

(21) 大学内実験廃水処理施設におけるVOC除去に関する研究

A Study on VOC Removal in Tokyo Metropolitan University Wastewater Treatment Facility

山崎 公子*、稲員 とよの*、小泉 明*

Kimiko YAMAZAKI*, Toyono INAKAZU*, Akira KOIZUMI*

ABSTRACT : Tokyo Metropolitan University constructed an advanced wastewater treatment facility when the university moved to its present location in 1991. To better serve the university, wastewater from experiments conducted by research laboratories was processed and recycled for flushwater. At the time, water quality guidelines for processed wastewater set by the university were more stringent than regulations established under the sewerage law. However, Volatile Organic Compounds (VOCs) were added to the sewerage law in 1994. As a result, it was necessary to revise the university's water quality guidelines and a directive was issued to collect VOCs directly from the research laboratories. Despite directly collecting VOCs, low levels of VOCs were still present in the wastewater and continued to flow into the wastewater treatment facility. Moreover, the past policy of annually replacing the activated carbon was not revised, creating a situation where VOC contaminant levels gradually rose until they exceeded the university's water quality guidelines.

This paper identifies removal characteristics of VOCs at the university's wastewater treatment facility and proposes a model to predict VOC levels in processed wastewater by using the facility's management data. This model can estimate, without performing actual tests on the activated carbon, an optimum replacement schedule.

KEYWORD : Volatile Organic Compounds (VOCs), Activated carbon, Sewerage law,
Wastewater treatment facility, Research laboratories

1. はじめに

1970年に水質汚濁防止法等の環境を守るための法律が制定されて以来、東京都立大学では、学内の研究者から実験廃水についての指摘があり、1975年に廃水処理施設を設置し、大学が環境汚染の原因とならないよう図った。1991年の大学移転に際しては、それまでの廃水処理施設を発展させる形で理・工学部の実験廃水をすべて処理し、処理水を学内のトイレ洗浄水として使用する再利用システムも同時に併設している。処理水の学内水質基準は、下水道法で定められている基準よりもさらに厳しい数値となっている。しかし、1991年の廃水処理施設建設当時には処理対象となっていなかった揮発性有機物質(Volatile Organic Compounds : 以下、VOCsと略する)の一部が、1994年に下水道法や環境基本法の規制対象項目や要監視項目となり、これに伴って学内基準も改正された。VOCsについては、排出源である実験室で回収することとなり、濃厚なVOCsを含む廃水は、廃水処理施設に流入することがないよう指導され、実験廃水中に含まれる微量のVOCsは最終的には既存の処理プロセスの一部である活性炭吸着塔で除去されとしている。しかし、活性炭は年に1回交換するという従来の方針は変わっていないため、随時測定されている11種のVOCsの中には、時には処理水が学内基準を超える濃度となるものもあり、1年後の新大学設立に伴う廃水の変化の影

*東京都立大学大学院工学研究科(Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University)

響も懸念されるところである。

本稿では、廃水処理施設におけるVOCs除去特性を把握するとともに、VOCs除去への影響要因を明らかにし、処理水のVOCs濃度を推定するモデル式を提案することを目的とする。さらに、提案したモデル式を用いて2005年4月の首都大学東京設立後の廃水処理施設における適切な活性炭交換時期の検討を行う。

以下、2.では東京都立大学廃水処理施設の概要および現状について述べ、3.では廃水処理施設におけるVOCs除去のモデル化を行い、4.では3.の結果を用いて東京都立大学廃水処理施設の活性炭交換時期の検討を行うこととする。

2. 東京都立大学廃水処理施設の概要および運転状況

東京都立大学廃水処理施設は実験室および研究室からの廃水の処理を目的としており、施設の処理能力は400m³/日である。処理プロセスを図1に示す。処理施設に流入する廃水は、沈砂池、スクリーンを経て調整槽に貯められ、順次、生物ろ過、凝集沈殿、二層ろ過といった一般的な処理方法によって、有機物質、懸濁物質、無機物質を除去している。その後、活性炭吸着塔では、生物ろ過で残留した有機物質を除去し、凝集沈殿で除去しきれなかった水銀、重金属は水銀キレート塔と重金属キレート塔で除去するという、学外への有害物質の流出を限りなく0に近づけるための高度な処理プロセスとなっている。

