わた状ポリエステル繊維を原料にした活性炭の製造と水中の4-ノニルフェノール吸着除去への適用

Preparation of activated carbon from polyester sliver and its application to adsorptive removal of 4-nonylphenol in water

岩崎 訓^{*◇}, 長谷川貴洋^{*}, 吉仲賢晴^{*}, 福原知子^{*}, 長谷川美亜^{**}, 木村照夫^{**}, 安部郁夫^{*}

Satoshi Iwasaki^{*◇}, Takahiro Hasegawa^{*}, Masaharu Yoshinaka^{*}, Tomoko Fukuhara^{*}, Mia Hasegawa^{**}, Teruo Kimura^{**} and Ikuo Abe^{*}

Utilization of textile-related wastes is investigated for the growth of substance-circulating society and the establishment of recycling technology is important. In this work, it was studied that the activated carbons were prepared from polyester sliver and that those were utilized as an adsorbent for environmental purification. The activated carbons prepared from polyester sliver, whose properties and adsorption performances were equal or superior to ordinary activated carbons on the market, were obtained by the control of activation conditions. Activated carbon with more than 1500 m²/g of specific surface area was obtained in the case of steam activation. However the specific surface area of the activated carbons by CO₂-activation was smaller than those by steam activation. It was possible that the pore size of the activated carbons by CO₂-activation was larger relatively from results of porosities analyzed. Adsorption isotherms of 4-nonylphenol (4NP) in water, which was recognized as one of endocrine-disrupting chemicals, were measured by using the activated carbons prepared from polyester sliver. It was found out that the activated carbons were available effectively for adsorptive removal of 4NP in environmental water and that adsorption performance for 4NP could be improved by controlling the conditions for preparation of the activated carbon.

KEYWORDS : Activated carbon, Activation, Adsorption, 4-nonylphenol, Polyester sliver

1. 緒 言

わが国の繊維廃棄物の排出量は年間約170万トンに達し^{1), 2)}, なおも増加傾向にあるとみられるのに対して, リサイクル率は10%程度にとどまり, 大半は焼却, 埋立てなど, 利用されないまま処分されている。近年, 物質循環型社会の構築を目指して資源の有効利用が模索され, 繊維廃棄物についても法整備を含めてリサイクルを促進する方向にある。ただし, 繊維には多様な種類や形態があり, 混紡などの複合繊維の存在や異物の混入などを考えれば, 繊維廃棄物の材質や形態での分別が難しい場合が多いと予想される。

有機性廃棄物のリサイクル技術は確立に至っていないものが少なくないが, 炭化および活性炭化による有効利用は有望であると考えられている。炭化および活性炭化は炭素資源の循環という観点から広義でのリサイクルと認知される。また, 得られる炭化物や活性炭は吸着剤として利用可能な機能材料になり得ること

もあり, 環境問題への関心の高まりを背景にしてさまざまな有機性廃棄物の炭化および活性炭化が活発に検討されている³⁾⁻⁹⁾。

著者らは, 繊維廃棄物を未利用分の多い有機性資源と捉え, これを原料にした多孔性炭素材料, すなわち活性炭の製造を検討した。本法の利点の1つは, 有機性の原料であれば一様に炭になる可能性が高く, 原料の細かな分別を必要としないことである。繊維廃棄物のリサイクル技術として炭化や活性炭化を適用した研究例はほとんどないが, 繊維廃棄物の多様性を考えると有力な手法となる可能性がある。ただし, 活性炭化の難易度や活性炭の物性は原料によっても異なるため, 活性炭化に適した原料であるか否かは素材ごとに実験的に確かめる必要がある。

これまでに, 繊維廃棄物活性炭製造の工業化も視野に入れ, その前段階の基礎的研究として主要な繊維種で代表的な天然繊維であるコットンを選び, コットン製タオルなどを原料にした活性炭製造について報告してきた^{10), 11)}。本研究では, コットンと並

◇ Corresponding Author, E-mail: iwasaki@omtri.city.osaka.jp

(平成21年4月1日受理, 平成21年5月21日採択)

