

サウディ・アラビア王国
海水淡水化技術協力計画調査

報 告 書

要 約

平成 4 年 7 月

国 際 協 力 事 業 団

鉦調査

CR(3)

92-136

JICA LIBRARY



1099499(4)

24c9³

サウディ・アラビア王国
海水淡水化技術協力計画調査
報 告 書

要 約

平成 4 年 7 月

国際協力事業団

国際協力事業団

24093

目 次

第 1 章	背景及び概要 -----	1
1.1	背景及び目的 -----	1
1.2	経緯 -----	1
1.3	研究協力の概要 -----	2
第 2 章	共同研究の内容及び実施方法 -----	5
2.1	共同研究の内容 -----	5
2.2	共同研究活動の実施体制 -----	6
2.3	実験研究及び文献調査研究の実施 -----	9
2.4	研究センターの運営指針策定の方針 -----	10
2.5	「技術移転」の実施方針及び方法 -----	11
第 3 章	実験研究 -----	13
3.1	M-1 スケール防止に関する室内実験 -----	13
3.2	M-4 多段フラッシュ法プラントの熱放棄部における 海水淡水化中の分散油の分析実験 -----	21
3.3	R-2 海水の前処理実験 -----	27
3.4	R-6 ハイブリッド型逆浸透法における膜の選択実験 --	33
第 4 章	文献調査研究 -----	39
4.1	M-2 数種類の材料の腐食傾向に関する研究 -----	39
4.2	M-3 腐食測定器による腐食に関する研究 -----	45
4.3	R-1 逆浸透における殺菌法に関する研究 -----	51
4.4	R-3 膜洗浄排水の処理に関する研究 -----	63
4.5	R-4 膜の選定に関する研究 -----	71
4.6	R-5 汚れた膜の化学洗浄に関する研究 -----	83
4.7	R-7 逆浸透法における化学分析の標準化に関する研究-	93

第5章	研究センターの運営指針	-----	101
5.1	海水淡水化の現状	-----	101
5.2	SWCC研究センターの現状	-----	101
5.3	SWCCにおける研究所の位置づけ	-----	102
5.4	研究センターの運営	-----	103
5.5	人材育成	-----	105
5.6	情報管理	-----	105
5.7	研究施設・機器等の保守・管理	-----	106
第6章	技術移転	-----	109
6.1	背景	-----	109
6.2	サウジ人研究員の現状	-----	109
6.3	実施方法	-----	109
6.4	実施結果	-----	110
6.5	各テーマ毎の具体的技術移転内容	-----	111
第7章	まとめ	-----	115
7.1	蒸発法	-----	115
7.2	逆浸透法	-----	116
7.3	研究センターの運営指針策定	-----	118
7.4	技術移転	-----	119
7.5	総括	-----	119

表 目 次

表 1	共同研究の担当者	8
表 2	油分分析法の評価	2 3
表 3	蒸留水への油分移行量	2 4
表 4	蒸留試験後の留分・ブライの油分濃度	2 5
表 5	凝集剤の酒類、添加量、凝集濾過後の油分濃度	3 0
表 6	平膜の逆浸透膜の仕様	3 5
表 7	各実験の試験条件	3 6
表 8	高耐熱性 RO 膜	7 6
表 9	膜特性の比較	7 9
表 10	代表的海水淡水化用膜	8 0
表 11	膜の劣化及び汚染	8 6
表 12	膜の種類別洗浄方法	8 9

目 次

図1	共同研究の実施体制	7
図2	M-7ルリ度に対する滞留時間の影響	17
図3	M-7ルリ度に対するスケール抑制剤濃度の影響	17
図4	M-7ルリ度に対する温度の影響	17
図5	全膜の通過量と塩排除率の関係	36
図6	各種膜の耐遊離塩素性及びPH範囲	77
図7	各種RO膜の性能	78
図8	実験設備の基本フロー	88
図9	洗浄結果の評価	90

第 1 章 背景及び概要

第1章 背景及び概要

1.1 背景及び目的

サウディ・アラビア王国は、昭和51年(1976年)の第二次5か年計画において、大規模な工業化及び都市の社会基盤整備の方針を立て、その後着々と国家建設を推進している。このため、同国にとって大量の工業用水及び生活用水の確保は重要な課題であり、その気象条件から必要な用水の大部分を海水に頼らざるを得ないことから、近年ますます海水淡水化プラントの役割の重要性が増してきている。

これらの事情を背景として、同国の将来に亘っての水供給を確実なものにするため、昭和50年(1975年)11月サウディ・アラビア王国海水淡水化公団(以下、SWCC)総裁より日本国に対し、海水淡水化技術に関する協力要請があった。これを契機として、日-サ間で数度に亘る事前交渉が行われた後、国際協力事業団(以下、JICA)及びSWCCは昭和57年(1982年)1月本件実施に関する合意議事録(以下、R/D)に署名し、海水淡水化技術協力事業(以下、技術協力事業)が開始された。

本技術協力事業は日本国が有する海水淡水化技術をサウディ・アラビア王国に移転することを目的とし、研究及び訓練の部門から成っている。本報告書は本技術協力事業のうち、研究に係わる部門(以下、研究協力)について取りまとめたものである。

1.2 経緯

本研究協力の経緯の要点は、次の通りである。

- | | | |
|------------------|-----|--|
| (1) 昭和57年(1982年) | 1月 | 技術協力のR/Dの署名
(1月12日付) |
| (2) 昭和62年(1987年) | 10月 | 技術協力の3年間延長に関する署名が行われた(昭和64年2月28日まで) |
| (3) 平成2年(1990年) | 12月 | 再延長に際し、研究協力の内容につき基本的合意を得た。 |
| (4) 平成3年(1991年) | 4月 | 湾岸戦争の影響で遅れていた再延長に係わる署名が行われた(平成4年2月29日まで) |

1.3 研究協力の概要

本研究協力の内容は、次の4項目より成る。

- (1) 研究所の設立
- (2) 基礎実験及び多段フラッシュ法（以下、MSF）テストプラント等によるMSF海水淡水化に係わる研究
- (3) 基礎実験及び逆浸透法（以下、RO）テストプラント等によるRO海水淡水化に係わる研究
- (4) 化学分析に係わる研究

上記の研究協力の実施に際し、今まで行われた協力活動を分類すると、

- ① 研究所の設立に関する協力
- ② 共同研究のための研究設備に関する協力
- ③ 日本におけるサウジ人研究員の研修
- ④ 共同研究の実施を通じての協力

が主なものである。以下、項目ごとに概要を述べる。

(1) 研究所の設立に関する協力

研究所の設立に際し、必要な事項は、建物の設計及び建設、研究用機器及び資材の調達などの他、研究所の運営に係わるものがある。

JICAは、SWCCが研究所の建物及び付属施設を建設する際に技術的アドバイスをを行った。また研究所の運営に係わる研究センターの位置付け、研究課題、人材育成、情報管理などについても提言を行った。

(2) 共同研究のための研究設備に関する協力

本研究協力に適したMSFテストプラント及びROテストプラントの設計及び製作を行い、SWCCに送付した。

研究所に設置すべき研究用機材については、まず本研究協力を推進するために必要な基本的な研究機器及び資材を送付した。また、これら供与機材の使用法についても専門家を派遣して技術指導を行った。

(3) 日本におけるサウディ人研究者の研修

平成元年(1989年)、SWCC所属のサウディ人研究員3名に対し、本邦研修を実施した。研修は、海水淡水化技術の一般的な講義とともに各自の専門分野についての講義及び実験を行って、本研究協力事業を効果的に実施する一助とした。

(4) 共同研究の実施を通しての協力

昭和59年(1984年)11月、研究テーマとしてMSF関係4テーマ、RO関係7テーマの合計11テーマを実施することでJICAとSWCCは合意した。平成3年(1991年)7月の協議では共同研究を具体化するにあたり、その後の技術の進歩、ニーズの変化等を勘案し、11のテーマに関し実施細目が決められた。

また、研究センターの運営指針に関しても、報告書としてまとめることとなった。

本報告書の第3章以下は、これらの成果について記述したものである。すなわち、第3章は共同研究テーマのうち、実験研究、第4章は文献調査研究について述べ、第5章は研究センターの運営指針策定、第6章は技術移転、第7章はまとめとした。

第 2 章 共同研究の内容及び実施方法

第2章 共同研究の内容及び実施方法

2.1 共同研究の内容

本研究協力における共同研究は、以下の11のテーマについて実施された。

MSFに関する研究テーマ

- (1) M-1 スケール防止に関する室内実験
- (2) M-2 数種類の材料の腐食傾向に関する研究
- (3) M-3 腐食測定器による腐食に関する研究
- (4) M-4 多段フラッシュ法プラントの熱放棄部における海水淡水化中の分散油の分析実験

ROに関するテーマ

- (5) R-1 逆浸透における殺菌法に関する研究
- (6) R-2 海水の前処理実験
- (7) R-3 膜洗浄排水の処理に関する研究
- (8) R-4 膜の選定に関する研究
- (9) R-5 汚れた膜の化学洗浄に関する研究
- (10) R-6 ハイブリッド型逆浸透法における膜の選択実験
- (11) R-7 逆浸透法における化学分析の標準化に関する研究

効率的に研究協力を実施するために、双方の専門家で検討を重ねた結果、実施方法として、文献調査及び実験を併用した研究（以下、実験研究）と文献調査を中心とした研究（以下、文献調査研究）との分けることになった。

上記研究テーマの中M-1、M-4、R-2及びR-6を実験研究、M-2、M-3、R-1、R-3、R-4、R-5及びR-7を文献調査研究とすることになった。

2. 2 共同研究活動の実施体制

本共同研究は、以下に示す体制で実施された。

- (1) J I C A 及び S W C C の代表からなるジョイントミーティングを共同研究実施のための最高機関とした。
- (2) ジョイントミーティングの下にジョイント・テクニカル・チーム (J T T) を置いた。
- (3) J I C A 及び S W C C から選ばれた合計 2 名のチームリーダーが、日常に起こる事項について協議し、決定した。
- (4) 実験研究に関しては、チームリーダーの下に R O 関係 2 グループ、M S F 関係 2 グループがあり、それぞれの研究を担当した。

これらを図示すると、図 1 のようになる。

また、S W C C 及び J I C A の研究テーマごとの担当者を表 1 に示す。

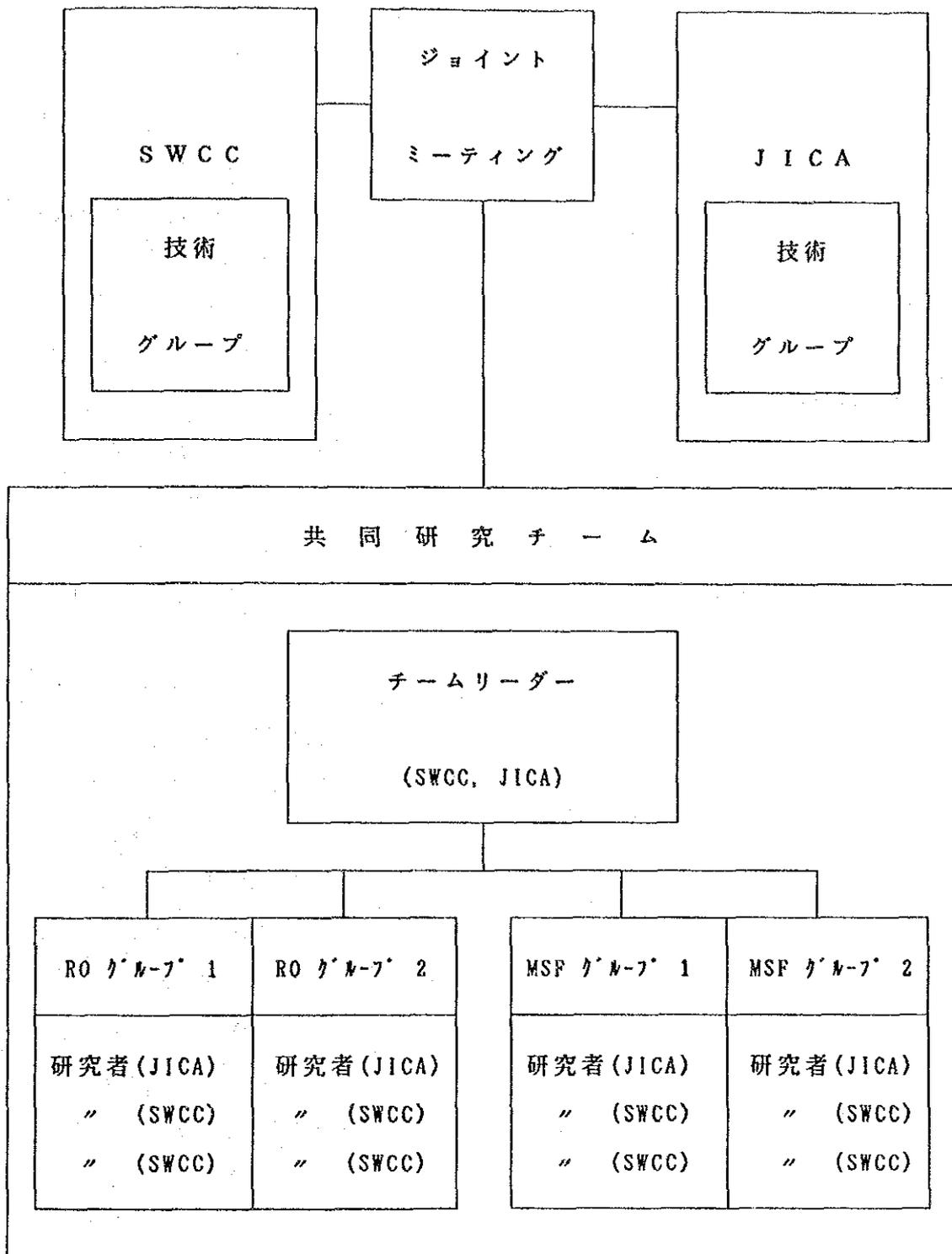


図1 共同研究の実施体制

表1 共同研究の担当者

研究NO	研究の種類	J I C A チーム	S W C C チーム
M 1	実験研究	浜田 忠嗣 藤田 航三	Dr. Essam E. F. El-Sayed Saad A. Al-Sulami
M 2	文献調査研究	藤原 和雄	Dr. S. Basu Dr. Nadeem A. Siddiqi
M 3	文献調査研究	榎野 秀夫	Dr. S. Basu Dr. Shahreer Ahmed
M 4	実験研究	浜尾 良雄 井上 司郎	Saad A. Al-Sulami Dr. Azhar A. Nomani
R 1	文献調査研究	杉本 幸信	Hassan Munshi
R 2	実験研究	北川 正博 梅林寺良一	Abdulrahman Abanmy Talal Al-Jarfaley Thomas Mani
R 3	文献調査研究	久保 幸彦	Ibrahim Al-Tisan
R 4	文献調査研究	谷口 良雄	Abdulrahman Abanmy
R 5	文献調査研究	倉友 録治	Talal Al-Jarfaley
R 6	実験研究	平井 光芳 岩堀 博	Abdulrahman Abanmy Thomas Mani
R 7	文献調査研究	田中 良弘	Saad A. Al-Sulami

2.3 実験研究及び文献調査研究の実施

研究の開始に先立ち、1991年10月、JICAよりSWCCに研究員を派遣し、共同研究に関する基本方針、内容、実施方法、SWCC側の便宜供与事項などの説明及び協議を行った。

(1) 実験研究

- ① SWCCのプロジェクトサイトにJICA研究員が平成3年10月より平成4年1月まで滞在し、SWCCの研究員と共同で実験研究を実施した。
- ② 文献の機械検索は主にJICAチームが担当し、その他の資料収集は共同で実施し、まとめは共同で実施した。
- ③ JICA及びSWCCの研究員は共同で、実験準備、実験及び実験結果のまとめを行った。また、共同で関連情報の整理を実施した。
- ④ JICA及びSWCCの研究員が共同で報告書を作成した。

(2) 文献調査研究

- ① 文献の機械検索は主にJICAチームが担当した。
- ② SWCCチームは日本で入手できない関連資料をJICAチームに提供した。
- ③ 文献検索結果及び関連資料の整理は共同で行った。

(3) 実験研究及び文献調査研究のまとめ作業

- ① 1992年2月末、JICAチームは実験研究及び文献調査研究の報告書(案)をドラフト・ファイナル・レポートとしてSWCCに提出した。
- ② SWCCチームとJICAチームは、1992年6月末まで数回にわたり、ドラフト・ファイナル・レポートを基に文書による技術的検討を実施した。
- ③ JICAチームは、これまでの検討結果を踏まえ、1992年7月に、ファイナル・レポートとして纏めた。

2.4 研究センターの運営指針策定の方針

研究センターの運営指針策定に当たっては、SWCCのおかれている立場を十分に考慮する必要がある。すなわち、SWCCは世界最大の海水淡水化装置のユーザーであり、ユーザーの立場で技術開発を実施する場合の運営指針が必要である。従って、実験研究及び文献調査の共同研究を通してSWCCの現状を理解した上、以下の項目について提言としてまとめた。

- (1) 海水淡水化研究の現状
- (2) SWCC研究センターの現状
- (3) SWCCにおける研究センターの位置付け
- (4) 研究センターの運営
- (5) 人材育成
- (6) 情報管理
- (7) 研究施設・機器等の保守・管理

2. 5 「技術移転」の実施方針及び方法

(1) 技術移転の対象者

S W C C 研究センターには、博士号を持った外人研究員とサウディ人の研究員（経験年数 3 - 5 年）がいるが、前者はあくまでアドバイザーであるので対象外とし、後者のサウディ人の研究員を対象とした。

(2) 実施方法

サウディ人研究員の現状を勘案し、下記の能力の向上を目指した O J T を実施した。なお、外人研究員には、J I C A チームの技術移転に際してアドバイザーの立場で側面的に援助を依頼した。

- ① 文献調査能力
- ② 研究計画の立案能力
- ③ 実験計画の立案能力
- ④ 実験技術
- ⑤ 実験データの解析能力
- ⑥ 報告書作成技術能力

第 3 章 实 验 研 究

第3章 実験研究

3.1 M-1 スケール防止に関する室内実験

1. 緒言

スケーリングの防止に関しては、現在2つの方法、すなわち酸添加法と薬剤添加法が実用化されている。防食性及び運転操作の簡便性等から、中東地域では、薬剤添加法がスケール防止の主流となっている。しかし最近海水汚染が問題になっているにもかかわらず、汚染海水を原海水とした場合のスケール防止効果については不明の点が多い。したがって、本研究は薬剤添加法に与える汚染海水の影響を実験室規模の実験で明かにすることを目的とした。

実験研究を効果的に行うため、まず文献調査を行い、その結果に基づいて実験計画を作成した。実験データの解析においては関連する文献・技術資料などを参照してまとめた。

2. 文献調査

汚染海水（モデルとして原油汚染を取り上げる）の性質及びスケーリング防止技術状況を調査した。

2.1 調査項目

スケール抑制剤の効果に対する油汚染海水の影響

2.2 調査方法

JOIS-JICST, DIALOG等のデータベースを用いたオンライン検索

2.3 調査結果

過去10年間の文献を調査したが、調査項目に該当する文献はなかった。

3. 実験

3.1 実験計画

本実験研究の目的は、スケール抑制剤の効果は油の存在によって、どの様に影響されるかを定量的に把握することである。これらを明らかにするにはブラインの温

度、濃縮度を実機条件に合わせ、かつスケール抑制剤を添加しない場合にスケールを発生させなければならない。したがって本実験研究では、つぎの二つの配慮をした。

A 飽和状態の破壊と沈澱の生成に Na_2CO_3 溶液を添加する。

B 沈澱の生成量をM-アルカリ度の減少量で評価する。

また、海水の濃縮度は Al-Jubail Phase 2 プラントの実績に合わせて、アラビア湾海水の1.4倍相当とした。

なお、実験は一次実験と本実験の2段階に分けて行った。

A. 一次実験

一次実験では、本実験を有効かつ迅速に実施するために、実験に際しての留意事項等を事前に明らかにしておく。

B. 本実験

一次実験で明らかになった実験ノウハウをベースにSWCCの実情に合った実験条件のもとに実施した。

3. 1. 1 過飽和状態の破壊と沈澱の生成

アラビア湾海水は沈澱の発生しない60℃で1.4倍濃縮後、濃縮度一定で90℃に昇温しても、沈澱の発生は認められない。すなわち過飽和状態で安定である。この状態のラインに Na_2CO_3 を添加すると、それは全て CaCO_3 の沈澱生成に消費され、M-アルカリ度は減少し始める。そして Na_2CO_3 を添加していくと、今度はM-アルカリ度が上昇し始める点がある。この状態でラインは飽和状態となる。さらに Na_2CO_3 を添加していくと、 CaCO_3 の溶解度積に従い沈澱の生成とM-アルカリ度の増加が続く。

しかしM-アルカリ度の上昇程度はスケール抑制剤の存在及びその滞留時間(反応時間)によって、また油の存在の有無によって大きく異なる。これらの関係を明らかにすることが本実験の最大のポイントである。

