

【調査研究】

# 活性炭カラム及びフェントン処理による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 Column and with Fenton Treatment

浦山豊弘, 吉岡敏行, 小川知也 (水質科)

URAYAMA Toyohiro, YOSHIOKA Toshiyuki, OGAWA Tomoya (Water Section)

## 要 旨

活性炭カラム法及びフェントン処理法による1,4-ジオキサンの基礎的な処理方法を検討した。活性炭カラム法では、φ50 mmのカラムに活性炭400 gを充填した時の吸着限界が620 mg/kgであり、1,4-ジオキサン1 mg/Lを含有する排水を100 m<sup>3</sup>/日 (3000 m<sup>3</sup>/月) 処理するために必要な活性炭量は4900 kg/月となるため、活性炭の交換が高頻度となり現実的でないと判断された。光照射を加えたフェントン処理法では、鉄イオン濃度が水質汚濁防止法に基づく一律排水基準 (溶解性鉄含有量) に適合する試薬濃度で検証したところ、1,4-ジオキサン1 mg/Lの模擬排水を約47分で環境基準以下まで減少させることのできる条件を見出した。

[キーワード：1,4-ジオキサン, 排水処理, 活性炭カラム, フェントン処理]

[Key words : 1,4-Dioxane, Wastewater treatment, Activated carbon column, Fenton treatment]

## 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 (0.05 mg/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月に水質汚濁防止法に基づく排水基準 (0.5 mg/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<sup>1)</sup>。また、廃棄物最終処分場の浸出水や浸透水から検出される1,4-ジオキサンの濃度範囲は0.0001 mg/L ~ 1.37 mg/Lと報告されており<sup>2)</sup>、今回この濃度レベル (1 mg/L) の1,4-ジオキサンを含む排水の処理について検討した。

1,4-ジオキサンは、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り、処理技術としては、生物活性炭、酸化分解法 (フェントン処理法、UV/オゾン法、UV/過酸化水素法) 又は逆浸透膜によるものが除去効果が高く、有効な方法とされている<sup>3)</sup>。

既報<sup>4)</sup>では、1,4-ジオキサンを活性炭カラムにより吸着処理を行う基礎検討結果を報告したが、諸条件等について追加検討を実施するとともに、フェントン処理法についても検討したので報告する。

## 2 材料及び方法

### 2.1 材料

- 活性炭：活性炭A：クラレコール®浄水用GW30~60メッシュ (0.25 ~ 0.5 mm) (クラレ製)
- 活性炭B：クラレコール®水処理・脱色用KW18 ~ 42メッシュ (0.355 ~ 0.850 mm) (クラレ製)
- 活性炭C：破碎炭20\*50メッシュ (0.3 ~ 0.78 mm) (ユーイーエス製)
- カラムクロマト管：50 mmカラム：内径50 mm×1,000 mm (VIDTEC製)
- 100 mmカラム：内径100 mm×1,000 mm (VIDTEC製)
- ろ紙：ウエットストレングス濾紙No.42489 (ADVANTEC製)
- 白色LED：エコリオアームパワー (2.0 W) (GEX製)
- 300 mLビーカー、PTFE製25 mm回転子

### 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-d<sub>8</sub>標準液：1 mg/mL メタノール溶液 (富士フィルム和光純薬製)
- 固相カートリッジ：Sep-Pak AC-2 Plus (Waters製)
- ジクロロメタン：残留農薬・PCB試験用5000倍濃縮溶媒 (富士フィルム和光純薬製)

アセトン：残留農薬・PCB試験用5000倍濃縮溶媒（富士フィルム和光純薬製）

無水硫酸ナトリウム：残留農薬・PCB試験用（関東化学製）

硫酸鉄(Ⅲ)n水和物：和光一級（富士フィルム和光純薬製）

過酸化水素：和光一級（富士フィルム和光純薬製）

しゅう酸二水和物：和光一級（富士フィルム和光純薬製）

### 2.3 GC-MSの測定条件

GC機種：7890A（Agilent製）

GCカラム SP-2380 60 m 0.25 mm × 0.2 μm（シグマアルドリッチ製）

昇温条件 45 °C (2 min)→7 °C /min→180 °C (0 min) →20 °C /min→260 °C (5 min)

