

浄水場原水の微量油分監視システム

- 研究試作機による実証実験 -

Feasibility Study of Oil Contamination Monitoring System for Water Plants

占部 修司*1	松野 玄*2
URABE Shuuji	MATSUNO Gen
坪田 一郎*3	富山 弘幸*1
TSUBOTA Ichirou	TOMIYAMA Hiroyuki

浄水場原水に対する微量油分の混入をオンラインで監視する水中油分監視システムの研究試作機を開発した。高速・高感度応答を実現するために、自社開発の水晶振動子式においセンサ⁽²⁾を油分検出素子として応用した。人間の嗅覚に匹敵する高感度で水中の微量油分を検出可能であることを基礎実験で確認した。また、試作機を浄水場に持ち込むフィールド実験を行い、河川原水に対する微量油分混入の検出実証に成功した。

A prototype of on-line oil contamination monitoring system for water plants has been developed. A quartz crystal microbalance-type odor sensor⁽²⁾ has been also developed to accomplish high sensitivity comparable to human sensitivity. The sensitivity for oil contamination in distilled water and sampled river water is evaluated to be comparable to human sensitivity. Monitoring test was practiced in a water plant for four months, and this prototype succeeded to detect oil contamination accidents happened in the water plant.

1. はじめに

水道水源である河川では、油類や有機溶剤の流出、不法投棄が、しばしば水質汚染事故の原因となっている。特に、油類の流出は浄水処理に影響を与えた水源水質事故の80%以上を占める⁽¹⁾。油混入事故の見過ごしおよび検知の遅れは、浄水場内部の油汚染や油混入水の配水という重大な問題を引き起こす。そのため、浄水場原水に対する油混入のオンライン監視の必要性が増しつつある。

しかしながら、ガスクロ、油膜計などの現状の水質計器では、人間の嗅覚に相当する高感度で連続監視することは不可能である。そのため、係員によるサンプル水の異臭チェックという、数時間おきの定期的監視手法に頼らざるを得ない。しかしながら、この手法では、監視間隔中の突発性事故を見逃す恐れ、また、嗅覚の個人差と体調に左右される不安定さという問題点を抱えている。

浄水場原水の油混入のオンライン監視装置は、人間の嗅覚相当の高感度 高速検知(15分以内) 常時監視を実現することが必須となる。我々は、これらの課題に対し、人間の嗅覚に匹敵する高感度、高速応答を特長とす

る水晶振動子式においセンサを応用することで、水中油分監視システムの実現を目指した。

本報告では、水晶振動子式においセンサを応用した水中油分監視システムの試作機の開発について述べ、人間の嗅覚相当の高感度で混入油分を検出した基礎実験結果について報告する。また、試作機を実際の現場である浄水場に持ち込み実証試験を行った結果について報告する。

2. 構成

図1に試作機のシステム構成を示す。システムは、サンプリング部、気化部、除湿部、センサ部の要素で構成する。オープンラック2台の規模で製作し、一台をサンプリング部からセンサ部まで、もう一台をデータ処理部および制御部の構成とした。なお、図1の油分注入部は、機器の感度評価の目的で、油混入シミュレーション実験を行うために設けたものである。

気化部に、試料水を連続導入する。ヒータにより、試料水を、水質試験法の臭気試験時の水温と同じ40℃に昇温する。無臭エアを水中に吹き込み、水中の油分を気化させる。このままセンサ部へ導くと、センサ上で結露するので、除湿部で露点制御を行うことにより、センサ部での相対湿度を約50%に制御する。除湿部を経由した後、気化蒸気をセンサ部へ導入し、油臭気の検出を行う。