3. 1. 2 沈澱の生成量とM-アルカリ度の減少

本実験研究に使用したようなバッチ式実験装置では、 CaCO_3 沈澱生成量と HCO_3^- 減

少量、すなわちM-アルカリ度減少量とは直接比例関係にあるため、M-アルカリ度（単位：ppm as CaCO₃）の減少量を即CaCO₃換算の沈澱とみなして、この値を沈澱発生の尺度とした。

3. 2 実験条件

実験条件は当初の計画を遵守したが、出来るだけ実際の運転条件、環境条件に合わせるべく、一部変更したところもある。可変因子を次に示す。

- A. ブライン温度 : Al-Jubail Phase 2 プラントの通常運転時における
ブラインヒータ出口温度が90.56°Cであることから、
95°Cとし、これに、80°Cと50°Cを加えた。
- B. ブライン濃縮度 : Al-Jubail Phase 2 プラントの運転条件に合わせ、
1.4倍とした。
- C. スケール抑制剤添加濃度 : ポリカルボン酸系スケール抑制剤の標準的添加濃度
5 ppmを基準とした。
- D. 油添加濃度 : 1~100×10⁻³ml/l 間の3条件とした。
- E. スケール抑制剤滞留時間 : 3min, 5min, 17min, および 60min の4条件とした。

3. 3 実験方法

実験は次の二つに大別される。

- A 濃縮海水の調整
- B 沈澱の析出実験

3. 3. 1 濃縮海水（ブライン）の調整

スケール防止法として、薬剤添加法を採用した実機の再循環ブラインを模擬するため、沈澱を発生させないようにして、1.4倍に濃縮するためには、温度60°C以下で減圧蒸発させなければならない。そのために市販のロータリーエバポレーターを使用した。

3. 3. 2 沈澱の析出実験

冷却器付三口フラスコを使用して、凝縮水は全てフラスコに還流させた。また昇温と恒温のためオイルバスと真空ポンプを使用した。

4. 実験結果および考察

4. 1 実験結果

沈澱の発生量を仕込み時のM-アルカリ度から沈澱発生後の残留M-アルカリ度を減じた値に相当すると見なして、各影響因子に対する残留M-アルカリ度を整理した結果を図2、図3、図4に示す。

4. 2 考察

4. 2. 1 M-アルカリ度に対するスケール抑制剤滞留時間および油分濃度の影響

図2は予め5ppmのスケール抑制剤を添加したライン中に1N Na_2CO_3 を添加して、強制的にスケールを発生させた瞬間(添加時のM-アルカリ度は $1,000 + 181.7$ ppm as CaCO_3)から5分、17分、60分後のそれぞれの残留M-アルカリ度と当該時間との関係をプロットした結果である。

まず、5分後のブランク値とスケール抑制剤5ppm添加した時の値を比較すると、後者の残留M-アルカリ度が大で、このことはスケール抑制剤が沈澱の生長を遅らせていることを意味する。しかし、油分が添加されると、沈澱の生長速度は早くなり(M-アルカリ度の消費速度が早くなり)、100ppmも添加すると、M-アルカリ度の消費速度は無添加時の3倍近くまで増大する。

一方、滞留時間が増すと、徐々にこれらの差はなくなり、60分後ではすべての条件で、残留M-アルカリ度は150ppm as CaCO_3 付近に収斂する。この値は Na_2CO_3 添加前のM-アルカリ度相当量で、スケール抑制剤も油も過飽和現象の維持には殆ど関与しない事を意味する。この60分後のデータをみると、油の存在は沈澱の発生には関係なく、スケール抑制剤の作用も結晶に歪みを与えるだけの効果ということになるが、20,000t/d規模の実用プラントにおける循環ラインの滞留時間は2~3分で、最も注目すべきは5分後のデータではなからうか。

このデータから、滞留時間2~3分の実機について油分の存在は、沈澱の発生速度を促進させる要因となり、その程度は油分濃度の高いほど大きいといえることができる。

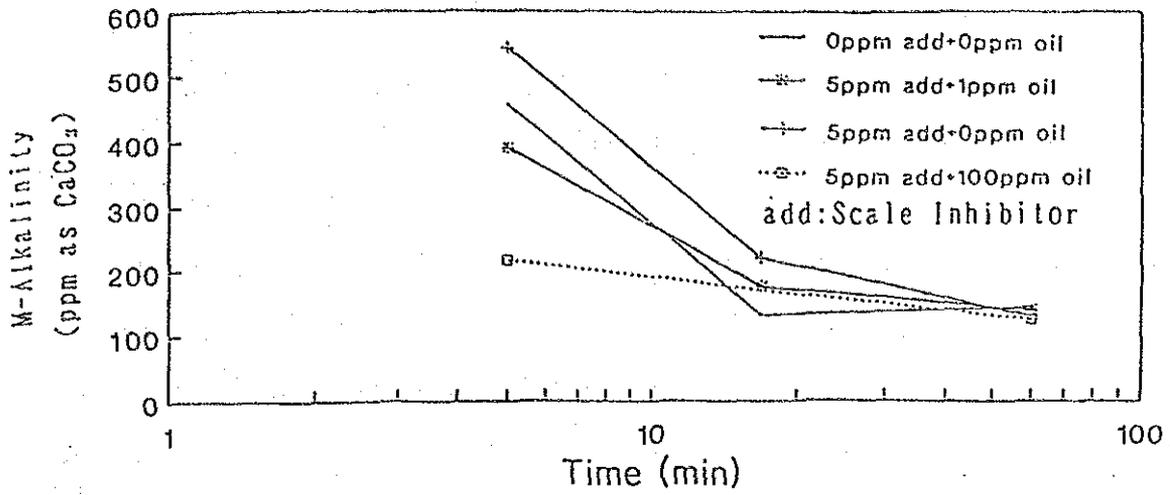


図 2 M-アルカリ度に対する滞留時間の影響 (95℃)

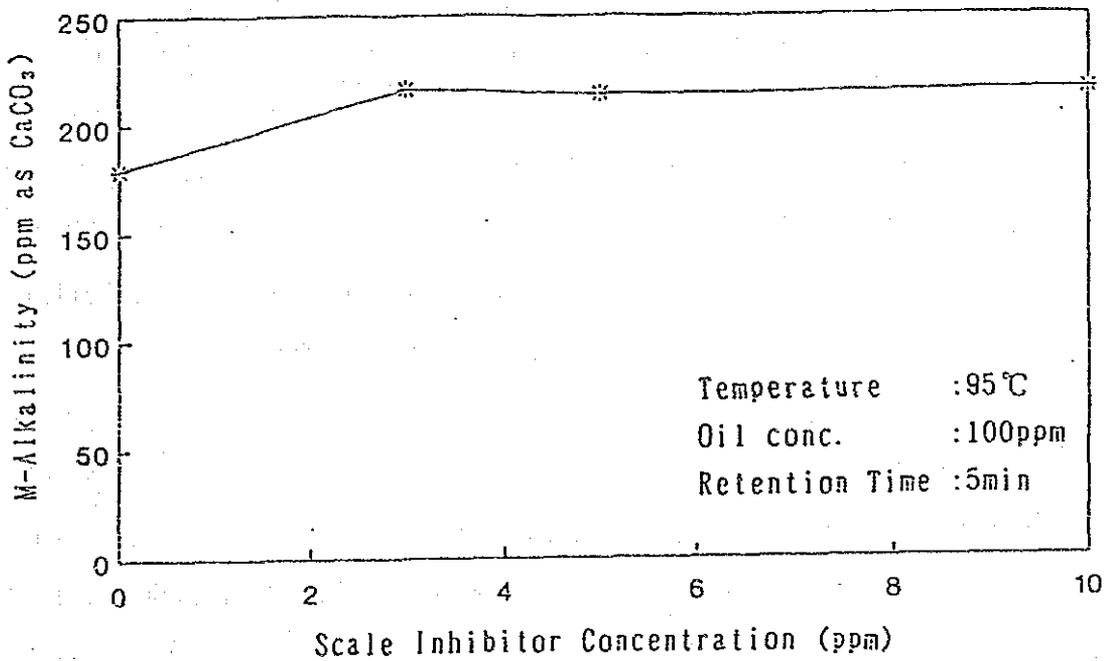


図 3 M-アルカリ度に対するスケール抑制剤濃度の影響

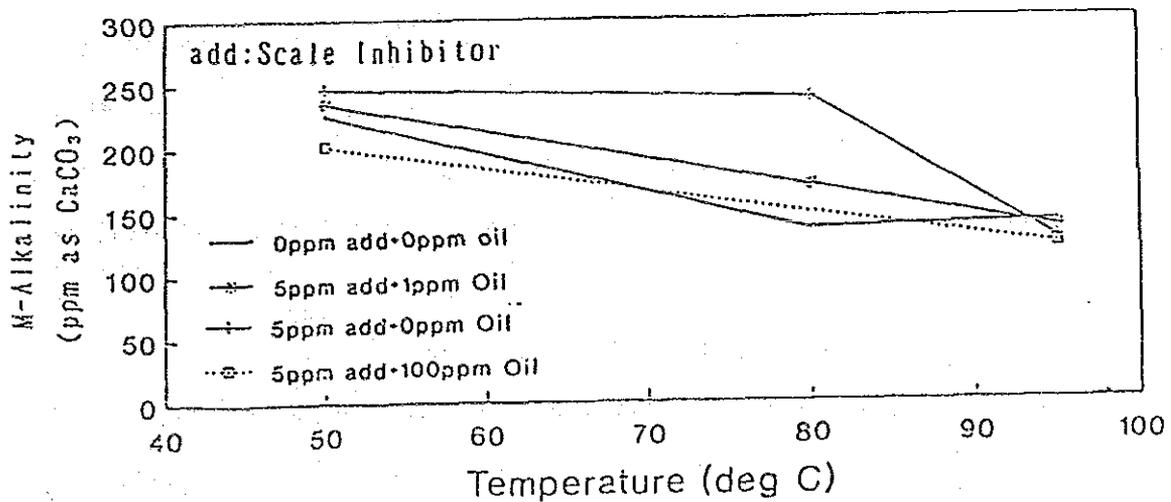


図 4 M-アルカリ度に対する温度の影響 (滞留時間 60分)

4. 2. 2 M-アルカリ度に対するスケール抑制剤濃度の影響

図3は油分濃度100ppmで、スケール抑制剤が沈澱と接触してから5分後の残留M-アルカリ度とスケール抑制剤の添加濃度との関係を95℃の場合についてプロットしたものである。

これから3ppm以上添加しても、沈澱の発生防止には関与しない事が明らかで、この値はAl-Jubail Phase 2 プラントにおけるスケール抑制剤の添加濃度3~4ppmと完全に一致しており、当該プラントのスケールリング防止が有効かつ経済的に行われている事を証明した事になる。またこのことは、本評価法の妥当性を裏付ける結果ともなったといえよう。

4. 2. 3 M-アルカリ度に対する温度の影響

図4はスケール抑制剤が沈澱と接触してから60分、スケール抑制剤濃度5ppm、油分濃度1、および100ppmのときの温度と残留M-アルカリ度との関係をブランク値と共に示したものである。本実験からはつぎの事がいえる。

- A. 滞留時間 60分で 50℃では、油分の影響はそれほど大きくないが、やはり濃度の高い程残留M-アルカリ度も小さくなり、沈澱の生長を促進させている。
- B. 滞留時間 60分で 80℃になると、油分が存在しない時は50℃とほぼ同程度のM-アルカリ度消費量を示すが、油分が存在すると高濃度の油分ほどその値は50℃の時より更に大きくなる。
- C. 滞留時間 60分で 95℃になると、スケール抑制剤の効果及び油分濃度の影響は全くなくなり、M-アルカリ度消費量も増加する。

5. 結論

現在実機に採用されているスケール抑制剤の性能に関して、原海水に原油が混入した場合、その性能がどの様に変化するかを明らかにするため、ラインに炭酸成分を過剰に添加し、強制的にスケール成分を析出させることにより、スケール抑制剤の沈澱析出抑制効果と油分濃度、滞留時間（反応時間）、温度および抑制剤濃度との関係について実験検討した。

これにより得られた結果は次の通りである。

- (1) 油分の存在はスケールリングを促進させる要因となり、その程度は油分濃度の

高いほど大きい。

- (2) 今回使用したポリカルボン酸系スケール抑制剤“X”は、スケーリング発生条件にあるブラインと接すると、沈澱の析出を抑制する能力を持つが、その能力は滞留時間（反応時間）が長くなるにつれて減少する傾向にある。
- (3) 油分の存在下において、実験した温度範囲では、スケール抑制剤“X”を3ppm以上添加しても、沈澱析出抑制効果に差は認められない。

6. 今後の課題

本実験研究はMSFのスケーリングの現象を把握する場合、汚れ成分の発生を第一義的に捉え、その発生量をM-アルカリ度の減少量から評価したものである。しかし‘スケーリングするもの’すなわち、沈澱物が即スケールとして、伝熱管に全て付着するとは限らない。付着するためには伝熱面近傍での濃度勾配が必要で、これがあって始めてMSFの長期安定運転に最も重要な因子である汚れ係数の概念に繋がるものである。またボールクリーニングによるスケールの除去の難易性も汚れ係数の低減と密接な関係にある。

以上のような観点から、原海水に原油が混入した場合における伝熱係数の減少（伝熱管の汚れ係数の増加）を明らかにするための次段階の研究としては、油の種類、濃度、スケール抑制剤の種類等を変えた種々の条件下での汚れ成分の伝熱面への付着状況に関する長時間の実験が必要と考える。

これら伝熱状態での実験としては、直ちにテストプラントを使用することも考えられるが、油をテストプラント内に導入するため、実験条件の変更に際して装置内の洗浄等煩雑な工程を必要とする。また、使用済み油汚染海水の処理問題もある。したがって、本実験の必要性を慎重に検討した上でまず伝熱面を有するベンチスケール規模の実験を行い、実験条件を厳選した上で、テストプラントによる確認実験に移るべきであろう。

3. 2 M-4 多段フラッシュ法プラントの熱放棄部における海水淡水化中の分散油の分析実験

1. 緒言

MSF 装置内における油分の挙動を理解するとともに、生産水質に及ぼす影響を評価し、対策を検討するためには、まず海水中および生産水中の油分の分析方法を確立しておくことが必要である。さらに必要な物性データを調査・整理し、装置内で生じる諸現象（特に、水の蒸発及びそれに併行して生じる油成分の気化・凝縮）を定量化することが重要である。この定量化にあたって、混入油分の組成が単純であれば、化学工学的な解析で十分シミュレートすることも可能である。

このことから本研究では上記実験によって油成分の移行状況を観察・把握することを目的とした。

2. 文献調査

当該技術に関する公開技術資料を検索・整理して、これまでに明らかになっている MSF 中の海水汚染物質、特に油の挙動を知るとともに、生産水、海水およびブライン中の油分の分析に関する最適法を把握した。

調査項目

- (1) MSF 蒸発法における油分の生産淡水への移行
- (2) 淡水、海水及びブライン中の油分の分析

2. 1 調査方法

JOIS-JICST, STN, DIALOG 等のデータベースを用い、オンライン情報検索を行った。

2. 2 調査結果

油汚染海水を原料とした蒸発法海水淡水化については若干の関連文献があった。しかし、(財)造水促進センターが1991年4月にまとめた“多段フラッシュ法海水淡水化施設の油汚染対策に関する調査研究” (Countermeasures against oil

contamination of Sea Water Desalination plant by MSF) が最も包括的報告であった。

分析法についても若干の文献がみられたが、本研究の目的に応えるものでなかったため、実験を必要とすることが判明した。

3. 実験

ロータリエバポレータなどから成る装置を用い所定の油分濃度 (A 重油^{*1)} 10, 50, 100mg/l) に調整したブライン^{*2)} を実機の蒸発室を模擬した条件、すなわち 95°C、630mmHg→80°C、350mmHg→50°C、90mmHgの過程でそれぞれ約10分間蒸発させ、各留分約20mlを採取、分析試料とした。

なお実機の脱気器—第1段蒸発室部分を模擬した条件すなわち 50°C、90mmHg→95°C、630mmHgの実験もブラインの油分濃度10mg/lについて実施した。

*1) C : 87.5% H : 11.4% N : 不検出 S : 1.6%

*2) pH : 8.08 電気伝導度 $7.83 \times 10^4 \mu\text{S/cm}$ Cl : 32,900mg/l

4. 実験結果及び考察

4. 1 油分分析法の評価

本実験では、水中の有機物分析法として広く容認されている三つの方法、すなわち TOC、IR、GC/MS を比較した。いうまでもなく、分析法を比較検討する場合、同一試料を用いることが前提ではあるが、水中に油が分散した不均一な混合液 (二液相) においては厳密にその水質を代表できる試料を分取することは不可能である。また試料としては所定の熱履歴を経たものが必要であるということも考慮に入れた上で、各方法に供する材料を調整するために、それぞれ独立した蒸留実験を実施し、マクロ的な評価ではあるが試みることにした。この結果が表4.1.1である。

表 2 油分分析法の評価

試験前の ブライソ 油分濃度 mg/l	分析法	留分 95℃→80℃→50℃ 油分濃度 mg/l			試験後の ブライソ 油分濃度 mg/l
10	TOC	3.0	0.94	4.02	NA ^{*5)}
	IR	0.6	2.50	1.10	0.70
	GC/MS ^{*6)}	19.1	6.29	2.75	0.90
50	TOC	73.0	17.3	23.3	NA ^{*5)}
	IR	193	97.7	75.2	11.3
	GC/MS ^{*6)}	147	146	61.6	3.35
100	TOC	285	78.2	69.8	NA ^{*5)}
	IR	445	351	273	9.63
	GC/MS ^{*6)}	537	453	245	7.75

* 5) Not analyzed (高塩分濃度のため)

* 6) 平均値

表 2 において、各分析法に対応する蒸留実験そのものに変動要素があったにしてもIR分析値は一部のデータを除いて全般的にはGC/MS分析値とかなり接近したものが得られたのに対し、TOC分析値はそれらと大幅にかけ離れている。

水に溶けにくい有機物が存在する試料(本実験のような場合)にはTOC法は不適である。なぜならばTOC法においては、原理上、有機溶媒で抽出することなく、直接不均質な混合液(水+油)から試料を採取しなければならないからである。

以上の結果から全油分のみを測定する場合はIR、GC/MS両方ともに適用できる。GC/MS法は全油分と油の個々の構成成分が分析可能であるばかりでなく比較的毒性の低い溶媒(メチレンクロライドは四塩化炭素に比べて毒性が低い)が使える利点を考えると、IR法より優る方法といえる。

4. 2 油分移行量及び蒸留水の油分濃度

表 3 は、蒸留によるブライソから蒸留水への油分の移行結果及び飛散率について示したものである。

表 3 蒸留水への油分移行量 (マスバランス)

蒸留前 ライン中 油分	留分中油分 95°C → 80°C → 50°C			蒸留後 ライン中 油分	油分 飛散率*3
	mg(%)				
0	ND*4	ND*4	ND*4	ND*4	—
4.86	0.47 (9.7)	0.11 (2.3)	0.07 (1.4)	0.39 (8.0)	79.0
25.86	4.16 (16.1)	3.17 (12.3)	1.38 (5.3)	1.46 (5.6)	60.6
50.35	10.9 (21.6)	8.95 (17.8)	5.66 (11.2)	3.33 (6.6)	42.8
	50°C → 95°C				
5.02	2.05 (40.8)	0.92 (18.3)			

ただし、分析値はGC/MSによる (いずれも平均値)

() 内はラインに仕込んだ油量に対する油分測定値の割合 (%) を示す。

$$*3 \text{ 油分飛散率} = 1 - \frac{(\text{各留分} + \text{蒸留後ライン}) \text{ 中の油分測定値}}{\text{ラインに仕込んだ油量}} \times 100$$

*4 不検出 (Not detected)

表 3 において系内の油分の質量移行をみると、ラインがフラッシュする条件下では、温度・圧力に特に関係なく第1回留分に最大の油分量が認められている。特に高真空度から出発したときは第1回留分中の油分は極めて高い移行率を示す。第2回留分以後は次第に移行率は下っていく。

なお、ラインに仕込んだ油量と各留分・蒸留後のライン中から検出された油量の差すなわち未検出の油については、コンデンサーで凝縮しきれずに系外へ排気された損失分 (主に軽質分)、器壁への付着、油分の変質に伴う有機溶媒 (メチレンクロライド) の抽出効率の変化などによるものと考えられる。このような意味における油分飛散率は初期のライン中の油分量が多くなるにつれて小さくなる傾向が認められる。

一方試験後の留分及びラインの油分濃度をみると表 4 のようになる。

表 4 蒸留試験後の留分・ブラインの油分濃度

蒸留前 ブラインの	留分 95°C→80°C→50°C			蒸留後 ブラインの
油分濃度 mg/l	油分濃度 mg/l			油分濃度 mg/l
10	19	6.3	2.8	0.9
50	147	146	62	3.4
100	537	453	245	7.6
	50°C→95°C			
10	96	51		

