる。

[0061] 第7の態様におけるナノプラスチックを吸着するための吸着材は、比表面
積が $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、疎水性を有するものであり前記ナノプラスチ
ックの平均粒子径 $D50$ が 100 nm 以下である。このような構成により、
前記吸着材と前記ナノプラスチックとの親和性が高まり、前記吸着材に前記
ナノプラスチックが吸着されやすいため、前記ナノプラスチックを効率的に
除去することができる。

[0062] 第8の態様におけるナノプラスチックを吸着するための吸着材は、第7の
態様におけるナノプラスチックを吸着するための吸着材において、前記吸着
材が、B o e h m法によって測定される官能基量が 1.2 meq/g 以下で
ある。このような構成により、前記吸着材と前記ナノプラスチック間の疎水
性相互作用をより確実に発揮することが可能であり、前記ナノプラスチック
を効率的に除去できるという利点がある。

実施例

[0063] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲
はこれらに限定されるものではない。

[0064] 後述する吸着材の平均粒子径 $D50$ 、比表面積、及び官能基量は以下のよ
うにして測定した。

[0065] <吸着材の測定方法>

[平均粒子径 $D50$]

測定対象である吸着材を、界面活性剤およびイオン交換水と混合して分散液を調製し、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル（株）社製「MT3200」）を用いて吸収法にて、吸着材の平均粒子径D50を測定した。前記分散液の濃度は同装置で表示される測定濃度範囲に収まるように調整した。また、分散液調製時の界面活性剤には、和光純薬工業（株）社製「ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル」を用い、測定に影響する気泡などが発生しない適当量を添加した。分析条件を以下に示す。

[0066] （分析条件）

測定回数；1回

測定時間；30秒

分布表示；体積

粒径区分；標準

計算モード；MT3000

溶媒名；WATER

測定上限；1408 μm 、測定下限；0.243 μm

残分比；0.00

通過分比；0.00

残分比設定；無効

粒子透過性；吸収

粒子屈折率；N/A

粒子形状；N/A

溶媒屈折率；1.333

DV値；0.0500～0.2000

透過率（TR）；0.730～0.920

拡張フィルター；無効

流速；50%

超音波出力；40W

超音波時間；180秒

粒度分布測定で得られた体積基準の累積分布が50%となる粒子径を平均粒子径D50とした。

[0067] [比表面積]

マイクロトラック・ベル株式会社製のBELSORP-miniを使用し、測定対象である吸着材を窒素気流下（窒素流量：50mL/分）にて300℃で3時間加熱した後、77Kにおける吸着材の窒素吸着等温線を測定した。得られた吸着等温線からBET式により多点法による解析を行い、得られた曲線の相対圧 $P/P_0=0.01\sim0.1$ の領域での直線から吸着材の比表面積を算出した。

[0068] [官能基量]

吸着材の表面官能基量を、H. P. Boehm, Advan. Catal., 1966, 16, 179等に基づき公知の塩酸滴定法によって測定した。具体的には、まず、(株)高純度化学研究所製のナトリウムエトキシドを用いて、0.1Nのエタノール溶液を測定溶液として調製した。この測定溶液25mLに、測定対象である吸着材を0.5g加え、25℃で24時間攪拌した。攪拌後、遠心分離にて測定溶液と吸着材とを分離し、当該測定溶液10mLを採取し、スイスMetrohm社製「888Titrando」を用いて、0.1Nの塩酸でpH4.0となる点を滴定終点として中和滴定を行い、試料滴定量を求めた。一方、試料を含まない溶液で空試験を行い、空試験滴定量も求め、下記式(1)により表面官能基量を算出した。

[0069] 表面官能基量 (meq/g) = {空試験滴定量 (mL) - 試料滴定量 (mL)} × 0.1 × f (塩酸ファクター) / 使用した吸着材重量 (g) × 25 (mL) / 10 (mL) (1)

[0070] <吸着材>

本実施例で使用した吸着材は以下の通りである。

[0071] [吸着材1]

炭素質原料を瀝青炭とし、650℃で乾留をすることで乾留品を得た。得

られた乾留品 600 g を炉に投入し、水蒸気分圧 15 %、二酸化炭素分圧 11 %、窒素分圧 74 % の混合ガスを、ガスの全圧 1 気圧でかつ流量 80 L / 分で炉内に供給し、880 °C の条件で 3 時間、賦活処理を行った。その後、供給ガスを窒素分圧 100 % のガスに切り替えて、880 °C で 1 時間処理を行った。得られた賦活処理品を、1 N の塩酸中で洗浄後、イオン交換水を用いて脱塩し、その後 120 °C で乾燥した。得られた乾燥品を 10 ~ 35 mesh 篩 (JIS 規格) に整粒し、吸着材 1 を得た。

