

### 3.8.2 底生生物

#### (1) 目的

Abu Dhabi 島周辺海域における底生生物の分布傾向を明らかにする。

#### (2) 調査位置

図3.8.8 に底生生物の調査位置を示す。

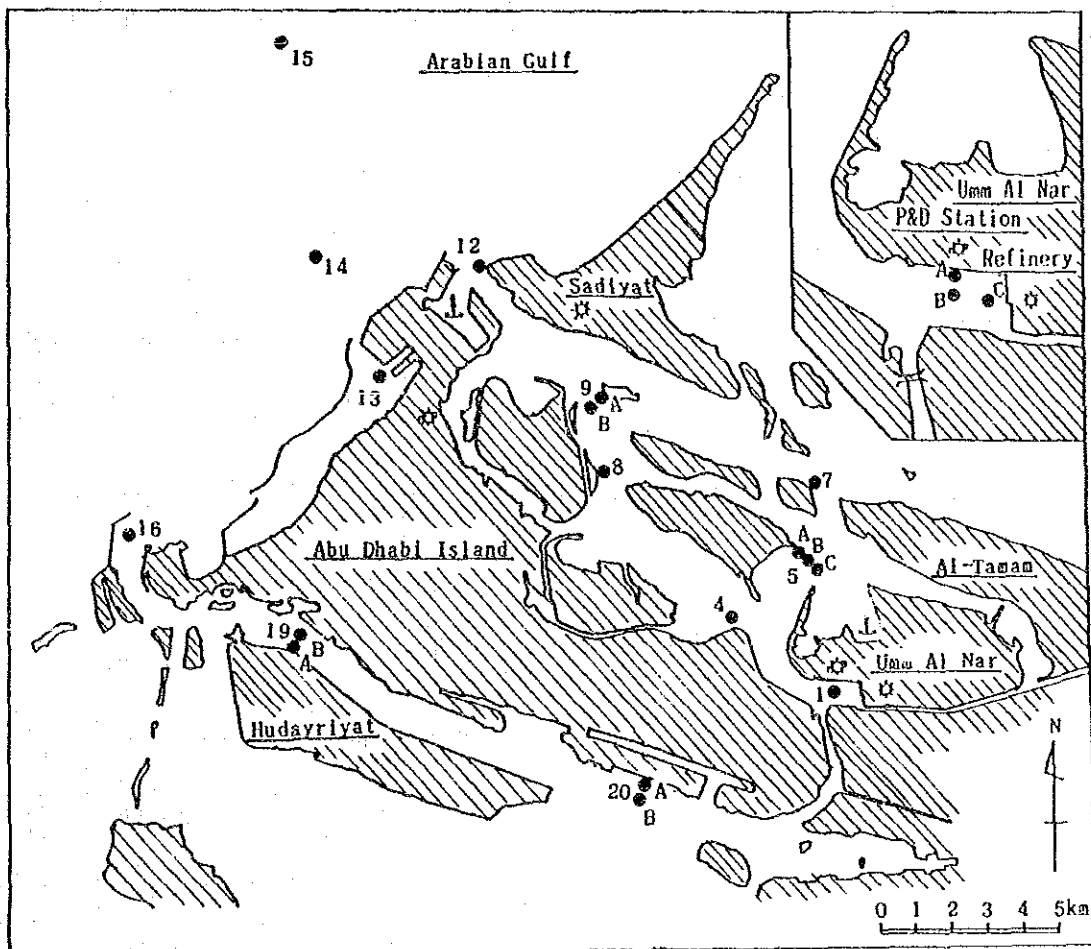


図 3.8.8 底生生物の調査位置

(3) 調査期間

① 第2回海象調査

・1988年10月16日～18日

② 第3回海象調査

・1989年1月25日～2月4日

(4) 調査方法

スミス・マッキンタイヤ型採泥器（採泥面積：0.05㎡）を用いて3回表層土を採泥し、これを1mm目合いのふるい（16メッシュ）にかけ、採取された生物を試料とした。

(5) 調査結果

1) 第2回海象調査

図3.8.9に底生生物の門別組成分布を、図3.8.10に底生生物の種数、個体数、Biotic Indexの分布を示す。

● 種数

表3.8.13に底生生物の出現種数を示す。

表3.8.13 底生生物の出現種数

1988年10月16日～18日

門	測点	1-A	1-B	1-C	4	5-A	5-B	5-C	7	8	9-A	9-B	12	13	14	15	16	19-A	19-B	20-A	20-B	全測点
環形動物		5	5	4	8	13	10	12	11	15	4	2	3	5	9	6	3	10	2	8	17	32
軟体動物		4	9	1	8	3	10	2	11	11	13	2	0	8	16	18	1	20	1	2	22	46
節足動物		6	3	2	5	6	6	3	4	2	1	0	2	5	1	1	2	5	2	5	5	25
棘皮動物		0	1	0	0	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	2
原索動物		0	0	0	0	0	2	0	1	0	0	1	0	0	0	3	1	0	0	0	2	6
その他		0	1	0	1	1	2	2	3	2	1	1	1	1	2	0	2	2	0	1	3	7
合計		15	19	7	22	24	30	20	30	30	20	6	6	19	29	28	9	37	5	16	50	118

全測点を合わせた出現種数は環形動物、軟体動物、節足動物が多かった。また、平均種数は21種であり、各測点ごとの出現種数は水路内の測点5-B、7、8、19-A、20-B及び外海域の測点14、15が多かった。

●門別組成

表 3.8.14 底生生物の門別組成を示す。

表3.8.14 底生生物の門別組成

1988年10月16日～18日

門 測点	1-A	4	5-C	7	8	9-A	13	14	19-A	20-B	全測点
環形動物	28.3	43.3	50.0	34.3	51.1	1.8	14.8	16.4	32.3	44.3	29.8
軟体動物	3.8	42.5	19.7	29.6	40.0	91.5	80.0	75.8	65.8	41.2	51.3
節足動物	67.9	3.9	24.6	13.9	4.4	6.0	4.9	2.3	1.6	4.1	14.5

単位：％ 注) 上表の測点はいずれも出現総個体数が 100個体/0.15㎡以上のもの。

各測点によって門別組成には違いがみられ、水路内の測点4、5-C、8、20-Bでは環形動物が43.3～51.1%、測点9-A、13、14、19-Aでは軟体動物が65.8～91.5%、Umm Al Nar Station の取水口側の測点1-Aでは節足動物が67.9%を占めた。

●主要種

表3.8.15に底生生物の主要種出現結果を示す。

表 3.8.15 底生生物の主要種出現結果

1988年10月16日～18日

種 類	測点	1-A	1-B	1-C	4	5-A	5-B	5-C	7	8	9-A	9-B	12	13	14	15	16	19-A	19-B	20-A	20-B	全測点	
(多毛類) ゴカイ科			1		11	13		12	1	13				17								68	
Nephtys sp.		1	2		14	1			1	5				3	2			31				6	66
Ophelina sp.		54	3	22				1					2				3	2				10	97
オフエリアゴカイ科		3				3	1	29				1		22		2				2	4	67	
イトゴカイ科					10	1				15	1			3	1	1		58		12	18	120	
(腹足類) オニツツノガイ科					45	3		23		17	223			256	1			101		7		676	
(二枚貝類) Ptilucina sp.										3				1	46	7		18				75	
バカガイ科									7			31			13	1	4	6	9		3	74	
Nitidoteallina type		5	4		1					11	7			12	7			48				4	99
(端脚類) Grandidierella sp.		144	9	12					1													166	

(単位：個体/0.15㎡)

全出現種のうち、比較的個体数が多かったものは、上表に示した10種で、環形動物の多毛類、軟体動物の腹足類、二枚貝類、節足動物の端脚類であった。

これらのうち、多毛類では *Ophelina* sp. が Umm Al Nar Station の取水口側で多くなる傾向がみられ、測点 1-A で 54 個体 / 0.15 m<sup>2</sup> 出現した。また、イトゴカイ科は Bateen 水路内で比較的多く、測点 19-A で 58 個体 / 0.15 m<sup>2</sup> 出現した。

腹足類ではオニツノガイ科が優占し、測点 9-A、13、19-A で 101~256 個体 / 0.15 m<sup>2</sup> 出現した。

二枚貝類では他種と比べて *Pillucina* sp.、バカガイ科、*Nitidotellina* type が多かったが、各測点での個体数は 50 個体 / 0.15 m<sup>2</sup> 以下であった。

端脚類では *Grandidierella* sp. が Umm Al Nar Station の取水口側の測点 1-A で 144 個体 / 0.15 m<sup>2</sup> と比較的密な分布を示したが、他の測点はほとんど出現がみられなかった。

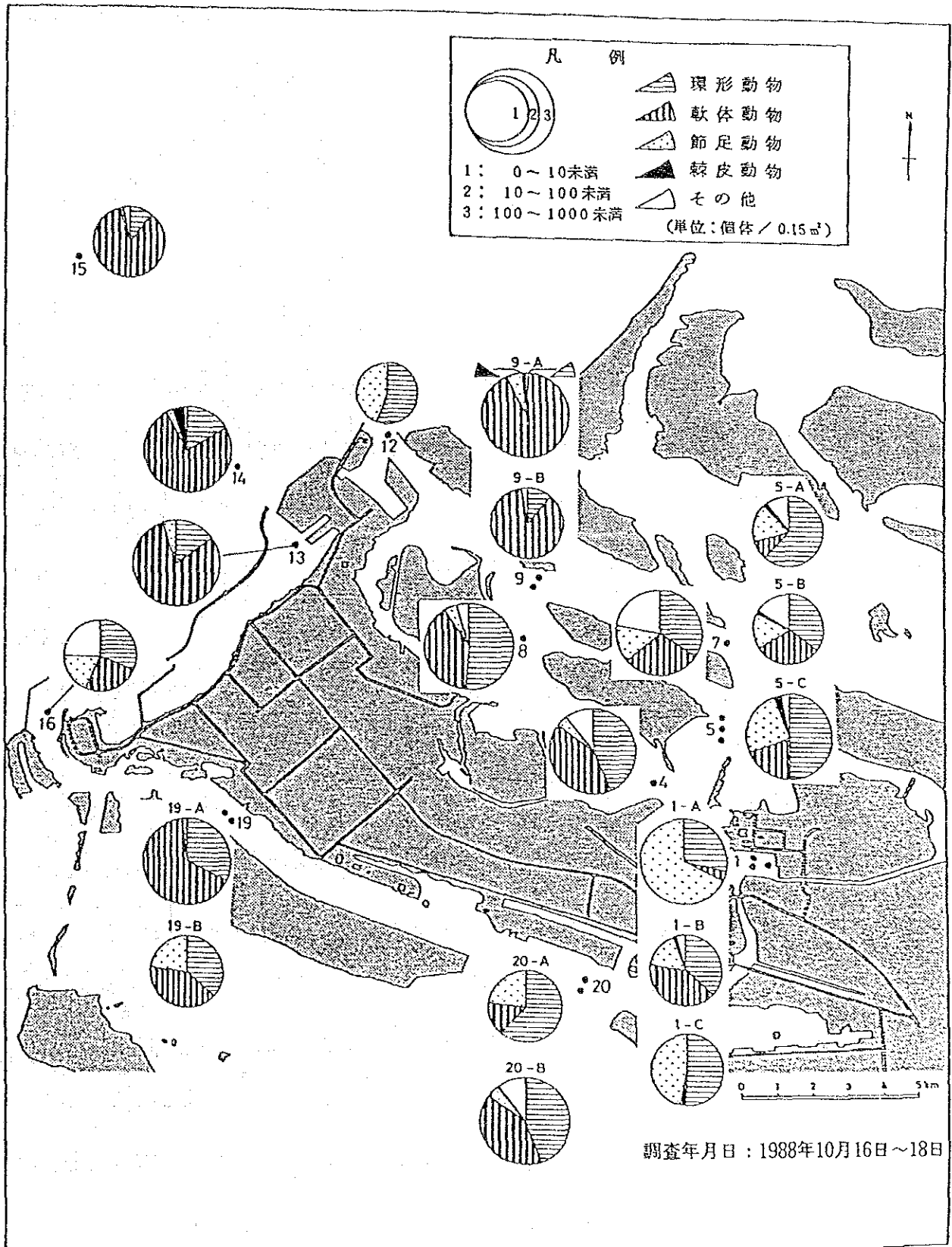


図 3. 8. 9 第 2 回海象調査・底生生物の門別組成分布

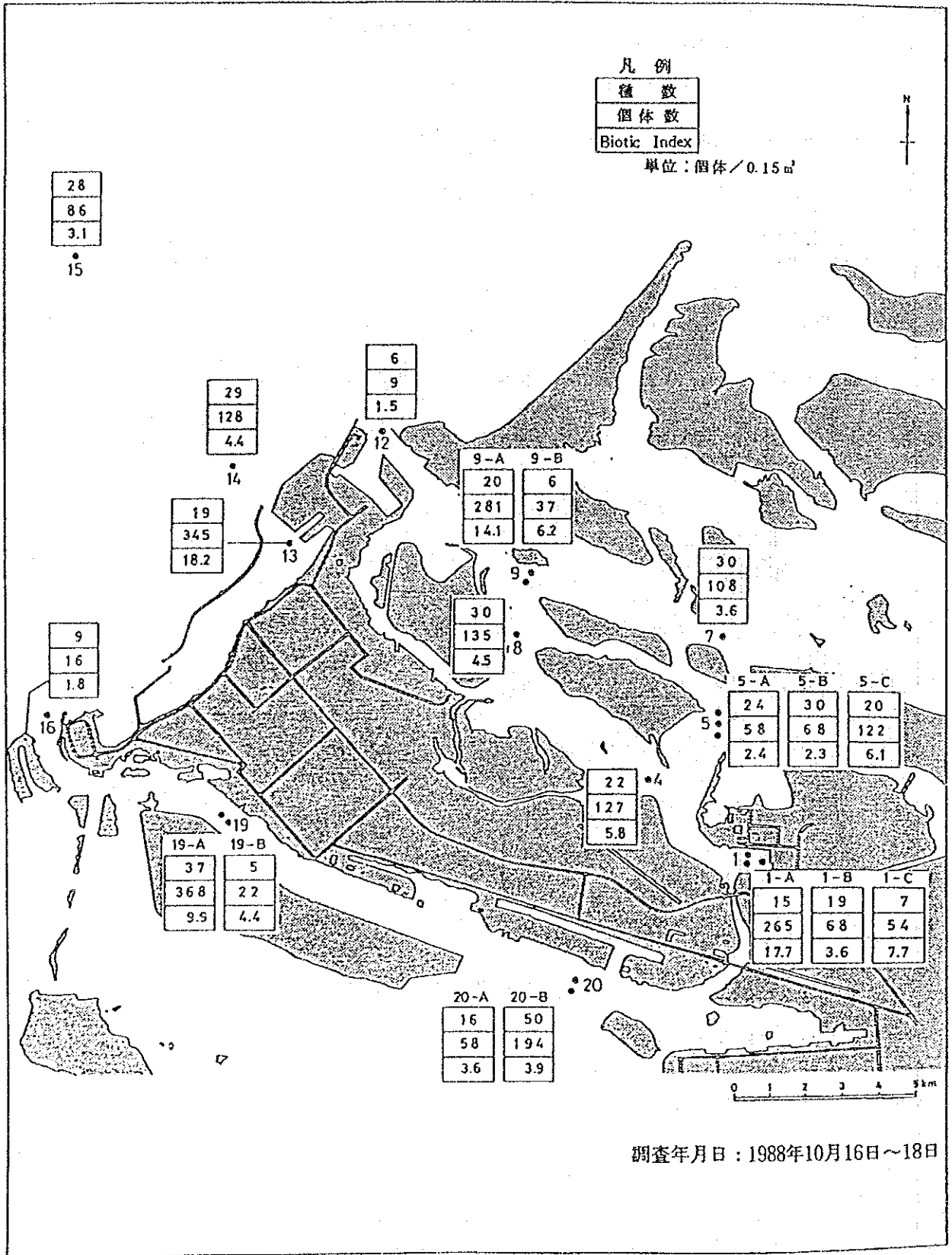


図 3.8.10 第2回海象調査・底生生物の種数、個体数、Biotic Index の分布

2) 第3回海象調査

図3.8.11に底生生物の門別組成を、図3.8.12に底生生物の種数、個体数、Biotic Index の分布を示す。

●種数

表3.8.16に底生生物の出現種数を示す。

表3.8.16 底生生物の出現種数

1989年1月25日～2月4日

門	測点	1-A	1-B	1-C	4	5-A	5-B	5-C	7	8	9-A	9-B	12	13	14	15	16	19-A	19-B	20-A	20-B	全測点
環形動物		7	8	3	12	12	14	12	18	12	12	6	3	16	3	10	1	8	5	17	13	39
軟体動物		6	7	3	3	13	18	6	21	14	14	3	1	11	5	9	0	10	9	14	14	44
節足動物		4	5	5	7	2	8	0	20	4	8	1	2	2	0	8	1	6	7	12	5	35
棘皮動物		0	0	0	0	1	2	1	1	1	1	0	0	0	0	1	0	1	1	2	1	3
原索動物		0	0	0	0	2	3	0	4	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	6
その他		1	1	0	3	1	2	2	4	1	1	1	0	1	1	1	0	1	2	2	5	8
合計		18	21	11	25	31	47	21	68	32	37	11	6	30	10	29	3	26	24	47	38	135

全測点を合わせた出現種数は各動物門のうち環形動物、軟体動物、節足動物が多かった。また、平均種数は27種であり、各測点ごとの出現種数は水路内の測点5-B、7、9-A、20-A、20-Bで多かった。

●門別組成

表3.8.17に底生生物の門別組成を示す。

表3.8.17 底生生物の門別組成

1989年1月25日～2月4日

門	測点	1-A	1-B	1-C	4	5-A	5-B	5-C	7	8	9-A	13	19-B	20-A	20-B	全測点
環形動物		34.5	44.0	37.2	63.7	21.3	18.4	36.7	23.6	8.6	23.2	15.1	11.8	35.8	56.3	25.4
軟体動物		29.4	16.9	13.3	16.8	36.9	36.2	60.8	24.9	87.8	64.4	83.3	16.7	47.4	24.6	51.0
節足動物		32.0	37.4	49.6	12.8	10.7	25.6	0.0	43.9	3.1	9.7	0.4	68.6	15.5	12.7	18.8

単位：% 注) 上表の測点はいずれも出現総個体数が100個体/0.15㎡以上のもの。

各測点によって門別組成には違いがみられ、水路内の測点4、20-Bでは環形動物が56.3～63.7%、測点5-C、8、9-A、13では軟体動物が60.8～87.8%、測点19-Bでは節足動物が68.6%を占めた。

●主要種

表3.8.18に底生生物の主要種出現結果を示す。

表3.8.18 底生生物の主要種出現結果

1989年1月25日～2月4日

種類	測点	1-A	1-B	1-C	4	5-A	5-B	5-C	7	8	9-A	9-B	12	13	14	15	16	19-A	19-B	20-A	20-B	全測点
(多毛類) ゴカイ科		1			75	1	1	14	7	13	3			2					1	1	1	120
Kophlys sp.		13	19	11	2	4		2			29			13				5		33	7	138
ホコサキゴカイ科		2	2	1	2	2	1	3	8	50	16	1		24	2	3		1		47	29	194
Ophelina sp.		43	72	30	2	2		3				1	11		1					16	2	183
(腹足類) オニツノガイ科		3			20	10	2	65	6	776	150			334					1			1367
(二枚貝類) フタバシラガイ科		40	22	6				1		5		1								5	2	82
Pillucina sp.			1							5	2					1		14		65	3	91
Nitidotellina type		11	12	8	2	6		3		15	45			16				23		101		242
(タナイス類) アブセウデス科		11	44	30	2	2	5											7	40	19	6	166
(端脚類) Ampelisca spp.					3		3		57	1	2							2	22	15		105
Grandidierella sp.		32	26	20															4	5	3	90

(単位: 個体/0.15m<sup>2</sup>)

全出現種のうち、比較的個体数が多かったものは、上表に示した11種で、環形動物の多毛類、軟体動物の腹足類、二枚貝類、節足動物のタナイス類、端脚類であった。

これらのうち、多毛類では *Ophelina* sp. が Umm Al Nar Station の取水口側で多くなる傾向がみられ、測点1-Bで72個体/0.15m<sup>2</sup>出現した。また、ゴカイ科は水路内の測点4で75個体/0.15m<sup>2</sup>、ホコサキゴカイ科は測点8、20-Aで47~50個体/0.15m<sup>2</sup>と比較的多く出現した。

腹足類ではオニツノガイ科が優占し、測点8、13で334~776個体/0.15m<sup>2</sup>出現した。

二枚貝類ではフタバシラガイ科が他測点と比べて Umm Al Nar Station の取水口側で多く、測点1-A、1-Bで22~40個体/0.15m<sup>2</sup>出現した。また、*Pillucina* sp., *Nitidotellina* type とともに測点20-Aで多く、それぞれ65個体/0.15m<sup>2</sup>、101個体/0.15m<sup>2</sup>出現した。

タナイス類のアブセウデス科及び端脚類の *Grandidierella* sp. は Umm Al Nar Station の取水口側で多くなる傾向にあった。一方、*Ampelisca* sp. は取水口側では出現はみられず、水路内の測点7で57個体/0.15m<sup>2</sup>と多く出現した。



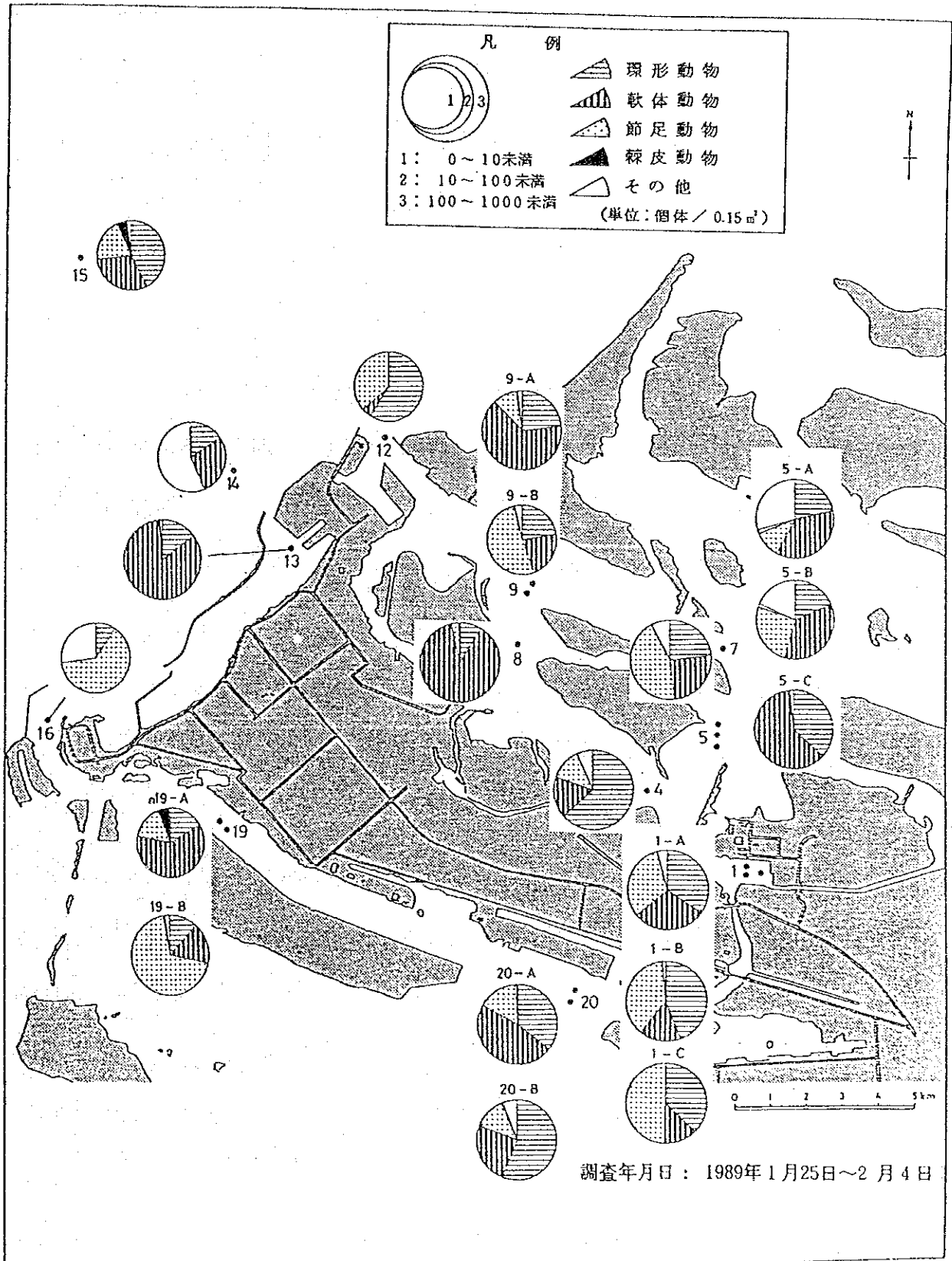


図 3.8.1 1 第 3 回海象調査・底生生物の門別組成分布

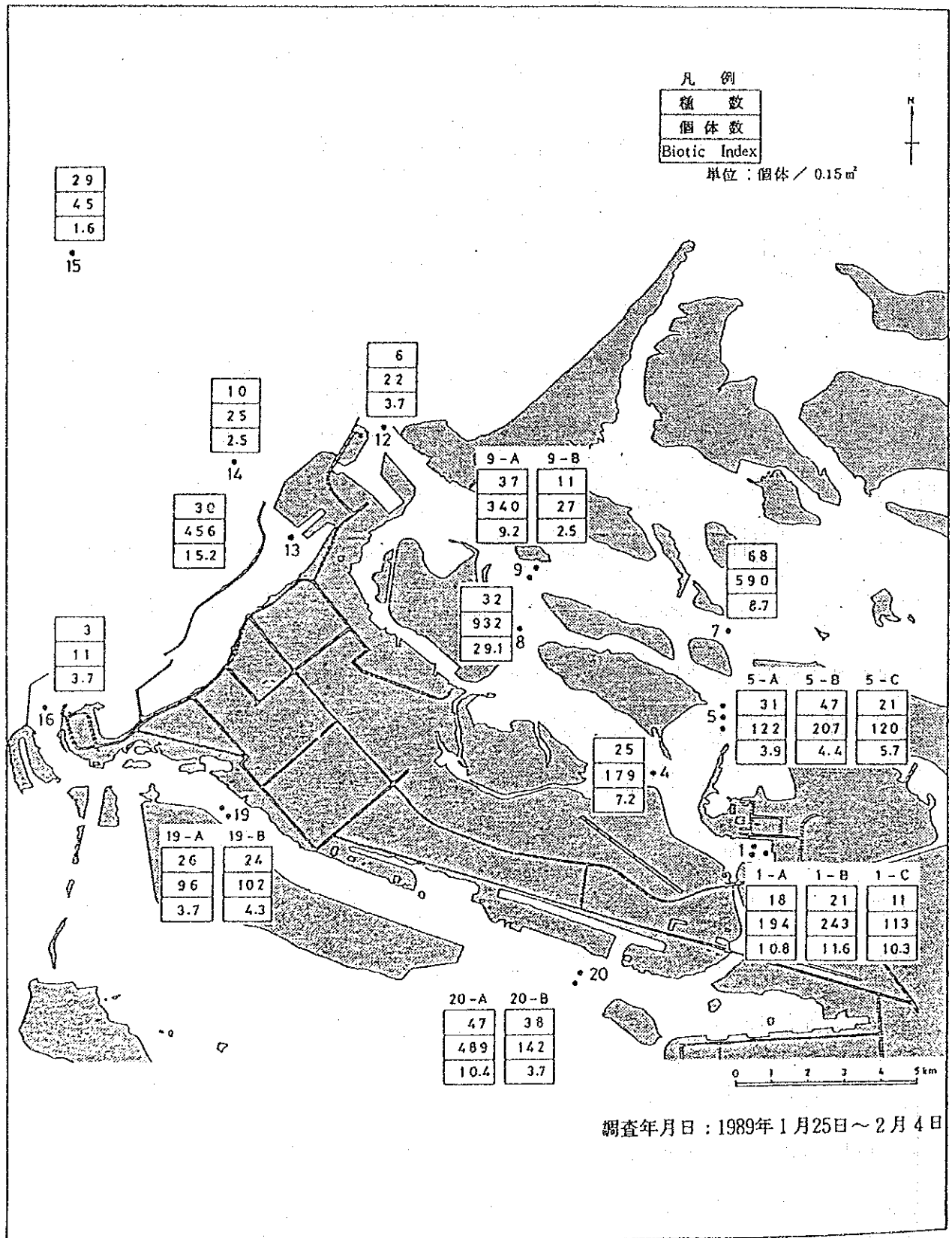


図 3.8.1 2 第3回海象調査・底生生物の種数、個体数、Biotic Index の分布

### 3) まとめ

#### ① 調査海域の特徴

・第2回海象調査（夏季）、第3回海象調査（冬季）ともに各動物門の中では環形動物、軟体動物、節足動物の出現種数が多かった。また、全測点合計の出現種数には大きな季節変化はみられなかった。

・夏季、冬季とも個体数の門別組成は全測点平均で同様であり、軟体動物が51%、環形動物が25~30%、節足動物が15~19%を占めた。

・主要種の分布状況をみると、Umm Al Nar Stationの取水口前面で比較的顕著な傾向がみられ、夏季、冬季とも多毛類の *Ophelina* sp.、タナイス類のアブセウデス科、端脚類の *Grandidierella* sp. が、また、冬季はこれらに加えて二枚貝類のフタバシラガイ科が優占した。

#### ② 環境指標としての底生生物

底生生物はプランクトン、魚類などと比べて移動能力が小さく、その分布と出現量はそれぞれの場所における増殖と死亡により決められており、その場所の環境条件をよく反映している。また、底生生物の中でも多毛類、二枚貝類、甲殻類のうち何種類かは各地における数多くの調査例から生育環境の指標種として定着しつつある。