上記表より明らかなように第1回留分の油分濃度はブラインの初期油分濃度の2～10倍に達する。

次に各留分及び試験後のブラインの油分組成についてみるといずれもC数分布パターンはA重油のそれ(C₁₆に最大のピークをもつ)と基本的に変わらない。ただ第1回留分においては、95°C(低真空度)の場合C₁₀～C₁₁が存在するのに対し、50°C(高真空度)の場合は認められない。第3回留分ではC₉～C₁₃が消え失せている。なお試験後のブラインにはC₁₁～C₁₃が残留している。

5. 結論

- (1) フラッシュ条件下において蒸留水への油分移行量は、温度・圧力に特に関係なく第1回留分で最も多くなる傾向が認められる。
- (2) 油分分析法としては、Standard MethodsやJISなどに規格化されているGC/MS法、IR法が適している。

6. 今後の課題

油が混入した海水を原海水として使用した場合の油の生産水への移行については基本的に理論解析結果と一致した。しかし、この理論解析においては多くの仮定条件を含んでいるので、それらを明らかにするにはさらに実機の実験条件を模擬したテストプラントによる実験が必要である。

3.3 R-2 海水の前処理実験

1. 緒言

最近、海水の油汚染が問題になっている。一方、前処理は逆浸透法の重要なプロセスである。従って、前処理に及ぼす油汚染の影響の基礎資料を得ることを目的として、実験室規模の実験を行った。

2. 文献調査

2.1 調査項目：

- (1) 海水中に排出された油の海洋中での挙動、海水中の油分濃度・粒径等
- (2) 水中の油分の凝集沈澱・砂濾過処理法
- (3) 油含有水の逆浸透膜性能への影響

2.2 調査方法

DIALOG, JOIS-JICST, STN等のデータベースを用いオンライン情報検索を行い、入手した情報をもとに調査・整理した。

2.3 調査結果

(1) 海水淡水化装置の前処理装置としては、凝集剤を原水配管水流内に注入して生成したフロックを砂濾過装置で濾過する方法が一般的であるが、油で汚染された海水に対してこの方法が有効であるか否かに関する報告は見当たらない。

(2) 含油排水処理一般については、ヒドロキシエチルセルローズのような油分離剤を用いて油を気泡分離する報告はあるが、凝集剤を用いて油を凝集沈澱または凝集濾過する方法についての報告は見当たらない。

(3) 海水に流出した石油は、太陽、波浪、海流等の影響を受け、その軽沸点成分は大気中拡散し、残りは油滴となって海水中に分散するが、油分濃度は10から50 mg/l、油滴直径は、5から20ミクロン以下であり、その主成分は沸点270℃付近の炭化水素である。

3. 実験

水中の油分を凝集沈澱法によつて除去する方法に関する文献調査を行うと共に、重力式油水分離装置等で一次分離された後の海水を凝集沈澱、砂濾過装置で前処理して逆浸透装置に導入するプロセスを想定して次のステップで実験を行った。

- ステップ 1 含油試験海水の調整試験（試験用海水の調整条件を決定）
- ステップ 2 ジャーテスターを用いた凝集沈澱試験
- ステップ 3 セルローズ系繊維ろ紙による濾過試験（砂濾過装置の代替）
- ステップ 4 原水／濾過水の油分分析（油分除去率の測定）

3. 1 目的

- A. 海水に油を添加して、試験用模擬油汚染海水を調整するための条件を決定する。
- B. 海水中の油を凝集沈澱させる凝集剤の種類、必要添加量、pHの条件を決定する。

3. 2 実験方針

海水中の油分を凝集剤で処理して凝集させた後、これを砂濾過して分離する凝集濾過法が、油で汚染された海水を原水とする海水淡水化装置の前処理装置として適当であると思われる。

この凝集濾過法が油汚染海水を原水とする海水淡水化装置の前処理法として成立するか否かを見極めることを目的として、海水に油を混入させて調製した油汚染模擬海水を原水として、油を凝集濾過法によって除去する一連の実験を行う。

3. 3 実験方法

(1) 文献調査結果によると、海水淡水化装置に取水される水中の油の成分はA重油の成分とほぼ等しいので、試験用模擬油汚染海水を調整するために海水に添加する油として、A重油を汚染用の油として選定した。A重油を海水と共にミキサーでかき混ぜて油／水 エマルジョンを調整し、これを試験用油汚染模擬海水として用いて一連の凝集濾過試験に使用する。

(2) 海水と共にミキサーでかき混ぜて濃厚な油／水 エマルジョンを作った後、静置して粒径の大きい油を浮上分離させ、海水を加えて、油滴径 2～4 ミクロン、油濃度約 30 mg/l の安定した含油海水を調整した。

(3) 前項の方法で調整した油汚染模擬海水を原水として、実験室規模の凝集性能試験装置であるジャーテスターを用い、これに代表的な凝集剤 4 種類を添加量を変えて添加して凝集試験を行った。

(4) 海水淡水化装置の前処理装置として一般的に砂濾過装置が用いられているが、実験を開始するにあたって、凝集剤を添加して生成したフロックを除去するために、実装置と同等の性能を持った実験室規模のバッチ式濾過材を選定するための予備テストを行った。すなわち濾過材のような多孔質の固体はその広い表面に油を付着させる作用があるが、実験で用いる濾過材は、原水中の油をその表面に付着して除去するような油の除去作用がなく、また、凝集剤の添加によって生じたフロックを完全に補集出来るものでなければならない。このような相反する条件を満たす濾過材として各種の濾過材の性能を比較する実験を行った結果、0.18 グラムのグラスウールを薄く広く漏斗に詰めた濾過材がこの条件を一応満たすことを見いだした上で、グラスウールを濾材として一連の凝集濾過実験を用いて行った。

(5) 凝集剤として、廃水処理等で使用される一般的な凝集剤である、塩化第 2 鉄、硫酸アルミニウム、PAC、および、含油廃水の浮上分離に用いられる代表的油水分離剤であるヒドロキシエチルセルローズを用いた。

4. 実験結果及び考察

凝集濾過実験

(1) 油分濃度 19～38 mg/l の油汚染模擬海水に塩化第 2 鉄、ヒドロキシエチルセルローズ、硫酸アルミニウム、PAC 等の各種の凝集剤を 1.5 から 20 ppm の範囲で添加した後、0.18 グラムのグラスウール濾過材を用いて濾過した凝集濾過実験結果について、各凝集材毎の、凝集添加量 (mg/l) と濾液中の油分濃 (mg/l) との関係を表 5 に示した。

表 5 凝集剤の種類、添加量(mg/l)、凝集濾過後の油分濃度(mg/l)

凝集剤添加量(mg/l)	1.5	3.0	5.0	10	20
塩化第2鉄	1.1	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
硫酸アルミニウム			注記	注記	注記
PAC			<0.25	3.0	3.4
ヒドロキシエチルセルローズ			5	2.8	1.3

注記：生成した微細フロックが濾過材を通過するため油分の分析不能
PACの場合にも少量のフロックが濾液に混入し、分析値は不正確

塩化第2鉄を3mg/l以上添加して、原水中の油分濃度を0.25mg/l以下まで除去することができたが、アルミ系の凝集剤の場合は、生成したフロックが極めて微細なため、濾過材を通過して濾液に混入し、正確な油分分析が得られなかった。ヒドロキシエチルセルローズの場合、薬剤を添加すると、原水である白色の試験用油汚染海水は透明な液に変化して水面に油膜がみられるようになった。原水のエマルジョンが薬剤の作用で破壊されて油が分離したからである。

(2) 硫酸アルミニウム、PAC等アルミニウムを含む凝集剤はフロックが弱く、微細なフロックが濾過装置を通過する可能性がある。また少量のアルミニウムが濾過装置を通過することは避けられないので、このアルミニウムが長期間の運転中に逆浸透膜上に蓄積された場合、洗浄によってこれを除去することが困難であると考えられる。これに反して、塩化第2鉄のような鉄系の凝集剤は、長期間の運転中に逆浸透膜上に蓄積されるようなことがあったとしても酸洗浄して、これを除去することができるので、鉄系の凝集剤が適していると考えられる。

5. 結論

塩化第2鉄、硫酸アルミニウム、PAC、ヒドロキシエチルセルローズの4種類の凝集剤をA重油をミキサーを用いて海水に分散させて調整した油分濃度19~38mg/lの海水に添加して凝集させた後、ガラスウールを濾過材として濾過した濾液中の油分濃度は、塩化第2鉄の場合、添加量3mg/l以上で0.25mg/l以下であった。このことは凝集濾過法は海水中の油分除去法として可能性のあることを示している。

6. 今後の課題

(1) 塩化第2鉄を凝集剤として用いた凝集濾過法が海水中の油分除去に有効であることが、今回のバッチ式の小型実験で確認された。今後この結果を砂濾過装置を用いた連続式凝集濾過装置、さらに逆浸透式海水淡水化装置を加えた長期連続によるRO膜への影響を確認する実験、膜法による前処理、空気浮上分離法の検討を行う必要がある。

(2) 砂濾過装置に関して、粒子径、粒子層高、濾過速度等の設計条件を設定するための実験を行う必要がある。

(3) 逆浸透膜に許容される限界油分濃度決定試験、油で汚染された膜の洗浄による性能回復試験等を行う必要がある。

(4) 海水中の油分濃度を分析する方法に関して、低濃度まで分析できる信頼性があり、分析速度の早い方法を調査して、その結果を参考として機器を整備する必要がある。

3.4 R-6 ハイブリッド型逆浸透法における膜の選択実験

1. 緒言

本研究では、ハイブリッド方式に適した膜モジュール、すなわち適当な塩排除率と大きな透過水量を有する膜モジュールを見いだす第一段階として平膜試験機による膜性能の実験を行ない、どのような素材の膜がハイブリッド方式に適するかの基礎資料を得ることを目的とした。

2. 文献調査

STN、DIALOGなどのデータベースを用いハイブリッドROに関する種々のキーワードおよびそれらの組合せで検索を実施した。

2.1 調査項目

ハイブリッド型逆浸透法に適した膜あるいは膜モジュール

2.2 調査方法

STN、DIALOGのデータベースを用い、オンライン情報検索を行った。

2.3 調査結果

ハイブリッド型逆浸透法の長所に関する文献はあるが、調査項目に該当する文献はなかった。

3. 実験

実験は次の2段階に分けられる。

- A. 一次実験：種々の膜サンプルについて比較的広範囲な条件での予備実験
- B. 本実験：(a) 上記の実験結果を踏まえ特定のRO膜について現実に想定される条件における再現性確認実験
(b) ファウリングを生じた膜の分析及び解析

3.1 実験目的

ハイブリッド方式に適すると予想される数種類の平膜を対象として、塩排除率、透過水量、経時変化など、膜素材の性能を測定する。さらに使用済み膜

の解析を行なった。

3. 2 実験項目

- A. 低塩排除率、高透過水量のRO膜サンプルとして性能の異なる3種類の平膜を準備する。
- B. 供給水濃度を3, 3.5, 4%の3条件に設定し、RO性能に対する連続運転での経時変化を調べる。
- C. 操作圧力を5.5MPa未満の比較的低圧側の任意の一定圧力に固定して上記のデータを集積した後で、圧力を4.9~6.4MPaと変動させてRO性能に対する圧力依存データをとる。
- D. ファウリングを生じた膜サンプルを用いて具体的にファウリング物質の分析と解析を実施する。

3. 3. 実験装置

実験は平膜試験装置、逆浸透膜、電気伝導計、pH計等を使用し、各機器は調整、検定及び改造を行った。

実験に使用した逆浸透膜は1種類の酢酸セルロース、2種類の高い塩排除率を持つポリアミド複合膜、2種類のやや低い塩排除率を持つポリアミド複合膜、及び1種類の低い運転圧力のポリアミド複合膜である。

実験は一次試験と本試験に分けて行い、一次試験では各膜の標準条件における性能を確認し、本試験では種々の条件における性能を確認した。

この実験結果を基に、ハイブリッド法への適性をシミュレーションプログラムで計算したモジュールベースの性能で検討した。

4. 実験結果及び考察

実験に使用した平膜の仕様を表6に、試験条件を表7に示す。

実験の結果、膜の塩排除率は、膜メーカーの値とほぼ同じであったが、透過量は多くの場合、膜メーカーの値より大きかった。塩排除率と透過水量の関係を図5に示す。平膜実験の結果をもとに特別のシミュレーションプログラムでモジュールレベルの性能をシミュレーション計算した。

なお、この条件のうち生産水量（モジュールを設計する場合の値）を変えると生産水質がやや大きく変動したので、実際にモジュールを設計する時は検討が必要である。

ハイブリッド法の適用はこのシミュレーションの結果を基に、蒸発法との複合システムとして検討した。各膜のハイブリッドの効果は次のとおり、

- (1) UTC80HRはブレンド（蒸発法を生産水を混ぜる）は必要ないが、運転圧力が6 MPa必要であった。
- (2) UTC80HFはブレンド率（蒸発法を生産水を混ぜる割合）が0.3～0.54で、運転圧力が最大5.6MPaとなった。
- (3) SC8000はブレンド率が0.57～0.71で、運転圧力が最大7.05MPaであった。
- (4) UTC70はブレンド率が0.72～0.82で、運転圧力が最大5.16MPaであり、他のタイプより低かった。しかしこの圧力はこの膜の運転範囲を越えていた。
- (5) NTR759SWはブレンド率が0.28～0.52で、運転圧力が最大6.09MPaであった。
- (6) NTR759HRはブレンド率が0.39～0.6で、運転圧力が最大5.57MPaであった。

以上の結果から、UTC80HF及びNTR759SWの二つの膜は低い圧力範囲で使うことができ、かつ、これらの膜のブレンド率は0.3～0.5であり、ハイブリッド法を適用できる。これらの膜は塩排除率のやや低いタイプのポリアミド複合膜である。

表 6 平膜の逆浸透膜の仕様

Name	Material	Structure	Rejection %	Flux m ³ /m ² .day	Test Condition
NTR759HR	Polyamide	Composite	99.0	0.60	3.2%NaCl.56Kg/cm ²
NTR759SW	Polyamide	Composite	99.0	1.00	3.2%NaCl.56Kg/cm ²
SC8000	cellulose acetate	Assymmetric	98.1	0.52	3.5%NaCl.56Kg/cm ²
UTC80HF	Polyamide	Composite	99.3	0.90	3.5%NaCl.56Kg/cm ²
UTC80HR	Polyamide	Composite	99.6	0.57	3.5%NaCl.56Kg/cm ²
UTC70	Polyamide	Composite	99.6	1.15	0.15%NaCl.15Kg/cm ²

Ref: data of membrane manufacture

表 7 各実験の試験条件

項目	逆浸透膜	実験条件 (供給水)	
		濃度 NaCl.%	圧力 MPa
予備実験	SC8000	3.0	5.5
一次実験	NTR759HR	3.0, 3.5	5.5
	NTR759SW		
	SC8000		
	UTC80HF		
	UTC80HR		
UTC70			
本実験	NTR759HR	3.0, 3.5, 4.0	4.9, 5.5
	NTR759SW		
	SC8000		
	UTC80HF		5.9, 6.4
	UTC80HR		
	UTC70	0.15	1.5

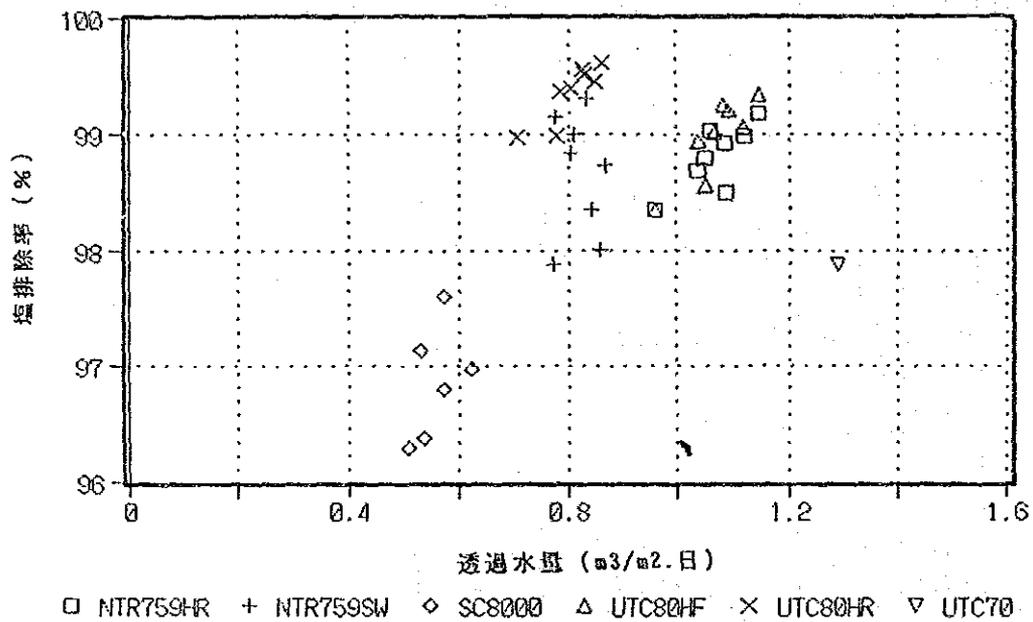


図 5 全膜の透過水量と塩排除率の関係

5. 結論

この研究では1種類の酢酸セルロース、2種類の高い塩排除率を持つポリアミド複合膜、2種類のやや低い塩排除率を持つポリアミド複合膜、及び1種類の低い運転圧力のポリアミド複合膜について平膜での実験を行った。

平膜での性能試験結果を基に、モジュールベースへのシミュレーションを行って適性の評価を実施した結果、やや低い塩排除率を持つポリアミド系の複合膜がハイブリッド法には適していることが解った。

ハイブリッド法では水質だけでなく、水量も考慮に入れた評価をすることが重要であり、さらにモジュールベースでの運転圧力等の経済性を含めた総合的な観点に立つことも必要である。

6. 今後の課題

今回は膜の長期安定性、耐久性を確認することが実験装置、研究期間等の制約から困難であったので、今後これらの点を明らかにする必要がある。

また、本研究をさらに進める必要が生じた場合には、モジュール規模での評価を行い、より確実な適性を把握することが重要である。さらに、膜の耐久性に関しては耐薬品性（滅菌剤、洗浄剤等）も実用上の観点より考慮しなければならない。

第 4 章 文 献 调 查 研 究

第4章 文献調査研究

4.1 M-2 数種類の材料の腐食傾向に関する研究

1. 緒言

伝熱管材料を中心にどのような材料がどのような条件・理由でMSF海水淡水化プラント用耐食材料として評価出来るのか、また、現在どのような耐食材料が研究開発されその可能性はどうかについて洗い出し、今後の方向を見極めると同時に防食技術の現状、特に上記のガルバニ腐食等局部腐食に対して実用面でどのような対策を講ずるべきか調査する必要がある。したがって、本研究では、これまで発表された文献を調査し、それらの結果に基づいてSWCCが今後、行う必要のある研究開発課題を検討・提言した。

2. 調査方法

2.1 文献調査

文献調査するデータベースとしては、現在、日本ではJOISが、また米国ではDIALOGが著名で、本調査のためにも最も適しているので、これを用いて調査した。

2.2 調査内容

- (1) MSF 海水淡水化プラント用耐食材料の諸特性
- (2) 海水環境における各種耐食材料の腐食挙動と防食技術
- (3) 今後の検討課題の抽出とSWCCの研究開発実施計画立案のための資料提供

3. 調査結果

3. 1 MSFプラント用金属材料

3. 1. 1 ~ 3. 1. 3

まず、MSFプラントに使用される主要な金属材料を伝熱管と構造用とに分け、名称、規格番号、化学組成、コスト、物理的性質などについて表を作成した。

3. 1. 4 金属材料の海水、ブラインに対する耐蝕性

(1) 銅合金

まず、各種銅合金の試片にもとづく、長期にわたる海水浸漬試験結果を図示するとともに、腐食速度に対する流速と溶存酸素濃度の影響、ジェット衝撃試験の結果、流速選定のための各種ガイドラインなどのデータを図表により紹介した。

ついで MSFプラントにおける銅合金の腐食挙動として熱放出部及び熱回収部における伝熱管のFailure rates (めくら栓をした管の割合) を示し、さらに酸添加法と薬品添加法の腐食に対する影響を熱回収部での伝熱管のFailure ratesで比較した。また、プラント内に試片を設置して熱回収部とブラインヒーターにおける30カ月までの腐食のモニタリング結果を示した。

汚染海水腐食に関しては、まず、海水中の硫化物は酸素の共存がなければそれほど有害でない実験事実が、電気化学的にも説明された。更に汚染海水中の伝熱管と管板に対するカソード防食の有効性について述べ、また硫化物皮膜と正常な酸化皮膜の間の相互転換のプロセスについても論じている。

塩素通気の状態に関しては、研究者により結論がかなり異なっているが、例えばBNF(英国非鉄金属協会)では各種銅合金ごとに塩素通気条件を定めている。また、Yorkoronに対する塩素通気条件に関する研究で少量の塩素通気(<0.5 ppm)が防食上絶対必要でこれを止めると金属表面の微生物活性を促進して金属の電位は上昇し他方、塩素通気量をこれ以上にするとやはり金属は高電位状態となって、いずれにしろ局部腐食を導入する結果となった。

Al-brassで生ずるハイドロタルサイト皮膜とエロージョン腐食の関係について幾つかの報告が見られる。結論として、この白色皮膜上では防食性の良い鉄化合

物皮膜が密着しにくく、そのためにエロージョン腐食を生じやすいと説明されている。そこで、ハイドロタルサイトの生成を防止する研究が各所で実施され、結局、管内表面に予め緻密な水酸化鉄皮膜を生成させる必要性が確認された。

応力が関与する損傷データでは、貯蔵海中でのアンモニア性応力腐食、高温の蒸気と水による粒界性応力腐食などに関する説明の他、Al-brass伝熱管の拡管部に生じた応力腐食とその防止法としてのカソード防食の有効性の報告があり、最後に腐食疲労にも触れている。

(2) チタンおよびチタン合金

チタンは塩水中での耐蝕性が極めて優れているが、欠点として高温塩水中での隙間腐食と水素吸収の問題が提起されている。まず、チタンが隙間腐食を生ずる限界条件のデータは実験方法などによりかなり異なってくるが、特に日本の研究者のデータでは、隙間腐食を発生した後、再不動態化する限界電位、限界濃度、限界温度などの電気化学的データに注目して限界曲線を発表している。また、隙間腐食の防止法としては、表面の大気酸化処理、Pd₀/TiO₂皮膜の形成法 (PdCl₂ と TiCl₃ を塗布後熱分解) などが開発されている。

MSFプラントにおける高温部のチタン伝熱管で水素吸収を生じやすいことが見いだされたが、この現象については日本の研究が最も多い。その機構についても二三の仮説が提案されたが、まだ正確な事は分からない。

チタンを種々の金属とカップルさせた実験では、軟鋼とカップルした場合にチタンの水素吸収量が最も多かった。また、水素吸収量 25ppm を境として、それ以上で危険なハイドライドの生成が認められる。銅合金もチタンとカップルとするガルバニック腐食を受けるが、そのカップルを -0.5 ~ 0.65V の電位領域に保持すれば、銅合金は完全にカソード防食され、他方チタンは水素吸収を生じない事が確認されている。そのための犠牲陽極材料としては Fe-9Ni などが適材である。

Ti-0.15Pd (Gr-7) は純チタンに比べて耐隙間腐食性が極めて優秀であるが、貴金属をかなり含むため高価であるという欠点を持っている。そこで、耐隙間腐食性が Gr-7 に匹敵し、それより安価な材料の開発が進められている。日本では、TICOREX (Ti-Ru-Ni) と、Pd を Gr-7 より減量した Ti-0.05Pd や Ti-0.05Pd-0.