[0072] [吸着材 2]

吸着材 1 を、ボールミルで粉碎し、 $D_{50} = 49.3 \mu\text{m}$ である粉末状の吸着材 2 を得た。

[0073] [吸着材 3]

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャーを、ロータリーキルンに投入し、水蒸気分圧 35 % となるようプロパン燃焼ガスと水蒸気を供給し、850 °C の条件で賦活処理を行った。得られた原料活性炭の比表面積は $141 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

[0074] この原料活性炭を 0.3 N の塩酸中で洗浄後、イオン交換水を用いて脱塩し、その後 120 °C で乾燥した。次に、この得られた洗浄活性炭 500 g に対して硝酸カルシウム水溶液 (硝酸カルシウム四水和物 23 g、イオン交換水 117 g) をスプレーした後、120 °C の乾燥機で 5 ~ 7 時間乾燥した。得られたカルシウム元素含有活性炭のカルシウム元素含有量を以下のように測定した結果、0.8 質量% であった。

[0075] (カルシウム元素含有量)

まず、既知濃度の標準液からカリウム元素およびカルシウム元素の含有量についての検量線を作成した。

[0076] 次に、 $20 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有するように粉碎した原料活性炭を $15 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間乾燥した後、所定の容器に 0.1 g 入れた。この容器に、さらに硝酸 (60.0 ~ 62.0 質量%) 10 mL を加えて混合した後、マイクロウェーブ試料前処理装置 (CEM Japan 株式会社製「MARS

6」)を用いて温度210℃、1時間で前処理し、原料活性炭を分解した。

[0077] 得られた溶液を取り出し、200mLとなるようイオン交換水を加えて測定溶液を調製した後、マルチ形ICP発光分析装置（島津製作所株式会社製「ICPE-9820」）を用いて分析した。得られた値と作成した検量線より金属元素濃度を求め、下記式（2）により、カルシウム元素の含有量を求めた。

[0078] カルシウム元素含有量（質量％）＝（（カルシウム元素濃度[mg/L] × 10⁻³ × 0.2[L]）／（原料活性炭の質量[g]））× 100 （2）

[0079] 続いて、得られたカルシウム元素含有活性炭450gを流動炉に入れ、水蒸気分圧15％、二酸化炭素分圧11％、および窒素分圧74％の混合ガスを、ガスの全圧1気圧かつ流量108L／分で炉内に供給し、賦活温度920℃の条件で、賦活収率18.5％となるように賦活を実施した。その後、供給ガスを窒素分圧100％のガスに切り替えて、920℃で1時間処理を行った。得られた賦活品について、1Nの塩酸中で洗浄後、イオン交換水を用いて脱塩し、その後120℃で乾燥した。乾燥後、得られた吸着材をボールミルで粉碎し、D50＝58.6μmである粉末状の吸着材3を得た。

[0080] [吸着材4]

576.9g（乾燥固形分質量で100質量部）の松のおが屑（水分率48質量％）と、564.7g（乾燥固形分質量（濃度100質量％）で160質量部）のリン酸水溶液（濃度85質量％）とを混合した（リン酸とおが屑との質量比（リン酸／おが屑）＝1.6）。混合物を、175℃に設定した循環式乾燥機で、基準となる固形分質量（100質量部＋160質量部＝260質量部）からの質量減少率が16.0質量％となるように加熱した。加熱は、1時間おきに攪拌しながら約5時間実施した。

[0081] 得られた混合品をチューブ炉に投入し、混合品1gあたり25mL／分の空気を流通させながら温度を300℃まで4℃／分で昇温し、3時間保持することにより酸化を行った。

[0082] 次いで、流通ガスを空気から窒素分圧100%のガスに切り替えて、混合品1gあたり25mL/分の窒素を流通させながら500℃まで4℃/分で昇温し、2時間保持することにより焼成を行った。得られた焼成品を水で洗浄し、120℃で乾燥後、ボールミルで粉碎し、D50=55.1μmである粉末状の吸着材4を得た。

[0083] [吸着材5]

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャーを、ロータリーキルンに投入し、水蒸気分圧35%となるようプロパン燃焼ガスと水蒸気を供給し、850℃の条件で賦活処理を行った。得られた賦活品を、ボールミルで粉碎し、D50=55.3μmである粉末状の吸着材5を得た。

[0084] [吸着材6]