*1 技術開発PJTセンター

*2 IA環境機器事業部 技術部

*3 IAシスアプリ 開発2部

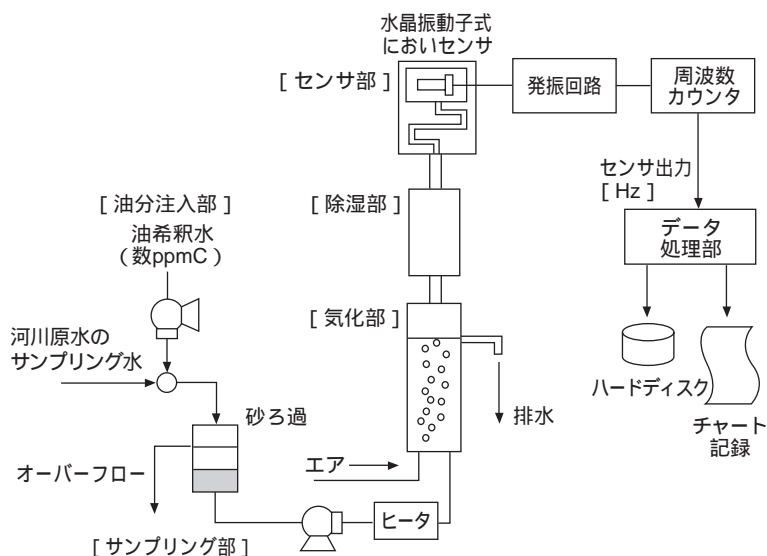


図1 システム構成

水晶振動子式においセンサを発振回路で駆動する。発振周波数を周波数カウンタで測定する。においセンサ素子の出力は水晶振動子の発振周波数の変化で表される。データ処理部においてデータの格納ならびに表示を行う。

2.1 においセンサ素子

オンライン水中油分監視システムには、人間の嗅覚相当の高感度と高速応答の実現が必要とされる。この目的で、油臭気検出素子として、水晶振動子式においセンサ素子を応用した。

においセンサ素子は、ATカット水晶振動子上に、におい感応膜として、PVC(Poly Vinyl Chloride)ブレンド脂質膜を塗布する構造とした。におい感応膜に吸脱着するにおい分子の質量を、水晶振動子の共振周波数変化により計測する。共振周波数変化から、気相中のにおい分子濃度を定量できる。本においセンサは、気相中において、高感度(100 Hz以上/アミルアセテート濃度80 ppm)、高速応答(10秒以下)、気相濃度に対してリニアな出力特性という特長を有する⁽²⁾。

表1に、気相中の物質濃度に対するセンサ素子感度を示す。燃料油の主成分である炭化水素に対して大きな感度を有し、油臭気の検出に有利である。また、直鎖炭化水素の項でわかるように、炭素数の増加に伴い、指数関数的に感度が増大する。これは、物質の分圧に対するセンサ感度 f/p と物質の沸点 T_b [K] が(1)式の関係にあり、センサ感度は、物質の沸点の指数関数に比例するためである⁽³⁾。

$$\log_{10} \left(\frac{\Delta f}{p} \cdot \frac{1}{M} \right) = \frac{\Delta S \cdot \log_{10} e}{RT} \cdot T_b + \log_{10} \left[\frac{\Delta f_m}{M_0} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta S}{R} \right) \right] \dots (1)$$

ただし、 f : センサ出力 [Hz], p : 物質の分圧 [atm], M : 物質の分子量, R : 気体定数 [J/mol・K], S : 気化

表1 においセンサの感度

分類	物質名	センサ感度 [Hz/ppm]
エステル	酢酸ベンチル(アミルアセテート)	1.25 ~ 1.88
直鎖炭化水素	オクタン	0.28
	ノナン	0.49
	デカン	1.2
	ウンデカン	2.5
	ドデカン	5.0
	トリデカン	1.3
	テトラデカン	25
	ペンタデカン	52
芳香族炭化水素	ヘキサデカン	110
	ベンゼン	0.054
	トルエン	0.18
塩素化合物	キシレン	0.51
	クロロホルム	0.0434
	トリクロロエチレン	0.094
	テトラクロロエチレン	0.24

に伴うエントロピー変化(=8[J/mol・K]), T : 温度 [K], f_m : PVCブレンド脂質膜自体による共振周波数変化量 [Hz], M_0 : PVCブレンド脂質膜の平均分子量, である。

