

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

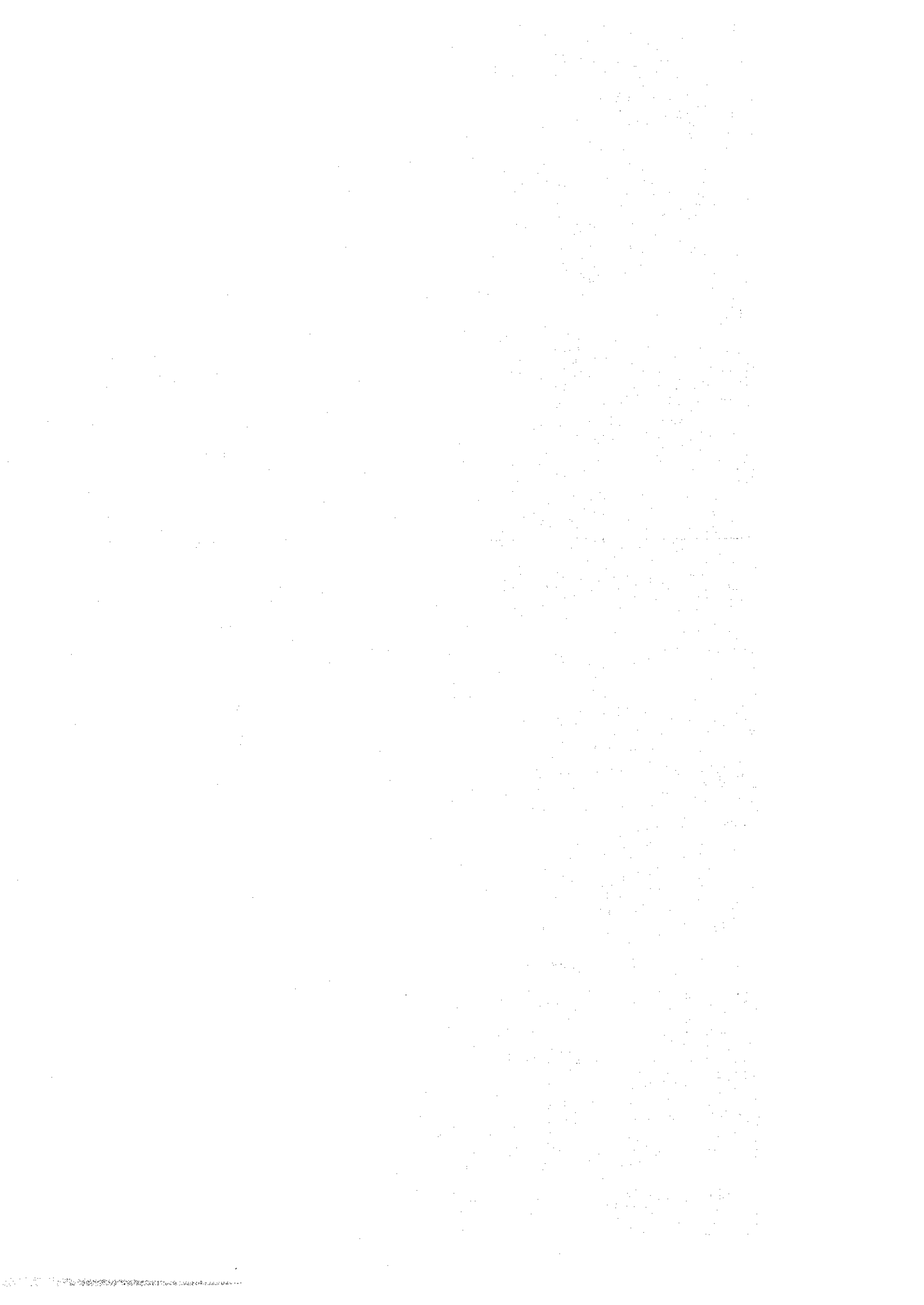
主 文

平成 4 年 7 月

国際協力事業団

鉦調資

92-134(1/2)



