

<研究発表>

ガスクロマトグラフによる揮発性有機化合物の 連続測定装置の開発

Development of monitoring system of volatile organic compounds
with gaschromatograph

○柴田省三¹, 齋藤美加¹, 小森行也², 田中宏明²

¹ 横河電機(株) プロダクト事業部 環境機器センター 水環境部
/ 〒180-8750 東京都武蔵野市中町2-9-32

² 独立行政法人 土木研究所 水循環研究グループ
/ 〒305-8516 茨城県つくば市南原1-6

SHIBATA SHOZO¹, SAITO MIKA¹, KOMORI KOYA², TANAKA HIROAKI²

¹ Yokogawa Electric Corp. Water Remediation Dept. Environmental
& Analytical Products Div. /2-9-32 Nakacho Musashino-shi, Tokyo

² Independent Administrative Institutions Public Works Research Institute,
Water Environment Research Group /1-6, Minamihara, Tsukuba-shi, Ibaraki-ken

Abstract

We have developed the on-line monitoring system to survey of behavior of volatile organic compounds (VOCs) in sewage treatment process. This system can measure some VOCs in sewage water and air with gaschromatograph. This paper describes results that were obtained with monitoring of inflow and treated water of activated sludge pilot plant and aeration tank upper gas.

Key Words : Gaschromatograph, Sewage, VOC

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関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、エアレーションタンクから大気に放出されるガスも含めた、下水処理施設での連続測定の必要

性が高まっている。そこで、筆者らは、活性汚泥処理実験プラントを用い流入水、処理水およびエアレーションタンク上部ガスの測定を連続的に行う装置の開発をおこなった³⁾。本報においては、実験プラントの測定に適用し、これによって得られた知見を報告する。

2 連続モニタリング装置の概要

モニタリング装置の概略図をFig.1に示す。

本装置は、サンプリング装置とガスクロマトグラフより構成されている。サンプリング装置では、流入水、処理水からは、窒素ガスを吹き込むことで、測定対象の水に溶け込んでいるVOCを気相に追い出す。これによって得られたVOCを含むガスと、

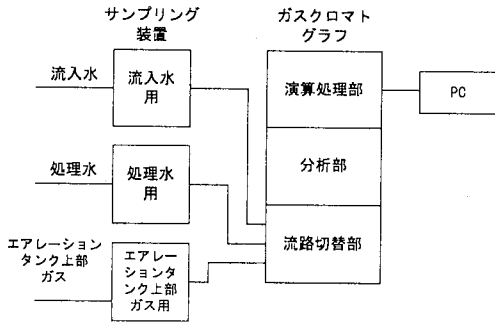


Fig.1 モニタリング装置の概略図

エアレーションタンク上部ガスを、ガスクロマトグラフの流路切替部で順次、分析部へ導入し、一定量採取する方法とした。ガスクロマトグラフは、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 検出器は感度と長期安定性からFIDを用いた。また、分離カラムは、キャピラリカラムとし、40°Cから200°Cまで昇温する方式とした。測定の流れをFig.2に示す。

測定は、流入水、処理水、エアレーションタンク上部ガスの順番に、導入と分析と続き、1ルーチンとして約3時間で行う。

3 モニタリング結果

本装置を、Fig.3に示す活性汚泥処理実験プラントに設置した。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。運転の諸元をTable.1に示す。

Table.1 活性汚泥処理実験プラントの諸元

流入水量	6 ³ /日
最初沈殿池沈殿時間	2時間
最初沈殿池水面積負荷	24m ³ /m ² /日
最初沈殿池汚泥引き抜き量	0.18m ³ /日
エアレーション時間	8時間
エアレーション空気量	48.5m ³ /日
エアレーションタンク水深	2m
最終沈殿池沈殿時間	2.8時間
最終沈殿池水面積負荷	17m ³ /m ² /日
余剰汚泥引き抜き量	0.08m ³ /日
SRT	約7日
汚泥返送率	30%

