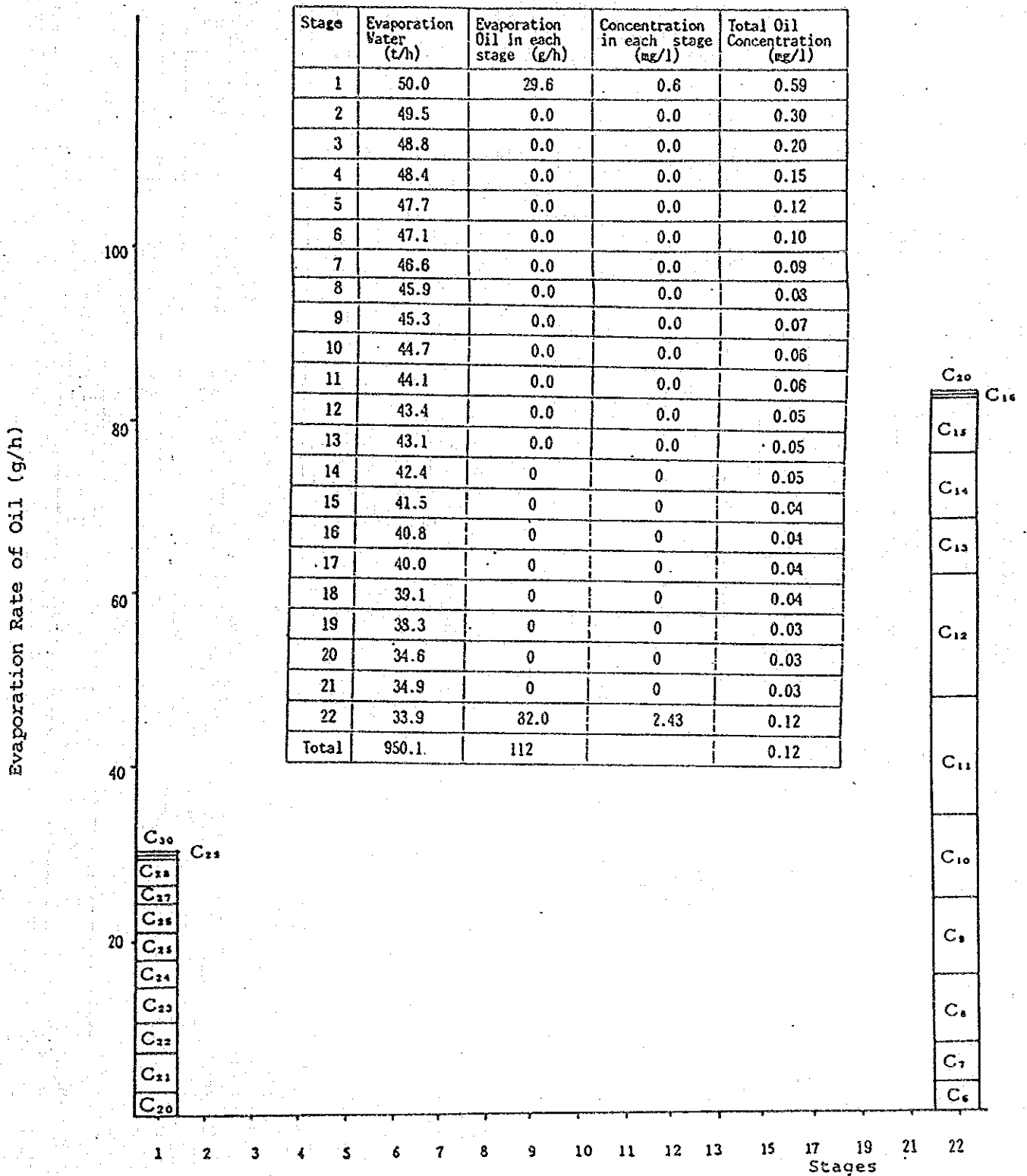


When the condensation of evaporated oil components is studied, it is found that since the latent heat of hydrocarbon condensation is much smaller than that of water (for example, the latent heat of octane condensation is 70 kcal/kg or 1/7.7 of the 539 kcal/kg of water), an amount of hydrocarbons several times that of water can be condensed by the same cooling rate. Accordingly, all of the evaporated hydrocarbons with C_8 or more, move into the product water.

Contractor: SK/MHI

Plant Name: AJ - I

Feed Water: 2,631,000 kg/h



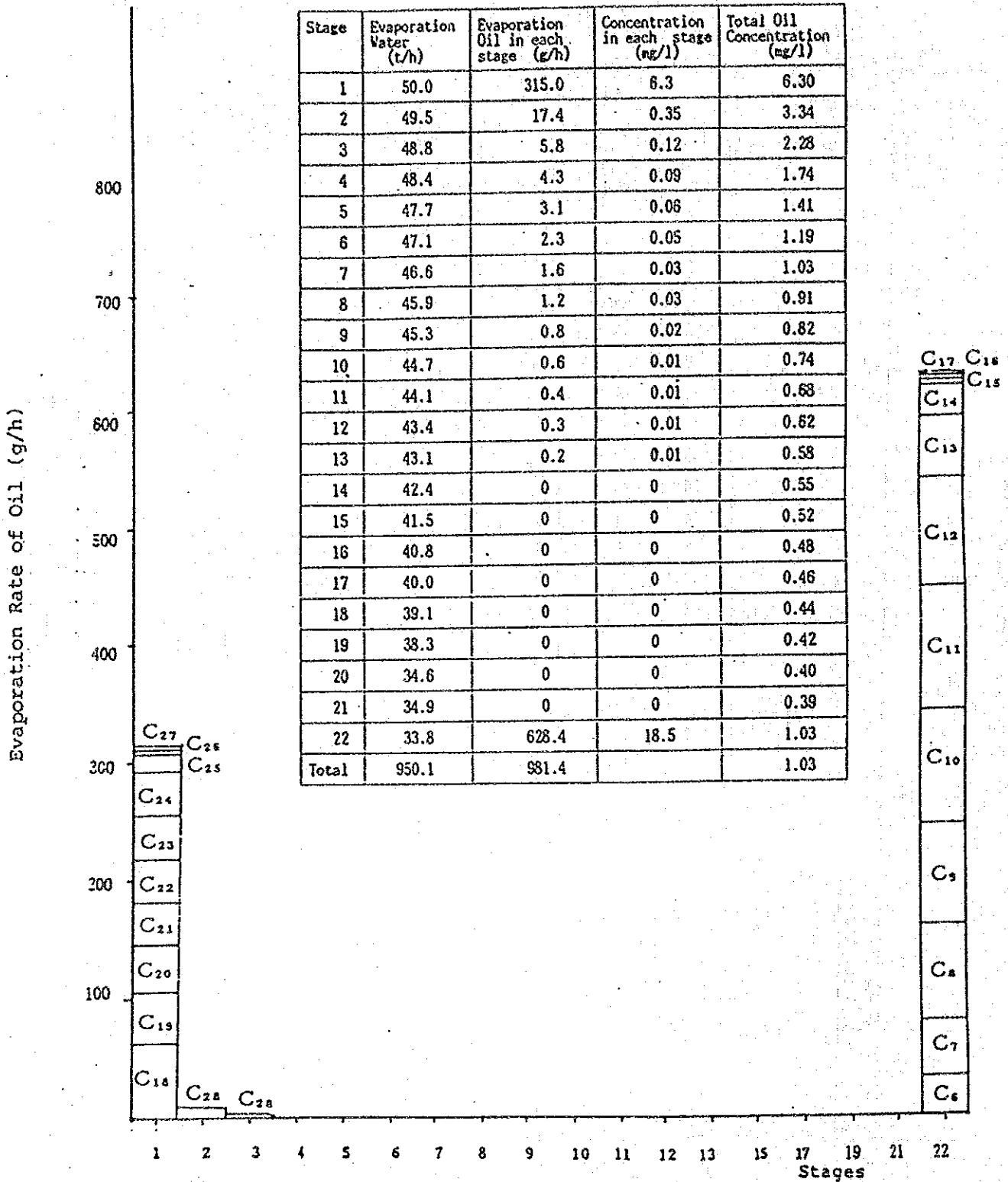
Case of 0.1 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (1): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Contractor: SK/MHI

Plant Name: AJ-I

Feed Water: 2,631,000 kg/h



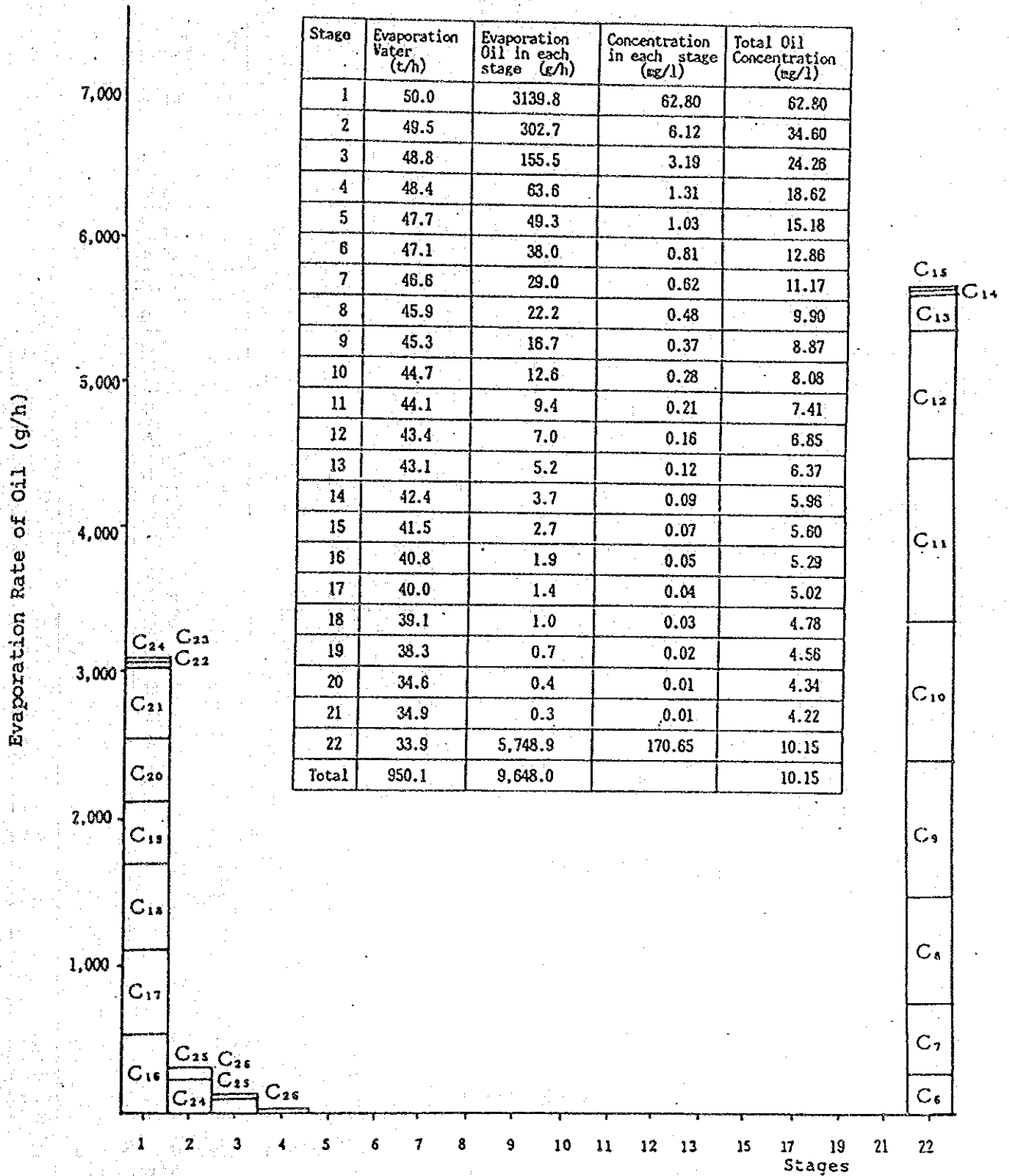
Case of 1.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (2): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Contractor: SK/MHI

Plant Name: AJ - I

Feed Water: 2,631,000 kg/h



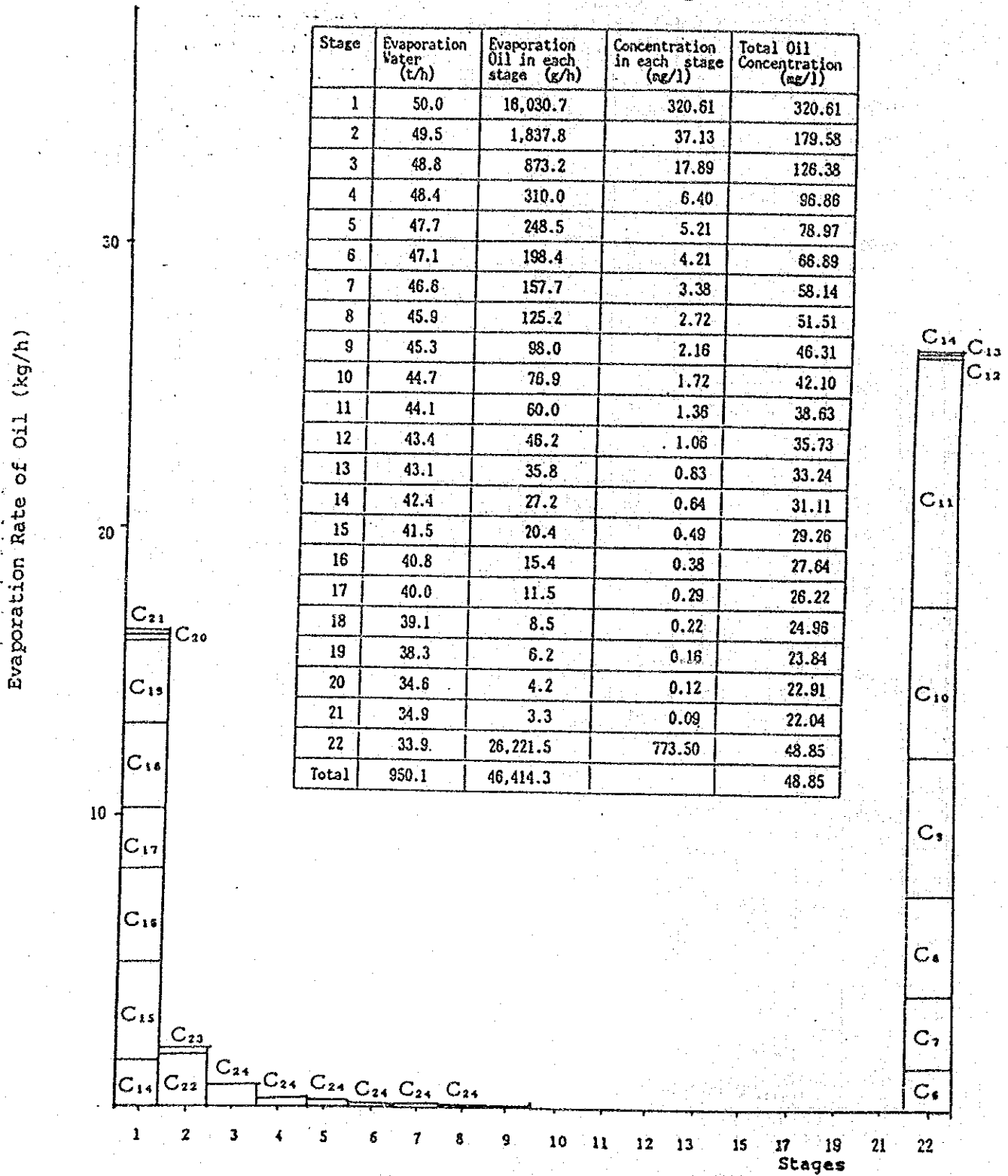
Case of 10 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (3): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Contractor: SK/MHI

Plant Name: AJ -- I

Feed Water: 2,631,000 kg/h



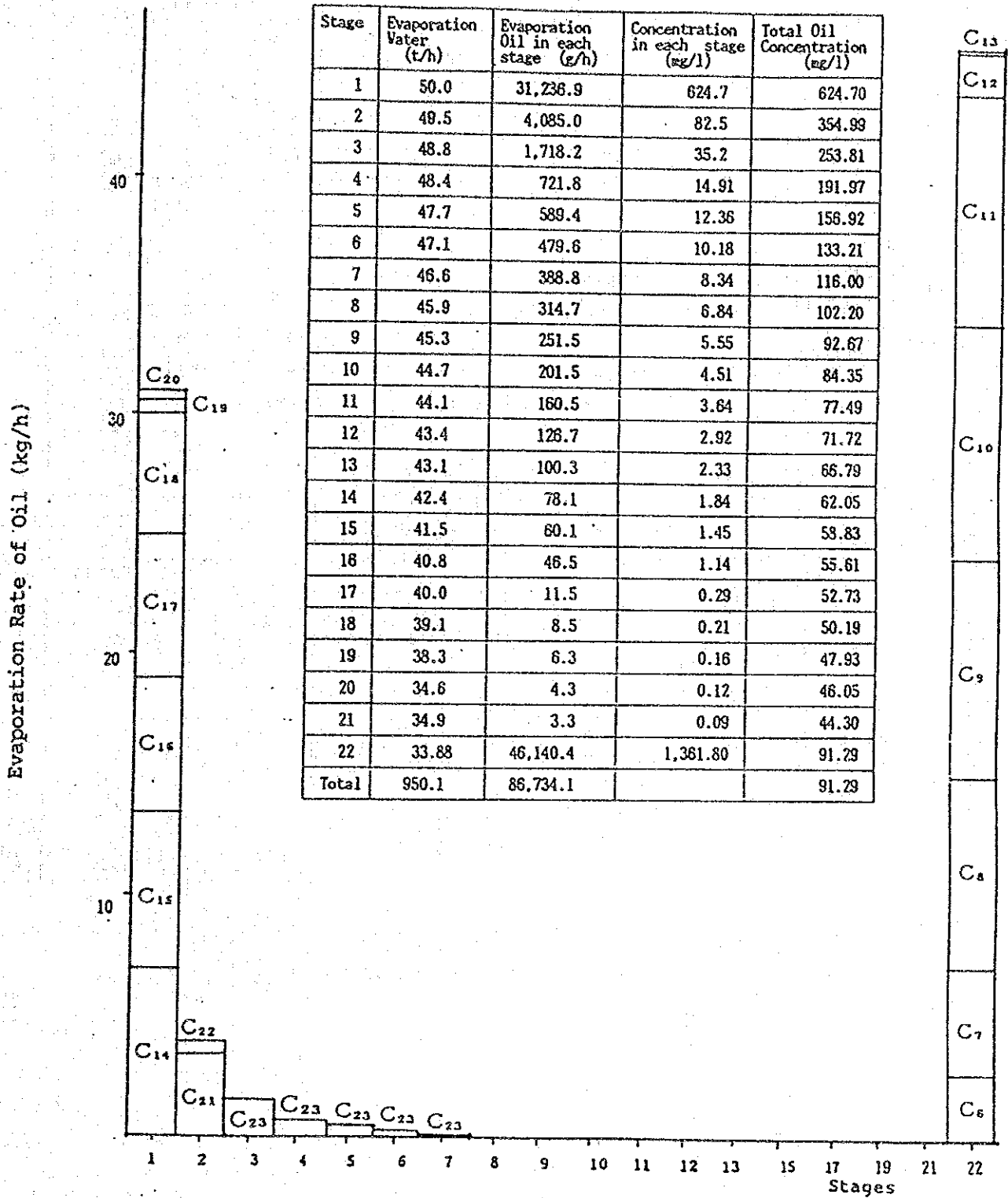
Case of 50 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (4): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Contractor: SK/MHI

Plant Name: AJ - I

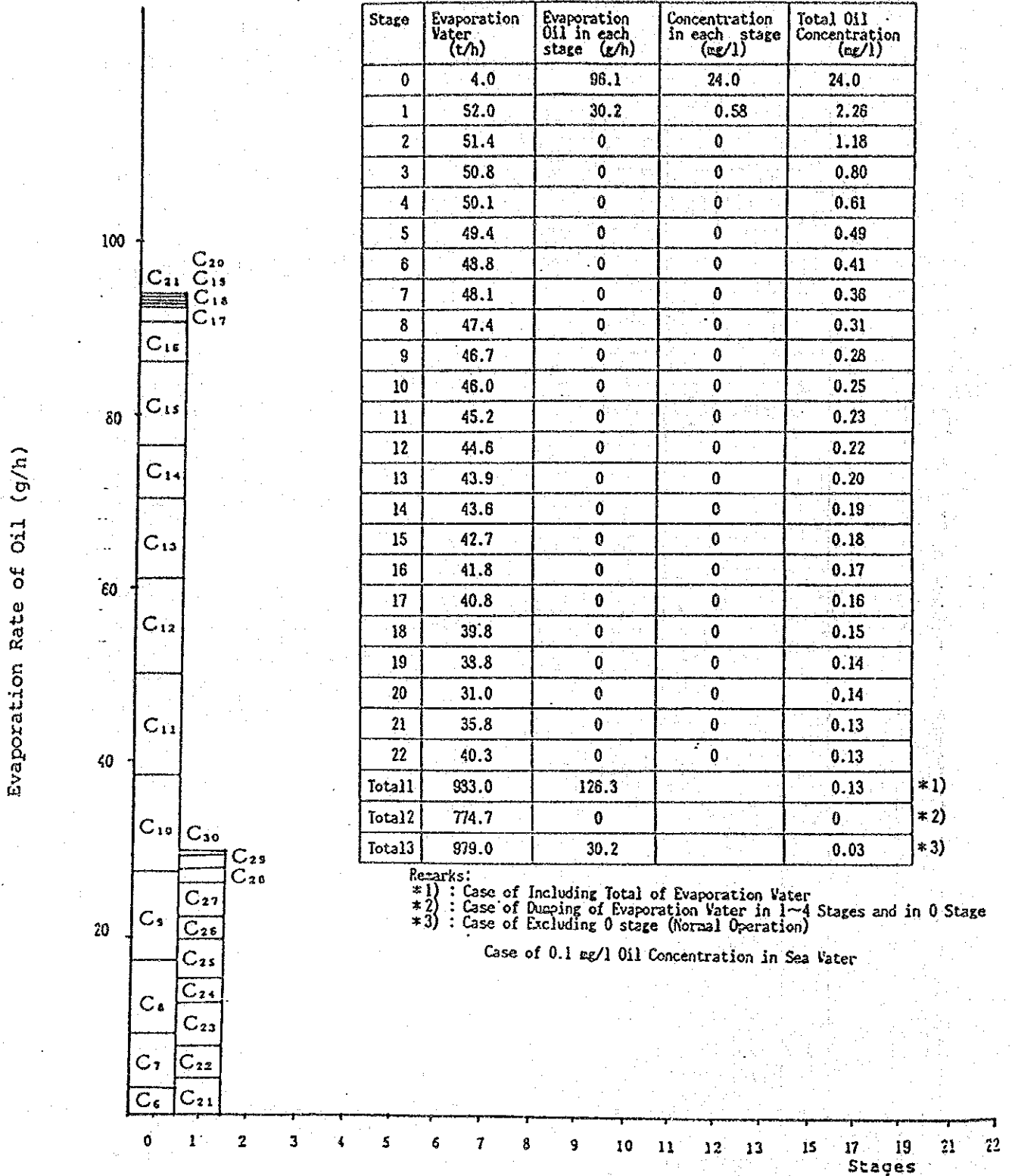
Feed Water: 2,631,000 kg/h



Case of 100 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (5): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

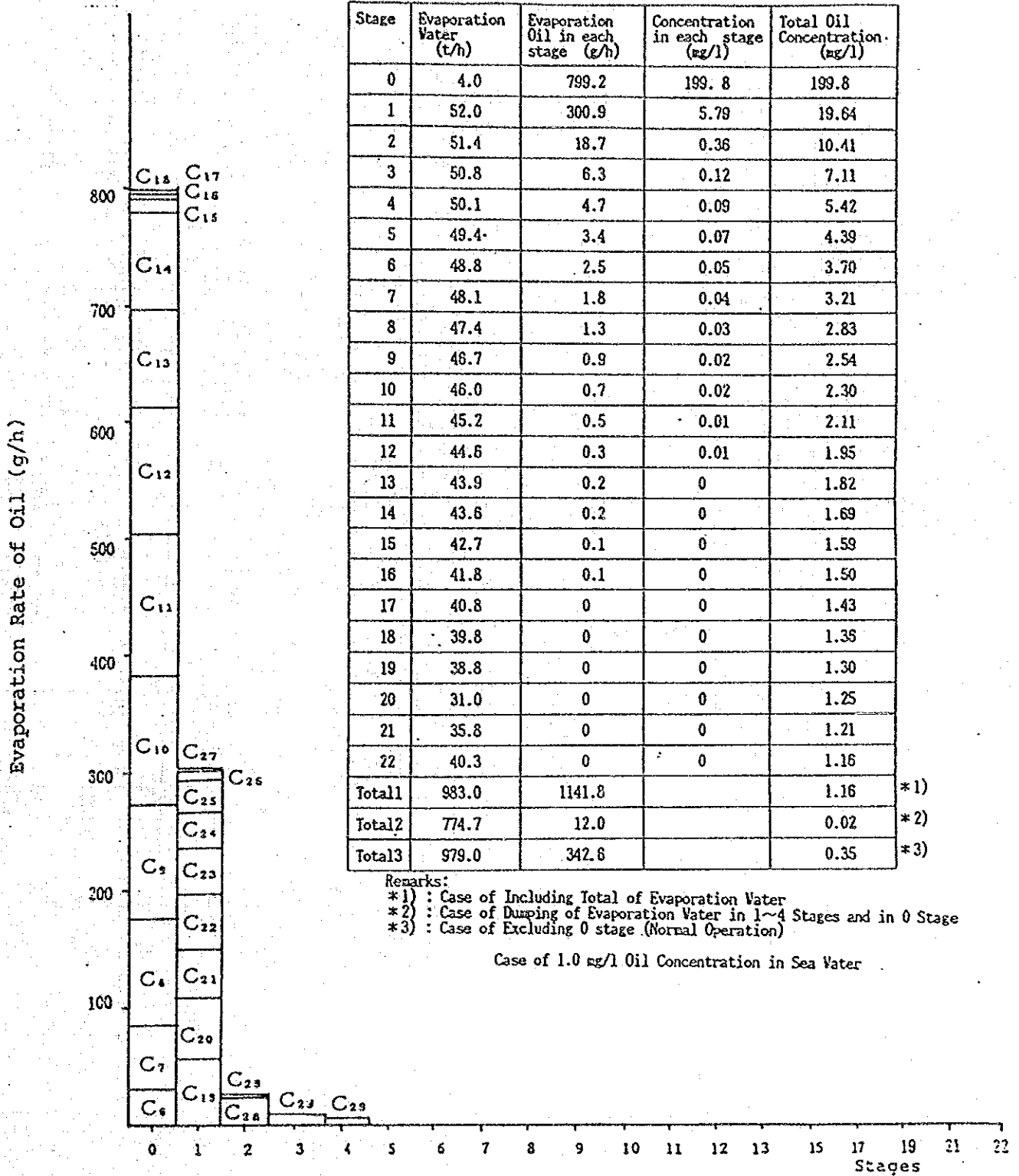
Contractor: SK--MHI
 Plant Name: A J--II
 Feed Water: 2,908,000 kg/h



