

論文

処理装置流入水路中での揮発性有機化合物の揮散について

庄司成敬, 井上 充
(水質環境部)

Original

Evapulative Conditions of Volatile Organic
Compounds from Channel Flowing into Treatment Tank

Shigenori SHOJI, Mitsuru INOUE
(Water Quality Division)

Summary

Volatile organic compounds(VOCs) in industrial wastewater has been known to transfer from liquid-phase to gas-phase during running water in channel of wastewater treatment.

The purpose of this study was to make a simply predictable equation using reaeration coefficient on residual VOC concentration in wastewater decreasing by evapolation duringrun-ning water in channel.

Effects of water temperature,coexistence of salt,coexistence of soluble organic compound and wind force on the volatile of benzene were investigated using artificial channel.

The results obtained were as follows :

- 1) Volatile rate constant was fixed at constant temperature regardless of initial concentration.
- 2) Water temperature affected diffuse more than the otherfactor.
- 3) It was possible to make a simply predictable equationused reaeration coefficient that residual benzene concentration might be predict.

Key words : volatile organic compounds,benzene,reaeration coefficient,
industrial wastewater,volatile rate constant

1. はじめに

平成5年12月の水質汚濁防止法改正によりベンゼン等の揮発性有機化合物が新たに排水基準項目に追加された。これに伴い、生物処理装置等の既存処理装置の後に新たに活性炭処理装置等を増設したり、曝気槽に活性炭を投入する¹⁾などの対策が考えられている。しかし、汚水中の揮発性有機化合物は、水路を流下する際や調整槽に流入する際の落下等による表面攪乱、生物処理反応槽での曝気等により、処理を受ける以前にその大部分が大気中に揮散してしまう可能性が考えられる。

一般に、揮発性有機化合物は発ガン性を有するものが存在し²⁾、また、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素のようにオゾン層破壊の原因となる物質もあるため、大気中への揮散は好ましくない。揮散を防止するためには、揮発性有機化合物が作業工程から排出され、処理装置に流入する間に、揮散が起こると想定される箇所での気液間における揮発性有機化合物の挙動について把握しておく必要があると考えられる。そこで、実験水路を用いて流入水路の流下時における揮発性有機化合物の揮散状況について、再曝気係数を揮散の指標とし、化学製品合成原料、溶剤等³⁾に用いられているベンゼンをモデル物質として検討を行った。

2. 実験方法

2.1 再曝気係数の測定

通常、河川中で汚濁物質の生物化学的酸化分解による脱酸素作用に対し、大気から水に酸素が溶け込むことを再曝気作用という。気液界面におけるガス移動については二重境膜説等⁴⁾により詳細に説明されているが、気相と液相間のガス濃度差が気液の接触面付近で液相側に存在する境膜内において直線的に変化すると考える一重境膜モデルを用いる方が実際的である。気相から液相へ酸素が溶け込む速度は、分子拡散と水の流れることにより生じる乱流拡散の働きが主であり、水中では実際は分子拡散より乱流拡散の方が支配的となる。乱流拡散が大きければ、境膜を通じたガス移動による気液接触面付近とそれ以外の水全体での不均衡なガス濃度分布が速やかに解消されることになる。このことは酸素が水に溶け込む場合は、気液接触面を通じて供給される酸素が速やかに水全体に広まって行き、水全体の酸素濃度を速やかに増加させることを意味し、逆に水中のガスが大気中に揮散する場合は、大気中への揮散により低下した気液接触面付近の水中ガス濃度が他の濃い部分と混じり合い、低下分が補充されることから揮散もし易くなることを意味する。

再曝気作用の大きさを示す再曝気係数⁵⁾は、上述した

ように水面付近の酸素および水の分子拡散と乱流拡散の大きさに関係がある。そこで、水路流下時に乱流拡散の影響を受ける揮発性有機化合物の揮散のし易さを表す指標として、下記のような特徴を持つ再曝気係数を用いることとした。

- (1)水路全体での評価が可能である
- (2)流路壁面の粗度係数、平均流速が分かれば再曝気係数を下記の式から簡単に計算できる
- (3)実測により求めることも可能である

