

【資 料】

活性炭による1,4-ジオキサンの処理方法の基礎的検討

Fundamental Study on Treatment Method of 1,4-Dioxane with Activated Carbon

浦山豊弘, 吉岡敏行, 林 隆義 (水質科)

Toyohiro Urayama, Toshiyuki Yoshioka, Takayoshi Hayashi (Water Section)

要 旨

活性炭による1,4-ジオキサンの基礎的な処理方法を検討した。攪拌によるバッチ処理方法では0.5%の活性炭の添加により1時間以内に90%以上吸着された。活性炭カラム処理方法を検討した結果、今回試験した条件下で破過しない活性炭1gあたりの吸着量は、1,4-ジオキサンを精製水に添加して通水した場合で44～55mg、廃棄物最終処分場の浸出水に添加して通水した場合で35mgであった。

[キーワード：1,4-ジオキサン, 排水処理, 活性炭, 吸着, 破過]

[Key words : 1,4-Dioxane, Wastewater treatment, Activated carbon, Adsorption, Breakthrough]

1 はじめに

1,4-ジオキサンは、平成21年11月に公共用水域及び地下水の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準(0.05mg/L)が設定され、これを踏まえ、環境基準の維持・達成を図るため、平成24年5月25日より水質汚濁防止法に基づく排水基準(0.5mg/L)が設定された。

1,4-ジオキサンは、有機合成反応用溶媒や溶剤としての用途がある物質で、分子量が88と比較的小さく、水と無制限に混和する¹⁾。また、難分解性で活性汚泥や凝集沈殿等の一般的な排水処理では除去が困難な物質である。1,4-ジオキサンの処理技術としては、生物活性炭、酸化分解法(フェントン酸化法、UV/オゾン法、UV/過酸化水素法)、逆浸透膜による除去効果が高く、有効な方法とされている²⁾。

一方、廃棄物最終処分場の浸出水中からの1,4-ジオキサン検出率は高く、その濃度範囲は0.0001mg/L～1.37mg/Lと報告されている³⁾。しかし、廃棄物最終処分場からの1,4-ジオキサンの起源に関しては不明な点が多い。

今回、活性炭を使用した1,4-ジオキサンの処理方法について、基礎的な検討を実施したので報告する。

2 材料及び方法

2.1 材料

活性炭：活性炭A(クラレ製：クラレコール®浄水用GW30～60メッシュ(0.25～0.5mm))
活性炭B(ユーイーエス製：破砕炭20×5メッシュ(0.3～0.78mm))

活性炭B'(ユーイーエス製：破砕炭4×8メッシュ(2.2～4mm))

活性炭C(和光純薬製：活性炭素、顆粒状(4mm×6～8mm))

カラムクロマト管：小カラム(シバタ製 内径15mm×300mm)

中カラム(コスモスピード製 内径50mm×1,000mm)

2.2 標準品及び試薬等

1,4-ジオキサン：GR(≥99.5%)(ナカライテスク製)

1,4-ジオキサン-d₈標準液(1mg/mLメタノール溶液)：(和光純薬製)

Sep-Pak AC-2 Plus：Waters製

ジクロロメタン、アセトン：残留農薬・PCB試験用濃縮5000倍(和光純薬製)

無水硫酸ナトリウム：残留農薬・PCB試験用(関東化学製)

2.3 分析装置

GC-MS：JMS-Q1000GC Mk II

GCカラム：Supelco SP-2380 60m 0.25mm×0.2μm

GC-MSの測定条件

昇温条件 45℃(2min) - 7℃/min - 180℃(0min) - 20℃/min - 260℃(5min)

注入方法 スプリットレス

キャリアガス ヘリウム

カラム流量 1mL/min

注入量 1μL

注入口温度 250℃
 インターフェース温度 240℃
 イオン源温度 210℃
 イオン化電圧 70eV
 モニターイオン 1,4-ジオキサン m/z 88, 58
 1,4-ジオキサン-d₈ m/z 96, 64