処理施設の運転は原則として日曜日を除き朝9時から夜9時までとなっているが、流入水量によって短縮されることもある。流入水および処理水については連続測定装置で水量、水温、電気伝導率、pH、溶存酸素(DO)、全有機炭素(TOC)、水銀等が常時測定されている。また、クロムなどの重金属類とVOCsについても随時測定監視を行っている。流入水は実験廃水であるため水質、水量の変動が大きい。廃水処理施設の自動測定データを分析した過去の研究¹⁾から、流入水量は夜間では少なく10m³/h未満であるが、昼前から増加傾向となり、午後3時過ぎから夕方にかけてピークとなることが多いことが分かっている。また、ピーク水量は一定ではなく、日曜、祝祭日の水量は、おおむね夜間と同様であるがランダムな変動をし、年間変動もあるが、月別集計での中央値は2000年度では5.9~11.5m³/hであった。

有機物に関しては、流入水TOC濃度の変動が大きく、2000年度の月別集計による中央値は2.9~5.7mg/ℓであったが、100mg/ℓ以上となることもあり、この状態が数時間にわたって続く場合は有機溶媒臭を伴う異常流入であることが多い。これに対し処理水TOC濃度は、流入水TOC濃度の変動の影響はほとんど無く、おおむね1mg/ℓ前後という安定した処理がなされており、廃水処理プロセス全体でのTOC除去率は約95%となっている²⁾。除去されたTOC成分のうち90%分は生物ろ過槽、凝集沈殿槽と二層ろ過槽で除去されており、活性炭吸着塔で除去されるTOC成分は流入水TOCの5%程度であった。