本実験で用いた実際の流路における推定再曝気係数は、気液の接触面付近には表面張力により乱れを減衰させる液膜が存在し、この液膜のため乱れは表面まで達せず、気体の溶け込みは液膜を分子拡散して行われると考えて導いた村上の式⁶⁾により算出した。

$$k_2 = 3.21 \times 10^5 \frac{g^{3/8} \rho^{1/2} \nu^{3/8} D_M^{1/2}}{\sigma^{1/2}} \cdot \frac{n^{3/4} V^{9/8}}{H \cdot R^{1/2}}$$

k_2 : 10を底とする再曝気係数(1/日)、 g : 重力加速度 (m/s^2)、 ρ : 密度 (kg/m^3)、 ν : 動粘性係数 (m^2/s)、 D_M : 酸素ガスの分子拡散係数 (m^2/s)、 σ : 表面張力 (kg/s)、 n : Manningの粗度係数、 V : 平均流速 (m/s)、 H : 水深 (m)、 B : 水路幅 (m)、 R : 径深 (m)

但し、 $R = (B \times H) / (B + 2H)$

村上の式は、水温20℃、 $g = 9.8m/s^2$ 、 $\rho = 0.998 \times 10^3 kg/m^3$ 、 $\nu = 1.0105 \times 10^{-6} m^2/s$ 、 $D_M = 2.037 \times 10^{-9} m^2/s$ 、 $\sigma = 7.275 \times 10^{-2} kg/s$ のとき以下の様にかける。

$$k_2 = 22.56 \cdot n^{3/4} \cdot V^{9/8} \cdot H^{-1} \cdot R^{-1/2}$$

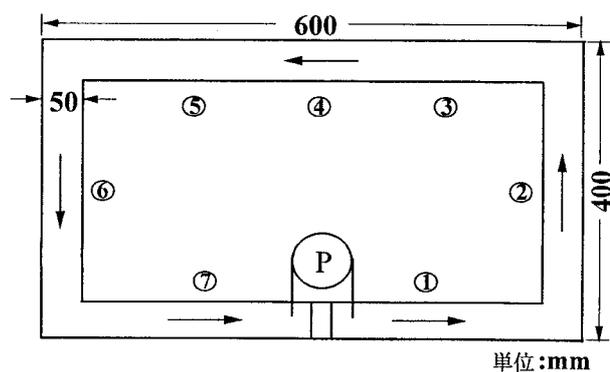


図1 小型循環実験水路

○ : 堰設置地点

村上の式により算出した推定再曝気係数を図1に示す実験水路に再現するために、流速、堰の設置枚数を変化させて条件を検討した。

実験方法として、前もって窒素ガスを用いて調製した溶存酸素約1 mg/lの水を、低速で一定時間水路内を循

環させて均一な状態にした後、堰を図1の①～⑦の地点に適宜設置して測定を開始し、DO濃度の経時変化から以下の式により再曝気係数 (k_2) を求めた。

$$k_2 = t^{-1} \cdot \log(D_0 \cdot D^{-1})$$

$$D_0 = DO_{sat} - DO_{T=0}$$

$$D = DO_{sat} - DO_{T=t}$$

DO_{sat} : 飽和溶存酸素濃度、 $DO_{T=0}$: 測定開始時の溶存酸素濃度、 $DO_{T=t}$: 測定終了時の溶存酸素濃度、 t : 測定時間 (日)

なお、実験に用いた水路は、アクリル製で、上面を除き全体をウォータージャケットで囲い、温度制御が可能になっている。循環用のポンプはコールパーマー社製を使用した。実験には純水を使用し、DO濃度はYellow Spring Instrument社製DOメーターを用いて測定を行った。

2.2 揮散状況の測定

一定濃度に調整したベンゼン水溶液を実験水路に流入させ、10分間低速で循環させて水路内のベンゼン濃度を均一にした後、再曝気係数に応じた堰を図1の①～⑦の地点に設置して実験を開始した。実験開始時を含めて5～10分間隔に60分間まで8検体の試料を採水し、ヘッドスペース・GC法により分析した。ベンゼン水溶液は、実験条件の水温に調整した蒸留水に、和光純薬製特級ベンゼン溶液を所定量添加して濃度調整を行ったものを使用した。

塩類及び有機物共存によるベンゼンの揮散への影響を調べる実験では、それぞれ上記の通り調整したベンゼン水溶液に、和光純薬製特級塩化ナトリウム、特級グルコースを所定の濃度となるように添加して実験に用いた。また、風の影響については、実験水路の水面上で風速が平均1m/sとなるように、図1の配置で右側から左側に送風して実験を行った。なお、風速の測定は(株)日本科学工業ANEMOMASTER MODEL6161により行った。