3COが開発されそれぞれかなり優れた耐隙間腐食性が認められている。

(3) アルミニウム合金

5000系あるいは3000系アルミニウム合金は、他のアルミニウム合金に比べて耐海水性に関しかなり高い評価を受けているが、それでも孔食に対する抵抗力の点で信頼性を欠いており、したがって淡水化プラントに使用される例は極めて少ない。

アルミニウム合金は軽量で熱伝導度が高く、しかも比較的安価であるから、将来のMSFプラント用伝熱管材料として期待される面を持っている。そこで、主にドイツとサウジアラビアを中心として、淡水化用アルミニウム合金伝熱管の開発研究が実施されている。その一つはAl-Mg系合金の改善で、例えばAl-0.6Mg-0.7Si-0.3Crの耐海水性の研究がサウジで行われている。このシリーズの合金は8500時間以降は孔食深さが進行せず孔食の不活性化が推定された。その他、Al-6~8Fe系に少量のCr、Mnを添加して特殊な方法で急冷した合金は、海水中で高い孔食電位を示すと発表されている。

(4) ステンレス鋼

海水にほぼ完全に耐えるステンレス鋼として推奨できるものはスーパーステンレス鋼のみであろう。この種のステンレス鋼は1970年代の半ばから1980年代にかけて市場に現れた。現場での試用期間を経て現在は完全に実用期に入っている。この種の鋼の開発に当たって使用される組成上の指標としてpitting index (PI)があり、PIとステンレス鋼の耐孔食性の関係が種々図示されている。

現在実用されているスーパーステンレス鋼には、金属組織上、オーステナイト系とフェライト系がある。オーステナイト系ではMoを6%を含む、鋼種が多いのでこの系を6Moステンレス鋼と称することもある。その代表的鋼種はAvesta社の254SOM (20Cr-18Ni-6.1Mo-0.7Cu-N)であるが、この系のステンレス鋼の耐孔食性、耐隙間腐食性を通常のステンレス鋼と対比したデータによってその優越性を明示した。フェライト系はその組成で高Cr、Mo、極低C、Nを特徴としており、通常Crを25%以上含んでいる。この系の代表的な鋼種について、各種環境での耐孔食性、耐隙間腐食性、耐応力腐食性を通常ステンレス鋼と対比して、その優秀さ

が確認されている。

スーパーステンレス鋼と黄銅系材料がカップルされた場合、黄銅系のカソード防食が必要となるが、その際ステンレス鋼の水素脆性の防止も考慮した適性防食電位領域が求められている。

なお、MSFプラントの材料費低減のため、腐食性の低い環境に対する316系の使用を抑えるため、11.5Cr(409鋼)と16.5Cr(430鋼)を代替候補として取り上げ、その耐海水性を電気化学的に実験し、少なくとも蒸留水システムに対しては上記二鋼種でも十分耐えることを立証している。

3.2 MSFプラント用非金属材料

非金属材料はMSF海水淡水化プラント用耐食材料として、まだ大量には使用されておらず、金属材料が中心である。その理由は材料物性例えば伝熱管材料における熱伝導率のように、本質的に金属材料が優れている場合もあるが、非金属材料の場合にはこれらを実用するための基礎データが不足し、このようなプラント材料としてどのような耐食性や加工性を有するかが不明のことが多くそのために材料の信頼性が欠如することが原因である場合も多い。また従来非金属材料が使用された場合、その材料選定が正しく行われず、あるいは正しい施工が行われなかったために事故が起こり、これが却って非金属材料に対する信頼性を低下させた例も多かったといえる。

しかしながら一般に非金属材料は海水に対する耐食性が優れたものが多く、金属材料の場合にはしばしば問題となる海水中のpH、酸素、炭酸ガス、硫化水素などに対する感受性も非金属材料では鈍感であり、また据付コストも金属より安い利点がある。従って上記の伝熱管材料のように金属材料以外は不可とされる場合は別として、それ以外の部材については非金属材料がもっと利用されて然るべきであり、そのための課題としては、非金属材料を実用化するためのデータの蓄積、これらのデータを系統的に取得するための実験設備の充実が肝要である。またこれまでの実用例の詳細を整理してデータベース化し、正しい材料選定、正しい施工のための指針を確立して行くことが必要である。

4. 今後の課題

4.1 金属材料に関する課題

まず、現在の実用材料の現地における海水、ブラインに対する腐食特性を長期にわたってモニターし、腐食事故を生じた場合は環境と材料の両面から徹底的に調査して原因を解明するとともに、データベース化することが必要である。これらの調査研究の費用は十分に予算化して惜しんではない。

将来の問題として、全アルミニウム製プラントを使用とする場合は、アルミニウム合金伝熱管の綿密な研究（特に孔食の不活性化に重点を置く）が必要である。またアルミニウム合金に孔食を発生させないよう、運転の環境条件をこの材料に適合させる研究も必要であろう。

4.2 非金属材料に関する課題

今日まで、MSF海水淡水化装置へのセメント、FRP等非金属材料の利用例は極めて限られている。非金属材料をMSF海水淡水化装置用材料としてその有用性を生かして積極的に実用化を図るため、データの蓄積とそれに必要な試験設備の整備を図ることが必要である。

4. 2 M-3 腐食測定器による腐食に関する研究

1. 緒言

本研究では、テーマ(M-2)関連調査で立案されるSWCC海水淡水化関連耐食材料の研究開発計画を実施する上で必要な耐食性評価試験設備の現状のレベルを調査し、SWCCが今後さらに備えるべき耐食性評価試験設備設置計画を検討・立案した。

2. 調査方法

2. 1 文献調査

文献調査するデータベースとしては、現在、日本ではJOISが、また米国ではDIALOGが著名で、本調査のためにも最も適しているので、これを用いて調査した。

2. 2 調査内容

(1) MSF 海水淡水化プラント材料の耐食性評価のための腐食・電気化学試験装置、各種分析装置などの試験設備の現状

実験室レベル試験設備、モニタリング試験設備、実機レベル試験設備にわけて調査。

(2) SWCC海水淡水化関連耐食材料研究実施に伴う耐食性評価試験設備設置計画の立案

3. 調査結果

MSF 海水淡水化装置材料の腐食状況の評価は、通常、実験室レベル、腐食モニタリング法、実機レベルの各段階に大別して実施されている。

3. 1 実験室レベルの試験設備

材料の腐食性もしくは耐食性の評価は、実地で行うのが最良であるが結論を得

るまでにかかなりの時間を要することが多く、これらに関する評価を能率よく求めるには実験室での促進腐食試験が不可欠である。

(1) 浸漬腐食試験

試験片を対象試験液に浸漬し、試験片の浸漬深さ・重量減等の度合によって材料の耐食性を評価する方法であり、最も一般的に用いられる方法である。材料が実際に使用される状況に合わせて全浸漬試験、部分浸漬試験等の方法、設備が確立されている。

(2) 交互浸漬試験（乾燥繰り返し試験）

伝熱面のように材料表面が浸漬と乾燥を繰り返す環境条件を再現する試験方法である。

(3) 機械的作用を伴う腐食試験

単なる流動環境下の腐食試験ではなく、液体の衝突や摩擦などの機械的な作用により金属表面等の保護皮膜が破壊、除去されて腐食が加速される現象、すなわちエロージョン・コロージョンの試験方法である。

この試験法では、液滴・液ジェットの衝突による損傷試験、液体中に個体粒子を含むスラリー系の衝突による損傷試験、キャピテーション・エロージョン試験等が代表的なものである。前2者の試験では、管路によるループ式の試験装置が使用されることも少なくなく、そこではまた、電気化学的測定法が併用される例もある。ループ式の試験装置は、実装置の操業シミュレーションや装置設計のためのデータを得ることを目的としているため、一般に大型で使用液量も多い（大型のループ式試験装置は、実機レベル試験設備に分類されることが多い）。

(4) 応力腐食割れ試験

金属材料が引張り応力負荷状態で、ある特定の腐食環境におかれると結晶粒内あるいは粒界に沿って割れが発生することがある。一般には実用環境で応力腐食割れの発生が認められるには長時間を要することが多いが、試験法としては高水準の応力をあたえ、環境を苛酷にして促進試験を行うことが多い。応力腐食割れが生じ得る材料と環境の間には、一定の組合せがある。

応力負荷方法には定歪型法、定荷重法およびこれらの中間に属するものがある。定歪型法は弾性域あるいは塑性域で、また定荷重法は弾性域で試験を行う。

(5) 伝熱面腐食試験

化学プラントにおいて伝熱面を持つ代表的な機器の一つである熱交換器の腐食事例のうち、その70%以上が伝熱管で発生している。すなわち、熱交換器の伝熱管は、性状の全く異なった二つの流体を異なった温度で取扱い、しかも伝熱面表面で蒸発や凝縮などの状態変化が起こる腐食環境としては最も厳しいものの一つで

ある。一般に、伝熱面の腐食は、伝熱面の表面温度、熱流束、蒸発や凝縮などの状態変化、スケーリング等に影響を受けるので、これらの要因を考慮して伝熱面での腐食を再現する種々の腐食試験装置が提案されている。

また、伝熱面腐食を検討する場合、最も重要な因子である伝熱面表面温度測定は、熱電対を管壁に直接挿入して行っているが、最近では半導体のpn接合を利用した伝熱面表面温度の直接測定等新しい測定法が提案されている。

3. 2 腐食モニタリング試験設備

材料が実際の機器に組み込まれ実用されている状況の下で、材料がどのような腐食を受けてゆくかを評価する方法がモニタリング法である。実機での腐食速度は実験室レベルのデータから予測される値と異なることがあり、実機で現在生じている腐食状況をモニターすることは極めて重要な意味を持つ。

腐食速度は、通常、均一腐食を前提として年間腐食厚さ(mm/year)で表現される。孔食などの局部腐食については、その最大侵食深さが問題となる。腐食速度の測定法には、物理的測定法と化学的測定法があり前者は質量減少、厚さの変化、プローブ電極の電気抵抗変化等の測定を通じて腐食の進行状況を把握する。後者は溶出金属イオンの量、発生水素量または消費酸素量、さらに腐食反応が電気化学反応であることから電極電位の測定、分極特性の測定等で行われる。

一般に物理的測定法は、腐食量を測定する方法であるため感度が低く、腐食速度の変動に対する応答の遅いものが多い。一方、電気化学的測定法は、腐食速度

の瞬間値を測定するため測定感度が高く、腐食速度の変動にも敏感に追従できるが条件によっては測定値と実際の腐食速度とがうまく対応しない場合がある。

モニタリングの目的、対象によって各種の方法を選択・組合せていくことが必要である。

(1) 物理的測定法

試験片を実装置内に取り付け腐食に伴う試験片の電気抵抗の変化から腐食量の経時変化を求める電気抵抗プローブ法、実装置内に取り付け試験片を定期的に取り出し質量減少を測定して腐食の進行状況を把握する質量減少測定法、超音波反射パルス測定・放射線透過検査・渦流探傷検査等により定点の部材の厚さの測定を行う厚さ測定法、イオンセンサーによる液中金属イオンの測定・プローブによる液中発生水素／酸素量の測定・誘導結合高周波プラズマ放電による液中イオン等の測定等を通じて腐食の進行状況を把握する化学分析法がある。

また、バンドルファイバを用いたファイバーイメージスコープや小型カメラを用いて管路を直接観察することも可能になっている。直径12mm、長さ35mm、重さ7g、制御部から10m離れることのできる超小型カメラの開発成功が最近、日本国内で報告されている。

(2) 電気化学的測定法

材料の腐食反応は、電気化学反応であるので電気化学的手法により腐食電流密度を計測し、これにより腐食速度が評価できる。この方法の特徴は、計測時点での瞬間的腐食速度が求められること、非破壊で長時間連続測定が可能であること、検出感度が高く応答速度も速いため自動制御系に組み入れることができること、遠隔測定が可能であるため人体に危険な環境でも使用できること等であり、実用的に有効な測定法である。この測定法は、その具体的な手法の違いにより、電極電位測定法、分極曲線測定法、分極抵抗測定法等に分かれる。

3. 3 実機レベル試験設備

実機レベルでの材料試験は、実機そのもの、もしくはできるだけ実機に近い装置の運転条件下で材料がどのような腐食挙動を示すかを試験するのが目的である。

実験室レベルやモニタリングレベルの試験を経た材料を一挙に実機の一部に組み込んでその腐食挙動を観察する方法もあるが、実機に近い専用の試験設備で慎重に試験をしようという例も少なくない。

その最も典型的な例は、1969年から77年にかけて日本の通商産業省工業技術院の大型プロジェクトで行われたMSF 海水淡水化プロセスの開発事例の中に見られる。このプロジェクトはMSF 海水淡水化プロセスの開発と副産物利用の研究、装置の機能とコストに大きな影響をあたえる伝熱管等の材料開発を目指したもので、ここでは専用のループテスト、フィールドテスト設備を新設して各種伝熱管の腐食性の評価を行った。

ループテストは、海水循環量5,000Kg/時間の規模であり銅合金、アルミニウム合金、チタン、低合金鋼、ステンレス鋼、被覆鋼等多数の試験片が評価された。

フィールドテストでは、淡水生産量24m³/日の海水淡水化装置を新設・運転しトータルプロセスの実証や伝熱管の腐食性の評価を行っている。伝熱管については、ループテストの結果より選定された材料で伝熱管を制作し、この装置に装着して実地に近い状態で試験が行われた。局部腐食性、平均腐食速度、表面粗さ、スケール付着量と熱貫流率等の測定・評価が行われた。

4. 今後の課題

4. 1 基本姿勢

整備が望まれる試験研究設備は、次の通りである。

4. 2 実験室レベル試験設備

電気化学的あるいは腐食工学的研究の基本となるもので、できるだけ多くの設備を整備するのが望ましい。電位の測定・規制がマイコンで可能な浸漬試験設備、伝熱面腐食試験設備、乾燥繰り返し試験設備等。

4. 3 腐食モニタリング試験設備

化学天秤・電子天秤等の質量減少測定装置、超音波・渦電流探傷等の厚さ測定

装置、イオン量測定等の化学分析装置、電極電位測定・分極抵抗測定等の電気化学的分析装置等。

4.4 実機レベル試験設備

ループあるいはフィールド試験設備、最大孔食深さの分布状況を推定する極値解析ソフト等。

4.5 腐食事故解析設備

腐食事故が発生した場合その原因解析の過程が極めて重要であり、そのための各種分析・解析設備を整備したい。

- ・ビデオマイクロスコープ、走査型電子顕微鏡、腐食計測設備、その他の観察設備
- ・ICP分析装置、原子吸光分析装置、X線マイクロアナライザー、その他の分析設備
- ・腐食事故再現実験に必要な実験室レベルの腐食試験設備

4. 3 R-1 逆浸透における殺菌法に関する研究

1. 緒言

バクテリア・ファウリングの解決策としては、塩素ガス法、SBS (Sodium Bisulphate)法、硫酸銅法等があるが、それぞれ長所短所があり、一概に決めることはできないので、これら各方式の技術内容につきコスト面を加味して比較検討し、中東地域に最適な方式を選定する必要がある。

したがって本調査では、塩素ガス法を始め紫外線照射法、SBS法、硫酸銅法につき、それぞれその概要、原理、装置、効果等を明かにし、併せてそれぞれの経済性につき比較・検討した。

2. 調査方法

2. 1 文献調査

本調査は文献調査のみとし、実験などによる確認は実施しないものとする。文献調査はJOIS, DIALOGその他公開資料に基づいて行った。

2. 2 調査内容

(1) 原水中の菌種・菌数の特定

(2) 各種の殺菌法

A. 塩素ガスを用いる殺菌法 : 概要・原理・装置・効果等を調査する。

B. UV照射による殺菌法 : 概要・原理・UVランプ・装置・効果等を調査する。

C. SBSを用いる殺菌法 : 概要・原理・装置・効果等を調査する。

D. 硫酸銅を用いる殺菌法 : 概要・原理・装置・効果等を調査する。

(3) コスト計算

上記塩素ガス法、紫外線放射法、SBS法、硫酸銅法につき、各方式の殺菌コストを試算する。試算方法は、各殺菌法毎に材料費、労務費、ユーティリティー、装置費、減価償却費(耐用年数、定額法)などの減価要素を勘案した。

3. 調査結果

3.1 水中の菌種・菌数の特定

該当する文献やデータがなく、今回の調査の対象から除外した。

3.2 塩素ガスによる殺菌法

RO法による海水淡水化技術が発展・工業化される以前から、河川や湖沼の水を飲料とする上水道分野では、塩素成分を殺菌・殺藻の主要な手段として来たことは周知の事柄である。塩素殺菌法の長所は微生物に対して効力が大きく速効性があること、および各種の塩素注入設備がコマーシャルベースで入手できること、連続注入が可能なことなどであるが

、反面、毒性があるため取扱いは面倒であり、また効力の持続性がなく、ことに酸化され易い物質があったり、日光に当たると短時間で消失してしまうことなどがある。また遊離塩素は被処理液中の有機物と反応し、発癌性物質であるトリハロメタンを生成することは広く知られており、使用方法、濃度等に留意する必要がある。

しかしながら、RO膜を使用している数多くの海水淡水化プラントは、塩素による殺菌処理が殺菌の上でも、またコスト的にも最も効果的な方法であると結論づけている。

このような塩素殺菌法の特徴を踏まえ、本調査は以下の項目について記述している。

3.2.1 原理

塩素の物理的および化学的性質、殺菌処理剤としての諸機能、塩素水溶液の化学平衡、遊離塩素の定義とその殺菌力、結合塩素の定義とその殺菌力、塩素注入量と残留塩素との関係、塩素消費量と塩素要求量など、塩素殺菌に関する基本的な原理を述べた。

3. 2. 2 塩素による殺菌効果

塩素処理の条件と殺菌力、各種生物に対する塩素の標準注入率、塩素注入量の決定法、などについて述べ、さらに下記のRO膜についての耐塩素性と塩素の使用法にも言及した。

① 酢酸セルロース膜の耐塩素性

多量の塩素を連続的に注入して常に高塩素雰囲気にさらすことは膜の物理的強度、溶質の透過特性にも支障をもたらすので避ける必要がある。紹介されている文献中にも結論的に確定的な限界値は明らかになっていないが、酢酸セルロース系膜の場合大体2～1mg/lの注入ならば膜特性への悪影響は非常に少ないと推定される。