* 大阪市立工業研究所: 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50

* Osaka Municipal Technical Research Institute: 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan

** 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科: 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

** Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology: Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

んで主要な繊維であり、化学合成繊維の代表格でもあるポリエステルは活性炭化および水中の内分泌攪乱化学物質の吸着除去への適用を検討した。

2. 実験方法

2.1 活性炭の原料

繊維製品の国内生産量および輸入量の合計で表される国内年間消費量に占めるポリエステル、ナイロン、アクリルなどの化学合成繊維の割合は約60%に達し、その半分近くがポリエステルであると推定される¹²⁾。ポリエステルが繊維廃棄物中にも同様の割合で含まれるとすれば、相当な量にのぼるはずである。また、繊維製品の形状はさまざまであるが、わた状繊維は布団や防寒服などへの用途があり、リサイクルを促進するよう要請のある繊維形態であることから、本研究ではわた状のポリエステル繊維を活性炭の原料に用いた。

2.2 炭化

原料のわた状ポリエステル繊維を蓋付きのステンレス製容器に入れて電気炉内に据え、5℃/minの速度で400℃まで昇温し、2h保持して炭化した。炭化後は徐々に放冷して炭化物を得た。炭化収率 Y_c [%] を(1)式で求めた。

$$Y_c = (M_c / M) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 M_c は炭化物の質量[g]、 M は炭化前の原料の質量[g]である。

2.3 賦活(活性炭化)

炭化物の表面にナノサイズの微小な細孔を生成させて活性炭とするために賦活した。賦活ガスには水蒸気または二酸化炭素を用いた。ロータリーキルン方式の賦活装置の概要をFig.1に示す。炭化物を1~2cm程度のサイズの小片に分割し、その約10gをステンレス製炉心管に入れ、窒素ガスを100 mL/minの流量で流しながら5℃/minの速度で850℃まで昇温した。この温度を維持したまま、窒素ガスとともに水蒸気賦活の場合は10 g/hの流量で水蒸気を、二酸化炭素賦活の場合は200 mL/minの流量で二酸化炭素をそれぞれ試料部分に送り込んだ。賦活時間は賦活ガスが実際に流れている時間とし、30~300 minの間で適宜変えた。二酸化炭素賦活では850℃よりも高い温度で賦活反応が進行しやすいことから¹³⁾⁻¹⁵⁾、900℃での賦活も行った。

所定の賦活時間が経過した時点で賦活ガスの供給を停止し、窒

素ガスのみを流した状態で放冷したのち、活性炭を得た。(2)式で賦活収率 Y_a [%] を求めた。

$$Y_a = (W_a / W_c) \times 100 \quad (2)$$

ここで、 W_a は賦活後の試料質量[g]、 W_c は賦活前の炭化物の質量[g]である。

2.4 活性炭の物性評価

日本ベル社製BELSORP 28SAを用いて液体窒素温度(77 K)での窒素吸着等温線を測定し、これを解析して活性炭の細孔特性を調べた。相対圧約0.01~約0.1の範囲においてBET法で解析して比表面積 S を得た^{16), 17)}。細孔容積 V_p は窒素吸着等温線から相対圧0.931における吸着量を読み取って得た^{17), 18)}。また、すべての細孔が円筒状であると仮定し、(3)式で平均細孔直径 D_m を計算した。

$$D_m = 4 \times V_p / S \quad (3)$$

これとは別に活性炭を45 μm以下の粒子サイズに粉碎して115℃で3h以上乾燥したのち、その吸着性能を示す代表的な指標であり、ミクロ孔の発達程度や比表面積を推測する手がかりとなるヨウ素吸着性能をJIS K 1474に従って測定した。