本稿で着目しているVOCsについては、本学では、ジクロロメタンと四塩化炭素が溶媒としての使用頻

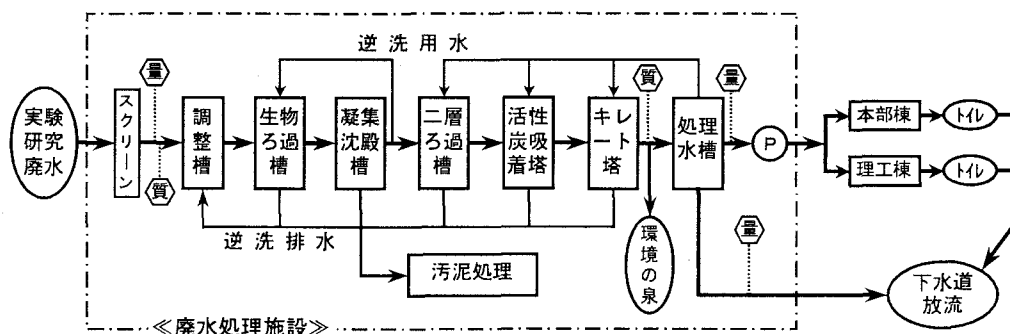


図1 廃水処理プロセス

(注) (量)：自動水量計、(質)：自動水質計

度が高く、廃水処理施設への流入量も多い³⁾。また、クロロホルムも流入量が多く、流入水のジクロロメタン濃度はおよそ 0~70,000 $\mu\text{g}/\ell$ 、クロロホルム濃度は 0~30,000 $\mu\text{g}/\ell$ 程度と低濃度から高濃度まで広く分布、変動している。また、処理水中のジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素の濃度が学内の排水基準を超える測定値となることもあるが、下水道法の放流基準以下である。しかし、クロロホルムについては、例年 1 月ごろから 7 月の活性炭交換までの期間、ほぼ連続して学内排水基準を超えている。活性炭吸着塔へ流入する水のクロロホルム濃度よりも流出水のクロロホルム濃度が高いことも有り、活性炭吸着塔内でクロロホルムの脱着現象⁴⁾が発生していることが推察される。クロロホルムは下水道放流基準の規制対象項目ではないが、環境基本法の要監視項目であることから、遵守する方向に改善する必要がある。クロロホルムと同じように流入濃度の高いジクロロメタンは処理水濃度がほぼ一定しており、次の活性炭交換まで比較的安定した処理が行われているのに対し、クロロホルムについては活性炭交換からある程度経過した後は、活性炭吸着塔でのクロロホルム除去効果がほとんど無い状態と考えられる。このため、クロロホルムを対象とする VOC 除去のモデル化及び活性炭交換時期の推定を行う。表 1 に本学の VOCs 学内排水基準の一部を示す。

表 1 VOCs 排水基準(一部抜粋)

(単位: mg/ℓ)

	学内基準	下水道法	環境基本法
(人の健康の保護に関する項目)			
ジクロロメタン	0.02 以下	0.2 以下	0.02 以下
四塩化炭素	0.002 以下	0.02 以下	0.002 以下
ベンゼン	0.01 以下	0.1 以下	0.01 以下
(要監視項目)			
クロロホルム	0.06 以下	—	0.06 以下
p-ジクロロベンゼン	0.3 以下	—	0.3 以下
トルエン	0.6 以下	—	0.6 以下
キシレン	0.4 以下	—	0.4 以下

3. VOC 除去のモデル化

廃水処理施設では、廃水中に含まれる有機物の内、溶解性有機物の除去は生物ろ過槽、浮遊性有機物の除去は凝集沈澱及び二層ろ過のプロセスで主に除去されている。VOCs は、活性炭吸着塔以前で流入時の 50%~90% が除去されているが、通常は最終的に活性炭吸着塔で学内基準以下にまで処理されている。活性炭の吸着性能は、活性炭試験方法 (JIS K1474) では被吸着物質としてヨウ素やメチレンブルーを用いてヨウ素吸着性能試験とメチレンブルー吸着性能試験で表すとしている。しかし、廃水処理施設で、活性炭交換時に採取した使用済み活性炭のヨウ素吸着性能は、未使用の活性炭の 75% 程度であり、メチレンブルー吸着性能についてもほぼ同様の状態であった。したがって、活性炭は使用開始 1 年経過後も充分吸着能力が残存しているが、クロロホルムに対しては吸着除去能力が働いていないと考えられる状況であり、処理水クロロホルム濃度を活性炭試験で推定するのは困難であると判断できる。そこで、活性炭吸着塔だけを対象とせず、廃水処理施設への流入水と処理水を対象としている施設管理データを用い、統計的手法により、廃水処理施設全体としてのクロロホルム除去特性を求めることとする。

廃水処理施設で常時監視されている管理データのうち、流量、流入水 TOC、処理水 TOC、流入水の DO、水温、pH、電導度の時間測定値、及び、適宜測定されている VOC 測定値を 2000 年 7 月の活性炭交換時より 3 年分収集し、日データに変換した。流量は時間データを 1 日分積算し日処理水量とした。その他の項目のうち VOCs を除く残りの項目については時間データの 1 日の平均値を日データとした。VOCs の測定は 1 日 1 回、3 年間で 306 回(日)行われている。そこで、VOCs の項目については、特に流入量の多かったジクロロメタンとクロロホルムを選択し、それぞれの測定値を測定日の日データとした。ここで、流入水のジクロロメタンとクロロホルムの濃度は、突出したデータがそれぞれ少数個存在する。平均値+3 σ を超える値は、ジクロロメタン、クロロホルムともに 306 回中 5 回ずつであったが、両物質とも同時に平均値+3 σ を超えていたのは 1 回だけである。これらの高濃度データ測定時に異臭は報告されておらず、VOCs の測定はヘッドスペース法を用いており、実験廃水管路の中に付着している固形物が脱離する等、測定試料中の固形物の影響で VOCs が高濃度になるという過去の報告⁵⁾もあることから、平均値+3 σ 以上の値はすべ