② 芳香族ポリアミド系膜の耐塩素性

芳香族ポリアミド膜は耐塩素性が非常に低いので塩素注入を避けるか、もし前段で塩素注入があり、残留塩素が存在するときは活性炭濾過、あるいは還元剤を添加して塩素除去をした後、膜モジュールに供給しなければならない。

③ 酢酸セルロース膜の溶存塩素ガス透過性

酢酸セルロース膜の場合、pHが低い場合は溶存塩素が十分に膜を通過するので、膜による造水の面からあるいはシステム面からも容易に殺菌処理ができる。

3. 2. 3 海水淡水化プラントにおける塩素成分の使用例

実際に工業プラントスケールで塩素成分を使用した場合、原水を構成する成分は水、懸濁物、溶存塩類、一般無機物、有機物、原生動物、各種の細菌類、微小藻類等が含まれ、さらにこれらの構成成分は採取場所、季節、気温、工業化の年代等によって異なり、殺菌性、殺藻性の観点ばかりでなく、プラント全装置、配管系統、特にRO膜の汚染、腐蝕、劣化、これに起因する運転成績の低下、操業停止、機器交換、コスト増大等大きな問題を引き起す要因として注目しなければならない。これらの要因を考慮しつつ、日本における下記の代表的なRO法プラントにおける塩素殺菌処理の例を紹介した。

① (財) 造水促進センター・茅ヶ崎臨海研究施設

- ② 伯方（はかた）島海水淡水化施設
- ③ 渡名喜村簡易水道海水淡水施設
- ④ 三菱逆浸透法海水淡水化プラント設備
- ⑤ 住友金属工業（株）鹿島製鉄所13,400m³/D脱塩設備

3. 2. 4 塩素注入設備

塩素注入機（塩素滅菌機）自体はすでにコマーシャルベースで市販されており、装置も安全で確実であり、問題はないとされている。しかしながら塩素自体、刺激臭を伴う有毒ガスであるから細心の留意が必要である。本項では塩素による殺菌コストの算出のためおよび塩素注入機の操作法を明らかにするために、関連メーカーから情報を聴取した事項について記載した。

3. 2. 5 塩素による殺菌コスト

前提として、原水の前処理工程において被処理原水 100,000T/D に5ppmの濃度で塩素を投入し、脱塩素工程は使用しないものとする。また他の薬剤は塩素殺菌コスト計算の範囲外とする。造水量を30,000T/D とすると、塩素使用量は0.5T/D となる。塩素トン当り単価は60千円/Tとする。必要運転要員は9人/日とし、労働賃金は4百万円/年・人とする。装置費として塩素注入設備建設費140百万円、建屋費135百万円であり、耐用年数については前者は7年定額とし、後者は35年定額とする。ユーティリティ費は無視しうるほど小さい。但し空調運転費は別とする。

造水1トン当り殺菌コストは下記のようになる。

材 料 費	:	1.0 円/ト	(0.8 ㇿ/ト)
労 務 費	:	3.3 円/ト	(2.6 ㇿ/ト)
減価償却費	:	2.2 円/ト	(1.8 ㇿ/ト)
ユーティリティ費	:	～0 円/ト	(0.0 ㇿ/ト)
合 計	:	6.5 円/ト	(5.2 ㇿ/ト)

3. 3 紫外線照射による殺菌法

紫外線殺菌法を他の殺菌法と比較した場合次のような特徴を挙げることができる。

- ①他の方法と比べ安全で、しかも使い方が比較的簡単である。
- ②菌種に対する選択性が少なく、全ての菌を殺菌することができる。
- ③薬剤殺菌のように有害物質の生成を引き起すことがなく、微生物の菌体を破壊せず殺菌するため、水質に二次汚染の問題がほとんどない。したがって、水質に二次的な変化を与えない。
- ④処理時間が数秒から数十秒と他の方法と比べ非常に短時間で済むため、大きな装置スペースを必要としない。

このような利点を有するため、現在特に最も純度の要求される超純水製造ラインでは欠くことのできないプロセスとされている。このように、最先端技術分野では清浄度の高いシステムが求められており、紫外線殺菌法はその厳しい要求に対応できる優れた殺菌操作としてますます重要性が増してくるものと認められているが、国の内外を問わず、海水淡水化プラントでは現在のところ紫外線を大がかりのスケールで殺菌に使用しているところはほとんどないと言ってよく、このような要請がある場合にはRO膜法海水淡水化技術に対応した紫外線殺菌技術を新たに形成することが必要である。しかしながら、塩素殺菌はスライム形成の抑制はするが残留塩素が微生物による酢酸セルロース膜分解の引き金になるとして、塩素殺菌の限界を指摘しながら、このような場合においては殺菌のための紫外線照射法もひとつの方法であると提言している文献もある。さらにまた、被処理原水を塩素などで殺菌することなくRO膜に導入し、透過水の一部を再度RO膜に循環して膜面の洗浄を繰り返し、透過水の他の部分を紫外線による殺菌処理を行うことの利点を主張している特許もある。

このようにRO膜法においても殺菌法として紫外線を利用したい、という技術的関心は少なくないようである。一方、紫外線殺菌は前述のごとく優れた特徴を持つ反面、下記のように、実際に応用する場合弱点となってしまう特性もあ

るので留意する必要がある。

- ①水質によって紫外線の透過率が変り、被処理水自体によってその効果が減衰する。
- ②浮遊物質は遮蔽し、微生物に対する紫外線効果が減殺される。
- ③紫外線源である低圧水銀ランプは、周辺温度によって紫外線照度が変わる。
- ④薬剤処理に比べ、殺菌効果の持続性が少ない。

したがって紫外線殺菌装置を実際に使う場合は、これらの弱点をカバーする処置を採らなければならない。以上のような紫外線殺菌法の特徴を踏まえ、本調査は以下の項目について記述している。

3. 3. 1 原理

紫外線による殺菌のメカニズム、低圧水銀灯の波長分布などについて述べた。

3. 3. 2 紫外線照射による殺菌効果

種々の菌を殺菌するために必要な紫外線照射量、菌の種類による選択性、必要紫外線照射量の決定、紫外線透過率に対する水質の影響、殺菌効果の残留性について述べた。

3. 3. 3 低圧水銀ランプの諸特性

殺菌線出力の温度特性、紫外線照度の水温に対する補正、殺菌装置設計に必要な基本データ、低圧水銀ランプの耐用年数など、殺菌に必要な低圧水銀ランプの基本的な諸物性について記述した。

3. 3. 4 紫外線殺菌装置の種類と構造

紫外線殺菌装置の型式は照射方式から大別して外照式と内照式のタイプに分けられる。前者は処理水の外側から紫外線を照射する方式であり、後者はランプを

処理水に浸漬し、その内側から照射する方式である。それらはそれぞれ特徴があり、その目的や用途に応じて使われてきた。ここではそれぞれの長所短所を比較した。

3. 3. 5 紫外線照射による殺菌コスト

RO法海水淡水化プラント殺菌装置への紫外線の適用を検討するに当たって、その可能性、具体的装置、設備費、運転コスト等の知見をうるため、関連メーカーを調査した。

設備設計の前提として、被処理原水量は100,000T/D、造水量は30,000T/Dとし、原水の取水は砂炉過後、大腸菌、Vibrio菌クラスを対象として殺菌する。消費エネルギーの大きい植物プランクトン等は含まないものとする。殺菌のみでなく、ROの効果の向上・維持も目的とするため、紫外線照射箇所はRO膜前とし、一日24時間連続運転とする。

必要設備の初期投資額は314,500千円(8,500千円/セット×37セット)であり、うちランプ費は47,360千円(40千円/本×32本/セット×37セット)である。初期投資額のうちランプ費についてはランプの耐用年数が一年であり、消耗品に近いので維持費として計算する。減価償却費はランプの取付用設備、および計装を含めた付帯設備のみを検討の対象とする。処理原水を流すチャンネル、電源、建屋等は検討の対象としない。償却は7年定額とする。設備維持費としては、前述のごとくランプの耐用年数は一年であり、ランプのみ計算対象とする。ランプは全体取り換えを行うものとする、年間維持費は47,360千円/年となり、造水1トン当り維持費は4.33円/Tとなる。

電力費は機器のカタログの記載値、1.92kW/セットより計算する。電力単価は17円/kWhと設定すると、年間電力費は10,580千円/年となり、造水1トン当り電力費は0.97円/Tとなる。電源設備としては71kW(1.92kW/1セット×37セット)で十分であり、償却費は小さい。労務費はほとんどゼロと考えてよが、原水の性状によってはランプの保守、点検の必要性があり、ランプの交換時は人手を要するので、1日1時間の点検の労務費を試算しておく。労賃は4百万円/年ベースとする。

造水1 トン当りの殺菌コストは下記のようになる。

減価償却費	： 3.49円/ト	(2.80 ㇿト/ト)
設備維持費	： 4.33円/ト	(3.46 ㇿト/ト)
電力費	： 0.97円/ト	(0.78 ㇿト/ト)
<u>労務費</u>	<u>： 0.07円/ト</u>	<u>(0.06 ㇿト/ト)</u>
合 計	： 8.86円/ト	(7.09 ㇿト/ト)

3. 4 硫酸銅による殺菌法

金属自体がバクテリア増殖を抑制する力のあることは以前から知られており、飲料水の殺菌剤として硫酸銅が以前から用いられていることもよく知られていることであるが、特に藻類に対して効果があることが広く認められている。硫酸銅の長所としては、固体であり、気体塩素と比べて取扱いに危険がなく、原水に対する処理作業も容易であり、しかも薬効にかなりの持続性があるので殺菌剤として最も広く使用されている。また硫酸銅は沈積汚泥中の有機物の分解を抑制する働きがあり、汚泥の腐敗が起らないといわれている。

一方、硫酸銅の短所としては、効果が現われるまでにかかなりの時間がかかること、銅に強い藻類の繁殖を逆に誘発する恐れがあると報告されている。RO膜海水淡水化プラントでの殺菌、または殺菌剤として硫酸銅を使用している例は文献情報からみると少なく、具体的な殺菌・殺菌効果のデータ、膜に対する長期の使用運転のデータは明らかでないが、モデル実験についての情報によれば、酢酸セルロース膜に対しては硫酸銅は微生物の増殖を抑制し、膜に対してははっきりした損傷は与えていないことが報告されている。

以下、本調査では下記の項目について述べている。

3. 4. 1 原理

硫酸銅の物理的、化学的性質、殺菌処理剤としての諸機能について述べた。

3. 4. 2 海水淡水化プラントにおける硫酸銅の使用例

硫酸銅による生物処理は、原水が止水の場合の特に藻類の駆除については広く用いられているが、海水淡水化プラントで実際に使用されている例は試験段階にしても検討している例は少ない。

今回の文献調査の結果、硫酸銅を使用しているプラント例は下記の 2例である。しかしこの 2例のプラントともサウジアラビアの紅海海岸側に位置しており、さらにRO膜としてTFC ポリアミド膜を使用している。

① Umm Luji RO Plant-Saudi Arabia

② Jeddah 12,000T/D RO Plant-Saudi Arabia

3. 4. 3 硫酸銅による殺菌コスト

硫酸銅は有毒ではあるが、固体でありまた水にも溶解するので投入設備についても高度な技術やこれによる高額な投資を必要とするという特別な情報はない。元来硫酸銅による生物処理は湖沼や貯水池等止水の藻類駆除が最適とされており、このための投入設備も船上に設置する等の方法が報告されている。

いずれにしても造水コスト全体から見れば、硫酸銅投入設備のコストは極めて小さいものと考えられ、塩素注入設備と比べても小さいとみてよい。したがって、本報告では生物処理に必要な硫酸銅自体の薬品コストのみ試算している。

前提として、硫酸銅は防湿紙袋入りの工業用規格品を用い、使用量は2.5mg/lとする。造水量は30,000T/D とし、被処理原水量は、100,000T/Dとする。

一日当りの硫酸銅使用量は0.25T/D、硫酸銅(CuSO₄·5H₂O)トン当り単価は200千円/Tとすると、造水トン当りのコストは1.7 円/Tとなる。

3. 5 SBS(Sodium bisulfite) による殺菌法

SBS は強い還元性を示し、このため用いられる分野として還元剤、染料医薬品の合成、染色、漂白から始まり、殺菌剤、脱塩素剤、防腐剤等が挙げられている。しかし、今回のRO膜法海水淡水化プラントにおける殺菌処理の調査において、SBS が殺菌剤として使用されているプラント例は1例のみであり、総説書において

もSBS についての解説、言及はほとんどない。

これに対してSBS を塩素殺菌後の脱塩素剤として使用している例は特に芳香族ポリアミド、ポリエーテル膜製のRO膜を使用している海水淡水化プラントの場合にみられる。

3. 5. 1 原理

SBS の物理的、化学的性質を記載したが、生物処理剤標準注入率の記載例はなかった。

3. 5. 2 海水淡水化プラントにおけるSBS の使用例

①Ras Abu Jarjur RO Plant

SBS を殺菌剤として使用しているRO法海水淡水化プラントの事例が、文献調査の段階ではほとんど見受けられない中であって、その造水量からみて海水淡水化プラントとして最大級の規模で、しかもSBS を本格的に検討導入しているのは注目に値する。

3. 5. 3 SBS による殺菌コスト

SBS 殺菌法の採用例は今回の文献調査では数少なく、さらに各菌、各藻に対する標準注入量に関する文献も収集できなかった。また工業プラントにおいても、ショック処理の際のSBS 濃度の記載例はあるものの、造水量トン当りの必要SBS 量の明確な記載はなく、SBS 必要量を硫酸銅と同程度(2~3ppm) と推定すると、SBS の単価も200 千円/Tと硫酸銅とほぼ同価格であることから、硫酸銅による殺菌コストと同等と見なしてよいと思われる。

4. 今後の課題

4. 1 各国のRO法海水淡水化プラントにおける殺菌法のまとめ

今回の文献調査およびRO法プラント機器メーカーから聴取した情報を基に各国のRO法海水淡水化プラントにおける原水の殺菌法をまとめた。

日本のプラントは全て塩素による殺菌法が採用されており、RO膜が酢酸セルロースの場合は塩素殺菌後の脱塩素処理は不要であるが、それ以外の場合はSBS等による脱塩素化を実施している。米国におけるプラントの場合も同様の考え方である。

中東地域でもほぼこれと同じ技術的思想であるが、僅かな例として硫酸銅法、SBS法を殺菌剤として採用しているプラントも見受けられる。これは原水の性状によるものであろう。(原水中に H_2S などの硫化物が存在する場合は塩素法は採用できない)

4.2 現行殺菌法の技術的課題

4.2.1 塩素法の問題点

塩素殺菌法の大きな問題点は、海水を塩素殺菌する際にトリハロメタンが生成することである。アラビア湾岸の海水の塩素殺菌において、特に油汚染された海水を塩素殺菌する場合、臭素成分の多いトリハロメタンが生成し、塩素濃度と共にトリハロメタンの生成量も増加すると述べている。

さらに生成したトリハロメタンのRO膜による阻止率について言及した文献が発表され、それによると酢酸セルロース膜による阻止率が最も少なく、次いで芳香族ポリアミド膜、複合膜の順となっている。複合膜が最も高い阻止率を示すが、それでもクロロホルムに対しては僅か38%の阻止率しか示さない。現在、RO法海水淡水化における殺菌処理はほとんどが塩素法であるが、生成したトリハロメタンの阻止率が低い酢酸セルロース膜との組み合わせに対しては今後厳しい問題点が指摘される可能性もあろう。

4.2.2 塩素殺菌/脱塩素法の問題点

ポリエーテル膜やポリアミド膜を用いたRO法による原水の殺菌法としては、これらの膜素材が塩素によって劣化を起しやすいことから、塩素殺菌した後RO膜工程に入れる前段階でSBS等による脱塩素処理が不可欠となっている。しかし塩素殺菌処理を行ってもバクテリアがすべて死滅するわけではなく、生存している

僅かのバクテリアが脱塩素後に後増殖を起し、やがては生物汚染となる。文献では、バクテリアの後増殖は温度やpHにも依存し、特に温度が25～35℃といった高温になるとバクテリアの後増殖が激しく起り、従って生物汚染も速くなると述べている。

塩素がフミン酸類を分解させることはよく知られており、バクテリアの後増殖や生物汚染も塩素によるフミン酸類の分解と関係が深いとして、その温度やpHの影響を検討している。

4. 3 新規殺菌法の提案—特にクロラミンによる殺菌法—

クロラミンが塩素に替る優れた殺菌剤になる得ることを提案している文献があり、クロラミンの長所を次のように述べている。

- ①クロラミンはフミン酸を分解しない。
- ②クロラミン処理中にバクテリアの後増殖が見られない。
- ③クロラミンはアラミド膜との親和性があるが、悪影響を及ぼさない。
- ④クロラミンは一応の殺菌力を有する。

また、別の特許では、膜劣化を少なくして微生物の殺菌を可能とする目的で、殺菌剤として特定の有機結合塩素化合物、例えばクロアミンT、ジクロラミンT、クロラミンB、ハラゾン、クロロジメチルヒダントイン、N-クロロアセトアニリド、N-ジクロロアセトアニリド、N-クロロニトロアセトアニリド、N-クロロアセチルイドから選ばれる少なくとも一つを用いることを提案している。これにより微生物の繁殖が抑制され、微生物ファウリングが減少し、長時間の連続運転が可能となるとしている。

現在、完全な殺菌法はない。有害な副作用を伴わないで、生物によるトラブルを規制できるプロセスを確立するための技術開発が続けられる必要がある。

4. 4 R-3 膜洗浄排水の処理に関する研究

1. 緒言

まず逆浸透法海水淡水化装置から発生する排水の、量及び質について調査を行なうとともに、この処理方法の調査を主として文献検索により行なう。排水の量及び質は、プロセス、膜材質、洗浄方式、また発生源によって異なる。これらの諸因子ごとに、排水の量及び質を予測するための資料を収集、整理するものとする。次いで、この結果より予測される一般的な排水に対し、処理方法の検討を行なった。

2. 調査方法

2. 1 文献調査

- (1) JOIS, DIALOG等のデータベースを用いて、過去15年間のデータをスクリーニングし、逆浸透膜の洗浄方法、洗浄排水、その処理方法に関するデータの拾い出しを行なった。
- (2) 膜及び海水淡水化に関する主要文献については、この期間に限らず調査を行なった。

2. 2 調査内容

- (1) 膜製造会社からの情報収集
- (2) SWCCへの依頼資料
 - A. 既存の逆浸透法海水淡水化装置の排水の量と質
 - B. サウディ・アラビア王国における環境関連法律及び規則、産業廃棄物の処理実態、自然条件、習慣

3. 調査結果

3. 1 文献調査資料

逆浸透膜法による海水淡水化装置からの排水の水質、水量、処理方法に関する文献を検索し、調査テーマに関わる記述を拾いだし、要約を行った。検索にあたっては、世界的に最多のデータベースを持つDIALOGとともに、日本のJICSTの水処理技術専門のファイルを用いた。

検索にあたり、約750件のアブストラクトから61件の文献の原報を取り寄せて、本調査テーマに関わる主要文献については本報告書に要約を収録した。

この作業で得られた文献には、膜保存液に関する情報が乏しかった。そこで、膜保存液についてはプラントメーカー及び膜メーカーから情報を集めた。この結果、膜保存液として一般的な薬品は、ホルマリンであることがわかったため、ホルマリンの処理法については、別途JICSTを用いて文献の検索を行った。この調査では、28件の文献のアブストラクトの中から10件の文献を選び、要約を行った。

以上の方法で広範囲にわたる文献検索を行ったが、総検索数に比べて選択件数が少ないことに示されるように、本調査テーマに関連する文献は多くない。また、本調査テーマに関する記述があっても使用薬剤の記述に留まり、排水の処理について触れた文献は少ない。しかし、薬液洗浄排水が環境に与える影響に懸念を示している文献が複数で見られた。また、薬液を使用しない洗浄方法、薬液の使用量の少ない洗浄方法の研究も報告されており、洗浄廃液の無害化を意図したものと言える。なお、ブラインについては、何らかの対策を要することを述べたもの、処理の方法について述べたものなどがあつた。アメリカのフロリダのように、狭い地域に沢山の設備が計画されている場合、鹹水を水源として、濃縮鹹水を地下へ戻す場合などでは、ブラインの処理が既に重要な問題となり、解決方法が模索されていることがわかる。

このように、逆浸透膜法による淡水化設備の排水問題は、重要性が認識されているものの、具体的な排水処理方法の記述は見られなかった。実際のプラントの紹介を行った文献も幾つかあつたが、いずれも排水処理については言及してい