一般的には、海域の汚染が進むに従って種数は減少し、特定種のみ出現量が卓越する傾向がみられる。有機汚濁域や日常油濁域に高密度で生息する種類としては多毛類の *Capitella capitata*（イトゴカイ科の一種）が世界的に知られている。今後はこれらイトゴカイ科の異常増殖の有無とともに Umm Al Nar Station の取水口前面における優占種（多毛類の *Ophelina* sp.、端脚類の *Grandidierella* sp. など。これらのうち *Grandidierella* sp. は端脚類のなかでは、かなりの汚泥にも耐えるとされている）の出現量の変化には特に着目しておく必要があると思われる。

### 3.8.3 潮間帯生物

#### (1) 目的

アブダビ島周辺海域の代表地点において潮間帯生物を観察し、その分布傾向を明らかにする。

#### (2) 調査位置

図3.8.13に潮間帯生物の調査位置を示す。

調査位置は、アブダビ島周辺において付着基盤及び生物相を代表する箇所を選定した。

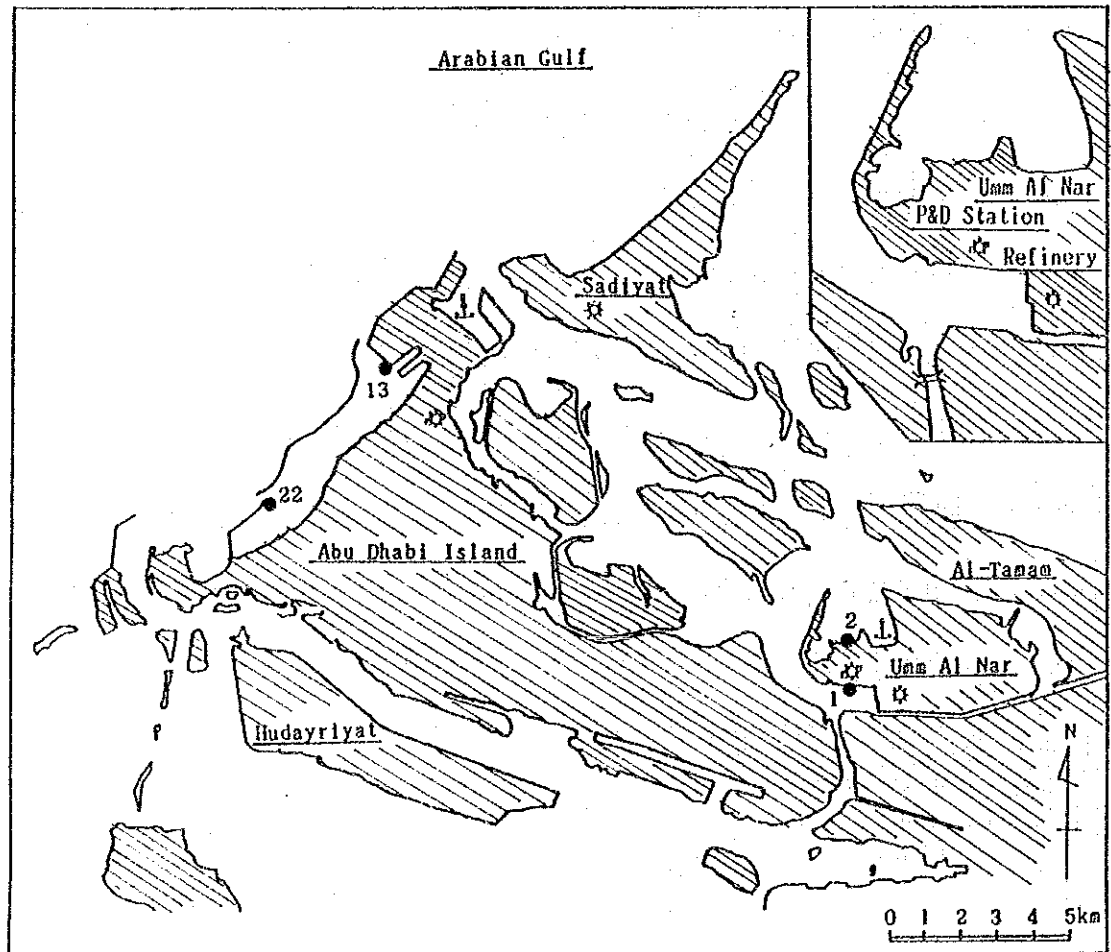


図3.8.13 潮間帯生物の調査位置

### (3) 調査期間

#### 1) 第2回海象調査

1988年10月 9日～10月12日の干潮時

#### 2) 第3回海象調査

1989年 2月12日～15日の干潮時

### (4) 調査方法

潮間帯生物の観察は、ベルトトランセクト法にて実施した。図3.8.14に潮間帯生物の観察状況を示す。潮上帯(supralittoral zone)から汀線(shoreline)に向けてガイドロープを張り、これに沿って方形枠(quadrant)を順次移動させ、枠内に出現する生物について個体数の計数または被覆率(rate of covering)の%表示を行う。

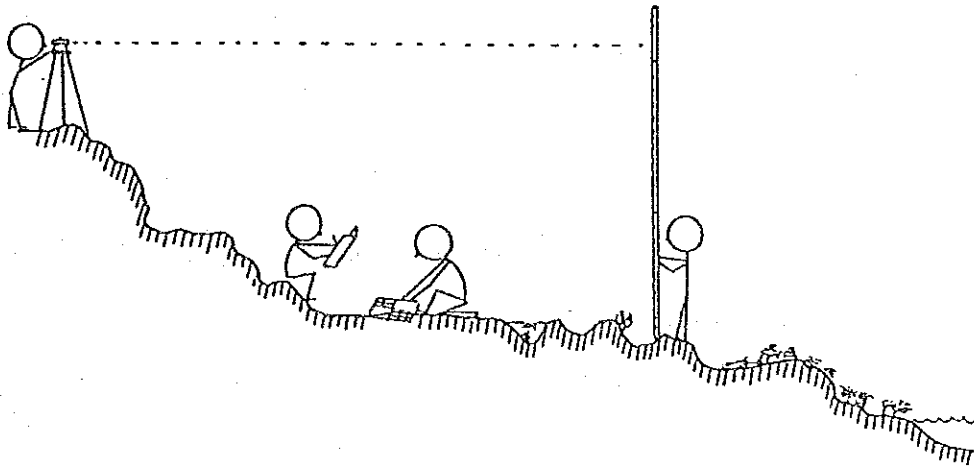


図3.8.14 潮間帯生物の観察状況

### (5) 調査結果

#### 1) 第2回海象調査

表3.8.19に潮間帯生物の出現結果を示す。

#### ● 種類数

各測点における出現種類数は4～13種で、Umm Al Nar Stationの放水口側の測点2が他の測点に比べて少なかった。出現種類数は、測点2を除けば測点間で大きな差異はみられなかった。

●主要種

代表的な種類は、ゴカイ類のヤッコカンザシ<sup>1)</sup>、巻貝類のタマキビガイ科、ゴマフニナ、カラマツガイ属、二枚貝類のアオリガイ属、フジツボ類のイワフジツボ属、タテジマフジツボ<sup>2)</sup>などであった。

●分布

Umm Al Nar Stationの取水口側ではイワフジツボ属、タテジマフジツボ、ヤッコカンザシによる帯状分布(zonation)がみられた。放水口側では生物相は単調でゴマフニナが優占していた。

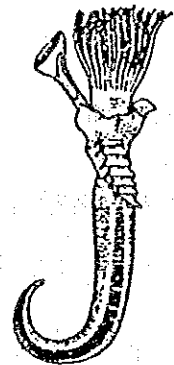
外海域では平均水面(M. S. L)より上方でイワフジツボ属が、下方でカラマツガイ属が優占していた。測点22ではこれら2種の他にアラビアハナダタミガイが自立って観察された。

注) 1) 管棲多毛類(tube worms)の一種(species)。体長15~35mmで、濃青色の石灰質棲管を持つ。日本・南アフリカ・インド洋・オーストラリアなどに分布。

2) フジツボ類(acorn barnacles)の一種。直径15~25mmで、高さ7~12mm。殻(shell)は白色で暗紫色の縞を持つ。インド洋・太平洋・地中海・黒海および大西洋の一部に分布。



*Balanus amphitrite*



*Pomatoleios kraussii*

表 3.8.19 第2回海象調査・潮間帯生物の出現結果

1988年10月 9日～10月12日

No	生物の種類	測点番号					
		1	2	13	22		
1	〔カイメン類〕	イソカイメン属	○				
2	〔ゴカイ類〕	ヤッコカンザシ	○		○	○	
3	〔巻貝類〕	ニシキウズガイ科	○		○		
4		アラビアハナダタミガイ				○	
5		ヘソワゴマガイ属			○		
6		コビトウラウズガイ	○	○		○	
7		タマキビガイ科	○	○		○	
8		ゴマフニナ	○	○	○	○	
9		アクキガイ科				○	
10		カラマツガイ属	○		○	○	
11		〔二枚貝類〕	イガイ科	○			
12			アオリガイ属	○		○	○
13	〔フジツボ類〕	イワフジツボ属	○	○	○	○	
14		タテジマフジツボ	○		○	○	
15	〔ホヤ類〕	群体ボヤ	○				
16	〔ラン藻類〕	藍藻植物	○		○		
17	〔緑藻類〕	アオノリ属				○	
総 種 類 数			13	4	9	11	

## 2) 第3回海象調査

表3. 8. 20に潮間帯生物の出現結果を示す。

### ●種類数

各測点における出現種類数は5～15種で、Umm Al Nar Stationの放水口側の測点2が他の測点に比べて少なかった。出現種類数は、測点2を除けば測点間で大きな差異はみられなかった。

### ●主要種

代表的な種類は、ゴカイ類のヤッコカンザシ、巻貝類のタマキビガイ科、ゴマフニナ、カラマツガイ属、二枚貝類のアオリガイ属、フジツボ類のイワフジツボ属、タテジマフジツボなどであった。

### ●分 布

Umm Al Nar Stationの取水口側ではイワフジツボ属、タテジマフジツボ、ヤッコカンザシによる帯状分布(zonation)がみられた。放水口側では生物相は単調で上部ではタマキビガイ科が、下部ではゴマフニナが優占していた。

外海域では平均水面(M. S. L)より上方でイワフジツボ属が、下方でタテジマフジツボ、カラマツガイ属が優占していた。



表 3.8.20 第3回海象調査・潮間帯生物の出現結果

1989年2月12日～15日

No	生物の種類	測点番号					
			1	2	13	22	
1	〔カイメン類〕	イソカイメン属	○				
2	〔ゴカイ類〕	ヤッコカンザシ	○		○	○	
3	〔巻貝類〕	クルマカサガイ				○	
4		ニシキウズガイ科	○		○		
5		コビトウラウスガイ	○	○	○	○	
6		タマキビガイ科	○	○	○	○	
7		ゴマフエナ	○	○			
8		アクキガイ科				○	
9		カラマツガイ属			○	○	
10		ウミウシ類	○				
11		〔二枚貝類〕	フネガイ科	○			
12			イガイ科	○			
13	アオリガイ属		○		○	○	
14	ウグイスガイ科					○	
15	キクザルガイ科					○	
16	〔フジツボ類〕	イワフジツボ属	○	○	○	○	
17		タテジマフジツボ	○		○	○	
18	〔ヒトデ類〕	アステリナ科				○	
19	〔ホヤ類〕	群体ボヤ	○				
20	〔ラン藻類〕	藍藻植物	○		○		
21	〔緑藻類〕	アオノリ属	○	○	○	○	
総種類数			15	5	10	13	

### 3) まとめ

#### ① 調査海域の特徴

- ・第2回海象調査（夏季）、第3回海象調査（冬季）とも他と比べて巻貝類の出現種数が多く、全測点合計の出現種数には大きな季節変化はみられなかった。
- ・出現量は一部の種類でやや変化がみられ、夏季と比べて冬季はタマキビガイ科、コビトウラウズガイの個体数がやや増加し、測点22ではアラビアハナダタミガイの個体数が減少していた。
- ・全調査海域を通じた基本的な分布パターンは潮間帯上部でタマキビガイ科、イワフジツボ属、アオリガイ属、潮間帯下部でタテジマフジツボ、ヤッコカンザシ、カラマツガイ属となっていたが、Umm Al Nar Station付近と、水路外の区域では種組成にやや違いがみられた。

#### ② 環境指標としての潮間帯生物

潮間帯は潮汐による干出、冠水を絶えず繰り返しており、そこに生息する生物は種々の環境条件に対する形態的、生理的耐性の違いなどから帯状分布（Zonation）を形成している。Umm Al Nar Stationの取水口側ではイワフジツボ属、タテジマフジツボ、ヤッコカンザシによる明確な帯状分布が観察された。

一般的に成体ではかなり石油汚染に対する抵抗性が高い種類でも浮遊幼生期には影響を受けやすいことが実験的に明らかにされており、今後は付着板の浸漬調査などにより、上述した優占種の付着量、付着時期の変化に着目しておく必要があると思われる。

#### 4) 塩 分

塩分は、夏季は 41.42~47.22、冬季は41.38 ~47.21 の範囲にあり、いずれも40以上の値であった。水平的にみると、沖合で低くラグーン奥部ほど高くなる傾向がみられた。また、水路部の塩分の変動には約1日あるいは半日の周期変動がみられ、その変動幅は1~3であった。上下層間の塩分較差は、夏季、冬季とも全体的に小さいが、Umm Al Nar Stationの放水口側では下げ潮時の下層に水温と塩分の高い分布がみられた。これは同Stationの排水の影響によるものと考えられる。

#### 5) 水 質

Umm Al Nar周辺に水温、塩分、濁度及び TOCの高い分布がみられた。これは Umm Al Nar Stationの排水の影響と同Station周辺の海水と外海水との交換が悪いことによるものと考えられる。なお、海洋汚染の兆候はみられなかった。

#### 6) 底 質

Umm Al Nar Stationの取水口付近ではシルト分以下の割合が高、粒径分布が細かいが、沖合及び水路入口部付近ではレキ分が多く粗かった。また、Baghal水路及びBateen水路では水路中央部に比べて水路端部で粒径が細かかった。

水銀、鉛、銅、亜鉛、TOCと極細砂分以下の割合との相関係数は0.6以上であり、粒径の細かい地点ほどこれらの含有量が多い傾向となっていた。

重金属と有機物のレベルは低く、海洋汚染の兆候はみられなかった。なお、測点13及び測点14は他の測点に比べて比較的高い油分の値を示した。

#### 7) 海生生物

##### \* 植物プランクトン(採水法)

夏季、冬季ともに珪藻類及び渦鞭毛藻類の出現種数が多かった。なお、出現種数は夏季の方がやや多かった。出現細胞数はUmm Al Nar Station付近で少なく、沖合部で多くなる傾向がみられた。優占種は測点及び潮時によって違いがみられたが、夏季は *Leptocylindrus danicus*が、冬季はハプト藻類が多かった。なお、海洋汚染の兆候はみられなかった。

\* 動物プランクトン (採水法)

夏季、冬季ともに繊毛虫類及びかいあし類の出現種数が多かった。優占種は季節により違いがみられ、夏季はかいあし類の nauplius 期幼生が、冬季はOligotrichidaが多かった。なお、海洋汚染の兆候はみられなかった。

\* 動物プランクトン (ネット法)

夏季、冬季ともにかいあし類の出現種数が多く、種数の上では季節変化はみられなかった。優占種は夏季、冬季ともにOithona属の copepodite期幼生及びかいあし類の nauplius期幼生が多かった。なお、海洋汚染の兆候はみられなかった。

かいあし類及び尾虫類は、海洋汚染の指標として有効であると考えられる。

\* 底生生物

夏季、冬季ともに環形動物、軟体動物、節足動物の出現種数が多かった。主要種についてみると、Umm Al Nar Stationの取水口付近では夏季、冬季ともに多毛類のOphelina sp. タナイス類のアブセウデス、端脚類のGrandidierella sp.が優占した。なお、これらの生物は他の地点ではほとんど出現しなかった。

多毛類及び端脚類は、海洋汚染の指標として有効であると考えられる。

\* 潮間帯生物

基本的な分布パターンは、潮間帯上部でタマキビガイ科、イワフジツボ属、アオリガイ属、潮間帯下部でタテジマフジツボ、ヤッコカンザシ、カラマツガイ属であった。なお、海洋汚染の兆候はみられなかった。

(2) 海域特性決定要因

アブダビ島周辺の海域特性を決定する主な要因としては、次に示すことがある。

1) 気象条件

アブダビ島は砂漠気候地帯にあり、年間の気温は10~45℃の範囲にある。また、降雨は冬季には多少みられるが、夏季にはほとんどみられない。このため、アブダビ島周辺

の海水温は18～36℃、塩分は40以上と高い。

同島周辺の生物種は、これらの環境条件に適した種となっている。

## 2) 地形条件

アブダビ島は、北方をアラビア湾に面し、その他の三方をラグーンと接している。このラグーンには数本の水路があり、これらの水路は水深が浅く水路幅が狭い。

これらの地形条件のために、水路内の流れは速く、往復流となっている。また、水路が長いと水路入口部と水路奥部では潮位及び潮流の変動に遅れがあり、外海と水路奥部の海水の交換が非常に悪い。

## 3) 潮汐力

アブダビ島周辺での年間を通しての最大潮位差は、約2 mと比較的大きい。そのため、水路内の流れは非常に速い。

### 3.9.2 Umm Al Nar Stationにおける定期的な海洋汚染監視方法

発電・海水淡水化プラントでは、冷却水と原料海水として海水を利用している。この取水海水の水質として望まれる主な事項は、次に示すとおりである。

- 水質の変動が少ないこと
  - ―― 発電及び生産効率の低下
- 装置の金属材料を腐食させる物質（ $\text{NH}_4^-$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等）を含まないこと
  - ―― 金属材料の腐食、プラントの停止
- スケールや沈殿物を生じる物質（ $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  等）が少ないこと
  - ―― 発電及び生産効率の低下、腐食
- 蒸発室での泡立ちや砂ろ過器の目詰まりを発生させる物質（油、溶存性有機物等）が少ないこと

- ――発電及び生産効率の低下、プラントの停止
- ・ 悪臭物質（油、揮発性有機物等）を含まないこと
  - ――生産水の品質低下
- ・ 沈殿物質（砂、貝殻等）が少ないこと
  - ――プラント材料の磨耗
- ・ 浮遊物質（デトリタス、シルト等）が少ないこと
  - ――金属材料の腐食
- ・ 汚損生物（フジツボ、ホヤ等）の幼生が少ないこと
  - ――金属材料の腐食、発電及び生産効率の低下
- ・ スライムの原因となる細菌類が少ないこと
  - ――金属材料の腐食、発電及び生産効率の低下
- ・ 大型動植物（海藻、小魚、クラゲ等）が少ないこと
  - ――海水スクリーンの目詰まり
- ・ 有害な物質（重金属、農薬等）を含まないこと
  - ――生産水の品質低下

従って、発電・海水淡水化プラントの稼働状況は取水海水の水質に大きく左右されている。このため、発電・海水淡水化プラントの運転及び保守・管理にはアブダビ島周辺の海域特性についての情報が必要となる。

アブダビ島周辺の海域特性の決定要因を考慮して、以下に Umm Al Nar Station における定期的な表 3.9.11 に示す海洋汚染監視方法を提案する。

表 3.9.1 海洋環境監視項目

測 点 他	水 質	底 質	動 物 プランクトン (ネット法)	底 生 生 物	潮 間 帯 生 物
1. 取水口近傍	○	○	○	○	○
9. Baghal 水路	○	○	○	○	—
13. アブダビ P & D 取水口	○	○	○	○	○
15. アブダビ島沖合	○	○	○	○	—
19. Bateen 水路	○	○	○	○	—
23. Mussafah 近傍	○	○	—	○	—
25. ブラント西側水路	○	○	—	○	—
測 定 層	海面下 0.5 m 海底上 1 m	海底表層	海底 1 m から 表面まで	海底表層	—
調 査 頻 度	3 か月毎 干潮、満潮時	年 2 回 夏季、冬季	3 か月毎 干潮、満潮時	3 か月毎	3 か月毎
調 査 項 目	水温、塩分、 pH、DO、濁度、 TOC、油分、 アンモニア体 窒素	粒度分布、比 重、TOC、 油分、Hg、 Cu、Pb、Zn	かいあし類 尾虫類の同定、 計数	多毛類、端脚 類の同定計数	種の同定、計 数

参考文献

- 1) APHA AWWA WPCF: "Standard Methods for Examination of Water and Waste-water" (1985)
- 2) 気象庁編: "海洋観測指針" (1985)
- 3) UNESCO(1980): "The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980"  
UNESCO Technical Papers in Marine Science, No36
- 4) 日本規格協会(1986) JIS K0101 工業用水試験法
- 5) Weiss, R. F(1970): Deep-Sea Res. 17 721-735
- 6) R. T. アボット, S. P. ダンス(波部忠重, 奥谷喬司監修・訳)1985: 世界海産貝類大図鑑
- 7) 岡田要(1982): 新日本動物図鑑
- 8) 付着生物研究会編(1979): 付着生物研究法 - 種類査定・調査法 -
- 9) 小山忠正・竹原秀雄 編 (農林省農林水産技術会議事務局監修)  
: 新版 標準土色帳 (1976)
- 10) 日本規格協会(1980) JIS A1204 土の粒度試験方法
- 11) 日本規格協会(1978) JIS A1204 土粒子の比重試験方法
- 12) 環境庁水質保全局水質管理課 編 (1988): 底質調査方法とその解説
- 13) 無機応用比色分析編集委員会 編 (1976) : 無機応用比色分析 5 Se-Zr-Hf
- 14) KONONOVA, M. M. (1966): Soil organic matter, 2nd English ed., 378~382  
(Pergamon Press, OXFORD)
- 15) 日本規格協会(1986) JIS K0102 工業排水試験法
- 16) 日本水産学会編 (1976): 石油汚染と水産生物
- 17) A. Nelson-Smith(1972): Oil Pollution and Marine Ecology



## 第4章 発電・海水淡水化プラントの油汚染による影響調査

執筆者 菊地邦雄、金山政次、木岡 昇、  
太田敬一、酒井 優



## 第4章 発電・海水淡水化プラントの油汚染による影響調査

### 4.1 プラントに影響を及ぼす流出油の性状

原海水が油で汚染された場合、発電・海水淡水化プラントがどのように影響を受けるかを検討するためには、海水中での流出油の物理的・化学的性状とその経時変化について検討する必要がある。

流出油の海水中での挙動からみると、プラントへの油汚染に関与する油の性状及び濃度については予測しがたく、原料海水に混入する心配がある溶解軽質分、比重が海水と同程度になった海水中の油水水滴型エマルジョンやオイルボールなどに関し不明点が多い。

#### 4.1.1 流出油の海水中での経時変化

海中に流出した油は、次の現象、すなわち、蒸発、溶解、油中水滴型エマルジョンの生成、水中油滴型エマルジョンの生成及び光化学反応を経て変化するといわれている。<sup>1)</sup> さらに海水中の油は酸化、重合、バクテリアによる消化分解等の諸作用によって性状が変化し、やがては水と炭酸ガスになる。想定される油の自然浄化過程の概略を図4.1.1及び4.1.2に示す。

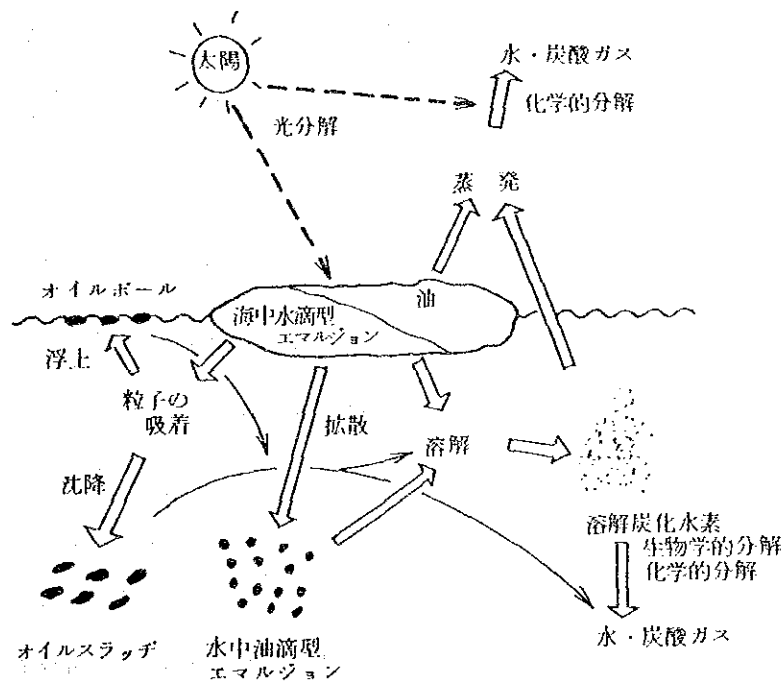


図 4.1.1 流出油の自然変化過程

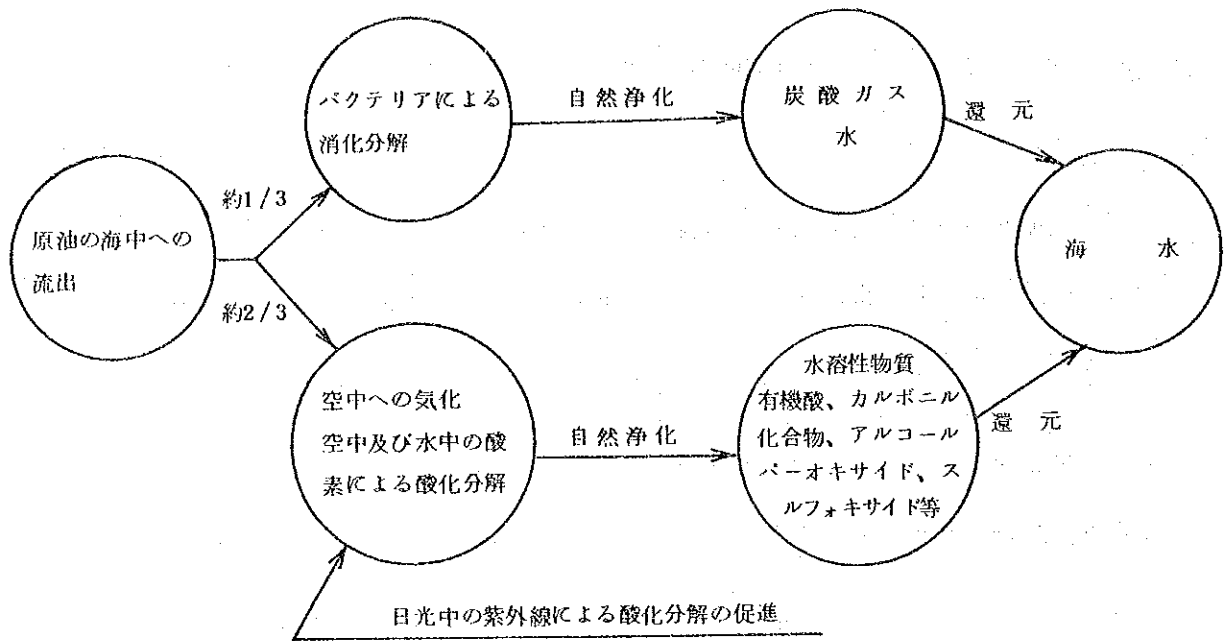


図 4. 1. 2 流出油の分解浄化過程

油の海中流出の初期段階において、油中の低分子化合物は溶解よりも早く蒸発して、大気中に散逸する。油成分のうち、沸点  $270^{\circ}\text{C}$  未満のものは、通常自然条件（例として、温度約  $20^{\circ}\text{C}$ 、風速平均  $4\sim 5\text{ m/秒}$ 、波高  $30\sim 50\text{ cm}$  程度）下であれば、ほぼ  $24$  時間以内に蒸発するといわれる。ガソリン分、灯油分と軽油分の約  $50\%$  相当はこれに該当する。

原油が漏出した場合、 $10\sim 40\%$  が蒸発し、 $1\sim 3\%$  が溶解し、残りはエマルジョンになるとの実験的研究<sup>1)</sup>があるが、実際の海域でのこれら現象の観察と定量的値の把握等詳細については不明な点が多い。

軽質成分が揮発し重質化した残油は、波浪によりもまれていた間に、水分の油中への混入が著しくなり、酸化や重合等が促進され、化学的変化を起こす。一方微粒子になった油は、海水中のバクテリアによる消化分解等の生物学的変化により炭酸ガスと水になり、海水に還元される。油の一部は、粘着力を失ってしまうまでの間に、海底から巻き上げられた砂等の微粒固体に付着して海底へ沈むものもある。

バクテリアで消化されないものは、空中や海水中の酸素で酸化分解され、そのほか日光による光化学的分解促進効果も加味されて、水溶性物質に変化し、海水に還元される。自然環元の速度は、微粒子になればなるほど、水温・気温が高ければ高いほど（普通  $12^{\circ}\text{C}$  前後を境として、以下では急激に速度低下）、波浪が大きいほど、パラフィン系残留分が多いほど、大きくなること、実験的に確かめられている。

一般に原油が海中へ流出してから  $48$  時間が経過する過程で、性状変化の著しいもの

は、軽質分の揮発に起因する粘度の上昇である。

流出油のある部分はエマルジョンを作って水中に拡散する。通常約100 $\mu\text{m}$ の粒子の油滴が一次エマルジョンとしてでき、これは一般に不安定で静止ゾーンに置けば、重力分離によって容易に分離できる。さらに強いエネルギーを受けると20 $\mu\text{m}$ 以下の二次エマルジョンができ、これは一週間から一か月間と長期に安定で、分離しにくい。<sup>2)</sup>

界面活性剤が存在すると、油と水との界面張力が低減するので、微小の油滴が生成し、エマルジョンの安定性が増す。

一般にオイルボールと呼ばれているものはゼリー状、グリース状、固体状とさまざまで、その硬さや大きさはまちまちである。ゼリー状のオイルボールでは含水量の増加がみられるが化学的にはほとんど元の油と同じといわれている。オイルボールは長期間を要して形成されるものと考えられ、5か月以上という試算もある。<sup>3)</sup>