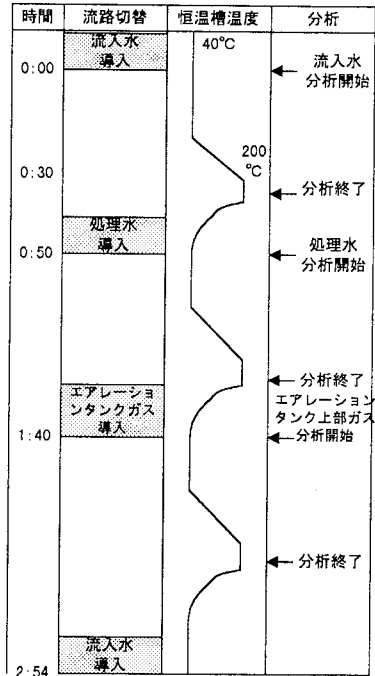


Fig.2 測定の流れ

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。(Fig.3の流入水と処理水) エアレーションタンク上部ガスは、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、まとめて系外へ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。(Fig.3のエアレーションタンク上部ガス)

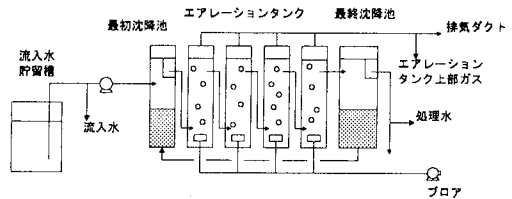


Fig.3 活性汚泥処理実験プラント

4 流入水の測定

流入水について、本装置で、すでに数ヶ月の連続分析をおこない、濁質が多い場合にも安定して測定できることを確認している²⁾。

ここでは、流入水の測定で捉えられた変化について紹介する。Fig.4は、2000年11月のデータで、d成分のピークが急激に低下している。

これは、この成分を扱う事業所の操業に関連した変化であると判断される。これは連続保存しているクロマトグラム上からも確認できる。(Fig.5-a, Fig.5-b) d成分は規制対象成分ではなく、測定値の値付けを行っていないが、連続保存されたクロマトグラムから解析が可能である。

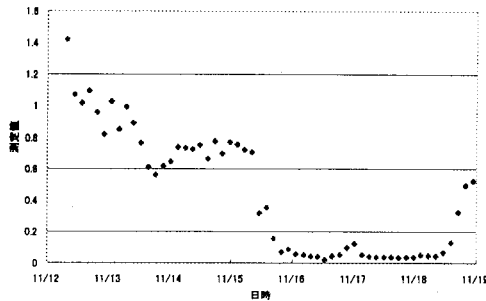


Fig.4 成分dの連続測定結果 (2001年11月12日~11月19日)

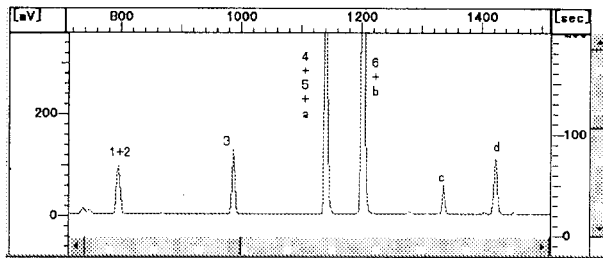


Fig.5-a 流入水のクロマトグラム 2000/11/14 11:53

1:1,2-ジクロロエタン、2:ベンゼン、3:トルエン、4:m-キシレン、5:p-キシレン、6:o-キシレン、a,b,c,d:不明成分

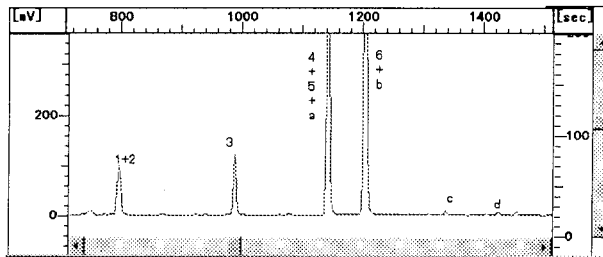


Fig.5-b 流入水のクロマトグラム 2000/11/17 11:58

1:1,2-ジクロロエタン、2:ベンゼン、3:トルエン、4:m-キシレン、5:p-キシレン、6:o-キシレン、a,b,c,d:不明成分

5 公定法との相関について

測定値の確認するために、何回か同時にサンプルを採取して、公定法との相関を求めた。

ある程度の相関がみられた。(Fig.6-b) しかし、ベンゼンについては、ばらつきが大きい。これは本システムではベンゼンと分離していない1,2-ジクロロエタンの混入が影響している可能性がある。ま

