

# オンサイト再生が可能な活性炭による1,4-ジオキサン浄化システムの検討

○都築正行<sup>1</sup>・比嘉一葉<sup>1</sup>・北村玲宏<sup>1</sup>・秋山力三<sup>1</sup>・鈴木奨士<sup>2</sup>・松尾俊宏<sup>3</sup>

<sup>1</sup>株式会社エンバイオ・エンジニアリング・<sup>2</sup>株式会社奥村組・<sup>3</sup>JTOP株式会社

## 1. 背景および目的

1,4-ジオキサンについては、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」が設定され、これを踏まえ、環境基準維持・達成を図るため、平成24年5月には「水質汚濁防止法に基づく排水基準」が設定された。また、平成29年4月には「土壌の汚染に係る環境基準」に追加され、汚染地下水・土壌の効果的な浄化技術の確立が必要となっている。その一方、1,4-ジオキサンが地下環境に排出された場合、その特性上、自然環境における生分解性が低いために濃度が低減され難い。また、土壌への吸着性が低く、物性も水と非常に近いため、水に溶解した状態から分離回収することが困難であり、生物処理や固液分離を用いた除去効果は認められていない。そのため、促進酸化法や膜ろ過の一種である逆浸透法が1,4-ジオキサンの有効な処理方法であると考えられてきた<sup>1)</sup>が、高コスト・高エネルギーとなり環境負荷の増大につながってしまう。従い、低コストかつ省エネルギーを前提とした確実な処理技術の開発が求められている。

筆者らは、現状では除去効果は認められないとされている「活性炭吸着」に着目し、特殊活性炭（以下、本活性炭）を使用することで、1,4-ジオキサンを除去できる可能性があると考え、実際に1,4-ジオキサンに汚染されている地下水を使用し吸着試験を行った。さらに、吸着試験後に破過した本活性炭から1,4-ジオキサンを脱着し、破過した本活性炭を再生する試験を行った。この試験の結果から、本活性炭に吸着された1,4-ジオキサンをオンサイトで脱着し、破過した活性炭を再利用する持続可能な浄化システムを検討したので報告する。

## 2. 活性炭による処理システムについて

水処理に使用される活性炭再生方法の主流はオフサイトによる加熱再生であり、乾燥（水分の蒸発）、焙焼（吸着物質の揮発、熱分解および炭化）、賦活（炭化物の酸化分解および活性化）の3つのプロセスが必要となる。またその過程で活性炭自体の酸化分解や飛散による収率および性能の低下、2次公害の発生<sup>2)</sup>、輸送時のCO<sub>2</sub>排出や輸送コストなどの問題を伴う。

そこで、本稿で検討する浄化システムでは、オンサイトで活性炭を水蒸気条件下で高温度に加熱する再生方法を採用した。本活性炭による1,4-ジオキサンの浄化システムのフローを図-1に示す。まず、一般的な活性炭による吸着処理と同様のプロセスで、破過が進み飽和状態となるまで、本活性炭による1,4-ジオキサンの吸着処理を行う。飽和状態まで使用した本活性炭は、高温の過熱水蒸気により1,4-ジオキサンを気化させて脱着させる。このプロセスで再生した本活性炭を再使用しながら連続して浄化を行うことで活性炭使用量が削減でき、環境負荷低減に資することができる。

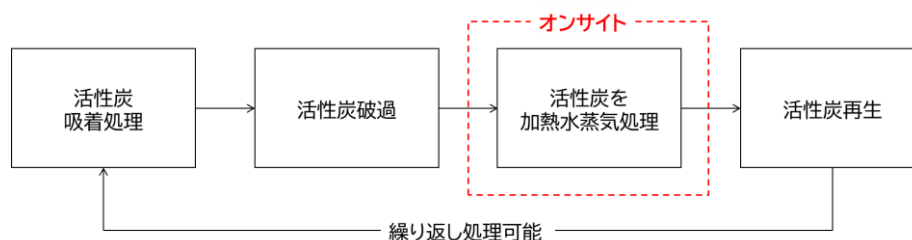


図-1 本活性炭による1,4-ジオキサンの浄化システムのフロー

Investigation of purification system of 1,4-dioxane using activated carbon renewable on-site

Masayuki Tsuzuki<sup>1</sup>, Akihiro Kitamura<sup>1</sup>, Rikizo Akiyama<sup>1</sup>, Kazuha Higa<sup>1</sup>, Shoji Suzuki<sup>2</sup> and Toshihiro Matuo<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>EnBio Engineering, Inc., <sup>2</sup>Okumura Corporation, <sup>3</sup>JTOP Co., Ltd)