#### 4.1.2 流出油の物理的・化学的性状の変化

##### (1) 含水率

海水中に流出した原油の物理的変化のうち最も顕著なのは含水量の増加である。すなわち、油が海水滴を抱き込み、高粘度の油中水滴型エマルジョンを形成し、また、含水量の増加に伴って、比重、粘度、流動点などの増加がみられる。

原油を実際の海面に浮上させて含水率の経時変化を観察した結果を図4.1.3に示す。

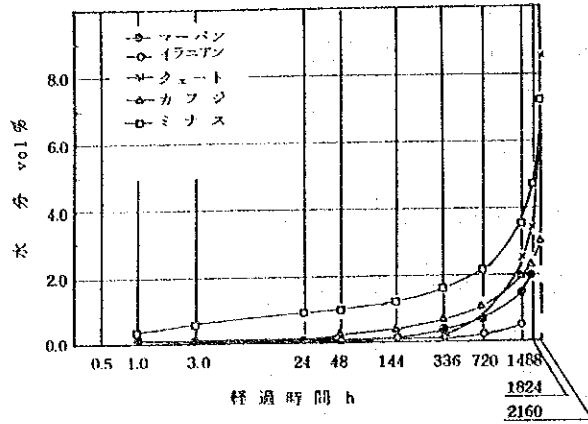


図 4.1.3 海水中における原油の水分経時変化<sup>5)</sup>

(2) 比重

含水量の増加と蒸発成分の揮散によって、海上の浮上油は時間経過とともに比重が増大する。油に砂、ゴミ、懸濁物質、生物体などが付着した場合には海水の比重（約 1.02 ~ 1.03）より大きくなり、海底へ沈降する可能性がでてくる。

図 4.1.4 に海水中での原油の比重の経時変化の実験結果を示す。

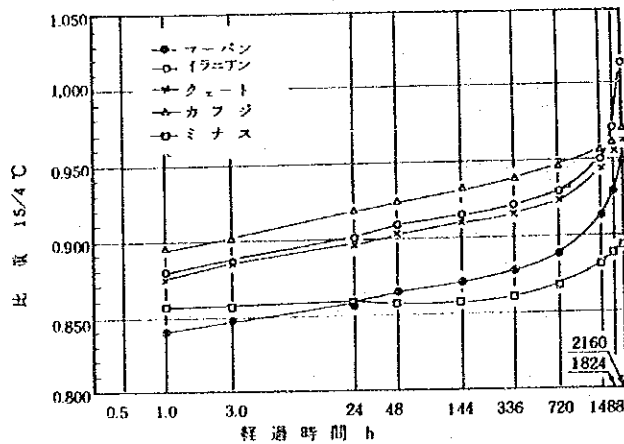


図 4.1.4 海水中における原油の比重経時変化<sup>5)</sup>

(3) 粘度

流出油の粘度は含水量の増加とともに大きくなる。図 4.1.5 に原油の粘度経時変化の実験結果を示す。

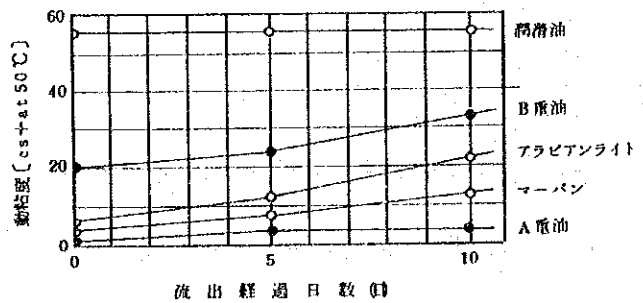


図 4.1.5 海水中における油の粘度経時変化<sup>6)</sup>

#### (4) 流動点

流動点が高い油ほど海上に流出したときに拡散しやすく、流動点の低い油ほどボール化しやすいといえる。流動点に関係する成分としてはアスファルテン及びろう分が考えられる。海上で実際に採取されたオイルボールについて測定した結果ではアスファルテンまたはろう分が多いと流動点が高く、その相関性が認められる。

図 4.1.6 に油の流動点経時変化の実験結果を示す。

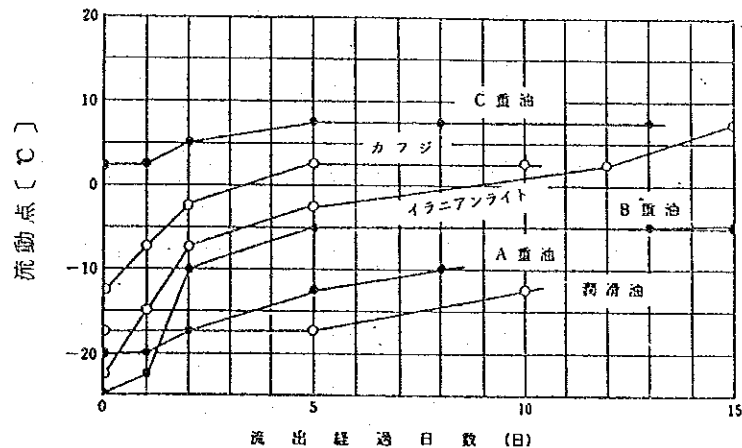


図 4.1.6 海水中における油の流動点の経時変化<sup>6)</sup>

#### (5) 蒸 発

石油が海水中に流出した場合に最初にみられるのは揮発分の蒸発であり、これによる石油構成物質の比率の変化が最も大きい。

流出油の揮発成分の損失は急速に進む。一般に、海上に流出した石油は海上に薄く拡散し、風、熱などの気象条件も加わるため、実験室内で測定された揮発成分の蒸発損失速度に比べて実際の海上での蒸発損失速度はかなり速くなると考えられる。

初期膜厚さ 1.6 mm の各油種を放置した実験では、ナフサが 20 分前後、ガソリンが 8.5 時間程度で散逸し、灯油、原油、軽油は 2 週間でそれぞれ初期量の約 12%、60%、70% まで減少した。<sup>7)</sup>

原油の蒸発に関する実験結果では、概ね各原油とも炭素数 15～17 以下の炭化水素は減少または消失しているが、それ以上の炭素数のものはあまり変化がない。

#### (6) 溶 解

原油または軽質油の海水に対する溶解度を測定した実験結果では、原油の場合 (50℃の人工海水使用) に 40～100 mg/ℓ、軽質油の場合 (20℃で天然海水使用) に 20～150 mg/ℓ の割合で海水中に溶解するとの報告がある。<sup>3) 8)</sup>

また、密閉容器内油分の最大溶解濃度を調べた結果、ベンゼン約1,700 mg/ℓ、ガソリン約100 mg/ℓ、原油約10～15 mg/ℓ、灯油、軽油約1 mg/ℓがそれぞれ溶解した。溶解成分には軽質分が多く、ガソリン、ナフサ、原油では軽質芳香族の油膜中の含有率に比較して溶解成分中のその含有率の方が大であった。紫外線照射を行うと、ナフサ以外については一般に溶解濃度が増加し、特に灯油、軽油で、これには波数3025 cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークを持つ成分が確認され、それが可溶性の酸化物になるためと推定された。<sup>7)</sup>

原油の海水中油分濃度の経時変化はほとんどないとの実験結果がある。しかし、天然の海水では微生物の分解作用により減少する。図4.1.7に原油の人工海水中油分濃度の経時変化を示す。

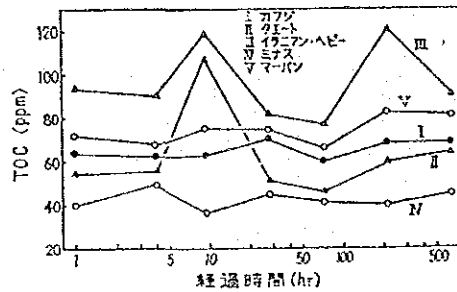


図4.1.7 人工海水中油分濃度の経時変化<sup>3)</sup>  
(水中有機分のTOC値)

一般に、油の水への溶解は炭化水素の種類によって次のように異なる。<sup>2)</sup>

- 分子量が小さいほど溶解度が増す。揮発性と溶解性は同じ傾向を示し、軽い炭化水素は非常に溶解しやすく、また揮発しやすい。
- 不飽和度が増すにしたがって溶解度も増す。その傾向の一例を表4.1.1に示す。
- 極性が大で、分子量が小さい炭化水素ほど溶解する。

表4.1.1 炭化水素の溶解度 (mg/ℓ)

直鎖炭化水素 C8	直鎖炭化水素 C6	環状炭化水素 C6
n-octane 0.66	n-hexane 9.5	cyclohexane 55
octene-1 2.7	hexene-1 50	cyclohexene 213
		benzene 1650



#### (7) レジン分の増加

図 4.1.8 にレジン分の経時変化を示す。レジン分は経過時間とともにその比率が増加し、油濁物中に軟質アスファルテン状のレジン分が多くなる。なお、レジン分の測定によって海上における流出油の経過日数が逆推定できるといわれており、重油類については相当な精度で推定される。<sup>6)</sup>

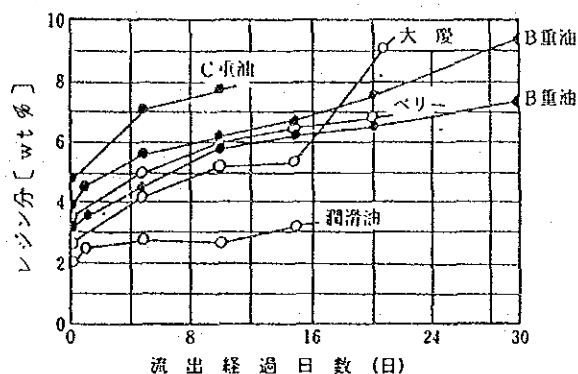


図 4.1.8 流出油のレジン分経時変化<sup>6)</sup>

#### (8) 残留炭素分

残留炭素分の経時変化は、潤滑油を除いて、いずれの油も海上における経過時間とともに残留炭素分の比率が増大している。<sup>6)</sup>

#### (9) 全酸価

酸化や加水分解が進行すれば、カルボキシル基などの種々の極性基を発生すると考えられる。

佐野<sup>9)</sup>らは酸化、加水分解等の進行の指標にするため、赤外線吸収法でその増減を調べたが、海中の官能基は非常に微量で、また、ほとんどその変化は認められなかった。したがって大量の官能基の発生、消滅はないと結論付けている。

酸性基は微量でも酸価の測定により定量できるので全酸価の経時変化を測定した。

この結果、1,000時間経過後に全酸価の急上昇がみられた。1,000時間経過時において、大幅な揮発分の揮発はなく、濃縮による変化ではなく酸化・重合・加水分解など化学的な変化が起き始めているためと考えられる。

#### 4.1.3 まとめ

以上の調査結果をまとめると次のようになる。海峽への漏出油は、大気への蒸発のほか海水への溶解、水中で微小の油滴を形成する油エマルジョンの生成、オイルポー

ルの生成などになって、複雑に変化、移動し、その濃度、性状は油漏れの状況によって異なる。原油及び製品油の種類及び成分の違いによっても経時変化は異なる。したがって、発電・海水淡水化プラントへの影響及び油汚染防止対策を検討する際にも油の種類及び海中流出後の経過時間又は油流出点からの距離などにより汚染状況が異なることが予想されるので、各状況に応じた検討が必要と考える。

流出した油のうち海面浮遊油についてはオイルフェンスなどで防止し、深層取水を行うことによりほぼ完全に流入防止可能であり、また、オイルボールの大部分はスクリーン等で捕捉可能であろう。しかしながら溶解した油分、油エマルジョンはプラントに流入する可能性がある。種々の文献から判断して油混入量の最も多い場合でも1,000mg/l以下と考えられるので、プラントへの影響及び対策を検討するにあたっては、この範囲の濃度を採りあげて検討すれば十分であろう。

## 4.2 海水淡水化プラントの効率への影響

油で汚染した海水を原水として海水淡水化プラントを運転した場合、蒸発装置伝熱面への油の付着による伝熱抵抗の増大、設備・機器の汚染による機能障害、海水の物性変化による設備性能の低下等が起ころおそれがあり、これによる海水淡水化プラントの効率低下、運転障害を生ずる可能性が考えられる。海水の油汚染による海水淡水化プラントの性能への影響に関して、次に各設備・機器別に検討する。

### 4.2.1 ポンプへの影響

油汚染海水は取水スクリーン、取水ポンプを経て淡水化プラントに入る。この場合、取水スクリーンで固形物は分離され、除かれるが、油分は前に述べたとおり溶解又は $200\mu\text{m}$ 以下の微小滴の状態であるので、素通りしてそのまま取水ポンプに供給される。ここで油分はさらに微粒化されるだけで、油の付着はない。取水ポンプ以外のポンプも同様であり、特にポンプへの影響は見当たらない。

ポンプによる油の微粒化に関し、表4.2.1に示すうず巻き式、往復動式、歯車式の3形式について試験した例がある。<sup>10)</sup>

その結果は図4.2.1に示すとおりで、いずれのポンプについても油分濃度の低い方が微粒化が進んでおり、同一油分濃度で比較すると、微粒化は歯車ポンプ>うず巻ポンプ>往復ポンプの順で促進される傾向がある。

次にうず巻ポンプを使用した場合の油の種類による粒度分布状況を図4.2.2に示す。軽油>灯油>B重油の順に微粒化され易い傾向が明らかである。またいずれの油の場合も清水中の方が海水中に比べ微粒化度が進んでいる。

表 4.2.1 微粒化試験に使用した実機ポンプの仕様

項目 ポンプ	型 式	運 転 条 件		
		回 転 数	吐 出 圧 ( $kg/cm^2$ )	流 量 ( $m^3/h$ )
うず巻式	片吸込単数 (クローズドインペラ)	1,500rpm	0.7~0.9	1.0
往復動式	横型 2連成	92stroke/min	1.0	3.0
歯車式	外 歯 車	950rpm	1.0	4.0

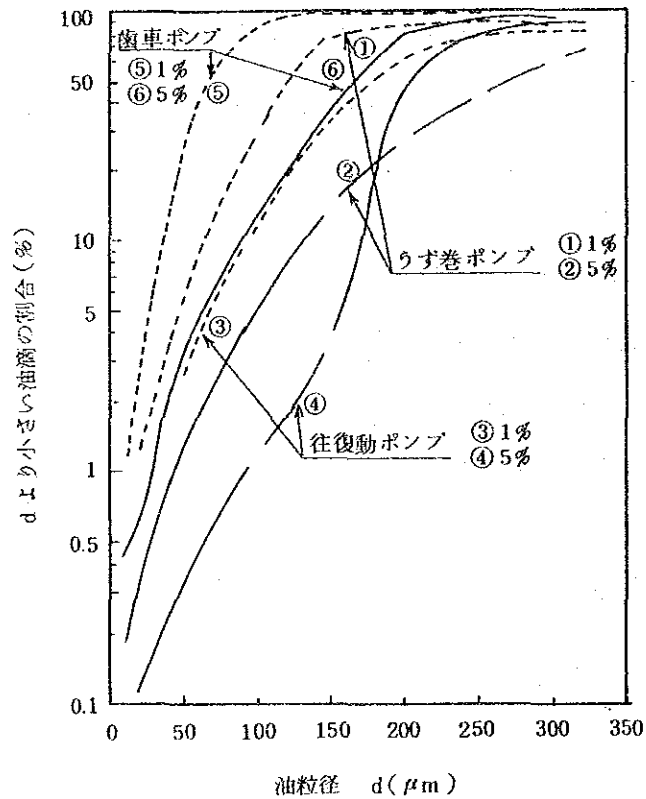


図 4.2.1 油水供給ポンプの種類と粒度分布

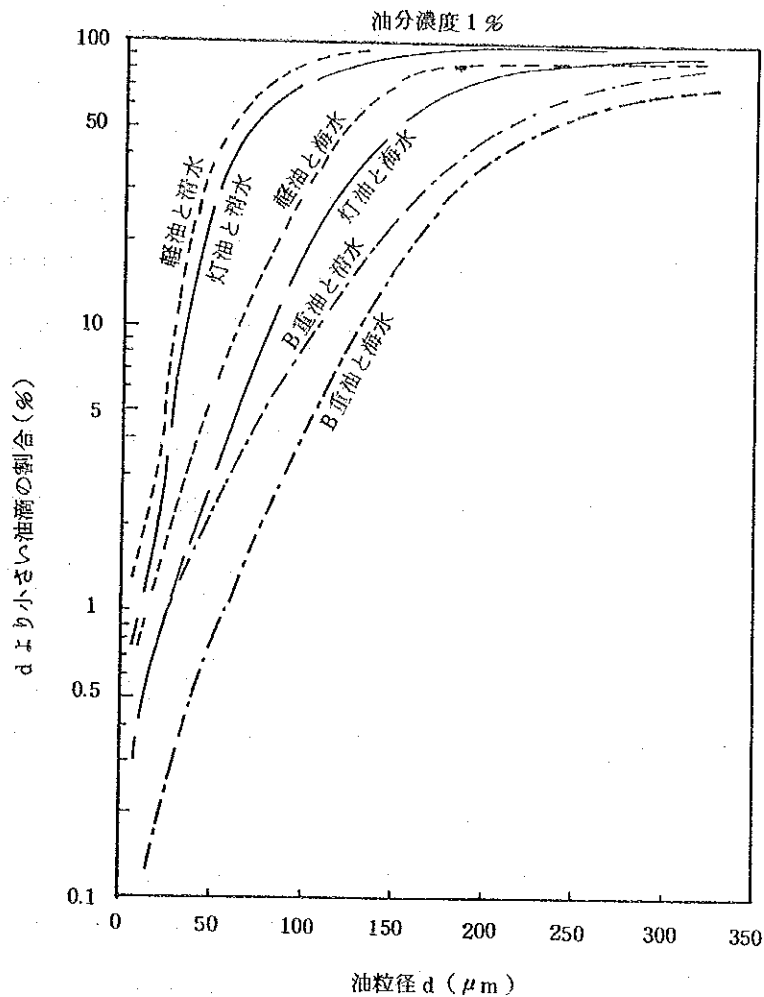


図 4.2.2 油の種類と水の組み合わせによる粒度分布

#### 4.2.2 伝熱管への影響

一般に、熱交換器の性能低下すなわち伝熱抵抗となる汚れには海水から析出したスケールのほかに装置の腐食による腐食生成物、海水中の有機物によるスラッジ、海水中の汚濁物質等が関与する。

これらの汚れ対策として、汚れ係数を想定して伝熱面積に余裕をもたせている。したがって、汚れが想定値に達するまでは、設計値以上の性能を発揮するが、想定値に達すると、性能は設計値以下に低下しはじめるため、この状態で汚れ除去操作が行われる。含油海水の使用により、油が付着するとすればこの汚れ除去間隔を短くする恐れがある。なお、汚れ除去方法としては、基本的には酸洗浄が行われるが、中東では、操作の煩雑な酸洗浄の回数を減らす意味で、オンラインで実施できるスポンジボールによる機械的除去法が併用されているのが普通である。

##### (1) 含油海水による伝熱管への油の付着について

含油海水による伝熱管への油の付着に関連して次の実験例がある。

外山ら<sup>11)</sup>は、水中の油滴による壁面の汚れ生成機構及び機械的な汚れの剝離機構

に関する知見を得るために、流路壁面への油の付着実験と付着膜のガラスビーズによる剝離実験を行った。

それによると油滴は汚れの初期段階では、その付着量にかなり不規則な値を示すもの、はなればなれに付着をした油滴が時間とともに成長をし、合体と剝離を繰り返しつつ平衡状態に至る様子が観察された。図4.2.3は油滴の壁面への付着過程の観察結果を模式的に示したものである。上から順番に付着の開始、成長、合体、合体分離の状態を図示した。アクリルテスト管での油分付着量の経時変化を図4.2.4に示す。そして油滴の付着量は流速やテスト管の材質により大きく影響を受けることを確認した。汚れ速度は油分の物性、濃度、流体の剪断力、管材質など多くの因子に支配される。

また、汚れの除去実験に関しては、あらかじめ汚れとして付着させたパラフィン膜の剝離量が時間に対し一次式の磨耗の形態を呈し、その剝離量がガラスビーズ流入負荷量のほぼ1乗に比例し、さらに粒子速度の2.5乗に比例することが実験的に明らかとなった。

なお本実験では、油種として、ヒマン油、モーター油、A重油を使い、油分濃度1% (vol) とかなりの量を混入させたケースであり、管材質によっては付着量が皆無に近い例(たとえばステンレス管)も報告されている。

玉木ら<sup>12)</sup>は、B重油を使ってアクリルパイプ内面への油(濃度500~1,000mg/ℓ 平均粒径100μm以下)の付着現象を観察した。その結果、核となる油粒の付着及びその成長という二つの過程が存在し、さらにある程度成長した段階では主流の剪断力(平均流速0.8~1.9m/s)によって付着油分の剝離あるいはパイプ内面に沿う流れが生じ、その結果として全体的な汚れ付着量が増加し、時間とともに飽和に達することを報告している。

以上、実際の淡水化プラントの油汚染の状況に十分適合した条件での実験ではないが、伝熱管への油の付着量については、管材質、油の物性、濃度、流速などによってその程度は異なるとはいえ、多かれ少なかれ付着するものとみななければならない。

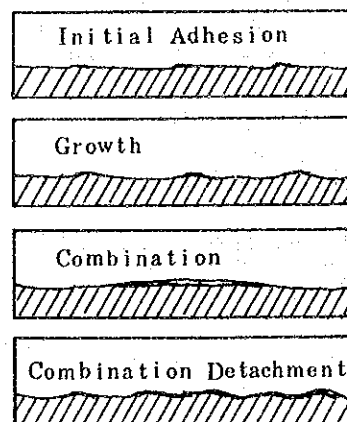


図4.2.3 油滴付着過程の模式図

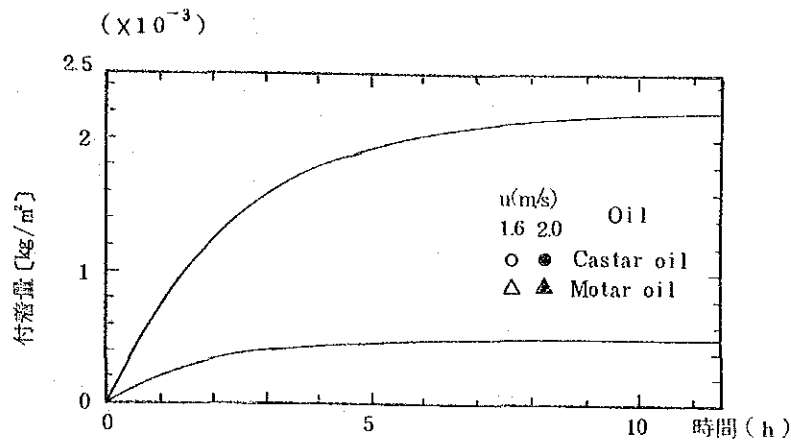


図 4.2.4 油分付着量の経時変化(アクリルテスト管)

(2) 総括伝熱係数と汚れ係数について

伝熱面に付着する腐食生成物、スケール、その他の物質は伝熱抵抗を増加させ、伝熱管の総括伝熱係数を下げる。総括伝熱係数 (U) と汚れの尺度となる汚れ係数  $R_i$ 、 $R_o$  との関係は式 (4.2) に示される。

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i r_i} + \frac{\ln(r_o/r_i)}{\lambda_T} + \frac{1}{h_o r_o} + \frac{R_i}{r_i} + \frac{R_o}{r_o} \quad (4.2)$$

ここに、

U	: 総括伝熱係数 (単位長さ基準)	(kcal/mh°C)
$h_i$	: 管内境膜伝熱係数	(kcal/m²h°C)
$h_o$	: 管外凝縮伝熱係数	(kcal/m²h°C)
$r_i$	: 管内半径	( m )
$r_o$	: 管外半径	( m )
$\lambda_T$	: 管熱伝導度	(kcal/mh°C)
$R_i$	: 管内汚れ係数	(m²h°C/kcal)
$R_o$	: 管外汚れ係数	(m²h°C/kcal)

式 (4.2) において、海水に油が混入した場合、まず伝熱に影響を与える因子は  $h_i$  及び  $R_i$  で、油分が凝縮室に移行して、伝熱管外面に凝縮すると、 $h_o$  及  $R_o$  が変化する。したがって、次にこれらの因子について逐次検討する。

1) 管内境膜伝熱係数  $h_i$  は式 (4.3) に示される。ここで含油海水が管内を流動する場合、伝熱に影響する現象としては a.) バルク流体の粘度と、b.) 混入油の伝熱面への付着であろう。

$$h_i = 0.027 Re^{0.8} Pr^{1/3} (\mu_b / \mu_w)^{0.14} k / 2ri \quad (4.3)$$

ここに

$Re$  : レイノルズ数 (=  $2ri G / \mu_b$ ) ( — )

$Pr$  : プラントル数 (=  $C_p \mu_b g / k$ ) ( — )

$\mu_b$  : バルクのブライン粘度 (kg/mh)

$\mu$  : 管壁のブライン粘度 (kg/mh)

$k$  : 流体の熱伝導度 (kcal/mh°C)

$G$  : ブライン質量速度 (kg/m<sup>2</sup>h)

$C_p$  : 定圧比熱 (kcal/kg°C)

$g$  : 重力加速度 (m/h<sup>2</sup>)

まず a.) については、式 (4.3) の中で粘度のみを抽出すると、 $h_i$  は  $1/\mu_b^{0.467}$  に比例する。したがって粘度が 0.5 % 増加すると、計算上  $h_i$  は 0.3 % 低下する。油混入が最大 0.1 % とした場合、含油海水の粘度変化は 0.5 % 以下 (含油海水の粘度に関する文献はないので、一般のスラリーの粘度<sup>15)</sup> から推定) と考えられるので、 $h_i$  への影響は多くとも 0.3 % 低減するだけで、非常に小さい。

次に、b.)、すなわち混入油が伝熱面に付着した場合について、式 (4.2) を用いて  $U$  値の減少程度を試算してみる。

すなわち、海水が呼び径 2.5 A の銅合金製管内円周方向に均一に石油 (熱伝導率 0.123 kcal/mh°C) が 2  $\mu$ m の厚み (図 4.2.4 参照) で付着した管内を管内境膜伝熱係数  $h_i = 3,000$  kcal/m<sup>2</sup>h°C で流れた場合を仮定して  $U$  値を計算すると、油が付着しない場合の 0.5 % 減少に過ぎない。もっとも実際にこのような状態を呈することは油の物性にもよるが、非常に考え難く、存在するとすれば、むしろ既に付着しているアルカリスケールの凹凸面への油の付着が予想される。しかし、これらに関する報告例は現時点では見出されていない。



2) 管外凝縮伝熱係数  $h_o$  は、非凝縮性ガス量が大のときは、式(4.4)で示される。

$$h_o = 0.33 P_r^{0.33} Re^{0.6} \quad (4.4)$$

式(4.4)から粘度の影響をみると、 $h_o$ は $1/\mu D^{0.27}$ に比例するので、 $h_i$ の場合と同じことがいえる。しかし、4.4.3(2)の実例に述べるように、油と水蒸気が凝縮してエマルジョン状になった場合、若干挙動が異なるとの情報もあり、一応調べる必要があろう。

なお、Hazelton及びBakerは水蒸気とベンゼン、トルエン、クロルベンゼン等の2成分蒸気の凝縮について式(4.5)を得ている。<sup>13)</sup> それによると凝縮する水に対する油の割合が非常に小さいときは、管外凝縮伝熱係数  $h_o$  への影響も小さいことがわかる。

水平管の場合

$$h_o = 257 \left\{ \left[ (wt\%)_o \lambda_o + (wt\%)_w \lambda_w \right] / (wt\%)_o D \right\}^{1/4} \quad (4.5)$$

$\lambda_o$ : 有機物凝縮潜熱 (kcal/kg)

$\lambda_w$ : 蒸気凝縮潜熱 (kcal/kg)

D: 管内径 (m)

3) 流体の種類に応じて目安として採用されている管内汚れ係数  $R_i$  の値を表4.2.2~4.2.4に示す<sup>14), 15)</sup>。海水と燃料油を比べると、燃料油の場合の汚れ係数は海水の場合の10倍となる。また、ガソリン、灯油の場合は海水の2倍、軽油の場合は4~6倍となる。しかし、この数値は100%油の場合であり、油が0.1%程度混入したときの汚れ係数は海水の値とほぼ同じと考えるよいだろう。

以上述べたように  $h_i, h_o, R_i$  はいずれも油混入による影響は極めて少なく、全体として式(4.2)総括伝熱係数  $U$  への影響は小さい。

なお、中東地区の淡水化プラントが、信頼性のある運転を維持するための設計として、汚れ係数については表4.2.5の値を採用するよう推奨されている<sup>16)</sup>。

対象プラントの仕様書で規定された汚れ係数は上記の値またはそれ以上となっており、伝熱面積的には充分の余裕があり、油により多少の汚れが付着しても直ちにプラントの性能に影響を与えることはないと考えられる。

また、熱回収部とブラインヒーターにはボールクリーニング装置が備わっていることでさらに余裕は大きくなっていると考えられる。

表 4.2.2 TEMA で採用している汚れ係数  
(水の場合)

[ $m^3h^{\circ}C/kcal$ ]

条件	加熱流体の温度 [ $^{\circ}C$ ]	115 まで	
	水の温度 [ $^{\circ}C$ ]	52 以下	
	水の流速 [ $m/sec$ ]	1 以下	1 以上
種類	海水	0.0001	0.0001
	水道, 井戸水, ボイラ給水 各種冷却水	0.0002	0.0002
	蒸留水	0.0001	0.0001
	硬水 (15grains/gal 以上)	0.0006	0.0006
	河川水 (平均)	0.0006	0.0006

(注) 1grain:0.0648g

表 4.2.3 TEMA で採用している汚れ係数  
(各種流体の場合)

[ $m^3h^{\circ}C/kcal$ ]

油		ガス・蒸気		液	
燃料油	0.001	有機物蒸気	0.0001	有機物 冷媒液 ブライン (冷却用)	0.0002
機械油	0.0002	水蒸気(油軸受なし)	0.0001		
変圧器油		アルコール蒸気			
清浄潤滑油		水蒸気(油軸受あり)	0.0002		
焼入油	0.0008	冷媒蒸気	0.0002		
植物油	0.0006	空気	0.0004		