2.2 除湿部およびセンサ部

センサ出力の安定度(目標仕様 ± 1 Hz/hour)を満足するには、導入気体すなわち気化蒸気の露点安定度と温度安定度を確保する必要がある。その目的で、センサ部の恒温化および除湿部での露点安定化を行った。

気化させた蒸気を、ペルチェ冷却器で冷却した管路を通過させる。管路の冷却温度を制御することにより、通過蒸気の露点を制御する。通常、冷却型除湿器では、管路内部で凝結した水分を排出するためのドレイン操作が必要となる。今回のシステムでは、直管型の冷却管路構造を取ることにより、管路内部の凝結水を下部の気化部へ流下させて排出する。この構造により、ドレイン操作を不要とし、フィールドでのノーメンテナンスの連続運転を可能とした。

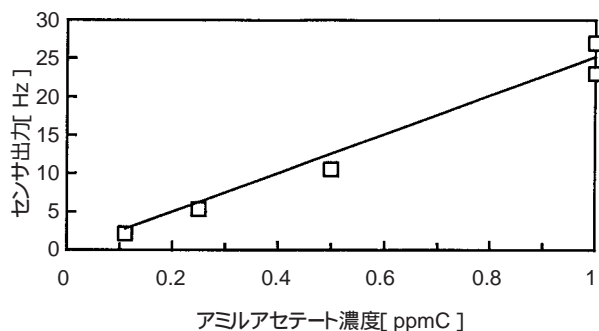


図2 アミルアセテート濃度とセンサ応答量の関係

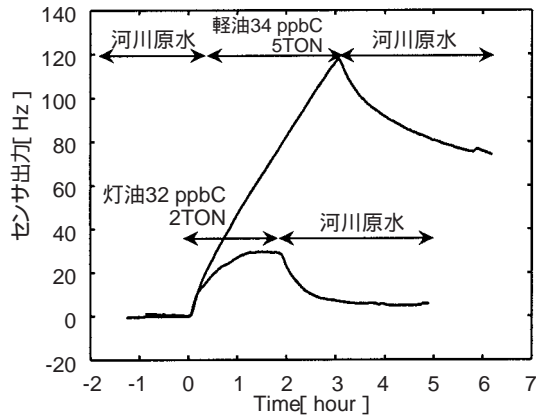


図3 油分混入時のセンサ応答

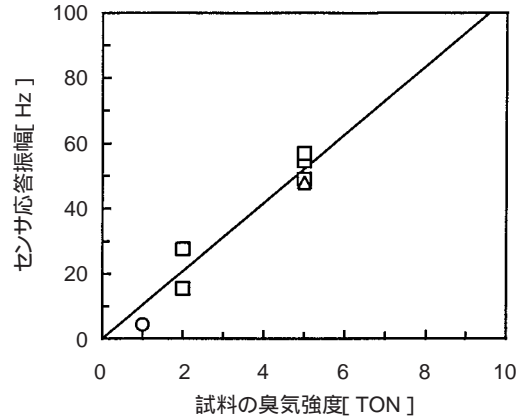


図4 臭気強度に対するセンサ応答量

除湿部による湿度制御と同時に、センサ部を23 に温度制御し、センサ素子および導入エアの温度・湿度の安定化を行う。その結果、センサ出力の安定度 ± 1 Hz/hour以下を実現した。

3. 実験

浄水場原水の油混入のオンライン監視装置には、人間の嗅覚相当の高感度 高速検知(15分以内) 常時監視を実現することが必須となる。実験室内の評価実験と、試作機を浄水場へ持ち込み河川原水をサンプリングするフィールド実験を行い、開発した研究試作機が、これらの性能を実現したことを実証した。

3.1 高感度

有機溶剤のアミルアセート希釈水の濃度に対するセンサ応答量を、図2に示す。水中の有機炭素濃度に対してセンサ応答量はリニアな関係にあり、感度係数25 [Hz/ppmC]を得た。ここで、有機炭素濃度(ppmC)は試料水中の全有機炭素質量の濃度(mg/l)を意味する。このリニアな特性は、本システムに用いたにおいてセンサ素子の良好なりニアリティ特性に起因する性能である。