2.4 1,4-ジオキサンの分析方法

あらかじめアセトン10mL及び精製水10mLでコンディショニングしたSep-Pak AC-2 Plusに、試料（精製水又は廃棄物最終処分場の浸出水）を10mL/分の流速で負荷し、通気脱水後、ジクロロメタン10mLで溶出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、10mLに定容した。1mLを分取し、内標準として1,4-ジオキサン-d₈を0.5μg添加した。測定溶液は、GC-MSに1μL注入し、SCAN測定した。

2.5 1,4-ジオキサン吸着試験

2.5.1 バッチ処理における活性炭への吸着試験

1L三角フラスコに精製水1Lと1,4-ジオキサン2mgを添加した試験溶液を調製し、活性炭を添加し、スターラーで攪拌しながら、一定時間後に試験溶液の1,4-ジオキサン濃度を測定した。最初に、活性炭A、活性炭B、活性炭B'及び活性炭Cをそれぞれ10g添加した吸着試験を行った。次に、活性炭Aをそれぞれ2g、5g、10g添加した吸着試験

を行った。

2.5.2 活性炭カラム処理による吸着試験

活性炭カラム処理による吸着能力を確認するため、小カラムに活性炭を充填し、精製水に1,4-ジオキサンを添加した試験溶液（2mg/L又は20mg/L）1Lを負荷し、溶出液中の1,4-ジオキサン濃度を測定し、破過するまでの吸着量等を求めた。活性炭は、活性炭Aと活性炭Bを用い、活性炭量はそれぞれ5g、10g、20gを充填した。

次に、活性炭Aを小カラムに20g充填又は中カラムに200g充填し、精製水又は廃棄物最終処分場の浸出水に1,4-ジオキサンを添加して1,000mg/Lとなるよう調製した試験溶液を、小カラムには0.1Lずつ、中カラムには1Lずつ負荷し、溶出液の1,4-ジオキサン濃度を測定し、破過しない吸着量を求めた。

3 試験結果及び考察

3.1 バッチ処理における活性炭への吸着試験結果

試験結果を図1に示す。サイズの異なる4種類の活性炭10gの吸着状況は、活性炭C<活性炭B'<活性炭B<活性炭Aの順に効果が高く、1,4-ジオキサンの吸着効果は主に活性炭のサイズ、微細孔の多少等に依存していると考えられた。

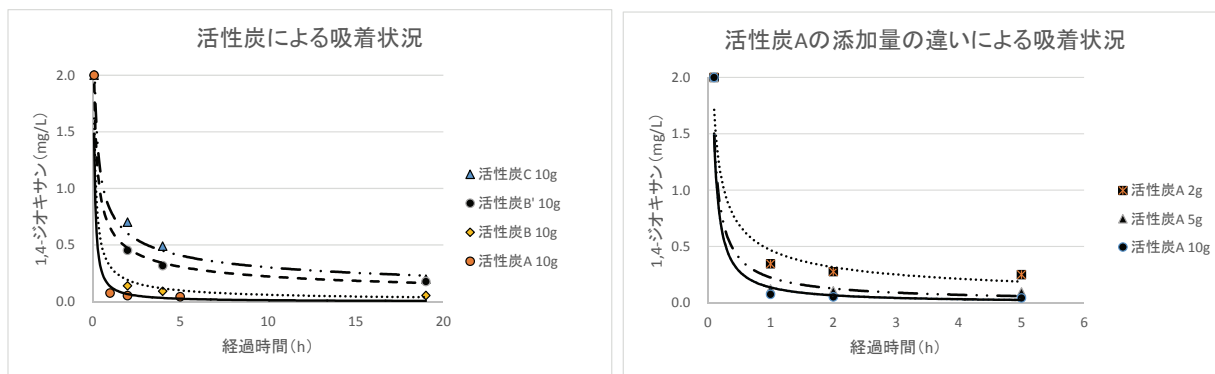


図1 バッチ処理による吸着試験結果

表1 小カラムの活性炭A及び活性炭Bの吸着試験結果

カラム	小カラム	小カラム	小カラム	小カラム	小カラム	小カラム
活性炭	活性炭A	活性炭A	活性炭A	活性炭B	活性炭B	活性炭B
充填量(g)	5	10	20	5	10	20
試験溶液	精製水1L	精製水1L	精製水1L	精製水1L	精製水1L	精製水1L
1,4-ジオキサン濃度(mg/L)	2	2	20	2	2	20
線速度(m/h)	28.5	17.7	10.0	33.3	27.2	25.1
流量(m ³ /hr)	0.0050	0.0031	0.0017	0.0059	0.0048	0.0044
充填高(mm)	63	120	240	60	115	230
溶出液0.9L~1.0Lの溶出濃度(mg/L)	0.13	<0.01	<0.01	0.57	0.05	0.02