2.3 ベンゼンの測定

ベンゼンの測定方法は以下の手順で行った。実験水路内から採取した試験水5mlを、予め塩化ナトリウム12gを溶かしておいた40mlのブランク水に添加し、アルミシールキャップとテフロンシリコンセプタムで密閉する。セプタムを通して内標準物質 (関東化学製水質試験用4-プロモフルオロベンゼン1000mg/l) を10μl添加して振とうした後、40℃に保持した恒温水槽内に1時間以上静置させ平衡状態にし、気相をガスタイトシリンジで1ml採取して、スプリット注入法によりFID検出器を

備えたガスクロマトグラフで測定を行った。

検量線は、塩化ナトリウム12gを溶かしておいた40mlのブランク水に関東化学製水質試験用ベンゼン1000μg/mlを段階的に希釈して作成した標準液を加え、サンプルと同様に密閉し、内標準物質を添加後、40℃に保持した恒温槽で1時間以上静置させてサンプルと同様な手法で測定を行った。

なお、ブランク水は蒸留水を元の1/3の量になるまで沸騰させた後、汚染を受けないようにして急冷させたものを用いた。

分析に用いたガスクロマトグラフおよび設定条件を表1に示す。

表1 GC分析条件

GC	HP5890Sereise II (Hewlett-Packard)
Column	AQUATIC (GLSciences)
Detector	(60m×0.25mm I.D.×1.0μm)
Oven.Temp	FID(水素炎イオン化検出器)
Injection.Temp	100℃
Detector	190℃
Detector.Temp	200℃

3. 結果と考察

3.1 再曝気係数の条件設定

通常の工場・事業所は排水路の勾配及び流速をそれぞれ約3/1000程度⁷⁾、0.6～2.5m/s⁷⁾としている。また、粗度係数nは0.013～0.016⁸⁾の範囲にあるとして、これらの数値と村上の式、およびマンニングの式⁹⁾

$$V = n^{-1} \cdot R^{2/3} \cdot i^{1/2}$$

n: 粗度係数、R: 径深、i: 勾配

より、流入水路の推定再曝気係数(K_2)を求めたところ4～60(1/日)と算出された。この再曝気係数を実験水路に再現するために、堰の枚数と再曝気係数の関係を求めたところ、表2に示すような結果が得られた。この結果、推定再曝気係数30(1/日)までほぼ再現できる条件を見いだすことができた。今回の実験では再曝気係数10及び30(1/日)で検討を行った。

表2 堰と再曝気係数(k_2)の関係

堰設置数 (枚)	流量 (ml/min)	k_2 (実測値) (1/日)
0	350	3
2	350	7
4	350	10
6	350	15
7	350	18
7	1,000	32

3.2 理論式との比較

水路の一部を反応槽と考え、この反応槽中でベンゼンの保存式を立てることにより、水路内でのベンゼンの揮散を推定する理論式を導くことができる。反応槽の容積、表面積をそれぞれV、As、反応槽に入る部分の断面積、流量、濃度、分散係数をA、Q、C、D、反応槽から出る部分ではA'、Q'、C'、D'、この間の距離をdx、水路外から反応槽に入ってくる水量と濃度をQ_{in}、C_{in}、水路外へ出ていく水量をQ_{out}とすると、目的とする物質の濃度をC₁、水中における飽和濃度をC₁*とすれば保存式は以下の様にかける²⁾。

$$\frac{dC_1V}{dt} = (QC - Q'C') + (DA - D'A') \frac{dC_1}{dx} + Q_{in}C_{in} - Q_{out}C_1$$

[変化量]
[移動による入出差]
[分散による入出差]
[系外からの流入][系外への流出]

$$\pm KrVC_1 - KqVC_1 \pm KsAs(C_1^* - C_1)$$

[反応による増加・減少]
[沈降による減少]
[水面からの溶解・揮散]

ここで、Kr、Kq、Ksはそれぞれの現象に関わる反応係数または速度係数である。

今回の実験では反応による増加・減少および沈降による減少は考えず、系外からの流入・流出および分散による入出差を0と考える簡単な水路システムとする。また水路内を一定流速で流れるものとして、移流による入出差を省略すると、保存式は以下の様に簡略できる。

$$\frac{dC_1V}{dt} = -KsAs(C_1^* - C_1)$$

[変化量]
[水面からの揮散]