2.5 内分泌攪乱化学物質の吸着実験

得られた活性炭の応用の1つとして、水中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる「環境ホルモン」)の吸着特性を調べた。内分泌攪乱化学物質としては4-ノニルフェノール(4NP)を用いた。複数のバイアル瓶に4NPの水溶液を100 mLずつ入れ、これに45 μm以下の粒子サイズに粉碎および乾燥した活性炭をさまざまに質量を変えて添加した。4NP水溶液の初濃度は約100 μg/Lとした。バイアル瓶は密封したのち25℃で17h以上振とうし、バイアル瓶内の吸着系を吸着平衡状態にした。吸着平衡に到達後、水溶液から活性炭をろ別し、ろ液中の4NPの残留濃度すなわち平衡濃度 C を測定した。4NPの濃度測定には蛍光分光光度計(島津製作所製、RF-5300PC)を用いた。初濃度と平衡濃度の差から(4)式で平衡吸着量 X を求めた。

$$X = V(C_0 - C) / W \quad (4)$$

ここで、 V はバイアル瓶内の水溶液の体積、 C_0 は水溶液の初濃度、 W は添加した活性炭の乾燥質量である。

3. 結果および考察

3.1 炭化および炭化物の状態

ポリエステルは250℃前後で溶融するが、本研究に用いたポリエステル繊維についても260℃では溶融していることを目視で確認した。わた状ポリエステル繊維の400℃での炭化収率は18~23%の範囲となり、平均値は20.7%であった。ポリエステルわた炭化物はスポンジ状の塊として得られたが、これは溶融したのちに熱分解ガスを発生して発泡しながら炭化が進むためであると考えられる。炭化物は原料の繊維形状をとどめておらず、繊維形状を保持したまま炭化物となるコットンとは大きく異なっていた。

Fig.1 Apparatus for activation with rotary kiln.

Fig.2 Relationship between time and yield in activation of polyester sliver carbonized.

Fig.3 Relationship between activation time and specific surface area of the activated carbons prepared from polyester sliver.

3.2 賦活挙動(1) 一賦活時間との関係一

ポリエステル炭化物を賦活して活性炭を製造した。賦活時間と賦活収率の関係をFig.2に示す。いずれの条件でも賦活収率はほぼ直線的に低下した。同じ賦活温度(850℃)について水蒸気賦活と二酸化炭素賦活を比較すると、水蒸気賦活のほうがやや収率が低く、賦活がわずかに速いと考えられる。しかし、賦活ガスの違いによって顕著と言えるほどの差は現れておらず、賦活による固体炭素のガス化はほぼ同様に進むとみられる。二酸化炭素賦活について、賦活温度を900℃に上げると明らかに収率の低下が速く、賦活の反応速度が大きくなることが示された。

賦活時間と得られた活性炭の比表面積の関係をFig.3に示す。一般的な活性炭の比表面積は「1000 m²/g程度」が代表値としてしばしば用いられ、同時に十分実用的なレベルであるか否かを判断する基準値のような意味合いをもっている。ポリエステルわたを原料にした本研究についても、賦活時間を調節することでこの水準と同等以上の比表面積をもつ活性炭を製造できることがわかった。特に水蒸気賦活の場合、1500 m²/g以上の大きな比表面積をもつ活性炭が得られることが明らかになった。

わた状コットンを原料にしたときの比表面積が約1200 m²/gで頭打ちになった¹¹⁾ことに比べると、ポリエステルでも賦活時間を長くしていったときに比表面積がピークをもつ点は同様であるが、ピーク位置はコットンよりも長時間側であった。また、ポリエ

Fig.4 Relationship between activation yield and specific surface area of the activated carbons prepared from polyester sliver.

テルのほうがより高比表面積の活性炭を得やすいことがわかった。これは、細い繊維形状を保持しているコットン炭化物では細孔の形成で母材繊維状部分の減失が起りやすいのに対し、炭化時の高温で熔融するために炭化物が塊となるポリエステルでは細孔が三次元的な広がりをもって形成および成長する余地が大きいためであると考えられる。ポリエステル炭化物のほうが長時間賦活が可能であり、結果として高比表面積活性炭が得られることについても、炭化物形状の違いや賦活ガスとの接触効率の差で説明できる。実際には原料および炭化物の形状や賦活挙動の違いに対応し、特長を活かした活性炭製造が求められるであろう。

一方で、ポリエステルの原料に用いても二酸化炭素賦活では比表面積があまり大きくならなかった。これについては、賦活収率と関連づけて賦活挙動および活性炭の物性を考察することが有意義であると考えられ、次節で述べることにする。