Case of 0.1 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (6): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

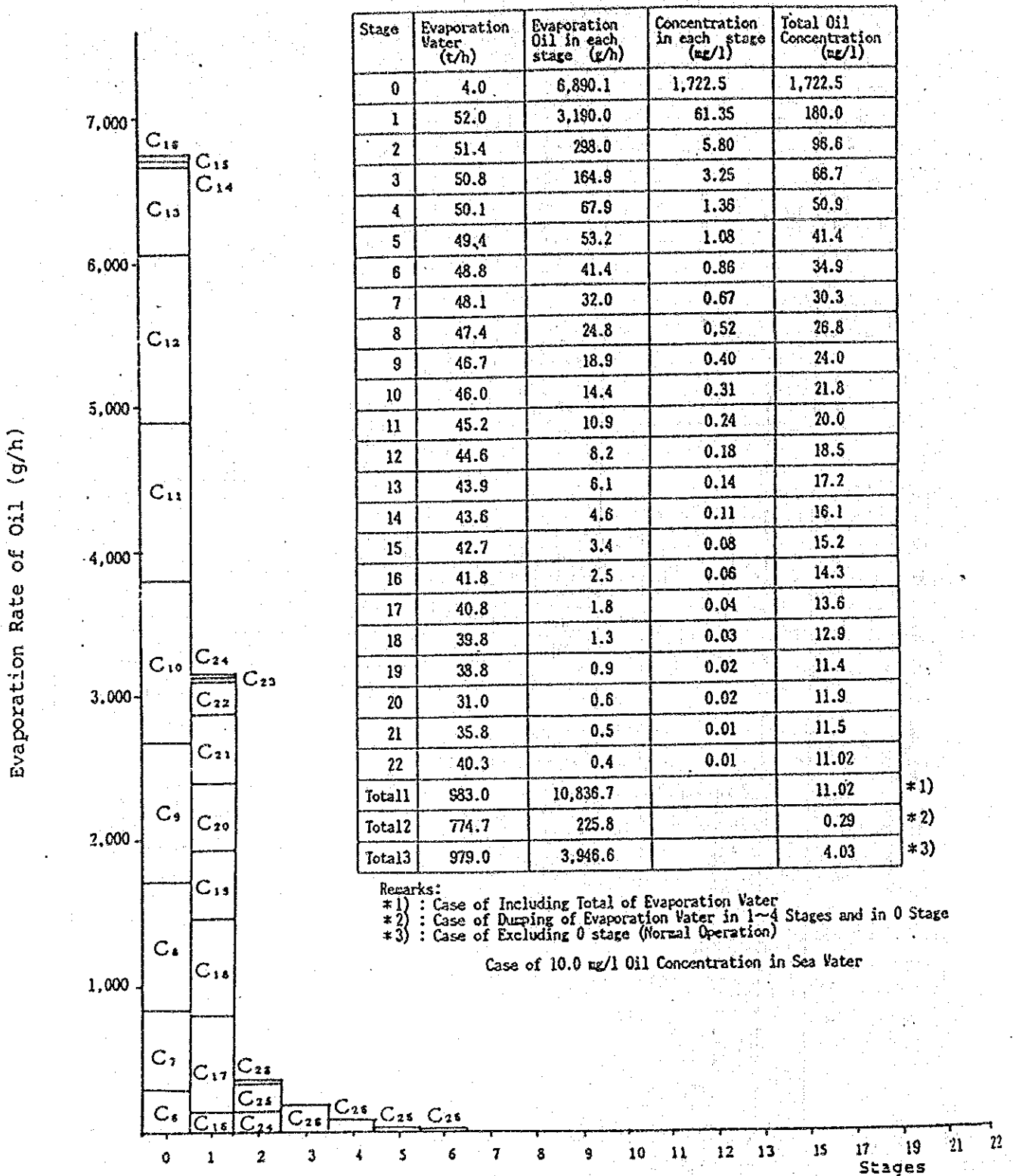
Contractor: SK-MHI
 Plant Name: A J-II
 Feed Water: 2,908,000 kg/h



Case of 1.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

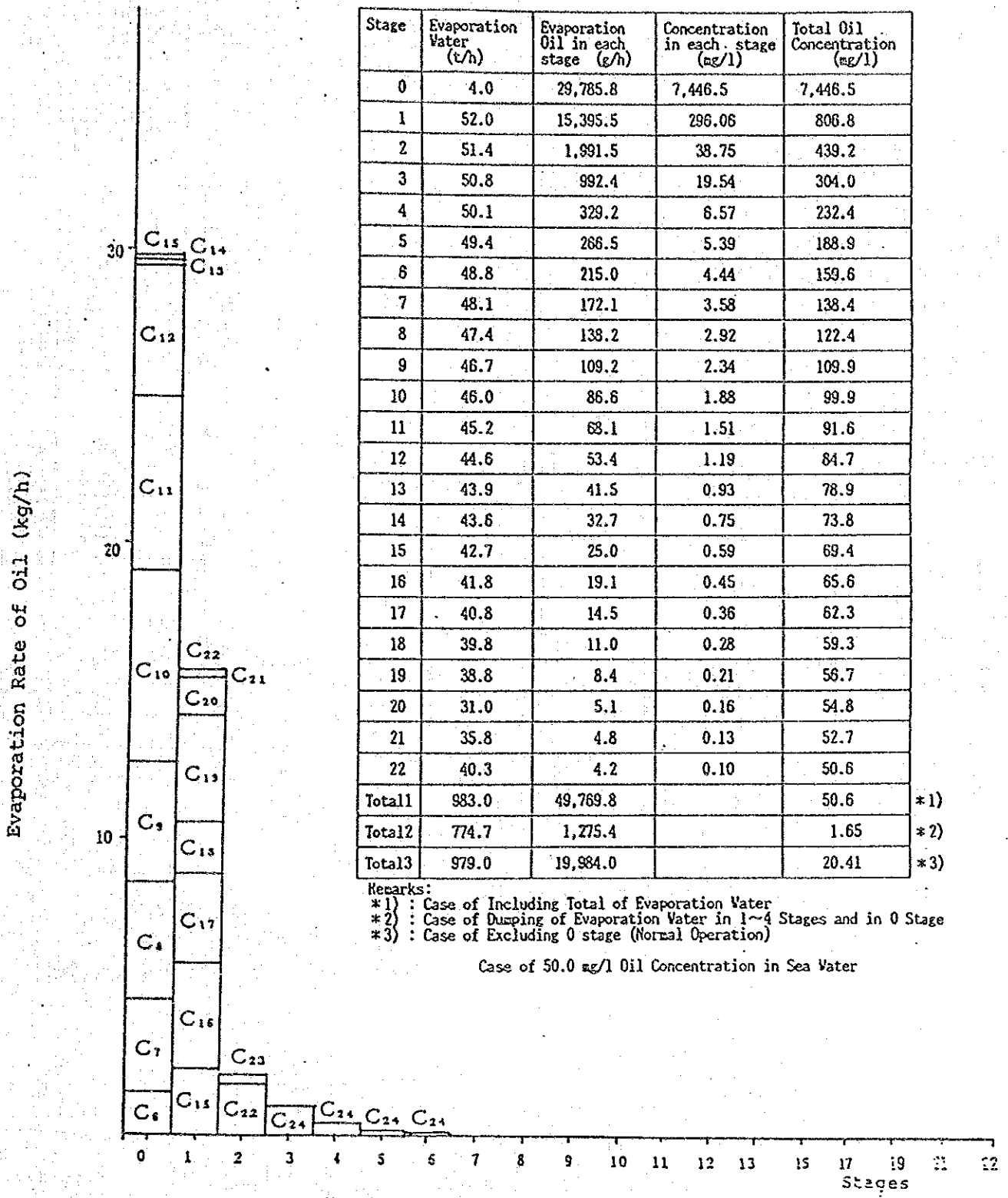
Fig. 4.2.4 (7): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Contractor: SK-MHI
 Plant Name: A J-II
 Feed Water: 2,908,000 kg/h



Case of 10 mg/l Oil Concentration in Sea Water
 Fig. 4.2.4 (8): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

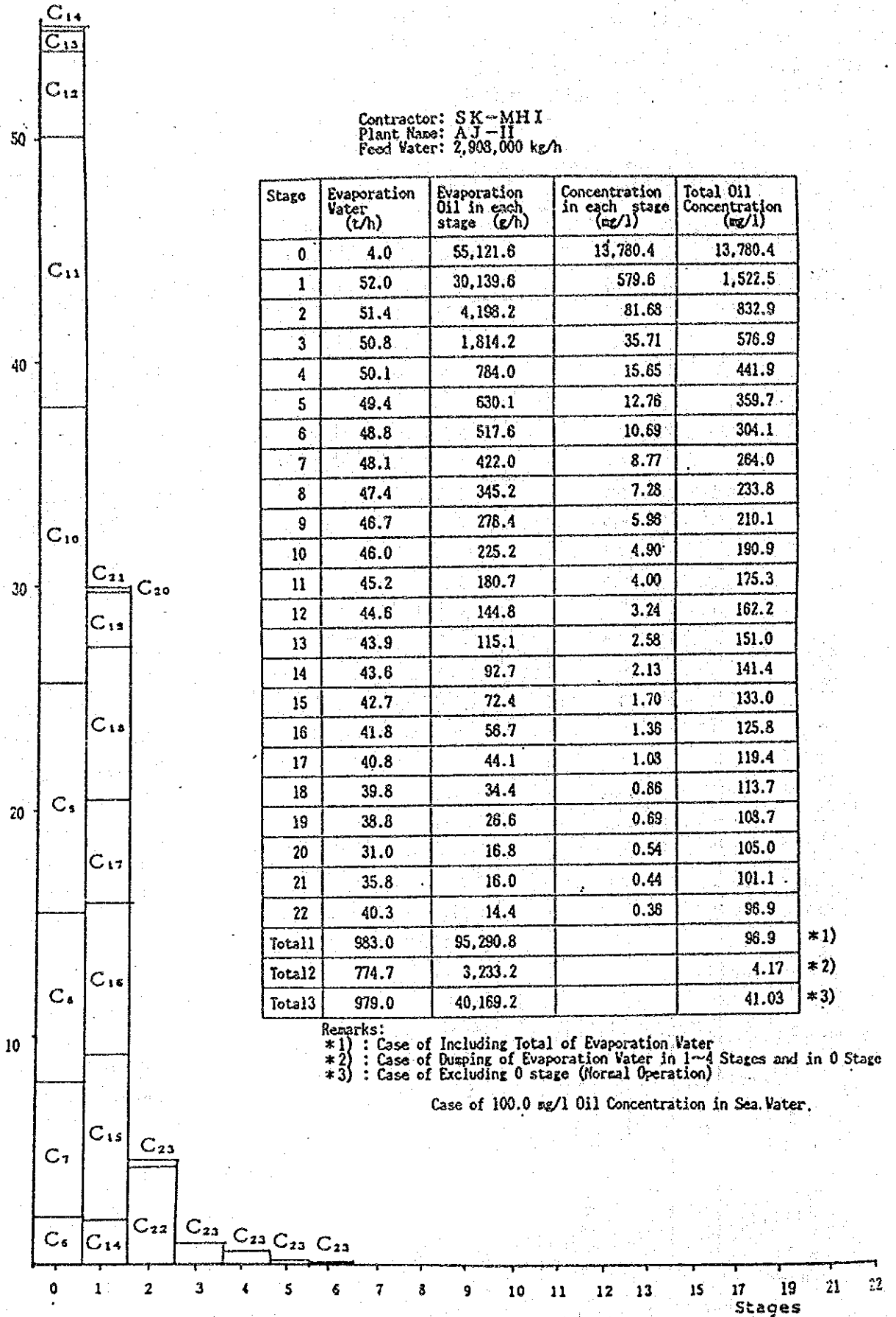
Contractor: SK-MHI
 Plant Name: A J-II
 Feed Water: 2,908,000 kg/h



Case of 50 mg/l Oil Concentration in Sea Water
 Fig. 4.2.4 (9): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Contractor: SK-MHI
 Plant Name: A.J-II
 Feed Water: 2,908,000 kg/h

Evaporation Rate of Oil (kg/h)



Case of 100 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Fig. 4.2.4 (10): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage

Table 4.2.2 (1): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 0.1 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: IHI

Plant Name: NJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Total Oil Concentration (mg/l)
0	4.0	96.1	24.03	24.03
1	59.84	30.7	0.51	1.99
2	59.84	0	0	1.03
3	59.84	0	0	0.69
4	59.84	0	0	0.52
5	54.40	0	0	0.43
6	57.12	0	0	0.36
7	54.40	0	0	0.31
8	51.68	0	0	0.28
9	54.40	0	0	0.25
10	48.96	0	0	0.22
11	51.68	0	0	0.21
12	48.96	0	0	0.19
13	46.24	0	0	0.18
14	43.52	0	0	0.17
15	43.52	0	0	0.16
16	46.24	0	0	0.15
17	43.52	0	0	0.14
18	46.24	0	0	0.13
19	48.96	0	0	0.12
Total1	983.2	126.8		0.12
Total2	739.8	0		0
Total3	979.2	30.7		0.03

Table 4.2.2 (2): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 1.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: IHI

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Total Oil Concentration (mg/l)
0	4.0	799.2	199.8	199.8
1	59.84	301.8	5.04	17.25
2	59.84	21.4	0.36	9.08
3	59.84	6.9	0.12	6.15
4	59.84	5.0	0.08	4.68
5	54.40	3.3	0.06	3.82
6	57.12	2.5	0.04	3.21
7	54.40	1.7	0.03	2.78
8	51.68	1.1	0.02	2.48
9	54.40	0.3	0.01	2.22
10	48.96	0.2	0	2.03
11	51.68	0.1	0	1.86
12	48.96	0.1	0	1.72
13	46.24	0.1	0	1.61
14	43.52	0	0	1.51
15	43.52	0	0	1.43
16	46.24	0	0	1.35
17	43.52	0	0	1.29
18	46.24	0	0	1.22
19	48.96	0	0	1.16
Total1	983.2	1,143.7		1.16
Total2	739.8	9.6		0.01
Total3	979.2	344.5		0.35

Table 4.2.2 (3): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 10.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: IHI

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Total Oil Concentration (mg/l)
0	4.0	6,890.1	1,722.5	1,722.5
1	59.84	3,196.3	53.4	158.0
2	59.84	296.4	4.95	83.95
3	59.84	137.6	2.30	57.32
4	59.84	74.1	1.24	43.53
5	54.40	52.3	0.96	35.75
6	57.12	41.8	0.73	30.12
7	54.40	30.4	0.56	26.20
8	51.68	21.8	0.42	23.30
9	54.40	17.3	0.32	20.87
10	48.96	11.5	0.23	19.08
11	51.68	9.1	0.18	17.50
12	48.96	2.9	0.06	16.21
13	46.24	1.5	0.03	15.16
14	43.52	1.1	0.03	14.29
15	43.52	0.7	0.02	13.51
16	46.24	0.5	0.01	12.77
17	43.52	0.3	0.01	12.15
18	46.24	0.2	0.01	11.54
19	48.96	0.2	0.01	10.96
Total1	983.2	10,786.3		10.96
Total2	739.8	191.8		0.26
Total3	979.2	3,896.2		3.97

Table 4.2.2 (4): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 50.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: IHI

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Total Oil Concentration (mg/l)
0	4.0	29,785.8	7,446.5	7,446.5
1	59.84	16,572.8	276.9	726.2
2	59.84	1,768.7	29.56	389.1
3	59.84	1,038.9	17.36	267.9
4	59.84	394.2	6.69	203.5
5	54.40	266.5	4.90	167.2
6	57.12	221.8	3.88	140.9
7	54.40	167.8	3.08	124.6
8	51.68	125.6	2.43	109.1
9	54.40	103.5	1.90	97.83
10	48.96	72.3	1.48	89.47
11	51.68	59.3	1.15	82.06
12	48.96	43.4	0.89	76.08
13	46.24	31.4	0.68	71.18
14	43.52	22.4	0.51	67.10
15	43.52	16.8	0.39	63.47
16	46.24	13.5	0.29	60.91
17	43.52	9.5	0.22	57.08
18	46.24	7.5	0.16	54.26
19	48.96	5.7	0.12	51.51
Total1	983.2	50,697.5		51.51
Total2	739.8	1,167.1		1.58
Total3	979.2	20,911.7		21.36

Table 4.2.2 (5): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 100.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: IHI
Plant Name: AJ-II
Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Total Oil Concentration (mg/l)
0	4.0	55,121.6	13,780.4	13,780.4
1	59.84	32,776.4	547.7	1,376.8
2	59.84	3,735.8	62.43	740.9
3	59.84	2,049.7	34.25	510.5
4	59.84	872.6	14.58	388.5
5	54.40	635.8	11.69	319.7
6	57.12	540.1	9.46	289.8
7	54.40	417.0	7.67	234.9
8	51.68	319.1	6.17	209.3
9	54.40	288.8	4.94	187.7
10	48.96	192.1	3.92	171.8
11	51.68	161.5	3.13	157.6
12	48.96	121.0	2.47	146.2
13	46.24	89.7	1.94	136.8
14	43.52	65.7	1.51	129.0
15	43.52	50.8	1.17	122.0
16	46.24	41.8	0.90	115.4
17	43.52	30.2	0.69	109.8
18	46.24	24.5	0.52	104.4
19	48.96	19.3	0.39	99.1
Total1	983.2	97,533.4		99.1
Total2	739.8	2,977.3		4.0
Total3	979.2	42,411.8		43.31

Table 4.2.2 (6): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 0.1 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: HZ
Plant Name: AJ-II
Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Oil Concentration (mg/l)
0	3.00	95.4	31.80	31.80
1	48.36	29.8	0.62	2.44
2	48.96	0	0	1.25
3	48.78	0	0	0.84
4	48.66	0	0	0.63
5	48.30	0	0	0.51
6	47.88	0	0	0.43
7	47.58	0	0	0.37
8	47.16	0	0	0.32
9	46.74	0	0	0.29
10	46.32	0	0	0.26
11	45.90	0	0	0.24
12	44.46	0	0	0.22
13	45.00	0	0	0.20
14	44.52	0	0	0.19
15	44.10	0	0	0.18
16	43.56	0	0	0.17
17	43.08	0	0	0.16
18	39.66	0	0	0.15
19	36.60	0	0	0.14
20	27.42	0	0	0.14
21	39.60	0	0	0.13
22	46.80	0	0	0.13
Total1	982.44	125.2		0.13
Total2	784.68	0		0
Total3	979.44	29.8		0.03

Table 4.2.2 (7): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 1.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water
Contractor: HZ

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Oil Concentration (mg/l)
0	3.00	795.3	265.1	265.1
1	48.36	299.4	6.19	21.31
2	48.96	17.2	0.35	11.06
3	48.78	9.8	0.20	7.52
4	48.66	5.3	0.11	5.70
5	48.30	2.3	0.04	4.59
6	47.88	1.7	0.03	3.85
7	47.58	1.2	0.03	3.32
8	47.16	0.9	0.02	2.92
9	46.74	0.6	0.01	2.60
10	46.32	0.4	0.01	2.35
11	45.90	0.3	0.0	2.15
12	44.46	0.2	0.0	1.98
13	45.00	0.2	0.0	1.84
14	44.52	0.1	0.0	1.72
15	44.10	0.1	0.0	1.61
16	43.56	0.0	0.0	1.51
17	43.08	0.0	0.0	1.43
18	39.66	0.0	0.0	1.36
19	36.60	0.0	0.0	1.31
20	27.42	0.0	0.0	1.27
21	39.60	0.0	0.0	1.21
22	46.80	0.0	0.0	1.16
Total1	979.44	1,136.0		1.16
Total2	784.68	7.9		0.01
Total3	979.44	340.7		0.35

Table 4.2.2 (8): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 10.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: HZ

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Oil Concentration (mg/l)
0	3.00	6724.1	2,241.4	2,241.4
1	48.36	3361.0	69.5	196.4
2	48.96	246.3	5.03	103.0
3	48.78	118.5	2.43	70.09
4	48.66	95.4	1.96	53.32
5	48.30	46.4	0.96	43.05
6	47.88	29.6	0.62	36.13
7	47.58	23.0	0.48	31.17
8	47.16	17.7	0.38	27.42
9	46.74	13.5	0.29	24.52
10	46.32	10.2	0.22	22.18
11	45.90	7.7	0.17	20.27
12	44.46	5.6	0.16	18.70
13	45.00	4.2	0.09	17.34
14	44.52	3.1	0.07	16.18
15	44.10	2.3	0.05	15.17
16	43.56	1.6	0.04	14.29
17	43.08	1.7	0.03	13.52
18	39.66	0.8	0.02	12.87
19	36.60	0.5	0.01	12.33
20	27.42	0.3	0.01	11.98
21	39.60	0.3	0.01	11.45
22	46.80	0.2	0.01	10.90
Total1	982.44	10,713.5		10.90
Total2	784.68	188.2		0.21
Total3	979.44	3,989.4		4.07

Table 4.2.2 (9): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 50.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: HZ

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Oil Concentration (mg/l)
0	3.00	28720.9	9,573.6	9,573.6
1	48.36	16117.9	333.3	873.0
2	48.96	1569.9	32.10	462.6
3	48.78	666.6	14.30	315.9
4	48.66	581.9	11.95	241.1
5	48.30	457.7	9.47	195.7
6	47.88	160.7	3.36	164.3
7	47.58	129.4	2.72	141.8
8	47.16	103.3	2.19	124.9
9	46.74	82.0	1.75	111.7
10	46.32	64.7	1.39	101.1
11	45.90	50.7	1.10	92.37
12	44.46	38.6	0.87	85.25
13	45.00	30.5	0.68	79.08
14	44.52	23.4	0.52	73.80
15	44.10	18.0	0.41	69.21
16	43.56	13.5	0.31	65.21
17	43.08	10.1	0.23	61.68
18	39.66	7.0	0.18	58.74
19	36.60	4.8	0.13	56.28
20	27.42	2.7	0.10	54.56
21	39.60	3.2	0.08	52.25
22	46.80	2.8	0.06	49.76
Total1	982.44	48,886.2		49.76
Total2	784.68	1,203.1		1.53
Total3	979.44	20,155.3		20.50

Table 4.2.2 (10): Evaporation Rate of Oil at Each Evaporation Stage
Case of 100.0 mg/l Oil Concentration in Sea Water

Contractor: HZ

Plant Name: AJ-II

Feed Water: 2,908,000 kg/h

Stage	Evaporation Water (t/h)	Evaporation Oil in each stage (g/h)	Concentration in each stage (mg/l)	Oil Concentration (mg/l)
0	3.00	54,243.9	18,081.3	18,081.3
1	48.36	32,223.8	666.3	1,683.6
2	48.96	3,566.4	72.84	897.5
3	48.78	1,393.9	28.56	613.2
4	48.66	1,180.4	24.25	468.3
5	48.30	984.5	20.37	380.4
6	47.88	396.5	8.28	319.8
7	47.58	325.4	6.84	276.2
8	47.16	264.9	5.62	243.3
9	46.74	214.5	4.59	217.7
10	46.32	172.8	3.73	197.1
11	45.90	138.4	3.02	180.2
12	44.46	107.7	2.42	166.4
13	45.00	87.0	1.94	154.4
14	44.52	68.4	1.54	144.1
15	44.10	53.7	1.22	135.2
16	43.56	41.4	0.95	127.4
17	43.08	32.0	0.74	120.5
18	39.66	22.8	0.57	114.8
19	36.60	16.2	0.44	109.9
20	27.42	9.4	0.34	106.6
21	39.60	11.3	0.29	102.1
22	46.80	10.1	0.22	97.27
Total1	982.44	95,565.5		97.27
Total2	784.68	2,957.1		3.77
Total3	979.44	41,341.6		42.21

4.2.3 Behavior of Dissolved Oil in Desalination Process (Single-Liquid Phase)

Crude oil can be regarded as a mixture of chemical compounds mainly comprised of hydrocarbons. Amongst these organic compounds, sea water contains high concentrations of benzene and toluene as shown in Fig. 4.2.3. and these help to preserve gas pressure and equilibrium. They are namely in the monoliquid phase.

The concentrations of benzene and toluene, in Kuwait crude oil, which includes both of these, are 800 mg/l and 3,300 mg/l respectively.

If it is assumed that 1 kg of sea water contains 100 mg/l of crude oil, then the concentrations of Benzene and Toluene are:

$$80 \mu\text{g} (= 800 \text{ mg} \times 0.1 \text{ g/kg} \times 10^3 \text{ kg/g} = 0.08 \text{ mg})$$

$$330 \mu\text{g} (= 3,300 \text{ mg} \times 0.1 \text{ g/kg} \times 10^3 \text{ kg/g} = 0.33 \text{ mg}).$$

The solubility of gas into water and saline water due to diffusion generally follows Henry's law, if it is a dilute solution. While there are many ways to express Henry's law, one is indicated here by Equation (4.2.3) as an example.

$$C = HP \tag{4.2.3}$$

Where,

C: Concentration of solution (mol/kg)

H: Henry's constant (mol/kg atm)

P: Partial pressure (atm)

Dissolution and evaporation of volatile oil such as benzene and Toluene can be assumed to follow this law. Table 4.2.3 indicates Henry's constants of volatile oil components to water and saline water, and Fig. 4.2.5 indicates the relations between the partial pressure and the concentration of the solution.