この保存式から、

$$C_1 = C_1^* + \alpha e^{-KsAst/V}$$

α：積分定数

ベンゼンの初期濃度 (C_{1t=0}) を1.0mg/l、水温20℃における水中での飽和濃度C₁₂₀。扶助費℃ = 5.00 × 102mg/lとし、水深をhとするとAs/V=1から上式は、

$$C_1 = 5.00 \times 102 - 4.99 \times 10^2 e^{-Kst/h}$$

但し、ベンゼンの水中の拡散係数

$$Ks_{20^\circ C} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

水温20℃のとき、再曝気係数k₂=10及び30(1/日)の水路を流下する濃度1.0mg/lのベンゼンの経時変化について、理論式による計算値と実験水路で実際に測定した値の比較を図2に示す。

水中のベンゼン濃度が約0.6mg/l程度まで減少する間は、計算値とk₂=30(1/日)の実測値はほぼ同じ挙動を示した。しかし、計算値ではそれ以後も直線的に減少し、40分までに水中からベンゼンは全て揮散してしまうこととなり、実測値とは異なる結果が得られた。また、

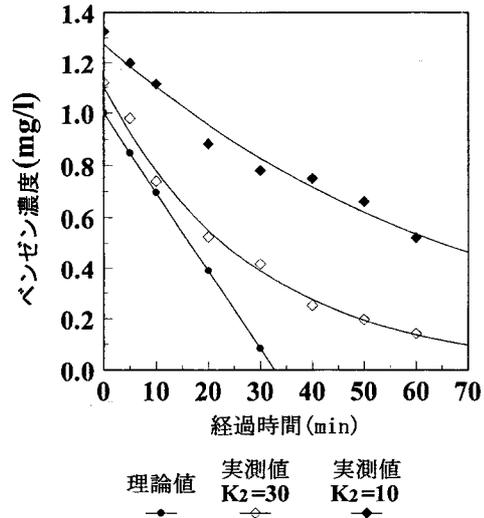


図2 ベンゼン濃度経時変化の理論値と実測値の比較

k₂=10(1/日)の実測値はk₂=30(1/日)の実測値より更に緩やかな減少を示し、計算値とはかなりズレが生じた。これらの理由は、理論式の場合水中のベンゼン濃度は反応槽中で一様であり、また揮散により減少した量もタイムラグなしに反応槽中で均質化されるとしているためと考えられる。実際には、主として乱流拡散によりベンゼン濃度は均質化されていくものと考えられ、反応槽の内部で一様な濃度分布を仮定した理論式では無理が生じるものと考えられる。乱流拡散の度合いが大きいk₂=30(1/日)の方がk₂=10(1/日)より計算値に比較的近い挙動を示すこともこれにより説明できると考えられる。理論式に乱流拡散項を組み込むことで、より実際に近い理論式を得ることも出きると考えられるが、乱流拡散係数を測定することは困難であり、再曝気係数とベンゼン揮散の関係からベンゼンの揮散量や水中のベンゼン濃度を推定した方が簡便と考えられる。

また、揮散したベンゼンの水への再溶解も理論式と実測値が合わない理由の1つとして考えられるが、後述する風が及ぼす揮散への影響の結果を考慮すると、再溶解が理論値と実測値のずれに寄与している割合は低いと考えられる。

なお、実測した揮散によるベンゼン濃度の減少曲線は一次反応として近似できた。初期濃度をC₀、t分後にX揮散し、残留濃度が(C₀-X)の場合、揮散速度定数をKvとすると、

$$\frac{dX}{dt} = Kv(C_0 - X)$$

$$\therefore X = C_0 (1 - e^{-Kvt})$$

(C₀-X) = C_tと置き直すと、t分後の残留濃度C_tは

$$C_t = C_0 e^{-Kvt}$$

とかける。

なお、 $k_2=10(1/日)$ 、 $30(1/日)$ の場合、実験データから最小二乗法により求めた揮散速度定数(K_v [1/min])は、それぞれ0.0144、0.0346であった。

3.3 揮散に及ぼすベンゼン濃度の影響

排水中におけるベンゼンの濃度がベンゼンの揮散に及ぼす影響を調べるため、 $k_2=30(1/日)$ 、水温15、20、30℃の条件で、水温毎にベンゼン濃度0.1、0.5、1.0mg/ℓの揮散状況を調べたところ、図3、4、5及び表3に示すような濃度経時変化及び揮散速度定数(K_v [1/min])が求められた。