表 4.2.4 TEMAで採用している  
汚れ係数  
(各種石油製品) (m<sup>2</sup>h<sup>2</sup>C/kcal)

ガソリン	0.0002
ナフサ	0.0002
灯油	0.0002
軽油	0.0004~0.0006
重油	0.001

表 4.2.5 淡水化プラントの  
汚れ係数の例

部 位	汚れ係数 (m <sup>2</sup> h <sup>2</sup> C/kcal)
ブラインヒータ	0.0003
熱回収部	0.00017
熱放出部	0.0002

#### 4.2.3 制御・計測機器への影響

制御・計測機器は運転の維持・管理に欠くべからざるものであることから、プラントの運転状態を示す流量、温度、圧力等の各特性値を感知するいわゆるセンサーが油の汚染によってその機能に支障を生ずるようでは問題である。

これら制御・計測機器は運転管理上の重要性の面から二つに分けられる。その一つは、プロセス条件を制御するもので、これが異常になると、運転それ自体が不可能になる。これに属するものには次の制御系がある。

- 1) ブライン最高温度制御系
- 2) 流量制御系
- 3) 液面制御系

もう一つは、プラントの性能を安定的に維持するもので、これが異常になっても短時間の運転は可能である。これには次の制御・測定系がある。

- 4) 導電率測定系
- 5) 薬剤注入制御系
  - a) スケール防止剤注入制御系または
  - b) pH 制御系
- 6) 溶存酸素測定系
- 7) その他各部位に取付けた現場温度、圧力指示計類

さて、対象プラントには、図 2.1.2 及び図 2.1.6 から明らかなように、5).b)の pH 制御系、6)の溶存酸素測定系以外のすべての制御系が設置されている。ただし、これらの制御・測定系のうち、5).a)のスケール防止剤注入制御系は海水に接触しないため、油汚染には関係なく、4)の導電率測定系及び7)の現場指示系は油が付着しても、短時間であれば運転中取り

外して有機溶剤等による洗浄が可能である。したがって、ここでは1)のブライン最高温度制御系、2)の流量制御系、3)の液面制御系について、その影響を検討することにする。

#### (1) ブライン最高温度制御系

対象プラントのブライン最高温度の制御はブラインヒータ出口のブライン温度をブラインヒータ入口蒸気量で制御する方式で、その温度の検出はサーモカップルによっているが、これはステンレス製保護管におおわれている。したがって、油が混入しても、熱伝導にもほとんど影響がなく、保護管が腐食し、さらにサーモカップルが損傷しない限り影響は受けない。

#### (2) 流量制御系

対象プラントの熱放出部冷却海水、循環ブライン、補給海水及び生産水の流量制御系における流量の測定にはいずれもオリフィス方式が使用されている。これはオリフィス前後に生じる差圧を流量に換算するものであるが、たとえ測定流体に油が混入しても、差圧の表示には変化なく、したがって、流量の指示にも影響を与えない。

#### (3) 液面制御系

本制御系のうち油汚染に関係ある重要な制御系に最終段フラッシュ室の液面制御系がある。すなわち、当該室の液面が一定になるように、循環ポンプから分岐したブローライン出口弁の開度を調節し、ブローライン流量を制御する。液面の検出信号は連通管内浮子の上下方向の変位であるが、油の混入による液面の変位への影響は無視し得ると考える。

#### 4.2.4 脱ガス塔（脱気塔）への影響

対象プラントはスケーリング防止に薬剤添加法を採用しているので、脱炭酸塔はなく、脱ガス塔としては脱気塔<sup>\*</sup>のみを論ずればよい。

また、対象プラント2種類のうち、WEST 1～6プラントは14段目の発生水蒸気をストリッピングガスに用い、かつ補給水を塔内にスプレーするいわゆるスプレー脱気と水蒸気脱気を組合せた方式が採用されている。一方、EAST 1～3用プラントではスプレー方式が採用されている。

---

\*：対象プラントでは、いずれの場合も、脱気部は塔の形状ではなく、蒸発部に接続した蒸発室と同様形状の室を脱気セクションとしているが、ここでは慣例として“脱気塔”という名称を用いることにする。

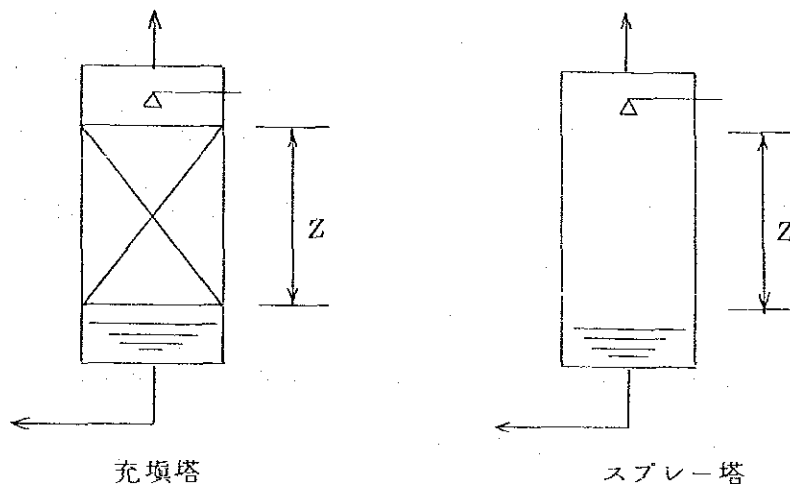
さて、脱気性能は内部構造、抽気率等種々の因子によって影響されるが、いずれの方式も塔の単位断面積当たりの処理水量が一定の場合、式(4.6)で決まる塔高の影響が最も大きい。

$$Z = (NTU) \times (HTU) \quad (4.6)$$

ここに  $Z$  : 塔の有効高さ(スプレー塔の場合は  
スプレー層高) (m)

(NTU) : 移動単位数 (—)

(HTU) : 容量係数 (m)



式(4.6)において、NTUは処理前後の濃度差で一義的に決まるが、HTUは塔内部構造、処理方式等でその算出の仕方も異なり、また現実には設計者が種々のノウハウを有しており、採用する式も異なる場合が多い。スプレー塔に適用される式として、式(4.7)<sup>17)</sup>が発表されているので、ここでは本式を用いて、含油海水流入時の影響を検討する。

$$\frac{HTU}{d_N} = 0.021 (d_N/z)^{-0.67} (R_e) (W_e)^{-0.67} \times (G_a)^{-0.20} (S_c)^{0.5} \quad (4.7)$$

ここに  $\mu_L$  : 液の粘度 (kg/mh)

$\rho_L$  : 液の密度 (kg/m<sup>3</sup>)

$D_L$  : 拡散係数 (m<sup>2</sup>/h)

$d_N$ : スプレーノズルのノズル径	(m)
$Re$ : レイノズル数 (= $d_N u_N \rho_L / \mu_L$ )	(-)
$G_a$ : ガリレイ数 (= $d_N^3 g \rho_L^2 / \mu_L^2$ )	(-)
$We$ : ウェーバー数 (= $d_N u_N^2 \rho_L / \sigma$ )	(-)
$S_c$ : シュミット数 (= $\mu_L / \rho_L D_L$ )	(-)
$U_N$ : ノズルでの流速	(m/s)
$g$ : 重力加速度	(m/s <sup>2</sup> )
$\sigma$ : 表面張力	(kg/s <sup>2</sup> )
$z$ : 有効塔高	(m)

ここで、対象プラントに採用されている脱気方式をスプレー塔として、式(4.7)に注目すると、含油海水のために大きく影響を受ける因子は液の粘度  $\mu_L$  であろう。

式(4.7)の中で粘度の項を抽出すると、HTUは  $1/\mu_L^{0.1}$  に比例する。

例えば粘度が10%増加する程度であれば、HTUは1%減少し、スプレー塔での性能はわずかではあるが、好ましい方向になる。

このほかにHTUへの影響については、ノズルへの油の付着についても検討しておく必要がある。すなわち、数mm径孔のノズルに重質の油が流入すると、ノズル部に付着し、スプレー形状に変化を及ぼす恐れがある。ここでは、スプレー形状には変化なく、孔径、流速のみが変化するとして、その影響を式(4.7)をベースに考えると、HTUは  $d_N^{0.06} u_N^{-0.34}$  に比例する。孔径が小さくなって、しかもポンプ圧力に余裕がある場合は、流速  $u_N$  は孔径  $d_N$  の二乗に比例して増加する。したがって全体としてHTUは  $d_N^{0.74}$  に比例することになる。例えば、孔径が10%小さくなったとすればHTUは8%減少し、これも粘度の上昇の場合と同様に有効塔高としては好ましい方向になる。

もっとも、実際には、重質の油はノズルに至るまでにストレーナー、スクリーン等において大部分除かれるので、まずこれら孔径、流速の影響は考えなくてよいだろう。それよりむしろノズルの材質によっては、それと油との化学反応によって、スプレー形状の変化による影響が大であろう。

#### 4.2.5 ブラインヒータへの影響

ブラインヒータはブラインが蒸発室で蒸発するためのドライビングフォースを与えるところで、対象プラントの場合、約80℃から90℃まで上昇させる部位である。

このような環境下に油分が混入した場合、この程度の温度では、油の気化、変質は起ら

ず、むしろ温度上昇に伴い粘度の減少により、流動性がよくなり、油混入による伝熱性能悪化への影響は考えられない。

#### 4.2.6 真空系への影響

ここでいう真空系とは、1)蒸発室からの非凝縮ガスの抽気及び2)脱気塔からの被脱気ガス、水蒸気の排出3)排出されたガスの大気中への放出4)凝縮水(ドレン)の移送の系統を指す。その機器としては系内を減圧し、非凝縮ガスを抽気する蒸気エジェクターと排出されたガスを低温で冷却して凝縮させるベントコンデンサー、エジェクターコンデンサーからなる。

脱気塔からは被脱気ガスである酸素、窒素、多量の水蒸気及び油分中の低沸点成分が排出される。

一方蒸発室では、脱気塔で除かれた以外の揮発性油分は一旦蒸発しても水蒸気と共に凝縮するので、系外に排出されるガスとしては、未凝縮の水蒸気、油分及び海水中の $\text{HCO}_3^-$ の分解によって生成された炭酸ガスが中心となる。

さて、いずれにしてもこれらガスが流入した場合、ベントコンデンサー、エジェクターコンデンサーの冷却能力によっては、凝縮しきれずに大気中に放出される可能性がある。またここで発生するドレンには低沸点油分を含んでいる。対象プラントは発生したドレンを凝縮室に戻す方式になっているため、生産水に混入し、一部は真空系に再循環することになる。したがって、ドレンの系外への排出、あるいは凝縮室移送ドレンの油分除去等の措置が必要になると考える。なお、ベントガスは臭気成分及び4.5で述べるトリハロメタンを含むので、空気汚染の可能性はある。

#### 4.2.7 蒸発室への影響

脱気塔で除かれた以外の揮発性油分は蒸発室においてフラッシュ蒸発により蒸気とともにデミスターを通過して伝熱管外面で凝縮する。凝縮した水と油は二液相(エマルジョン状)を呈し、一部は水に油が溶解した一液相になっている。

蒸発室での問題点としては、二液相に分離した油が生産水トレイ等凝縮室の側壁に付着して、凝縮室を汚染することがあげられる。

#### 4.2.8 まとめ

これまで原海水として含油海水を使用した場合の淡水化装置各機器の性能に及ぼす影響を論じたが、このうち、最も基本的な技術である伝熱については、混入油の濃度が0.1%以下程度の少量であれば海水の物性(粘度、比熱など)に及ぼす影響は極く僅か

であり、これが直接伝熱性能に影響を及ぼすとは考えられない。

むしろ性能に影響がでるのは、汚れによる伝熱性能の低下であるが、これも付着により徐々に影響がでるものである。油の伝熱管への付着は、油が混入した時の伝熱管の表面状態によって大きく差が出てくるが、実際問題としては、短期間（1週間～10日間）で装置の運転条件を変更しなければならないほどの影響はないと判断される（酸洗の時期が早くなるといった程度の影響はでるであろう）。しかし、さらに明確な評価を行うためには、エマルジョンの金属への付着性等エマルジョンの物性を知る必要がある。

ハード面でその性能に直接影響を及ぼす問題点としては、脱気塔のスプレーノズルへの油付着による変形とそれに伴う脱気性能の低下である。これもスプレーノズルが金属製なら、問題もほとんどないと思われるが、有機材であれば、十分考えられることである。ノズルの交換等に際しては、十分留意しなければならない。



### 4.3 発電プラントの効率への影響

本調査対象の西プラント $\#1 \sim \#6$ は通常の火力であり、復水器と各種クーラーの冷却に海水を使用している。油で汚染された海水で発電プラントを運転した場合、海水中の油滴の伝熱面への付着及び海水への溶解によって、冷却管での汚染と熱伝達抵抗が増大し、種々の機器の冷却効率の低下を引き起す可能性がある。

4.1.2項に詳細に述べたように、発電プラントの取水設備に油が到達した時には、その油は、物理的にも、化学的にも、かなりその性質が変化してしまっている。しかも、その変化の度合の予測は不可能である。このことは、影響を検討する上で、その結論にかなりの幅があるものと予想せざるをえない、ということの意味している。

海水が油で汚染された場合、海面浮遊油については、油汚染防御装置と取水設備機器により、ほぼ完全に除去される。しかし、溶解油分と不溶解だがエマルジョン状の油分は、これら装置を通過して、発電プラントの機器まで到達することになる。

したがって、冷却効率への影響は、溶解油分の熱伝達への影響と、エマルジョン状の微細な油滴の付着のため有効冷却面積の減少による影響（汚染）と、二面からの複合と考えることとし、<sup>40)</sup>前者については4.3.3項(1) - 3)において、後者については4.3.3項(1) - 2)において検討する。

発電プラントでは、油害を受ける機器の中で最も重要な機器は表面復水器である。蒸気タービンからの排出蒸気が、海水冷却によって得られる復水温度に相当する飽和圧力（大気圧以下、すなわち真空）で復水になる。その冷却効率の低下が蒸気タービン排気圧力、すなわち発電プラントの性能に影響することになる。

代表的なタービン発電機について復水器圧力と、タービンの熱消費率との関係を示したのが図4.3.1である。発電プラントの性能、すなわち、発電プラントの熱効率、タービン効率（熱消費率）とボイラ効率との積であるから、復水器圧力が上昇すると低下する。

図4.3.2は、復水器圧力と復水器伝熱管の清浄度の相互関係を示す。この図で明らかのように、復水器伝熱管の冷却効率の低下により真空度は悪くなり（復水器圧力が上昇し）、発電プラントの熱効率は低下することになる。

西プラントのタービン及び復水器の関係図は入手することができなかったので、これらは、いずれも代表的なタービンについての関係図を示している。この図4.3.2からみると、清浄度が約1%低下すると、復水器の真空度は約0.1 mmHg低下し（復水器圧力は0.1 mmHg上昇し）、図4.3.1からみると、復水器圧力が約1 mmHg上昇すると、設計点である

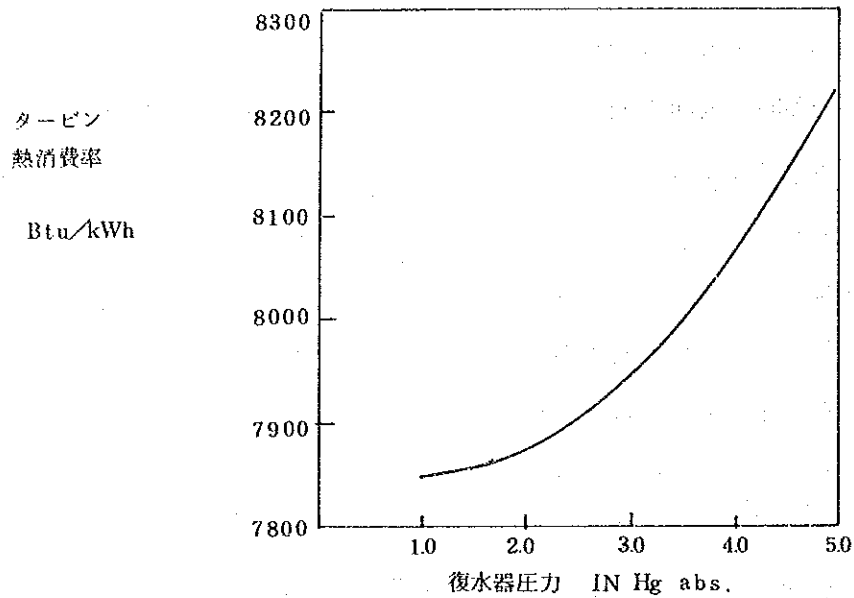


図 4.3.1 代表的な大型タービン・発電機のタービン熱消費率と復水器圧力（真空度）との関係<sup>41)</sup>

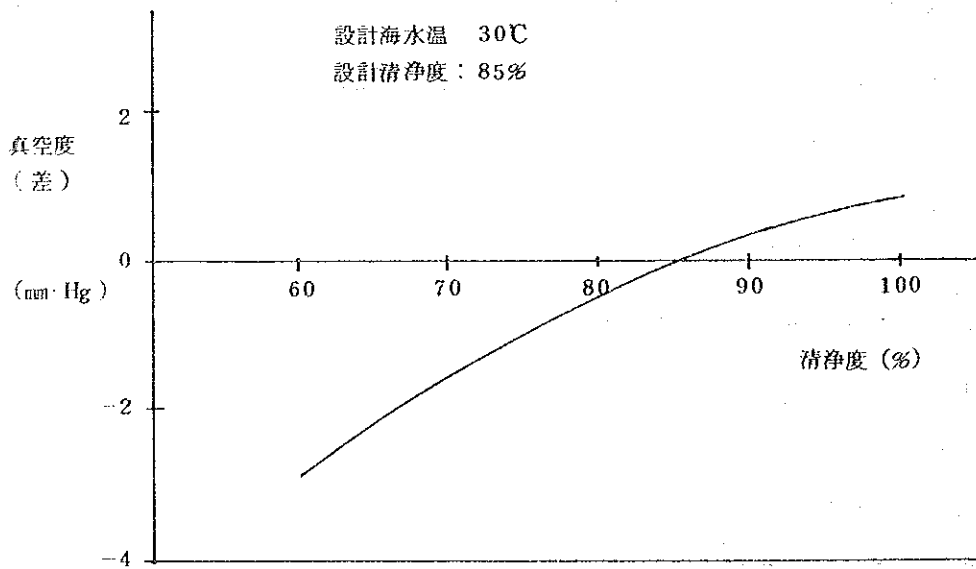


図 4.3.2 代表的な復水器における管の清浄度と真空度との関係<sup>42)</sup>

(注) 清浄度とは、復水器の総括伝熱係数が100%清浄な状態から低下する度合いを示し、米国の熱交換器学会によって定義され、通常は85%が採用されている。

3.5 in Hg abs. (0.115 bar abs.) では、タービン熱消費率は、約 0.05% 上昇する (悪くなる)。すなわち、復水器管の清浄度約 1% の低下では、発電プラントの熱効率の低下割合は、約 0.005% である。

清浄度の低下は、総括伝熱係数の低下、すなわち、冷却効率の低下と同じことである。

#### 4.3.1 ポンプへの影響

発電プラントの海水系統では、取水設備に設置されている立型循環水ポンプのみである。このポンプへの影響については、4.2.1 項で述べられている。

#### 4.3.2 計装への影響

発電プラントの海水系統には、圧力計と温度計だけがつけられている。これら計器への影響は、4.2.3 項で説明されている。海水系統図は図 2.1.1.3 に示してあるとおりである。

#### 4.3.3 冷却管での伝熱への影響

##### (1) 表面復水器総括伝熱係数への影響

##### 1) 影響検討のためのアプローチ

総括伝熱係数  $K$  は、次式で計算される。すなわち、

$$K = \frac{Q}{A \cdot (\text{LMTD})} \quad (\text{kcal} / \text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (4.8)$$

ここで、 $Q$  は復水器での冷却すべき熱量、 $A$  は海水冷却水側の冷却面積、(LMTD) は復水器での対数平均温度差である。同時に、総括伝熱係数  $K$  は次式でも表わされる。すなわち、

$$K = \frac{\alpha_w \cdot \alpha_s}{\alpha_w + \alpha_s} \times F \quad (\text{kcal} / \text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (4.9)$$

ここで、 $\alpha_w$  …… 復水器海水冷却水側 (管内乱流) 伝熱係数

$\alpha_s$  …… 復水器蒸気側 (管外凝縮) 伝熱係数

$F$  …… 復水器管清浄度係数

復水器冷却管内を通過する海水に原油が混入しているとき、 $\alpha_s$  は、蒸気側であるから影響を受けない。溶解油分の影響は、(4.9) 式において、 $\alpha_w$  の低下となって表われる。又、不溶解だがエマルジョン状の微細な油滴付着のための有効冷却面積の低下は、(4.8) 式において、 $A$  の低下、すなわち、(4.9) 式において、 $F$  の低下とみることができる。

したがって、影響検討のためのアプローチとしては、 $\alpha_w$ の低下と、Aの低下とをおのおの検討し、(4.9)式で、総括伝熱係数Kにどう影響するかをみることにする。

2) 油付着による伝熱への影響

水中油エマルジョンの流れの中では、微細な油滴が冷却面に付着して伝熱を阻害する。

12)

油付着に関する実験の結果によると、油分が500mg/l~1,000mg/lの水中油のエマルジョン(B重油使用、比重0.92、粘度140cSt、20℃)を水温15~16℃で、アクリルパイプ(20.0mm×長さ1.0m)中に流したところ、6時間以上経過後に、約 $55 \times 10^{-4}$ mlが付着して飽和に達したという。このテストのパイプ中の流速は1.5~1.9m/sであったが、これは、発電プラントでの復水器の冷却管内の海水速度と概略同じである。

この実験結果から考えると、エマルジョンの流れでの油滴の平均直径を2.0μmと仮定すると、管内での油付着面積は、全面積の0.6%以下と推定することができる。

パイプが鋼管の場合や海水使用といった当発電プラントの復水器の条件に近い状況下での実験例はないが、この実験結果からみると、冷却面積の低下、すなわち、冷却管での油付着による伝熱低下は1~2%以下で実際上無視することができよう。

3) 溶解油分の伝熱への影響

(4.9)の式において、 $\alpha_w$ が低下したとき、他の因子 $\alpha_s$ 、Fが一定でKの値がどのように低下するかを考察する。

冷却海水が水平管内を流れるときの管内側の伝熱係数 $\alpha_w$ は、レイノルズ数<sup>38)</sup>  
 $Re \approx 3 \times 10^4$ 程度であるので、管内は完全に乱流であり、次の式が適用される。

$$\alpha_w = Nu \cdot \frac{\lambda_w}{d_i} = 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \cdot \frac{\lambda_w}{d_i} \quad (\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C})$$

..... (4.10)

この水平管の外表面では、伝熱は層流の膜状凝縮を起しており、その管外側の伝熱係数 $\alpha_s$ は、次の式が適用される<sup>38)</sup>。

$$\alpha_s = 1.51 \cdot \left( \frac{4G}{g \cdot \eta_s} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{g \cdot \eta_s^2}{\gamma \lambda_s \gamma_s} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C})$$

..... (4.11)

ここで、

Nu : ヌッセルト数

Re : レイノルズ数 =  $W_i \cdot d_i / \nu_w$

Pr : プラントル数 =  $\nu_w / a_w$

$W_i$  : 管内冷却海水速度 =  $1.9 \text{ (m/s)} = 6.84 \times 10^3 \text{ (m/h)}$

$d_i$  : 管内径 =  $0.020 \text{ (m)}$

$\nu_w$  : 冷却海水の動粘性係数 =  $g \cdot \eta_w / \gamma_w \text{ (m}^2/\text{h)}$

$a_w$  : 冷却海水の温度伝導率 =  $\lambda_w / C_{pw} \cdot \gamma_w \text{ (m}^2/\text{h)}$

G : 管 1 m 当りの凝縮水量  $\text{(kg/hm}^2\text{)}$

$\eta_w$  : 冷却海水の粘性係数  $\text{(kg} \cdot \text{h/m}^2\text{)}$

$\eta_s$  : 凝縮水の粘性係数  $\text{(kg} \cdot \text{h/m}^2\text{)}$

$r$  : 蒸発熱  $\text{(kcal/kg)}$

$\lambda_w$  : 冷却海水の熱伝導率  $\text{(kcal/hm}^\circ\text{C)}$

$\lambda_s$  : 凝縮水の熱伝導率  $\text{(kcal/hm}^\circ\text{C)}$

$\gamma_w$  : 冷却海水の比重量  $\text{(kg/m}^3\text{)}$

$\gamma_s$  : 凝縮水の比重量  $\text{(kg/m}^3\text{)}$

$C_{pw}$  : 冷却海水の定圧比熱  $\text{(kcal/kg}^\circ\text{C)}$

$\alpha_w$  は、式 (4.10) を変形して、次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \alpha_w &= 0.023 \cdot Re^{0.8} \cdot Pr^{0.4} \cdot \lambda_w / d_i \\ &= 0.023 \cdot (W_i \cdot d_i \cdot \gamma_w / g \cdot \eta_w)^{0.8} \cdot (g \cdot C_{pw} \cdot \eta_w / \lambda_w)^{0.4} \cdot \lambda_w / d_i \\ &= 0.0338 \cdot \lambda_w^{0.6} \cdot \gamma_w^{0.8} \cdot C_{pw}^{0.4} \cdot \eta_w^{-0.4} \\ &\dots\dots\dots (4.12) \end{aligned}$$

海水中での原油の溶解分濃度を  $t$  (%) とすると、

$$\lambda_w : 0.583 (1 - 0.782 \cdot 10^{-2} \cdot t) \quad \text{(kcal/hm}^\circ\text{C)}$$

$$\gamma_w : 1.020 (1 - 0.118 \cdot 10^{-2} \cdot t) \quad \text{(kg/m}^3\text{)}$$

$$\eta_w : 2.28 \times 10^8 (1 + 1.220 \cdot 10^{-2} \cdot t)^3 \quad \text{(kg} \cdot \text{h/m}^2\text{)}$$

$$C_{pw} : 0.956 (1 - 0.530 \cdot 10^{-2} \cdot t) \quad \text{(kcal/kg} \cdot \text{C)}$$

これらを (4.12) 式に入れて整理すると、

$$\alpha_w = 6.99 \cdot 10^3 \cdot f(t) \quad \dots\dots\dots (4.13)$$

$$\begin{aligned} f(t) &= (1 - 0.782 \cdot 10^{-2} \cdot t)^{0.67} \cdot (1 - 0.118 \cdot 10^{-2} \cdot t)^{0.8} \\ &\quad \cdot (1 - 0.530 \cdot 10^{-2} \cdot t)^{0.4} \cdot (1 + 1.220 \cdot 10^{-2} \cdot t)^{-1.2} \end{aligned}$$

ここで、約30℃での物性値として、次の値を採用する。

	海水	原油
$\lambda$ (熱伝導率) kcal/mh℃	0.583	0.127
$\gamma$ (比重量) kg/m <sup>3</sup>	1.020	900
$C_p$ (定圧比熱) kcal/kg・℃	0.956	0.448
$\eta$ (粘性係数) kg・s/m <sup>2</sup>	$0.82 \times 10^{-4}$	$9.00 \times 10^{-4}$

海水に原油がt%溶解したとして、その復水器の総括伝熱係数をK'とし、油汚染していない海水での係数をKとして、K'/Kを計算した結果が図4.3.3である。

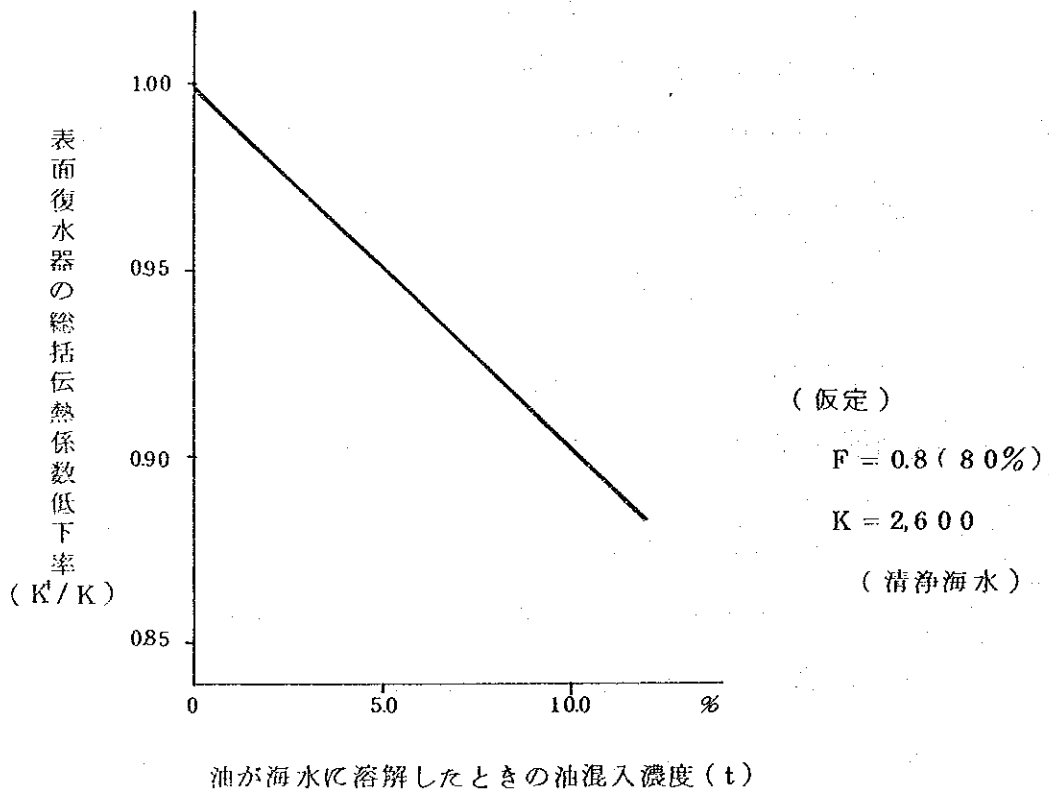


図4.3.3 油混入時の復水器総括伝熱係数の低下と溶解油混入量  
(油滴の付着はないものとする)