吸着材6として、富士フイルム和光純薬株式会社製のシリカゲル「ワコーゲルLP-60」を用いた。なお、D50=50.2μmであった。

[0085] 上記吸着材1～6の比表面積、平均粒子径D50、及び官能基量を、上述した方法で測定した結果を表1に示す。

[0086]

[表1]

	吸着材1	吸着材2	吸着材3	吸着材4	吸着材5	吸着材6
比表面積(m ² /g)	1155	1155	2129	1739	642	504
D50(μm)	1000	49.3	58.6	55.1	55.3	50.2
官能基量(meq/g)	0.181	0.218	0.385	1.067	0.097	3.04

[0087] <試験例1>

 [実施例1]

流動下における吸着材1のナノプラスチック除去性能を以下のようにして確認した。

[0088] まず、Thermo Fisher Scientific社製の粒子径標準粒子3020A(ポリスチレン保証平均粒径：23±2nm標準粒子、粒子濃度1wt%分散液)を1mL採取し、超純水を用いて、1Lメスフラスコ

にてメスアップを行い、粒子濃度0.001%に希釈した標準粒子分散液を調製した。

[0089] そして、200mL三角フラスコに、吸着材1を0.5g、及び、希釈した標準粒子分散液を100mL添加し、その後、25℃で24時間振盪した(振盪幅4cm、振盪振動数160回)。

[0090] 上記のようにして振盪させた分散液を、Sartorius社製0.45μmの「Minisart」(登録商標)シリンジフィルターを用いて濾過し、ろ液をPP製遠沈管(50mL×2本)に回収した。回収した濾液を、10mmセルを用いて(株)島津製作所製、UV吸光計「UV-1800」で波長262nm付近における吸光度を測定し、後述するようにして作成した検量線によって残留ポリスチレンナノ粒子濃度を求めた。そして、吸着材1gあたりに除去されたポリスチレンナノ粒子除去量(mg/g-吸着材)を算出した。当該除去量の算出にあたり、ポリスチレンナノ粒子の粒子密度を1.05g/mLとして計算した。

[0091] ブランクテストとして、ポリスチレンナノ粒子濃度0.0011%に希釈した標準粒子分散液を、10mmセルを用いて(株)島津製作所製、UV吸光計「UV-1800」で波長262nm付近における吸光度を測定したところ、0.025であった(表2、空試験1)。

[0092] (検量線作成方法)

上記調製した標準粒子分散液を用いて超純水で希釈し、数段階の標準列を調製した。次に、直ちに各標準列について上記と同様に操作して吸光度を測定し、それぞれのポリスチレンナノ粒子濃度を求め、それらの吸光度を基準として検量線を作成した。

[0093] [実施例2～4、比較例1～2]

吸着材として、表2に記載の吸着材(吸着材2～6)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、流動下における吸着材2～6のナノプラスチック除去性能を確認した。

[0094] 実施例1～4、比較例1～2について、上述したようにして測定・算出し

た、262 nm付近における吸光度、残留ポリスチレンナノ粒子濃度、及び、ナノプラスチック除去量の結果を表2に示す。

[0095]

[表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	空試験1
吸着材	吸着材1	吸着材2	吸着材3	吸着材4	吸着材5	吸着材6	—
吸光度(262nm)	0.019	0.012	0.002	0.015	0.022	0.025	0.025
残留ポリスチレンナノ粒子濃度	0.0008%	0.0005%	0.0001%	0.0006%	0.0009%	0.0011%	0.0011%
除去量 (mg/g-吸着材)	0.51	1.02	2.13	0.77	0.26	0	—

[0096] [比較例3]

実施例 1 の上記操作において、25℃で24時間振盪させる代わりに、25℃で24時間静置させたこと以外は、実施例 1 と同様に、静置条件における吸着材 1 のナノプラスチック除去性能を確認した。

[0097] [比較例 4～6]

実施例 1 の上記操作において、25℃で24時間振盪させる代わりに25℃で24時間静置させ、吸着材として表 3 に記載の吸着材（吸着材 2、5～6）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、静置条件における吸着材 2、5～6 のナノプラスチック除去性能を確認した。

[0098] ブランクテストとして、ポリスチレンナノ粒子濃度0.0009%に希釈した標準粒子分散液を10mmセルを用いて（株）島津製作所製、UV吸光計「UV-1800」で波長262nm付近における吸光度を測定したところ、0.020であった（表 3、空試験 2）。