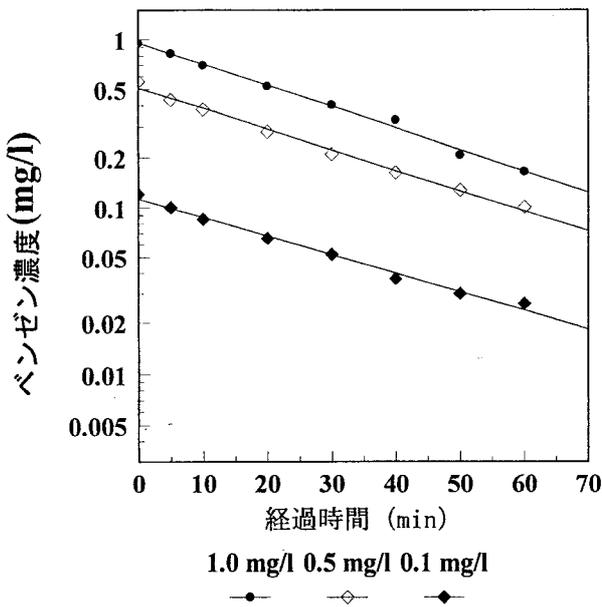


図3 水温15℃での濃度によるベンゼン濃度経時変化への影響

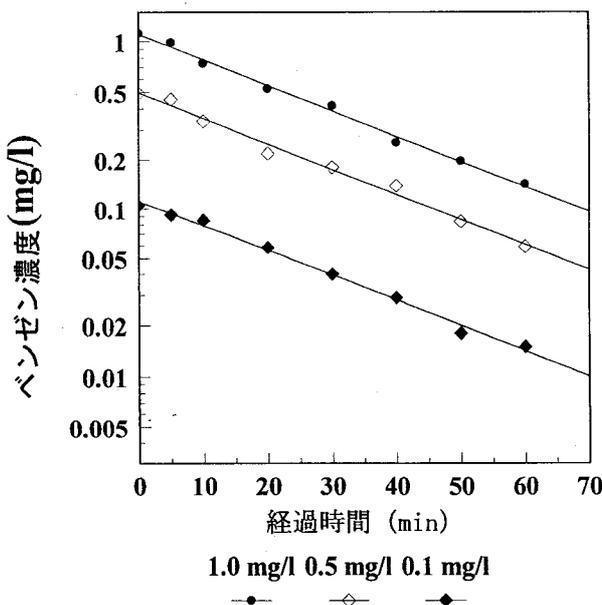


図4 水温20℃での濃度によるベンゼン濃度経時変化への影響

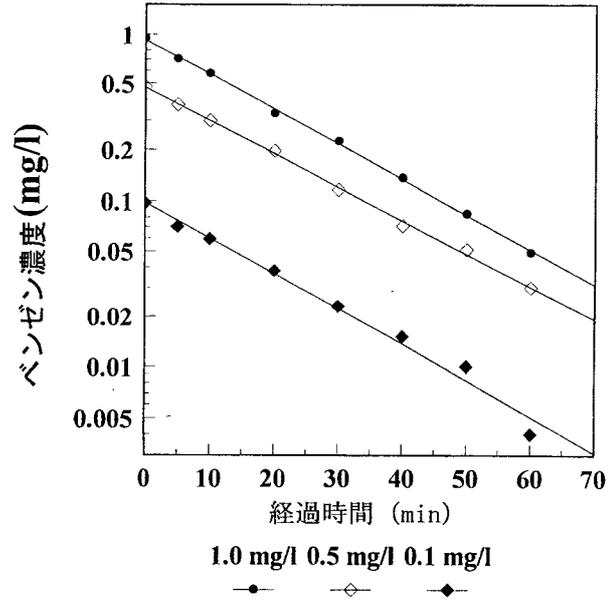


図5 水温30℃での濃度によるベンゼン濃度経時変化への影響

表3 揮散速度定数一覧

ベンゼン濃度 (mg/ℓ)	水温 (℃)	塩濃度 (%)	有機物濃度 (mg/ℓ)	風速 (m/s)	揮散速度定数 k_v (1/min)
0.1mg/ℓ	15	0	0	0	0.0260
	20	0	0	0	0.0342
	30	0	0	0	0.0507
0.5mg/ℓ	15	0	0	0	0.0279
	20	0	0	0	0.0350
	30	0	0	0	0.0458
1.0mg/ℓ	15	0	0	0	0.0291
	20	0	0	0	0.0346
	30	0	0	0	0.0484
0.1mg/ℓ	20	0.1	0	0	0.0335
	20	1	0	0	0.0353
1.0mg/ℓ	20	0.1	0	0	0.0360
	20	1	0	0	0.0344
1.0mg/ℓ	20	0	200	0	0.0330
1.0mg/ℓ	20	0	0	1	0.0389