て平均値+3σに置換した。欠測データについては、すべて線形補間を行った。TOC、ジクロロメタン、クロロホルムについては日負荷量も求め、TOCは、時間TOC濃度と時間流量を乗じて得た値を1日分積算してTOC負荷量の日データとした。ジクロロメタン、クロロホルムについては日濃度に日処理水量を乗じて日負荷量を算出した。さらに、これらのデータを元に、活性炭交換後積算処理水量(以下、積算処理水量)、活性炭交換後TOC積算流入負荷量、(以下、TOC積算負荷量)、活性炭交換後クロロホルム積算流入負荷量(以下、クロロホルム積算負荷量)、活性炭交換後ジクロロメタン積算流入負荷量(以下、ジクロロメタン積算負荷量)を日データとして算出し加えた。最後に、クロロホルムとジクロロメタンの測定が行われた日のデータを抽出し、306日分のデータを得た。

得られたデータを用いて、処理水クロロホルム濃度と他の項目との相関を求めた。表2に示すように、有意水準を超える値となった項目は多いが、活性炭交換後の流入水に含まれるTOCやクロロホルム等の物質の積算された負荷量との相関が高い値となっている。このことは、処理水クロロホルム濃度には活性炭交換の影響が強く出ていることを示している。処理水TOC濃度、処理水ジクロロメタン濃度については、このような傾向は見られなかったことから、廃水処理施設において、活性炭の交換は特にクロロホルムの除去に大きな影響を与えているといえる。活性炭によって吸着除去された物質の増加に伴って活性炭の吸着能が徐々に低下し、新たに吸着除去される物質の量が減少した結果として処理水のクロロホルム濃度が高くなってくると考えることができる。また、図2に見られるような、各年度後半の処理水クロロホルム濃度の大きな変動は、脱着⁴⁾⁶⁾⁷⁾の影響によるものと推察することができる。1年間使用後の活性炭を用いた脱着実験の結果でも、クロロホルムが他の物質より脱離しやすいことは明らかとなっている。今回対象とした廃水処理施設でのクロロホルム除去については、活性炭交換後の処理水量、TOC、クロロホルム、ジクロロメタンなどの積算負荷量が大きく影響していることが明らかとなった。

次に、処理水クロロホルム濃度を推定するモデル式の作成を試みた⁸⁾。ここでは図2に見られるように、処理水クロロホルム濃度が各活性炭交換年度の後半から急激な上昇となることから、次に示す非線形式を用いて重回帰分析を行った。

$$y = e^{(a+b_1x_1+b_2x_2+\cdots+b_nx_n)} \dots\dots\dots(1)$$

y: 目的変数(処理水クロロホルム濃度)