フィールド実験において、河川原水のサンプリング水に人為的に油分を混入させる油臭気シミュレーション実

験を行った。装置入口に油分注入部を設ける(図1)、10ℓのイオン交換水に灯油などの燃料油100μℓを攪拌・希釈した油希釈水を調製する。この有機炭素濃度をTOC計(全有機炭素計)で定量する(約2 ppmC)。この油希釈水を、油分注入部から電磁定量ポンプを用いて、河川原水のサンプリング水に混入する。混入後の油分濃度は、希釈倍率(油希釈水の混入流量 / サンプリング水の流量)で調整した。センサ応答の計測と同時に、油分混入後の河川原水サンプリング水の臭気強度を計測した。これにより、混入油分濃度とセンサ応答の関係、さらに人間の嗅覚すなわち臭気強度とセンサ応答の関係を評価した。

図3に灯油32 ppbC、軽油34 ppbCの油分混入サンプリング水に対するセンサ応答を重ねて示す。油分混入開始の時点をも0時間として示した。混入開始と同時に応答を開始し、灯油の場合で約1時間後に約30 Hzまで応答した。その後、油分混入の停止に伴い、センサ出力は復帰する。油分混入時の河川原水サンプリング水の臭気強度は、2 TONであった。軽油の場合、油分混入期間中、ランプ状に反応し、3時間で100 Hz以上に達する急激な応答を示す。この際の臭気強度は5 TONであった。臭気強度の単位TON(Threshold Odor Number)は、嗅覚閾希釈倍数と言われる単位である。2 TONは人間の臭気検出限界の2倍、5 TONは5倍に相当する。