今回検討した濃度範囲では、温度条件が同じ場合にはほぼ一定の揮散速度定数であることから、濃度には無関係に一つの濃度予測式で水中におけるベンゼン濃度の経時変化を推定出来ることが分かった。

初期濃度を $C_0(\leq 1.0\text{mg/ℓ})$ とすると、 $K_2=30(1/日)$ のとき、水温に応じて t 分後のベンゼン濃度予測式は以下の様にかける。

$$C_{15^\circ\text{C}} \cdot t = C_0 e^{-0.0277t}$$

$$C_{20^\circ\text{C}} \cdot t = C_0 e^{-0.0346t}$$

$$C_{30^\circ\text{C}} \cdot t = C_0 e^{-0.0483t}$$

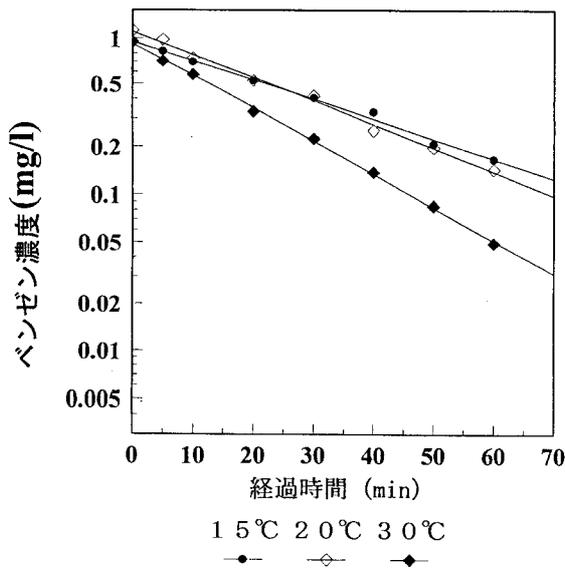


図6 初期ベンゼン濃度1.0mg/lの水温による経時変化への影響

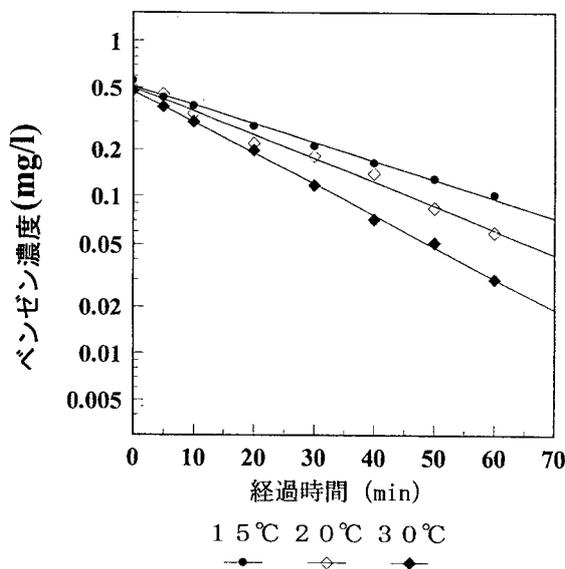


図7 初期ベンゼン濃度0.5mg/lの水温による経時変化への影響

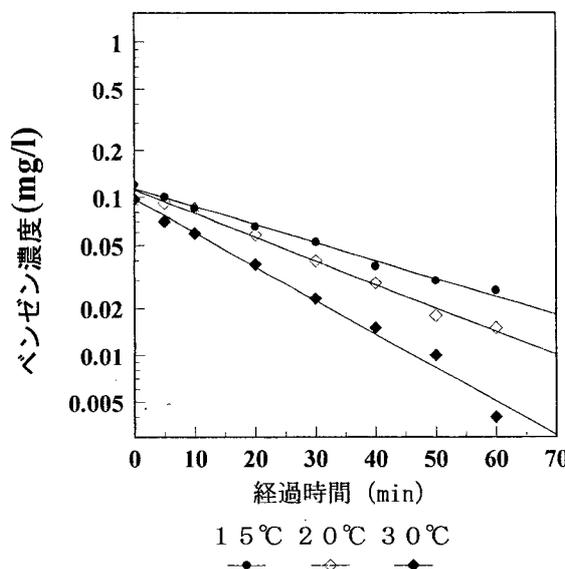


図8 初期ベンゼン濃度0.1mg/lの水温による経時変化への影響

3.4 揮散に及ぼす水温の影響

排水の水温がベンゼンの揮散に及ぼす影響を確認するため、 $K_2=30(1/日)$ 、ベンゼン濃度0.1、0.5、1.0mg/lの条件で各々15、20、30℃の水温についてベンゼン水溶液からの揮散状況を調べたところ、図6、7、8及び表3に示すような濃度経時変化及び揮散速度定数($K_v [1/min]$)が求められた。