3.3 賦活挙動(2) 一賦活収率との関係一

活性炭の製造において、賦活速度および比表面積などの物性の変化は賦活温度、賦活ガス供給量、賦活に供する炭化物の質量や形状などさまざまな因子が複雑に作用した結果として現れる。したがって、賦活時間だけではなく多面的な観点から賦活挙動を検討する必要がある。高収率かつ高比表面積となる効率的な賦活が求められることも踏まえ、活性炭の物性を賦活収率との関係で整理し、賦活の進行と細孔構造の発達についてより明らかにすることを試みた。

賦活収率とポリエステルわた活性炭の比表面積の関係をFig.4に示す。二酸化炭素賦活の結果から、賦活ガスが同じであれば賦活収率と比表面積の関係はほぼ1本の線で表され、賦活温度にはあまり依存しないことがわかった。水蒸気賦活と二酸化炭素賦活では、収率の低下が比表面積の変化に反映される様子はかなり異なることがあらためて確認されたが、いずれの賦活方式でも賦活収率30%付近で比表面積がピークに達することが明らかになった。これは、原料(ポリエステルわた)とその炭化物が同一であり、炭化物中の構造などの特徴が共通であることと関係していると考えられる。

二酸化炭素賦活で比表面積があまり大きくならないことは、賦活で形成される細孔の孔径が影響したためと考えられる。賦活

Fig.5 Relationship between activation yield and pore volume of the activated carbons prepared from polyester sliver.

Fig.6 Relationship between activation yield and mean pore diameter of the activated carbons prepared from polyester sliver.

収率とポリエステルわた活性炭の細孔容積の関係を **Fig.5** に、賦活収率と平均細孔直径の関係を **Fig.6** にそれぞれ示す。細孔容積については水蒸気賦活、二酸化炭素賦活いずれの場合も収率が40%程度に下がるまでは類似の関係が得られており、賦活で固体炭素がガス化した部分にほぼ同様に細孔が形成されたとみられる。一方、平均細孔直径については、二酸化炭素賦活で形成される細孔のほうが水蒸気賦活の場合よりも大きめであり、比較的短時間の賦活を行ったときにこの傾向が顕著となる解析結果を得た。一般的には、孔径の小さい細孔が多く形成されるほど比表面積増大への寄与は大きい。賦活収率の低下が水蒸気賦活と同様に細孔容積も同程度であったとしても、二酸化炭素賦活では細孔径が大きいために比表面積増大が抑えられたと考えられる。

3.4 ポリエステルわた活性炭の吸着性能

本研究で得られた活性炭のうち主要なものについてヨウ素吸着性能を測定し、**Fig.7**の結果を得た。ヨウ素吸着性能の値は比表面積の解析値とほぼ同等の値で対応しており、ミクロ孔を多く有する多孔性炭素材料について経験的に得ている知見^{14), 19)}に合致するものであった。比表面積の解析結果からも示唆されたとおり、賦活時間などの条件次第で市販活性炭と同等以上のヨウ素吸着性能を示しており、吸着剤として十分利用可能であると考えられる。

より実用的な応用実験として、850℃賦活で得られたポリエステルわた活性炭を用い、内分泌攪乱化学物質の一種である4-ノニ

Fig.7 Correspondence of adsorption capacity for iodine (*I*) to specific surface area (*S*) of the activated carbons prepared from polyester sliver together with the solid line of $I=S$ for reference.

Fig.8 Adsorption isotherms of 4-nonylphenol in water at 25 °C onto the activated carbons prepared by activation at 850 °C from polyester sliver.