x_i : 説明変数

a: 定数項

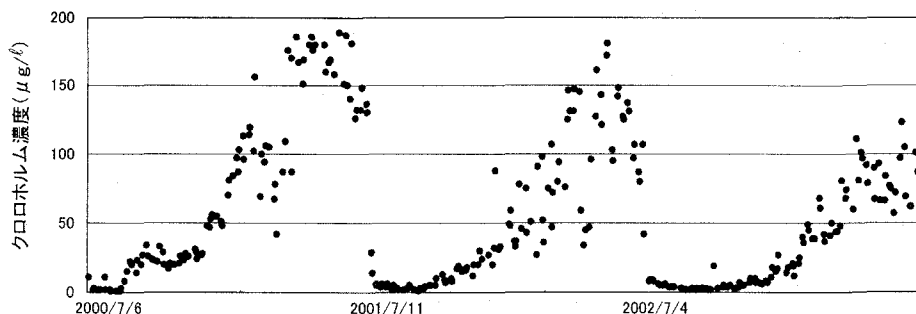


図2 処理水クロロホルム濃度

表2 相関係数表

	処理水 クロロホルム 濃度
処理水量	-0.286
積算処理水量	0.871
流入水DO	-0.111
流入水pH	-0.482
流入水温度	-0.319
流入水電導度	-0.016
流入水TOC	0.155
流入TOC負荷量	0.040
TOC積算負荷量	0.708
流入水ジクロロメタン濃度	0.126
流入ジクロロメタン負荷量	0.087
ジクロロメタン積算負荷量	0.840
流入水クロロホルム濃度	0.055
流入クロロホルム負荷量	0.037
クロロホルム積算負荷量	0.907
処理水TOC濃度	0.082
処理水ジクロロメタン濃度	0.010

$r_{0.99}=0.146$ $n=306$

(1) 式は、両辺を対数変換することにより、(2)式となる。

$$\ln y = a + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \cdots b_n x_n \cdots \cdots (2)$$

$Y = \ln y$ と置きかえると(2)式は、線形の重回帰式として扱える。そこで、目的変数を対数変換して各データ項目との相関係数を求め、次に、相関係数の大きな項目から順に説明変数に加えていき、自由度調整済み重相関係数 R^* が減少、または、各説明変数の係数の物理的有意性(単相関での相関係数と正負が一致)が成立しなかった時点で終了とする変数増加法を用いて重回帰式を求めた。結果を表4、得られた重回帰式を(3)式に示す。

$$y = e^{(1.24 + 3.66 \times 10^{-5} x_1 + 1.88 \times 10^{-5} x_2 + 5.36 \times 10^{-7} x_3)} \cdots \cdots (3)$$

x_1 : 積算処理水量 (m³)

x_2 : クロロホルム積算負荷量 (mg)

x_3 : TOC積算負荷量 (g)

図3を見ると、(3)式による推定値は全体の傾向をよく表している。特に、学内基準を越え始めるまでの期間に関しては、実測値と推定値との差は小さいものとなっている。

実測値は学内基準値に近くにつれ、値の変動は大きくなっている。したがって、活性炭交換日を推定するためには、学内基準を超えないように安全側に考え、推定値が学内基準(60 μg/ℓ)の7割を超える日を、年度ごとに推定値から求めた。2000年度は推定値が学内基準の7割を超えたのは2001年1月4日で43(μg/ℓ)である。1月4日以前には学内基準を超えた値は測定

表3 相関係数表

	処理水 クロロホルム 濃度 (対数変換)
処理水量	-0.147
積算処理水量	0.898
流入水DO	0.056
流入水pH	-0.479
流入水温度	-0.553
流入水電導度	0.027
流入水TOC	0.129
流入TOC負荷量	0.037
TOC積算負荷量	0.785
流入水ジクロロメタン濃度	0.168
流入ジクロロメタン負荷量	0.145
ジクロロメタン積算負荷量	0.762
流入水クロロホルム濃度	0.155
流入クロロホルム負荷量	0.140
クロロホルム積算負荷量	0.875
処理水TOC濃度	0.018
処理水ジクロロメタン濃度	0.127

表4 重回帰分析結果

目的変数	説明変数					自由度 調整済 重相関 係数	物理的 有意性
	切片	積算 処理水量	クロロホルム 積算負荷量	TOC 積算負荷量	ジクロロ メタン 積算負荷量		
Y	a	x_1	x_2	x_3	x_4	R^*	
Y_1	1.067 (14.77)	6.265×10^{-5} (35.50)				0.8972	○
Y_2	1.203 (14.12)	4.734×10^{-5} (8.57)	1.404×10^{-5} (2.92)			0.8999	○
Y_3	1.241 (13.91)	3.658×10^{-5} (3.90)	1.878×10^{-5} (3.22)	5.355×10^{-7} (1.43)		0.9002	○
Y_4	1.347 (14.69)	2.077×10^{-5} (2.06)	4.778×10^{-5} (4.99)	7.662×10^{-7} (2.06)	-7.156×10^{-6} (-3.78)	0.9046	×
下段の()はt値							
単相関の符号							
	+	+	+	+			