ない。したがって、排水処理設備まで設けた実際のプラントは、内陸の鹹水淡水化設備を除くと、文献からは検出できない。しかし、後述するように日本の設備のいくつかは、排水処理について考慮が払われたものがある。また、本調査テーマに関する文献の数は、新しくなる程、多く検出されている。このことから、本調査の継続により、排水処理法について記述された文献あるいはより有用なデータを入手できる可能性が高い。

3. 2 膜メーカー及びプラントメーカーの調査

文献調査の結果、逆浸透膜法の排水についての情報が得られたが、断片的な情報に留まり、排水処理の計画を行うためには不十分であった。そこで、日本の代表的な逆浸透膜メーカー3社と、大規模なプラント建設の実績のあるプラントメーカー2社を選定し、情報を集めた。実際のプラントのフロー、排水の水質と水量、使用している膜洗浄液、膜保存液の種類と量、排水処理方法などについて、情報を得て、整理を行った。

プラントの設置場所、原海水の水質、製造水の水質、逆浸透膜のメーカーと種類、プラントメーカーの考え方などによって、フローは多少異なる。したがって、プラントから発生する排水の水質と水量も異なる。しかし、通常の海水を原水として、飲料用の淡水を製造する場合を想定すると、排水の水質と水量を、およそ推定することができた。また、大規模なプラントの実例においては、排水は大量の濃縮海水に希釈されるため、いずれも特別の排水処理を行ってはいない。

例外的に、日本国内に建設された設備で、排水処理を行っている例があったが、これについては、4項に述べる。

濃縮海水との希釈混合を行わない場合、無処理で放流して水質上問題のある排水の種類と、問題となる水質項目を以下に示す。

複層ろ過洗浄排水 SS 130 mg/l 程度

(この他、排水に着色している点にも問題がある。)

薬液洗浄排水 COD 10,000 mg/l 以上 : 2%クエン酸

の場合)

(この他、有機性汚濁物質の洗浄液として、界面活性剤を用いると、発泡の抑制が必要になる場合がある。)

保存液廃液

COD 4,000 mg/l 程度: 0.5%ホルマリンの場合)

(ホルマリンを用いる場合は、希薄濃度でも臭気の発生がある。また、SBSを用いる場合は、分解が必要。)

3.3 日本における法規制

1991年10月～11月の第一次現地調査団とSWCCとの会議において、日本の排出規制値についての情報を、SWCCから求められた。そこで、日本の環境関連法律と水質に関わる規制値を紹介した。環境関連の法律については、公害対策基本法、水質汚濁防止法、海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律などの英訳を収録した出版物を添付するとともに、法の構成について簡単に記述した。また、排水基準については、総理府令の一律排水基準とともに、都道府県の上乗せ基準の一例として、東京都の排水基準を紹介した。

さらに、閉鎖性水域については、濃度の規制だけではなく、CODの排出総量についての規制がある地域があること、窒素、リンについても規制の方向で検討されていることを紹介した。

3.4 日本におけるRO海水淡水化装置の排水処理

1991年10月～11月の第一次現地調査団とSWCCとの会議で、日本における排水処理の状況についての情報を求められた。そこで、日本におけるRO海水淡水化装置の排水処理の紹介を本項に、また、排水処理技術の一般事項を5項に述べる。

日本国内にあるRO海水淡水化装置は、サウジアラビア王国で建設されたプラントと比べると、小規模である。また、降水量が比較的多い日本においてRO

海水淡水化装置を設ける場合は、特殊な場合である。ここで紹介した二つのプラントは、いずれも排水処理を行っている。これは、日本の法律で定める排水基準により、排水処理が必要になったためではなく、設備の設置環境と設置者の環境に対する配慮により、排水処理を行っているものである。すなわち、(1)の設備は、原子力発電所の用水設備であり、原子力利用に対して周辺住民の理解をえるために、環境への悪影響を極力少なくする必要があったからである。また、(2)の設備は、リゾート施設内の飲料用水道を供給する設備である。したがって、観光人口を確保するためには、環境への悪影響を極力少なくする必要があったためである。

紹介した二つの設備の概要を以下に記す。

(1)原子力発電所の用水製造用RO海水淡水化装置

製造水量 1, 300 m³/日×2基

排水処理法 薬液洗浄排水：曝気、pH調整後、他の排水と混合して希釈放流

膜保存液排水：曝気、pH調整後、他の排水と混合して希釈放流（この施設では、膜保存液として重亜硫酸ソーダを使用しており、曝気により無害化が可能である。）

濃縮海水：重亜硫酸ソーダ注入、他の排水と混合し、曝気、pH調整後放流（重亜硫酸ソーダを注入するのは、膜からの濃縮海水に含まれる残留塩素を分解させるためである。また、曝気は、他の排水との混合およびSSの沈降防止のためである。）

(2)リゾート施設における水道用RO海水淡水化装置

製造水量 1, 000 m³/日

排水処理法 複層ろ過洗浄排水：沈殿にてSSの大部分を除去した後、他の排水と混合して放流。沈殿除去したSSは、機械脱水して産業廃棄物の処理業者に委託して処分

また、(2) の設備で行われているように、産業活動に伴い発生する廃棄物で、プラント内で処理しにくいものは、産業廃棄物の中間処理業者へ委託して、処分されることがある。このように、産業廃棄物の処理を事業として営む中間処理業者を育成することにより、プラントの一部として排水処理設備を設けなくても、廃液の処理が可能である。そこで、このシステムについても簡単に紹介し、産業廃棄物の中間処理業の占める役割にも触れた。

3. 5 RO海水淡水化装置の排水処理

本項では、排水処理の一般事項の紹介を行うとともに、200,000 m³/日の生産水量のRO海水淡水化装置を想定し、これに対する排水処理設備を考察した。

排水処理の一般事項としては、汚濁物質とこれに対応する排水処理の単位操作の紹介と、システム構成を紹介した。

RO海水淡水化装置の排水処理の考察では、今後、1プラントあたりの生産水量が増加することを予測し、200,000 m³/日の規模を想定した。プラントから出る排水の水質と水量は、2項の調査結果を基に推定した。プラントから排出される排水のうち、薬液洗浄排水、膜保存液排水、複層ろ過洗浄排水は、単独で排出するとすれば、何らかの処理が必要な濃度で汚濁物質を含んでいる。しかし、大量に排出される濃縮海水と混合して排出する場合であれば、COD、SS、pHのいずれもが日本の排水基準以下の値となる。このためには、適切な容量の廃液貯留設備と混合希釈のための設備を要するが、簡易な設備で対応が可能である。

以上のように、大量に排出される濃縮海水との混合により、薬液洗浄排水、保存液廃液のプラントからの排出は可能である。しかし、法律の規制は環境への悪影響を避ける最低線を示すものであり、より高度の処理が望ましいのは言うまでもない。さらに、大規模海水淡水化設備の設置場所が紅海あるいはアラビア湾などの閉鎖性水域の沿岸に設置されることを考慮すると、将来の問題として、より高度な処理についても検討を行うことが望ましい。この観点から、希釈せずに単独で放流することができない複層ろ過洗浄排水、薬液洗浄排水、保存液の廃液に

については、処理方法の紹介を行った。

4. 今後の課題

膜洗浄排水処理の現状と課題として、以下の点を述べた。

(1) 逆浸透法による海水淡水化装置に、排水処理設備を設けている例は少ない。

これは、大量の濃縮海水により希釈されるため、日本などの法律では排水処理の必要が生じないためである。

(2) しかし、大規模な設備になると、大量の排水が発生することになり、濃度では法律を満足しても、汚濁物質の排出総量は非常に大きく、環境に対する影響を考慮する必要があると将来においては生じると予想される。

(3) このため、排水処理技術については、地域特性に合った方式の模索が今後の課題である。さらに、排水処理技術だけにとどまらず、有害薬液を排出しない洗浄方法、処理の容易な保存液の開発なども今後の課題である。また、将来の産業の集積を考慮するならば、産業活動に伴う廃棄物処理の社会的なシステムを確立することも一つの方向と言える。

4. 5 R-4 膜の選定に関する研究

1. 緒言

本研究では現在使用されているRO膜の性能を比較・調査し、サウディ・アラビアにおける下記条件に最も適したRO膜とはどのような膜であることを明らかにすることを目的とした。

- (1) RO膜に供給される原海水の溶解塩類が高濃度である。
- (2) RO膜に供給される原海水の温度が高い。

2. 調査方法

2. 1 文献調査

本調査は文献調査及びメーカーカタログにより実施する。なお文献調査はJOIS, DIALOG, その他公開資料に基づいて実施した。

2. 2 調査内容

(1) RO法による海水淡水化技術の概要

RO法による海水淡水化技術の原理、装置化について最新の情報に基づいて纏めた。

(2) RO膜調査

用いられている材料、メーカー、膜のタイプに従って分類したRO膜の情報収集。考慮すべき特性としては、次のようなものがある。

塩排除率、透過水量、操作圧力、耐熱性、価格、品種、膜の化学構造、寿命、耐塩索性

3. 調査結果

3. 1 調査資料

本調査を実施するため、上記の趣旨に鑑みて、下記の資料を利用した。

- (1) 世界的に最大のデータベースを有する D I A L O G を過去10年間(1981~1991)検索して得られた技術情報
- (2) 日本で最大のデータベースを有する J I C S T を過去10年間(1981~1991)検索して得られた技術情報
- (3) その他の公開文献・図書等
- (4) R O 膜メーカーカ発行タログ類

3. 2 R O 膜の分類

3. 2. 1 膜断面形態に基づく R O 膜の分類

R O 膜は、その断面形態に基づいて、均一膜、非対称膜、複合膜の三つに分類することができる。

3. 2. 2 複合 R O 膜の分類

複合膜は断面形態に基づいて、ポリマーコーティング型、モノマー重合型、ポリマー表面架橋型、表面閉塞型、界面重合型の5つに分類することができる。

3. 2. 3 分離性能に基づく R O 膜の分類

高脱塩膜

海水の一段淡水化などに使用される脱塩率[溶質除去率]が99%以上の膜

中脱塩膜

カン水や工業用水の脱塩などに使用される脱塩率が90%程度の膜

低脱塩膜

中分子量の有機物と無機イオンの分離などに使用される脱塩率が30~70%程度の膜

3. 2. 4 操作圧力に基づくRO膜の分類

高圧型	40 kgf/cm ² 以上	海水淡水化用
中圧型	30 kgf/cm ² 程度	カン水淡水化用
低圧型	10 kgf/cm ² 程度	一次供給純水製造用
超低圧型	10 kgf/cm ² 以下	超純水ポリッシング用

3. 2. 5 モジュール別RO膜の分類

PLATE & FRAME 型モジュール

SPIRAL 型モジュール

HOLLOW FIBER 型モジュール

TUBULAR 型モジュール

3. 2. 6 膜素材（化学構造）に基づくRO膜の分類

(1) 酢酸セルロース系膜（非対称膜）

特徴

脱塩率(rejection)は95～98%である。

加水分解されやすい

適性pH範囲が狭い(pH 3～8)

耐バクテリア性(バクテリア・アタック)が低い

各種の有機溶媒に溶解されやすい

耐塩素性が高い(遊離塩素耐性範囲は 0～2.0ppm)

耐熱性に限界がある

(2) 三酢酸セルロース系膜（非対称膜）

膜特性

高脱塩率であり、海淡一段脱塩が可能である

加水分解されやすい→適性pH範囲がやや狭い(pH 2～9)

適性pH範囲が狭い(pH 3～8)

耐バクテリア性(バクテリア・アタック、Damage)が低い

耐塩素性が高い(遊離塩素耐性範囲 0～2.0ppm)

耐熱性に限界がある

(3) 線状全芳香族ポリアミド系膜(非対称膜)

膜特性

高脱塩率であり、海水一段脱塩が可能である

適性pH範囲が広い(pH3~11)

耐塩素性が非常に低い(遊離塩素耐性範囲 0~0.1ppm)

(4) 架橋全芳香族ポリアミド系膜(複合膜)

膜特性

バランスよく各種RO機能を有している、最も将来性あり。

架橋度が高い・親水性が高い

操作圧力が低い

高脱塩率である

透過水量が大きい

適性pH範囲が広い(pH3~11)

耐酸化性〔耐久性〕が高い

耐塩素性が非常に低い(遊離塩素耐性範囲 0~0.1ppm)

過酸化水素耐性が高い

バクテリア耐性が高い

高SiO₂除去率

高TOC除去率

(5) アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素系

膜特性

高脱塩率→架橋全芳香族ポリアミド系と同程度

透過水量が大きい

耐酸化性〔耐久性〕が非常に低い

高TOC除去率

高SiO₂除去率

(6) ピペラジンポリアミド系(複合膜)

膜特性

透過水量が大きい

高耐塩索性

耐過酸化水索性

脱塩率が小さい→ルースRO膜、食品工業用途

(7) スルホン化ポリスルホン系膜(複合膜)

膜特性

高耐熱性

脱塩率が小さい→ルースRO膜

高耐塩索性→食品工業用途

(8) 架橋ポリエーテル系膜(複合膜)

膜特性

脱塩率が極めて大きい(99.9%)

完全一段海水淡水化が可能である

耐酸化性が非常に低い→溶存酸素に対する耐性が低い

3. 3 高耐熱性RO膜

高耐熱性RO膜の商品を表8に示す。

表8 高耐熱性RO膜

メーカー	膜	膜特性
帝人	PBIL	耐熱60℃。ポリベンツイミダゾロンを超薄膜としている。耐薬品性がよい、使用可能なPH範囲はPH 1~12
North Star Research	NS-100	イソをトロンツイソアトと架橋重合したものを超薄膜としている。
North Star Research	NS-200	超薄膜として、フクリルホルを支持層上に含浸重合したものの。
Film Tec	FT-30	耐熱50℃。
UOP	PA-300	耐熱45℃。超薄膜としてジアミンを支持層上に界面重合したものの。
東洋紡	Hollosep	耐熱40℃。
東レ	PEC 1000	耐熱40℃。
Du Pont	B-10	耐熱35℃。

3. 4 RO膜の耐塩素性および使用可能pH範囲

各種のRO膜の耐塩素性および使用可能pH範囲を 図 6 に示す。

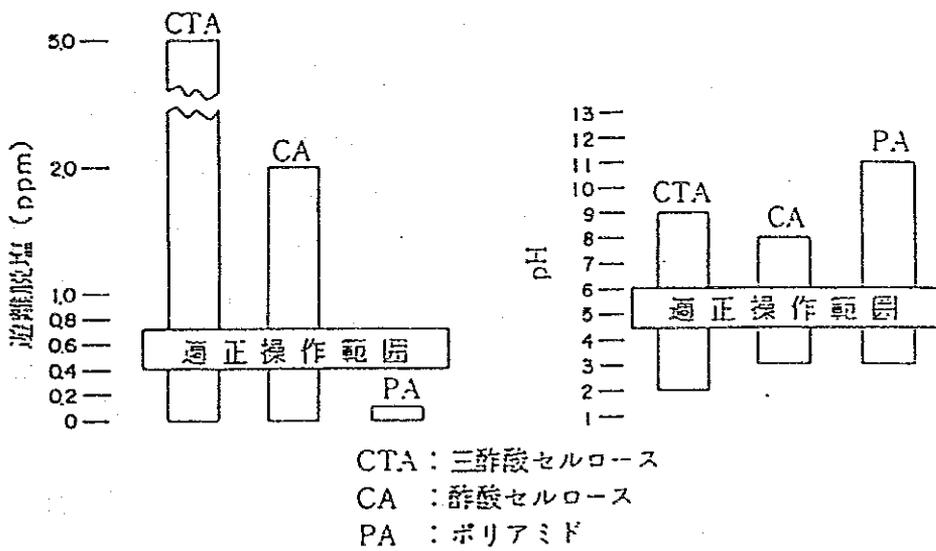


図 6 各種膜の耐遊離塩素性およびpH範囲

出典: R.E.Kesting & S.Sourirajan, Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, Theory-Technology-Engineering, National Research Council Canada, Ottawa, p89, (1977)

3. 5 各種RO膜相互比較

3. 5. 1 各種RO膜の 0.5W%NaCl, 42 Kg/cm², 25°Cの条件における性能

各種膜につき塩排除率と透過水量との関係を 図 7 に示す。

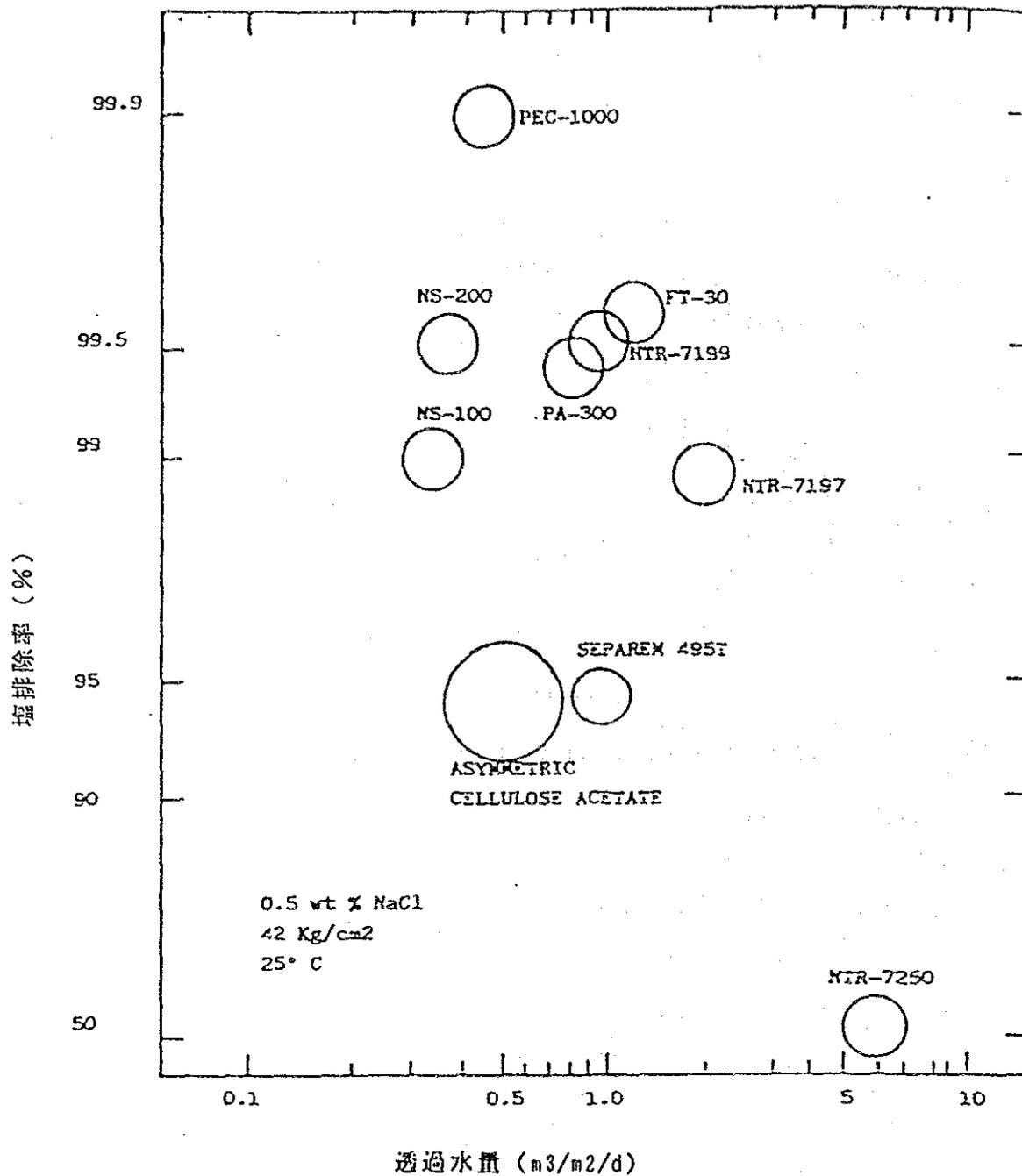


図 7 各種RO膜の性能

出典: E. Driori, Desalination, 63, p57, (1987)

3. 5. 2 各種RO膜の特性比較

各種RO膜の原水(4 Wt% NaCl)、操作圧力(59Kg/cm²)、操作温度(25℃)の条件における膜特性の比較を表 9 に示す。

表 9 膜特性の比較

エレメント	透過水量 (GPD/ft)	塩排除率 (%)	耐塩素性	塩素以外の 耐薬品性	最高使用 温度(℃)	使用pH範囲	
ス パ イ ラ ル	FT-30	2,400	98.5	Fair	Good	50	2-11
	PA-300	1,600	98.1	Poor	Good	45	2-11
	PEC-1000	1,200	99.2	Poor	Poor	40	1-12
	Toray CA	1,200	94	Good	Good	30	4-7
中 空 糸	B-10	1,400	98.4	Poor	Fair	35	4-9
	Toyobo CTA	900	99.0	Good	Good	40	3-8