ルフェノール (4NP) の吸着特性を調べた。4NPの吸着等温線の測定結果を **Fig.8** に示す。水蒸気賦活および二酸化炭素賦活のいずれで得られた活性炭についても、比表面積が大きいほど4NP吸着量はおおむね多くなった。賦活時間を長くした場合、比表面積が増大する間は4NPの吸着性能向上にも有効であったが、賦活時間が長すぎると吸着量が減少に転じることもわかった。全体的に、平衡濃度が100 μg/L以下の低濃度であるにもかかわらず、いずれの活性炭に対しても4NPの吸着量は数十mg/g以上の比較的高い値を示した。特に、賦活時間が180 min以上であれば、濃度範囲によって100 mg/gを超える高吸着量となるなど、ポリエステルわた活性炭が4NPをよく吸着することが明らかになった。

3.5 4NPの吸着性能と細孔特性の相関

4NPの吸着等温線は両対数表示でほぼ直線となり (**Fig.8**), (5) 式のFreundlich式で良好に表されることがわかった。

$$\log X = \log K + (1/N) \log C \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 K および $1/N$ はFreundlich吸着定数である。本研究の場合、吸着定数 K は平衡濃度が1 μg/Lのときの吸着量に対応する値として得られる。大半の河川や湖沼などの環境水中から検出される4NPは約1 μg/Lまでの極低濃度であり²⁰⁾, K 値は環境水中の4NP

Table 1 The K -values, one of Freundlich adsorption constants, evaluated from the adsorption isotherms of 4-nonylphenol together with the porosities of the activated carbons prepared by activation at 850 °C from polyester sliver.

	Activation time [min]	Specific surface area [m ² /g]	Mean pore diameter [nm]	K -value [—]
Steam activation	60	1059	1.70	46.5
	120	1047	1.79	61.9
	180	1484	1.88	51.5
	240	1561	1.98	56.7
	300	1383	2.17	55.9
CO ₂ - activation	120	867	1.78	40.7
	180	1008	2.01	55.9
	240	1066	2.01	79.6

吸着除去への有効性に対して一定の指標になると考えられる。

ポリエステルわた活性炭の細孔特性と併せて、4NPの吸着等温線から得られた K 値を**Table 1**に示す。賦活時間が長くて比表面積の大きな活性炭を用いたときに K 値も大きくなる傾向が認められ、極低濃度の4NP吸着に適していると考えられる。水蒸気賦活、二酸化炭素賦活のどちらの場合も240 min程度賦活して得られた活性炭が4NPの吸着除去に最適であるとの見方ができる。ただし、水蒸気賦活で得た活性炭では比表面積の変化に対して K 値の変動幅が比較的小さく、一方、二酸化炭素賦活活性炭では比表面積の差が小さくても K 値の変化は大きい。また、水蒸気賦活と二酸化炭素賦活とで同程度の K 値を示す活性炭であっても、その比表面積はかなり異なっており、比表面積と K 値の間に明確な相関関係を見出すのは困難であった。

一般に、活性炭の細孔壁で物理吸着が起こる場合、その吸着力にはvan der Waals力のうちLondon分散力が大きく影響する²¹⁾。London分散力は細孔壁からの距離の6乗に反比例するため、細孔径と吸着質分子のサイズの関係が反映される。通常は多方向から引力が作用するミクロ孔の吸着力が強く、細孔径が大きくなるに従って吸着力は急激に弱くなる。特に極低濃度では吸着力の影響が大きく現れると考えられることから、4NP吸着においても活性炭の細孔径が K 値に対して支配的な影響を及ぼしている可能性は高いが、**Table 1**ではポリエステルわた活性炭の平均細孔直径と K 値の関係が明確ではない。4NP吸着に最適な細孔径について結論づけることは難しいが、平均細孔直径が1.7～1.8 nmでは K 値が小さめであり、平均細孔直径を1.8 nm以上とすることが好ましいと考えられる。

以上のことから、賦活条件を調節して4NP吸着に適した細孔特性を賦与する重要性が明らかである。この条件の調節により、ポリエステルわたを原料にして1 µg/L程度の4NP検出レベルに対しても高吸着量となる活性炭を製造可能であり、ポリエステルわた活性炭は水中の4NPの吸着除去に十分利用できると考えられる。