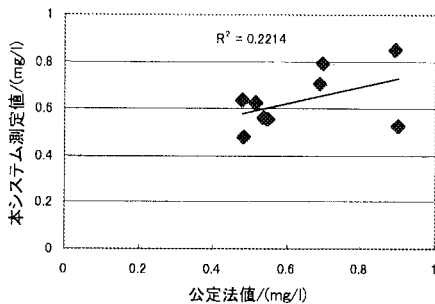


Fig.6-a 流入水中のベンゼンの公定法値と測定値の相関

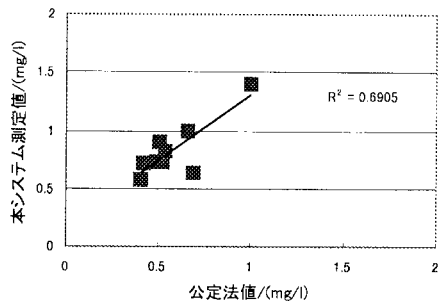


Fig.6-b 流入水中のトルエンの公定法値と測定値の相関

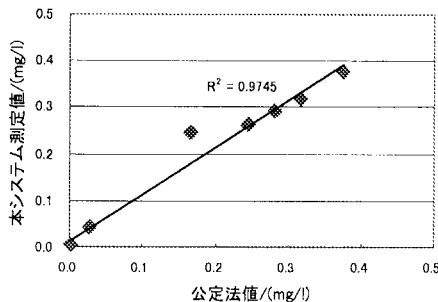


Fig.7-a 処理水中のベンゼンの公定法値と測定値の相関

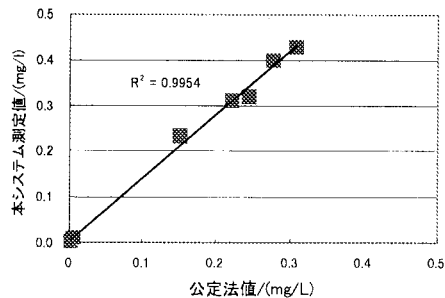


Fig.7-b 処理水中のトルエンの公定法値と測定値の相関

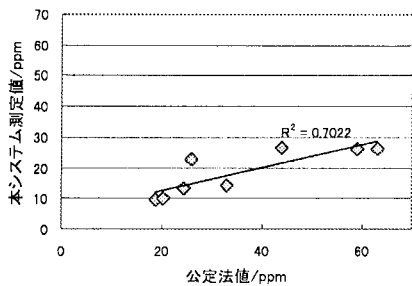


Fig.8-a エアレーションタンク上部ガス中のベンゼンの公定法値と測定値の相関

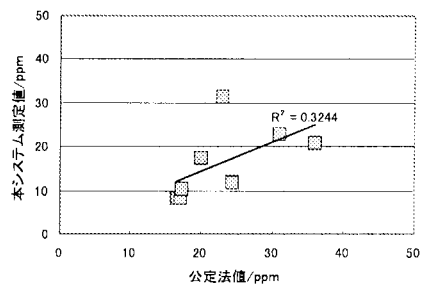


Fig.8-b エアレーションタンク上部ガス中のトルエンの公定法値と測定値の相関

その内、処理水のベンゼンおよびトルエンについては、良い相関が得られた。(Fig.7-a, b) また、トルエンについては、流入水中の測定値についても、

た、エアレーションタンク上部ガスについては、ベンゼン、トルエンとも傾向が出ているものの、ばらつき及び値の点で差異が認められる。

6 活性汚泥槽の挙動について

つぎに、トルエンの測定値について、その時間変動を検討した。Fig.9に10日間の測定値を示す。

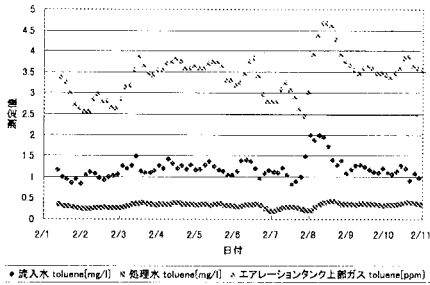


Fig.9 トルエンの濃度の推移 (2001/2/1~2/11)