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 1 mL/min

注入量 1 μL

MS機種：JMS-Q1000GC Mk II（日本電子製）

注入口温度 250 °C

インターフェース温度 240 °C

イオン源温度 210 °C

イオン化電圧 70 eV

測定法 SCAN測定 (m/z 30～300)

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-d<sub>8</sub> 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10 mL及び精製水10 mLでコンディショニングしたSep-Pak AC-2 Plusに、試料水を10 mL/minのスピードで負荷した後、遠心脱水した。ジクロロメタン10 mLで溶出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、1 mL～10 mLに定容し、GC-MS測定に供した。

なお、サロゲートとして1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub>を定容後の最終溶液で0.5 μg/mLとなるようSep-Pak AC-2 Plusに負荷前の試料水に添加した。

### 2.5 検討に使用する水の選定

既報<sup>4)</sup>では、精製水又は少量の最終処分場浸透水等を使用した。今回の検討では夾雑成分を含む水を大量に使用する必要があったため、模擬排水として当センター周辺の農業用水路の水を使用した。

この用水路の水のCODは10 mg/L程度であり、最終処分場の水処理施設で生物処理や凝集沈殿処理等を行い、COD 10 mg/L程度まで浄化した水を想定した。

なお、均一化の目的で、用水路の水はろ紙であらかじめろ過して用いた。

## 2.6 活性炭カラム法による1,4-ジオキサン吸着試験

### 2.6.1 活性炭の比較

φ50 mmカラムに3種類の活性炭A,B,Cを各400 g充填し、1,4-ジオキサンを1 mg/Lとなるよう添加した模擬排水を通水し、一定量毎に分取して2.4に従って1,4-ジオキサンの分析を行い、1,4-ジオキサン濃度が環境基準（0.05 mg/L）を超過（以下「破過」という。）する通水量を比較した。

### 2.6.2 逆洗工程の検証

活性炭吸着塔では、一般に逆洗工程があることから、逆洗に伴う吸着能力の変化を調べるため、活性炭A 200g（φ50mmカラム）を通過した模擬排水を分取し1,4-ジオキサンの破過を確認後、逆洗工程を模して活性炭を取り出しかくはんした後、再度カラムに充填後模擬排水を通水して、通過した水を分取して1,4-ジオキサン濃度を求めた。

### 2.6.3 再生処理の検討

破過した活性炭をメタノール洗浄と加熱処理の2方式で再生処理し、新品の活性炭カラムとの吸着能力を比較した。メタノール洗浄は、破過した活性炭A 200g（φ50mmカラム）をカラムから取り出し、メタノールに浸漬して洗浄した後、蒸留水でよくすすぎ、メタノールを除去し、再度カラムに充填して模擬排水を通水・分取して1,4-ジオキサン濃度を求めた。加熱処理は、破過した活性炭B 400g（φ50mmカラム）をカラムから取り出し、磁性皿で350 °Cで4時間加熱処理した後、再度カラムに充填して模擬排水を通水・分取して1,4-ジオキサン濃度を求めた。

### 2.6.4 活性炭の量及び積層厚の比較

活性炭Aを①（φ50 mmカラム, 200 g）、②（φ50 mmカラム, 400 g）、③（φ100 mmカラム, 400 g）のとおりに充填し、1,4-ジオキサンを1 mg/Lとなるよう添加した模擬排水を通水し、破過する通水量を比較した。