注) 40,000ppmの海水を850psi, 25℃, 30%回収率で1年間使用した場合の性能

3. 6 海水淡水化用RO膜

代表的な海水淡水化用膜を表10に示す。

表10 代表的海水淡水化用膜

メーカー	膜	モジュール形状
Du Pont	B-10	中空糸膜
UOP	PA-300(RC-100)	スパイラル
Film Tec	FT-30(BW-30)	スパイラル
東レ	PEC-1000	スパイラル
東洋紡	Hollosep(HR5955)	中空糸膜
日東電工社	NTR-70SWC	スパイラル

3. 6. 1 一段法用RO膜

一段法とは、海水淡水化のRO法のうち、3,500mg/l(代表値)の塩分濃度を有する原海水を70~100kgf/cm²の圧力で脱塩率[溶質除去率]99%以上の膜プロセスに供給して、一段で塩分濃度500mg/l以下の脱塩水を得る方法をいう。

一段法による海水淡水化が可能なRO膜は少数であり、それを下に示す。

- 1 C T A 中空糸膜 HOLLOSEP(HR-8350)、脱塩率99.5%以上
- 2 線状芳香族ポリアミド膜 B-10
- 3 架橋全芳香族ポリアミド膜 BW-30、SU-810、SU-820、NTR-70SWC-S4
- 4 架橋ポリエーテル膜 PEC-1000、脱塩率99.8%
- 5 アリル-アルキルポリアミド/ポリアリ尿素膜 PA-300、NTR-7199

3. 6. 2 二段法用RO膜

二段法とは、海水淡水化のRO法のうち、第一段、第二段ともに脱塩率[溶質除去率]90~95%の膜を使用して、先ず3,500mg/l(代表値)の塩分濃度を有する原海水を第一段膜プロセスに供給し、50~70kgf/cm²の圧力で塩分濃度3000~4500mg/l以下脱塩水を生産し、これを第二段膜プロセスに供給し、50~70kgf/cm²の圧力で塩分濃度500以下の脱塩水を生産する方法をいう。

3. 7 結論

海水淡水化用の膜素材は現在のところ芳香族ポリアミド及びトリアセテート膜に絞られ、モジュールもスパイラル及び中空糸形の2種類に限られている。すなわち①架橋全芳香族ポリアミド膜のスパイラル形、②トリアセテート膜の中空糸形及び③全芳香族ポリアミド膜の中空糸形が海水淡水化用RO膜モジュールとして実用化されている。

膜の調査研究に際しては、膜の性能が年々向上していることを加味し、現存の膜の評価に止まらぬよう、膜の高温・高圧耐久性・耐薬品性、モジュールの高温・高圧耐久性・汚れ回復性（洗浄・滅菌）等の‘標準評価法の確立’を念頭に調査を進める必要がある。

また、RO法の安定運転上の最大の欠点は膜の汚れ（SS分による汚れ、微生物による汚れ）に因る性能低下にあり、加えて、プロセスが同じでも給水の水質により膜の汚れが異なる事が事態をさらに複雑にしており、この点についても十分配慮した調査研究が必要であろう。このためには、海水の性状を人工的に変更させる等の工夫も考えられる。

4. 今後の課題

今後とも海水淡水化用RO膜装置が経済的、技術的に優位性を保っていくためには下記の研究を継続する必要がある。

①一層の高圧力運転に耐える膜素材の評価

中近東地域の高濃度海水を完全一段脱塩方式で淡水化するためには一層の高圧力運転に耐える膜素材の評価が必要である。高圧力運転が可能であれば高回収率の運転により経済的となる。

②高温度運転に耐える膜モジュールの評価

現在でも40℃の海水脱塩に耐える膜が存在するが、高圧力でかつ高温度運転に耐える膜はない。特に膜モジュールの構成部品に耐熱性のものが要望される。長期間・高圧力・高温度運転に耐えるRO膜が出現すると一層経済的な脱塩法となる。

③耐酸化性の強い膜の評価

RO膜は海水中の微生物の繁殖による膜面の汚染により、膜透過水量の低下を

招く。これを防ぐため酸化力の強い殺菌剤を添加するが、通常高脱塩率の膜は耐酸化性が低い。耐酸化性が強く、かつ高脱塩率のRO膜を使用すると、システムが簡潔となり運転管理が容易で経済性が高まる。

④ 高温度・高濃度海水を用いた最適運転条件の確立

使用する新規膜に適した海水の前処理濾過、殺菌法、運転圧力など総合的に最適のシステムの検討が必要である。

⑤ 耐久性のある膜の評価

最後に将来の膜開発及び膜選択の上で考慮すべき重要なことは単に経済性の面のみで膜を選ぶのではなく、飲料水として安全な水質の得られる膜であることが重要である。すなわち、微量の有害物質をも除去できる性能の膜を選ぶ必要がある。

4. 6 R-5 汚れた膜の化学洗浄に関する研究

1. 緒言

最近アラビア湾岸地帯では、湾岸戦争や海難事故による油汚染が重大な問題になっているので、今回の調査はRO膜に油分が流入したときの膜性能への影響及び油分除去法について行なった。

2. 調査方法

2. 1 文献調査

- (1) 日本側メーカー（東洋紡、東レ、日東電工等）から提供された資料、実績及びSWCCから提供された資料、実績等を収集、整理した。
- (2) DIALOG, STN, JOIS, PATOLIS等のオンライン情報検索システムを利用して文献、特許の調査を行い、抄録及び原報を入手し整理・検討した。
- (3) メーカーから提供された資料及び文献調査結果を基に提案した。

2. 2 調査内容

膜素材により汚染性が異なる可能性があり、モジュール形態によっても汚染の度が異なることが予想されるので、下記項目について分類整理した。

- (1) 膜の種類別、汚染原因別に膜汚染時の膜性能への影響
- (2) 膜の種類別、汚染原因別に洗浄剤、洗浄方法
- (3) 汚染の程度及び洗浄効果の評価方法
- (4) 分析方法

3. 調査結果

3. 1 調査資料

3. 1. 1 メーカーから提供された資料

洗浄方法についての資料のほとんどは無機系の汚れに対するものであり、油汚れに対する洗浄方法としては、界面活性剤の記述があるだけである。また、油汚れが生じたときのRO性能への影響について定量的記述はない。

3. 1. 2 オンライン情報検索システムによる文献調査結果

(a) J O I S

キーワード：半透膜、油

検索件数：32件

原報入手：4件

(b) S T N

キーワード：MEMBRANE, OIL, CLEANING, SEA WATER

検索件数：20件

原報入手：5件

(c) D I A L O G

キーワード：MEMBRANE, OIL, SEA WATER, CLEANING

検索件数：50件

原報入手：0件

3. 1. 3 油汚染調査結果

膜メーカーから提供された資料及びオンライン検索システムで検索して入手した資料では、RO膜に対する油の影響及び除去に関する情報はほとんどなかった。この結果からRO膜に対する油の影響及び除去方法については、これからの実験で明らかにしなければならないテーマであるといえる。また、膜の種類別に膜性能への影響を整理することを試みたが、現状では情報が少なすぎる。これらについても今後の実験で明らかにする必要がある。

従って、本調査研究では、全般的な膜汚染について、原因、汚染物の除去方法、除去実験の評価法などについてまとめた。

3. 2 膜性能低下原因の究明

RO膜の性能低下の原因を大別すると膜の劣化と膜汚染になる。さらに膜の劣化は、物理的、化学的及び生物的劣化に分類される。膜汚染は、ファウリングとスケーリングに分けられる。

膜性能の低下が起こった場合、対策をたてるには原因の究明が必要である。膜の劣化及び膜汚染の内容と現象を整理すると、表 11 のようになる。

表 11 膜の劣化及び汚染

分類	内 容		現 象		
			透過水量	塩除去率	流動抵抗
膜劣化	物理的劣化	圧密化	減少	減少	不変
		物理的損傷	増加	減少	不変
		乾燥	減少	減少	不変
	化学的劣化	加水分解	増加	減少	不変
		酸化劣化	増加	減少	不変
	生物的劣化	バクテリア付着	増加	減少	不変
膜汚染	フouling	無機系フouling	減少	減少	増加
		有機系フouling	減少	減少	増加
	スケーリング	無機スケーリング	減少	減少	増加

3. 3 RO膜汚染と性能維持方法

RO膜汚染が生ずるメカニズムには次のようなものがある。

- (1) 供給海水中に存在するコロイド状物質の膜面上での堆積
- (2) 膜表面近傍において少し溶解している有機または無機物の沈殿
- (3) システムにおいて微生物の増殖または膜への付着
- (4) 供給海水中の成分の膜表面における物理的または化学的作用
- (5) 有機または無機成分の膜面での凝集・大分子化による堆積

これらの膜汚染を防止するためには、供給海水の前処理を最適化し、汚染物質に応じ使用する膜の種類やモジュールに適した定期的洗浄が、膜システムの性能維持に欠くことのできない技術といえる。

3. 4 膜汚染の原因究明

3. 4. 1 分析による推定

膜性能の低下原因が膜汚染であると推定された場合、汚染物質の分析を行うことが形成過程を推定する上でも除去方法を決定するためにも重要である。

膜表面上の汚染物質の分析手段として、次のような事が提案されている。

- 付着物の目視観察、臭気分析（感覚的分析）
- 付着物量の定量
- 膜表面のSEM観察
- 膜表面のXMA分析・・・・・・・・膜表面に付着した元素の分析
- 付着物のX線回折、発光分析・・・・無機物の分析
- 付着物のIR分析・・・・・・・・有機物の分析
- 膜表面のFT-IR分析・・・・・・・・有機物の分析
- 微生物の培養、同定・・・・・・・・微生物の分析

膜表面に付着した物質の分析とともに供給海水の分析も必要である。供給海水の分析には、次のような項目がある。

- SDI (FI) の測定
- 微生物の培養、同定
- 油分分析
- 溶解性無機成分の分析
- 溶解性有機成分の分析
- pH
- 界面活性剤の分析

3. 4. 2 膜汚染の原因究明実験

前項の分析によって原因の推定ができるが、さらに仮説を設定し、モデルテストを実施して検証することが必要な場合もある。そのための実験設備は、基本的に図 8 のようなフローと考えられる。

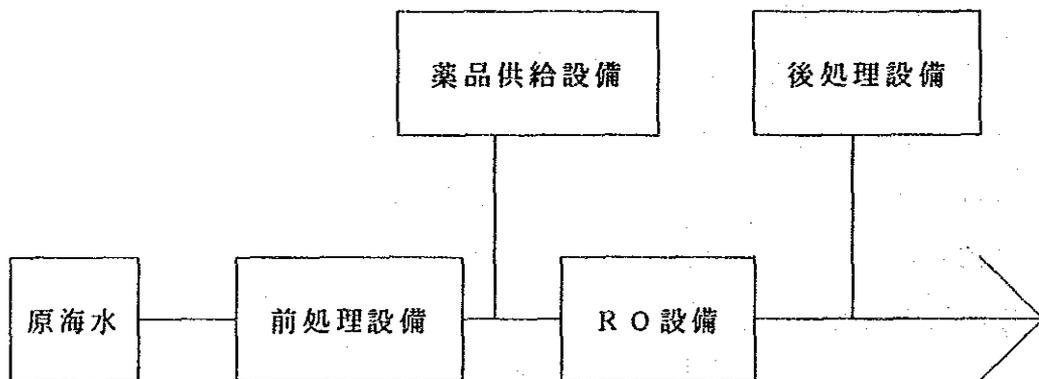


図 8 実験設備の基本フロー

3. 5 膜汚染物の除去

膜汚染物の除去には、物理的方法と化学的方法がある。物理的方法では、フラッシングが一般的で、スポンジボール法はチューブラー型のモジュールにだけ可能な洗浄法である。超音波洗浄は実用プラントに実施されている例がない。

化学的洗浄法は広く行われている。いくつかの例を表 12 に示した。

表 12 膜の種類別洗浄方法

膜種類	洗浄剤	濃度 (%)	温度 (°C)	pH (-)	時間 (Hrs.)
PA1501 TFC-PA	Solution Y (クエン酸) Solution Z (珪砂+EDTA-Na+Na ₃ PO ₄)	2.0	25	2.5	0.75
B-10 HF-PA	Ultrasiel 10 クエン酸	0.5 2.0	35 35	12 4	25 25
GKSS G4 PF-CA/CTA	クエン酸 Ultrasiel 50 Bevaloid	1.5 1.5 150(g)	35	3 9	1 1 1
CA	P3-Ultrasiel 53(酵素) P3-Ultrasiel 75(酸)	1.0 0.3			1-1.5 0.3
PA	P3-Ultrasiel 30(珪砂) P3-Ultrasiel 75(酸)	1.0 0.5			0.5 0.3
CA	クエン酸 Triton X-100 CMC	2.0 0.1 0.001		3	
CA	トリリリン酸ソーダ Na-EDTA CMC Triton X-100	2.0 0.8 0.0015 0.1		6	
Amicon S400	Na-Dodecylsulfate n-pentanol				
	シュウ酸	0.2		3-4	1
	TC-100 (界面活性剤)	5		8-9	1

3. 6 膜汚染物質除去実験計画

今後SWCCが実施するとすれば、このようなやり方で行うのが望ましいと提案する。

3. 6. 1 基本的考え方

膜汚染物質除去法の実験で最も重要なのは、洗浄前後の膜性能である。

そのフロー図をまとめると図 9 のようになる。

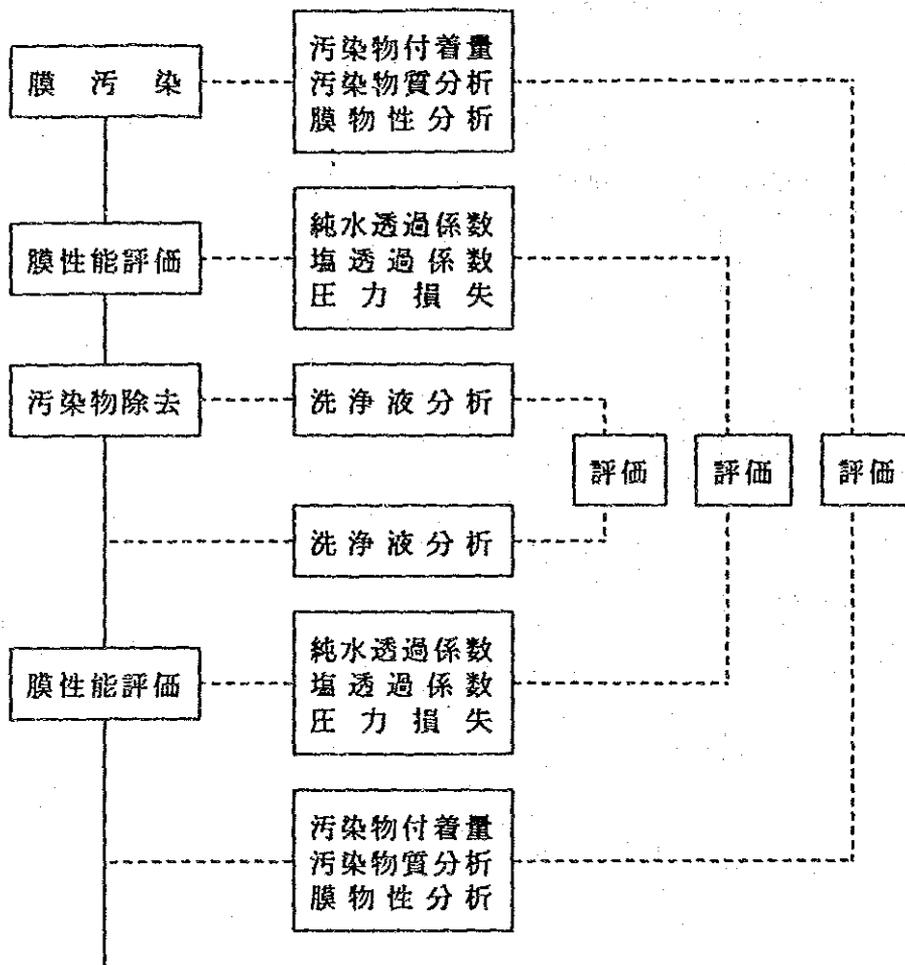


図 9 洗浄結果の評価

3. 6. 2 研究計画

前半を基礎研究、後半をパイロット研究とする。基礎研究の中には、ピーカーテストとベンチテストを含む。

パイロット研究では、基礎研究で得られたデータを基に実際にROモジュールを用いた実験が主体となる。

実験設備としては、膜汚染の原因究明実験で示した装置及び機能が必要である。

検 討 項 目	
基礎研究	ファウリング物質の定量分析技術の確立
	膜物性の確認
	洗浄剤の選定
	膜汚染実験
	膜種類による洗浄剤の影響度
パイロット研究	実モジュールによるファウリングの影響度
	洗浄方法の検討
	洗浄効果の確認
	膜物性の変化調査
	洗浄剤の処理方法の検討
	最適洗浄方法の選定

4. 7 R-7 逆浸透法における化学分析の標準化に関する研究

1. 緒言

逆浸透法淡水化(RO)プラントに関連する分析法を紹介する。

下記に述べる分野での各種の分析方法について、文献調査等を実施し、サウディアラビア王国のRO海水淡水化プラントに必要な標準分析法を選定し、紹介することを目的とした。

2. 調査方法

2. 1 文献調査

分析方法の標準化作業は、以下に示す分野においてASTM、JIS等の世界的に汎用されている標準分析法にできるだけ準拠した。

- (1) 分析方法の標準化
- (2) 特殊試験方法

2. 2 調査内容

膜の性能は海水の塩濃度、温度ならびに凝集剤、海水中の懸濁物質および微生物の影響を受ける。

- (1) ROプラントの工程ごとの水質分析
- (2) 膜のファウリングの原因となる物質の分析
- (3) 汚染海水の分析
- (4) 生産される淡水を飲料水として供給する場合の安全性確認分析
- (5) ROプラントからの廃水

3. 調査結果

3. 1 ROシステムに関連する化学分析とその項目

3. 1. 1 ROシステムの性能は、対象とする原海水濃度に擬したNaCl水溶液について、標準的なテストを行い、その製造水の回収率、透過水量、水質等によって評価される。これらの諸データは原海水中の溶質成分と不可分の関係がある。

3. 1. 2 原海水中に粒子やコロイドとして存在する濁度成分の除去も膜分離機能の一つではあるが、RO膜はイオンの除去を目的としており、UF膜とは異なる機能を付与されている。従って、その性能を高度に発揮させるためにはあらかじめ濁度成分を除去してROモジュールに供給する必要がある。すなわち、前処理の要否、処理プロセスの選定は原海水の水質に依存している。

3. 1. 3 RO膜を透過して製造水が回収されると、原海水は濃縮され、炭酸塩、硫酸塩、シリケートなど難溶性塩が析出し、スケールやケーキ層を生成してその機能を著しく低下させる。難溶性塩の析出を予測・防止することが運転管理上の重要なポイントの一つとなっているため、いくつかの予測防止法が標準化されている。

難溶性塩の析出やそのコントロールは原海水の水質によって定まる。

ROによる脱塩プラントの設計、性能評価運転、実際の運転管理等において情報を得るために行われている。

分析例を調査検討した結果、約40項目が分析の対象となっている。

3. 2 原海水等水に関する標準分析法の調査検討

前述の分析は一般に水質分析法として取り扱われている領域に含まれる。

調査の結果、次のテキストが標準水質分析法として広く流布し、かつ内容が豊富で日常分析等に標準分析法として採用されている。

(1) ASTM (American Society for Testing materials)

(2) Standard Methods for the Examination of water and Waste Water

(3) JIS K 0101 工業用水試験法

(4) JIS K 0102 工場排水試験

このうち、K0102は現在、改定作業が進められており、近く改訂版が発行される予定なので、本調査目的には意味をもたないので割愛した。

また、標準水質分析法は次第に国際的規格（ISO）に収束しつつある。

3. 2. 1 標準分析法とその比較

前項1の40項目について、ASTM、Standard Methods及びJIS K0101に記載されている標準分析法をそれぞれ比較して、骨子となっている方法を並列的に一括表示すると相互に共通していることがわかる。

ROを念頭においた特有な成分、pH、濁度、電気伝導度（EC）、TDSなどは、適用されている方法は同じであるものの、目的や見方によって運用上若干の差異が認められる。標準法を実際の試料に適用する場合、関連する一つ一つの機器、器具、試薬、標準液及び操作等が規格化又は規定されていないと保証された分析データは得にくい。pH、濁度について関連事項の規格化の状況を示した。

水質分析のような化学分析法は個々の含有成分又は定義に基づく成分について化学量を測定してそれらの定量値を得る方法である。この化学分析法は、標準液で校正された間接的な尺度で測定される機器分析に次第に置き換えられている。

すなわち、金属成分のすべてがフレーム又はフレームレス原子吸光法及びIPCに、アニオンの大部分はIC又は電極法、あるいは一部のアニオンには、元素として原子吸光法が適用され始めている。おそらく、近い将来、IPCやICとコンピューターの組合わせにより、一つの試料について一度分析操作でアニオンやカチオン、その他の成分の同時定量できる分析機器が標準的に用いられるようになるであろう。おのおの標準分析法を比較検討した結果、ROを対象に標準化された分析法が多く収載されているASTMに準拠すれば概ね目的を充足しうるであろう。