流入水のトルエン測定値が0.8~2.0mg/L程度で変動しているのに対して、処理水中のトルエン測定値は0.5mg/L以下で緩やかな動きをしている。また、エアレーションタンク上部ガスのトルエン測定値は、流入水のトルエン測定値と連動した動きをしている。

ここでは、流入水のトルエン測定値の変化に対して処理水のトルエン測定値とエアレーションタンク上部ガスが遅れて追従していることが分かる。そこで、遅れを定量的に把握する簡便な方法として、ある時刻 (t1) の流入水の測定値に対する、一定時間おくれ (t1+ t) の処理水の測定値 (あるいはエアレーションタンク上部ガスの測定値) の相関係数を求めた。流入水中のトルエン測定値と、その一定時間 (t) 後のエアレーションタンク上部ガス測定値との関係の例を Fig.10-a,b に示す。

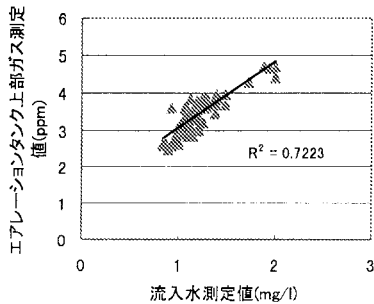


Fig.10-a 流入水測定値と 4:34 後の処理槽ガス測定値の相関

ここでは、流入水測定値に対して、4時間34分後のエアレーションタンク上部ガス測定値との相関係数は $R^2=0.7223$ であるが、10時間22分後の値では $R^2=0.3169$ と低下している。このようにして、Fig.10に示したデータについて、処理水中のトルエン測定値および処理槽ガス中のトルエン測定値と、流入水中のトルエン測定値に対する相関係数と、時間遅れ t との関係を示したのが Fig.11 である。

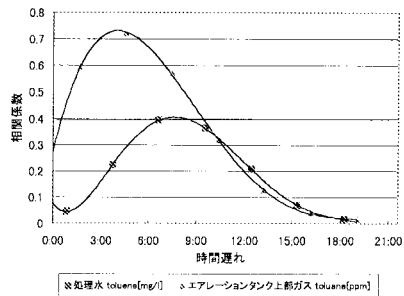


Fig.11 流入水の測定に対する時間遅れと相関係数の関係

Fig.11から極大の相関係数が得られる時間として、処理水は約8時間程度、エアレーションタンク上部ガスは約4時間程度と見積もることができる。これらの、いわゆる遅れ時間は、処理装置の設計諸元および運転条件から計算で求めるか、意図的な濃度変化を追跡するなどの実験的な手法により得ることができるが、本測定装置では実際の下水に含まれる成分によって求められることによって、非意図的、突発的なものも含め、実際の挙動を継続的に捉えることができる。

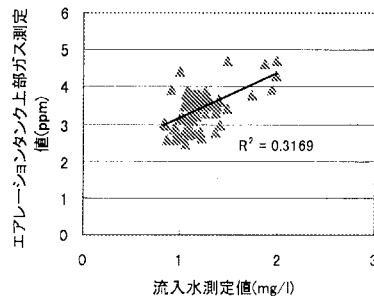


Fig.10-b 流入水測定値と 10:22 後の処理槽ガス測定値の相関

7 まとめ

揮発性有機化合物の下水処理における挙動を把握するために、2点の水測定と1点のガス測定を順番におこなうシステムを開発した。これを用いて、活性汚泥処理実験プラントの流入水、処理水、およびエアレーションタンク上部ガスについて測定をおこない、流入水中の成分の変化を捉えることができることを確認した。また測定値の公定法との相関性は、処理水のベンゼン、トルエンについて良い値が得られたが、他はばらつきが見られた。

しかし、流入水中のトルエンの測定値に対する、処理水およびエアレーションタンク上部ガスの測定値に、実験プラントの時間遅れに相当する相関が

見られることから、活性汚泥処理実験プラント内の挙動を把握する手段として用いることが期待できる。

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
- 3) 柴田ほか「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」EICA 第5巻 第1号 (2000)