## 2.7 フェントン処理による1,4-ジオキサン処理試験

### 2.7.1 フェントン処理法の選定

前川の報告<sup>5)</sup>（以下「文献」という。）を参考に、300 mLビーカーに精製水250 mLを入れ1,4-ジオキサンを濃度100 mg/Lとなるよう添加し、1 mol/Lの硫酸でpH 3に調整した後、各試薬を初期濃度Fe（Ⅲ）イオン：1.0 mmol/L、しゅう酸：1.0 mmol/L、過酸化水素：10 mmol/Lとなるよう添加した。ビーカー中の試料を回転子でかくはんしながら白色LEDをビーカー側面から照射し、0分後と20分後の1,4-ジオキサンの濃度を測定した。

更に、低濃度の1,4-ジオキサンを含有する排水処理の検

討のため、1,4-ジオキサンの濃度を文献の半分とするとともに、各試薬の濃度も半分にした。精製水：250 mL、1,4-ジオキサン濃度：50 mg/L、Fe(Ⅲ)イオン：0.50 mmol/L、しゅう酸：0.50 mmol/L、過酸化水素：5.0 mmol/Lで試験をし、0分後と20分後の1,4-ジオキサンの濃度を測定して除去率を求めた。

### 2.7.2 模擬排水を用いた検討

フェントン処理は1,4-ジオキサンだけを分解するのではないため、他に含まれる有機物の分解にフェントン試薬が消費されて、1,4-ジオキサンの分解能力が落ちることも想定された。そこで、実際の排水処理を想定した模擬排水を用いて、使用する各試薬の濃度を変えて検討した。

模擬排水250 mLに1,4-ジオキサンを濃度1 mg/Lとなるように添加し、各試薬の濃度を表1のとおりとし、0分後と20分後の1,4-ジオキサンの濃度を測定した。

### 2.7.3 反応時間の検討

20分での処理で効果が認められた各設定濃度の中で、

特に低濃度における反応に着目し、時間を延長した場合の反応の詳細を明らかにするため、模擬排水250 mLに1,4-ジオキサンを濃度1 mg/Lとなるように添加し、各試薬を20分の1の濃度、Fe(Ⅲ)イオン：0.050 mmol/L、しゅう酸：0.050 mmol/L、過酸化水素：0.50 mmol/Lで、0分後から80分後まで20分毎に1,4-ジオキサンの濃度を測定して濃度の変化を求めた。

## 3 試験結果及び考察

### 3.1 活性炭カラム法による吸着試験結果

#### 3.1.1 活性炭の比較結果

2.6.1に従い3種類の活性炭の破過する模擬排水の通水量を比較した結果を図1に示す。活性炭Bでは64 Lで、活性炭Cでは79 Lで破過したのに対し、活性炭Aは249 Lで破過した。活性炭Aは活性炭Bの3.9倍の吸着能力があり、活性炭の種類により大きな差があることが明らかとなった。

表1 フェントン処理における模擬排水中の各試薬の濃度と1,4-ジオキサン濃度

	試薬量 (mmol/L)			1,4-ジオキサン濃度 (mg/L)	
	Fe(Ⅲ)イオン	しゅう酸	過酸化水素	0分後	20分後
文献値	1.0	1.0	10	-	-
①(1/2)	0.50	0.50	5.0	1.0	<0.01
②(1/5)	0.20	0.20	2.0	1.0	<0.01
③(1/10)	0.10	0.10	1.0	1.0	0.10
④(1/20)	0.050	0.050	0.50	1.0	0.30