3. 2. 2 分析法の標準化において留意すべき事項

いずれの国においてもその国の言語で書かれ、国情に即した標準法が策定されなければならない。通常、分析法の標準化にあたっては次の事項が考慮される。

(1) 分析法の限定

1成分が1分析法に限定することが望ましいが、限定が困難な場合が多い。また、標準化しようとする方法について要件を備えた多数の分析機関による共同分析や

クロスチェックを行って精度や偏りについて推計学的な検討を加え、信頼性を確かめておく必要がある。

(2) 分析法の改良と干渉成分の抑制

海水のようにマトリックスが複雑な試料では、分析対象成分は共存成分の影響を受け、正しい分析値が得られにくい。従って、分析法を標準化する場合には干渉成分を抑制するための検討を十分に行っておく必要がある。

(3) 機器分析

機器分析には化学分析ほど分析者のスキルが要求されないため、標準法に多く導入されつつあるが、前述のように標準液で校正された別の尺度で物質量を測っているため、化学法と異なって干渉成分の影響を見落とし易い。また校正用標準液について厳密に規定する必要がある。

(4) 物質の存在状態

シリカ、リン酸、鉄などは複雑な形態で水中に存在する。コロイド状、粒子状、解離しない塩、高分子、錯体などの形で存在するものには、通常の化学分析法を適用できない。化学分析を行うためには溶存状態のイオンに分解する必要がある。しかも完全に分解するには困難が伴う。存在状態が複雑な成分についてはどのような状態のものを測定対象にしているのかを規定し、全量を分析する場合にはイオンへの分解法を十分に検討しておく必要がある。

(5) 環境汚染物質の排除

環境にインパクトを与えるHg、Cdなどを含む試薬をできるだけ使用しない方法を選定する。

(6) 法的裏づけ

標準化された分析法を国の法律として位置づけるかどうかによって、普及の程度が異なってくる。又、適用目的が広汎にわたるため、方法の選定が重要になる。

3.3 ROシステムのファウリングに関する分析

RO膜を透過する水分子は回収水として取り出されるため、供給水に含まれる成分の濃度は上昇する。水分子すなわち、溶媒分子中を自由に運動できるイオンや分子は濃縮水とともに系外に排出されるが、膜表面近傍に停滞する易動度の小さい水和分子、高分子、コロイド、難溶性の粒子などは膜分子との間に複雑な相互作用を

生じ、膜の汚れの原因となる。一般に膜分子との結合が強固で、膜分子から再び分離できないものを劣化、クリーニングなどの手段によって除去できるものをファウリングとよんでいる。ファウリング現象の解明、防除には、ファウリング物質と膜分子間の化学結合、その存在形態や形状、析出・沈着の形成過程等分子間の状態に関わる情報が必要である。すなわち、汚染膜のキャラクタリゼーションが求められる。主として成分量を求める水関連の化学分析と著しく内容が異なるのはこの点である。

3. 3. 1 ファウリング現象とその防除

現実にかかる劣化とファウリングの現象を内容別に分類し、ケーキ層、ゲル層、スケール層、吸着層等それぞれのファウリングに対する防止法と実際的な汚染膜のクリーニング法を概観した。現象の解明、防止、クリーニングいずれのステージも分析と深い関わりをもっていることが読み取れる。

3. 3. 2 ファウリングに関する分析

SEM、XMA、X線回折、IR、FT-IR、ESCAなどの手法がファウリング膜の観察、分析に一般に使われている。

3. 3. 3 ファウリング分析に用いられる装置

表面の微小部の形状や化学種とその結合状態、構造等の測定ができる表面分析装置がファウリング成分の組成、状態等の分析に適用されるケースが多くなっている。

(1) 光学顕微鏡

顕微鏡による観察でファウリングの原因を簡単に把握できる場合も多い。ファウリングに関与する物質の光学的性質があらかじめ知れている場合には、その物質の同定が容易にできる。

(2) X線回折

X線回折法により、結晶の面間隔を測定することによって物質を同定することができるが、アモルファスな物質には適用できない。

(3) 蛍光X線分析

試料にX線を照射するとき発生する元素特有な蛍光X線をエネルギー分散型分光器によって分光し、そのスペクトルから試料の元素組成を求めることができる。

(4) XMA

X-ray Micro Analysis (XMA) 又はEnergy Dispersive Analysis by X-ray (EDAX) は表面の微小部の観察と同時に元素の組成分析を行うことができる、SEMと蛍光X線による元素分析を結合させた装置である。試料に電子線を照射して発生する二次電子の信号をブラウン管にSEM像として取り出す一方、同時に発生する蛍光X線をエネルギー分散型分光器に導いて元素分析を行う。試料のSEM像に対応した元素の分布像が得られる。

(5) ESCA

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (又はXPSという) は試料にX線を照射するとき発生する光電子スペクトルを測定して、試料表面の構成元素及びそれらの化学結合状態を分析する装置である。

ESCAによって観測される光電子信号は試料の単分子層に近い最表層に限られるので、深さ方向の組成を分析するにはアルゴンイオンエッチングを併用して試料表面を削り取ったり、断面を切り出して線分析や面分析を行う。

(6) SEM

試料に電子線を走査して発生する二次電子の信号をブラウン管上に画像として取り出す型の電子顕微鏡で、微小部の拡大された鮮明な画像が得られ、試料表面の任意の場所の形状を観察することができる。

(7) EPMA

Electron Probe Micro Analysis は試料に電子線を照射するとき発生する信号を複合的に利用する装置で、

①後方散乱電子、②吸収電子、③二次電子、④蛍光X線、⑤カソードルミネッセンス、⑥内部起電流、⑦透過電子

などの諸信号を用いて

表面観察、元素分析、結合状態分析、内部特性・結晶解析など4つの分析を行うことができる。

SEM、SEMと蛍光X線分析を結合させたXMAに、さらに結晶解析、結合状態の分析機能などが付加された高次の分析機能をもつ複合的な表面分析装置で、

表面分析に広く使われ出している。

(8) 赤外線吸収スペクトル分析

分子に赤外線を照射すると分子固有の振動数に基づく赤外線吸収スペクトルが得られ、このスペクトルから分子構造を解析することができる。

赤外線分析計には分散型のIR計とフーリエ変換型のFT-IR計の2種類がある。RO膜のファウリング分析には主として後者のFT-IR計が用いられる。FT-IRは試料を透過した赤外線を干渉計に通して位相のずれた干渉波測定し、コンピューターによってフーリエ変換を行ってもとのIR吸収スペクトルを求める方法で、①分散型にくらべて回析格子やスリットを使用せず、光の利用効率が大きくなるから、感度の高い分析ができる。②全波数域を同時に測定するので、測定時間が短くてすむ。③レーザー光で波数較正を行っているため、波数精度が高い。などの特徴をもち、RO膜に付着、吸着した有機物の分析、表面反射法(ATR)と組み合わせることによって膜表面の微小部分の表面分析ができる。

3. 3. 4 ファウリング分析に関する分析例

3. 3. 3の分析装置を用いた分析例の一部を集録した。

(1) 膜面に沈着する物質のEPMAによる分析例

SDI測定時にMF膜に補足される物質の推定、前処理に使用された凝集剤ポリ塩化アルミニウムがリークして膜面に形成されるケーキ層、リン酸鉛スケール層のEPMAやXMAによる観察・分析例を示した。

また、EPMAはスケール成分が膜に付着するかどうかの判定などにも使える。

(2) 赤外線分析計による分析例

UF膜に電着塗料液の成分が付着するかどうかをFT-IRによって検討した例を示した。

(3) 海水中の難溶性によるスケールの生成予測と防除

炭酸塩、硫酸塩、シリカスケールの析出予測計算法が標準化されていることに簡単に触れた。

(4) 海水の有機物汚染予測と検討

原海水の有機物汚染に関する監視、検討には次の分析機器の適用が可能である。

①蛍光分析計、②紫外線分析計、③GC-MS、④TOC計、⑤石油の汚染源追

3. 3. 5 クリーニング過程に関する分析

クリーニング過程では海水に由来する次の成分が膜面から除去されると考えられる。

- (1) 濁度成分及び濃縮水中に析出する難溶性塩
- (2) 海洋微生物に資化されにくい石油からのタール、ピッチ、状物質、植物起源のフミン、リグニン及び海洋生態系の代謝生産物など、高分子有機物質
- (3) バクテリアなど微生物相が形成するスライム

万能なクリーニング剤はなく、対象成分又は物質ごとに適切なクリーニング法を選択する必要上、ファウリング物質の分析が不可欠になる。同時にクリーニング剤、クリーニング廃液についても成分を明らかにする必要があり、若干の分析法が標準化されている。

4. 今後の課題

クリーニング剤、クリーニング廃液及びファウリング物質と膜分子間のインターアクションの検討に有用と考えられる分析機器は次のようなものであろう。

- ① H P L C (高速液体クロマトグラフ)、②自動滴定装置、③電量滴定計、④ポーラログラフ、⑤イオンクロマトグラフ、⑥ゼータ電位計、⑦酸化還元電位計 など

R Oの本質的な要素としての水溶液化学の立場から電気化学的分析法の検討が加えられるべきであると考えられる。

第5章 研究センターの運営指針

第5章 研究センターの運営指針

5.1 海水淡水化研究の現状

世界における淡水化プラントは、平成元年（1989年）末で日産13,297千トンに達し、今後も世界的な工業の進展や生活水準の向上に伴って増加してゆくものと見られている。最近の淡水化に関する特徴として指摘されているのは、次の点である。

- ① 淡水化装置の需要地の多様化に伴い、原料水も海水のウエイトが減少し、かん水その他が増加している。
- ② 淡水化プロセスの中、MSF法の採用が減少し、RO法が大幅に増加している。また、ED法やME法の採用も増加し、プロセスの多様化がみられる。
- ③ RO法の増加は、膜モジュールの進歩によって従来のかん水向けの需要が増加する一方、海水淡水化向けにも本格的に需要が伸び始めたためである。

また、最近、MSF法とRO法の生産水をブレンドするハイブリッド法が注目されている。

5.2 SWCC研究センターの現状

5.2.1 一般条件

SWCCは、世界最大の海水淡水化プラントのユーザーであり、SWCC研究センターは種々の情報が最も得やすい有利な立場にある。

5.2.2 研究センターの研究水準

(1) 研究センター関連の人材

指導的立場にある研究員は、外国人の研究員で占められており、サウデイ人研究員は浅い経験しか持っていない。

(2) 研究設備の現状

基本的設備を一応整えている。特に化学分析及び腐食部門では、現場の日常的要求に応える能力を持っている。しかし、今後特定の課題について研究を実施していくためには、機器を補充する必要がある。

(3) 研究活動の現状

研究活動は外人研究員が中心で、その成果は若干発表されているものの、全体的に水準は高いとはいえない。すなわち、

- ① 情報収集が組織として行われておらず、データベースによる文献検索も利用されていない。

- ・ ②研究テーマがよく吟味されていない。
- ③実験手法及びデータ解析能力に改善の余地がある。
などの理由により、新しい知見を見出すというより実機プラントの運転データ、試験の経緯などを整理した技術論文が大部分である。

5.3 SWCCにおける研究センターの位置付け

5.3.1 基本的考え方

研究所には、設立の目的により種々のものがある。米国や日本のように淡水化プラントの生産をするとともに利用を行っている国とサウジアラビア王国のように利用だけをする国では、研究所の在り方が異なる。このような点を考慮しつつ、SWCCの研究センターとして最も効率的に研究開発を行うにはどうすればよいかを考える必要がある。

5.3.2 SWCC研究センターが担うべき役割

(1) 基本的役割

SWCCの研究センターが行うべき研究開発と情報収集に関する基本的考え方は、次のように整理される。

①淡水化装置のユーザーとしての研究開発

装置ユーザーは、装置の能力を最大限に発揮させ、効率的に淡水化を行う必要があるため、そのための研究課題がある。また、淡水化装置の寿命延長や操業上の技術的問題の解決も課題である。基礎研究はメーカーの研究所にまかせ、開発や応用研究に限るべきである。

②淡水化関連情報の把握と活用

世界の淡水化装置の操業状況、操業技術の改善状況などに関する情報を把握し、自らの操業技術の改善に利用することが重要である。

③メーカー提案評価能力の向上

装置の新設、改良に関して行われる装置メーカーの提案を評価し得る見識を持つ必要がある。

(2) 取り組むべき研究開発課題

SWCCの研究センターが取り組むべき課題には、次のようなものが考えられる。

①現存プラントの能力を最大限に発揮させ、その運転費を最小にする操業方法

- ②現存プラントの寿命を最大限に延長する方法
- ③石油混入海水及び生活排水等による汚染海水対策
- ④最適海水淡水化システムの開発（RO-MSFハイブリッド法など）
- ⑤MSF淡水化プラントの材料腐食及びスケール防止対策など

5.4 研究センターの運営

5.4.1 運営方針

淡水化装置ユーザーの立場から取り組むべき研究開発を行うとともに情報収集及び管理システム並びに特許情報システムを整理する。

5.4.2 運営

(1) 組織

所長の下に専門分野ごとに研究室を設け、研究指導者を配置する。その他、研究予算、資材を管理し施設の維持補修を行う管理部門を設置する。

(2) 研究開発計画の策定、実施及び評価

① 研究開発計画

研究開発計画は、研究を効率的に実施するために不可欠である。

② 研究開発計画の内容

- 1)研究開発のニーズと目的
- 2)研究開発の内容
- 3)研究開発の成果とその活用法
- 4)実施担当者
- 5)必要資材、機器とその調達方法
- 6)予算

③ 研究開発計画の策定と実施

各年度の計画は、研究室ごとに原案を作成し所長が研究室長と協議しつつ研究センター全体として取りまとめる。この他、関連技術分野の長期的動向を見ながら長期的な研究開発の骨格を定める長期研究開発計画を作成する。実施に際し、絶えず新しい状況を考慮する。

④ 短期研究開発テーマと長期研究開発テーマ

通常、研究期間が3年以内を短期研究開発テーマ、それ以上のものを長期

研究開発テーマと称している。前者は、技術の改良などに関するものが多く、後者は、より掘り下げた研究開発で、得られる成果も大きい場合が多い。

⑤ 研究開発実施状況の中間評価

1年に2回程度、研究の進捗状況を研究室長がチェックする必要がある。

⑥ 研究開発成果の評価と活用方法

研究が終了した時点で、成果の評価を正確に行わなければならない。また、成果の活用を図るにはどうするかなどの検討も必要である。

⑦ 研究開発状況の管理

研究開発状況の管理は、所長が行うが、研究センターの規模が大きくなるに従い、権限の一部を研究室長に任せるべきであろう。

(3) 研究発表

研究成果を発表し、高い評価を受けることにより、研究員の自負心が満足され、志気が向上する。発表の場所はSWCC研究センターの他、国内外の学会、シンポジウムなどがある。研究員にとって、研究成果を通じて、外部との交流の機会が増えることは、研究の一層の進展につながる可能性があり、研究センターとしても奨励すべきである。

(4) 外部との交流、PR

研究員が関連分野の研究員と交流することは、研究を推進してゆく上で非常に有益である。また、研究センターとして研究成果を外部にPRすることは、外部との交流を進める有力な手段となるので実施すべきである。特にサウジアラビアは最大の淡水化装置の保有国であり、その研究開発動向は、世界の注目を浴びると考えられる。

5.4.3 管理

(1) 研究環境の整備

研究開発を効率的に実施していくために、研究機器を整備し、資材の調達を円滑に行い、安全性を確保するなど、研究環境の整備が必要である。これらの業務は、研究室とは別の部門で行うのが効率的である。

(2) 研究開発成果の管理

研究開発の結果は、内部文書としてまとめておくことが必要である。これらは研究成果報告書と呼ばれ、研究センター内外で活用される。

研究成果報告書は、研究センターが取りまとめ、保管すべき最重要書類の1つである。

5.5 人材育成

5.5.1 研究活動のパターン

若手研究員は、特定の専門分野の研究を狭く深く基礎から研究することから出発する。経験を積むに従って、関連する部門の技術知識を幅広く保有したり、複数の専門知識を保有する研究員に成長することを求められる。このようタイプの研究員が研究指導者に適している。

5.5.2 研究能力のライフサイクル

若手研究員には、最新の技術や手法を吸収できる柔軟性がある。一方、経験の豊かな研究員は判断力が優れている。このような研究員の能力のライフサイクルに応じた配置転換が必要である。

5.5.3 研究員の教育・訓練

(1) 専門教育の徹底

若手研究員には、専門分野の基礎知識や研究方法に関する教育を行わなければならない。また、成長状況や意欲を見ながらより責任のある仕事を与えるべきである。

(2) リーダーの育成

研究指導者には当該分野について幅広い知識を持つとともに指導力、現状認識能力、人との折衝能力が求められる。このようなリーダーの育成は、日常の研究活動を通じて、研究員の適性を見極め、長期的に行うべきである。

5.6 情報管理

5.6.1 科学技術情報サービスとその利用

最近、研究を進めるに際し、当該分野の情報を十分に把握することがますます重要になってきている。一方、科学技術情報の発生は膨大な数に達しているので、コ

ンピューターを使用したデータベースの利用が不可欠となっている。

5. 6. 2 世界のデータベースとその利用法

主要先進国のデータを対象とし、科学技術文献と特許情報を兼ね備えた米国のDIALOGが世界最大のデータベースである。従って、SWCCとしては、DIALOGの利用を考えるのが妥当である。

5. 6. 3 工業所有権制度の利用

(1) 制度の意義

新技術の発明者は、出願により発明を公開する代償として特許権が与えられ、一定期間、その発明が独占的に保護される。淡水化技術の場合、装置の製作や設置を行う可能性の高い国に申請を行えば、新しい発明が無断に使われることを防ぐことが出来る。

(2) 研究開発の情報源としての利用

米国のDIALOG、日本のPATOLISなどのデータベースを利用して、どの分野にどのような特許申請が行われているかを分析すれば、世界的にどのような新技術の発明や研究開発が行われているかを知ることができる。従って、科学技術文献情報データベースと併用すれば、よりの確な研究開発の方向、研究テーマの選定を行うことが可能となる。

5. 7 研究施設・機器等の保存・管理

5. 7. 1 発停時の保守・点検

通常、建設に当たったエンジニアリング会社及び機器製造メーカーが作成する運転マニュアル、あるいは取扱説明書に点検・検査事項が明記されている。

機器のスイッチオンに伴うウォーミングアップ・調整などの準備操作とともに稼働時およびスイッチオフ時の操作は製造メーカーの取扱説明書による外、一般的な保守・点検事項は装置ごとにASTM、JISなどに標準化されている。これらは全て機器等の使用者が責任をもって遵守すべき事項である。

5. 7. 2 点検・検査

運転・休止時を問わず、施設・機器等を通常運転可能な状態に維持し、異常トラブルの発生を未然に防止するために点検・検査を行う。

日常点検すべきものと、週・月・年など定期的に点検・検査すべき項目とに分けられる。点検は異常の有無を、検査は性能を確認するために行う。

点検は主として目視により、緩み、損傷、亀裂、変形、変色、汚損、腐食、振動、過熱等の有無を観察する。

研究センターにおいては、その実状に応じてそれぞれの施設・機器等の保守・点検リスト及びマニュアルを策定し、責任の所在を明確にした管理組織とともに詳細な記録を保存するなど一貫した保守・管理システムを確立することが望ましい。

5.7.3 トラブルに対する処置

異常の発見が遅れたり、あるいは早期に対処してもトラブルが発生した場合には速やかに修理を行って現状に復帰させる。修理には使用者が簡単に処置できるものと、いわゆる“ブラックボックス”になっているそれぞれ機器・装置等の製造メーカー又は修理業者に依頼しなければならないものがある。修理にあたってはブロックごとに交換するのが普通であり、“ブラックボックス”部分を解体した場合には製造メーカーは性能を保証しないシステムになっている。

トラブルが発生した場合、機器・装置等の保守管理責任者は製造メーカーの取扱説明書に記載されている“トラブルシューティング”に従ってチェックを行う。正常に復帰しないときはメーカー又は代理店と電話、ファクシミリ等で対話し、その指示に従って再チェックする。それでも直らない場合には製造メーカーに修理を依頼する方式が日本では一般に行われている。

この場合、保守・管理統括者は修理の要請が適正か否かを判断して予算措置を構ずる。

5.7.4 PM (Preliminary Maintenance)

製造メーカーの修理が完了するまで、装置・機器等の運転が休止する不都合を回避するため、日本の国立研究所では、製造メーカー又は専門のメンテナンス業者と年契約を結び、定期的に装置等の点検・補修を委託し、常時、正常な稼働状態を確保するところが多くなっている。施設・機器等が自国製でなく、納入代理者も自国内に存在しない場合にはトラブル発生時の電話等による対話が困難で、修理に長期間を要し、稼働されずに放置される結果となり易いので、購入時に納入業者又は製造メーカーと年間保守契約を結ぶことが得策であろうと思われる。