

ガスクロマトグラフによる下水中の揮発性有機化合物の連続モニタリング装置

柴田省三*、齋藤美加*、小森行也**、田中宏明**

* 横河電機(株) IA事業本部 環境機器技術部
東京都武蔵野市中町 2-9-32

** 建設省土木研究所 下水道部 水質研究室
茨城県つくば市大字旭一番地

概要

揮発性有機化合物(VOCs)の下水道への排出は、下水道法によって、いくつかの物質が規制対象となっている。しかし、その濃度は、下水道に接続する各事業場などからの排水に依存し、間欠的な測定では、その変化を捉えがたい。また、大気汚染防止法でもVOCsが規制され始めており、下水処理における大気への移行も検討する必要がある。

これに対してガスクロマトグラフと、水中の揮発性有機化合物をスパージングするサンプリング装置を組み合わせた装置を開発した。これを用いた、下水および処理装置発生ガス中のVOCsを連続モニタリング測定をすることで得られた知見を報告する。

キーワード

GC、下水、VOC、連続モニタリング

1. はじめに

下水中の揮発性有機化合物(VOCs)は、いくつかの項目について、下水道法により下水道への排出が規制されている。

一方、下水処理施設でのこれらの除去の状況については、処理水の監視が不可欠である。このような背景をもとに、下水処理施設での揮発性有機化合物の挙動に対する研究がおこなわれ、また、連続モニタリングの試みが行われた。1) さらに、大気汚染防止法でもVOCsが規制され始めており、下水道施設でのVOCsの大気への移行についても、考慮する必要がある。このような見地から、下水処理施設への流入水、処理水、処理槽から大気に放出されるガスも含めた、下水処理の連続測定の必要性が高まっている。

そこで、筆者らは、流入水、処理水および処理槽発生ガスの測定を行う装置の開発をおこなったので、報告する。

2. 連続モニタリング方法の概要

今回製作したモニタリング装置の概略図を図-1に示す。

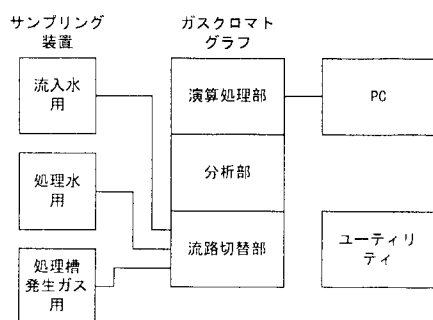


図-1 モニタリング装置の概略図

本装置は、対象とする試料よりVOCsを抽出するサンプリング装置とガスクロマトグラフおよびユーティリティ供給の付帯装置より構成される。サンプリング装置では流入水、処理水、処理槽発生ガスそれぞれに適したサンプリングの方法を検討した。ガスクロマトグラフとしては、連続測定を目的としたプロセス用途にもちいられるガスクロマトグラフを使用した。付帯装置としては、データ保存用のPC、ユーティリティを供給するキャリアガス等ボンベ、コンプレッサなどである。

3 装置の構成

サンプリング装置とガスクロマトグラフの構成を、図-2に示す。

3-1 流入水のサンプリング装置

流入水のサンプリング装置は、測定対象の水から、それに溶け込んでいるVOCsを、窒素ガスを吹き込むことで、気相に追い出す働きをする。

流入水は、濁質分が多く、また水質の変化も大きいと考えられるため、長期間連続して安定に測定するためには、汚れが付着しにくい構造が必要である。そこで、次の構成とした。

流入水を常時タンクに流通させた上で、そこから分析のタイミングに合わせて一定量の流入水をスパージャーに導入する。スパージャーの容積は約1Lで、50℃に加熱し、100ml/minの窒素ガスでスパージングを行う。測定後は、速やかに排水するとともに、上水を導入し、スパージャー内面を洗浄する。