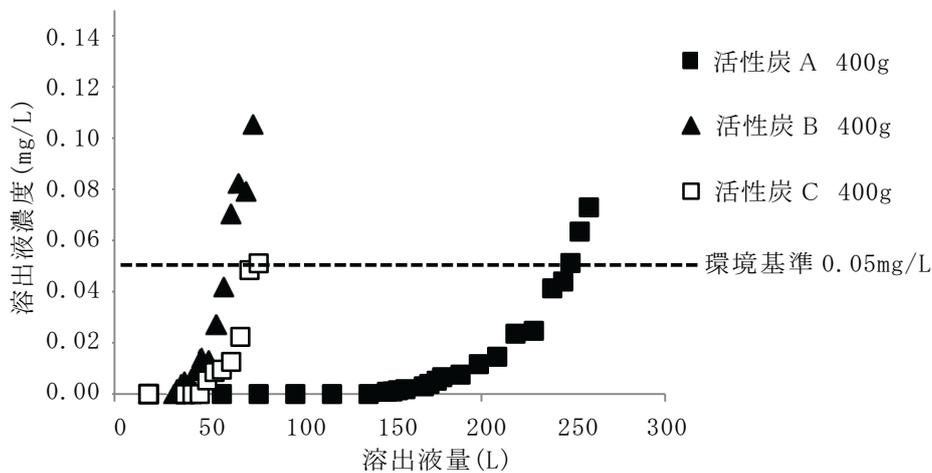


図1 活性炭の種類と溶出液濃度

### 3.1.2 逆洗工程の検証結果

2.6.2に従い逆洗工程の検証をした結果を図2に示す。かくはん前までは溶出液濃度が徐々に増加していたのに対し、かくはん直後に2倍以上に増加し、その後の増加の傾きも急になっていた。1,4-ジオキサンが吸着された活性炭カラムをかくはんする操作を行うと、吸着能力が低下することから、活性炭吸着塔の活性炭の表面に付着した泥

分除去のため逆洗を行うと、1,4-ジオキサンを吸着する能力が著しく低下する可能性が示唆された。

### 3.1.3 再生処理の検討結果

2.6.3に従い、メタノール洗浄と加熱処理の2方式で再生処理したところ、メタノール洗浄による再生では、図3に示すとおりメタノール洗浄後は半分程度の溶出液量で破過しており、1,4-ジオキサン吸着能力は新品時の65%程度