Table 4.2.3: Henry's Constants of Volatile Oil Components

(Unit: mol/kg atm)

Matters	Ionic Strength	Henry's Constants H		Remarks
		25 °C	40 °C	
Benzene	0	0.1728	0.0922	
	1	0.1031		
	2	0.0736		
Toluene	0	0.1674	0.0795	
	1	0.1034		
	2	0.0592		
Ethyl Benzene	0	0.2083 *		* at 35 °C
Heptane		1.69×10^{-3}	2.24×10^{-4}	
Octane		1.85×10^{-4}		

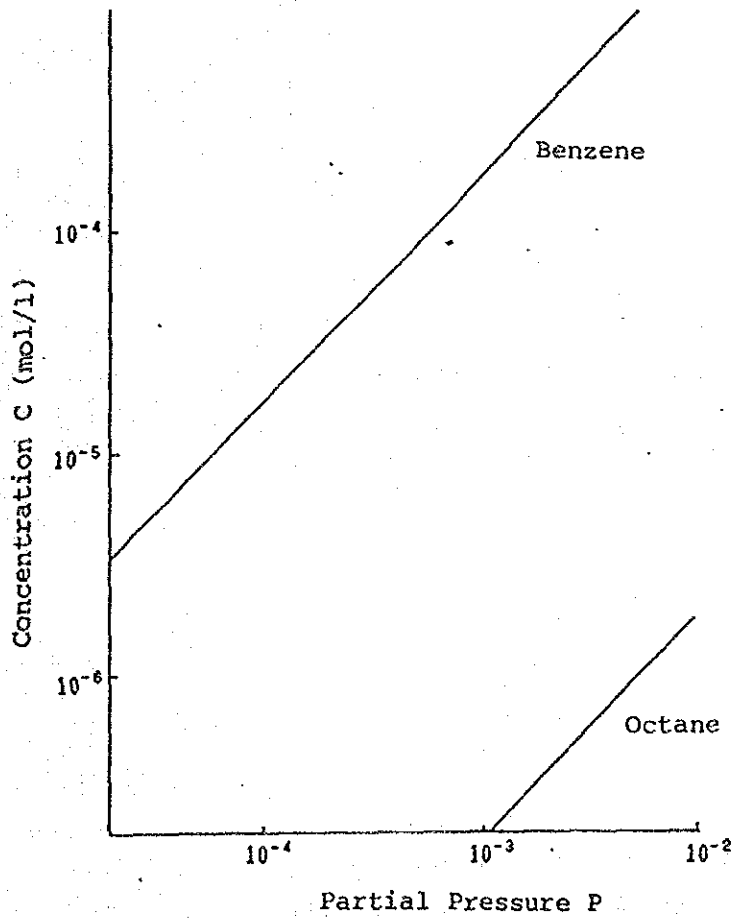
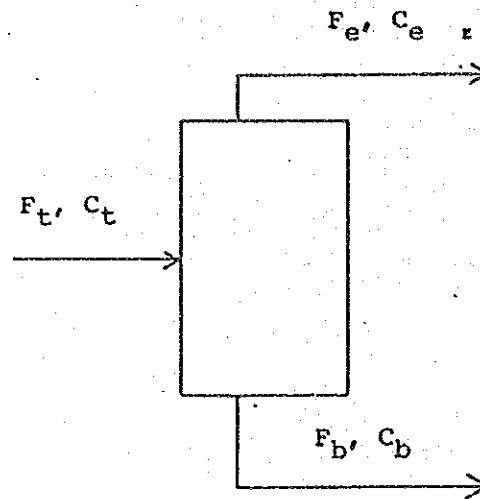


Fig. 4.2.5: Relations between Concentration C of Volatile Oil Components and Partial Pressure P

4.2.4 Study of Numerical Simulation (Single-Liquid Phase)

The following describes a method to retain the quality of the product water when sea water containing soluble oil components is used as raw water. Here, benzene and toluene which are typical soluble components in crude oil, will be taken up as the soluble oil components which are influencing the quality of the product water, and a study will be made on the volumetric relation of these components when they are transferred to the fresh water side and dissolved into the product water.



If each part in the above figure is substituted by the deaerator, evaporator, and condenser, Equations (4.2.3) and (4.2.4) can be effected.

$$F_t = F_b + F_e \quad (4.2.3)$$

$$F_t C_t = F_b C_b + F_e C_e \quad (4.2.4)$$

Where,

F: Flow rate (kg/h)

C: Concentration (mol/kg)

Suffix t: Supplied water

b: Treated water

e: Evaporated gas

Here, the evacuation rate will be defined as $R = F_e/F_t$ and the non-equilibrium condition will be defined as $Ne = C_b^*/C_b (<1)$.

Also, the distribution coefficient will be expressed by:

$$C_e^*/C_b^* = m$$

Where,

C^* : Concentration in equilibrium

Further, assuming $C_e = C_e^*$, then from Equation (4.2.4):

$$C_t = R m N_e C_b + (1 - R) C_b \quad (4.2.5)$$

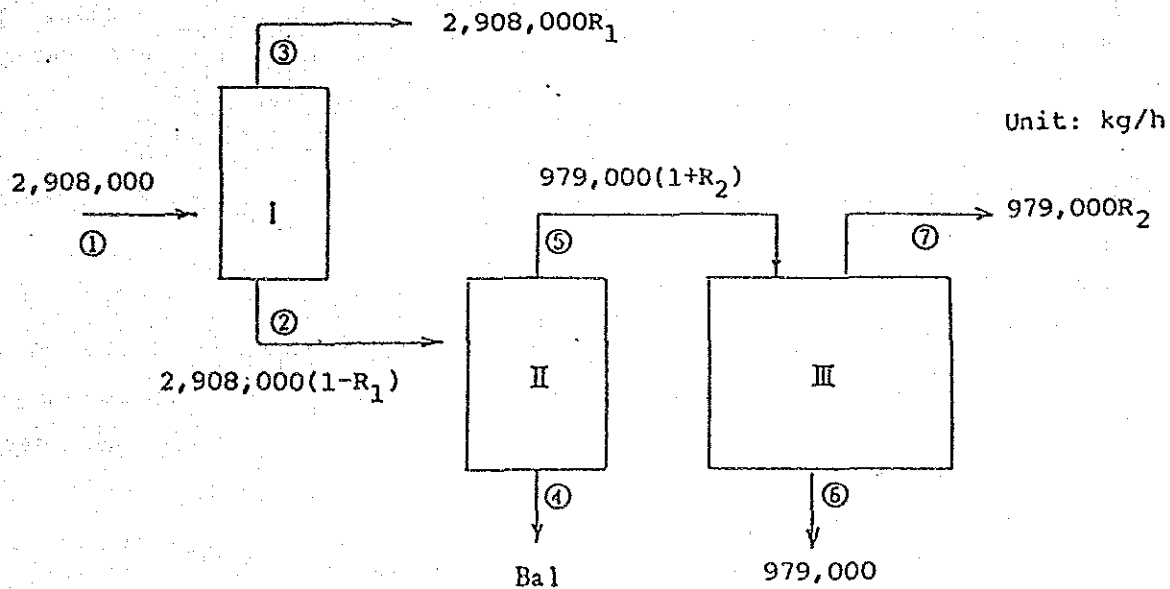
Therefore,

$$C_b = C_t / [R m N_e + (1 - R)] \quad (4.2.6)$$

$$C_e = m N_e C_t / (R m N_e + 1 - R) \quad (4.2.7)$$

Here, $m = C_e/C_b = 55.5/(H \cdot P_{WATER})$, and N_e is about 0.5 from actual data results.

On the other hand, as an example, the material balance of the model plants, AJ-II (quantity of product water 979 t/h), can be expressed by the Fig. 4.2.6.



I: Deaerator, II: Evaporator, III: Condenser, Bal: Balance

Fig. 4.2.6: Typical Example of Material Balance in Model Plants

Also, if the inlet concentration, concentration of treated water, and concentration of evaporated gas at each of 1st, 2nd and 3rd stages is substituted by C_t , C_b^* and C_e respectively, the Equations (4.14) and (4.15) can be applied as they are. In this case, evacuation rates R_1 and R_2 are complementary conditions which will inevitably be determined in the planning and design of the plant.

Now, assuming that the concentration of treated water obtained from calculation of the 1st stage is the inlet concentration at the 2nd stage, the concentration of water vapor at the 2nd stage is the inlet concentration at the 3rd stage, and the treated water at the 3rd stage is product water, the concentration of water vapor at the 3rd stage is the inlet concentration of vent condenser, the concentration under the following conditions will be calculated.

Regarding the actual movement of materials, the desalination plant is roughly divided into the stages of deaerator, flash evaporator, and condenser. In order to make clear the material balance and equilibrium relation of the gas, saline water, and water in each of the above stages, the following model is now studied.

<Temperature>

Benzene-water system: 35 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C

Benzene-sea water system: 35 °C, 50 °C

Toluene-water system: 35 °C

<Evacuation rate>

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

<Concentration of chloride ion>

Sea water: 0.732 mol/l (26,000 mg/l)

Brine: 1.021 mol/l (concentration ratio 1.395)

Soluble Oil Concentrations: Benzene 80 µg/l, Toluene 330 µg/l

The result of the calculation is shown in Table 4.2.4. As is clear from Table 4.2.4, about 90 % of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, etc., are transferred to vent gas and blow brine, and the rest is dissolved in the product water. If the concentration of benzene in sea water at the inlet is 80 µg/l, 9.6 µg/l is transferred into the product water.

There are differences of benzene concentration in sea water system and water system, because salting-out effect is different and benzene solubility decreases in sea water system.

The effect of temperature is not great, and almost no difference was observed compared with the effect at normal temperatures. This is because the solubility itself decreases but the vapor pressure of water increases (P), making the effect on the distribution coefficient smaller.

Then, most of the n-octane which is a kind of volatile aliphatic hydrocarbon is volatilized in the deaerator as indicated in Table 4.2.4 and the final amount of concentration transferred to the product water can be ignored. Thus according to this result, the amount of transfer of volatile aliphatic hydrocarbon to the product water is so small that it can be neglected.

On the other hand, aromatic hydrocarbons such as ethyl benzene (boiling point: 136.2 °C) and xylene (boiling points: ortho- 144.4 °C, meta- 139.2 °C and para- 138.4 °C) are similar to benzene in boiling point, vapor pressure and structure, and are thought to show similar behavior to benzene. These compounds are constituents of gasoline and are considered to be most influential in the pollution of sea water because of their solubility into water and their volatility.

From the above, it is not necessary to consider the influence of aliphatic hydrocarbons on the product water. However, the WHO standards aromatic hydrocarbons such as benzene specifies the allowable concentration of benzene in drinking water to be as small as 10 µg/l, the utmost emphasis must be placed on countermeasures against benzene.

In this case, the concentration of benzene at the entrance of the pipe is 80 ppb and the water product concentration falls within the approved concentration of roughly 9.6 µg/l.

Consequently due consideration must be given to the removal of these aromatic hydrocarbons such as benzene from the product water.

Table 4.2.4: Distribution of Hydrocarbon Included in Oil-Polluted Sea Water for Each Part of MSF Plants (AJ-I, II)

System	Temp (°C)	Dea.Inlet (mg/l)	Dea.Outlet (mg/l)	Eva.Water (mg/l)	Pro.Water (mg/l)	Removal Rate(%)
Benzene/ Water	35	1.00	0.19	0.63	0.12	88
	35	0.08	0.0152	0.0504	0.0096	88
	50	0.08	0.0152	0.0504	0.0096	88
	60	0.08	0.0152	0.0504	0.0096	88
	70	0.08	0.0152	0.0504	0.0104	87
	80	0.08	0.0152	0.0496	0.0104	87
Benzene/ Sea Water	35	0.08	0.0112	0.036	0.0069	91.3
	50	0.08	0.0112	0.036	0.0074	90.7
Toluene/W.	35	0.33	0.059	0.211	0.0363	89
n-Octane/W	35	0.08*	4×10^{-5}	1.44×10^{-4}	8.00×10^{-8}	99.9
Ethylben- zene/Water	35	0.08*	0.0253	0.0773	0.0227	71.6

Note: Evacuation Rate= 10^{-3} ; * : Assumed Value

4.2.5 Estimation of Oil Components Found in Product Water

There are two numerical methods for calculating the oil components content transferred from the desalination plant sea water to product water in Sections 4.2.1. to 4.2.3. of which the simulations are shown below.

- A: The case whereby oil and sea water do not dissolve but simply form a two-phase liquid mixture of hydrocarbon compounds.
- B: The case whereby the hydrocarbons, which are mainly composed of aromatic compounds found in crude oil dissolve in sea water.

The results of the concentration of oil components found in the subject plant product water have been estimated and are shown in the following table.

- 1) The transfer amount of oil components to the product water in the above case A is shown in Table 4.2.5.

Table 4.2.5: Transfer Amount of Oil to Product Water

Plant Name	Concentration of Oil Components	mg/l	0.1	1.0	10.0	50.0	100.0
AJ-I	For Normal Operation	mg/l	0.12	1.09	10.15	48.85	91.29
	For Dumping the Product Water in Stages 1-4	mg/l	0.11	0.85	7.94	36.32	65.00
AJ-II	For Normal Operation	mg/l	0.03	0.35	4.03	20.41	41.03
	For Dumping the Product Water in Stages 1-4	mg/l	0.00	0.02	0.29	1.65	4.17

(Note:) At the AJ-II plant, the deaerator vents drain is dumped to the outside.

From the above results, even if the amount transferred to the product water, for the 100 mg/l crude oil mixed at the plant, is restricted to 5 mg/l, at the AJ-II plant. This can be achieved by dumping the waste of the product water of the 1st to 4th stages to the outside together with the deaerator vent drain. However, at the AJ-I plant, that employs the final stage system, it is not very effective to dump the wastes of the product water.

- 2) The quality of the product water with oil components in the single liquid phase, in for example the case of crude oil mixed in 100 mg/l is about 10 ppb for benzene and 330 µg/l for toluene, and in the case of benzene these limits are approved by the WHO.

However, it is thought to fall within these limits due to the fact that it is similar to the example of 1) where the high temperature stage of the product water is dumped to the outside, but as far as this process is concerned there is need for further investigation.

3) The result of 1) is case that aliphatic compounds with carbon numbers greater than C_6 do not dissolve with water and exist in the two-liquid phase. However, in fact, sea water is partially soluble, and it is expected that this will be of great value.

4.2.6 Formation of Trihalomethane (THM) by Chlorination of Oil Contaminated Sea Water

In the desalination plants and the power plants, chlorine is added to the sea water intake in order to protect the intake apparatus and installations from adhesion and growth of marine organisms. It is said that when sea water is chlorinated, chlorine reacts on certain or some organic substances to form trihalomethane (THM). If the sea water is polluted by oil, the formation of THM is thought to be increased. Therefore, further investigation on the possibility of this phenomenon is necessary.

Moreover, it is surmised that THM moves to the fresh water side during the distillation process and that THM is also formed from oil components present in the product water, while the water is undergoing chlorination. The influence of such chlorination of oil contaminated sea water is studied as follows.

4.2.6.1 Chlorination and Organo-Halogenic Compounds

Since 1974, when the possible carcinogenic properties of organo-halogenic compounds were first identified by Harris, the safety of these compounds in potable water has been under review by authorities such as the U.S. Environment Protection Agency (EPA) around the world.

When water is disinfected by chlorine, some kinds of organic substances (precursors)*, react with the chlorine, thereby forming organic halides such as THM, etc. All of the forming organic halides have been identified. THM is now under investigation as a principal noxious substance in water.

* "Precursors" may be defined as humic matter which exists naturally as a coloration components, and similar organic substances. There are two types

of humic matter. One is land-based substances which are formed by the decomposition and condensation of plant components in the soil, and the other is water-based substances which are formed from organic substances and other aquatic life components flowed into water. The main components of humic matter are humic acid and fulvic acid, which are a chemical group consisting of compounds with molecular weights ranging from thousands to tens of thousands. Precursors are widely existed in surface water and underground water.

THM is a general term for the compounds shown below. Chloroform (CHCl_3) is a major component of THM which exists in potable water, and bromodichloromethane (CHBrCl_2), dibromochloromethane (CHBr_2Cl) and bromoform (CHBr_3) follow.

- CHCl_3 : Trichloromethane
- CHBrCl_2 : Bromodichloromethane
- CHBr_2Cl : Dibromochloromethane
- CHBr_3 : Tribromomethane (Bromoform)
- CHCl_2I : Dichloroiodomethane
- CHBrClI : Bromochloroiodomethane
- CHClI_2 : Chlorodiiodomethane
- CHBr_2I : Dibromoiodomethane
- CHBrI_2 : Bromodiiodomethane
- CHI_3 : Triiodomethane (Iodoform)

In U.S.A, THM concentration in potable water has been limited to amounts of 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ or less (1979). Further, in Japan, the same level has been applied since 1981. WHO has established guideline level for chloroform at 30 $\mu\text{g}/\text{l}$.

4.2.6.2 Formation of Organic Halogen Compounds by Chlorination of Sea Water

In the power and desalination plants, chlorination is provided to prevent increases in flow resistance and reduction of thermal conductivity caused by the growth and build up of organisms and slime in the intake sea water.

However, organic halogen compounds are formed by the reaction between chlorine and organic substances (like humic matter) existing in the sea water. While organic chloride is generally formed during the chlorination of potable water,

organic bromide is also generally formed during the chlorination of sea water due to the fact that 68 mg/l of bromide ion (3.5 % salinity matter and 19.5 % Cl) is contained in the sea water, whereas bromine has a smaller oxidation potential than chlorine.

(1) Factors Affecting THM Formation

Many researches have been conducted concerning formation of THM by chlorination. Some of the principal studies are presented below.

1) According to the results of tests carried out by Aizawa et al. ²⁶⁾, the THM yield can be expressed by the following Equation:

$$(THM) = 0.33 (C)^{1.10} (Cl_2)^{0.27} (pH)^{1.59} (t)^{0.22} \quad (4.2.8)$$

Where,

- THM: THM yield ($\mu\text{g/l}$)
- C: Concentration of humic acid (mg/l)
- Cl₂: Chlorine injection rate (mg/l)
- pH: pH
- t: Reaction time with chlorine (h)

The THM yield is greatly influenced by the concentrations of humic acid and reaction pH. Further, if chlorination is conducted in the presence of bromide ion, CHCl₃ (chloroform) decreases and CHCl₂Br, CHClBr₂, CBr₃ are formed as the level of bromide ions increases. As well, of this amount, the brominated trihalomethane yield also increases. The relation between the brominated THM yield and the Br⁻ concentration of each reaction pH can be expressed in the following Equation:

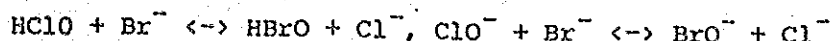
$$(THM_{Br}) = K (Br^-)^{0.86} \quad (4.2.9)$$

Where,

- THM_{Br} : ($\mu\text{ mol}$)
- Br⁻ : ($\mu\text{ mol}$)
- K : Constants; 0.05 at pH 4, 0.13 at pH 7,
and 0.22 at pH 10

In other words, since the quantity of brominated THM is expressed nearly as the first order reaction of co-existing Br⁻, its formation mechanism

should be such that Br^- is oxidized to form hypobromous acid or hypobromite ions by the following reaction with chlorine, and the oxide reacts with the humic acid in the same manner as the reaction of the chlorine, and forms THM.



2) Urano et al. 27) have studied humic acid (C) as a base substrate, and proposed the following Equation, where the unit of concentration is expressed by mg/l, and the unit of time (t) is by hour:

$$[\text{THM}] = 0.83 \times 10^{-3} (\text{pH} - 2.8) [\text{C}] [\text{Cl}^2]^{0.25} t^{0.35} \quad (4.2.10)$$

Residual chlorine is needed but the concentration of chlorine does not greatly affect the reaction rate and therefore the main force in the reaction of THM formation from humic acid is said to be the SE 1 reaction.*

 * SE 1 reaction (Electrophilic Substitution Reaction):

When an organism is highly reactive and is able to react without depending on the properties or concentration of chlorine, the reaction rate is determined only by the concentration of the organism. This is abbreviated to a first-order reaction as "SE 1 reaction".

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

When the chlorine and the organism supplemented each other, with the resulting increase in reaction energy, concentrations of both of them affect the reaction rate. This is abbreviated to a second-order reaction as "SE 2 reaction".

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

Where,

R - Cl: Organic chloride

R - X : Organism

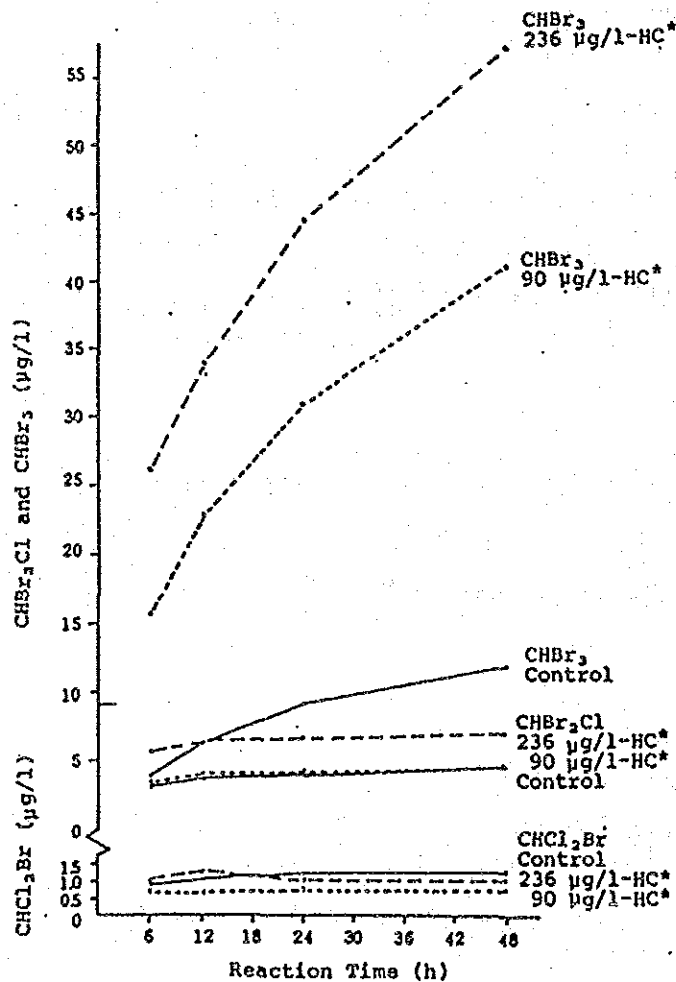
(2) Reaction of Sea Water Containing Dissolved Oil with Chlorine

According to the laboratory experiments conducted by Ali 24), the main products formed by chlorination of sea water or sea water in which water soluble fractions (WSF) from Kuwait crude oil are added, are bromoform (CHBr_3),

dibromochloromethane and a very small amount of bromodichloromethane. As shown in Fig. 4.2.7, the amount of bromoform is increased by the addition of WSF.

Consequently, it is considered that if crude oil is effused into the sea water and sea water containing dissolved oil is chlorinated as raw sea water for desalination, THM formation is increased due to the presence of crude oil components.

The above, hydrocarbons (which are the main component of all crude oil) have a small reactivity, but other components with a reactivity or oxidation product are turned into organic chlorides by chlorination, and a part of which further reacts until THM is formed, while main part of the rest remains as organic chlorides.



Note: * Dosing concentration of water soluble fractions (WSF)

Fig. 4.2.7: Sea Water Chlorination in Presence of Water Soluble Fractions from Kuwait Crude Oil

Since the formation of THM varies considerably depending upon the reaction time with the chlorine, the extent of formation of THM from the raw sea water supplied to the actual desalination plant will be clearly ascertainable after chlorination tests conducted on the oil contaminated sea water sampled at the plant, and under the same conditions of chlorine injection and reaction time as those of the plant.

4.2.7 Possibility of Intermix of THM in Product Water

Here, a study will be made about to what extent THM and its precursory matters in sea water are transferred to product water and if formation of THM is possible by chlorination of oil-polluted components in product water.

4.2.7.1 Formation of THM in Sea Water Desalination Plant

The conditions of sea water in the subject plant are:

Temperature: 35 to 100 °C

Retention time: about 3 min

Residual chlorine: 0.1 mg/l

Now, a study will be made on relation between the above plant conditions and the formation of THM.

When humic acid is used as substrate, the reaction formula for the formation of THM can be expressed as follows as stated in 4.2.6.2(1).

Unit of concentration: mg/l

Unit of time: h

$$[\text{THM}] = k (\text{pH} - 2.8) (\text{humic acid}) [\text{chlorine}]^m t^n \quad (4.2.10)$$

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

$$m = 0.25$$

$$n = 0.35$$

The above coefficients are used in case of humic acid, and if the precursor matter and the temperature are changed, the coefficients will naturally be changed.

However, according to Urano ⁴³⁾, the quantity of THM from at 50 °C became seven times as much as that at 10 °C in the specified time, but changes in coefficients m and n due to the changes in temperature can be neglected. When considering reactivity of chlorine, it appears that THM is formed after the reaction has started simultaneously with injection of chlorine. Since there is no data showing actual measurement of a few minute reaction, there may be a short time induction period, though this is uncertain.

Although the experimental data describes reaction at 20 °C, if the temperature rises to 35 °C to 90 °C, the reaction rate becomes extremely fast and the production of THM (shown in Fig. 4.2.8) is believed to remain within the plant for up to three minutes.

Fig. 4.2.9 indicates that when pH is reduced from 9 to 7, THM is also reduced by about 50 %. The figure shows that quantity of molar formation (mole number of THM formation/100 mole of consumed chlorine) is a function of pH and the formation of THM is greatly promoted by elevation of pH.