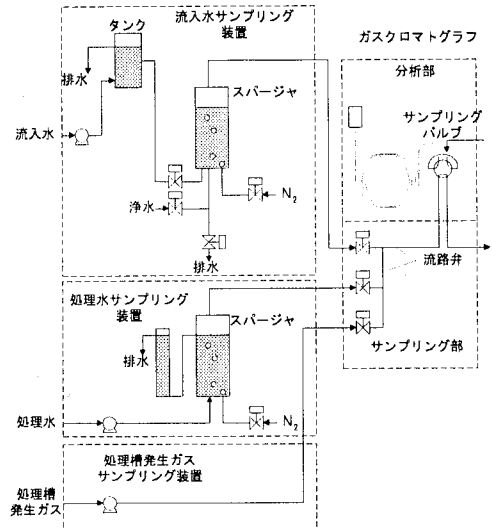


図-2 サンプリング装置とガスクロマトグラフの構成

3-2 処理水用サンプリング装置

処理水も、流入水と同様に、窒素ガスを吹き込むことで、測定対象の水からVOCsを、気相に追い出す。したがって、流入水と同じ方式を採用することも可能であるが、ここでは、連続的にサンプルを、50℃に温度調節したスパージャーに流す方式とした。これは、処理水が濁質分が少なく、洗浄が不要であると判断したためであるが、同時に、洗浄水を必要としないという利点を考慮したものである。また、コンタミネーションの影響が、濃度差が大きいことで大きく現れることを防ぐため、スパージャーは、流入水と処理水を分けるべきである。

3-3 処理槽発生ガス用サンプリング装置

処理槽発生ガスでは、ガスそのものを測定する方式とした。

3-4 ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは、流路切替部、分析部、演算処理部より構成する。

流路切替部では、各サンプリング装置からの測定対象ガスを、自動的に切替えて順次、分析部分に導入する。検出器として、水素イオン化検出器(FID)を用いることで、微量のVOCsの測定をおこなう。分析の条件を表-1に示す。

表-1 分析条件

検出器	FID	キャリアガス	N ₂
分析周期	60分	キャリアガス流量	1.8ml/分
カラム	AQUATIC 内径0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.4μm	スプリット流量	10ml/分
カラム温度	40℃(3分) 6℃/分、82℃、12℃/分、200℃(15分)		
サンプル量	6000μL		

ガスクロマトグラフは、流入水、処理水、処理槽発生ガスの3つの流路とも、同一のサンプリングバルブ、同一のカラムシステムを用いて測定をおこなう。
 ただし、各流路の校正は、ガスサンプルと、液からスパージングされたガスの違いおよび各条件の違いなどから個別におこなう必要がある。