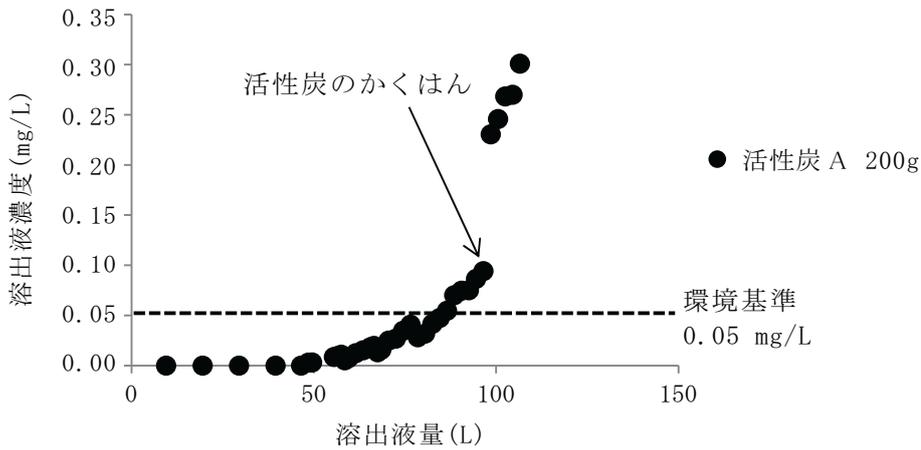


図2 活性炭の逆洗に伴う溶出液濃度の変化

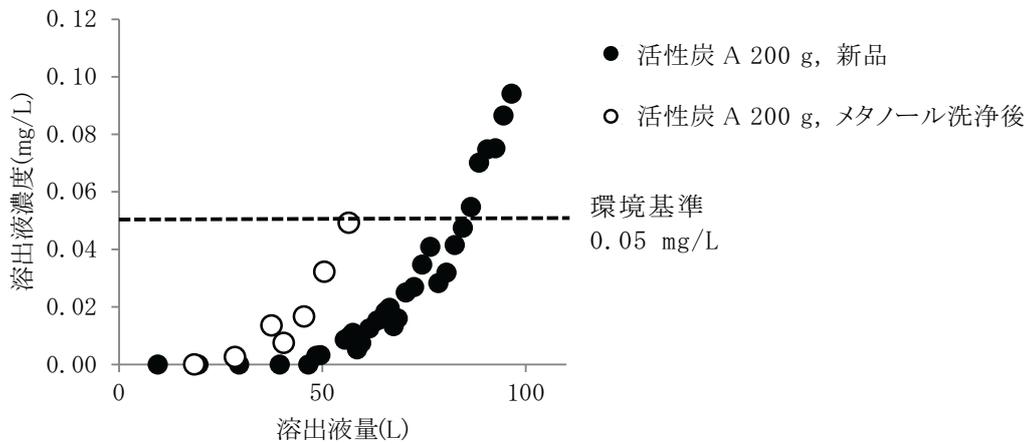


図3 メタノール洗浄による活性炭の回復

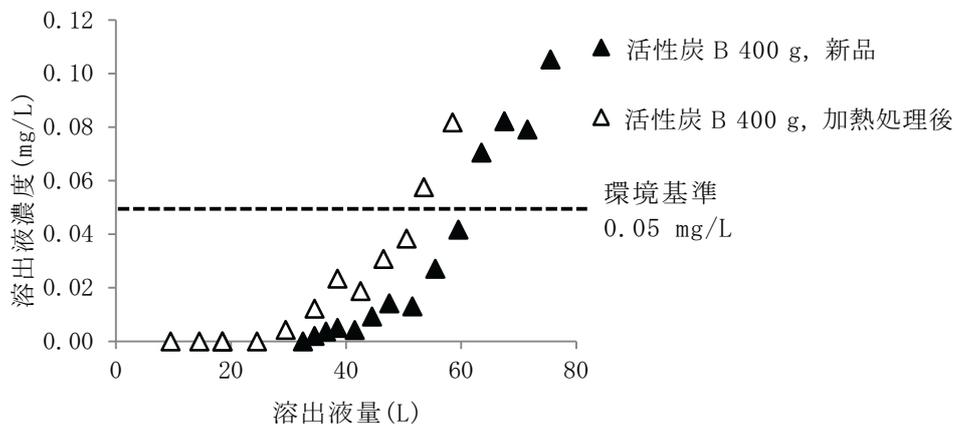


図4 加熱処理による活性炭の回復

までしか回復しなかった。加熱処理では図4に示すとおり新品時の87 %程度まで回復した。

### 3.1.4 活性炭の量及び積層厚の比較結果

2.6.4に従い活性炭の充填量及びカラム径と溶出液濃度を比較した結果の関係を図5に示す。同じφ50 mmカラムで200 g充填と400 g充填を比較すると、200 gでは87 Lで破過したのに対し、400 gでは249 Lで破過し、活性炭の使用量は2倍であるが、破過するまでの通水量は3倍近くにまで増加した。

一方、同じ400 g充填でφ50 mmカラムとφ100 mmカラムを比較すると、φ50 mmカラムでは249 Lで破過したのに対し、φ100 mmでは178 Lで破過する直前となり、φ50 mmカラムの約7割程度となった。

これらのことから、同じ活性炭を用いた場合でも、積層厚による影響を受け、積層厚が厚いほど除去率が高くなることがわかった。

破過するまでの通水量が最も多かった2.6.4の②（活性炭A、φ50 mmカラム、400 g充填）の結果を活性炭吸着塔の規模にスケールアップして計算をしたところ、1,4-ジオキサン1 mg/Lの排水を100 m<sup>3</sup>/日（3000 m<sup>3</sup>/月）処理するために必要な活性炭量は1か月当たり4900 kgとなった。処理する1,4-ジオキサン濃度によって必要な活性炭量は異なるが、水処理施設の活性炭吸着塔の活性炭を高頻度で交換する必要があると考えられ、活性炭吸着での1,4-ジオキサンの処理はコストの点から実用化は難しいと判断された。

## 3.2 フェントン処理による1,4-ジオキサン処理試験結果

### 3.2.1 試薬添加量の検討結果

2.7.1に従い、文献の条件で検証したところ、20分後の1,4-ジオキサンの残存率が25 %（除去率75 %）であり、ほぼ文献どおりの結果であった。また、各試薬の濃度を文