[0099] 比較例 3～6 について、実施例 1 と同じ方法で測定・算出した、262nm付近における吸光度、残留ポリスチレンナノ粒子濃度、及び、ナノプラスチック除去量の結果を表 3 に示す。

[0100]

[表3]

	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	空試験2
吸着材	吸着材1	吸着材2	吸着材5	吸着材6	—
吸光度(262nm)	0.017	0.015	0.019	0.02	0.02
残留ポリスチレンナノ粒子濃度	0.0007%	0.0006%	0.0008%	0.0009%	0.0009%
除去量(mg/g-吸着材)	0.26	0.43	0.09	0	—

[0101] <試験例2>

 [実施例5]

吸着剤1を直径6.2mm、高さ25.4mm、内容積0.77mLのステンレス製カラムに0.46g充填してろ過能力試験を実施し、通液下における、吸着材1のナノプラスチック除去性能を確認した。

[0102] 具体的には、実施例1で使用した標準粒子分散液（Thermo F i s

her Scientific社製の粒子径標準粒子3020A（ポリスチレン保証平均粒径：23±2nm標準粒子、粒子濃度1wt%分散液）を1mL採取し、超純水を用いて、1Lメスフラスコにてメスアップを行い、粒子濃度0.001%に希釈した標準粒子分散液）を試験水に用い、7.2mL/分、空間速度（SV）=560hr⁻¹の条件にて、アップフローで吸着材1を充填した前記カラムに通水（通液）した。

[0103] 10分間通液した後の分散液、30分間通液した後の分散液、60分間通液した後の分散液について、それぞれ、Sartorius社製0.45μmの「Minisart」（登録商標）シリンジフィルターを用いて濾過し、ろ液をPP製遠沈管（50mL×2本）に回収した。回収した濾液を、10mmセルを用いて（株）島津製作所製、UV吸光計「UV-1800」で波長262nm付近における吸光度を測定した。そして、実施例1にて作成した検量線を用いて残留ポリスチレンナノ粒子濃度を求めた。さらに、10分間、30分間、60分間通液したことによって吸着材1gあたりに除去された、ポリスチレンナノ粒子除去量（mg/g-吸着材）をそれぞれ算出した。前記除去量の算出にあたり、ポリスチレンナノ粒子の粒子密度を1.05g/mLとして計算した。このようにして測定・算出した、262nm付近における吸光度、残留ポリスチレンナノ粒子濃度、ナノプラスチック粒子除去量の結果を表4に示す。

[0104] [表4]

通液時間	10分	30分	60分
吸光度 (262nm)	0	0	0
残留ポリスチレンナノ粒子濃度	0%	0%	0%
除去量 (mg/g-吸着材)	1.57	4.70	9.39

[0105] <考察>

表1、2より、比表面積が700m²/g以上である吸着材1～4を用いて、流動下においてナノプラスチック除去を実施した実施例1～4では、十分

な量のナノプラスチックを除去できることがわかった。

- [0106] 一方、比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である吸着材1～2を用いた場合でも、振盪せずに静置条件でナノプラスチック除去を実施した比較例3、4では、十分な量のナノプラスチックを除去することができなかった。
- [0107] 比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である吸着材5～6を用いてナノプラスチック除去を実施した比較例1、2、5、6では、流動下、静置条件のいずれにおいても、十分な量のナノプラスチックを除去することができなかった。
- [0108] 表1、4より、比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である吸着材1を用いて、通液下においてナノプラスチック除去を実施した実施例5では、十分な量のナノプラスチックを除去できることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 流動下でナノプラスチックを吸着材に吸着させることを含み、
前記ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下であり、
前記吸着材の比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、ナノプラスチック除去方法。
- [請求項2] 通液下でナノプラスチックを吸着材に吸着させることを含み、
前記ナノプラスチックの平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下であり、
前記吸着材の比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、ナノプラスチック除去方法。
- [請求項3] 前記吸着材は活性炭である、請求項1または2に記載のナノプラスチック除去方法。
- [請求項4] 前記吸着材の平均粒子径 D_{50} が $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1または2に記載のナノプラスチック除去方法。
- [請求項5] 前記吸着材が疎水性を有する、請求項1または2に記載のナノプラスチック除去方法。
- [請求項6] Boehm法によって測定される前記吸着材の官能基量が 1.2 meq/g 以下である、請求項1または2に記載のナノプラスチック除去方法。
- [請求項7] 比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、疎水性を有する、平均粒子径 D_{50} が 100 nm 以下のナノプラスチックを吸着するための吸着材。
- [請求項8] Boehm法によって測定される官能基量が 1.2 meq/g 以下である、請求項7に記載の吸着材。