この結果、今回検討した水温の範囲内においては水温が高くなるほど、ベンゼンが水中から大気中に速やかに揮散されることが分かった。この理由としては、温度が高くなると水面付近に存在する液膜内での分子拡散が早くなるため揮散が促進されることがあげられる。また、村上の式によると同じ水路条件でも水温が高いほど再曝気係数は大きくなることから、温度上昇により水中での分子拡散が大きくなる以外に、密度や粘性の低下により乱流拡散も大きくなるためと考えられる。

なお、3.3で得られた濃度予測式に温度を因子として取り込むと、初期濃度を $C_0(\leq 1.0mg/l)$ 、 $K_2=30(1/日)$ のとき濃度予測式は以下の様にかける。

$$C = C_0 e^{-(0.0014 \cdot T + 0.0071)t}$$

但し、T：水温℃

3.5 揮散に及ぼす共存塩類の影響

塩類共存下における揮散状況をみるために $k_2=30(1/日)$ 、水温20℃の条件で塩化ナトリウム0、0.1、1.0%を共存させた場合のベンゼン濃度0.1及び1.0mg/lの揮散について調べたところ、0.1、1.0mg/lの濃度についてはそれぞれ図9、表3に示すような濃度経時変化及び揮散速度定数($K_v [1/min]$)が求められた。この結果、今回検討した塩濃度範囲内では塩析効果は大きな影響を与えておらず、揮散速度定数の差はあまり見られなかった。

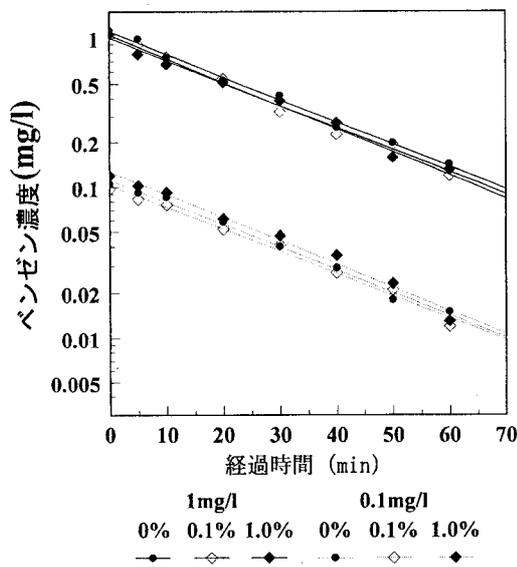


図9 ベンゼン濃度経時変化の塩類共存による影響

3.6 揮散に及ぼす共存有機物の影響

有機物が共存した場合にベンゼンの揮散に及ぼす影響を調べるため、 $K_2=30$ (1/日)、水温 20°C 、ベンゼン濃度 $1.0\text{mg}/\ell$ の条件でグルコースを溶溶性有機物として $200\text{mg}/\ell$ となるよう添加し、グルコースを加えない場合と比較したところ、図10、表3に示すような濃度経時変化及び揮散速度定数(K_v [1/min])が求められた。この結果、今回検討した濃度では有機物の共存は大きな影響を与えておらず、揮散速度定数の差はあまり見られなかった。