献の半分にして検討を行った結果、1,4-ジオキサンの初期濃度50 mg/Lに対し20 分後の濃度は17.5 mg/L、残存率35 %（除去率65 %）であり、試薬量が半分でも除去効果が認められた。

### 3.2.2 模擬排水を用いた検討結果

2.7.2に従い、20 分後の1,4-ジオキサンの濃度を測定した。結果は表1のとおりであり、1,4-ジオキサンが文献の1/100であるため、③の条件（文献の1/10の試薬量）でも20分後の残存率10 %（除去率90 %）と文献よりも高い除去率であり、②の条件（文献の1/5の試薬量）では20 分後には検出下限値（0.01 mg/L）以下となったものと考えられた。

### 3.2.3 反応時間の検討結果

3.2.2の④の結果でも20分後の除去率70 %（残存率30 %）と一定の除去率が確認されたので、2.7.3に従い0分後から80分後まで20分毎に1,4-ジオキサンの濃度を測定した。

なお、フェントン処理後の鉄イオンを水酸化鉄として沈殿させて回収する場合は、発生する水酸化鉄スラッジの処理が問題となるため、鉄イオンの沈殿による回収を行わないこととした場合、④の条件での溶解性鉄含有量は2.8 mg/Lであった。（溶解性鉄含有量の一律排水基準：10 mg/L）

結果を図6に示す。約47 分で環境基準（0.05 mg/L）以下に減少させることが可能であった。このことから、実際の排水処理施設に④の条件（各試薬の濃度が文献値の1/20）が適用できた場合、滞留時間を50 分程度確保できれば、排水中に含まれる1 mg/Lの1,4-ジオキサンを環境基準以下まで処理できると考えられた。