K'/Kは、式(4.9)より、次式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 K'/K &= f(t) \cdot (\alpha_w + \alpha_s) / (f(t) \cdot \alpha_w + \alpha_s) \\
 &= f(t) \cdot F \cdot \alpha_w / (F \cdot f(t) \cdot \alpha_w - f(t) \cdot K + K)
 \end{aligned}$$

t = 0.1の場合、f(t) = 0.998となるので、K'/K = 0.999となる。すなわち

0.1%の原油が海水に完全に溶解して復水器冷却管内を流れても、油滴の付着を考  
えない場合、総括伝熱係数の低下は、0.1%にすぎない。

図4.3.4では、実験ベースでの水中の石油の溶解する油分を示している。これに  
よると、海水温度100~200Fにて、水中の溶解油分は0.002~0.05  
モル%にしかすぎない<sup>39)</sup>。しかし、第2章で説明したように、

- a) 原油の含水量が、時間と共に大幅に増加し、含水量の増加に伴って、比重量、  
粘性係数が増加すること(図4.1.3及び図4.1.5参照)。
- b) 原油の比重量は、蒸発成分の揮散によって、時間と共に増加すること(図4.1.4  
参照)。
- c) 油成分のうち、ガソリン分、灯油分と軽油分の約50%相当が、ほぼ24時間  
以内に蒸発するといわれる。(4.1.1項参照)
- d) 漏出した油は、最終的には消失する。(4.1.2図参照)

によって、溶解分は時間と共に増加し、総括伝熱係数の低下約0.1%は、さらに増  
加してゆく傾向にあるか、海水によって還元される前の状態ならば、溶解する油分  
は海水に近い性状なので、逆に減少する傾向になるかもしれない。

以上を考慮すると、総括伝熱係数の低下は、約1%以下と考えれば十分である。

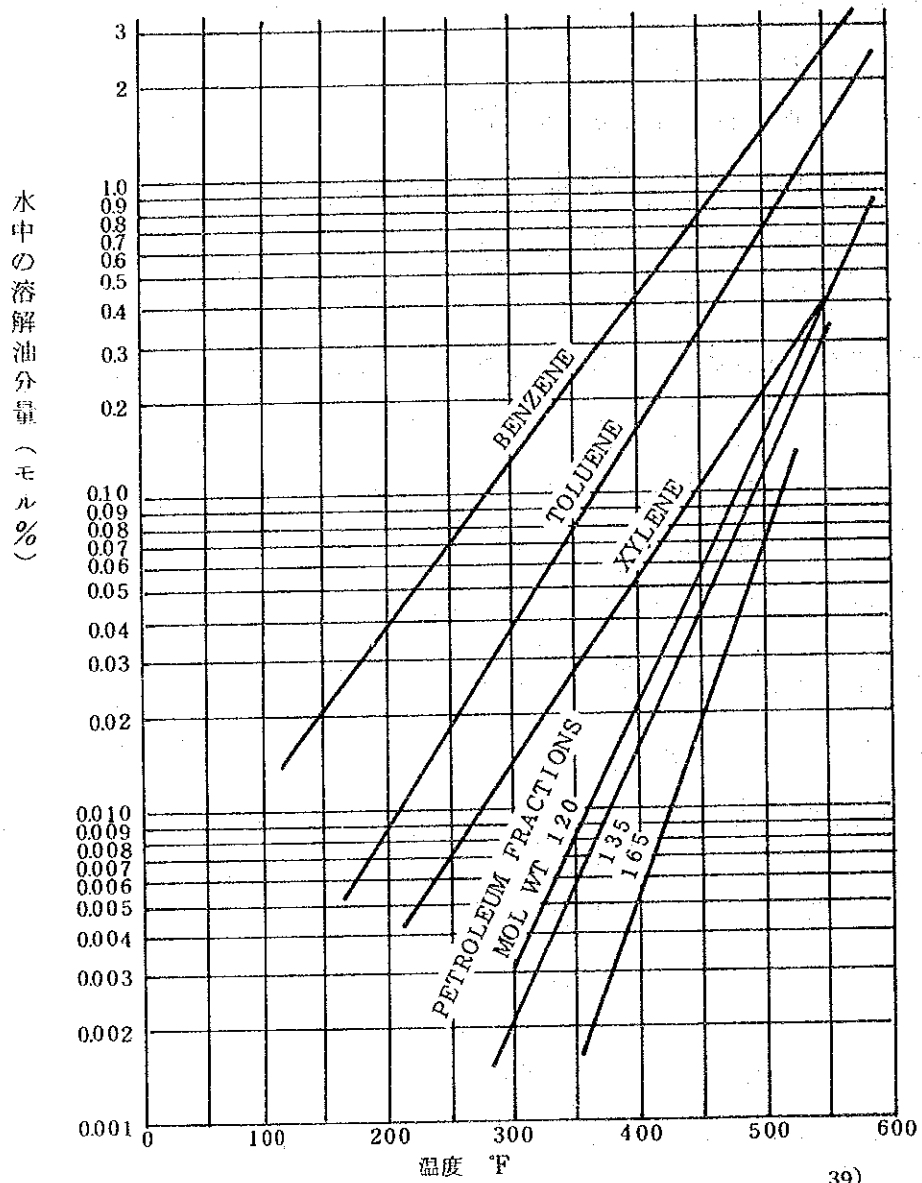


図 4. 3. 4 水中の溶解油分量 (炭化水素及び石油の場合)<sup>39)</sup>



(2) 各種クーラーの総括伝熱係数への影響

総括伝熱係数 $K$ は、クーラーの場合も(4.8)式及び(4.9)式で表現される。しかし、表面復水器では管内を海水が冷却用として流れ、管外を蒸気が流れて、水-凝縮伝熱されるのに対して、冷却水クーラー及びタービン油クーラーでは、管外を海水が冷却用として流れ、管内を冷却水が流れて水-水伝熱される。また、発電機エアクーラーでは管内を海水が冷却用として流れ、管外を空気が流れて空気-水伝熱される。

冷却水クーラー及びタービン油クーラーの場合は、バッフル板付シェル・チューブ式熱交換器であるので、復水器及びエアクーラーでの場合にくらべ、海水の流れは複雑である。海水の流れは管外乱流状態で、一部は管に平行、一部は管群に直交、一部は管群に斜めになり、シェル外周とバッフル板との間の漏れを考慮して、伝熱係数を検討することになるので、その予想はさらに複雑である。

少なくとも、油滴付着(管外面)は、冷却水クーラー及びタービン油クーラーの場合は起りにくく、エアクーラーでは、復水器と同程度とみなすことができよう。

したがって、各種クーラーの総括伝熱係数の低下は、復水器の場合と同程度か又はそれ以下、と考えられる。冷却効率が多少下っても、運転や性能への悪影響はないので、数量的な検討は省略する。

#### 4.3.4 ま と め

- (1) 発電所機器への海水油害は、完全溶解した油分による機器冷却管の伝熱係数の低下と、不溶解の油分がエマルジョン状になって流れる際の微細な油滴の付着に基づく冷却面の汚染とに分けられる。
- (2) 溶解油分量は、発電所機器に到達するまでに油の性質が物理的、化学的にかなり変わるため、理論値よりも増える場合もあるし、減る場合もある。  
理論値と同じとした場合、海水中の油分を1,000 mg/l以下とすると、機器の総括伝熱係数の低下は、1～2%以下と考えられる。
- (3) 一方、冷却面での油付着による伝熱阻害は、海水中の油分を1,000 mg/l以下とすると、不確定な要因が多いが、高々、1%程度以下と考えられる。
- (4) 発電所機器の中で、海水油害により、熱効率に影響を受けるものは表面復水器であるが、海水中の油分が1,000 mg/l以下の場合、この冷却効率の低下による発電プラントの熱効率の低下は、0.02%以下とみられる。

表面復水器以外に冷却水として海水を使用している機器に冷却水クーラー及び発電機エアクーラーがあるが、冷却効率がわずかに低下しても、上記の油分濃度では運転上なんら問題ないし、熱効率へも影響を与えることはない。

#### 4.4 生産水の水質への影響

海水淡水化プロセスにおける油分の挙動は油と水が単に混合している（二液相）場合と油が水に溶解している（一液相）場合と全く異なるのでこれを分けて考える必要がある。

##### 4.4.1 海水淡水化プロセスにおける混合状油分の挙動

海水淡水化における油成分の挙動に関する研究報告<sup>18)</sup>によると、水と油の混合系の蒸気圧は、両者がそれぞれが単独に存在する場合の蒸気圧と同じ値を示す。

この二液相を蒸発させると、気相における水と油の重量比は次の式によって表わされる。

$$\frac{W_o}{W_w} = \frac{M_o P_o}{M_w P_w} \quad (4.9)$$

ここで $W_o$ 、 $W_w$ は気相での油、水の重量、 $P_o$ 、 $P_w$ は油、水の蒸気圧、 $M_o$ 、 $M_w$ は油、水の分子量である。この式から、分子量と蒸気量がわかれば、ある温度における留出液の組成が推定できる。

蒸発法海水淡水化プラントに油分が混入した場合、油分は蒸発室で一種の水蒸気蒸留により式(4.9)に従い蒸発し、蒸気圧の高い軽質成分はほぼ全量がブラインから留出する。

たとえば軽質油100mg/lが混入した海水を原料海水として300m<sup>3</sup>取水し、生産水回収率0.42（原料海水に対する生産水の割合）で運転した場合、生産水（126m<sup>3</sup>）側に移行する油分は、最高238mg/lとなり、回収率の逆数倍まで濃縮されることになる。

##### 4.4.2 数値シミュレーションによる検討

###### (1) シミュレーションモデル

中沢ら<sup>19)</sup>は含油海水を原水として運転した場合の多段フラッシュ蒸発装置内の炭化水素の挙動について、数学モデルによるシミュレーション用電算プログラムを作成した。

本調査においては、対象プラントの実情に適合するようにこのプログラムに改良を加え、各種油分濃度における蒸発室各段の油分蒸発量のシミュレーション計算を行った。対象プラントの運転条件は、WEST 6 1～6のヒート・マスバランスをベースとし、段数18段、最高温度90℃、最終段温度42℃、生産水量750t/h、補給海水量2,475t/hとした。シミュレーション計算のフローを図4.4.1に示す。



まず、計算のための定数、与条件として原油の成分である炭化水素の組成、炭化水素と水の蒸気圧を求めるための Antoine の式の各係数、蒸発室内ブラインの滞留時間算出のための正規分布割合及び装置固有のデータ（段数、各段の温度、補給海水量、各段の生産水量）を入力する。

なお、滞留時間の計算は炭化水素の蒸発速度が各蒸発室内ブラインの滞留時間に比例すると想定したことにより行いもので、また、その算定にあたっては、各蒸発室内ブラインの滞留時間は、当該室内ブラインの各部分についてみると、平均流速を中心に正規分布に従うとした。

次いで、実際に求めようとする事例に係わる原油混入量を入力する。

以上、二種類の値を入力すると、プログラムに従って各蒸発室内における油分の滞留時間、各段における原油中の各成分の蒸発量及び次段への油の移行量が計算される。

印字される項目は、各段毎に蒸発した炭化水素の1)炭素数と2)その量及び3)混入した油の全蒸発量である。

## (2) シミュレーション計算結果

計算結果の一例として、原油の混入濃度 10,000、1,000、100、10 mg/ℓ（補給海水量 2,475 t/h に対し、それぞれ 2,475、2,475、0.2475、0.02475 t/h の割合で混入した場合に相当）のときの挙動を図 4.4.2 (1)～(4)に示す。なお実際の原油は極めて多種の有機物が混合しているので本シミュレーションでは、次のように簡略化してある。炭化水素の炭素数 10 までがガソリン分、炭素数 11～14 が灯油分、炭素数 15～20 が軽油分、21 以上が重油分と考えることにし、単純化するため直鎖化合物だけで炭素数 6～30 のものが、図 4.4.3 のような割合で存在するとしてある。また蒸発室では沸点の低いものから順次留出するものとしてある。

シミュレーション計算結果によると原油のうち低沸点化合物はきわめて容易に揮発し、淡水側に移行することが明らかである。プラントが脱気塔を備えていれば、少量の原油で原海水が汚染（油分濃度 10 mg/ℓ）されたとき、油分のほとんどはここで揮発してしまう（図 4.4.2 (1)）。油分濃度 1,000 mg/ℓ とかなり汚染された場合でもガソリン分は脱気塔で揮発し、灯油分及び軽油分も高温の 1～4 段でほとんど蒸発する。比較的炭素数の多い成分（ $C_{20}$  以上）では温度の低下とともに蒸気圧も急速に低下するので、中温段以降で少量が淡水側に移行するのみである（図 4.

4.2(3))。一方大量の原油で汚染(油分濃度 10,000 ㎍/ℓ)された場合でも高温段で灯油、軽油成分の大部分が揮発し、中、低温段で軽油以上の高沸点成分が少量ずつ淡水側に移行する(図 4.4.2(4))。

また蒸発缶の最高温度を 80℃に下げた場合でもやはり初めの数段で灯油、軽油の

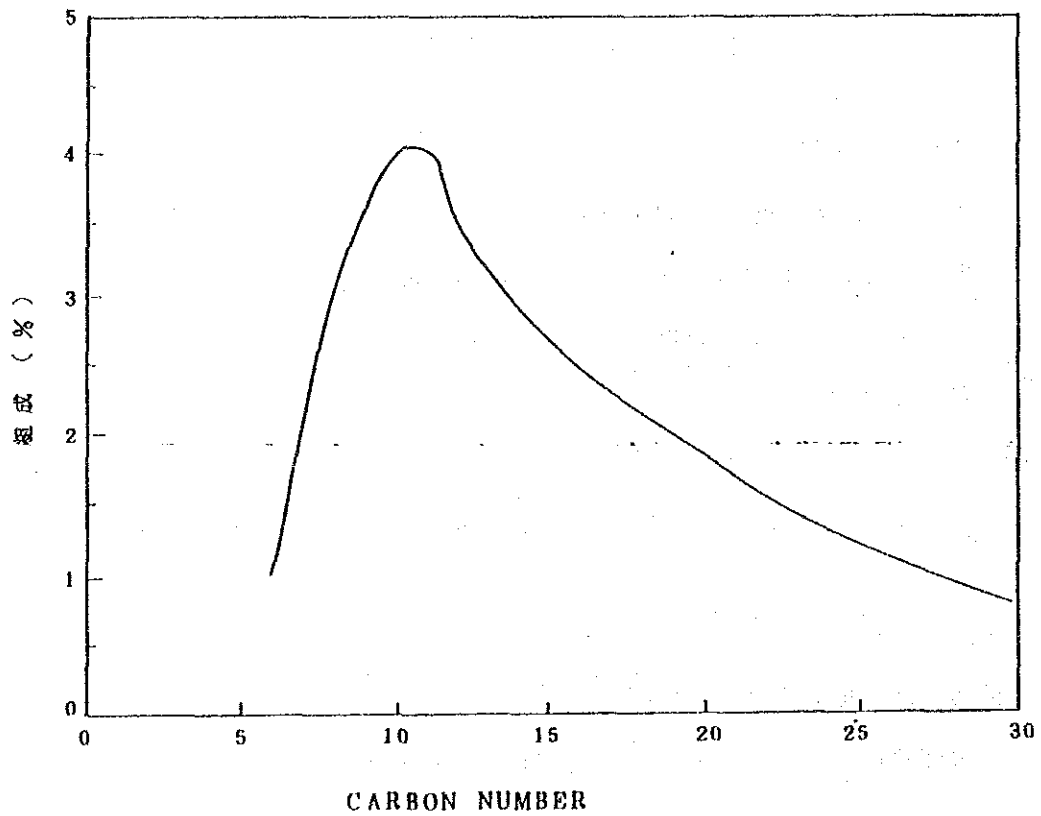


図 4.4.3 シミュレーションに用いた原油の組成モデル

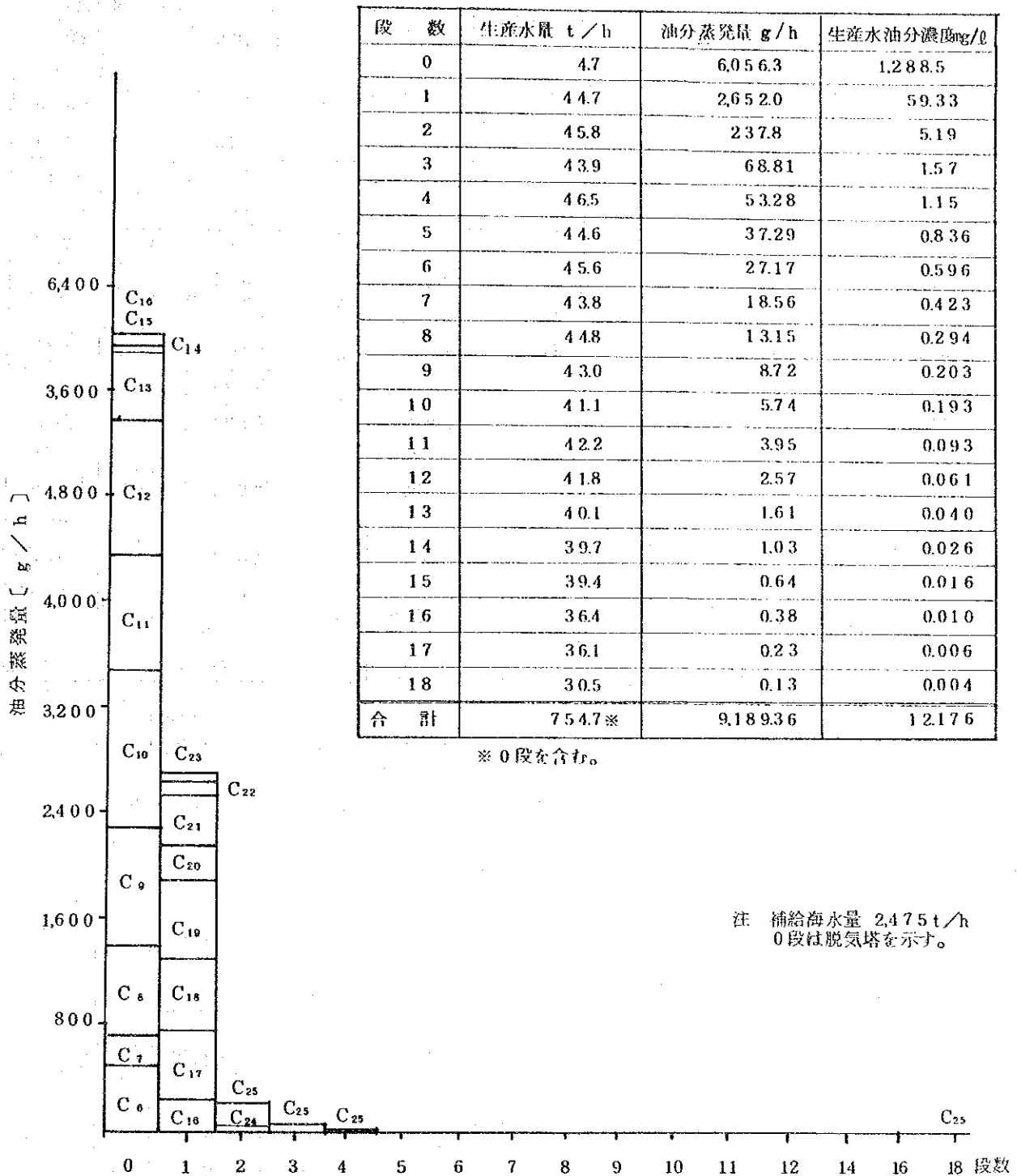


図 4.4.2 (1) 油汚染海水の各蒸発段における油分蒸発量 (シミュレーション)  
海水油分濃度 10mg/l (油分混入量 0.02475 t/h) の場合

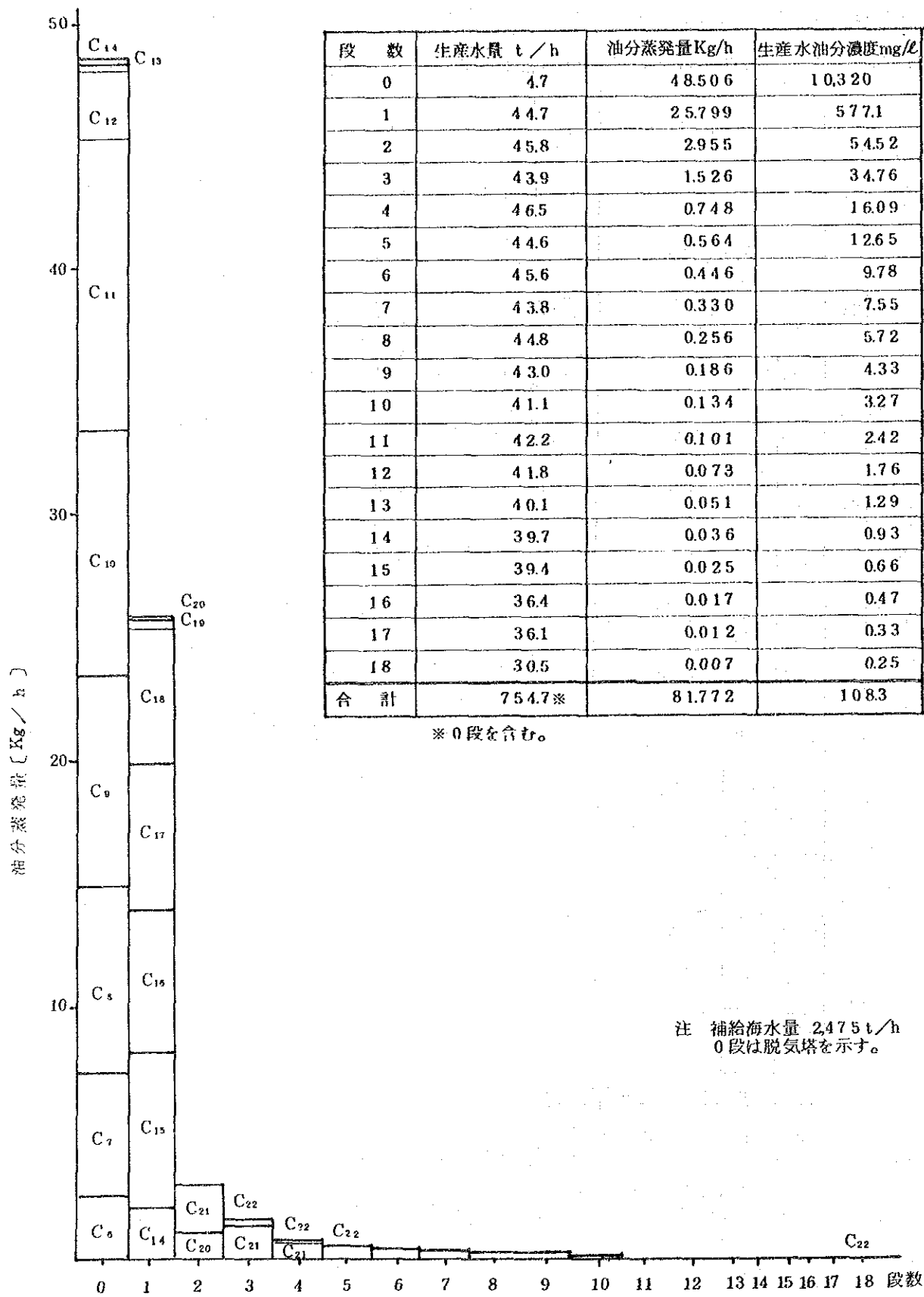


図 4. 4. 2 (2) 油汚染海水の各蒸発段における油分蒸発量 (シミュレーション)  
海水油分濃度 100 mg/l (油分混入量 0.2475 t/h) の場合



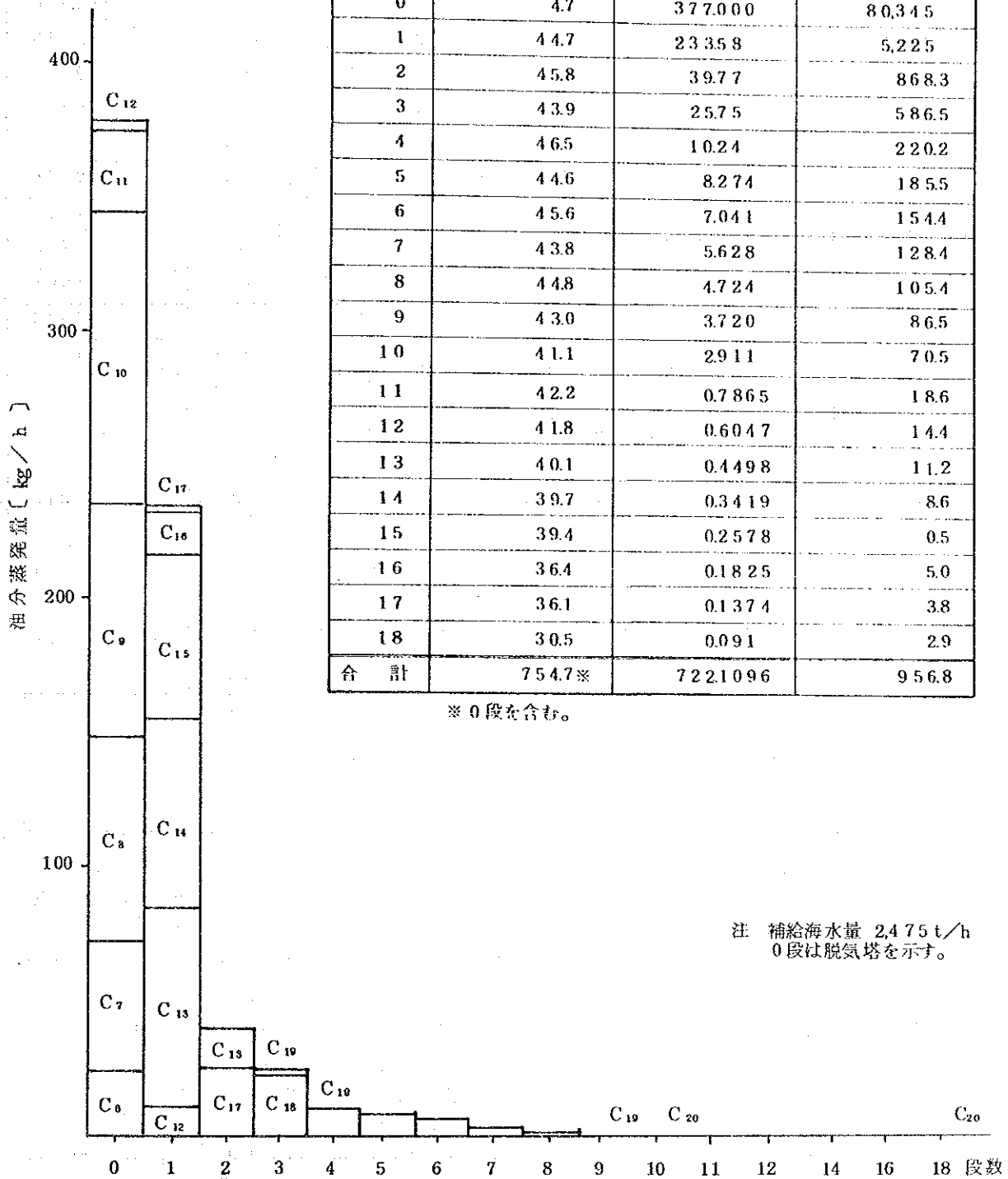


図 4.4.2(3) 油汚染海水の各蒸発段における油分蒸発量 (シミュレーション)  
海水油分濃度 1,000mg/l (油分混入量 2.475 t/h) の場合

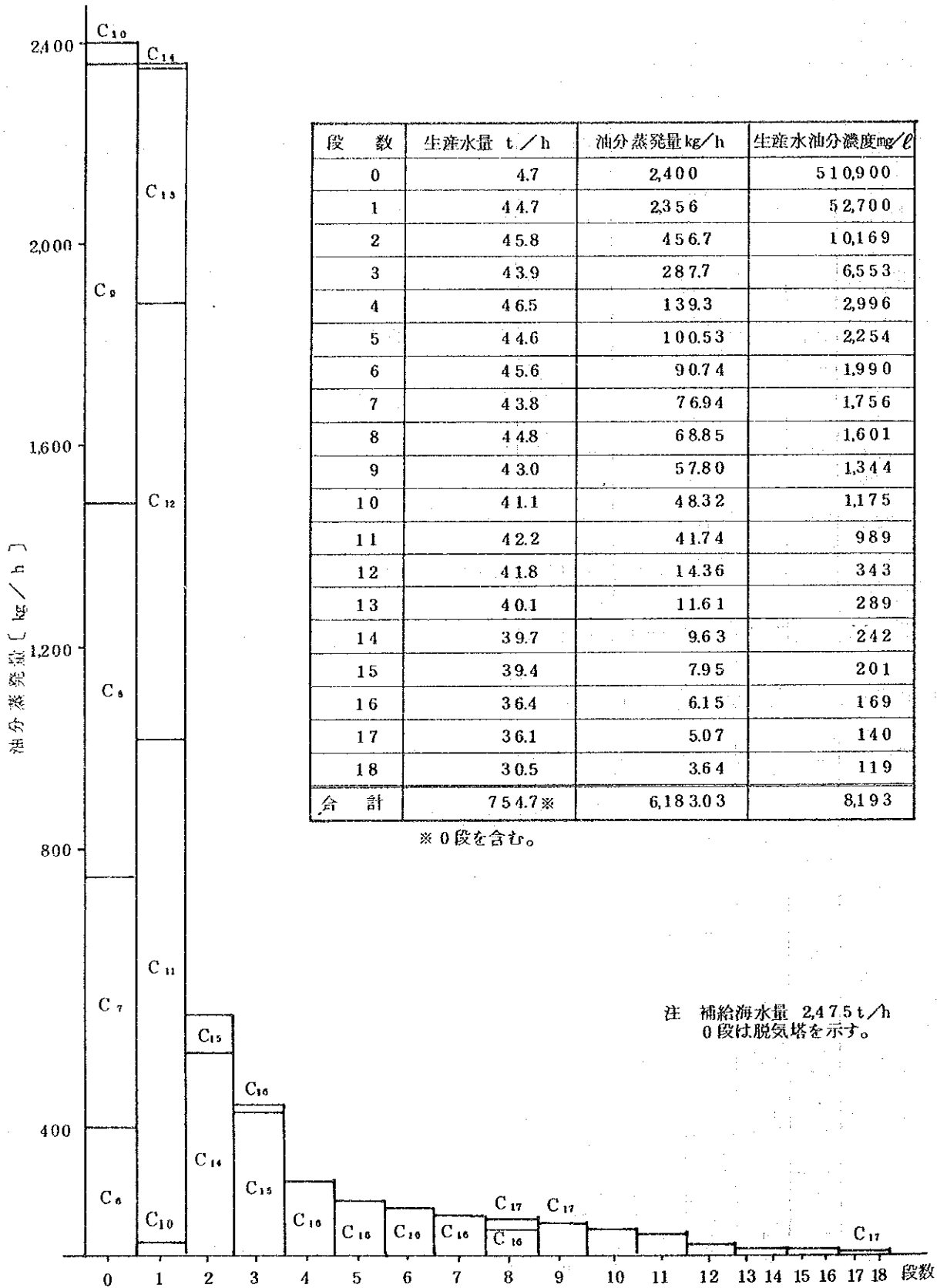


図 4.4.2(4) 油汚染海水の各蒸発段における油分蒸発量(シミュレーション)  
海水油分濃度 10,000 mg/l (原油混入量 2,475 t/h) の場合