連絡先：〒101-0044 東京都千代田区鍛冶町 2-2-2 神田パークプラザ 8F

(株)エンバイオ・エンジニアリング 都築正行

TEL 03-5297-7288 FAX 03-5297-0242 E-mail [masayuki\\_tsuzuki@enbio-eng.com](mailto:masayuki_tsuzuki@enbio-eng.com)

### 3. 材料および試験方法

#### 3.1 材料

##### 3.1.1 地下水

試験には、実際に1,4-ジオキサンによる汚染が確認された地下水Aと地下水Bを1:1で混合し、90時間静置後の上澄み液を地下水Cとして使用した。また、事前に地下水Cの1,4-ジオキサン汚染濃度および全有機炭素(=Total Organic Carbon:以下、TOC)の分析を行った。地下水Cの分析結果を表-1に示す。なお、本試験では、水質汚濁防止法に基づく排水基準0.5mg/Lを試験の目標値とした。

表-1 地下水Cの分析結果

1,4-ジオキサン濃度(mg/L)	
地下水C	8.5
試験の目標値	0.5
定量下限値	0.05

##### 3.1.2 本活性炭

使用する本活性炭の性状を表-2に示す。本活性炭は、マイクロ孔(細孔直径:<2nm)、メソ孔(細孔直径:2~50nm)、マクロ孔(細孔直径:>50nm)の細孔が分布する多孔性構造であり、孔径に応じて異なるサイズの物質を吸着することが可能である。特に、マイクロ孔を保有することで表面積が大きくなり、強力な吸着作用が期待できる<sup>2)</sup>。また、再生による吸着能の減少率が少なく、本活性炭による高濃度有機物排水の通水吸着処理試験においても、新品時の吸着率と10回再生時までの吸着率を比較すると、その差が2%以内に収まること分かっている。

本試験においては、初めの吸着試験で使用する本活性炭を「新品活性炭」、再生後の本活性炭を「再生活性炭」とした。

表-2 本活性炭の性状

物性試験項目	結果
乾燥減量(%)	2
充填密度(kg/m <sup>3</sup> )	490
粒度(%)	90.6以上
pH	アルカリ性
よう素吸着性能(mg/g)	990
比表面積	1,010
全細孔容積(ml/g)	0.51
平均細孔径(Nm)	2

##### 3.1.3 通水吸着処理装置

本試験では、通水吸着処理試験用に図-2のような簡易的な通水吸着処理システムを作成・使用した。以下に通水吸着処理システムを示す。

内径20mm、長さ1,000mmの塩化ビニル樹脂(以下、塩ビ)製カラムを用いて、塩ビ製カラム1本に、本活性炭(100g)を充填した。

流入用の原水容器に投入した地下水Cは、定量ポンプにより、一定速度で本活性炭の入ったカラムに流入することができる。また、カラムは出入口以外を密閉されており、流入した地下水Cによって満たされており、流入した地下水Cと同量の処理水が出口から排出される仕組みとなっている。排出された処理水は、処理水容器に貯留される。

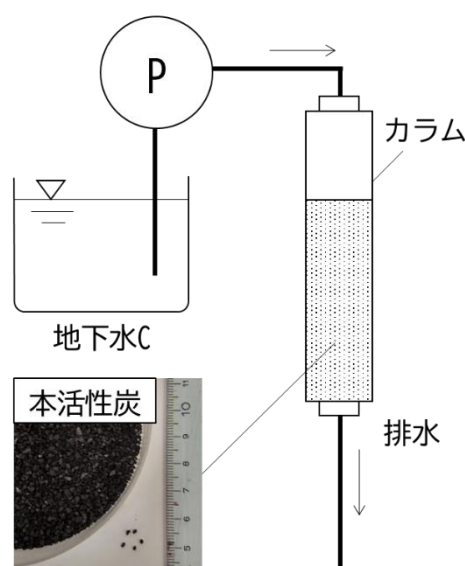


図-2 簡易的な通水吸着処理システム

### 3.1.4 卓上型活性炭再生装置

本活性炭を再生する卓上型活性炭再生装置の概要を写真-1に示す。通水吸着処理後の本活性炭を活性炭再生塔に充填し、電気ボイラーおよびヒータで加熱した水蒸気で本活性炭の再生を行う。また、再生時に気化したガスは、冷却槽で冷却しドレン水として回収する。