It can be said from the above that reduction of THM is made possible first by the chlorination at reduced pH and then by elevating pH after the residual chlorine has disappeared. Morris and Brown reported, however, that if pH was elevated, THM would be formed even after disappeared residual chlorine. It may be because an intermediate product which was combined with chlorine at low pH forms THM by hydrolysis at elevated pH.

Accordingly, an experiment was conducted to confirm this (Table 4.2.6), which shows that the effective way is to reduce pH while in contact with chlorine. The removal of residual chlorine by ammonia forms more THM than the removal by thiosulfuric acid. In other words, reduction in THM can be effected by conducting chlorination at reduced pH and then restoring to original pH after the residual chlorine has been removed.

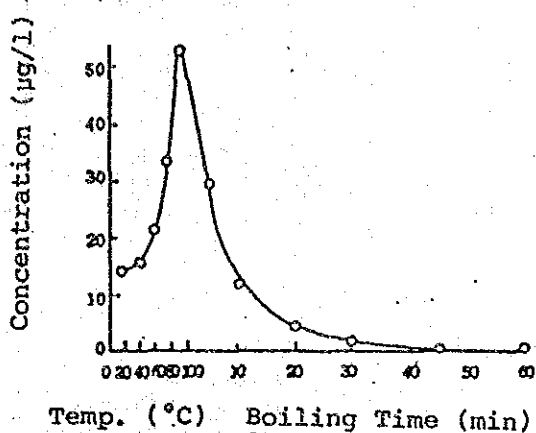


Fig. 4.2.8:
Chloroform Concentration by Boiling

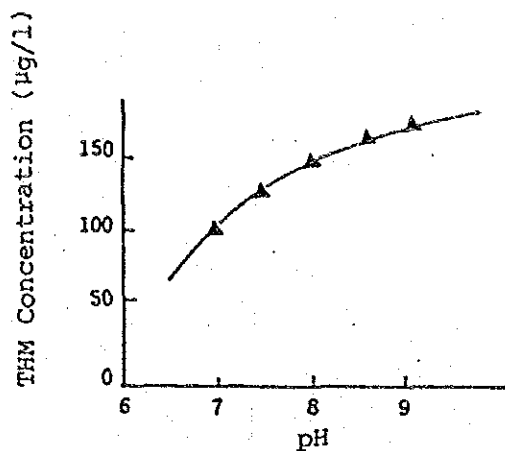


Fig. 4.2.9:
Effect of pH on THM Formation

Table 4.2.6: Effect of Reduction in pH on THM Formation

Procedure	THM (µg/l)
pH9.0; 5 mg/l; 1 h; quench	18.0
pH6.0; 5 mg/l; 1 h; quench	6.94
pH6.0; 5 mg/l; 1 h; pH 9.0; 1 h; quench	10.1
pH6.0; 5 mg/l; 1 h; NH ₃ ; pH 9.0	10.7

Note: All samples stored 24 h at final pH before analysis.

4.2.7.2 Transfer of THM to Product Water

Solubility of THM into water is great and its Henry's constant is considerably greater than that of components in dissolved oil such as benzene, toluene, etc., as indicated below:

THM	H (mol/kg atm at 25 °C)
Chloroform	0.2937
Bromodichloromethane	0.4699
Dibromochloromethane	1.2755
Bromoform	1.860

Relations between THM concentration and partial pressure is shown in Fig. 4.2.10.

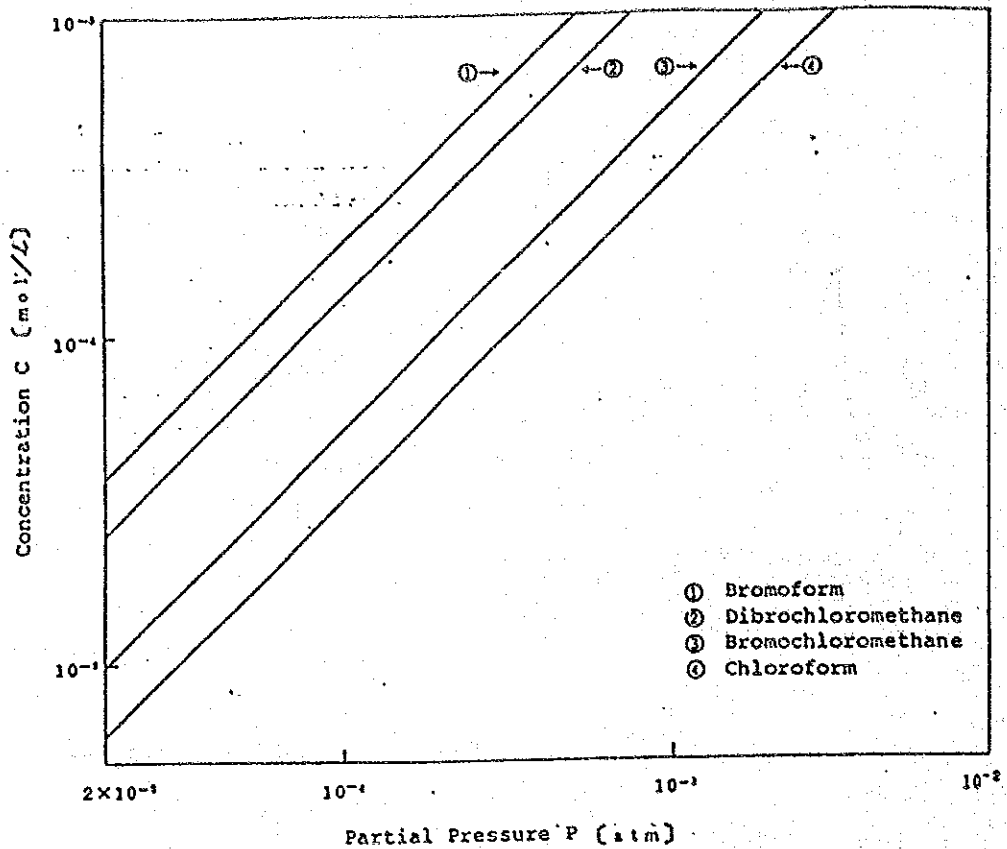


Fig. 4.2.10: Relations between THM Concentration and Partial Pressure

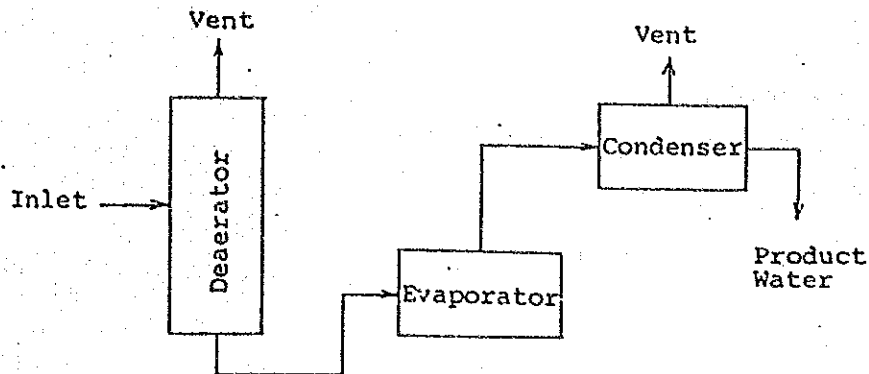
Fig. 4.2.7 illustrates the concentration of THM found in the oil-contaminated sea water that has been chlorinated, and Fig. 4.2.9 shows relations between the concentration of THM and pH value of sea water. Figs. 4.2.7 and 4.2.9 also show that the concentration of THM is estimated more than 50 $\mu\text{g/l}$ in the oil contaminated sea water and it possibly reach to 100 $\mu\text{g/l}$ in particular condition.

In the case that each 100 $\mu\text{g/l}$ of chloroform or bromoform are contained in sea water, material balance of these kind of THM in MSF plant calculated by Equation (4.2.3) becomes as indicted in Table 4.2.7.

Table 4.2.7: Material Balance of THM in MSF Plant

Phase	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Deaerator Inlet ($\mu\text{g/l}$)	Deaerator Outlet ($\mu\text{g/l}$)	Evaporation Water ($\mu\text{g/l}$)	Product Water ($\mu\text{g/l}$)	Removing Ratio (%)
Chloroform/Water	35	100	37	121	45	55
Bromoform/Water	35	100	79	257	202	-

Remarks: Removing Ratio = $\frac{\text{Deaeration Inlet} - \text{Product Water}}{\text{Deaeration Inlet}} \times 100$



This indicates that reduction rate of THM in the deaerator is 40 to 80 % and THM cannot be completely reduced. Also, it shows that 45 µg/l in case of chloroform and 202 µg/l in case of bromoform is intermixed in product water, indicating that it is rather a concentration in case of bromoform.

4.2.7.3 Transfer of THM Precursor Matters to Product Water

It is said that precursor matters such as humic acid, fulvo acid, etc. are generally contained in TOC at the rate of 10 mg/l. The precursor matters from a high molecular compound having several thousands to several ten thousands molecular weight with almost no volatility and will not be transferred to product water. Therefore, it is necessary to consider that precursor matters in sea water will be transferred into product water and will form THM by reaction with chlorine.

However, there is a fear that any oxide product in crude oil becomes a precursor matter of THM. As components of the oxide product in crude oil, there are carbonxylic acid, acetone, phenol and cresol and so on. Solubility of these components into water is generally large. They are not easily diffused in the deaerator but dissolved into water through the evaporation and condensation stages.

For example, Henry's constant of acetone is 17.73 mol/l.atm (25 °C). When calculating material balance in MSF plant using this value pursuant to the Equation (4.2.3) for the case where 10 mg/l acetone is mixed into sea water, the result will be as indicated in Table 4.2.8. The concentration of acetone in treated water in the deaerator is 9.6 mg/l, while its concentration in product water is 28.7 mg/l, which shows that acetone is concentrated in product water.

Table 4.2.8: Material Balance of Acetone in MSF Plant

Phase	Temp. (°C)	Deaerator Inlet (mg/l)	Deaerator Outlet (mg/l)	Evaporation Water (mg/l)	Product Water (mg/l)
Acetone/Water	35	10	9.6	30	28.7

4.2.8 Conclusion

Influence on the quality of product water, due to oil contaminated sea water in the desalination plants, is discussed. The results are as follows.

- (1) The amount of transfer of oil components to the product water in the case whereby oil and sea water do not dissolve in water is shown in the table below.

Plant Name	Concentration of Oil Components	mg/l	0.1	1.0	10.0	50.0	100.0
AJ-I	For Normal Operation	mg/l	0.12	1.09	10.15	48.85	91.29
	For Dumping the Product Water in Stages 1-4	mg/l	0.11	0.85	7.94	36.32	65.00
AJ-II	For Normal Operation	mg/l	0.03	0.35	4.03	20.41	41.03
	For Dumping the Product Water in Stages 1-4	mg/l	0.00	0.02	0.29	1.65	4.17

(Note:) At the AJ-II plant, the deaerator vents drain is dumped to the outside.

- (2) At the Al Jubail Phase I, which employs a final stage deaeration system, dumping the waste from product water in Stages 1-4 is not effective.
- (3) When crude oil of 100 mg/l is mixed in with the sea water, benzene transferred to product water by MSF is estimated to be approximately 10 µg/l, a level approved by WHO as a drinking water quality limit. Also, toluene is estimated to be approximately 36 µg/l.
- (4) When THM is found in the oil mixture, it is estimated that 100 µg/l each of chloroform and bromoform is contained in chlorinated sea water. The reduction rate of THM in the deaerator is 20 to 60 % and cannot be completely removed. Also, 45 µg/l of chloroform and 202 µg/l of bromoform are intermixed in product water.

文献調査（調査文献の要約）

1. 中沢宣明、佐古 猛、小畑健三郎、大久保悌二、白田利勝、「蒸発法海水淡水化における油分の挙動」、日本海水学会誌、vol.39、no.1、p32（1985）

本研究は、蒸発法海水淡水化装置の供給海水中に油分が混入した場合の生産水の汚染の可能性について、定量的な検討を行うに当たって必要な基礎的なデータの採取を目的とした実験的研究である。

実験装置は、蒸留フラスコ（1リットル）、コンデンサー、サブリングセルより構成されるガラス製の単蒸留装置で、加熱は電気加熱（マントヒーター、リボヒーター）により行われる。

供試試料としては 水700mlに油分10mlを添加したものが使用されたが、水として海水が使用された実験では、油分として、原油、A重油、B重油、C重油、軽油、灯油、およびp-キシレンの7種が使用された。また、水として蒸留水が使用された実験では、油分として、p-キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-オクタン、トルエンおよびベンゼンの7種が使用された。

実験は大気圧下で行われ、油成分全量が蒸留されるか蒸留温度が100°Cを越えるまで継続された。留出量は、サブリングセルの凝縮液量測定用双シリンガーで目視により決定された。

実験結果として、まず、p-キシレンについては、海水と蒸留水の両方の実験結果に有意差が見られなかったことが報告されている。次いで、水蒸気蒸留としての単蒸留の平衡計算より留出液中の水と油分の重量比を計算する方法が示されている（油分として単一成分のみが存在する場合について）が、油成分として、トルエン、シクロヘキサン、ベンゼン、n-オクタン、n-キシレンの場合について、実験値が計算値によく一致することが示されている。また、灯油、軽油、A重油、B重油、C重油および原油の場合については、単蒸留の留出曲線データのみが示されている。

最後に、多成分水蒸気蒸留における留出液組成の計算方法が示されている。

2. 外山茂樹、森 英利、山田修三、増田吉則、「水中の油滴による壁面の汚れと除去機構」、日本海水学会誌、vol.38、no.3、p.148（1984）

汚れの生成機構および機械的な汚れの剥離機構に関する知見を得ることを目的として、

流路壁面への油滴の付着実験と、付着膜のガラスビーズによる剥離実験を行った。

油滴は、汚れの初期段階では、付着量がかなり不規則な値を示したものの、離散的に付着をした油滴が時間と共に成長し、合体と剥離を繰り返しつつ平衡状態に至る様子が観察された。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が認められた。

また、汚れの除去実験に関しては、あらかじめ汚れとして塗布したポリイオン膜の剥離量が直線型摩耗の形態を呈し、その剥離量が流入粒子負荷量のほぼ1乗に比例をし、さらには、粒子速度の2.5乗に比例をすることが実験的に明らかになった。

3. Lt. David J. Kruth, Edward Overton, John Murphy, 「島の飲料水と海水淡水化プラントの保護」、Proceedings of the 1987 Oil Spill Conference, American Petroleum Institute, Washington, D.C., p. 49

1986年2月6日、米国グァン諸島のセント・トマス島のクワン湾において、遊覧客船セント・トマス号が、水面下の杭に当たり、最初の事故と翌日にチャロット・マリ港で起こった2回目の流出により、70,000ガロンのぼる燃料油が流出したものと推定された。流出油は島の主要な飲料水源である海水淡水化プラントを脅かした。セント・トマス島の唯一の代替淡水源は貯水池に貯められた降雨である。カリブ海の諸島においては供給が制約されているので、飲料水は貴重な必需品であり、海水淡水化プラントの保護は油流出への対応の内でもなかなか困難な要素となった。

海水淡水化担当の職員がプラントの取水口へ油が流入したと信じた時、プラントをシャットダウンした。住民は、重大な健康上の影響を避けるために水を飲まないように、現地役人より警告を受けた。島の病院も彼らの給水が汚染されると心配して、緊急用の瓶詰め飲料水の使用を開始した。土木工事局長官は、島には4日未滿の備蓄水しか残っていない旨報告した。

本論文は、汚染飲料水問題が如何に解決されたかについて述べている。水質を判断するために用いられたサンプリングの方法と化学分析の詳細が記載されている。最も一般的な2つのタイプの海水淡水化プラントに対するオイルの影響の可能性についても記述されている。これらの海水淡水化プラントに対するモニタリングと保護の技術が提案されている。最後に、海水淡水化プラントを脅かす油流出に対するチェックリストがある。

4. J.A.Nichols, H.D.Parker, 「産業用の取水に対する油汚染の影響」, Proceedings of the 1989 Oil Spill Conference, p.473(1989)

沿岸海水中への油流出は、しばしば、火力発電所や海水淡水化装置等の産業プラントの取水海水への油の同伴の懸念をもたらす。本論文は、海水冷却の発電所と、多段フラッシュ蒸発および逆浸透法の海水淡水化プラントに対する油汚染の影響に関して、the Tinker Owners Pollution Federation と Sir M.MacDonald & Partner によって実施された検討の結果をレビューしている。油によって汚染される可能性のある各種の機器について説明が加えられた後、可能な場合にはケーススタディによって、機器、伝熱面および飲料水に対する影響が検討されている。更に、種々の産業プラントに対する油の影響と油汚染の経済的負担を最小にする各種の方法が検討されている。

示唆に富む事柄として、次の項目が含まれている。まず、冷却海水中に重油が混入した火力発電所において、凝縮器管内の伝熱性能の回復のためにスポンジ・ボール クリーニング法が有効に使用された事例が二三報告されている。ただしこれらの場合、溶剤の併用もしくはスポンジ・ボールの頻繁な交換が必要であったとされている。

供給海水の油汚染が、多段フラッシュ法海水淡水化装置の生産水水質へ及ぼす影響の検討として、供給海水中の各種炭化水素の生産水への移行量の計算結果が示されている（供給海水中の濃度が1mg/Lである場合の生産水中の濃度が、炭化水素の沸点の関数として示されている）。ただし、計算方法および計算根拠についての説明はない。

最後に、プラントの一時的な閉鎖に伴うコストと各種の予防的油対策のコストの比較がなされている。

5. C.Plass, R.Koppmann, J.Rudolph, 「海水中の非メタン炭化水素の測定」, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, vol.329, no.10, p.746(1991)

海水中の溶存炭化水素を測定するための自動化された放散技術が、ヨーロッパからブラジルまでの航海中に得られた結果と共に報告されている。

海水中のNMHC (nonmethane hydrocarbon 非メタン炭化水素) の濃度は、三段階で測定される：即ち、脱気、予備濃縮、ガスクロマトグラフ分析である。放散容器内で、溶存ガスはバキュームにより海水から追い出される。放出された炭化水素は冷凍法で濃縮され、次いで加熱脱離の後、ガスクロマトグラフへ注入される。軽質成分 (C_2-C_4) はフット・グラムで分離され、重質成分 (C_5-C_{10}) はキャピラリー・グラムで分離された。操作を自動的に行うために、全ての

バルブはマイクロ・プロセスでコントロールされた。

放散効率については、アセチンの80%以外では、 C_2-C_4 の炭化水素については90%を越えており、検出下限については、 $1\sim 4.5\text{pmol}$ 炭化水素/L海水（イタンでは 0.045ppt 、ブタンで 0.104ppt など）で、本方法の精度は個々の炭化水素で異なるが、25%より良かった。

海洋での典型的なデータは、 $10\sim 100\text{pmol/L}$ の範囲にあった。一般的に、アルケン類は対応するアルカン類より多く、同類シリーズの中では炭素原子数が増すにつれて濃度が減少した。

6. Va Lawford, M. Morgan, P. Vessey, J. Wheaton, 「海洋における炭化水素の検出と測定のための光学システム」、Proceedings of SPIE International Society of Optical Engineering, vol. 1269 Environment and Pollution Measurement Sensors and Systems, p. 158 (1990)

紫外蛍光分光分析は、昨今、海洋関係の観測やモニタリングにおいて、海水中の炭化水素濃度の測定のために広く用いられている。本文は、高感度・現場型紫外蛍光分析計(UVF)について述べると共に、その校正方法について検討を加え、二三の応用例を示している。

UVFの主な用途は、油または油類似炭化水素の検出である。このような物質の標準液を作ることは困難であるため、液中で安定な物質であるCarbazoleを使用することにした。Carbazoleは油と非常に類似した蛍光分布特性を有するので、校正が容易となった。

7. C. D. McAuliffe, 「海面における原油由来の C_2 から C_{10} の炭化水素の蒸発と溶解」、Proceedings of a Symposium, Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms 1976, D. A. Wolfe, ed., National Oceanic and Atmospheric Administration, and Environmental Protection Agency, Seattle, p. 363
二種類の原油（API比重 24度と39度）の4回の海面流出実験により、海面流出油からの C_2 から C_{10} までの炭化水素の蒸発と溶解が測定された。

これらの軽質炭化水素の消失速度は、それらの蒸気圧に依存した。それらの内で最も気化速度の遅いトリメチルベンゼン(C_9)は、4~8時間で油中からなくなった。

C_2 から C_{10} の炭化水素は、浮いている油層の下の海水中では、最初の30分間のみ $2\sim 60\ \mu\text{g/L}$ の濃度で検出された。それらの濃度の相対的な値から、測定値は水中に分散していた油滴中の残留炭化水素であって、採取時に水中に溶解していたものではないことが

示された。

水面上に放出された油は、蒸発と溶解に関しては非平衡の状態にある。炭化水素（アルカン類、シクロアルカン類、およびアロマチック類）は、油中の各成分のモル分率に比例した速度で浮遊油層から溶解し、各成分の分子量には逆比例するはずである。この傾向が測定されていないことから、溶解した炭化水素は表面近傍の水から迅速に蒸発することがしめされている。

油からのベンゼンおよびシロベンの消失速度についても、同様であった。これらの炭化水素は同程度の蒸気圧を有するが、水に対する溶解度は非常に異なる。このこともまた、溶解による消失が蒸発によるものに比べて重要でないことを示している。

これらの検討から、蒸発に続いて生じる浮遊原油層から水中への溶解は、原油流出後15分には、溶存炭化水素（ $C_2 \sim C_{10}$ ）濃度として計測不可能な低濃度になることが示される。

8. Kevin D. Dix, 「有機化合物中の水分、および水中の有機化合物の水蒸気蒸留後の、ガスクロマトグラフ法による定量」、DOE Report IS-T--1477, Jan. 1990

第一章は、有機化合物中の水の、F.I.D.を使用したガスクロマトグラフ法による間接定量法である。2,2-ジメチルプロパンと水との反応が用いられ、反応生成物であるアセトンの量が定量される。5分以下の反応時間とするため、固体酸触媒ファイバが用いられている。

第二章では、水中の有機物の定量のためのサンプル調整について述べられている。広範囲に異なる性質と沸点を有する非常に多様な化合物に対して、単純な水蒸気蒸留が有効であることが示されている。水蒸気蒸留を行った後、凝縮液の一部が分離と定量のためにガス口へ注入される。多くの沸騰修正法がテストされ、各々の有効度が把握された。

第三章では、上記の蒸留装置と共に、凝縮液採取段階で固相抽出法が併用された。ppbオーダーのサンプルの定量が可能な単純なガラス界面について、記述されている。抽出樹脂の分析対象物は有機溶媒で洗い出され、ガスクロマトグラフに導入される。

第二章の、水溶液中の有機物の水蒸気蒸留の検討内容を少し詳細に紹介する。

かなりの非揮発性物質を含む汚れた水溶液から有機化合物を分離する方法を開発することを目的とした実験研究を、100mlの蒸留フラスコ、水冷却凝縮器および5mlの秤量フラスコまたは15mlの秤量管を用いた流出液捕集器からなるガラス製実験装置によって実施している。

テストの手順としては、まず、50mlの純水に50~100 μ lの分析対象物を加えて1ppmの溶液

をつくり100mlの蒸留フラスコに入れ、この試料を沸騰させて流出液を捕集する。捕集容器は満杯となるまで氷冷する。場合によっては、加熱前に捕集容器にアセトンを加えた。蒸留後、既知量の標準物質を捕集容器に加え、混合する。その後直ちにこの溶液の一部をガスクロに掛ける。分析対象物質のピーク面積を標準物質のそれと比較し、その比を計算する。各種条件をサンプル溶液と全く同じ状態にした、原液中と同量の対象物質を含む比較溶液をつくり、同様にピーク面積を求めることにより、蒸留操作による回収率を求める。

各種の機能性グループに属する10種の有機物（沸点136°C~222°C）を含む溶液の単蒸留の結果、90%以上の回収率を示したものもあったが、アセトン類とハロゲン化ベンゼン類の回収率は低かった。この原因としては、(1)これらの化合物の流出が不十分であったか、(2)これらの化合物の凝縮捕集が不完全であったかの、二つが考えられた。

回収率が低くなる原因を見きわめるために、蒸留フラスコへのガスバージや塩（硫酸ナトリウム）の添加を行った蒸留、および各種溶剤を添加した蒸留の実験を行った。

これらの実験によって、テスト分析対象物については留出不十分ではなく、凝縮捕集が不完全であると判断されたので、これを確認するために、凝縮器出口にチップを付け、チップの先端を捕集容器の冷アセトン中に入れた。これによって、非凝縮ガスはアセトン中をパフを通る際に吸収捕集される。アセトンと水は溶解し合い、ガスクロ分析を妨害しない。この結果、全ての対象化合物について回収率は90%以上となり、ほとんどのものについて100%近くになった。

以上のテストはマントルヒータ加熱で行い、5mlの留出量を得るのに20~22分かかった。蒸留時間を短縮するため、大面積のオリングチップを使用して加熱量を増やすと共に、蒸留フラスコに保温をした。留出物は、氷冷アセトン中に捕集した。この簡単な改善によって、5mlの留出物を得る蒸留時間は12分になり、回収率も高かった。

多段フラッシュ法プラントにおける分散油の分析研究

— 一次実験結果と本試験における留意事項に関するメモ —

(1) 目的について

蒸留実験の目的は、油汚染海水の蒸留に関して、多段フラッシュ法淡水化プラントをそのまま模擬する実験を行ってそのデータから直接水質を評価することではなく、化学工学的なシミュレーション計算方法の妥当性を検討するためのデータを得ることである。

従って、実験条件の設定も実装置の複雑な設計条件にそのまま合わせる必要はなく、信頼性のあるデータを採取しやすい条件で実験を行うべきである。

具体的には、一定の蒸発温度に於ける原水張り込み量と蒸留水採取量の比は、実装置の一蒸発段における流入プライの流量と蒸発量の比に合わせるのではなく、分析下限量および蒸留水およびそれに含まれる油分の機器内への付着等による誤差を考慮して決める必要がある。