殆どが揮発し、中、低温段では軽油中の高沸点成分が少量ずつ淡水側に移行する結果が得られた。

なお、これまで蒸発した油分は“生産水側に移行する”と記したが、その後の油分の挙動について考えてみる。炭化水素の種類ごとにその蒸気圧と温度との関係を見ると、図4.4.4のとおりで、 $C_6$ 以下の炭化水素の蒸気圧は水の蒸気圧より高いが、 $C_8$ 以上の炭化水素の蒸気圧は水のそれより低い。このため、 $C_6$ 以下の炭化水素は凝縮せず、ベントガスとして蒸発室外に抽気されるが、 $C_8$ 以上の炭化水素は水蒸気と共に凝縮することになる。

次に油分の凝縮について検討してみると、炭化水素の凝縮潜熱は水の凝縮潜熱の数分の一程度（例えばオクタンでは70 kcal/kgで、水の539 kcal/kgに対して(1/7.7)）であるので、同一の冷却熱量で水の数倍の量の炭化水素が凝縮される。したがって、實際上、蒸発室で蒸発した $C_8$ 以上の炭化水素はすべて生産水に混入することになる。

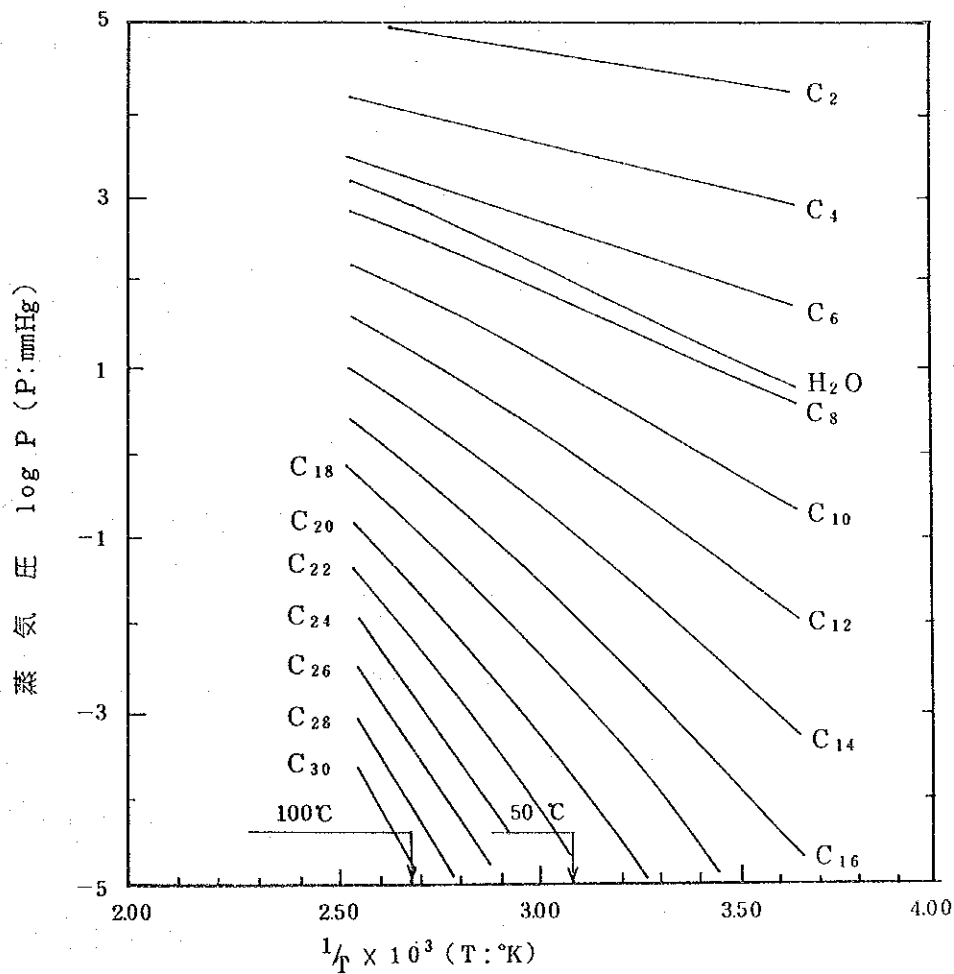


図 4.4.4 水、炭化水素の蒸気圧のアレニウスプロット

#### 4.4.3 海水淡水化プロセスにおける溶解油分の挙動

##### (1) 溶解油分の蒸発

一般に気体の水及び塩水への拡散による溶解度は希薄溶液の場合、ヘンリーの法則に従う。ヘンリーの法則には種々の表現の仕方があるが、ここでは、この中の一例を式 4.10 に示す。

$$C = HP \quad (4.10)$$

ただし、 $C$  : 液濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )

$H$  : ヘンリー常数 ( $\text{mol}/\text{kg}\cdot\text{atm}$ )

$P$  : 分圧 ( $\text{atm}$ )

揮発性油分の溶解、蒸発についてもこの法則に従うとしてよい。表 4.4.1 に水及び塩水に対する揮発性油分のヘンリー常数を、また、これから揮発性油分の分圧と液濃度との関係を示すと図 4.4.5 のとおりである。

表 4.4.1 揮発性油分のヘンリー常数

(単位:  $\text{mol}/\text{kg}\cdot\text{atm}$ )

物質	イオン強度	ヘンリー常数 $H$		備考	
		25℃	40℃		
ベンゼン	0	0.1728	0.0922		
	1	0.1031			
	2	0.0736			
トルエン	0	0.1674	0.0795		
	1	0.1034			
	2	0.0592			
エチルベンゼン		0.2083*			* 35℃
ヘプタン		$1.69 \times 10^{-3}$	$2.24 \times 10^{-4}$		
オクタン		$1.85 \times 10^{-4}$			

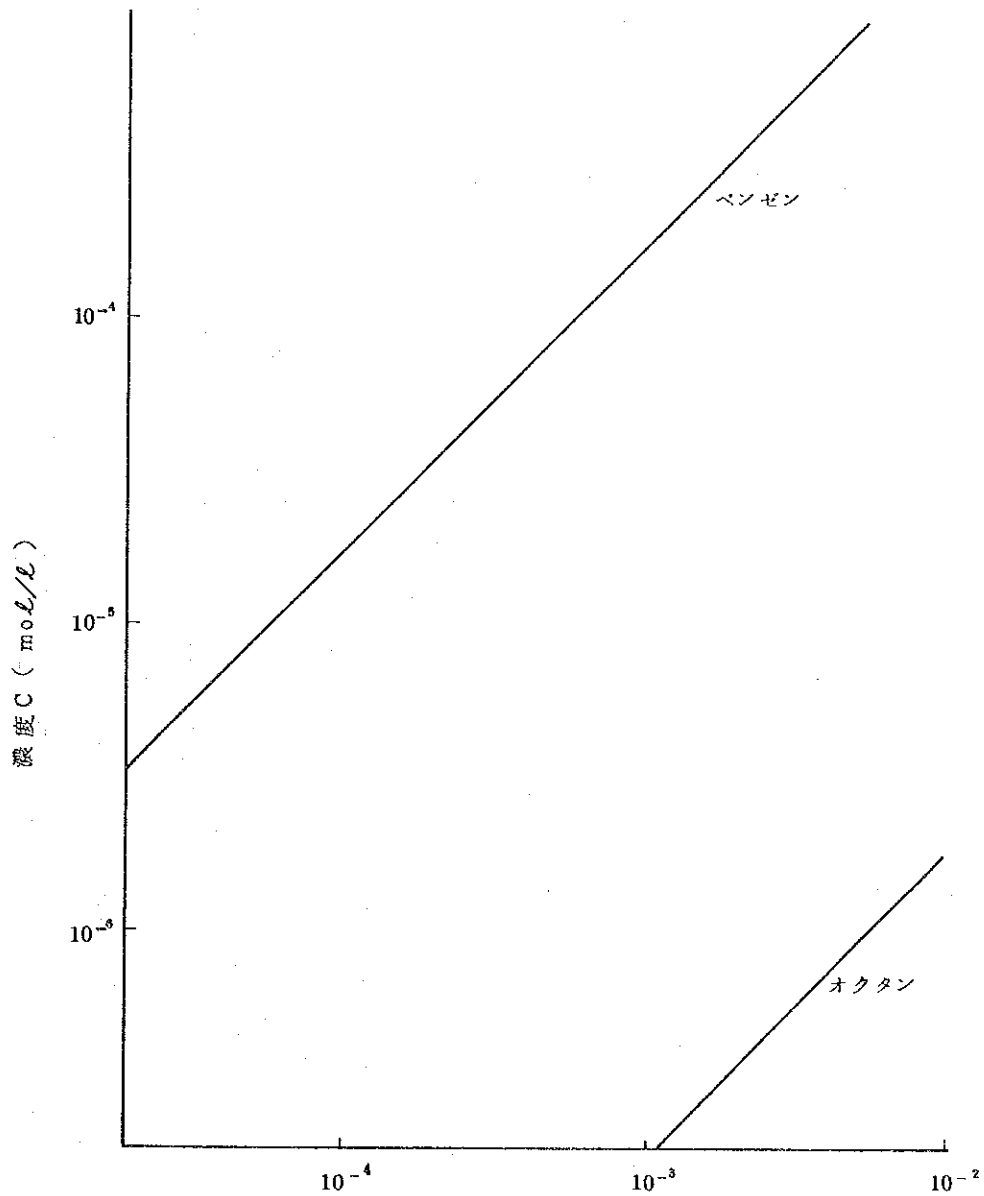
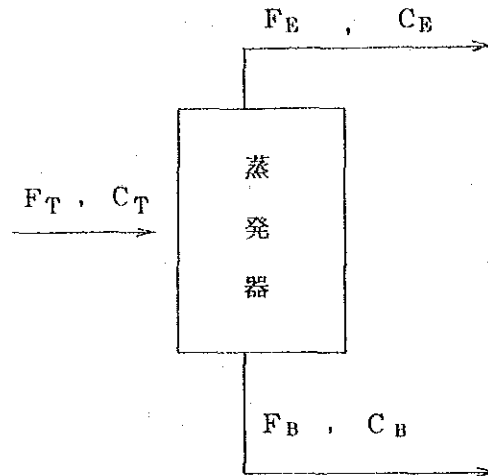


図 4. 4. 5 揮発性油分の濃度 C と分圧 P との関係

(2) MSFプラントにおける溶解油分の物質収支

溶解性油分を含む海水を原水として使用した場合の生産水の水質を求める方法を述べる。この場合、生産水の水質に影響を与える溶解性油分として原油の中の代表的溶解成分であるベンゼン、トルエンをとりあげ、これらが淡水側に移行して生産水に溶解する量的関係を検討する。

淡水化プラントを物質移動の観点から大別すると脱気塔、フラッシュ蒸発部、凝縮部の各工程から構成される。これら各工程におけるガス、塩水、水に関する物質収支、平衡関係を明らかにするため次のようなモデルを考える。



すなわち、脱気塔、蒸気室、凝縮室の各部位を上図に置き換えると、式 4.11、式 4.12 が成り立つ。

$$F_T = F_B + F_E \quad (4.11)$$

$$F_T C_T = F_B C_B + F_E C_E \quad (4.12)$$

ただし、

$F$  : 流量 (kg/h)

$C$  : 濃度 (mol/kg)

サフィックス  $T$  : 供給水、 $B$  : 処理水、 $E$  : 蒸発ガス

ここで排気率を  $R = F_E / F_T$ 、非平衡条件を  $Ne = C_B^*/C_B (< 1)$  と定義する。

また、分配率は  $C_E^*/C_B^* = m$  で表わされる。ここに  $C^*$  は平衡濃度である。

さらに、 $C_E = C_E^*$  とみなすと、式 4.12 から、

$$C_T = RmNeC_B + (1-R)C_B \quad (4.13)$$

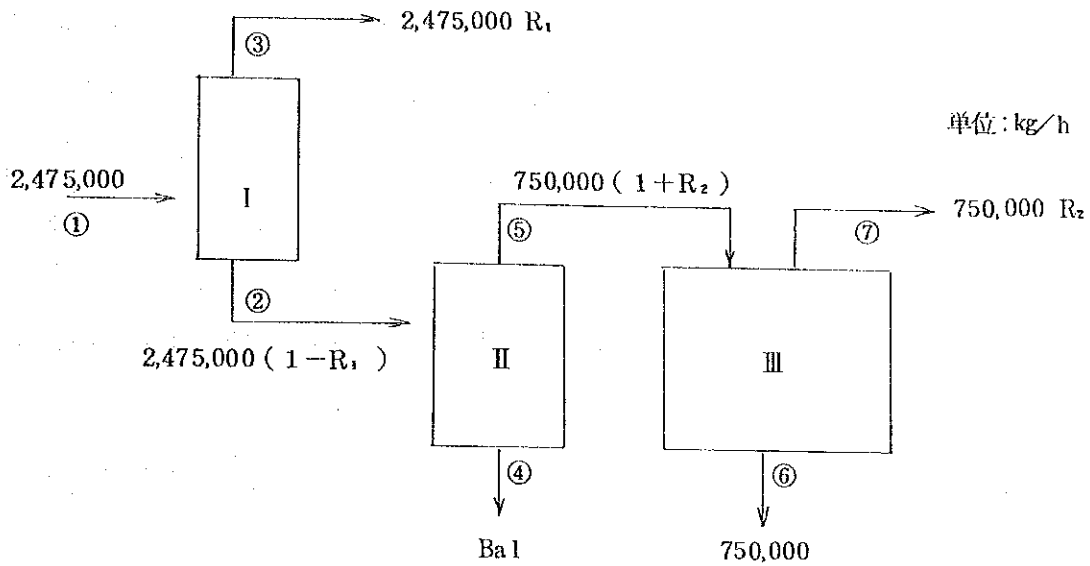
$$\text{故に、} C_B = C_T / \{ RmNe + (1-R) \} \quad (4.14)$$

$$C_E = mNeC_T / (RmNe + 1 - R) \quad (4.15)$$

ここに、 $m = C_E^*/C_B^* = 55.5 / H \cdot P_{H_2O}$ 、 $Ne$  は実績データから約 0.5 である。

一方対象プラント West No. 1 ~ No. 6 (生産水量 750 t/h) の物質収支を例にとると、

図 4.4.6 の通りとなる。



I : 脱気塔、II : 蒸発室、III : 凝縮室、Bal : バランス

図 4.4.6 対象プラントの物質収支例

また、各工程 I、II、III の入口濃度を  $C_T$ 、処理水濃度を  $C_B^*$ 、蒸発ガスの濃度を、 $C_E$  にそれぞれ置き換えると、式 (4.14)、式 (4.15) をそのまま適用できる。この場合、排気率  $R_1$ 、 $R_2$  は、プラントの計画・設計から必然的に決まる与条件である。

工程 I の計算により得られた処理水濃度を II の入口濃度、II の蒸気濃度を III の入口濃度、そして III の処理水を生産水、III の蒸気濃度をベントコンデンサーへの入口ガスとして、下記条件における濃度計算を行なった。

<温度>

ベンゼン-水系 35℃、50℃、60℃、70℃、80℃

ベンゼン-海水系 35℃、50℃

トルエン-水系 35℃

ここに、35℃は脱気塔の温度条件に相当する。

<排気率>

$$R_1 = R_2 = 10^{-3}$$

<塩素イオン濃度>

海水	0.732 mol / l ( 26,000 mg/l )
ブライン	1.051 mol / l ( 濃縮比 1.436 )

計算結果を表 4.4.2 に示す。表 4.4.2 から明らかなように、淡水化プラント内で、ベンゼン、トルエン等の芳香族系炭化水素の約 90%程度は、ベントガス、ブローブライン中に移行し、残りが生産水中に溶解してくる。たとえば、入口海水中のベンゼン濃度が 10 mg / l の場合、生産水中に 1.2 mg / l 移行する。

海水系と水系の違いについては、まず、塩析効果による溶解度が異なり、海水に対する溶解度が小さくなることによる。

温度の影響は大きくなく、常温の場合との差はほとんどみられなかった。これは溶解度それ自体は小さくなるが、逆に水の蒸気圧が大きくなり、ヘンリー常数 ( H ) と水の蒸気圧 ( P ) が相殺され、分配率 m への影響が小さくなることによる。

さて、揮発性脂肪族炭化水素の一種である n - オクタンについては、表 4.4.2 に示すように脱気塔で殆んど揮発してしまい、最終的に生産水への移行量は、濃度として 0.001 mg / l と極端に少ない。このように揮発性脂肪族炭化水素の生産水側への移行量は無視できるほど小さくなる結果が得られた。

一方芳香族炭化水素であるエチルベンゼン ( 沸点 136.2℃ )、キシレン ( 沸点オルト 144.4℃、メタ 139.1℃、パラ 138.4℃ ) 等は、沸点、蒸気圧、構造がベンゼンに類似しており、ベンゼンと同じ挙動を示すと考えられる。これら化合物はガソリンの構成成分であり、水への溶解性、揮発性を有する化合物で、海水の油汚染時には、最も影響の表われる物質であると考えられる。

すなわち、脂肪族炭化水素については生産水への影響は考慮しなくてよいが、ベンゼンなどの芳香族炭化水素については、留意する必要がある。なお、WHO ではベンゼンの飲料水許容濃度 10 μg / l と極端に小さいのでベンゼンの対策を、最重点に考慮しなければならない。



表 4.4.2 揮発性油分の蒸発・溶解挙動の計算結果

系	油分濃度	脱気塔入口① mg/l	脱気塔出口② mg/l	蒸発水⑤ mg/l	生産水⑥ mg/l	除去率 (1 - $\frac{⑥}{①}$ ) %
	温度 °C					
ベンゼン-水	35	1	0.19	0.63	0.12	88
	35	10	1.9	6.3	1.2	88
	50	10	1.9	6.3	1.2	88
	60	10	1.9	6.3	1.2	88
	70	10	1.9	6.3	1.3	87
	80	10	1.9	6.2	1.3	87
ベンゼン-海水	35	10	1.4	4.5	0.87	91.3
	50	10	1.4	4.5	0.93	90.7
トルエン-水	35	10	1.8	6.4	1.1	89
n-オクタン-水	35	10	0.005	0.018	10×10 <sup>6</sup>	99.9
エチルベンゼン	35	10	2.94	9.67	2.84	71.6

注：脱気率  $R_1 = 10^{-3}$ 、 $R_2 = 10^{-3}$

なお、本方式で対象プラント各段のベンゼン移行量を計算する場合、温度の影響を無視すると、表 4.4.2 から明らかなように各段毎に式 4.1.6 で示すことも可能である。

$$C = C_0 C_R^n \dots\dots\dots (4.1.6)$$

ここに、C：n 段出口生産水濃度 (mg/l)

(n = 0 のときは初段入口濃度に相当)

$C_0$ ：初段入口ブライン濃度 (mg/l)

$C_R$ ：残存率 ( $\frac{⑥}{①}$ ) (—)

(ベンゼン-海水系では  $C_R = 0.1$ )

n：段数 (—)

以上、MSF内における油分の生産水への移行に関して、1)油と水(海水)が二液相として存在する場合と、2)油が水(海水)に溶解して一液相として存在するという2つのケースについて試算を行った。

しかし実際には、いずれか一方のみに支配されるのではなく、油中の各成分がそれぞれ飽和溶解度に達するまでは、一液相で存在し、それ以上混入して始めて二液相を呈することは4.4.1で述べた。したがって、油分として100mg/l程度までは2)の方式で問題ない。

しかし、飽和溶解度に達し、原油と組成の異なる油分が二液相として分離はじめると、1)による蒸発も始まる。油分の移行がいずれの方式によって律速されるかを考えると、油分中の各成分の放散速度、油分の蒸発速度、さらには油分中の各成分の水中への溶解速度等が微妙にからみあい、一概に決めることはできない。これらについて検討された文献も見当らず、今後の検討課題である。

#### 4.4.4 プラントへの油混入実例

蒸発法海水淡水化プラントの原海水が油で汚染され、油分が生産水に移行して、生産水水質の悪化をもたらした例はこれまで極めて少ないが、次に原海水への油混入の実例3件を紹介し、参考に供したい。

##### (1) 日本の高見島における海水淡水化プラントの例

この海水淡水化プラントは多重効用蒸発法プラントで、太陽熱を集熱器で集熱し、この熱を熱源として運転する方式である。このプラントは図4.4.6に示すとおり、水平管外蒸発型で、蒸発室を堅に2列に積層したタイプである。すなわち、管外で発生した蒸気は次の蒸発室伝熱管内を流れ、ここで凝縮水となる方式で、多段フラッシュ法とは凝縮部位が逆である。なお、脱気器は設置されていない。

このプラントは1981年運転開始当初に生産水に油臭があった。原海水は海岸井戸取水方式であるが、なんらかの原因で砂層内に堆積した油が取水の際に海水に混入したものと考えられている。数年前に発生した付近の石油精製工場からの重油流出事故の痕跡ではないかともいわれているが、本当の原因は今だに不明である。計測データによると、

取水海水中の油分  $0.5 \sim 0.6 \text{ mg/l}$  ( B重油を標準として四塩化炭素抽出—  
赤外線吸光法で測定 )

淡水中の油分  $1.2 \text{ mg/l}$  ( " " )

となっていた。油分の淡水への移行については、前項のシミュレーション計算の結果と合致している。油臭のため飲料として不適であったので淡水ラインに活性炭層を設け、油除去することにより利用できるようになった。その後油汚染によるトラブルは発生していない。

##### (2) シンガポールの精油所設置海水淡水化プラントの例

実例(1)と同様に、多重効用海水淡水化装置に発生したもので、この装置の生産水はボイラ給水、プラント用水として使用されている。1986年2月、このボイラ給水に使用されている脱塩用イオン交換樹脂が油で汚染されていたことが海水への油混入の発見の発端となった。ただし、油の流出元、混入箇所、混入量は不明である。蒸発室内部を点検したところ、図4.4.7に示すように伝熱管内の凝縮部及び蒸気室内にエマルジョン状となった油が付着していたが、付着した油は水ジェットによる洗浄で容易に除去できた。この事例の注目点は、蒸発して伝熱管に移行した油がエマルジョン状で付着していたことと、付着部位が伝熱管のみで、ポンプ、配管等には油付着の痕跡が認められな

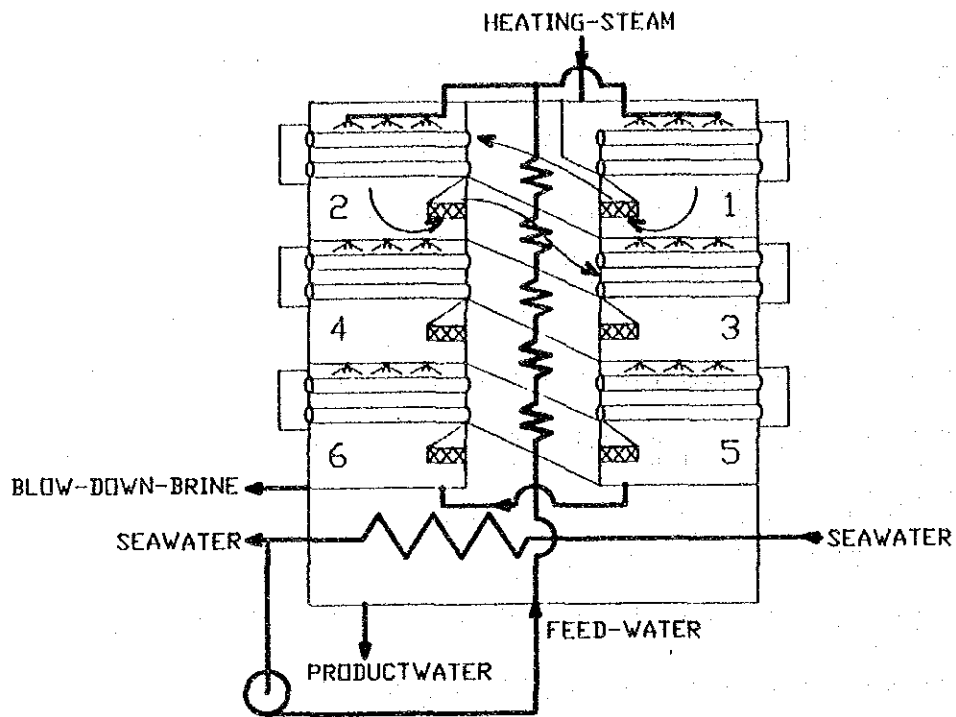


図 4.4.6 堅型水平管式多重効用海水淡水化プラント概念図

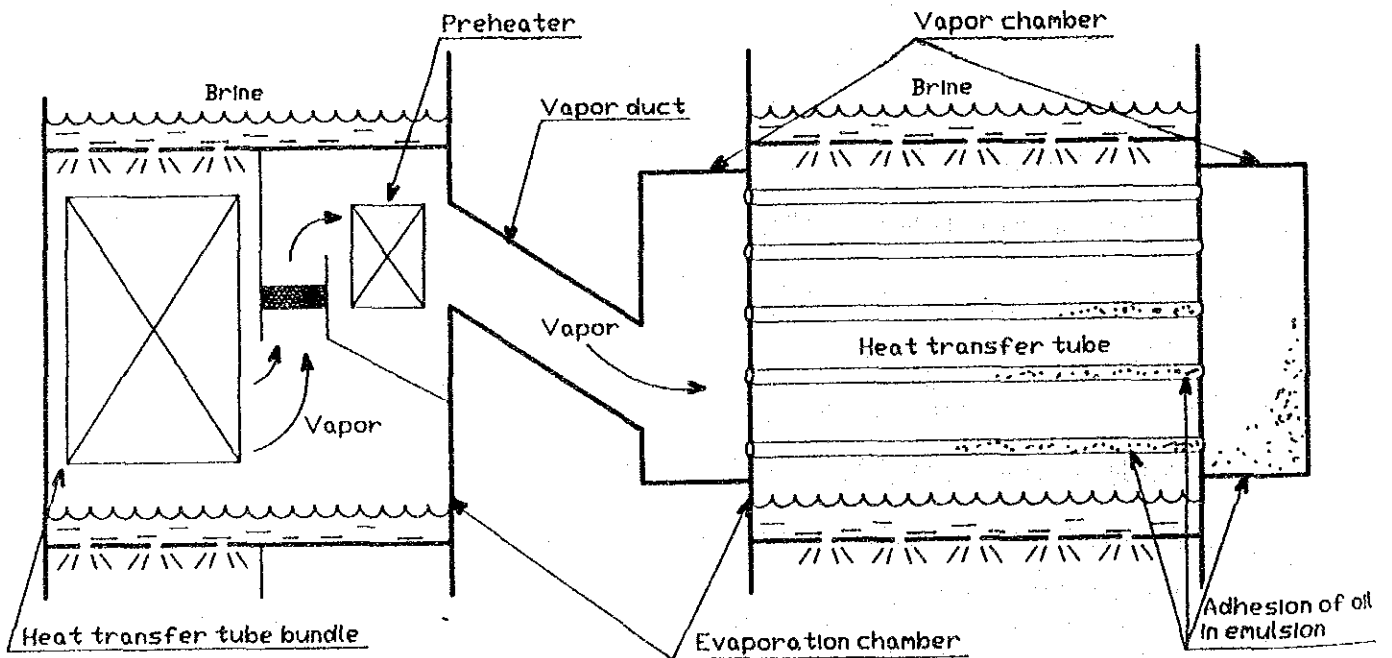


図 4.4.7 プラント内における油の付着状況

ったことである。

(8) アブダビ Umm Al Nar 発電・海水淡水化プラントの例

1988年2月22日、同プラント近傍の電解工場からタンカーへ酸の積込作業中 No.3 取水口付近でタンカーから軽油（燃料油）が流出した。流出油は最も近い No.3 取水口に流入し、海水の表面を約2mmの厚さで完全に覆った。他の取水装置（No.1とNo.2）は油流出による影響を受けなかった。したがって、油汚染を最小限に止めるため、取水流出量を減少させるとともに流出した油を取水口から除去した。

原海水中の油分濃度の分析を全プラントについて行った結果、East No.4プラントだけに油汚染が認められた。このときの油分析結果は次のとおりである。

原海水 0.4 mg/ℓ

エジェクターコンデンサードレン 1.2 mg/ℓ

生産水 なし

生産水には油臭、油味はなかったが、エジェクターコンデンサーのベントガスには油臭があった。しかし、10時間後には、エジェクターコンデンサードレンからの油は検出されなくなった。また、この事故にもかかわらず、プラントの性能（生産性、造水比等）には変化がなかった。