写真-1 卓上型活性炭再生装置の概要

### 3.2 試験方法

本試験では、①塩ビ製カラムによる通水吸着処理、②卓上型活性炭再生装置を使用した活性炭再生（脱着）処理、③塩ビ製カラムによる再生活性炭を使用した通水吸着処理の順で試験を行った。以下に、試験方法の詳細を示す。

#### ① 塩ビ製カラムによる通水吸着処理

本活性炭への1,4-ジオキサンの吸着能を評価するために、塩ビ製カラムによる通水吸着処理試験を行った。まず、塩ビ製カラム中に地下水Cを6時間連続通水し、試験を開始した。そして1時間ごとに流出水のTOCの簡易分析を行い、通水終了後、通水吸着処理水の1,4-ジオキサン濃度の分析をした。なお、この時、空間速度（SV：通水量 $Q$ /活性炭充填体積 $L$ ）を $5\text{h}^{-1}$ になるように設定し、通水流量を $1\text{L/h}$ で総通水量 $6\text{L}$ とした。

#### ② 卓上型活性炭再生装置を使用した活性炭再生（脱着）処理

通水吸着処理を行った本活性炭を再生させるために、卓上型活性炭再生装置による本活性炭の過熱水蒸気処理を行った。通水吸着処理で使用した本活性炭を卓上型活性炭再生装置に充填、約 $430^{\circ}\text{C}$ の過熱水蒸気を90分間連続送気し、吸着された1,4-ジオキサンを気化させて脱着することで本活性炭の再生を行った。

#### ③ 塩ビ製カラムによる再生活性炭を使用した通水吸着処理

②の再生活性炭を使用し、再び、塩ビ製カラムによる通水吸着処理を行うことで、再生活性炭が1,4-ジオキサンを吸着することを確認した。試験内容については①と同じ方法とした。

#### 4. 試験結果

本活性炭を 100g 充填し、流量 16.7ml/min で通水吸着処理をした。総通水量 6L 通水した結果、新品活性炭と再生活性炭の両方で 1,4-ジオキサンを定量下限値未満まで除去できることが確認され、目標値を達成することができた。

また、総通水量 6L までの TOC の簡易分析結果は、新品活性炭および再生活性炭で有意な差はなかった。塩ビ製カラムを使用した通水吸着処理の結果を表-3 に示す。

表-3 塩ビ製カラムを使用した通水吸着処理の結果

	新品活性炭	再生活性炭
充填量(g)	100	100
1,4-ジオキサン濃度(mg/L)	<0.05	<0.05
流量(ml/min)	16.7	16.7

#### 5. 考察・まとめ

本試験の結果から、今回使用したオンサイト再生が可能な活性炭は、新品時および再生後も 1,4-ジオキサンを吸着処理できることが証明された。

- ・新品時の本活性炭を用いた処理により、1,4-ジオキサン 8.5mg/L を定量下限値の 0.05mg/L 未満まで低減できることが確認された。従い、本活性炭は、1,4-ジオキサンに対する十分な吸着能を保有していることを示している。
- ・再生後の本活性炭を使用した試験でも、1,4-ジオキサン 8.5mg/L を定量下限値の 0.05mg/L 未満まで除去することができた。このことから、本活性炭は再生利用可能であり、オンサイトで本活性炭を再生利用する 1,4-ジオキサン浄化システムの構築が可能であると考えている。

#### 6. 今後の展望

- ・本試験により、1 回再生時の本活性炭を使用し 1,4-ジオキサンを定量下限値の 0.05mg/L 未満まで除去できることが確認されたため、今後は、繰り返し再生された本活性炭の吸着能の変化についても評価を行う。
- ・パイロットプラントによる 1,4-ジオキサン除去の現地試験を行い、空間速度と通水倍率で変化する相関データの蓄積を図るとともに、実用化プラントの設計・開発を進める予定である。
- ・本活性炭の再生時に発生する脱着液（1,4-ジオキサン含有濃縮液）のオンサイト分解処理までを視野に入れたクローズドシステムを開発し、更なる環境負荷の更なる低減を目指していく。
- ・本活性炭による PFOS/PFOA 等の有機フッ素化合物の吸着と脱着が可能であるか、実験を進める予定である。

#### 参考文献

- 1) 環境省：1,4-ジオキサンに係る暫定排水基準について、(2023 年 1 月閲覧)
- 2) 廃棄物処理基準等専門委員会：1,4-ジオキサンの処理技術に関する状況，中央環境審議会排水規制等専門委員会(第 4 回資料)，参考資料 3，p.1.
- 3) 後藤忠一，美坂康有，平岡正勝（1981）：廃水処理における活性炭充てん層の破過曲線の計算，10 巻 8 号 p.608-619.