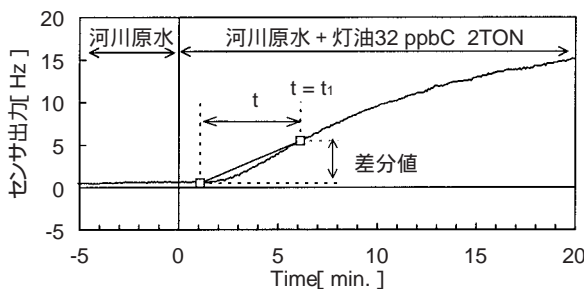


図5 (a) 差分演算の模式図

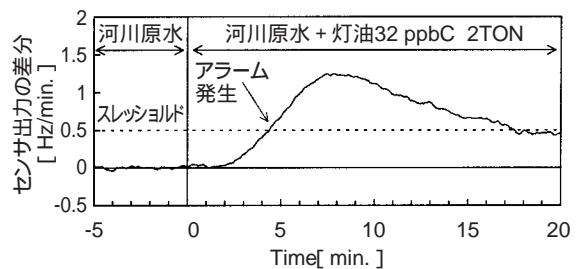


図5 (b) 差分演算によるアラーム発生

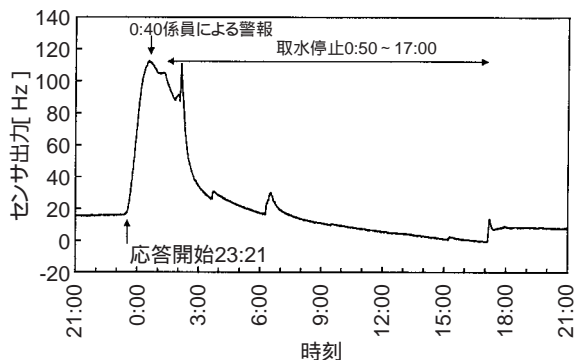


図6 (a)油臭事故時のセンサ応答

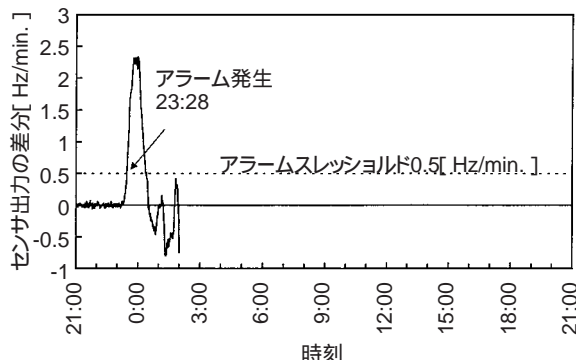


図6 (b)油臭事故時のセンサ出力の差分

図4に、臭気強度とセンサ応答振幅の関係を示す。応答振幅は、油分混入開始から1時間後のセンサ応答量で評価した。臭気強度とセンサ応答量との感度係数として、人間の嗅覚の検出限界である1 TONあたり、12 Hz/TONが得られた。2.2節で述べた様に、本機器のセンサドリフトは± 1 Hz/hour以下である。この結果から、本機が人間の検出限界レベルの微量油分の混入を検出可能であることが示された。

3.2 高速検知

図3でわかるように、センサ応答が定常値に達するまで1時間程度を要する。これは、油中の高沸点成分のセンサ応答速度および揮発速度が遅いことに起因すると考えている。そのためセンサ応答量をスレッシュヨルドレベルと比較するアラーム方式では、アラーム応答時間の仕様15分以内を満足することは不可能である。この問題に対し、センサ応答曲線の立ち上がり部を高速に検出する差分演算によるアラーム発生方式を採用し、アラーム応答時間の仕様15分以内を達成した。

図5(a)に、センサ応答波形に対する差分演算例を示す。 $t=t_1$ 時点のセンサ出力と、(差分時間)以前の時点のセンサ出力の差分(変化量)を計算する。この差分をアラーム設定スレッシュヨルドと比較することにより、アラームを発生させる。図5(b)の差分演算結果からわかるように、応答の立ち上がり部を検出するので高速なアラーム応答を実現可能である。灯油、軽油の油分混入シミュレーション実験において、油分混入から10分以内で油分混入のアラームを発生可能であることを確認した。

3.3 常時監視の実証と油臭事故の検知事例

試作機を4ヶ月間に渡って現場に連続設置して、連続監視実験を行った。期間中にたまたま生じた2回の油臭事故を検知した。その検知事例について報告する。

図6(a)に、油臭事故時のセンサ応答を示す。事故以前の平常時は、センサ出力は、ほぼ一定である。23:21を

起点として、センサは急峻に応答を開始し、約1時間でピーク値に達した。この時の応答振幅は約100 Hzであった。図6(b)に示したセンサ出力の差分では、23:28にアラームスレッシュヨルド0.5 Hz/minを越え、センサ応答開始から7分後に油臭アラームを発生可能であった。

実際の油臭は、0:40に係員による定期臭気チェックで検知され、その後、0:50~17:00まで取水停止の措置が取られた。取水停止期間中のセンサ応答がゼロレベル付近まで戻っているのは、取水停止に伴い、機器への給水が停止したためである。取水再開後の18:00以降において、センサ出力は、再び一定値を示し、平常に戻っていることが確認できる。

本検知事例により、今回試作した油分監視システムが実際の油臭事故を検知可能であることを実証できたと考えている。

4. おわりに

浄水場への油分混入を連続監視する水中油分監視システムを試作し、基礎実験を行った。燃料油の主成分の炭化水素に高感度な水晶振動子式においセンサを用いることにより、人間の嗅覚に相当する高感度の連続監視が可能なる結果を得た。また、河川水を連続サンプリングするフィールド実験を行い、実験期間中に生じた2回の油臭事故を検知することに成功し、河川の油臭気質の連続監視が可能であることを実証した。

参考文献

- (1) 突発性水質汚染の監視対策に関する研究報告書：日本水道協会 (1996)
- (2) G.Matsuno et al: "A Quartz Crystal Microbalance-Type Odor Sensor Using PVC-Blended Lipid Membrane", IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, vol. 44, no. 3, p. 739 (1995)
- (3) 松野他: 「水晶振動子式においセンサの感度について」, 平成10年電気学会全国大会予稿集, 3-230, (1998)