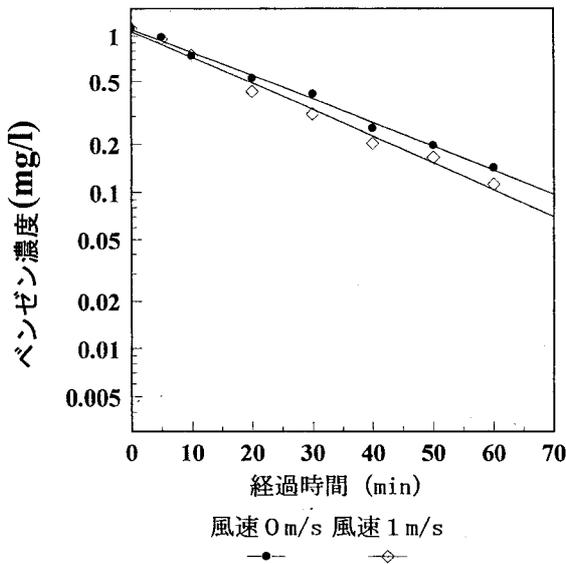


図10 ベンゼン濃度経時変化の共存有機物による影響

3.7 揮散に及ぼす風の影響

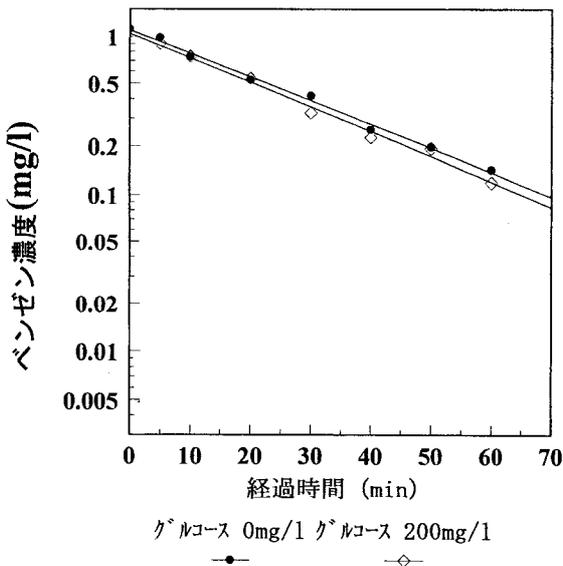


図11 ベンゼン濃度経時変化の風による影響

無風状態と風がある場合でベンゼンの揮散がどのように影響されるか確認するため、 $K_2=30$ (1日)、水温 20°C

の条件で風速 $0\text{m}/\text{s}$ と $1.0\text{m}/\text{s}$ の場合についてベンゼン濃度 $1.0\text{mg}/\ell$ の揮散状況を調べたところ図11に示すような濃度経時変化及び揮散速度定数(K_v [1/min])が求められた。3.2で既に述べたが、無風状態では一度水中から揮散したベンゼンの一部が再溶解することも考えられる。水から揮散したベンゼンが、風により水面上から移動させられベンゼンを含まない大気に更新されることにより、揮散が進むと考えられた。しかし、無風の場合と揮散速度定数の差はあまり見られないため、風速 $1.0\text{m}/\text{s}$ 程度の風では揮散への影響は少ないと考えられる。

4. まとめ

排水中の揮発性有機化合物の揮散について、ベンゼンをモデル物質として濃度差、水温、塩類共存、有機物共存、風速の揮散に及ぼす影響を検討したところ、以下の結果を得た。

- (1) ベンゼンの場合、1%程度の塩濃度、 $200\text{mg}/\ell$ 程度の溶解性有機物、 $1\text{m}/\text{s}$ 程度の風速は、揮散に大きな影響は与えないことが分かった。
- (2) ベンゼンの場合、水温の影響が大きく、 $15\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲内では水温が高いほど揮散し易くなることが分かった。
- (3) 初期濃度を C_0 ($\leq 1.0\text{mg}/\ell$)、 $K_2=30$ (1/日)のとき水温を $T^\circ\text{C}$ としてベンゼンの濃度予測式は以下の様にかける。

$$C=C_0 e^{-(0.0014 \cdot T + 0.0071)t}$$

また、更に詳しい調査が必要であるが、今回の実験から、再曝気係数を揮散のし易さの指標として用いることで、揮散しながら水路を流下する排水中のベンゼン濃度を予測することが可能であることが分かった。

参考文献

- 1) Dietrich, M.J.; et al: Environ. Prog., 7, 143~149 (1988).
- 2) 環境科学研究会: 新しい排水基準とその分析法, 環境科学研究会 (1994).
- 3) 浅原照三他: 溶剤ハンドブック, 講談社 (1976).
- 4) 合田 健 編著: 水質環境科学, 丸善 (1985).
- 5) 合田 健 著: 水質工学基礎編, 丸善 (1975).
- 6) 下水道ハンドブック編集委員会: 下水道ハンドブック, (株)建設産業調査会 (1982).
- 7) 大野茂, 高橋一三, 桜井敏郎: 食品工場排水処理ハンドブック, 産業用水調査会 (1978).
- 8) 本間 仁: 水理学, 丸善 (1967).
- 9) 西堀清六, 松本順一郎: 下水道工学, 朝倉書店 (1982).