最も吸着能力が高かった活性炭Aの添加量を変えたところ、 $2g < 5g < 10g$ の順であり、1,4-ジオキサン¹の吸着効果は活性炭の添加量に依存していた。

バッチ処理する場合は、試験溶液の0.5%程度の活性炭を投入すれば、 $2mg/L$ の1,4-ジオキサンを1時間以内に90%以上除去することができた。しかし、処理水量の0.5%量の活性炭を1回毎に交換することは現実的でないため、繰り返し使用での吸着試験や少量使用での吸着試験を実施する必要があると考えられた。

3.2 活性炭カラム処理による吸着試験結果

活性炭カラム処理による活性炭Aと活性炭Bの1,4-ジオキサンの吸着能力を確認するため、小カラムに5g、10g、20gの活性炭を充填し、カラムコックを全開で試験溶液を負荷した。表1に試験条件と試験結果を示す。

5gの活性炭Aでは、 $2mg/L$ の1,4-ジオキサン溶液1Lは破過し、溶出液0.9L～1.0Lの1,4-ジオキサン濃度は $0.13mg/L$ であった。10gの活性炭Aでは $2mg/L$ の1,4-ジオキサン溶液1Lがすべて吸着され、20gの活性炭Aでは、 $20mg/L$ の1,4-ジオキサン溶液1Lがすべて吸着された。

活性炭Bでは5g、10g及び20gのいずれも破過し、溶出液0.9L～1.0Lの1,4-ジオキサン濃度は、5gの活性炭Bが $0.57mg/L$ 、10gの活性炭Bが $0.05mg/L$ 、20gの活性炭Bが

$0.02mg/L$ であった。

以上の結果から、活性炭Bよりも活性炭Aの方が1,4-ジオキサン溶液の吸着能力が高く、20gの活性炭Aで $20mg/L$ の1,4-ジオキサン溶液1Lをすべて吸着させることができた。

なお、一般的に活性炭の実用的な線速度は、約 $5 \sim 20m/hr^4)$ であることから、小カラムに活性炭Aを10g及び20g充填した試験以外で活性炭が破過したのは、線速度が大きすぎたことも影響していると考えられた。

次に、活性炭Aの1,4-ジオキサンの吸着能力を評価するために高濃度の試験溶液を用いた吸着試験を実施した。活性炭Aを小カラムに20g、中カラムに200g充填し、カラムコックを全開でそれぞれ試験溶液（ $1,000mg/L$ ）を負荷した。表2に試験条件と試験結果を示す。

小カラムに20g充填し、精製水で調製した試験溶液を0.1Lずつ負荷した場合、溶出液が1.2L～1.3Lで破過し始め、そのときの濃度は $0.17mg/L$ 、溶出液1.4～1.5Lの濃度は $0.66mg/L$ であった。小カラムに20g充填し、廃棄物最終処分場の浸出水で調製した試験溶液を0.1Lずつ負荷した場合、溶出液が $0.7L \sim 0.8L$ で破過し始め、そのときの濃度は $0.17mg/L$ であった。活性炭Aを小カラムに20g充填した場合に破過しない吸着量を計算した結果、精製水

表2 活性炭Aの吸着試験結果

カラム	小カラム	小カラム	中カラム
活性炭	活性炭A	活性炭A	活性炭A
充填量(g)	20	20	200
試験溶液	精製水	浸出水	精製水
1,4-ジオキサン濃度(mg/L)	1,000	1,000	1,000
線速度(m/h)	11.3	10.8	15.3
流量(m ³ /hr)	0.0020	0.0019	0.030
充填高(mm)	230	225	235
破過しない吸着量(mg/活性炭g)	55	35	44