(2) 実験装置について

図1に実験装置の概略図を示す。

(3) 実験液

- ・大阪湾より採取した海水を使用した。濃度は16,000mg/L as Clであった。
- ・添加剤（スケール抑制剤）0.5gを100mL蒸留水に溶解させたもの1mLを海水2.125Lに添加後、1Lに濃縮し、濃度を34,000mg/L as Clとした。
- ・メスピペットにて供試A重油を1mL採取し、これが1.02gに相当することを別途確認の上、エバポレータ容器内に張り込んだ供試濃縮海水990mL上に滴下し、アルミ фольでカバーしたシリコンゴム栓をした状態でシェーカーで10分間しんとうして乳化化し、直ちに実験に入った。

(4) 実験方法

- ・加熱はオイルガスによった。プライの蒸発温度プラス約20°Cにガス温度をコントロールした。
 - ・エバポレータ容器のガス中への浸漬深さに依って伝熱面積が変わるので蒸発速度は各実験毎に多少変化したが、100°C（大気圧）と80°C（真空）の場合はスムーズに実験が行えた。しかし、50°C（真空）の場合には、下記の問題が生じた。
- 即ち、凝縮器下端の最細部で、流入上昇する蒸気の流速が過大なため、凝縮液がフラグgingを起こして流下せず、凝縮器内に蓄積される現象を生じた。この時、凝縮液ラインを全還流側からサンプル採取側に切り替えたところ、サンプル採取器を経由して真空ポンプ側へ流れるガス流が生じ、エバポレータ容器内の圧力が急に低下して突沸を生じた。凝縮器下端の最細部に於けるフラグgingの条件を純粋な水-水蒸気系としてチェックしてみたところ、下記の結果を得た。

喉部の内径を6mmとすると

蒸発温度	限界容積流量 (m ³ /h)	限界重量流量 (g/h)
100°C	0.782	468
80°C	1.123	329
50°C	2.128	177

実流量: 120~170 g/h

(但し、計算はDiehl & Kopanny, Chem. Eng. Progr. Symp. Series, No. 92, Vol. 65, P. 77に依った。)

このことから、50°C蒸発条件においては、水蒸気～凝縮液のみ考慮してもフラッキング限界に近いことが解る。更に、この場合かなりの高真空であることから、ローリーエバポレータの摺動部からの空気の漏洩が影響していることも否定できず、さらに安定な操作が難しくなると考えられる。

対策としては、①真空度を少しでも緩やかにするため、蒸発温度を60°Cとする、②凝縮器へ流入する蒸気の流速を下げるため、蒸発温度とオイルス温度の差を小さくして、蒸発速度を落とす、などが考えられる。

- ・実験の手順としては、①蒸留水によるフラッキング運転、②オイルを添加しない濃縮海水を用いたフラックス外：原海水中のTOCや実験装置内の汚れまたはオイルの吸着等の補正のため、が必要である。

(5) 分析方法

- ・本研究の目的(化学工学的シミュレーション法の検討)より、油分の分析はトータル量を知ることより、成分毎の濃度を知ることが重要である。
- ・従って、ガスクロによる分析が基本となる。ガスクロに依る分析の結果を、別添1に示す。(分析条件についても記述。)
- ・供試A重油中の主要成分については、n-ヘキサン抽出液の状態でガスクロにかけることができる(溶剤とピークが重なることなく分析できる)。
- ・一成分当り1ppm(全油分として10ppm)あれば、十分定量可能。
- ・今回全油分をTOCとして分析した(JIS燃焼法に基づく島津TOC-500)が、ガラス容器壁への付着が懸念され、四塩化炭素で抽出後赤外分光分析を行う方法がベターと考えられる。
- ・100°Cで蒸発させて留出液を100mL採取した際の留出液中の油分は、TOC分析では18.7mg、ガスクロ分析では13mgと測定された。ガスクロでの定量化過程は厳密でないので直接の比較は問題があるが、これらの差異がn-ヘキサンによる抽出過程にあると仮定すれば抽出効率として $\eta = 0.7$ を得る。抽出効率の確認が必要である。

(6) 結果と考察

- ・水質シミュレーションの実施例としては、本年4月当セクターより報告されたものがある。この場合

蒸発液として、海水アライン層と油層の非溶解二層の共存を考えているが、油層としては順次低沸点分からその純成分の蒸気圧を持ってその成分がなくなるまで蒸発している。実際には、油層は多成分の溶解した混合物で、各成分共に温度と液組成によって定まる蒸気圧を有して並行的に蒸発してくる。今回は、油層混合物を理想溶液と仮定して、Raoultの関係によって各成分の分圧を定め、水の蒸発速度との相対値として各成分の蒸発速度を求め、更に液組成の変化を求めて計算を繰り返すことによって留出曲線を求めた。結果を図2に示す。低沸点成分の液油層中濃度が低いため分圧が低くなり、特に初期の留出が小さくなるのが解る。

- ・ 今回の計算方法の方が実際に近づくが、蒸留水量100g採取時の油分量として、計算値615mgに対して、実測値18.7mgを得ている（実測値は計算値の約1/33）。
- ・ 上記の差は全く予想外であり、十分なチェックが必要である。
- ・ 装置器壁への付着量が過大であるか？
 - 油分の収支のチェック
 - 実験での重油添加量を増やす（化技研報告では、700mLの海水に10mlの油を添加している）。
- ・ スケール成分または添加剤への油分の固定化（吸着などによる）はあるか？
 - 蒸留水、海水（添加剤なし）、海水（添加剤あり）の比較。
- ・ イオン化による油分の安定化はあるか？
 - オイル添加後激しくシェイクしたものとししないものの比較。
- ・ 計算での分圧推算是正しいか？
 - 物性値の検討または測定。
- ・ 海水中への重油成分の溶解の影響はないか？
 - 物性値の測定。

(7) 現状における結論

- ① 分析法は概ね問題ない。
- ② 回分蒸留のシミュレーションと実測値の差が大きい。
実験面と理論面と両方から、十分なチェックが必要。
- ③ 特に実験面では、アラインに対して重油を10mLのオーダーで添加した実験を行って、実験装置内部への油分付着等による誤差が過大でないか、確認する必要がある。
- ④ スケール成分や添加剤等による油分の固定化や、イオン化による油成分の（見かけ上の）蒸気圧の変化の有無などの確認、油分の溶解度等の基礎的物性の測定が重要である。
(H4年度?)

(以上)

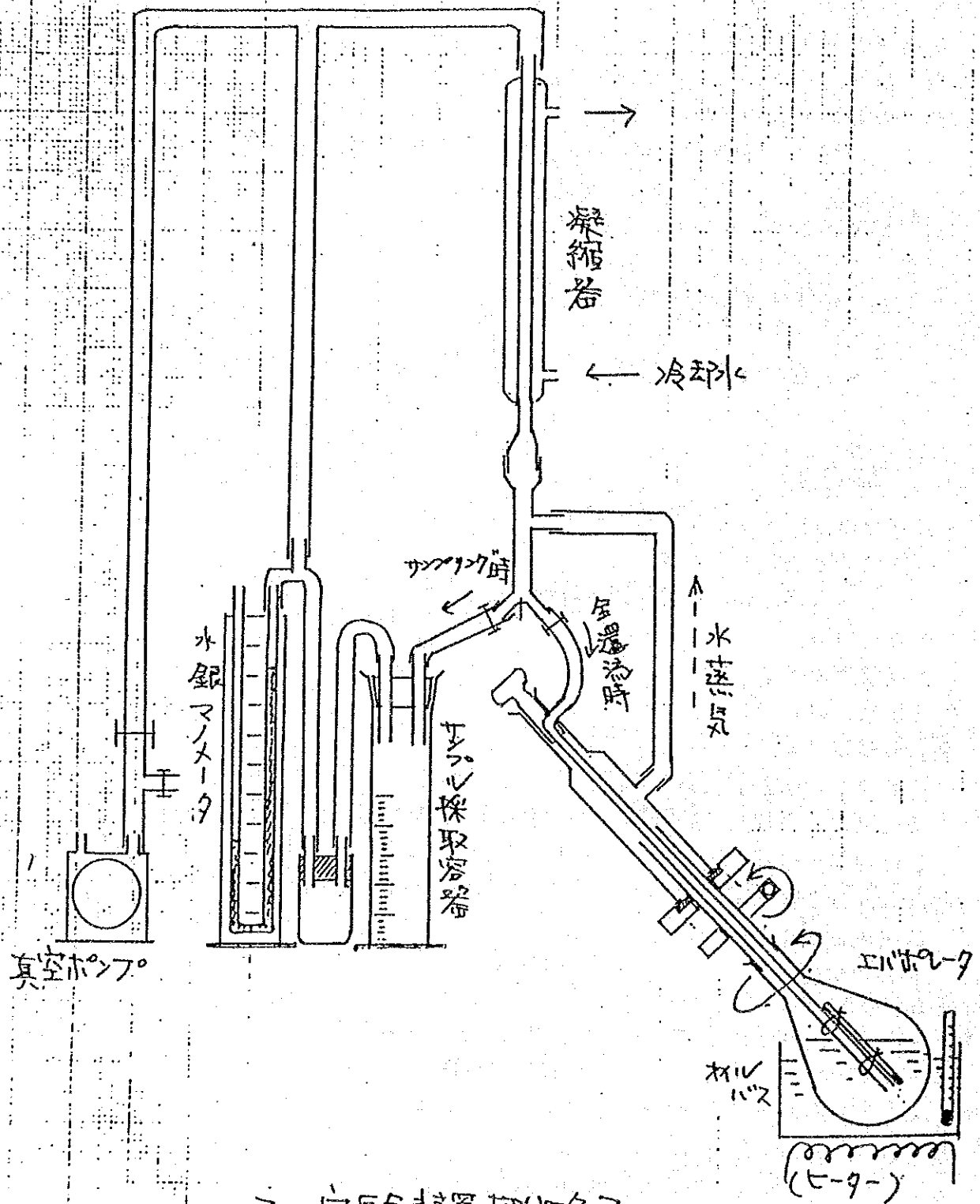
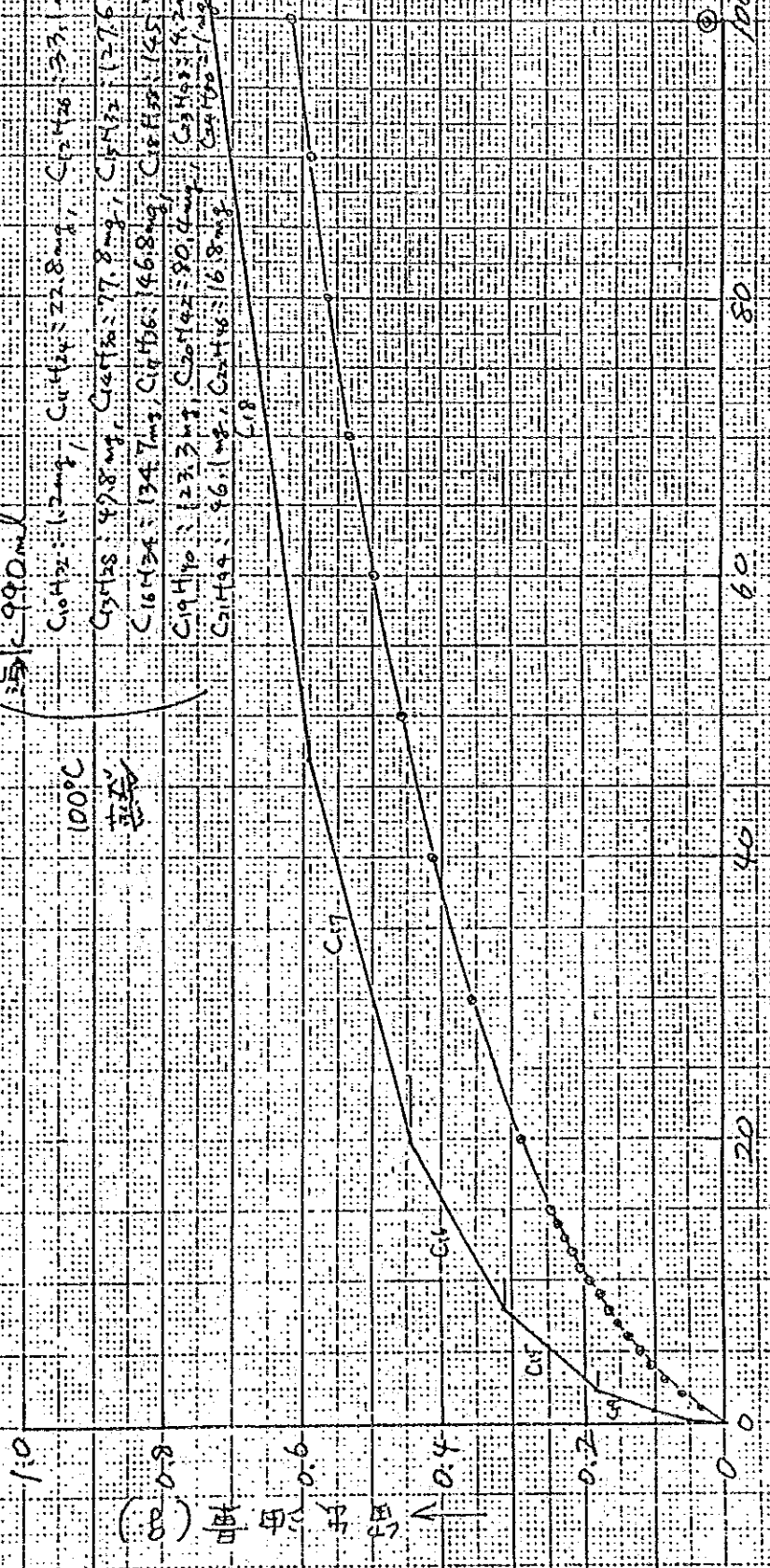


図1. 実験装置概略図

輕質汽油之分析值
 油相之全成分混合油之 Raoult 法之計算
 水之油相之 Raoult 法之計算

◎分析值

油相 990ml
 100°C
 揮發
 $C_{10}H_{22} = 12.2mg$, $C_{11}H_{24} = 22.8mg$, $C_{12}H_{26} = 33.1mg$
 $C_{13}H_{28} = 47.8mg$, $C_{14}H_{30} = 77.8mg$, $C_{15}H_{32} = 127.6mg$
 $C_{16}H_{34} = 134.7mg$, $C_{17}H_{36} = 46.8mg$, $C_{18}H_{38} = 145.4mg$
 $C_{19}H_{40} = 123.3mg$, $C_{20}H_{42} = 80.4mg$, $C_{21}H_{44} = 21.2mg$
 $C_{22}H_{46} = 96.1mg$, $C_{23}H_{48} = 16.8mg$



油相水量 (g)

揮發油 (g)

1. 目的

重油が混入した海水を原料とした蒸留水中に、重油がどのように残るかを調査するための方法としてガスクロマトグラフィーが考えられる。今回はその一段階として以下に示した試料のガスクロマトグラムをとった。

1) 海水の蒸留水のヘキサン抽出液(TOCによる総有機炭素量: 13 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

海水(大阪湾)1000mlを蒸留し、100mlの蒸留水を得たところでその89mlを5ml, 5ml, 10mlのn-ヘキサンで3回抽出して合わせたもの。

2) 海水+重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水のヘキサン抽出液(TOCによる総有機炭素量: 172 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1000mlの海水(大阪湾)に対し1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ になるような重油を添加して蒸留し、100mlの蒸留水を得たところでその96mlを5ml, 5ml, 10mlのn-ヘキサンで3回抽出して合わせたもの。

3) 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の重油。

2)で海水に加えた重油をn-ヘキサンで希釈し、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ としたもの。

4) n-ヘキサン。

抽出や希釈に用いたn-ヘキサン

これらの試料は、貴社にて調製された。

2. 分析方法

2.1. 概要

試料1 μl を、重油を分析できるようにしたガスクロマトグラフに注入した。

2.2. 装置

GC分析条件

Instrument	: Shimadzu GC-14APF
Column	: Fused silica capillary column CBP-1 50m \times 0.20mm i.d. 0.25 μm film thickness
Temperature	: Column 35 $^{\circ}\text{C}$ (1.5min.) \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$; 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Injection 250 $^{\circ}\text{C}$ Detector 280 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	: He 0.66 ml/min. Inlet press 1.5 Kg/cm 2
Split ratio	: 1/5
Detector	: FID ; Range 10 $^{\circ}$: Air 0.5Kg/cm 2 400ml/min. : H $_2$ 0.5Kg/cm 2 40ml/min.

3. 結果

各試料のクロマトグラムをFig 1~4 に示した。

Fig. 1. 海水の蒸留水のヘキサン抽出液

Fig. 2. 海水+重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水のヘキサン抽出液

Fig. 3. 重油のヘキサン溶液 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

Fig. 4. n-ヘキサン

クロマトグラムに添付された、各ピークのリテンションタイム、ピーク面積などを示した表中で、ピークを炭素数ごとに区別して示した (Fig. 2, 3)。ただし、同じ炭素数の炭化水素のうち、直鎖の飽和炭化水素がもっとも遅くカラムから溶出されると仮定したものであり、このことは厳密に正確ではない。

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の重油のヘキサン溶液の総ピーク面積との比較によると、海水+重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水のヘキサン抽出液中の重油の濃度は 620 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となる。ヘキサンによる抽出効率が 100%であったとすると、蒸留水中の重油の濃度は、抽出によって、ヘキサン中で 4.8倍(96/20)にされている。したがって蒸留水中の重油の濃度は、130 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であったと概算できる。

蒸留された試料では、もとの重油に比べ、炭素数が少ないほうへの分布の移動がみられた。

以上

蒸留水 100ml に同伴して抽出した重油は、

$$(130 \mu\text{g}/\text{ml}) \times (100 \text{ml}) = 13 \text{mg} \quad (\text{A})$$

蒸留水中の TOC の測定値: 172 $\mu\text{g}/\text{ml}$

$$\frac{\text{蒸留水中の TOC}}{\text{正味 TOC}} = \frac{172 \mu\text{g}/\text{ml}}{13 \mu\text{g}/\text{ml}} = 202.8 \mu\text{g}/\text{ml} \quad \text{as } C_{14.385}H_{30.77}$$

各成分比率 (Fig 2 の) より、蒸留水中の油の平均 C 数 = 14.385

$$\text{TOC } 159 \mu\text{g}/\text{ml} \quad \text{as } C_{14.385}H_{30.77} \text{ の濃度}$$

$$\text{換算すれば } 159 \times \frac{C_{14.385}H_{30.77}}{C_{14.385}} = 187 \mu\text{g}/\text{ml} \quad (\text{MW} = 203.39)$$

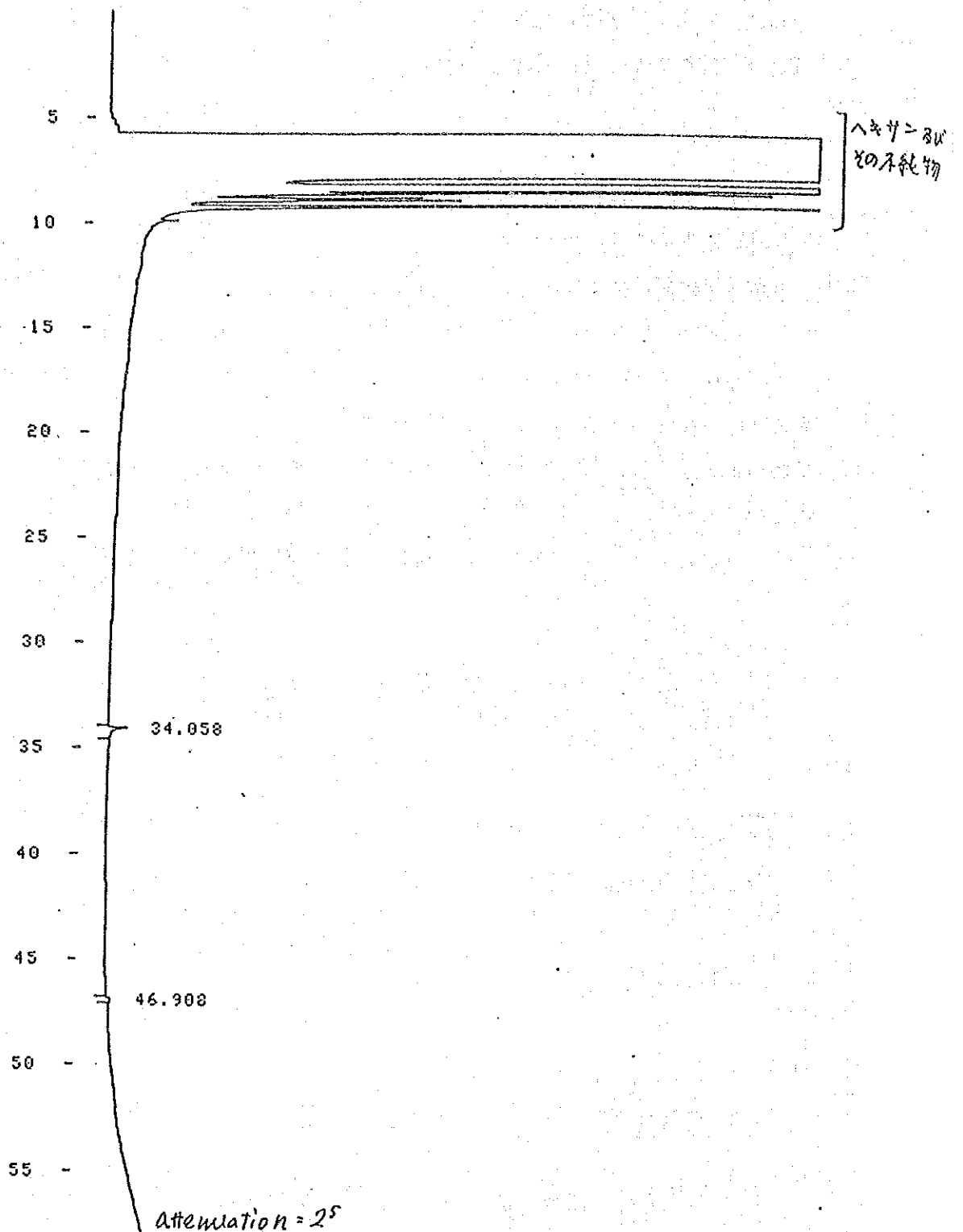
$$\text{TOC 測定値 172 の重油抽出量} = (187 \mu\text{g}/\text{ml}) \times (100 \text{ml}) = 18.7 \text{mg}$$

(A) 値と (B) 値の差がヘキサンによる抽出の効率に与える影響は、

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{13}{18.7} \approx 0.70$$

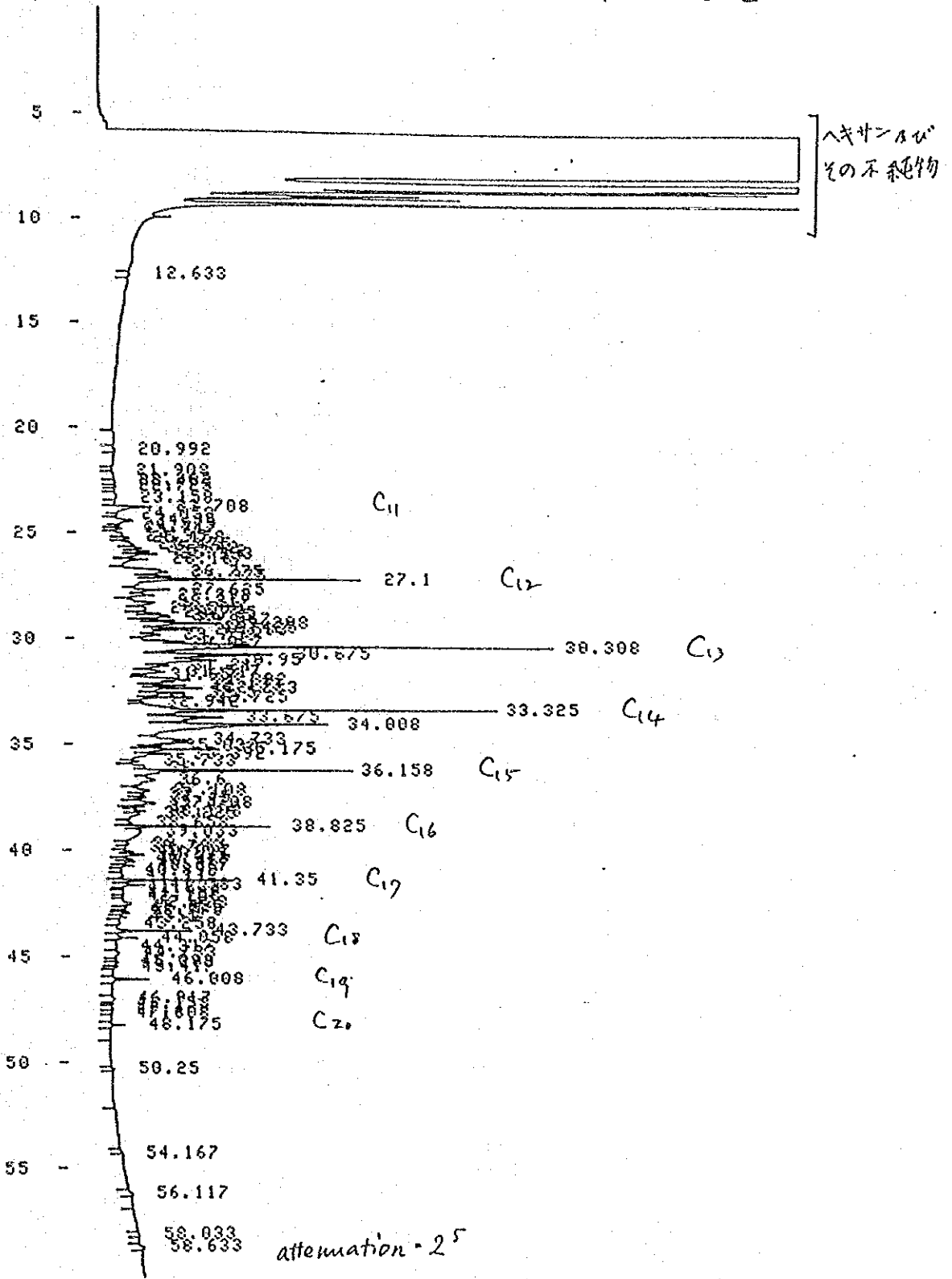
Fig. 1. 海水の蒸留水のヘキサン抽出液

ANAL 5



PKNO	TIME	AREA	HK	IDNO	CONC	NAME
1	34.058	6561				
TOTAL		6561			0	

Fig. 2. 海水 + 1000 $\mu\text{g/ml}$ 重油の蒸留水のヘキサン抽出液
 ANAL 6
 100°C 蒸留



留出途中の残存率
(重量%)