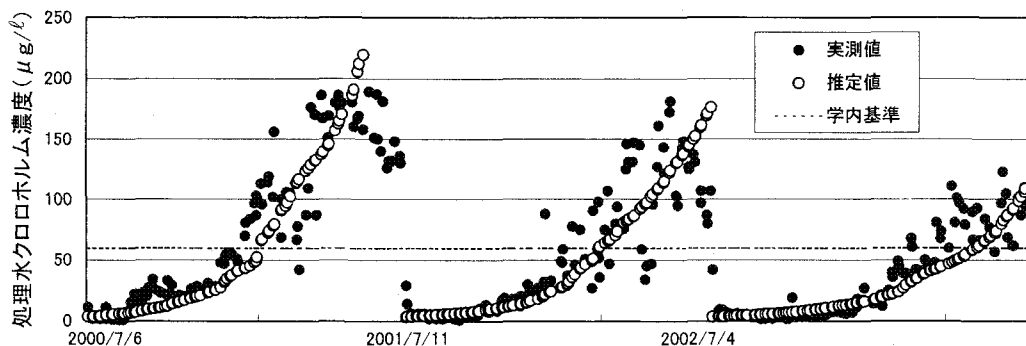


図3 処理水クロロホルム濃度推定値

されていない。2001年度では2002年1月30日の推定値が43($\mu\text{g}/\ell$)で学内基準の7割を超える。1月30日以前に学内基準を超える値が測定されたのは2回だけである。2002年度では2003年3月18日に推定値が学内基準の7割を超える値となったが、この日以前に測定された学内基準を超える値は2回だけである。

4. 活性炭交換時期の推定

ここでは、3. で得られたモデル式を用いて、東京都立大学の廃水処理施設では活性炭交換の間隔がどの程度短縮されれば処理水クロロホルム濃度が学内基準以下に保持されるかの検討を行う。2000年7月5日の活性炭交換から4ヵ月後、6ヵ月後、8ヵ月後に次の交換を行うという3ケースを想定し、2003年7月までの処理水クロロホルム濃度の推定を行った。その結果、図4に示すように、4ヵ月ごとの活性炭交換での推定値は最大で20($\mu\text{g}/\ell$)であり安定したクロロホルム除去が行われこととなる。6ヵ月ごとの活性炭交換では推定値の最大は43($\mu\text{g}/\ell$)となり、学内基準の約7割の値である。推定値が学内基準の7割を超える日を活性炭交換日とすると、6ヵ月という活性炭交換間隔はクロロホルムの除去に充分対応できるといえる。8ヵ月間隔の交換では学内基準を超える推定値が現れる。2001年3月の活性炭交換後以降は、推定値が学内基準を超える値をとることはないが、学内基準値にかなり近づいた値となることもある。過去3年間の測定では、処理水クロロホルム濃度は学内基準に近づくにつれて変動が大きくなることから、実際には基準を超える値をとる可能性が大きい。したがって、6ヵ月ごとに活性炭交換を実施すれば、クロロホルムの学内基準を守ることができるといえよう。

以上に示したように本論文で提案したモデル式は、活性炭の吸着能力の測定を必要とせず、処理施設流入・流出データだけで処理水クロロホルム濃度の推定が行えるものである。本論文では、処理水クロロホルム濃度の推定を行ったが、今回使用した手法は、他のVOCs等の有機物に対しても流入水及び処理水の濃度が測定されていれば適用が可能である。また、必ずしも連続測定である必要はなく、データの統計処理により充分対応できる。さらに、活性炭交換日を適宜設定して、処理水クロロホルム濃度がどのように変化するかを推定し、適切な活性炭交換間隔の決定することが可能である。