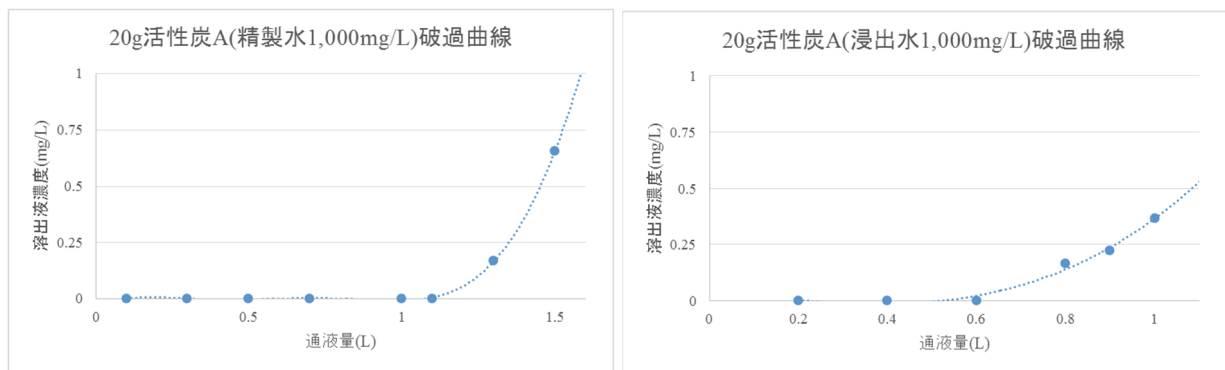


図2 活性炭Aの破過曲線

では55mg/gで、廃棄物最終処分場の浸出水では35mg/gであった。使用した廃棄物最終処分場の浸出水は、CODが70mg/L、全窒素が340mg/Lと夾雑成分が非常に多く含まれていたために、他の成分が活性炭に吸着し、1,4-ジオキサンの破過が精製水より早まったと推察された。図2に活性炭Aの破過曲線を示す。

中カラムに200g充填し、精製水で調製した試験溶液を1Lずつ負荷した場合、溶出液が8L～9Lで破過し始め、そのときの1,4-ジオキサン濃度は0.03mg/Lであり、破過しない吸着量は44mg/gであった。小カラムと比較して、破過しない吸着量は若干低い値であったが、線速度の違いが影響していると推察された。なお、高濃度の1,4-ジオキサンを少量の試験溶液で処理していることから、活性炭の吸着能力は過大評価されている可能性が考えられた。

活性炭カラムによる処理には、SSによる目詰まりや、破過の見極め等の管理上の問題点がある。今後は、活性炭カラムを逆洗した場合の吸着能力への影響や、低濃度での模擬試験水を用いた吸着試験等を検討する予定である。

4 まとめ

活性炭による1,4-ジオキサンの処理方法を検討し、次の結果を得た。

- ① 攪拌によるバッチ処理方法では、試験溶液の0.5%程度の活性炭の添加により2mg/Lの1,4-ジオキサンが1時間以内に90%以上吸着された。
- ② 活性炭カラム処理方法では、今回試験した条件下で破過しない活性炭1gあたりの吸着量は、1,4-ジオキサンを精製水に添加して通水した場合で44～55mg、廃棄物最終処分場の浸出水に添加して通水した場合で35mgであった。

文 献

- 1) 1,4-ジオキサン：<https://www.env.go.jp/chemi/report/h15-01/pdf>
- 2) 1,4-ジオキサンの処理技術に関する状況：<https://www.env.go.jp/council/09water/y0912-04/mat07.pdf>
- 3) 阿部明美：1,4-ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策－地方試験研究機関の仕事に着目して－：<http://www.pref.kanagawa.jp/docs/b4f/cyousakenkyu/seika/kenkyuhoukoku/documents/h18bull01.pdf>
- 4) 芳倉太郎：活性炭法による水処理，生活衛生，