CP
留出量
(抽出率補正)

0.85%

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	22.267	2325				
2	23.158	1304				
3	23.708	14044	S			

C11

0.164 mg
Fig. 2 の C-7 情報

この

10.40%

4	24.35	8356	V			
5	24.575	1407	V			
6	24.717	1715	V			
7	24.95	5261	V			
8	25.158	5758	V			
9	25.475	12744	V			
10	25.642	9787	V			
11	25.792	12084	V			
12	25.933	15456	V			
13	26.167	15880	V			
14	26.775	39204	V			
15	26.975	19601	V			
16	27.1	69793	V			

C12

2.012 mg

21.54%

17	27.625	23338	V			
18	27.892	18793	V			
19	28.217	28547	V			
20	28.508	22227	V			
21	28.725	13693	V			
22	28.85	24538	V			
23	29.067	16167	V			
24	29.208	39554	V			
25	29.425	20126	V			
26	29.533	27517	V			
27	29.758	19809	V			
28	30.067	34938	V			
29	30.308	160188	V			

C13

4.165 mg

23.86%

30	30.675	69780	V			
31	30.95	58755	V			
32	31.217	27853	V			
33	31.517	26902	V			
34	31.658	9990	V			
35	31.892	50279	V			
36	32.133	26917	V			
37	32.283	33842	V			
38	32.5	28817	V			
39	32.725	23657	V			
40	32.942	11803	V			
41	33.325	135330	V			

C14

4.62 mg

22.17%

42	33.675	73297	V			
43	34.008	150721	V			
44	34.733	67479	V			
45	35.033	12471	V			
46	35.175	35162	V			
47	35.392	28441	V			
48	35.733	19010	V			
49	36	18447	V			
50	36.158	65612	V			

C15

4.29 mg

9.76%

51	36.6	44655	V			
52	37.108	25069	V			
53	37.3	13087	V			
54	37.45	12470	V			
55	37.708	24650	V			
56	37.9	8068	V			
57	38.108	13390	V			
58	38.225	19461	V			
59	38.658	11257	V			
60	38.825	31527	V			

C16

1.89 mg

61	39.033	36535	V
62	39.633	8521	V
63	39.792	5536	V
64	40.017	7938	V
65	40.15	9477	V
66	40.342	6369	V
67	40.467	7076	V
68	40.667	6073	V
69	40.892	4560	V
70	41.117	6524	V
71	41.35	25009	V
72	41.583	11175	V
73	41.733	2564	V
74	41.967	7406	V
75	42.108	4406	V
76	42.433	13772	V
77	42.625	5413	V
78	42.775	2572	V
79	42.9	4856	V
80	43.1	4760	V
81	43.258	5436	V
82	43.733	16999	V
83	44.058	8356	V
84	44.317	5335	V
85	44.733	4727	V
86	45.092	1414	V
87	45.288	2272	V
88	45.417	1831	V
89	46.008	6357	V
90	46.917	1595	V
91	48.175	2676	V
92	58.633	1114	V

5.92%

C17

Fig. 2 のヒ-7 情報

その2

1.145 mg

3.80%

C18

0.734 mg

1.44%

C19

0.279 mg

0.26%

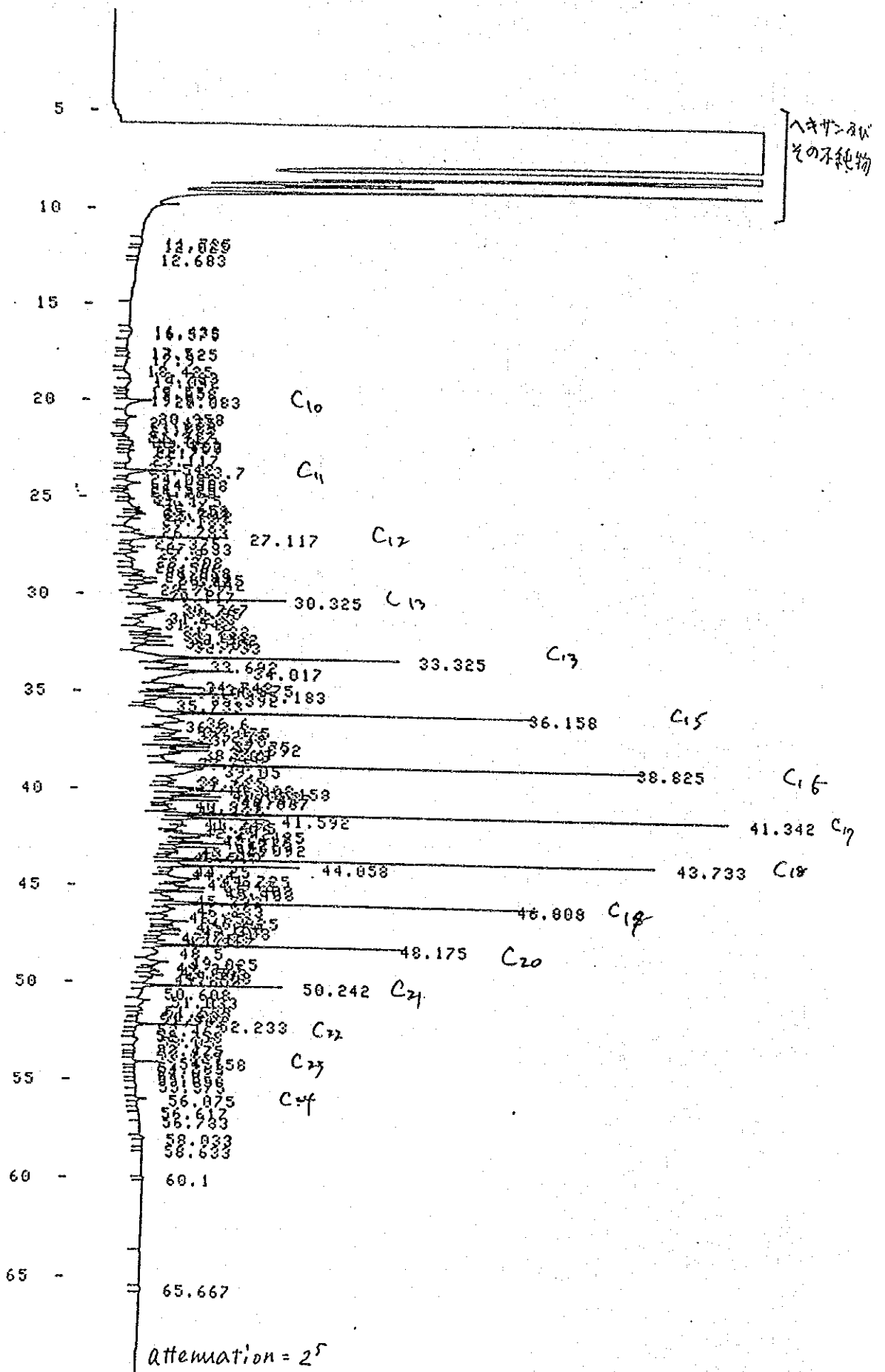
0.05 mg

TOTAL 2086801

8

Fig. 3 1000 µg/ml 重油のヘキサン溶液

ANAL 7



成分割合
(重量%)

PKNO	TIME	AREA	HK	IDNO	CONC	NAME
1	11.725	1995				
2	16.433	1812				
3	16.575	1651	V			
4	17.625	1325	V			
5	17.9	1508				
6	18.783	5196	V			
7	19.042	6364	V	C10		
8	19.55	1654	V			
9	19.658	1813	V			1.22 mg
10	19.9	2599	V			
11	20.083	16046	V			
12	20.958	8398	V			
13	21.175	1700	V			
14	21.383	2480	V			
15	21.558	3867	V			
16	21.917	1143				
17	22.067	4155	V			
18	22.333	7122	V	C11		
19	22.458	5252	V			22.83 mg
20	22.7	4800	V			
21	23.117	11110	V			
22	23.542	2901	V			
23	23.7	21373	V			
24	24.058	2395	V			
25	24.358	9193	V			
26	24.575	1701	V			
27	24.725	1761	V			
28	24.95	5007				
29	25.175	5081	V			
30	25.658	13294	V	C12		33.10 mg
31	25.808	7586	V			
32	25.942	9274	V			
33	26.183	7460	V			
34	26.783	10067	V			
35	27.117	35622	V			
36	27.375	3720	V			
37	27.633	8813	V			
38	27.9	5721	V			
39	28.308	7850	V			
40	28.508	7342	V			
41	28.958	12007	V			47.77 mg
42	29.083	5666	V	C13		
43	29.225	13793	V			
44	29.442	15416	V			
45	29.767	9889	V			
46	30.117	14326	V			
47	30.325	52042	V			
48	30.767	20056	V			
49	30.95	29934	V			
50	31.233	11573	V			
51	31.542	15110	V			
52	31.883	24236	V			
53	32.142	10401	V	C14		77.80 mg
54	32.292	14189	V			
55	32.508	18607	V			
56	32.733	16999	V			
57	33.325	93833	V			
58	33.692	46847	V			
59	34.017	106239	V			
60	34.742	27421	V			
61	34.875	23593	V			
62	35.033	13674	V			
63	35.183	35832	V	C15		127.58 mg
64	35.392	32247	V			
65	35.733	10310	V			
66	36.158	121824	V			

Fig. 3. の C'-7 情報

0.12%

2.01

2.237%

3.243%

4.682%

7.63%

12.50%

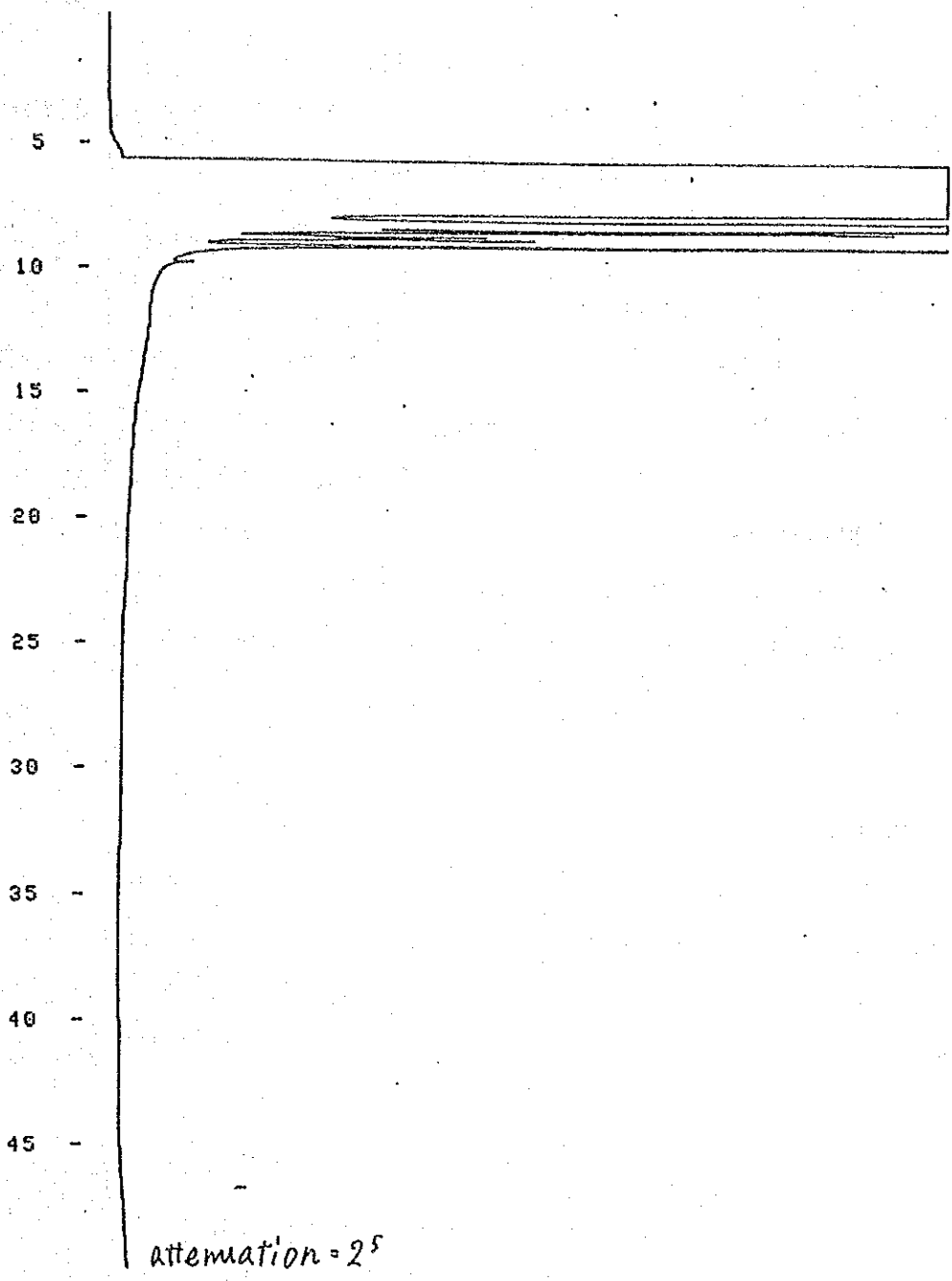
Fig. 3 のピーク情報

67	36.6	55683	V		
68	36.8	14766	V		
69	37.075	49260	V		
70	37.258	24145	V		
71	37.45	24271	V		
72	37.75	50383	V		
73	37.892	22353	V	C16	
74	38.1	33291	V		
75	38.298	30738	V		134.73 mg
76	38.658	40615	V		
77	38.825	105040	V		
78	39.05	86992	V		
79	39.625	38162	V		
80	39.783	25684	V		
81	40.008	24062	V		
82	40.158	39914	V	C17	146.98 mg
83	40.333	29689	V		
84	40.467	29953	V		
85	40.667	35139	V		
86	40.875	15885	V		
87	41.125	34996	V		
88	41.342	120529	V		
89	41.592	53163	V		
90	41.742	37224	V		
91	41.975	37853	V		
92	42.242	19412	V		
93	42.425	52534	V		
94	42.617	18588	V		
95	42.775	29299	V	C18	145.35 mg
96	42.9	27139	V		
97	43.092	35581	V		
98	43.267	23273	V		
99	43.392	15757	V		
100	43.517	19187	V		
101	43.733	107221	V		
102	44.058	67817	V		
103	44.25	25217	V		
104	44.4	19569	V		
105	44.725	56728	V	C19	123.30 mg
106	44.942	16569	V		
107	45.208	51765	V		
108	45.408	22013	V		
109	45.792	42440	V		
110	46.008	102874	V		
111	46.283	40974	V		
112	46.65	28666	V		
113	46.925	32547	V		
114	47.158	14693	V		
115	47.3	16085	V	C20	80.43 mg
116	47.408	12312	V		
117	47.6	22364	V		
118	47.733	13426	V		
119	47.917	15676	V		
120	48.175	66744	V		
121	48.5	32926	V		
122	49.025	28928	V		
123	49.267	7987	V		
124	49.588	14623	V	C21	46.14 mg
125	49.788	15828	V		
126	49.858	14767	V		
127	50.242	36240	V		
128	50.608	12353	V		
129	51.033	13605	V		
130	51.533	5622	V		
131	51.733	4065	V	C22	16.84 mg
132	51.833	1674	V		
133	51.967	3085	V		
134	52.233	14769	V		
135	52.467	1772	V		
136	52.758	1339	V		
137	53.05	3823	V	C23	4.18 mg
138	53.475	1377	V		
139	54.158	5316	V		
140	56.075	2327	V		
141	56.783	1046	V		1.02 mg

TOTAL 33445 2-64

Fig. 4. α -ヘキサン

ANAL 4



WARNING NO PEAK

1. 目的

重油が混入した海水を原料とした蒸留水中に、重油がどのように残るかを調査するための方法としてガスクロマトグラフィーが考えられる。今回はその一段階として以下に示した試料のガスクロマトグラムをとった。

1) 海水の蒸留水のヘキサン抽出液(TOCによる総有機炭素量：13 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

海水(大阪湾)1000mlを蒸留し、100mlの蒸留水を得たところでその89mlを5ml, 5ml, 10mlのn-ヘキサンで3回抽出して合わせたもの。

2) 海水+重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水のヘキサン抽出液(TOCによる総有機炭素量：172 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

1000mlの海水(大阪湾)に対し1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ になるような重油を添加して蒸留し、100mlの蒸留水を得たところでその96mlを5ml, 5ml, 10mlのn-ヘキサンで3回抽出して合わせたもの。

3) 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の重油。

2)で海水に加えた重油をn-ヘキサンで希釈し、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ としたもの。

4) n-ヘキサン。

抽出や希釈に用いたn-ヘキサン

これらの試料は、貴社にて調製された。

2. 分析方法

2.1. 概要

試料1 μl を、重油を分析できるようにしたガスクロマトグラフに注入した。

2.2. 装置

GC分析条件

Instrument	:Shimadzu GC-14APF		
Column	:Fused silica capillary column CBP-1 50m \times 0.20mm i.d. 0.25 μm film thickness		
Temperature	:Column 35 $^{\circ}\text{C}$ (1.5min.) \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$; 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.		
	Injection 250 $^{\circ}\text{C}$	Detector	280 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	:He 0.66 ml/min.	Inlet press	1.5 Kg/cm 2
Split ratio	:1/5		
Detector	:FID ;Range 10 $^{\circ}$		
	:Air 0.5Kg/cm 2	400ml/min.	
	:H $_2$ 0.5Kg/cm 2	40ml/min.	

3. 結果

各試料のクロマトグラムをFig 1~4 に示した。

Fig. 1. 海水の蒸留水のヘキサン抽出液

Fig. 2. 海水+重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水のヘキサン抽出液

Fig. 3. 重油のヘキサン溶液 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

Fig. 4. n-ヘキサン

クロマトグラムに添付された、各ピークのリテンションタイム、ピーク面積などを示した表中で、ピークを炭素数ごとに区別して示した (Fig. 2, 3)。ただし、同じ炭素数の炭化水素のうち、直鎖の飽和炭化水素がもっとも遅くカラムから溶出されると仮定したものであり、このことは厳密に正確ではない。

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の重油のヘキサン溶液の総ピーク面積との比較によると、海水+重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水のヘキサン抽出液中の重油の濃度は 620 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となる。ヘキサンによる抽出効率が 100%であったとすると、蒸留水中の重油の濃度は、抽出によって、ヘキサン中で 4.8倍(96/20)にされている。したがって蒸留水中の重油の濃度は、130 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であったと概算できる。

蒸留された試料では、もとの重油に比べ、炭素数が少ないほうへの分布の移動がみられた。

以上

Fig. 1. 海水の蒸留水のヘキサン抽出液

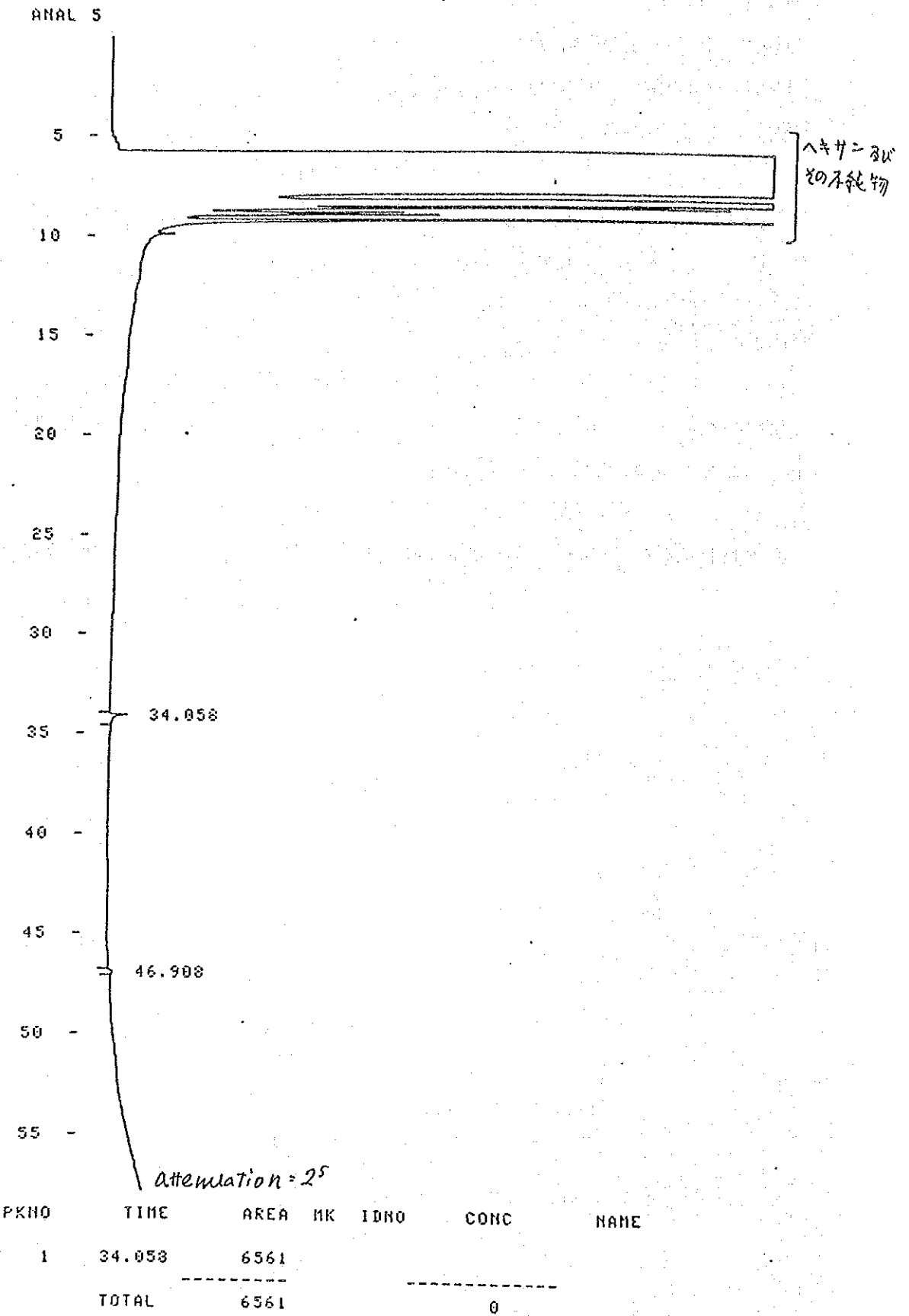
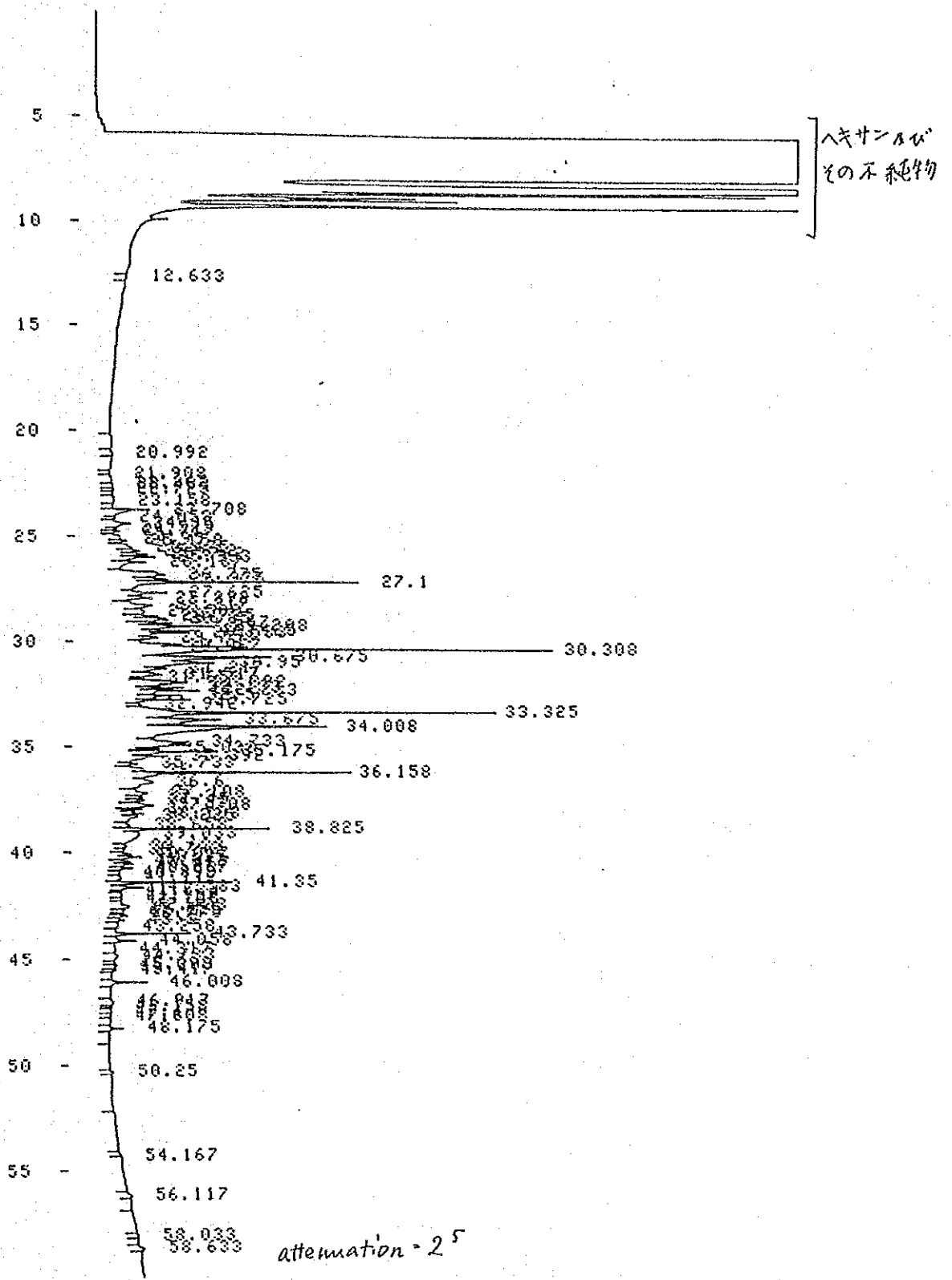