4. まとめ

わた状ポリエステル繊維を原料にして活性炭の製造を検討するとともに、得られた活性炭を用いて水中の4NPの吸着特性を調

べ、次のような知見を得た。

- (1) 賦活条件を調節して、市販活性炭と同等以上の比表面積を有するポリエステルわた活性炭を製造できることがわかった。特に、水蒸気賦活の場合は長時間賦活することで比表面積が1500 m²/g以上になった。これは、炭化時にポリエステルが溶解してその炭化物が塊になり、賦活の際には三次元的な広がりをもって細孔構造が形成されて成長するためと考えられる。
- (2) 賦活収率と比表面積の関係は賦活温度にあまり依存しないが、賦活ガスが異なると細孔形成に伴う収率低下が比表面積に反映される様子がかかなり異なることがわかった。二酸化炭素賦活で得られるポリエステルわた活性炭は水蒸気賦活に比べて比表面積が拡大せず、二酸化炭素賦活で形成される細孔径が比較的大きいことが原因であると考えられる。
- (3) ポリエステルわた活性炭は十分に実用的な吸着性能を示し、内分泌攪乱化学物質である4NPの吸着除去にも有用であると考えられる。また、ポリエステルわたを原料にすると、環境水中の極低濃度の4NPの吸着除去に効果的な細孔特性を有する活性炭を製造可能であることがわかった。

文 献

- 1) 通商産業省、繊維製品リサイクル総合調査報告書(1999) 受託・三菱総研。
- 2) 日本繊維屑輸出組合、故繊維輸出産業の将来ビジョン(2000) 53-54。
- 3) H. Kusuda, S. Okajima, M. Sawai and T. Matsuuci, *J. Water and Waste (Yosui To Haisui)* **48** (2006) 890-895 [in Japanese].
- 4) T. Kitamura, H. Oshima, T. Sato and Y. Ishitobi, *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts* **18** (2007) 205-210 [in Japanese].
- 5) H. Oshima, T. Kitamura, T. Sato, Y. Ishitobi and K. Nagano, *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts* **18** (2007) 211-217 [in Japanese].
- 6) H. Katoh, T. Watanabe, H. Ohmori, K. Kawamura and Y. Makino, *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts* **18** (2007) 286-296 [in Japanese].
- 7) 福田弘之、石橋丈厚、瀬尾郁夫、山崎 彰、安藤暁宏、第18回廃棄物学会研究発表会、つくば、2007.11.19-21, B5-9。
- 8) 福田弘之、佐々木千聡、山崎 彰、瀬尾郁夫、安藤暁宏、第18回廃棄物学会研究発表会、つくば、2007.11.19-21, B5-10。
- 9) 角田範義、堤 和男、島上祐樹、第22回日本吸着学会研究発表会、福岡・春日、2008.10.24-25, 1-06。
- 10) S. Iwasaki, T. Fukuhara, Y. Yoshimura, R. Sakaguchi, Y. Shibutani and I. Abe, *SEN'I GAKKAISHI* **57** (2001) 359-363。
- 11) S. Iwasaki and I. Abe, *Kagaku To Kogyo (Osaka)* **81** (2007) 470-474 [in Japanese].
- 12) 日本化学繊維協会 編、繊維ハンドブック2008(2007) 日本化学繊維協会資料頒布会。
- 13) 真田雄三、鈴木基之、藤元 薫 編、新版 活性炭(1992) pp. 47-51, 講談社。
- 14) I. Abe, S. Iwasaki, K. Asami and J. Senda, *TANSO* **2003** [No.208] 114-119 [in Japanese].
- 15) I. Abe, *TANSO* **2004** [No.211] 21-29 [in Japanese].
- 16) I. Abe, *Chem. Express* **7** (1992) 97-100。
- 17) I. Abe, *TANSO* **2002** [No.204] 200-204 [in Japanese].
- 18) R. W. Cranston and F. A. Inkley, *Advances in Catalysis* **9** (1957) 143-154。
- 19) S. Iwasaki, T. Hasegawa, K. Ohya, Y. Shibutani and I. Abe, *TANSO* **2005** [No.220] 270-275 [in Japanese].
- 20) 環境庁水質保全局水質管理課、水環境中の内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン) 実態調査(1999)。
- 21) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、吸着の科学(1991) pp.15-16, 丸善。