4. 装置の動作

図-3に、各装置の動作を示す

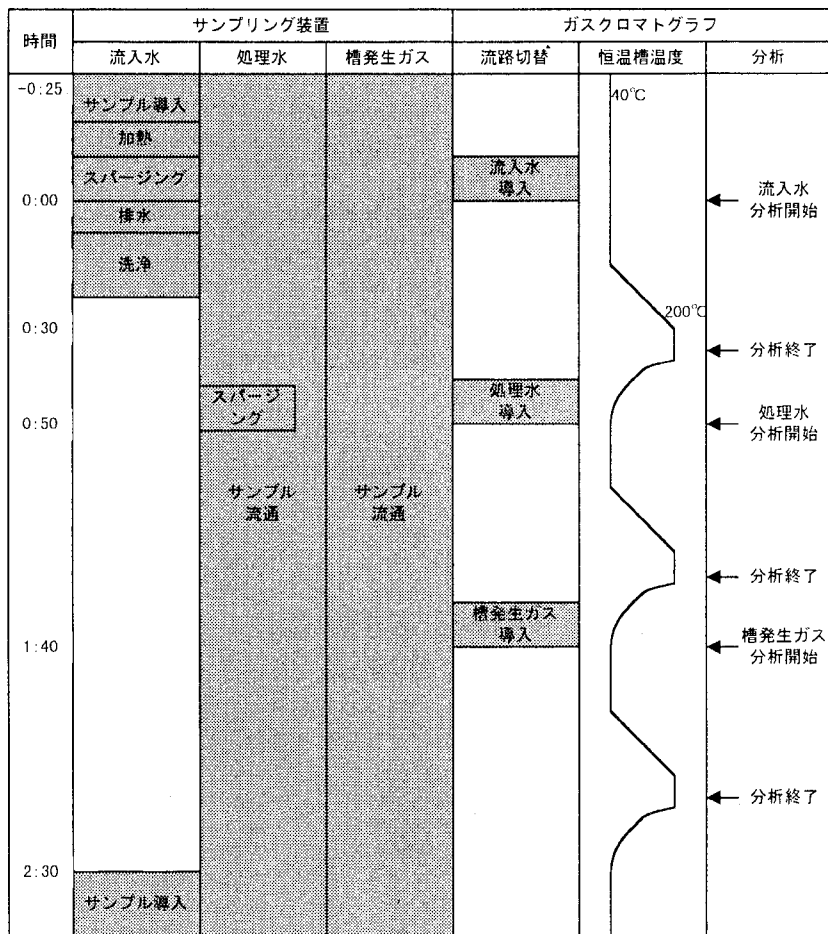


図-3 各装置の動作

流入水のサンプリング処理装置では、タンクから一定量のサンプルをスパージャーへ導入する。これを50℃に加熱し、温度が安定した後、窒素でのスパージングをおこなう。そのガスは、ガスクロマトグラフへ導入される。この際、ガスクロマトグラフの流入水用の流路弁が開いており、その他の流路弁は閉じている。10分間のスパージングをおこなった後に、ガスの流れを止め大気圧と平衡させた上で、ガスクロマトグラフのサンプリングバルブによって、一定量のガスサンプルが採取され、分析を開始する。ガスクロマトグラフでは、カラム温度を昇温することにより、カラムにより各成分が分離され、FIDにより検出される。

一方、流入水のスパージングはサンプルの採取と同時に止め、サンプルは速やかにスパージング槽より排出される。引き続き、スパージング槽には、浄水が導入され、また排出されることで洗浄をおこなう。

次に、ガスクロマトグラフで流入水の分析が終了すると、今度は処理水のサンプリング装置のスパージングを始める。この際は、ガスクロマトグラフの流路弁は、処理水用の弁が開いており、その他の流路弁は閉じている。10分後に、流入水と同様に、大気平衡させた上で、ガスクロマトグラフのサンプリングバルブによって、一定量のガスサンプルが採取され、分析を開始する。処理槽発生ガスは、常時ポンプによって吸引されているが、処理水測定後、測定開始10分前に処理槽発生ガスの流路弁が開く。10分後に、他と同様に一定量のガスサンプルが採取され、分析を開始する。

これらの3つの流路の測定を順番におこなった後、再びガスクロマトグラフの指令により、流入水のスパージャーへの導入が開始される。

一連の動作は、ガスクロマトグラフの開始の指令に基づき行われるが、流入水のサンプリング装置の動作は、サンプリング装置内に設けたシーケンサによって制御する。

5. モニタリング結果

本装置を、図-4に示す活性汚泥処理実験設備に設置した。

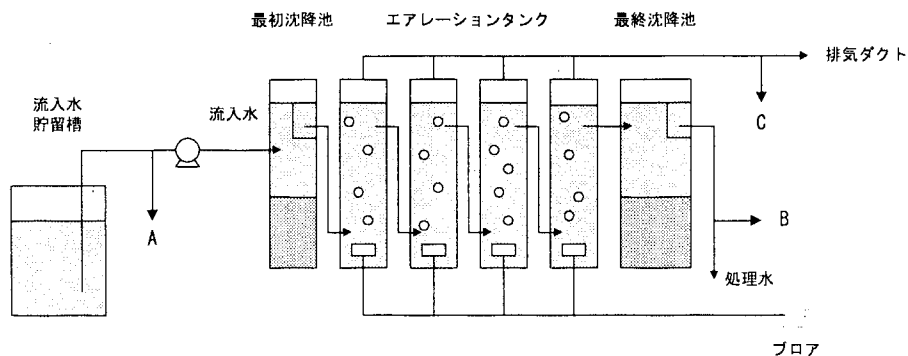


図-4 活性汚泥処理実験設備

この処理装置は、工場排水の流入割合が大きい下水処理場に設置され、標準活性汚泥法で運転している。処理能力は6 m³/日である。

装置への流入水および処理水は、その一部をポンプで吸引した。(図中A, B)
 処理槽ガスは、4槽に別れているエアレーションタンクの上部に覆いを設け、これを、系外にま
 とめて放出するラインより、一部ガスを吸引して測定をおこなった。(図中 C)

濁質分の多い流入水については、すでに数ヶ月の連続分析をおこない、その安定性を確認してい
 る。2) 下水流入水のクロマトグラムを図5に、トルエンの値の連続分析結果を図6に示す。