Fig. 2. 海水 + 1000 $\mu\text{g/ml}$ 重油の蒸留水のヘキサン抽出液

ANAL 6



PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	22.267	2325				
2	23.158	1304				
3	23.708	14044	S			
4	24.35	8356	V			
5	24.575	1407	V			
6	24.717	1715	V			
7	24.95	5261	V			
8	25.158	5758	V			
9	25.475	12744	V			
10	25.642	9787	V			
11	25.792	12094	V			
12	25.933	15456	V			
13	26.167	15880	V			
14	26.775	39204	V			
15	26.975	19601	V			
16	27.1	69793	V			
17	27.625	23338	V			
18	27.892	18793	V			
19	28.217	28547	V			
20	28.508	22227	V			
21	28.725	13693	V			
22	28.85	24538	V			
23	29.067	16167	V			
24	29.208	39554	V			
25	29.425	20126	V			
26	29.533	27517	V			
27	29.758	19800	V			
28	30.067	34938	V			
29	30.308	160188	V			
30	30.675	69780	V			
31	30.95	58755	V			
32	31.217	27853	V			
33	31.517	26902	V			
34	31.658	9990	V			
35	31.892	50279	V			
36	32.133	20917	V			
37	32.283	33842	V			
38	32.5	28817	V			
39	32.725	23657	V			
40	32.942	11803	V			
41	33.325	135330	V			
42	33.675	73297	V			
43	34.008	150721	V			
44	34.733	67478	V			
45	35.033	12471	V			
46	35.175	35162	V			
47	35.392	23441	V			
48	35.733	18010	V			
49	36	18447	V			
50	36.158	66619	V			
51	36.6	44655	V			
52	37.108	25069	V			
53	37.3	13087	V			
54	37.45	12470	V			
55	37.708	24650	V			
56	37.9	8068	V			
57	38.108	13390	V			
58	38.225	19461	V			
59	38.658	11257	V			
60	38.825	31527	V			

C11

Fig. 2 の C-7 情報

その1

C12

C13

C14

C15

C16

Fig. 2のピ-7情報
その2

61	39.033	36535	V
62	39.633	8521	V
63	39.792	5536	V
64	40.017	7938	V
65	40.15	9477	V
66	40.342	6369	V
67	40.467	7076	V
68	40.667	6073	V
69	40.892	4560	V
70	41.117	6524	V
71	41.35	25009	V
72	41.583	11175	V
73	41.733	2564	V
74	41.967	7406	V
75	42.108	4406	V
76	42.433	13772	V
77	42.625	5413	V
78	42.775	2572	V
79	42.9	4856	V
80	43.1	4760	V
81	43.258	5436	V
82	43.733	16999	V
83	44.058	8356	V
84	44.317	5335	V
85	44.733	4727	V
86	45.092	1414	V
87	45.208	2272	V
88	45.417	1031	V
89	46.008	6257	V
90	46.917	1595	V
91	48.175	2676	V
92	58.633	1114	V

C17

C18

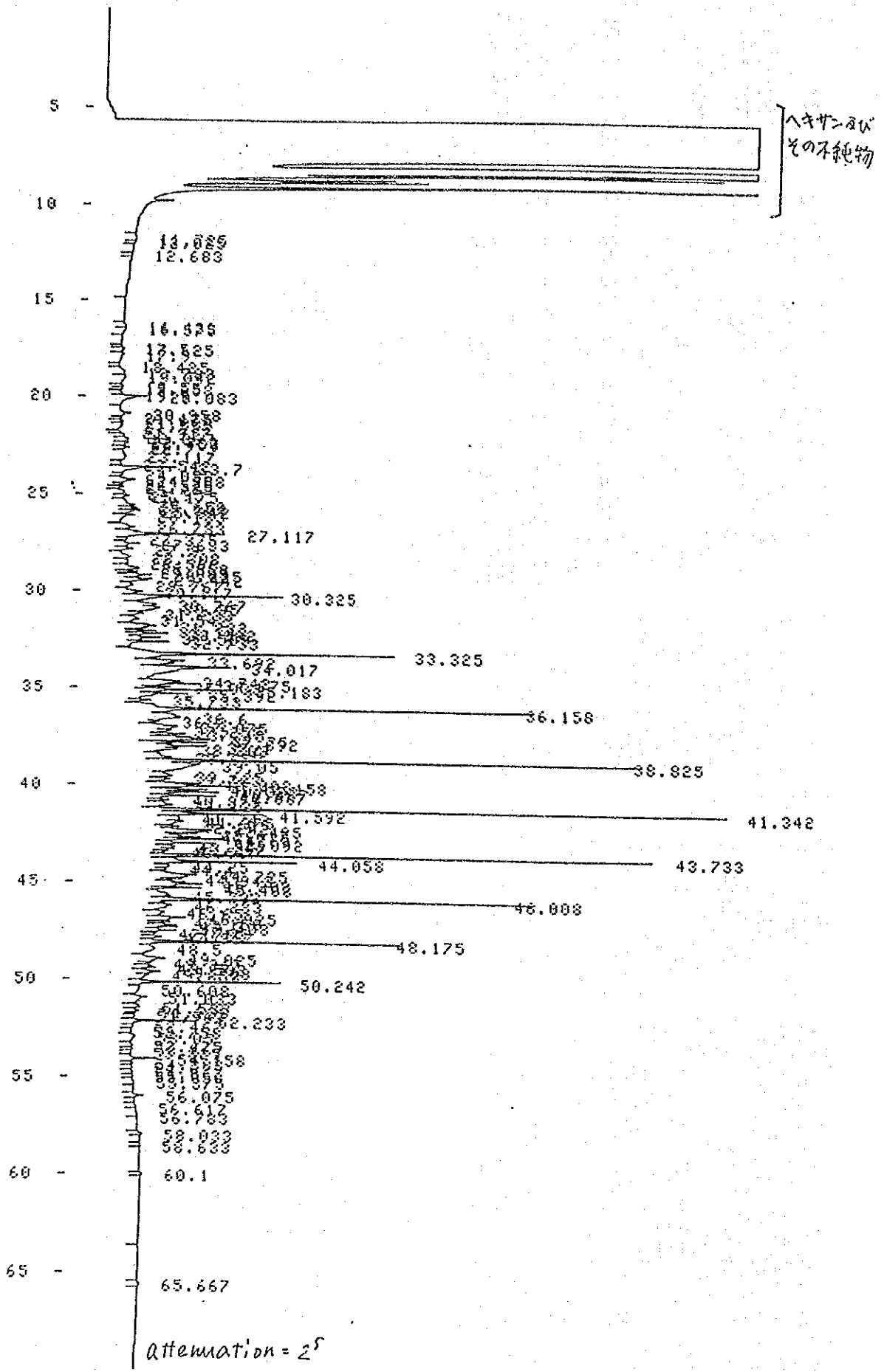
C19

TOTAL 2086801

0

Fig. 3 1000 µg/ml 重油のヘキサシ溶液

ANAL 7



PKNO	TIME	AREA	HK	IDNO	CONC	NAME
1	11.725	1995				
2	16.433	1812				
3	16.575	1651	V			
4	17.625	1325	V			
5	17.9	1508				
6	18.783	5196	V			
7	19.042	6364	V		C10	
8	19.55	1654	V			
9	19.658	1813	V			
10	19.9	2599	V			
11	20.083	16046	V			
12	20.958	8398	V			
13	21.175	1700	V			
14	21.383	2480	V			
15	21.558	3867	V			
16	21.917	1143				
17	22.067	4155	V			
18	22.333	7122	V		C11	
19	22.458	5252	V			
20	22.7	4800	V			
21	23.117	11110	V			
22	23.542	2901	V			
23	23.7	21878	V			
24	24.058	2395	V			
25	24.358	9198	V			
26	24.575	1701	V			
27	24.725	1761	V			
28	24.95	5007				
29	25.175	5081	V			
30	25.658	13294	V		C12	
31	25.808	7586	V			
32	25.942	9274	V			
33	26.183	7460	V			
34	26.783	10067	V			
35	27.117	35629	V			
36	27.375	3720	V			
37	27.633	8813	V			
38	27.9	5721	V			
39	28.308	7850	V			
40	28.508	7342	V			
41	28.858	12007	V			
42	29.083	5666	V		C13	
43	29.225	13793	V			
44	29.442	15416	V			
45	29.767	9889	V			
46	30.117	14326	V			
47	30.325	52042	V			
48	30.767	20056	V			
49	30.95	29934	V			
50	31.233	11573	V			
51	31.542	15110	V			
52	31.883	24236	V		C14	
53	32.142	10401	V			
54	32.292	14189	V			
55	32.508	18607	V			
56	32.733	16999	V			
57	33.325	93938	V			
58	33.692	46847	V			
59	34.017	106239	V			
60	34.742	27421	V			
61	34.875	23593	V			
62	35.033	13674	V		C15	
63	35.183	35832	V			
64	35.392	32247	V			
65	35.733	10310	V			
66	36.158	121824	V			

Fig.3. の E-7 情報

その1

Fig. 3 の E-7 情報

その2

67	36.8	55633	V
68	36.8	14766	V
69	37.075	40260	V
70	37.258	24145	V
71	37.45	24271	V
72	37.75	50383	V
73	37.892	22353	V
74	38.1	33291	V
75	38.208	30738	V
76	38.658	40615	V
77	38.825	105040	V
78	39.05	86992	V
79	39.625	38162	V
80	39.783	25684	V
81	40.008	24062	V
82	40.158	39914	V
83	40.333	29689	V
84	40.467	29953	V
85	40.667	35139	V
86	40.875	15885	V
87	41.125	34996	V
88	41.342	120529	V
89	41.592	53163	V
90	41.742	37224	V
91	41.975	37853	V
92	42.242	19412	V
93	42.425	52534	V
94	42.617	18588	V
95	42.775	29299	V
96	42.9	27139	V
97	43.092	35501	V
98	43.267	23273	V
99	43.392	15757	V
100	43.517	19187	V
101	43.733	107221	V
102	44.058	67817	V
103	44.25	25217	V
104	44.4	19569	V
105	44.725	56728	V
106	44.942	16569	V
107	45.208	51765	V
108	45.408	22013	V
109	45.792	42440	V
110	46.008	102074	V
111	46.283	40974	V
112	46.65	28666	V
113	46.925	32547	V
114	47.158	14693	V
115	47.3	16085	V
116	47.408	12312	V
117	47.6	22364	V
118	47.733	13426	V
119	47.917	15676	V
120	48.175	66744	V
121	48.5	32926	V
122	49.025	28928	V
123	49.267	7987	V
124	49.508	14623	V
125	49.708	15828	V
126	49.858	14767	V
127	50.242	36240	V
128	50.608	12353	V
129	51.033	13605	V
130	51.533	5622	V
131	51.733	4065	V
132	51.833	1674	V
133	51.967	3085	V
134	52.233	14769	V
135	52.467	1772	V
136	52.758	1339	V
137	53.05	3823	V
138	53.475	1377	V
139	54.158	5316	V
140	56.075	2327	V
141	56.783	1046	V

C16

C17

C18

C19

C20

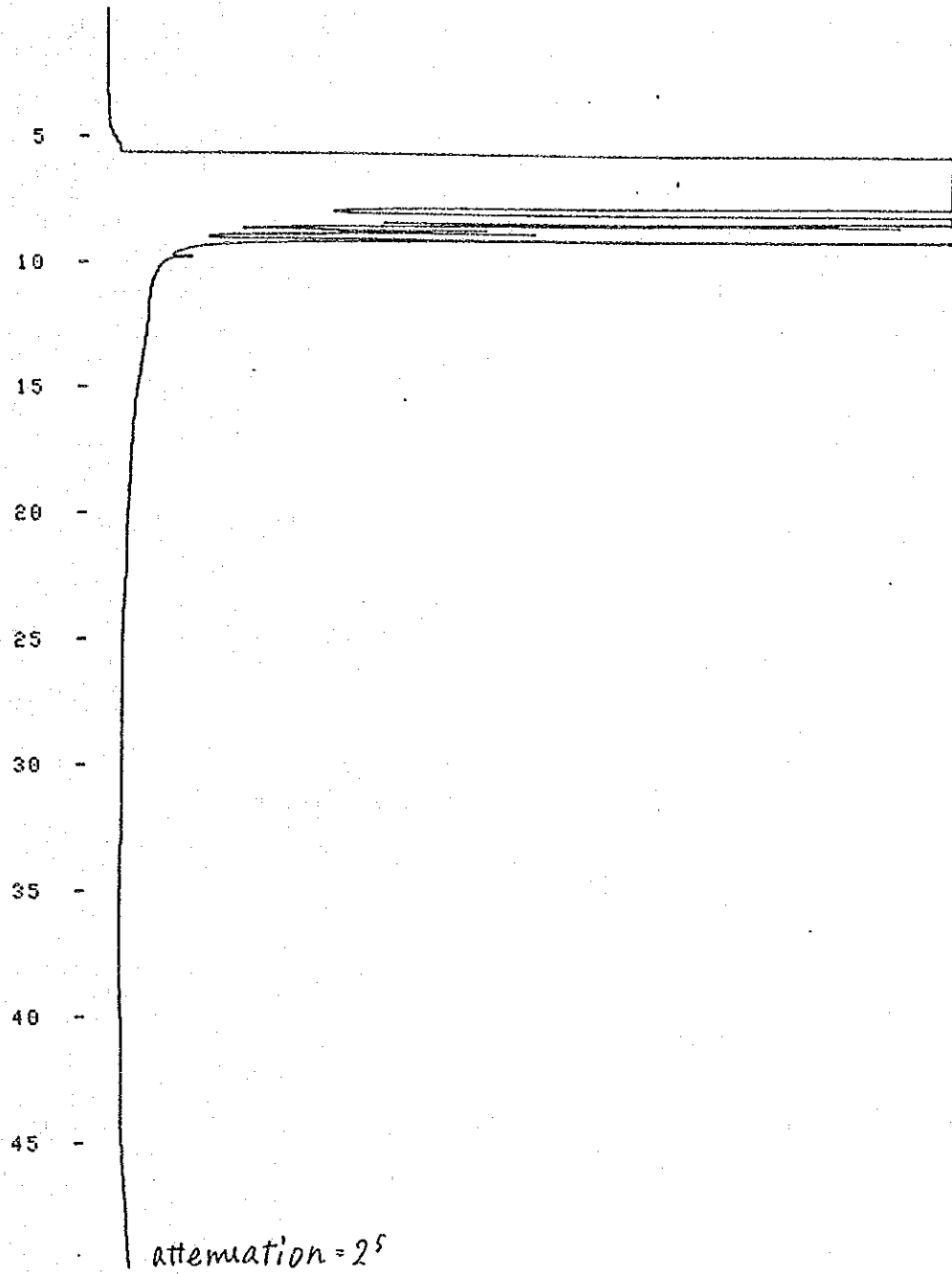
C21

C22

C23

Fig. 4. n-ヘキサン.

ANAL 4



WARNING NO PEAK

蒸留水中の重油の分析結果 (その2)

(予備実験における油のバランスを4エックするため
に行った分析)

1. 目的

次に述べる試料についてガスクロマトグラムを採取した。

- 1) 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の重油. 重油 + n-ヘキサン
 - 2) ライン洗浄液の n-ヘキサン抽出液. 機盤付着物 + n-ヘキサン 洗浄 (20ml)
 - 3) 蒸留残液の n-ヘキサン抽出液. 残液 + n-ヘキサン 抽出 (20ml)
 - 4) 海水 + 重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水の n-ヘキサン抽出液(蒸留温度 50 $^{\circ}\text{C}$). 50 $^{\circ}\text{C}$ 抽出物の抽出 (20ml)
 - 5) 海水 + 重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水の n-ヘキサン抽出液(蒸留温度 80 $^{\circ}\text{C}$). 80 $^{\circ}\text{C}$ の抽出物の抽出
- これらの試料は、貴社にて調製された。

2. 分析方法

2.1. 概要

重油を分析できるように調整したガスクロマトグラフに、試料1 μl を注入した。

2.2. 装置

GC分析条件

Instrument	:Shimadzu GC-9APF		
Column	:Fused silica capillary column CBP-1 50m \times 0.20mm i.d. 0.25 μm film thickness		
Temperature	:Column 40 $^{\circ}\text{C}$ (1.5min.) \rightarrow 310 $^{\circ}\text{C}$; 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Injection 300 $^{\circ}\text{C}$ Detector 300 $^{\circ}\text{C}$		
Carrier gas	:He 2.7 ml/min.	Inlet press	2.5 Kg/cm 2
Split ratio	:Splitless		
Detector	:FID ;Range 10 $^{\circ}$;Air 0.5Kg/cm 2 400ml/min. ;H $_2$ 0.5Kg/cm 2 40ml/min.		

3. 結果

各試料および n-ヘキサンのクロマトグラムをFig 1~6 に示した。

Fig. 1. 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の重油.

Fig. 2. ライン洗浄液の n-ヘキサン抽出液.

Fig. 3. 蒸留残液の n-ヘキサン抽出液.

Fig. 4. 海水 + 重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水の n-ヘキサン抽出液(蒸留温度 50 $^{\circ}\text{C}$).

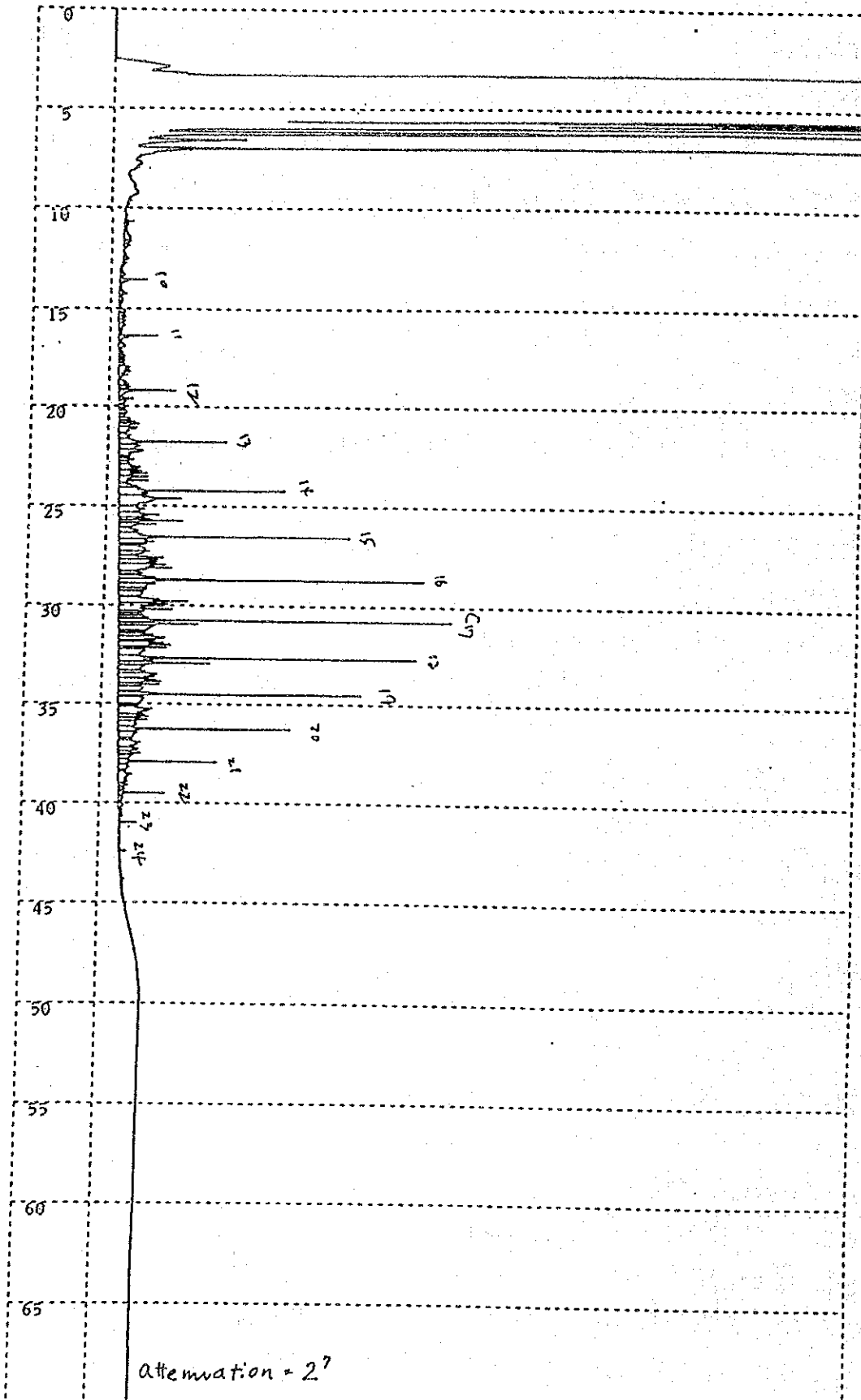
Fig. 5. 海水 + 重油1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の蒸留水の n-ヘキサン抽出液(蒸留温度 80 $^{\circ}\text{C}$).

Fig. 6. n-ヘキサン.

1000 μ g/ml の重油

Fig. 1

CHROMATOPAC C-R4A CH=1 REPORT No.=20 クロマト=2:EHIT14.C04 92/01/14 14:21:18



110

223-07000-01

211015

⊕ Shimadzu

** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	NIK	IDNO	CONC	NAME
1	1	9.646	2285	578			0.0441	
	2	9.847	2003	443			0.0386	
	3	10.276	3387	313			0.0654	
	4	10.632	6903	1440			0.1332	
	5	10.744	5661	526	V		0.1092	
	6	11.479	21379	1097	V		0.4126	
	7	11.62	9590	1294	V		0.1851	
	8	11.834	8934	1038	V		0.1724	
	9	12.277	2095	467			0.0404	
	10	12.45	8339	780	V		0.1609	
	11	12.706	5645	723			0.1089	
	12	13.09	3246	372			0.0626	
	13	13.249	7313	773	V		0.1411	
	14	13.524	26710	4395	V		0.5154	
	15	14.243	11635	1319	V		0.2245	
	16	14.495	7421	612	V		0.1432	
	17	14.712	3356	593	V		0.0648	
	18	14.915	1738	325			0.0335	
	19	15.102	10737	1084	V		0.2072	
	20	15.254	25488	1057	V		0.4919	
	21	15.873	13759	977	V		0.2655	
	22	16.2	3447	397	V		0.0665	
	23	16.43	32263	6350	SV		0.6226	
	24	16.691	836	188	T		0.0161	
	25	16.972	14364	1142	V		0.2772	
	26	17.288	3737	690			0.0721	
	27	17.46	6238	1138	V		0.1204	
	28	17.571	5862	892	V		0.1131	
	29	17.715	6099	927	V		0.1177	
	30	17.882	7123	966	V		0.1375	
	31	18.034	39632	1818	V		0.7648	
	32	18.91	17884	1657	V		0.3451	
	33	19.038	14211	1882	V		0.2742	
	34	19.202	44414	9017	V		0.8571	
	35	19.629	11426	2230	V		0.2205	
	36	19.757	10478	1194	V		0.2022	
	37	20.037	8008	1083	V		0.1545	
	38	20.163	5499	973	V		0.1061	
	39	20.312	10280	1369	V		0.1984	
	40	20.435	8816	1012	V		0.1701	
	41	20.626	13985	1816	V		0.2699	
	42	20.798	12830	2665	V		0.2476	
	43	20.913	21963	3372	V		0.4238	
	44	21.09	34157	2937	V		0.6592	
	45	21.481	23612	1882	V		0.4557	
	46	21.807	80368	17247	V		1.5509	
	47	22.01	38830	3465	V		0.7493	
	48	22.27	47735	3968	V		0.9212	
	49	22.567	9632	1728	V		0.1859	
	50	22.714	15959	2413	V		0.308	
	51	22.85	12335	1387	V		0.238	
	52	23.094	39517	3501	V		0.7626	
	53	23.293	41890	3778	V		0.8084	
	54	23.582	46882	4566	V		0.9047	
	55	24.029	23832	3021	V		0.4599	
	56	24.256	147662	26359	V		2.8495	
	57	24.634	160331	10145	V		3.094	
	58	25.174	60907	4319	V		1.1754	
	59	25.448	60425	6437	V		1.1661	
	60	25.645	28132	5229	V		0.5429	
	61	25.76	43970	10615	V		0.8485	
	62	25.926	44061	6275	V		0.8503	
	63	26.249	35588	3163	V		0.6868	
	64	26.56	161465	38711	V		3.1159	
	65	26.799	59865	5733	V		1.1553	
	66	26.933	28336	4662	V		0.5468	
	67	27.147	61984	4431	V		1.1962	
	68	27.286	52925	4985	V		1.0213	
	69	27.608	57458	7419	V		1.1088	
	70	27.734	66662	6311	V		1.2864	
	71	28.134	115497	8489	V		2.2288	
	72	28.392	36313	3901	V		0.7008	
	73	28.595	56990	6175	V		1.0998	
	74	28.728	180466	48935	V		3.4826	