油流出事故以来、取水口における定期的な油分分析が行われているが、これまでのところ油は検出されていない。

#### 4.4.5 生産水中における油分の水質限界

世界各国の飲料水水質基準の規範となっている世界保健機構（WHO）の飲料水水質基準（抜粋）を表4.4.3に示す。<sup>20)</sup> 油汚染に関係する項目は「有機物質」のなかのベンゼン及び「味覚に関する物質」のうち、味と臭気であろう。ベンゼンの基準値は10 µg/ℓ、味及び臭気の基準は「多くの消費者が不快感を有しない」となっている。

石油製品、例えばガソリン、灯油、軽油の水への溶解度は水質基準の濃度に比べるとはるかに大きい。

例えば、ベンゼンの溶解度は1,740 mg/ℓであるが、ニューヨーク州における推奨飲料水の水質限界（1982年制定）は0.2 µg/ℓと小さい。ベンゼン、トルエンは両方とも米国環境保護庁（EPA）リストでは主要有機汚染物に属し、飲料水中の許容濃度も小さいため、少量の漏れでも大量の水を汚染することになる。例えばベンゼンがガソリンに2%含まれている場合、水質基準を0.2 µg/ℓとすると、1ℓのガソリンは約10

表 4.4.3 WHO飲料水水質ガイドライン(抜粋)

区分	単位	水質項目	基準
細菌学的性質	個/100 ml	糞便性大腸菌群数 大腸菌群数	0 0
無機物質 (健康影響)	mg/l	ヒ素 カドミウム クロム シアン フッ素 鉛 水銀 硝酸性窒素 セレン	0.05 0.005 0.5 0.1 1.5 0.05 0.001 10 0.01
有機物質 (健康影響)	mg/l	ベンゼン 四塩化炭素 1,2-ジクロロエチレン 1,1-ジクロロエチレン テトラクロロエチレン トリクロロエチレン ペンタクロロフェノール 2,4,6-トリクロロフェノール クロルデン ベンツ(a)ピレン クロロホルム アルドリン/デルドリン 2,4-D DDT ヘプタクロール,ヘプタクロールエポキシサイト ヘキサクロロベンゼン リンデン メトキソクロール	10 3(T) 10 0.3 10(T) 30(T) 10 10 0.3 0.01 30 0.03 100 1 0.1 0.01 3 30
放射性物質	Bq/l	全α線 全β線	0.1 1.0
味覚に関する物質	mg/l	アルミニウム 塩化物イオン 銅 硬度 鉄 マンガン ナトリウム 硫酸イオン 全蒸発残留物 亜鉛	0.2 250 1.0 500 0.3 0.1 200 400 1000 5.0
	度 — 度 —	色度 味臭気 濁度 pH	15 多くの消費者が不快感を感じない 5 6.5~8.5

注) (T)は、発癌実験データが充分でないため暫定値とする。

表 4.4.4 炭化水素の水への溶解度

物 質	純粋物質 <sup>1)</sup>	混合物 <sup>2)</sup>		
	mg/ℓ	(ガソリン成分存在下) mg/ℓ		
benzene	1 7 4 0	6 5		
toluene	5 5 4	3 4		
2-butene	4 3 0	2.4		
2-pentene	2 0 3	1.4	0.88	2.4 <sup>3)</sup>
ethylbenzene	1 3 1	4.8		
o-xylene	1 6 7	5.4		
p-xylene	1 5 7	1 3.8		
m-xylene	1 3 4	8.9		
1,2,4 trimethylbenzene	6 1.4	2.7		
2-methylbutane	5 1.9	1.1		
pentane	3 9.5	3.7		

文献

- 1) Values from Price, L.C. (1976), McAuliffe, C. (1966), and Landolt-Boernstein (1962), tabulated in Brookman and co-workers
- 2) From Brookman and co-workers (1984)
- 3) Isomers of 2-pentene

万 $m^3$ の水を汚染することになる。<sup>21)</sup>

一般に純粋物質の水への溶解度に比し、他の成分との混合物状態での当該物質の溶解度は小さくなる。表 4.4.4 は無鉛ガソリン中の炭化水素の水への平衡溶解濃度を示した。純粋物質の場合に比べればガソリン成分存在下における炭化水素の溶解度は小さいが、水質基準レベルよりはるかに大きな値となっている。

油分濃度と臭いについての実験によると、普通の人々が油臭として感じる濃度は冷水中のガソリンの場合 0.005 mg/ℓ、重油、原油の場合はもっとも高く 0.2～2.5 mg/ℓといわれる。軽油の場合、水の臭気感知濃度は 0.22 mg/ℓであり、0.086 mg/ℓになると臭気を感じなくなる。また油分を含む水で飼った魚に油臭が発生する油分濃度の限界は約 0.1～0.001 mg/ℓといわれている。<sup>22)</sup>

#### 4.4.6 まとめ

以上、海水淡水化プラントの原水中の油が生産水側へ移行する状況を、数値シミュレーションによって推算した。ただし、このときの前提条件として、油と海水とは相互溶解せず、単に混合しているのみで、二液相として存在するとみなした。そしてその結果

を実例を基に評価するとともに、WHOの飲料水水質基準と対比させた。

その結果、次のことが明らかとなった。すなわち、

① 含油海水からの油の留出挙動は油の混入濃度によって大きく異なり、例えば、このプロセス条件で、 $10\text{mg/l}$ と少ない場合は油の約40%はプロセス内で留出し、その中の60%は脱気塔で、残りの40%は蒸発室でそれぞれ留出する。

$1,000\text{mg/l}$ と多い場合はプロセス内で27%留出、その中の25%が脱気塔で、残りの75%が蒸発室で留出することになる。このように混入量が増すにつれて、脱気塔より蒸発室からの留出量が増加する。

② 脱気塔から留出した油分はベントコンデンサーへ、蒸発室からの油分は生産水側へそれぞれ移行するが、このうち水より蒸気圧の高い $C_6$ までの炭化水素は凝縮せずエジェクターコンデンサーを経由して大気中へ放出される。

③ しかし、 $C_8$ 以上の炭化水素は水と共に凝縮しベントコンデンサードレン及び生産水に混入することになる。

④ シミュレーションでの油混入条件では、いずれも生産水中の油濃度は、WHO等の水質基準をはるかに越えるものである。低濃度のガソリン成分は脱気塔において留出するので、ベントコンデンサードレンを生産水として回収しなければ、これらによる生産水の汚染は防止可能であるが、灯油、軽油成分は蒸発室において留出するので生産水に混入し、味、臭気の点で飲料水に不適となる。

⑤ これらの結論は上記のように油と水が二液相として存在するとみなした場合である。しかし実際には油は水（海水）に若干溶解する（一液相になる）ので、このような原海水からの油分の放散と生産水への再溶解を考慮する必要がある。



#### 4.5 塩素処理による影響

海水淡水化及び発電プラントでは取水設備やプラント内への生物付着を防止するために取水海水に塩素を加えている。通常の海水の塩素処理においてもある種の有機物質と反応し、トリハロメタン (THM) が生成することがわかっている。海水が油で汚染された場合には、THMの生成が増加することが考えられ、その可能性を調査する必要がある。また、生成したTHMが蒸留プロセスにおいて淡水側に移行することも予想され、さらに生産水の塩素処理の際に生産水中の油分からTHMが生成する恐れも考えられる。このような含油海水の塩素処理に伴う影響を次に検討する。

##### 4.5.1 塩素処理と有機ハロゲン化合物

水道水中の有機ハロゲン化合物については1974年Harrisが発がん性の可能性を指摘して以来、米国環境保護庁 (EPA) をはじめ世界各地で水道水中の安全性について再検討が行われている。

水道水を塩素殺菌すると水中に存在するある種の有機物 (前駆物質<sup>\*</sup>) と塩素との反応によりTHM等の有機ハロゲン物質を生成する。生成する有機ハロゲン物質についてその全容はまだ解明されていないが、これらのうちTHMが主要な有害物質として調査研究が行われている。

THMとは下記に示す化合物を総称するが、これらのうち、水道水中にみられるものはクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) が一般に最大の割合を占め、プロモジクロロメタン ( $\text{CHBrCl}_2$ )、ジプロモクロロメタン ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )、プロモホルム ( $\text{CHBr}_3$ ) がこれに次ぐ。これらの物性を表4.5.1に示す。

$\text{CHCl}_3$	Trichloromethane (Chloroform)
$\text{CHBrCl}_2$	Bromodichloromethane
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	Dibromochloromethane
$\text{CHBr}_3$	Tribromomethane (Bromoform)

#### 注 \*前駆物質

天然に存在する有機着色成分であるフミン質及びそれと類似の有機物をいう。フミン質には、植物成分等が土壌中で分解、縮合して生成する陸成のものと、水中に流入した有機物、水棲生物成分から生成する水成のものがある。フミン質の主成分はフミン酸、フルボ酸類であり、分子量数千～数万の化合物からなる複数の物質である。前駆物質は地表・地下水に広く存在している。

CHCl <sub>2</sub> I	Dichloroiodomethane
CHBrClI	Bromochloroiodomethane
CHClI <sub>2</sub>	Chlorodiiodomethane
CHBr <sub>2</sub> I	Dibromoiodomethane
CHBrI <sub>2</sub>	Bromodiiodomethane
CHI <sub>3</sub>	Triiodomethane (Iodoform)

アメリカでは1979年水道水中のTHM濃度を100 μg/l以下に規制し、日本では1981年から同濃度で規制している。WHOでは、クロロホルムのガイドライン値を30 μg/lに決定している。

表 4.5.1 トリハロメタンの物性

	トリクロロメタン (クロロホルム)	プロモジ クロロメタン	ジプロモ クロロメタン	トリプロモメタン (プロモホルム)
分子式	CHCl <sub>3</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>
比重	d <sub>20</sub> <sup>20</sup> 1.484 <sup>1)</sup> d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 1.4890 <sup>2,3)</sup>	d <sub>4</sub> <sup>15</sup> 2.005 1.52 <sup>a)</sup>		d <sub>51</sub> <sup>15</sup> 2.902 <sup>1)</sup> d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 2.8912 <sup>4)</sup> d <sub>25</sub> <sup>25</sup> 2.847 <sup>2)</sup>
b. p. (°C)	61~61, 61.2 <sup>2)</sup>	90.1, 113.8 <sup>a)</sup>	120.7 <sup>a)</sup>	149~150, 149.5 <sup>4)</sup> 148.1 <sup>2)</sup>
m. p. (°C)	-63.5, -63.5 <sup>2)</sup>	-57.1		+7.5 <sup>1)</sup> , 7.7, 4.8 <sup>2)</sup>
屈折率	n <sub>0</sub> <sup>20</sup> 1.4476, 1.4467 <sup>3)</sup>	n <sub>0</sub> <sup>15</sup> 1.5012		n <sub>0</sub> <sup>15</sup> 1.6005 <sup>1)</sup> , 1.5980 1.6005(15°C) <sup>2)</sup>
蒸発熱	59.0 cal/g (b. p.) <sup>2,3)</sup>			2.76 cal/g <sup>3)</sup>
比熱	0.234 cal/g (20°C) <sup>2,3)</sup>			0.124 cal/g·deg <sup>2)</sup> (18.50°C)
溶解性	1 ml/200 ml 水 (25°C)			800 parts の水に可溶 水: 0.319g, 0.318 wt% (30°C) <sup>2)</sup>
毒性	強力な麻酔作用 肝臓障害			肝臓障害 LD <sub>50</sub> (ウサギ皮下) <sup>5)</sup> 1.0 g/kg 許容濃度 0.5 ppm 5 ng/m <sup>3</sup> <sup>5)</sup>
	水に対する 溶解度 (g/100g 水)			
	0°C 1.062			
	10 0.895			
	20 0.822			
	30 0.776			

表 4.5.1 つづき

	トリクロロメタン (クロロホルム)	プロモジ・ クロロメタン	ジプロモ・ クロロメタン	トリプロモメタン (プロモホルム)
蒸気圧	-60°C 0.81 mmHg <sup>4)</sup>			25°C 9.4 mmHg <sup>6)</sup>
	-50 2.06			22°C 5 mmHg <sup>5)</sup>
	-40 4.7			48°C 20 "
	-30 10.0			
	-20 19.6			
	-10 34.75			
	0 61.0			
	+10 100.5			
	20 159.6			
	25 199.1			
	30 246.0			
	35 301.0			
	40 366.4			
	45 439.0			
	50 526.0			
	55 625.0			
	60 739.6			
	60.9 760.0			
	70 1019.			
80 1403.				
文献 <sup>13)</sup>	1) Merk Index 2) N.A. Lange Handbook of Chemistry 10Ed ('61) 3) Encyclopedia of Chemical Technology 4) International Critical Table vol. III ('28)	a) 下水道協会誌 17 頁 188(2) ( '80)	a) 同左	1') Merk Index 2') Mellan Source Book of Indust- rial Solvents vol. 2 ('57) 3') Chemical Safety Data SD-35 ('68) 4') Encyclopedia of Chemical Technology 5') N. I. Sox. Dangerous Properties of Industrial Materials p. 490 6') International Critical Table vol. III. ('28)

#### 4.5.2 海水の塩素処理による有機ハロゲン化合物の生成

発電プラント、海水淡水化プラントにおいては、取水海水中の生物やスライムの付着による流動抵抗の増加や熱伝導率の低下を防止するため塩素処理をしているが、この場合、海水中に存在するフミン質などの有機物と塩素の反応により有機ハロゲン化合物を生成する。水道原水の塩素処理では、有機塩素化合物を多く生成するが、海水の塩素処理では、海水中の臭化物イオンが68 mg/l (塩分3.5%、Cl量19.35%)含まれており、臭素が塩素に比べて酸化電位が小さいので有機臭素化合物を多く生成する。

##### (1) THM生成の調査事例

海水の塩素処理によるTHM生成について調査した例を次に示す。

1) 熊井ら<sup>23)</sup>は火力発電所の冷却海水に含まれるTHMを調査した。

冷却水入口における塩素注入量と放水口のプロモホルム濃度の測定結果を図4.5.1に示す。生成プロモホルム濃度と塩素注入量の間には相関性が認められる。

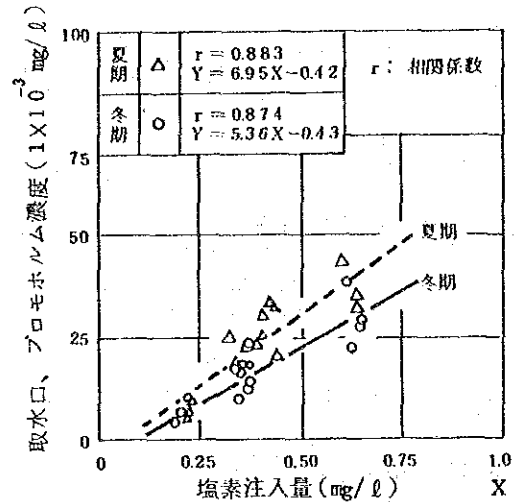


図4.5.1 塩素注入量と生成プロモホルム濃度の関係

THM生成量(放水口濃度)は冷却水入口の塩素注入量と水温によって決定されると考えられ、下記の式が成立することがわかった。

$$Y = 0.3 XT$$

ただし、Y：放水口、プロモホルム濃度 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )

X：冷却水入口における塩素注入量 ( $\text{mg}/\text{l}$ )

T：冷却水入口水温 ( $^{\circ}\text{C}$ )

さらに、放出後のプロモホルム濃度の分布を調査し、希釈拡散及び大気への移行により放水口の下流100mの地点では、バックグラウンドの値 ( $0.2 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{l}$ ) になるとしている。

2) Aliら<sup>24)</sup>はクウェートの3か所の発電・造水二重目的プラントから海水中に放出されるTHMの分布を調査し、全THMの95%がプロモホルム、残りの大部分がジプロモクロロメタンであることを確認した。放出口付近では全THMの最大濃度が

90  $\mu\text{g}/\ell$  の濃度になりその後、移流や混合拡散により数 km 離れた地点では 1  $\mu\text{g}/\ell$  以下の濃度になることを明らかにした。

3) N. M. Fayad ら<sup>25)</sup> は、アラビア湾海水の塩素化副生物について報告している。海水の TOC 含有量 10  $\text{mg}/\ell$ 、臭化物イオン濃度 120  $\text{mg}/\ell$ 、全酸素要求量 0.12  $\text{mg}/\ell$  のとき、塩素注入によって生成する揮発性化合物はブromoホルムが主成分で、一部ジブromクロロメタンであった。時間による濃度変化、残留塩素量の影響を図 4.5.2、図 4.5.3 に示す。THM 以外の有機化合物についてもガスクロマトグラフマイクロアナライザー (GC/MS) で同定した結果、2-ブromシクロヘキサノール、1-ブrom 2 クロロシクロヘキサン、1, 2-ジブromシクロヘキサンを見いだした。これらの物質は不安定で数十時間で他の化合物に変化する。ただし、現時点ではこれらの物質の生物蓄積、移動、毒性、分解性に関する情報は少ない。

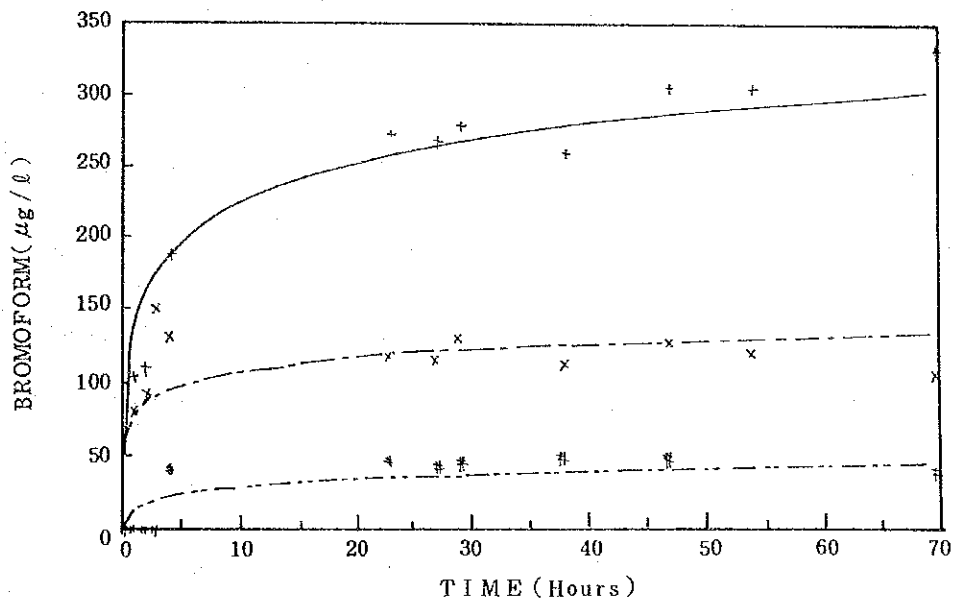


図 4.5.2 海水の塩素処理により生成するブromoホルム濃度

残留塩素レベル 1.2  $\text{mg}/\ell$  (———)  
 0.6  $\text{mg}/\ell$  (-----)  
 0.8  $\text{mg}/\ell$  (- - - -)

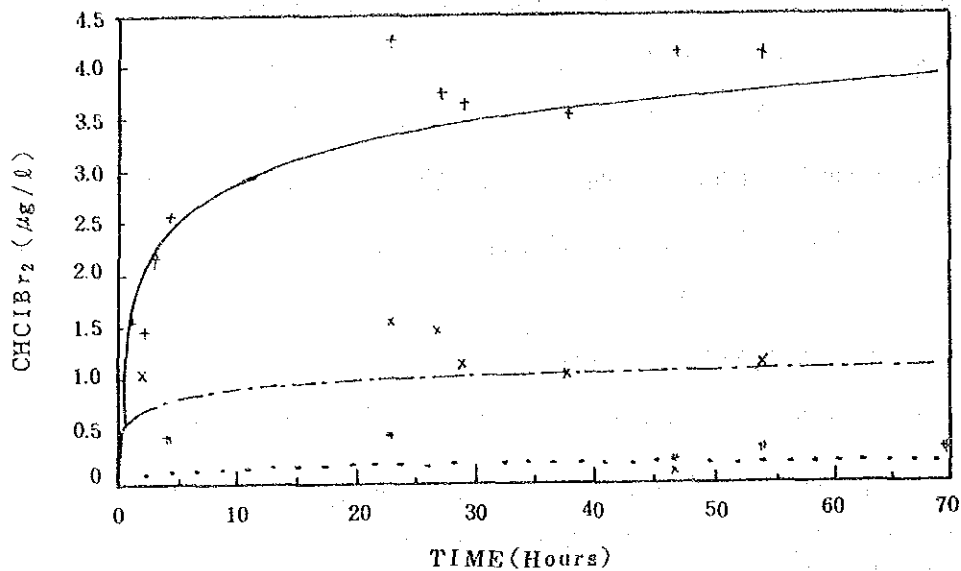


図 4.5.3 海水の塩素処理により生成するジブロモクロロメタン濃度

残留塩素レベル 1.2mg/l (———)  
 0.8mg/l (---)  
 0.6mg/l (- - - -)

4) Fayad らはさらにサウジアラビア東部地区の飲料水に含まれる THM 濃度を定量した。これらの地区の飲料水は、逆浸透法海水淡水化装置による生産水に地下水を混合して使用している。Dammam市の飲料水中の全 THM 濃度は平均で  $14 \mu\text{g}/\text{l}$  であり、そのなかでブロモホルムの占める割合が  $10 \mu\text{g}/\text{l}$  と大きいとの結果が得られた。このことは海水の塩素処理で生成するブロモホルムが逆浸透膜を通過して生成水に移ることを示唆している。

(2) THM 生成に及ぼす因子

塩素処理による THM 生成については多くの研究があるが、次にその主なものを紹介する。

1) 相沢ら<sup>26)</sup>の実験結果によると、THM の生成量は次式で示される。

$$[\text{THM}] = 0.33 [\text{C}]^{1.10} [\text{Cl}_2]^{0.27} [\text{pH}]^{1.59} [t]^{0.22}$$

ただし THM : THM 生成量 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )

C : フミン酸濃度 ( $\text{mg}/\text{l}$ )

$\text{Cl}_2$  : 塩素注入量 ( $\text{mg}/\text{l}$ )

pH : pH

t : 塩素との反応時間 (h)

THMの生成量はフミン酸濃度と反応pHに強く支配される。また、水中に臭化物イオンが存在する条件下で塩素処理をすると、臭化物イオンの増加につれて、 $\text{CHCl}_3$  (クロロホルム)は減少し、 $\text{CHCl}_2\text{Br}$ 、 $\text{CHClBr}_2$ 、 $\text{CHBr}_3$ が生成し、これらの総量として示す臭素化トリハロメタン生成量が増加する。

各反応pHでの臭素化THM生成量と $\text{Br}^-$ 濃度との関係は次式で示される。

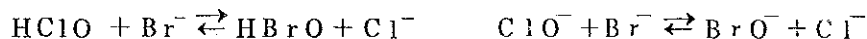
$$[\text{THM}_{\text{Br}}] = K [\text{Br}^-]^{0.86}$$

$\text{THM}_{\text{Br}}$  : 総臭素化THM生成量 ( $\mu\text{M}$ )

$\text{Br}^-$  :  $\text{Br}^-$ 濃度 ( $\mu\text{M}$ )

K : 定数、pH 4のとき0.05、pH 7のとき0.13、pH 10のとき0.22

すなわち、臭素化THM量は共存する $\text{Br}^-$ のほぼ一次反応として示されることから、その生成機構としては、下記の反応により $\text{Br}^-$ が塩素によって次亜臭素酸または次亜臭素酸イオンに酸化され、これが塩素と同様な反応様式でフミン酸と反応してTHMを生成するものと考えられる。



2) 浦野ら<sup>27)</sup>によると、フミン酸(C)を基質として検討し、次式を提案している。ただし、物質濃度は $\text{mg/l}$ 、時間(t)はhourを単位としている。

$$[\text{THM}] = 0.83 \times 10^{-3} (\text{pH} - 2.8) [\text{C}] [\text{Cl}_2]^{0.25} \cdot t^{0.35}$$

塩素濃度は、(残留塩素が存在していることは必要であるが)反応速度にはあまり影響しないので、THM生成の反応は、フミン酸の場合、 $\text{SE}_1^*$ 反応が主力であるように思えるとしている。

注\* SE反応 (Electrophilic Substitution Reaction 求電子置換反応) : 有機物が反応性に富み、塩素の性状、濃度に依存せず反応するときには反応速度は有機物の濃度だけで決まる。これを一次反応 $\text{SE}_1$ 反応と略す

$$\frac{d[\text{R-Cl}]}{dt} = k [\text{R-X}]$$

塩素と有機物が相補って反応エネルギーを越えるときには両者の濃度が反応速度に影響する。これを二次反応 $\text{SE}_2$ 反応と略称する。

$$\frac{d[\text{R-Cl}]}{dt} = k [\text{R-X}] [\text{Cl}]$$

但し、 $\text{R-Cl}$  : 有機塩素化合物

$\text{R-X}$  : 有機物質

- 3) 和田<sup>28)</sup>はTHMの生成速度式について有機物質濃度を $[TOC]_0$ 、総塩素注入量を $[Cl_2]_T$ 、時間を $t$ とし、速度定数を $k$ とすれば、THM生成量は次式で与えられることを実験的に求めた。

$$[THM] = k [TOC]_0 [Cl_2]_T^m t^n$$

試薬のフミン酸を使った場合には、 $m = 0.20$ 、 $n = 0.36$ であるから次の式で表される。

$$[THM] = k [TOC]_0 [Cl_2]_T^{0.20} t^{0.36}$$

また、温度とTHM生成量との関係の実験では、 $10^\circ\text{C}$ から $50^\circ\text{C}$ になると、一定時間後にTHM生成量は約7倍になったという。

- 4) 熊井の火力発電所冷却水入口における塩素注入量と放水口のブロモホルム濃度に関する前述の調査<sup>3)</sup>によると、冷却水が復水器を通過する間に $6\sim 8^\circ\text{C}$ 水温上昇したにもかかわらず、THM生成の増加は認められなかった。この理由は冷却水入口の残留塩素濃度 $0.2\text{mg}/\ell$ 以下、放水口の残留塩素濃度 $0.01\sim 0.02\text{mg}/\ell$ と低濃度であったことに起因し、生成反応には有効塩素濃度が最も強く影響する因子になったためと考えられる。

以上THM生成に影響を与える因子についてまとめると、浦野の式によれば前駆体濃度はTHM生成に関して次数が一次である。前駆体が $\alpha$ 倍になれば、塩素化物生成速度も絶対量も $\alpha$ 倍になる。

塩素濃度についてみると遊離塩素がなければほとんど塩素化物は生成しない。遊離残留塩素濃度が増加すれば塩素化物生成も増加するが、反応速度式から前駆体濃度ほどには大きな影響を与えず遊離塩素濃度を10倍にしても、生成量、速度とも2倍に達しない。ゆえに塩素添加量を抑制しても、それほどの効果は期待できない。反応式はTHM生成量に関するpHと時間の因子の影響が塩素濃度よりも大きいことを示唆している。

#### 4.5.3 油汚染海水の塩素処理によるTHMの生成

流出油を回収した後の海水中に溶け込んだ油、エマルジョン状となった油あるいは隣接精油所から排出される微量の油を含む海水が、原海水として取り込まれ、取水時に塩素処理された場合どうなるかは本調査の重要な一項目である。しかし、油を含む海水の塩素処理により、油の成分物質が塩素化され、THMが生成するかどうかについて検討した例は極めて少ない。そこで有機化合物と塩素との反応によるクロロホルムの生成に關す



る研究を基にこの問題の検討を行うこととする。

(1) 各種有機化学物質と塩素の反応

相沢ら<sup>29)</sup>はTHM生成の前駆物質であるフミン質の主要な構成要素とされているアルキル基側鎖、カルボキシル基、オキソ基、ヒドロキシル基などの置換基を有する脂肪族及び芳香族化合物(57種類)と塩素の反応について調べその結果を表4.5.2~4.5.4及び表4.5.5に示す。反応性により3グループに分類した。

第1グループでは消費した塩素の40%がTOCl(全有機塩素化合物)に、さらにこの50%がクロロホルムになり、第2グループでは10%がTOClになるが、この大部分はクロロホルム以外の有機ハロゲン物質になり、第3グループではベンゼン環の開環反応が生じている。天然水中の有機物は第2および第3グループの中間の値を示すと述べている。

表 4.5.2 脂肪族化合物の塩素消費量とTOCl, クロロホルムの生成率

No	Compound	TOCl	CHCl <sub>3</sub> -Cl	CHCl <sub>3</sub> -Cl	C-Cl	TOCl	CHCl <sub>3</sub> -Cl
		Compound (%)	Compound (%)	TOCl (%)	Compound (M/M)	C-Cl (%)	C-Cl (%)
1	Acetone	5.48	1.21	22.1	0.10	5.48	1.21
2	Methyl Ethyl Ketone	1.88	1.61	85.6	0.07	28.2	24.2
3	Methyl Butyl Ketone	3.34	1.68	50.3	0.20	16.7	8.4
4	Acetylacetone	221.8	189.9	85.7	4.75	46.7	40.0
5	Acetylacetone	16.2	11.3	69.5	0.40	40.6	28.2
6	Diacetyl	21.0	0.77	3.66	1.47	14.3	0.52
7	Ethyl Acetoacetate	89.3	0.43	0.48	2.30	38.8	0.19
8	Acetaldehyde	4.74	0.01	0.27	0.60	7.9	0.02
9	n-Butylaldehyde	8.61	0.15	1.74	0.33	26.1	0.45
10	Glyceraldehyde	0.83	0.02	2.41	0.35	2.37	0.06
11	Pyruvic Aldehyde	4.16	0.15	3.61	1.50	2.77	1.85
12	Butyric Acid	1.48	0.03	1.82	0.07	2.22	0.40
13	Capric Acid	3.56	0.12	3.37	0.05	7.12	2.40
14	Pyruvic Acid	28.8	0.51	1.76	1.40	20.5	0.36
15	Levulinic Acid	3.48	0.93	2.66	0.10	3.48	9.25
16	Citric Acid	1.20	1.11	9.21	0.60	2.01	18.4
17	Acetonedicarboxylic Acid	238.6	120.4	50.5	6.17	38.7	19.5
18	Oxalacetic Acid	3.44	0.60	1.74	2.40	1.43	0.25
19	Urea	1.22	0.01	1.07	3.83	0.32	0.003