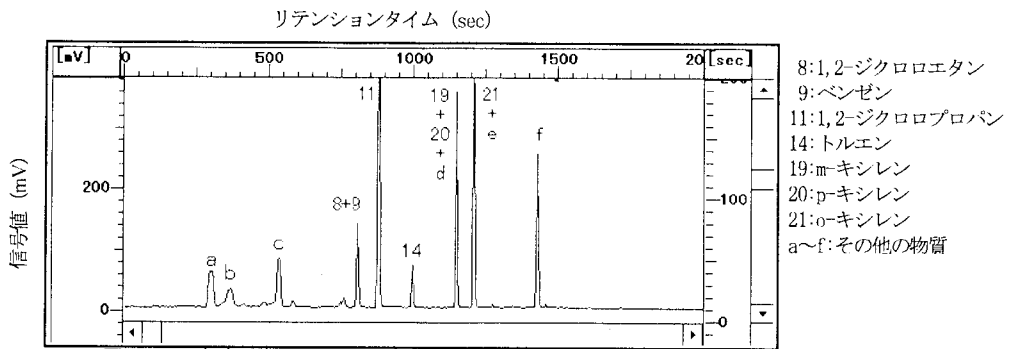


図-5 下水流入水のクロマトグラム 1999/10/13 18:42

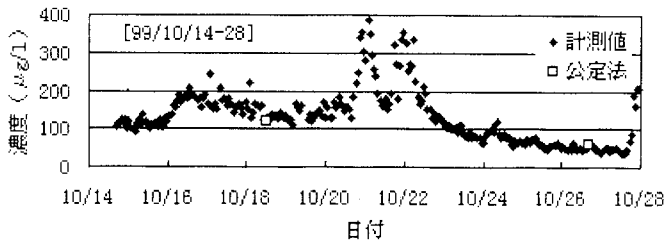
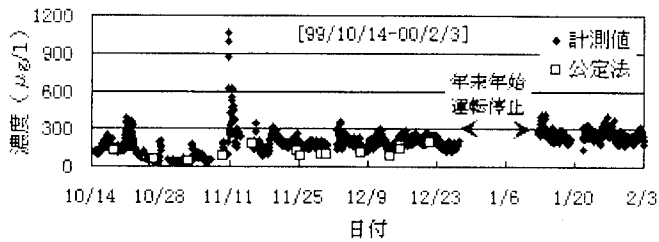


図-6 トルエンの連続分析結果

処理水および処理槽装置ガスについては、測定を開始してまだ期間がたっていないので、十分な知見が得られていないが、採取したクロマトグラムを図-7、8、9に示す。それぞれのクロマトグラムに特徴的なピークが現われている。

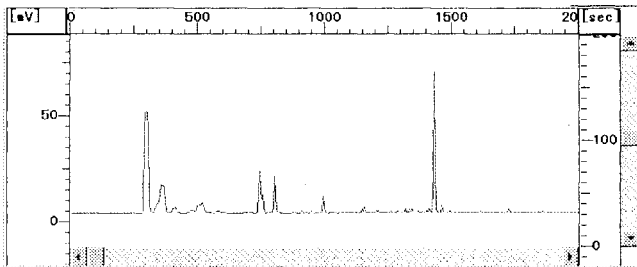


図-7 流入水のクロマトグラム 2000 7/24 15:41

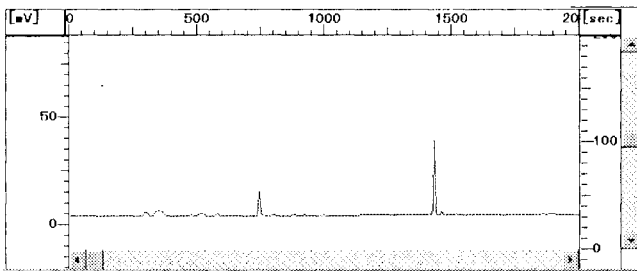


図-8 処理水のクロマトグラム 2000 7/24 16:31

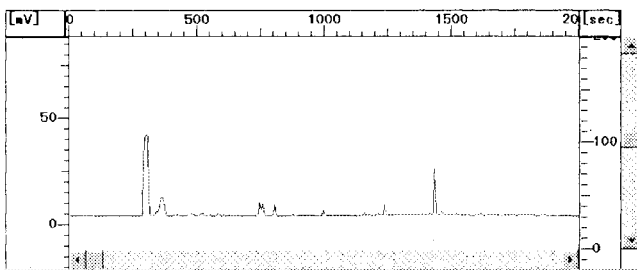


図-9 処理槽発生ガスのクロマトグラム 2000 7/24 17:21

6. まとめ

流入水の連続測定が可能であることと、処理水、装置槽発生ガスも含めた測定によって、それらの特徴のあるクロマトグラムが得られたことから、下水の連続モニタリング装置として、処理装置の出入りの収支を確認する有効な手段となることが期待できる。

公定法との値の比較など、測定結果の評価を今後の取り組みとしていく。

参考文献

- 1) 田中ほか「下水処理施設での有機有害物質の挙動に関する研究」土木研究所資料 平成9年度下水関係調査研究年次報告書
- 2) 齋藤ほか「下水中の揮発性有機化合物のオンラインモニタリングシステムの開発」第37回下水道研究発表会講演集、平成12年度 P 996-998