### 3.2.4 今後の展望

今回は、250 mLの規模で試験をしたが、実際の排水処理施設に適用する場合、かくはんや光照射を試験と同等

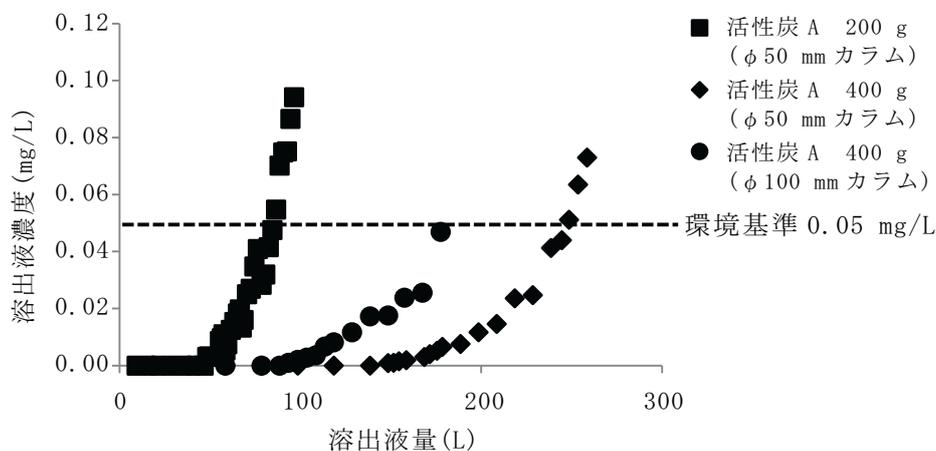


図5 活性炭の充填量及びカラム径と溶出液濃度

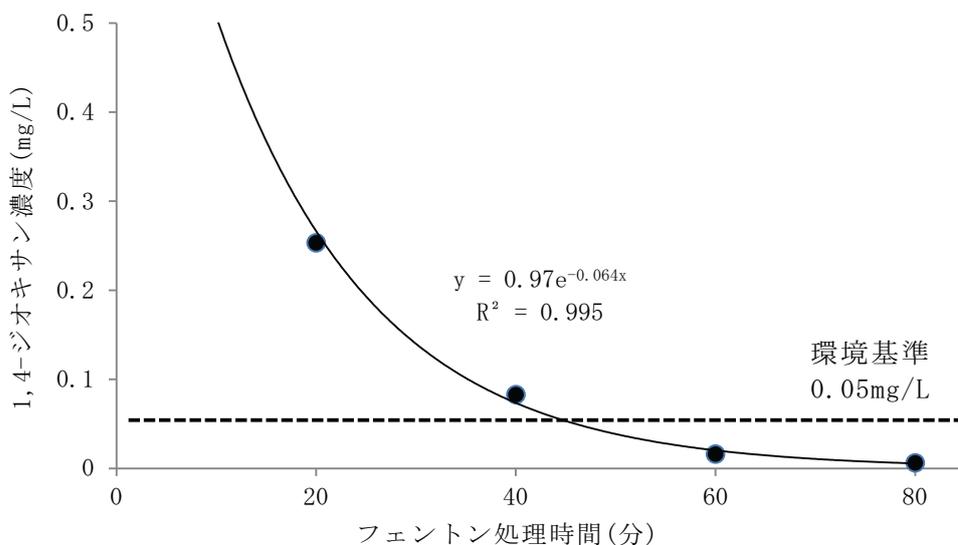


図6 フェントン処理時間と1,4-ジオキサン濃度の変化

の効率で実用化できるかを検証する必要がある。また、今回は文献の試薬量の比率で一括して試薬量を変更したが、排水の1,4-ジオキサン濃度や有機物成分に応じて最適な試薬（Fe（Ⅲ）イオン、過酸化水素及びしゅう酸）の量の比率があると考えられ、これについても検証の必要があると考えられる。

#### 4 まとめ

活性炭カラム法及びフェントン処理法による1,4-ジオキサンの処理方法を検討し、次の結果を得た。

- ①活性炭の再生方法は、溶媒洗浄では吸着能力の回復が見られなかったが、加熱処理では新品時の87%程度まで回復が見られた。
- ②活性炭カラム法では、活性炭の種類のほか、積層厚も吸着能力に与える影響が大きかった。
- ③活性炭カラム法での結果を実際の規模で計算した場合、1,4-ジオキサン1 mg/Lの排水を100 m<sup>3</sup>/日処理するために必要な活性炭量は4900 kg/月であり、コストの点から実用化は難しいと判断された。
- ④フェントン処理では、模擬排水中に含まれる1,4-ジオキサン1 mg/Lを文献の1/5の試薬濃度で20分反応させることで検出下限値以下まで分解できた。
- ⑥フェントン処理では、1 mg/Lの1,4-ジオキサンでは、溶解性鉄の濃度が排水基準値以下となる文献の1/20の試薬濃度でも、反応時間を50分程度にすることで、1,4-ジオキサンを環境基準以下まで処理することが可能であった。

#### 文 献

- 1) 環境省環境保健部環境リスク評価室：1,4-ジオキサン，化学物質の環境リスク評価第2巻，112-126，2003
- 2) 環境省：最終処分場の1,4-ジオキサン濃度とその処理技術（中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会 廃棄物処理基準等専門委員会（第3回）資料2-3参考1），[https://www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y0323-03/mat02\\_3-2.pdf](https://www.env.go.jp/council/former2013/03haiki/y0323-03/mat02_3-2.pdf)（2019.12.11アクセス）
- 3) 環境省：1,4-ジオキサンの処理技術に関する状況（中央環境審議会水環境部会 排水規制等専門委員会（第4回）資料7），<https://www.env.go.jp/council/09water/y0912-04/mat07.pdf>（2019.12.11アクセス）
- 4) 浦山豊弘，吉岡敏行，林 隆義：活性炭による1,4-ジオキサンの処理方法の基礎的検討，岡山県環境保健センター年報，42，19-22，2018
- 5) 前川 淳：促進酸化を利用した難分解性有機物の新規酸化分解法に関する研究，京都大学学術情報リポジトリ（KURENAI），DOI:10.14989/doctor.k18953，2015