5. おわりに

本稿では、建設時に揮発性有機物質の除去対象を考慮して設計されていない東京都立大学の廃水処理施設において、クロロホルムを対象とする除去のモデル化を行い、廃水処理施設管理データから処理水クロロホルム濃度を推定するため非線形重回帰分析を適用した。その結果、活性炭交換後積算流量、活性炭交換後クロロホルム積算流入負荷量、活性炭交換後TOC積算流入負荷量の3項目を用いたモデル式を得ることがで

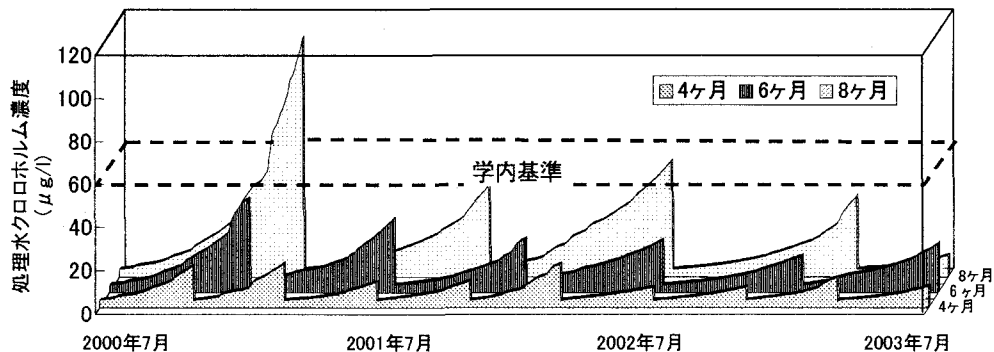


図4 活性炭交換間隔の推定

きた。さらに、得られたモデル式を用いて、廃水処理施設活性炭吸着塔の活性炭交換時期の検討を行った。この結果、処理水のクロロホルム濃度を排水基準以下に保持するには、現在1年となっている活性炭交換間隔を半年に短縮するという提言が得られた。

以上の成果は、今後の廃水処理施設の適切な運転管理計画を立案する際に有効な情報となる。今回、提案した処理水クロロホルム濃度を推定するモデル式は、活性炭の吸着性能を測定することなく、施設管理データから処理水質を推定するという汎用性があり、廃水処理施設への流入水の変化に容易に対応できる有用なものである。

最後に、研究を遂行するに当たり惜しめない協力をいただいた東京都立大学廃棄物処理施設の白川久栄氏に謝意を表します。また、データの収集、整理に際し協力を得た本学修士課程の吉田健文君をはじめ、衛生工学研究室の学生諸君に感謝の意を表します。なお、本研究の一部は東京都立大学学際的研究費の助成により行なわれたものであることを付記する。

〔参考文献〕

- 1) 稲員とよの・小泉明・白川久栄：東京都立大学廃水処理施設における自動測定データの分析，東京都立大学環境安全広報，Vol. 1, pp. 16～24, 2002
- 2) 山崎公子・稲員とよの・小泉明・白川久栄：廃水処理施設におけるプロセス毎の有機物除去について，東京都立大学環境安全広報，Vol. 2, pp. 20～24, 2003
- 3) 白川久栄：平成13年環境保全施設業務報告，東京都立大学環境安全広報，Vol. 1, pp. 30～39, 2002
- 4) 真田雄三・鈴木基之・藤元薫：新版活性炭-基礎と応用-，講談社サイエンティフィク，1998
- 5) 落合正宏・若杉和夫：大学実験廃水中のVOC汚濁の現状，東京都立大学環境保全施設管理報告書（平成7年度），pp. 17～31, 1996
- 6) 近藤精一・石川達雄・安部郁夫：吸着の化学，丸善，2002
- 7) S. J. Gregg・K. S. W. Sing：Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, pp. 248～281, 1982
- 8) 小泉明・山崎公子：下水処理放流水の汚濁負荷量と河川水質の関連分析，土木学会，環境システム研究論文集，Vol. 26, pp. 157～163, 1998