(Conditions of chlorination: TOC 7.2mg/l, pH 7.0, Free Chlorine dose 0.4mM, 24hr, 20°C)

表 4. 5. 4 ベンゾイックアシッド置換体等の塩素消費量と  
TOC<sub>0</sub>、クロロホルムの生成率

No	Compound	TOCl		CHCl <sub>3</sub> -Cl		C-Cl		CHCl <sub>3</sub> -Cl	
		Compound (%)	(%)	Compound (M/M)	(%)	Compound (%)	(%)	Compound (%)	(%)
37	1,2-Oxybenzoic Acid	1329	0.64	2.80	0.48	47.5	0.23		
38	1,3-Oxybenzoic Acid	91.2	17.9	11.0	19.6	8.31	1.63		
39	1,4-Oxybenzoic Acid	144.2	8.51	11.3	5.90	12.7	0.75		
40	1,2-Aminobenzoic Acid	42.7	1.63	6.53	3.83	6.53	2.50		
41	1,3-Aminobenzoic Acid	39.1	1.66	7.93	4.24	4.93	2.09		
42	1,4-Aminobenzoic Acid	54.7	1.96	8.17	3.58	6.70	2.40		
43	1,3-Acetylbenzoic Acid	10.3	7.60	1.80	7.40	57.1	4.20		
44	1,4-Acetylbenzoic Acid	11.4	6.60	0.30	57.8	3.81	2.20		
45	1,2-Methoxybenzoic Acid	16.8	0.35	1.87	2.09	8.96	0.19		
46	1,4-Methoxybenzoic Acid	7.76	0.92	0.80	11.9	9.70	1.15		
47	1,2-Aminoacetophenone	196.9	80.3	11.2	40.8	17.6	7.17		
48	1,3-Aminoacetophenone	181.1	9.38	11.2	51.8	16.2	8.38		
49	1,4-Aminoacetophenone	106.8	55.3	10.3	51.8	10.4	5.37		
50	1,2-Oxyacetophenone	159.9	18.1	10.7	11.3	15.0	1.70		
51	1,3-Oxyacetophenone	234.3	94.5	11.7	40.3	20.0	8.06		
52	1,4-Oxyacetophenone	184.2	54.6	10.4	29.7	17.7	5.25		
53	1,2-Aminophenol	59.4	9.90	7.0	16.7	8.49	1.41		
54	1,3-Aminophenol	150.8	31.2	9.10	20.7	16.6	3.42		
55	1,4-Aminophenol	54.9	0.12	7.0	2.19	0.02	0.78		
56	L-Tryptophan	175.7	2.94	14.7	16.8	1.20	2.01		
57	L-Tyrosine	17.9	2.21	7.76	1.24	2.30	0.28		

(Conditions of Chlorination: TOC 7.2mg/l, pH 7.0 Free chlorine dose 0.4mM, 24hr, 20°C)

表 4.5.3 芳香族化合物の塩素消費量と TOC<sub>0</sub>, クロロホルムの生成率

No.	Compound	TOCl Compound (%)	CHCl <sub>3</sub> -Cl Compound (%)	TOCl (%)	CHCl <sub>3</sub> -Cl Compound (M/M)	TOCl C-Cl (%)	CHCl <sub>3</sub> -Cl C-Cl (%)
20	Benzen	1.52	0.04	2.63	0.10	1.52	0.40
21	Toluene	2.30	0.05	2.17	0.12	1.92	0.42
22	Benzenesulfonic Acid	0.93	0.04	4.30	0.10	9.30	0.40
23	Phenol	9.48	8.47	8.94	10.4	9.11	0.81
24	Aniline	3.88	1.93	4.97	7.50	5.17	2.57
25	Benzaldehyde	2.31	0.05	2.16	0.12	1.93	0.42
26	Benzyl Alcohol	3.08	0.05	1.62	0.10	3.08	0.5
27	Benzoic Acid	1.61	0.05	3.11	0.12	1.34	0.42
28	Nitrobenzene	1.66	0.04	2.41	0.10	1.66	0.40
29	Acetophenone	9.64	8.21	8.52	0.53	1.82	15.5
30	1,4-Phenolsulfonic Acid	7.83	5.43	6.94	9.80	7.99	0.55
31	1,2-Dihydroxybenzene	10.6	0.33	3.12	5.00	2.12	0.07
32	1,3-Dihydroxybenzene	17.93	15.55	8.67	8.80	20.4	17.7
33	1,4-Dihydroxybenzene	8.39	1.58	1.88	3.80	2.21	0.42
34	1,2,3-Trihydroxybenzene	11.9	1.08	9.11	7.90	1.50	0.41
35	1,2,4-Trihydroxybenzene	20.09	2.23	1.11	5.30	37.9	4.21
36	1,3,5-Trihydroxybenzene	5.438	210.3	38.7	1.10	4.94	1.91

(Conditions of Chlorination: TOC 7.2 mg/l, Free chlorine dose 0.4 mM, 24 hr, 20°C)

(注) 表4.5.2 ~ 4.5.4

$\frac{\text{TOCl}}{\text{Compound}}$	: TOCl生成率 — 物質1Mと塩素が反応して生成するTOClのモル比を百分率で示した
$\frac{\text{CHCl}_3\text{-Cl}}{\text{Compound}}$	: クロロホルム生成率 — 物質1Mと塩素が反応して生成するクロロホルム中の塩素のモル比を百分率で示した
$\frac{\text{CHCl}_3\text{-Cl}}{\text{TOCl}}$	: TOClに占めるCHCl <sub>3</sub> -Cl
C-Cl	: 化合物1Mが消費する塩素量
$\frac{\text{CHCl}_3\text{-Cl}}{\text{C-Cl}}$	: 消費塩素量に対するクロロホルム中の塩素量
$\frac{\text{TOCl}}{\text{C-Cl}}$	: 消費塩素量に対するTOClの存在率

出典

相沢、長谷川、足立、真柄：塩素処理による有機化合物の全塩素化合物(TOCl)生成特性、水質汚濁研究 vol. 7, №2 p36 ~ 45 (1984)

表 4.5.5 有機化合物と塩素との反応性による分類

第 1 グループ	第 2 グループ	第 3 グループ
1 Acetone	6 Diacetyl	11 Urea
2 Methyl Ethyl Ketone	8 Acetoaldehyde	23 Phenol
3 Methyl Butyl Ketone	9 n-Butyl Aldehyde	24 Aniline
4 Acetyl Acetone	10 Glyceraldehyde	30 1.4-Phenolsulfonic Acid
5 Acetonyl Acetone	11 Pyruvic Aldehyde	31 1.2-Dihydroxy Benzene
7 Ethyl Aceto Acetate	12 Butyric Acid	33 1.4-Dihydroxy Benzene
13 Caprylic Acid	14 Pyruvic Acid	34 1.2.3-Trihydroxy Benzene
15 Levulinic Acid	18 Oxalacetic Acid	38 1.3-Oxybenzoic Acid
16 Citric Acid	20 Benzene	39 1.4-Oxybenzoic Acid
17 Acetonedicarboxylic Acid	21 Toluene	40 1.2-Aminobenzoic Acid
29 Acetophenone	22 Benzene sulfonic Acid	41 1.3-Aminobenzoic Acid
32 1.3-Dihydroxy Benzene	25 Benz Aldehyde	42 1.4-Aminobenzoic Acid
35 1.2.4-Trihydroxy Benzene	26 Benzyl Alcohol	47 1.2-Aminoacetophenone
36 1.3.5-Trihydroxy Benzene	27 Benzoic Acid	48 1.3-Aminoacetophenone
37 1.2-Oxybenzoic Acid	45 1.2-Methoxy Benzoic Acid	49 1.4-Aminoacetophenone
43 1.3-Acetylbenzoic Acid	46 1.4-Methoxy Benzoic Acid	50 1.2-Oxyacetophenone
44 1.4-Acetylbenzoic Acid		51 1.3-Oxyacetophenone
		52 1.4-Oxyacetophenone
		53 1.2-Amino Phenol
		54 1.3-Amino Phenol
		55 1.4-Amino Phenol
		56 L-Tryptophan
		57 Tyrosine

名川ら<sup>30)</sup>はアルデヒド、カルボン酸、エステル、アルコール、エーテル、フェノール、アミンなどの有機化合物を塩素処理し、生成するクロロホルム、TOCl を定量し、経時変化、pH の影響を調べ、中性の条件で TOCl を多量に生成するがクロロホルムを生成しないグループ（脂肪族アルデヒド、アミンなど）、中性でクロロホルムを生成し易いグループ（ $\beta$ でケトン構造をもつ化合物、各種フェノールなど）に分類した。

その結果を表 4.5.6 に示す。

また、表 4.5.7 に示すようにタンパク質はフミン酸と同程度のクロロホルムと TOC 1 を生成すると述べている。

表 4.5.6. 有機化合物と塩素の反応により生成する TOC<sub>1</sub>、POC<sub>1</sub>、クロロホルム

	TOC <sub>1</sub> ( $\mu\text{g/l}$ )	POC <sub>1</sub> ( $\mu\text{g/l}$ )	Chloroform ( $\mu\text{g/l}$ )
<b>Aldehydes</b>			
Acetaldehyde	6000	11	9
Propionaldehyde	660	50	<5
Butyraldehyde	830	17	<5
Isobutyraldehyde	160	13	<5
Valeraldehyde	460	<5	<5
Hexanal	720	120	<5
<b>Ketones</b>			
Acetone	690	360	270
Ethyl methyl ketone	120	120	120
Acetophenone	640	380	410
2,4-Pentanedione	7400	6100	2000
3,5-Heptanedione	5400	2800	2500
2,5-Hexanedione	1100	600	480
<b>Carboxylic acid</b>			
Pyruvic acid	480	83	73
<b>Phenols</b>			
Phenol	5400	52	32
2,6-Dimethylphenol	1800	470	360
<i>o</i> -Chlorophenol	3500	46	51
3,5-Dichlorophenol	6900	680	640
2,4,6-Trichlorophenol	1800	130	140
Catechol	160	20	22
Resorcinol	3700	3000	2100
2-Methylresorcinol	1400	90	90
4-Methylresorcinol	4900	3000	1600
Hydroquinone	590	110	120
Pyrogallol	1400	12	<5
Phloroglucinol	2800	510	450
1-Naphthol	500	12	<5
1,3-Naphthalenediol	3500	2700	2200
<b>Amines</b>			
Triethylamine	470	8	<5
Aniline	1100	160	16
<i>N</i> -Methylaniline	1700	410	65
<i>N,N</i> -Dimethylaniline	1300	460	80
2,6-Dimethylaniline	700	280	260
1-Naphthylamine	850	12	12
<i>o</i> -Phenylenediamine	410	<5	<5
<i>m</i> -Phenylenediamine	1300	<5	<5

Organic compounds: 10 mg/l, Chlorine: 20 mg/l, pH: 7, Reaction time: 24 h.

(注) TOC<sub>1</sub> : 全有機塩素量      POC<sub>1</sub> : 揮発性有機塩素量

表 4.5.7 希薄水溶液中でのタンパク質と塩素の反応による  
TOCl、POCl、クロロホルムの生成

	TOCl ( $\mu\text{g}/\ell$ )	POCl ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Chloroform ( $\mu\text{g}/\ell$ )
$\alpha$ -Casein	360	80	90
Hemoglobin	510	140	160
Ribonuclease	470	82	77
$\beta$ -Lactoglobulin	380	77	81
Lysozyme	840	150	170
$\alpha$ -Chymotrypsinogen-A	600	120	130
Humic acid	770		220

Protein: 10 mg/ℓ、 Chlorine: 20 mg/ℓ  
pH: 7、 Reaction time: 24 h

## (2) 原油中の成分物質と塩素の反応

前項の有機化学物質と塩素との反応についての検討結果から、THMを生成し易い化学物質の種類がかなり判明したので、この物質と原油中の化学成分を比較し、原油を含む海水を塩素処理した場合のTHM生成の可能性を検討した。本調査で仮想した流出原油の化学成分は第2章の表2.4.2のとおりである。THM生成実験に使用された物質と原油成分とに共通する物質について比較してみると、原油成分中のベンゼン、トルエンは、相沢等によると塩素との反応量が少なく、その15～19%が有機塩素化合物になり、そのうち、クロロホルムはその2～2.6%で、大部分はTHM以外の有機塩素化合物になる。すなわち、塩素と反応しても、THMの生成量は10  $\mu\text{g}/\ell$ 程度で極めて微量しか生成しない。

また、ナフテン系原油に含まれるナフテン酸については、塩素との反応に関するデータはないが、ナフテン酸と同じカルボン酸であるカプリル酸、酪酸が少量ながらTHMを生成することから推定し、ナフテン酸もいくらかのTHMを生成することが考えられる。

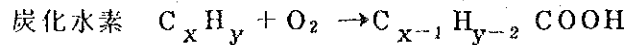
その他の成分については、明確なデータはないのではっきりしないが、成分の中には塩素と反応し有機塩素化合物となるがTHMを生成しないもの、あるいは極く微量THMになるものもあるかと考えられるが、明言するためには今後の詳細な実験研究に待つ必要がある。

## (3) 風化原油と塩素の反応

海水中へ流出した原油は風化を受け、酸化あるいは分解、多少のバクテリアによる

作用も併行して起こり、Hansen によると油膜の下の水層中の有機物の  $1.700 \text{ cm}^3$  の  $\text{C}_x\text{H}_y$  の吸収ピークの増加より著しく大きく、表面の油フィルム中でも  $\text{CO}$  による吸収の増加が2次曲線的に増加するという。<sup>31)</sup>

結論的には、約  $25^\circ\text{C}$  の水温下、油の光化学的分解は  $0.07\%/\text{d}$  であったという。



という反応を Hansen は考えた。

その後、石油系炭化水素分解物の内容が研究され、アセトンを中心とするケトン類、フェノール類、クレゾール酸等への分解経路が実証された。<sup>32)</sup>

以上より海水中へ放出された原油は風化を受け酸化分解され、カルボン酸、アセトン、フェノール、クレゾールに分解され、炭化水素に官能基を生ずる。アセトンは、消費塩素量の  $55\%$  が有機塩素化合物の生成に関与し、有機塩素化合物の約  $20\%$  がクロロホルムになる。

フェノールは塩素消費量の約  $9\%$  が有機塩素化合物になり、その約  $9\%$  がクロロホルムになる。クロロホルムの生成率は  $8.5\%$  である。

従って、原油が酸化分解したものの場合はクロロホルムの生成が多いものと思われる。

#### (4) 油分溶解海水と塩素の反応

Ali<sup>33)</sup> の室内実験によると、海水単独あるいは、クウェート原油の水溶性フラクション (WSF) の存在下で海水の塩素処理により生成する主要生成物はプロモホルム ( $\text{CHBr}_3$ ) で、ジブロモクロロメタン及び微量のプロモジクロロメタンが含まれる。また、図 4.5.4 に示すとおり、WSF の添加によりプロモホルム量が増加している。したがって、海水中に原油が流出し、油分の溶解した海水が海水淡水化の原水として塩素処理された場合、THM の生成量が原油成分の存在によって増加するものと考えられる。



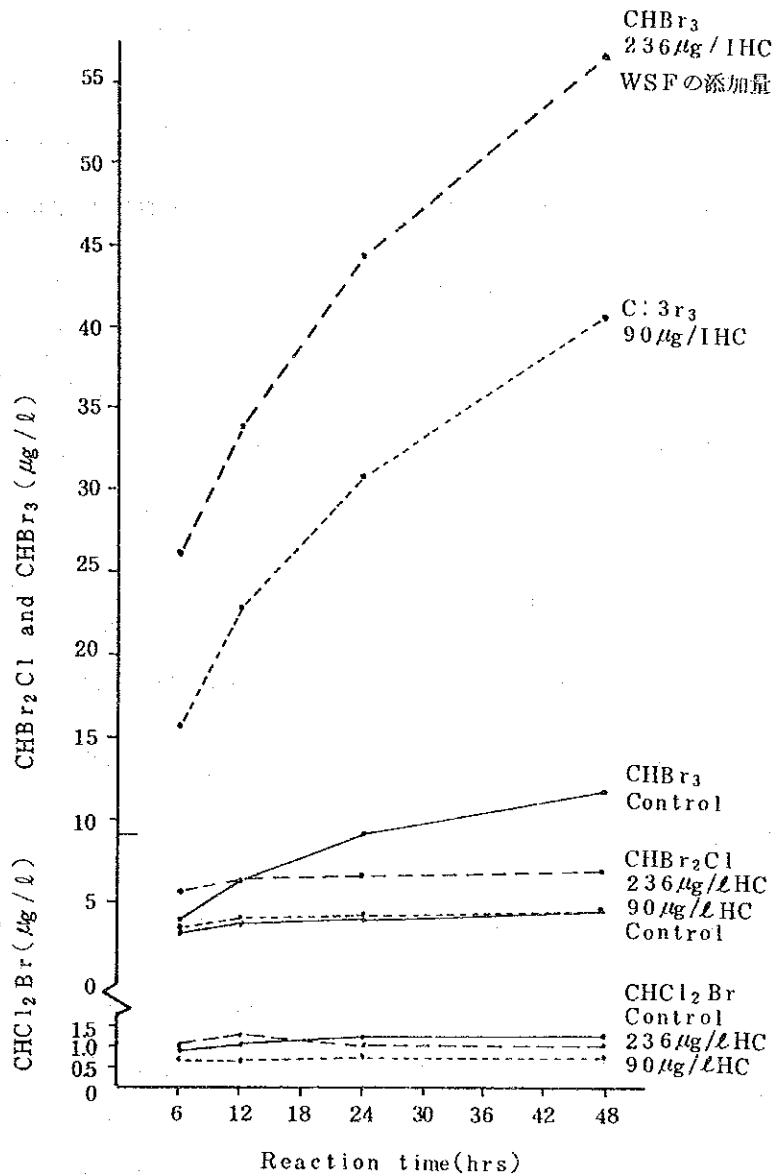


図 4.5.4 クウェート原油のWSF存在下での海水の塩素処理

以上より考え、原油成分のうち主要成分である炭化水素は反応性が小さいが、反応性のあるものあるいは酸化生成物は、塩素処理により有機塩素化合物となり、その一部が更にTHMまで反応し、大部分は有機塩素化合物でとどまるものと思われる。

THMの生成量は塩素との反応時間によりかなり変化するので、実プラントに供給される海水中のTHMの量については、現地原海水に油を添加、塩素注入量、反応時間を現地に合せた条件で塩素処理実験を実施することにより明確になるであろう。

#### 4.5.4 生産水中へのトリハロメタン (THM) 混入の可能性

海水淡水化プロセスにおいて、THMがプラント内でどのように生成するか、THM及びその前駆物質が生産水にどの程度移行するか、また、生産水中の汚染成分が、後塩素処理により、THMが生成する可能性があるかどうかについて考える。

##### (1) 海水淡水化プラント内でのTHMの生成

対象プラント内の海水の条件は、温度35~100℃、滞留時間約3分、残留塩素0.1mg/lである。このようなプラント内の条件とTHMの生成との関係について考えてみる。

THMの生成反応式は、フミン酸を基質とした場合、4.5.2(2)に述べたとおり、次のように示される。

物質濃度mg/l、時間はhourを単位としている。

$$[\text{THM}] = k (\text{pH} - 2.8) [\text{フミン酸}] [\text{塩素}]^m t^n$$

$$k = 0.83 \times 10^{-3}$$

$$m = 0.25$$

$$n = 0.35$$

上記、係数はフミン酸の場合の値であり、前駆物質が変わり、温度が変化すれば、当然係数も変化する。

ただし、浦野氏によると、一定時間後のTHM生成量は10℃から50℃になると約7倍になったが、m、nともに温度による変化は無視できるといふ。塩素の反応性を考えれば、塩素注入と同時に反応が開始されTHMは生成するものと思われる。

前記反応式の実験データは20℃の反応であるが、35℃~90℃になれば反応速度は著しく早くなる。これについては、煮沸によるTHMの除去に関する実験結果(図6.2.2)からも明らかなように昇温するとTHMは増加を始め、100℃近くになると急速に増加している。したがって図4.5.2のカーブはかなり上の方へ上り、初期の生成量は急上昇するものと思われ、当然プラント内での滞留時間3分間でもTHMは生成すると考えられる。

このようなTHM生成反応を遅らせるようなインヒビターがあれば都合がよいが、現時点では、このような物質はみつかっていない。しかし、前記のTHM生成反応式はpHが低下するとTHM生成速度が減ずることを示している。

図4.5.5は、pH = 9 から pH = 7 に下げた場合 THM が約50%も減ることを示している。図はモル生成量 (THM生成モル数/消費塩素100モル) が pH の関数になっており pH の上昇によって THM の生成が大きく上昇することを示している。

このことから THM を減らすには pH を下げて塩素処理し、残留塩素がなくなった時点で pH を上げればよいといえる。しかし、Morris と Brown によれば pH を上げると塩素がなくとも THM が生成するという。それは低 pH において塩素と化合した中間生成物が pH を上げた時に加水分解して THM をつくることによるらしい。

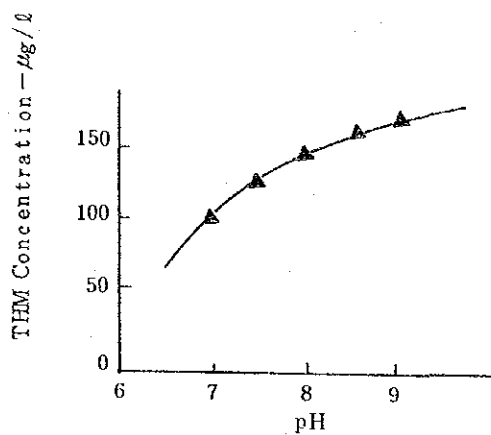


図 4.5.5 THM 形成におよぼす pH の影響

そこでこの確認実験を行なった結果は表 4.5.8 のとおりで、塩素と接触している間に pH を下げると効果的である。アンモニアによる残留塩素の除去は、チオ硫酸による場合よりも THM の生成を増している。

すなわち、pH を低めて塩素化し、その後、残留塩素を除去し pH を元に戻すことにより THM の低減を図ることができる。

表 4.5.8 THM 形成に及ぼす pH 低下の効果

条 件	THM- $\mu\text{g}/\ell$
pH 9.0; 5 mg/ $\ell$ ; 1 h; クエンチ	18.0
pH 6.0; 5 mg/ $\ell$ ; 1 h; クエンチ	6.94
pH 6.0; 5 mg/ $\ell$ ; 1 h; pH 9.0; クエンチ	10.1
pH 6.0; 5 mg/ $\ell$ ; 1 h; NH <sub>3</sub> ; pH 9.0	10.7

[註] 最終 pH に 24 時間貯蔵後、試料を分析

(2) THMの生産水への移行

THMの水に対する溶解性は大きく、そのヘンリー常数(H)は次のとおりで、溶解油成分のベンゼン、トルエンよりかなり大きい。

THM	H (mol/kg·atm at 25°C)
クロロホルム	0.2937
ブロモジクロロメタン	0.4699
ジブロモクロロメタン	1.2755
ブロモホルム	1.860

また、これからその分圧と濃度との関係を図4.5.6に示す。

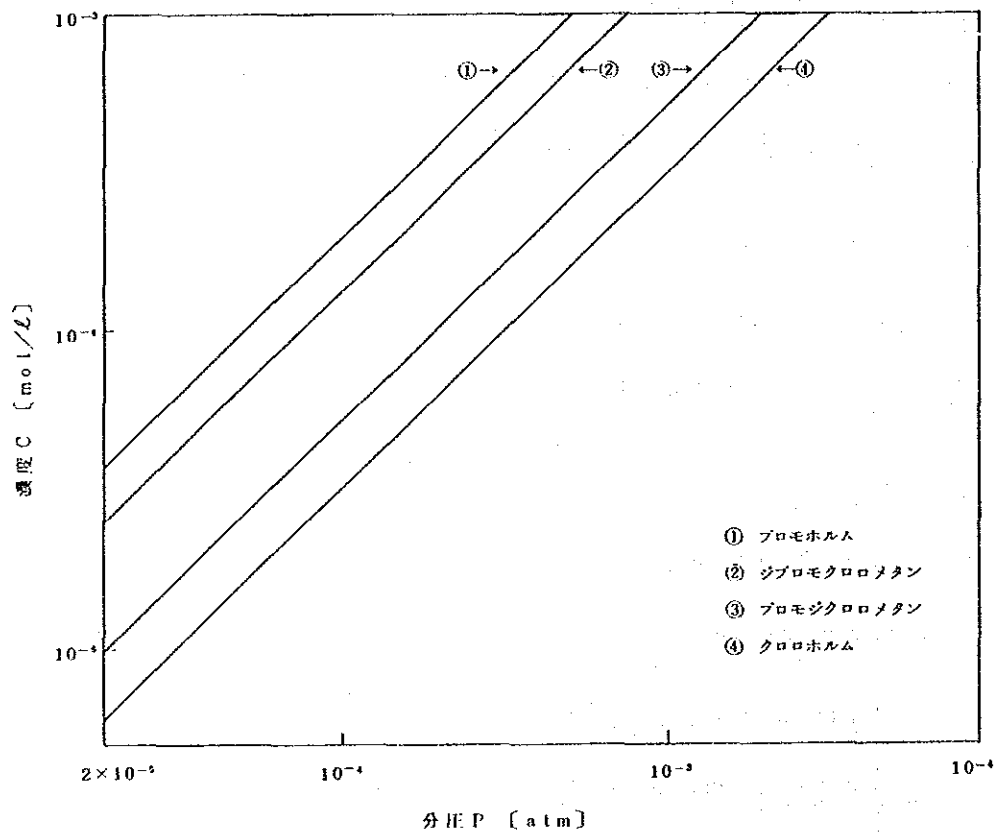
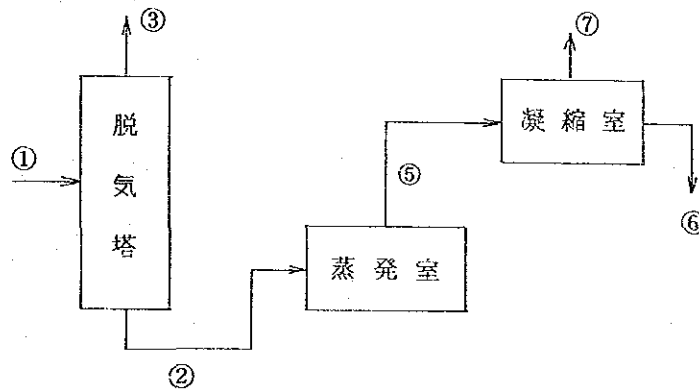


図4.5.6 THMの濃度Cと分圧Pとの関係

原海水中にクロロホルム、ブromホルムそれぞれ100 μg/l含まれていると仮定した場合のMSFプラント内での物質収支を、4.4.3(2)で検討した式により試算すると表4.5.9のとおりとなる。

表 4.5.9 THMのMSFプラント内での物質収支

系	温度 ℃	脱気塔入口①	脱気塔出口②	蒸発水⑤	生産水⑥	除去率 (1 - $\frac{⑥}{①}$ )%
クロロホルム-水	35	100 μg/l	37 μg/l	12.1 μg/l	45 μg/l	55
ブromホルム-水	35	100 μg/l	79 μg/l	257 μg/l	202 μg/l	--



すなわち、脱気塔におけるTHM低減率は40~80%で完全には低減できない。生産水中にはクロロホルムでは45 μg/l、ブromホルムの場合は202 μg/l混入してくることになり、ブromホルムについてはむしろ濃縮される。

(3) THM前駆物質の生産水への移行

海水中のフミン酸、フルボ酸等の前駆物質は一般にTOC含有量として10 mg/lといわれている。この前駆物質は分子量が数千~数万の高分子化合物で揮発性はほとんどなく、生産水へは移行しない。したがって、海水中の前駆物質が生産水中に移行し、塩素との反応によってTHMを生成することは考慮する必要がない。

しかしながら、原油の酸化生成物は4.5.3に述べたとおり、THMの前駆物質となる恐れがある。原油の酸化生成物の成分にはカルボン酸、アセトン、フェノール、クレゾール等がある。これらの物質の水への溶解度は一般に大きい。脱気塔では容易に放散されず、蒸発凝縮工程をへて生産水に溶解する。

例えばアセトンについてみると、ヘンリー常数は17.73 mol/l·atm(25℃)である。この値を用いて、アセトンが海水に10 mg/l混入したケースでのMSFプ

ラント内での物質収支を4.4.3(2)で述べた式に従って計算すると、表4.5.10のとおりとなる。脱気塔処理水中のアセトン濃度は9.6 mg/ℓ、生産水中のアセトン濃度は28.7 mg/ℓと、アセトンは生産水中に濃縮される。

表4.5.10 アセトンのMSFプラント内での物質収支

系	温度 ℃	脱気塔入口① mg/ℓ	脱気塔出口② mg/ℓ	蒸発水⑤ mg/ℓ	生産水⑥ mg/ℓ
アセトン-水	35	10	9.6	30	28.7

(4) 生産水の塩素処理によるTHMの生成

生産水の後処理として塩素注入を行った場合、4.5.3に述べたように、生産水に原油酸化生成物が含まれる場合はTHMが生成することが考えられる。

酸化生成物と塩素との反応性については有機化合物によって差異はあるが、かなりの物質がクロロホルムを生成させるということがわかっている。

例えばアセトンについてみると、10 mg/ℓのアセトン水溶液に対する塩素添加反応（反応条件：塩素注入量20 mg/ℓ、pH7、反応時間24 h）の実験に関する表4.5.6のデータをそのまま適用すれば、アセトン10 mg/ℓを含む生産水の塩素処理により、クロロホルム濃度は270 μg/ℓとなる。

これらの知見から判断して、海水の油汚染が発生した状態で、生産水の後塩素処理を行えば、THMが生成する可能性が大である。

しかしながら、その生成量等の詳細については現時点で推算するにはデータが不足しており、今後の課題であろう。