Fig 1 のピーク情報

その1

21.9 mg

21.2 mg

C₁₁

31.0 mg

C₁₂

46.6

C₁₃

81.9

C₁₄

114.8

C₁₅

C₁₆

138.3

111

273-07000-01

911015

© Shimadzu

75	28.945	68181	6066	V	1.3157
76	29.176	37505	4591	V	0.7238
77	29.321	61301	3997	V	1.183
78	29.807	109390	11540	V	2.111
79	29.946	129322	8080	V	2.4956
80	30.327	29829	4348	V	0.5756
81	30.477	25620	4124	V	0.4944
82	30.618	37392	4966	V	0.7216
83	30.775	180794	55979	V	3.4889
84	30.964	72238	13113	V	1.394
85	31.103	82520	5887	V	1.5925
86	31.35	33995	4568	V	0.656
87	31.497	42821	5730	V	0.8264
88	31.656	64129	7769	V	1.2376
89	31.804	24464	5873	V	0.4721
90	31.883	15060	4998	V	0.2906
91	32.027	83407	8635	V	1.6096
92	32.184	38690	7751	V	0.7466
93	32.315	76397	4164	V	1.4743
94	32.709	187025	49487	V	3.6092
95	32.963	81207	15050	V	1.5671
96	33.122	60896	4520	V	1.1752
97	33.393	36304	4440	V	0.7006
98	33.512	78614	6454	V	1.5171
99	33.799	71322	6086	V	1.3764
100	34.047	39288	6578	V	0.7582
101	34.221	58709	4142	V	1.1329
102	34.54	142867	39226	V	2.757
103	34.885	85871	3913	V	1.6571
104	35.05	24442	3097	V	0.4717
105	35.278	87667	5659	V	1.6918
106	35.662	39836	4850	V	0.7687
107	35.821	37828	4835	V	0.73
108	36.061	43743	3138	V	0.8441
109	36.278	105671	27647	V	2.0392
110	36.49	42795	3128	V	0.8259
111	36.758	10754	2289	V	0.2075
112	36.825	8546	2209	V	0.1649
113	36.964	51786	3747	V	0.9994
114	37.269	30826	3275	V	0.5949
115	37.496	22877	3574	V	0.4415
116	37.612	26061	2467	V	0.5029
117	37.933	61485	14797	V	1.1865
118	38.19	22345	1775	V	0.4312
119	38.376	6286	1152	V	0.1213
120	38.563	43358	2105	V	0.8367
121	39.112	11810	1593	V	0.2279
122	39.276	9330	1051	V	0.18
123	39.512	26334	7372	V	0.5082
124	39.695	9933	708	V	0.1917
125	40.098	9675	785	V	0.1867
126	40.411	4061	557	V	0.0784
127	40.617	3933	428	V	0.0759
128	41.019	9064	2669	V	0.1749
129	41.187	1714	232	V	0.0331
130	41.345	955	217	V	0.0184
131	41.567	1134	189	V	0.0219
132	41.641	1330	173	V	0.0257
133	41.878	776	130	V	0.015
134	42.095	442	169	V	0.0085
136	42.457	3565	1248	V	0.0688
137	42.847	467	97	V	0.009
138	42.966	453	116	V	0.0087
139	43.317	578	80	V	0.0111
140	43.497	357	72	V	0.0069
141	43.834	1810	509	V	0.0349
145	44.833	1110	49	V	0.0214
146	45.158	854	325	V	0.0165
TOTAL		5181939	745764		99.9999

Fig. 1 のヒ-7 情報

C17 202 131.1

139.1

C18

109.8

C19

82.0

C20

49.2

C21

23.1

C22

7.1

C23

1.9

C24

1.1

5,181,939.6

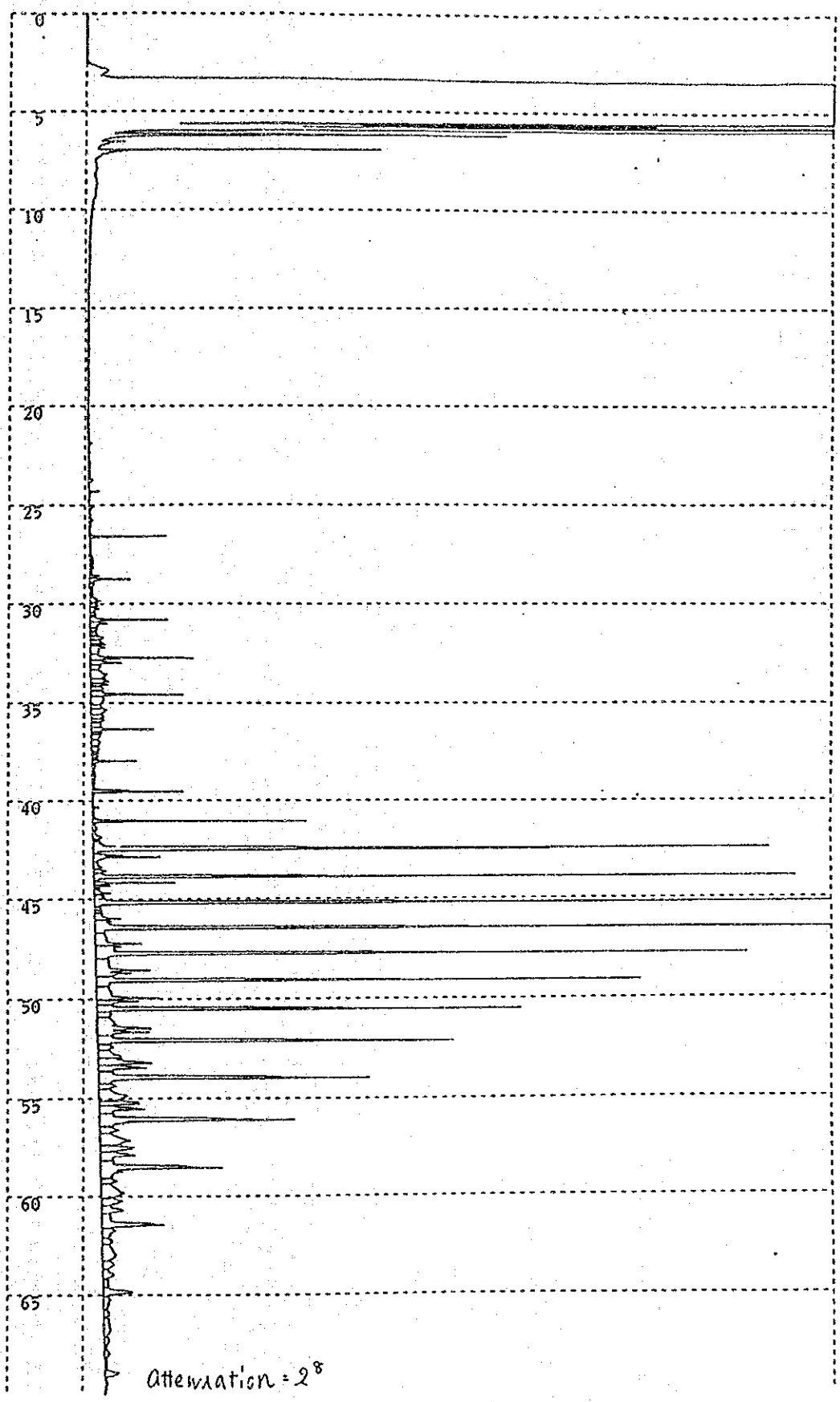
112 223-02000-01 911015 ⑤ Shimadzu

9/9

ライン洗浄液の n-ヘキサン抽出液

Fig. 2

CHROMATOPAC C-R4A CH=1 REPORT No.=21 クロマト=2:EHIT14.C01 92/01/14 10:09:57



113
223-02000-01
911013
Shimadzu

** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC
1	1	10.429	1525	285			0.0077
	2	12.133	1260	70			0.0064
	3	12.583	576	46			0.0029
	4	12.783	962	112	V		0.0049
	5	13.761	378	49			0.0019
	6	14.577	1069	58			0.0054
	7	15.524	1018	68			0.0051
	8	15.967	387	27	V		0.002
	9	16.683	577	37			0.0029
	10	17.014	2431	182	V		0.0123
	11	17.4	327	46	V		0.0017
	12	18.017	519	76			0.0026
	13	18.15	561	74	V		0.0028
	14	19.356	2744	252			0.0139
	15	20.783	386	32			0.0019
	16	21.05	352	56	V		0.0018
	17	21.252	1170	216	V		0.0059
	18	21.55	1123	80	V		0.0057
	19	21.733	895	112	V		0.0045
	20	21.899	8066	1079	V		0.0407
	21	22.397	2410	179	V		0.0122
	22	22.65	1125	99	V		0.0057
	23	22.901	8451	746	V		0.0427
	24	23.2	2238	228	V		0.0113
	25	23.498	3096	336	V		0.0156
	26	23.716	15600	1102	V		0.0788
	27	24.321	15982	3351	V		0.0807
	28	24.633	917	141	V		0.0046
	29	24.9	698	69	V		0.0035
	30	25.083	14689	1937			0.0742
	31	25.519	5598	637	V		0.0283
	32	25.819	12194	1509	V		0.0616
	33	26.004	4573	646	V		0.0231
	34	26.264	2017	218	V		0.0102
	35	26.621	90100	24783	V		0.455
	36	26.864	3753	496	V		0.0189
	37	27.017	3146	356	V		0.0159
	38	27.183	2477	359	V		0.0125
	39	27.29	3203	400	V		0.0162
	40	27.46	2982	481	V		0.0151
	41	27.674	9586	995	V		0.0484
	42	27.817	4079	1106	V		0.0206
	43	27.864	7965	1131	V		0.0402
	44	28.026	6576	1378	V		0.0332
	45	28.194	14255	1401	V		0.072
	46	28.599	23018	3250	V		0.1162
	47	28.776	55422	13516	V		0.2799
	48	29.008	15784	1244	V		0.0797
	49	29.283	5997	822	V		0.0303
	50	29.375	6942	834	V		0.0351
	51	29.555	7401	985	V		0.0374
	52	29.856	35836	3586	V		0.181
	53	30.004	27389	2795	V		0.1383
	54	30.271	28673	3084	V		0.1448
	55	30.532	12071	1702	V		0.061
	56	30.65	8543	1798	V		0.0431
	57	30.823	108768	25504	V		0.5492
	58	31.015	54079	5691	V		0.2731
	59	31.267	18053	2175	V		0.0912
	60	31.45	12919	1970	V		0.0652
	61	31.557	16532	2392	V		0.0835
	62	31.712	41217	4449	V		0.2081
	63	31.981	39974	4215	V		0.2019
	64	32.079	26199	4860	V		0.1323
	65	32.24	69252	4831	V		0.3497
	66	32.76	157152	33589	V		0.7936
	67	33.016	78298	10096	V		0.3954
	68	33.185	41458	3401	V		0.2093
	69	33.567	103980	5419	V		0.5251
	70	33.949	63136	5873	V		0.3188
	71	34.104	40130	5575	V		0.2026
	72	34.278	48956	4107	V		0.2472
	73	34.592	157473	31190	V		0.7952
	74	34.772	92490	4410	V		0.467
	75	35.093	40216	3223	V		0.2031
	76	35.33	70669	5317	V		0.3568

NAME

Fig. 2 のピーク情報
その1

1 1 4

223-02000-01

911015

Standard

77	35.715	47438	4318	V	0.2395
78	35.873	38834	4454	V	0.1961
79	36.109	48960	3314	V	0.2472
80	36.326	97032	20329	V	0.49
81	36.51	22054	3529	V	0.1114
82	36.65	44188	3054	V	0.2231
83	37.012	45266	2947	V	0.2286
84	37.314	35608	2535	V	0.1798
85	37.55	15186	2421	V	0.0767
86	37.662	17306	2013	V	0.0874
87	37.809	12653	1692	V	0.0639
88	37.976	58538	14936	V	0.2956
89	38.229	14393	1117	V	0.0727
90	38.433	5846	694	V	0.0295
91	38.604	7191	950	V	0.0363
92	38.739	11282	1233	V	0.057
93	38.908	6512	794	V	0.0329
94	39.148	5907	737	V	0.0298
95	39.308	4366	617	V	0.022
96	39.553	135651	28708	V	0.685
97	39.767	1958	212	V	0.0099
98	39.967	624	150	V	0.0032
99	40.129	1075	166	V	0.0054
100	40.357	7843	2188	V	0.0396
101	40.522	1117	367	V	0.0056
102	40.7	3244	426	V	0.0164
103	41.061	243769	68975	V	1.2309
104	41.393	18578	1263	V	0.0938
105	41.832	36456	2919	V	0.1841
106	42	11249	2351	V	0.0568
107	42.517	1503817	136924	V	7.5937
108	42.873	133690	22028	V	0.6751
109	43.376	36042	2997	V	0.182
110	43.557	36992	4167	V	0.1868
111	43.907	988559	229178	V	4.9918
112	44.192	97023	27294	V	0.4899
113	44.332	24965	5111	V	0.1261
114	44.5	9663	1688	V	0.0488
115	44.713	38093	5264	V	0.1924
116	45.238	1376948	275282	V	6.9531
117	45.483	18816	1951	V	0.095
118	45.65	22047	2243	V	0.1113
119	45.999	71689	8233	V	0.362
120	46.505	1478991	278324	V	7.4683
121	47.255	170941	15212	V	0.8632
122	47.768	1325359	173072	V	6.6925
123	48.557	318324	15186	V	1.6074
124	49.102	1076971	146671	V	5.4383
125	49.958	273012	18146	V	1.3786
126	50.141	109569	13102	V	0.5533
127	50.544	893904	135603	V	4.5139
128	50.749	69295	4728	V	0.3499
129	51.71	416106	16445	V	2.1012
130	52.156	827056	98209	V	4.1763
131	52.455	76520	5135	V	0.3864
132	52.916	134403	7594	V	0.6787
133	53.248	221950	16442	V	1.1208
134	53.487	154682	15488	V	0.7811
135	54.003	811655	83256	V	4.0985
136	54.385	73330	5825	V	0.3703
137	54.876	238247	9659	V	1.2031
138	55.196	143045	12911	V	0.7223
139	55.536	183728	14895	V	0.9278
140	56.112	683929	63292	V	3.4536
141	56.621	91886	6138	V	0.464
142	57.151	250348	10236	V	1.2642
143	57.521	159186	11155	V	0.8038
144	57.914	175545	11577	V	0.8864
145	58.573	551589	39033	V	2.7853
146	59.226	65136	5244	V	0.3289
147	59.826	227048	7602	V	1.1465
148	60.237	108369	6528	V	0.5472
149	60.702	109311	7121	V	0.552
150	61.45	300271	20943	V	1.5163
151	61.732	91189	4420	V	0.4605
152	62.288	54819	3412	V	0.2768
153	62.982	162608	4488	V	0.8211
154	63.456	70154	3580	V	0.3542
155	63.989	69190	3589	V	0.3494

Fig. 2 のヒート情報

その2

115

223-02000-01

911015

© Shimadzu

156	64.467	36465	1589	V	0.1841
157	64.86	133567	9704	V	0.6745
158	65.259	58502	2174	V	0.2954
159	65.947	29482	1657	V	0.1489
160	66.693	88534	2047	V	0.4471
161	67.194	34701	1417	V	0.1752
162	67.892	31665	1541	V	0.1599
163	68.444	12716	622	V	0.0642
164	68.9	65999	4297	V	0.3333
165	69.438	13728	682	V	0.0693

Fig. 2のc-7情報
その3

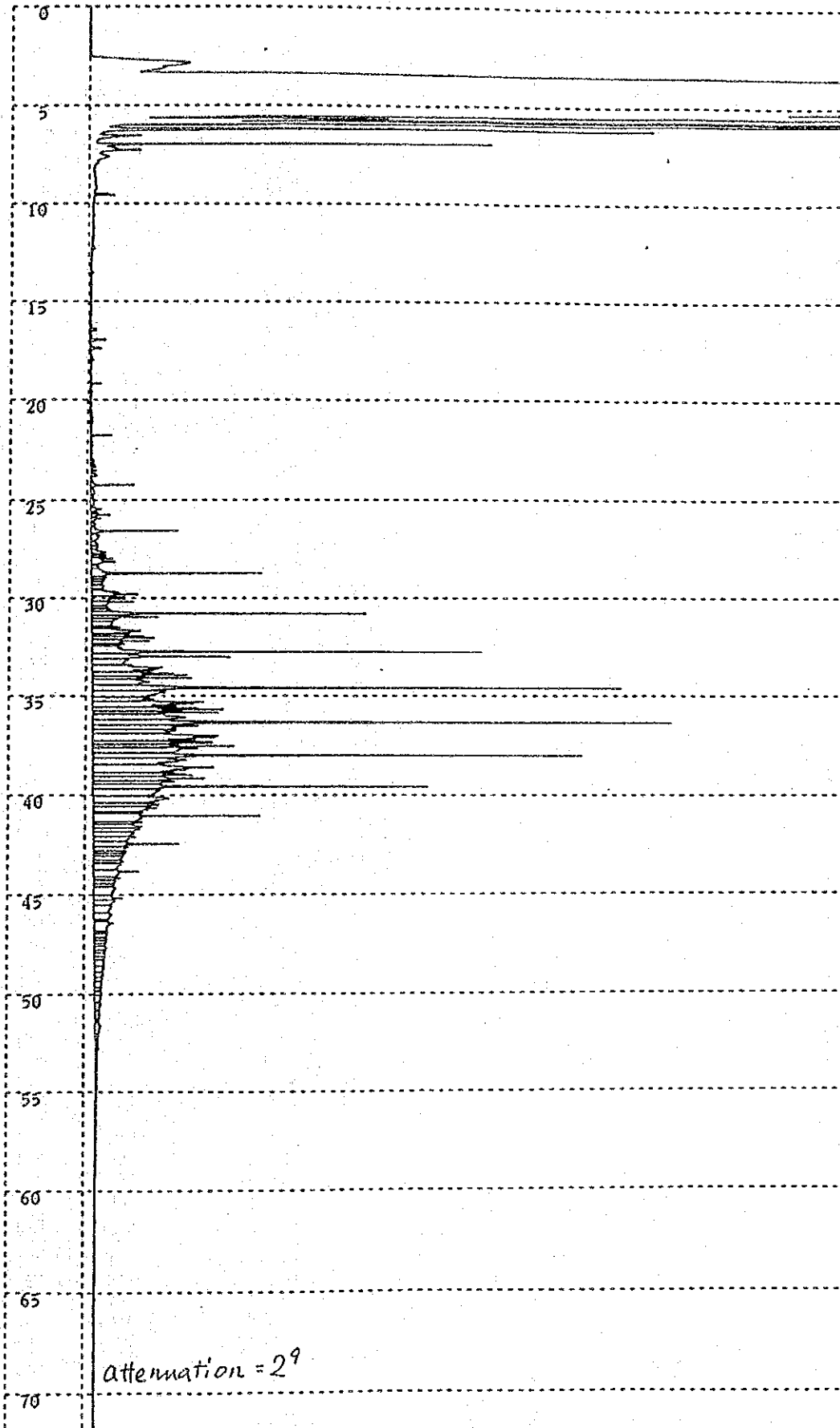
TOTAL	19803512	2470692	100
-------	----------	---------	-----

1.9804
x10⁷

蒸留残液のn-ヘキサン抽出液

Fig. 3

CHROMATOPAC C-R4A CH=1 REPORT No.=19 クロマト=2:EHIT14.C02 92/01/14 11:42:09



106

223-02000-01

911015

⊕ Shimadzu

** 定基計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	9.533	59892	4442			0.1416	
	2	9.882	3045	353			0.0072	
	3	10.195	2193	254			0.0052	
	4	10.333	3082	368	V		0.0073	
	5	10.606	15488	1440	V		0.0366	
	6	10.99	4355	516	V		0.0103	
	7	11.36	22809	1029	V		0.0539	
	8	11.607	13057	1258	V		0.0309	
	9	11.819	12557	1134	V		0.0297	
	10	12.225	5845	2107			0.0138	
	11	12.356	9786	2422			0.0231	
	12	13.093	1625	193			0.0038	
	13	13.283	898	135	V		0.0021	
	14	13.529	10335	2089	V		0.0244	
	15	13.967	601	129			0.0014	
	16	14.237	2133	499			0.005	
	17	14.386	1087	170	V		0.0026	
	18	14.591	571	191			0.0014	
	19	14.715	1347	207			0.0032	
	20	15.442	2103	477			0.005	
	21	15.628	2861	545			0.0068	
	22	16.058	959	220			0.0023	
	23	16.24	1929	243	V		0.0046	
	24	16.509	35724	4203	V		0.0845	
	25	16.843	1823	358	V		0.0043	
	26	16.996	57759	10321	SV		0.1365	
	27	17.264	46402	433	T		0.1097	
	28	17.731	609	144	TV		0.0014	
	29	17.863	4807	1435	V		0.0114	
	30	18.015	10744	2620	V		0.0254	
	31	18.142	3973	867	V		0.0094	
	32	18.252	5571	1146	V		0.0132	
	33	18.44	4475	971	V		0.0106	
	34	18.749	798	243			0.0019	
	35	18.909	3782	803	V		0.0089	
	36	19.036	2736	379	V		0.0065	
	37	19.198	28102	6940	V		0.0664	
	38	19.625	10202	1472	V		0.0241	
	39	19.85	2040	566	V		0.0048	
	40	19.998	2569	523			0.0061	
	41	20.161	1623	378	V		0.0038	
	42	20.307	6066	859	V		0.0143	
	43	20.625	8879	1177	V		0.021	
	44	20.793	5802	1395	V		0.0137	
	45	20.912	9989	1957	V		0.0236	
	46	21.088	12218	1908	V		0.0289	
	47	21.35	1458	307	V		0.0034	
	48	21.486	2067	474			0.0049	
	49	21.614	3833	760	V		0.0091	
	50	21.807	51674	13749	V		0.1222	
	51	22.146	7162	944	V		0.0169	
	52	22.308	8950	1764	V		0.0212	
	53	22.431	2573	514	V		0.0061	
	54	22.56	3967	860	V		0.0094	
	55	22.721	6187	1046	V		0.0146	
	56	22.831	3045	489	V		0.0072	
	57	23.092	25872	2674	V		0.0612	
	58	23.29	11447	2846	V		0.0271	
	59	23.408	18175	3985	V		0.043	
	60	23.58	16465	3672	V		0.0389	
	61	23.762	15281	4061	V		0.0361	
	62	24.256	113837	27981	V		0.2691	
	63	24.541	31297	2580	V		0.074	
	64	24.82	11720	1651	V		0.0277	
	65	25.177	43132	2515	V		0.102	
	66	25.445	55486	6964	V		0.1312	
	67	25.644	19110	5099	V		0.0452	
	68	25.76	50406	12991	V		0.1192	
	69	25.926	42985	7317	V		0.1016	
	70	26.207	28684	2715	V		0.0678	
	71	26.564	216054	53998	V		0.5107	
	72	26.805	88596	5941	V		0.2094	
	73	27.236	47606	4311	V		0.1125	
	74	27.362	42005	4398	V		0.0993	
	75	27.615	78250	9266	V		0.185	
	76	27.74	43510	10230	V		0.1029	
	77	27.814	51274	7651	V		0.1212	

Fig. 3のC-7情報

その1

107

22302000-01

911015

© Shinodaru

78	28.1	173109	7376	V	0.4092
79	28.407	51468	4976	V	0.1217
80	28.745	464127	106498	V	1.0972
81	28.954	64387	10516	V	0.1522
82	29.047	66490	8989	V	0.1572
83	29.177	63731	7527	V	0.1507
84	29.329	29766	8008	V	0.0704
85	29.5	87072	7673	V	0.2058
86	29.824	305719	31874	V	0.7227
87	29.958	232759	22773	V	0.5502
88	30.227	186064	28499	V	0.4399
89	30.481	80634	11107	V	0.1906
90	30.596	104887	12675	V	0.248
91	30.811	661263	172706	V	1.5632
92	30.99	232377	44871	V	0.5493
93	31.095	153522	17519	V	0.3629
94	31.252	199802	14338	V	0.4723
95	31.51	88552	19024	V	0.2093
96	31.676	310508	33022	V	0.734
97	31.825	85705	25583	V	0.2026
98	31.899	180879	23283	V	0.4276
99	32.048	216966	40411	V	0.5129
100	32.207	287772	38532	V	0.6803
101	32.357	135258	22294	V	0.3197
102	32.77	1216974	251284	V	2.8769
103	33.008	622420	92058	V	1.4714
104	33.156	376010	25263	V	0.8889
105	33.427	101905	26794	V	0.2409
106	33.548	667050	47183	V	1.5769
107	33.934	562418	61097	V	1.3295
108	34.088	350858	64982	V	0.8294
109	34.263	590948	36726	V	1.397
110	34.631	1830776	327646	V	4.3279
111	34.933	817629	44028	V	1.9329
112	35.145	489201	41214	V	1.1565
113	35.331	972150	73355	V	2.2981
114	35.722	692959	86597	V	1.6381
115	35.877	572566	84123	V	1.3535
116	36.12	892989	63606	V	2.111
117	36.388	2043932	387507	V	4.8318
118	36.555	751508	71700	V	1.7765
119	36.733	624485	56591	V	1.4763
120	37.126	1421247	82133	V	3.3598
121	37.327	703147	80034	V	1.6622
122	37.56	629839	93484	V	1.4889
123	37.682	940191	70877	V	2.2226
124	38.038	1729399	329943	V	4.0883
125	38.258	1052833	63470	V	2.4889
126	38.628	1375549	81582	V	3.2518
127	38.966	597067	50704	V	1.4114
128	39.168	696754	72880	V	1.6471
129	39.33	526470	55519	V	1.2446
130	39.592	1115726	215507	V	2.6375
131	39.754	868426	45557	V	2.0529
132	40.147	900598	51428	V	2.129
133	40.46	432323	44932	V	1.022
134	40.633	546308	38026	V	1.2915
135	40.903	228025	33680	V	0.539
136	41.074	946469	111370	V	2.2374
137	41.391	269315	33423	V	0.6367
138	41.6	322419	32657	V	0.7622
139	41.694	309654	29703	V	0.732
140	41.917	360684	27741	V	0.8526
141	42.13	361420	28619	V	0.8544
142	42.497	434754	54474	V	1.0277
143	42.65	258122	24013	V	0.6102
144	42.875	163635	22793	V	0.3868
145	42.995	162179	21965	V	0.3834
146	43.142	224250	20207	V	0.5301
147	43.32	188797	19793	V	0.4463
148	43.522	316172	19210	V	0.7474
149	43.865	372997	29153	V	0.8818
150	44.19	137717	18029	V	0.3256
151	44.341	169298	15362	V	0.4002
152	44.492	119037	14118	V	0.2814
153	44.666	315787	14370	V	0.7465
154	45.183	198988	18931	V	0.4704
155	45.329	190666	14816	V	0.4507
156	45.579	253599	11362	V	0.5995
157	46.012	200752	12225	V	0.4746

Fig. 3 の C₀-7 情報
その 2