JICA LIBRARY



1099502(5)

24094

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

主 文

平成 4 年 7 月

国際協力事業団

国際協力事業団

24094

序 文

日本国政府は、サウディ・アラビア王国政府の要請に基づき、我が国の海水淡水化技術の同国への移転にかかる協力を行うことを決定し、国際協力事業団がこの調査を実施しました。

当事業団は、本協力のうちの共同研究部門については、平成3年10月から平成4年2月までの間、財団法人造水促進センターの研究者チームを現地に派遣しました。

同チームは、サウディ・アラビア王国海水淡水化公団の研究者とともに、実験研究及び文献調査を実施し、帰国後の国内作業を経て、ここに本報告書完成の運びとなりました。

この報告書が、サウディ・アラビア王国の海水淡水化技術の振興に寄与するとともに、両国の友好・親善の一層の発展に役立つことを願うものです。

最後に、調査にご協力とご支援をいただいた関係各位に対し、心より感謝申し上げます。

平成4年7月

国際協力事業団
総裁 柳谷 健介

目次

第1章 背景及び概要

- 1.1 背景及び目的 -----1.1
- 1.2 経緯 -----1.1
- 1.3 研究協力の概要-----1.2

第2章 共同研究の内容及び実施方法

- 2.1 共同研究テーマ -----2.1
- 2.2 共同研究テーマの内容 -----2.2
- 2.3 共同研究活動の実施体制 -----2.6
- 2.4 実験研究及び文献調査研究の実施経過 -----2.9
- 2.5 研究センターの運営指針策定の方針 -----2.10
- 2.6 「技術移転」の実施方針及び方法 -----2.12

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 -----3.1.1-45
- 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 -----3.2.1-40
- 3.3 R-2 海水の前処理実験 -----3.3.1-52
- 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 --3.4.1-32

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 -----4.1.1-120
- 4.2 M-3 腐食測定器による腐食に関する研究 -----4.2.1-96
- 4.3 R-1 逆浸透における殺菌法に関する研究 -----4.3.1-85
- 4.4 R-3 膜洗浄排水の処理に関する研究 -----4.4.1-56
- 4.5 R-4 膜の選定に関する研究 -----4.5.1-55
- 4.6 R-5 汚れた膜の化学洗浄に関する研究 -----4.6.1-27
- 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-4.7.1-81

第5章 研究センターの運営指針

5.1	海水淡水化の現状	5.1
5.2	SWCC研究センターの現状	5.3
5.3	SWCCにおける研究所の位置づけ	5.5
5.4	研究センターの運営	5.7
5.5	人材育成	5.13
5.6	情報管理	5.14
5.7	研究施設・機器等の保守・管理	5.19

第6章 技術移転

6.1	背景	6.1
6.2	サウディ人研究員の現状	6.1
6.3	実施方法	6.2
6.4	実施結果	6.3
6.5	各テーマ毎の具体的技術移転内容	6.4
別添資料 6.1	各テーマの具体的技術移転内容	6.5

第7章 まとめ

7.1	蒸発法	7.1
7.2	逆浸透法	7.2
7.3	研究センターの運営指針	7.4
7.4	技術移転	7.5
7.5	総括	7.5

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 日本におけるサウディ人研究員の研修
- 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章では実験研究、第4章で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 共同研究テーマ

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。

M S F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

R O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 共同研究テーマの内容

各テーマの具体的内容は以下の通りである。

(1) M-1 スケール防止に関する室内実験（実験研究、その1）

スケール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らかにすることを目的とした。

(2) M-2 数種類の材料の腐食傾向に関する研究（文献調査研究、その1）

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。

(3) M-3 腐食測定器による腐食に関する研究（文献調査研究、その2）

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。

(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（実験研究、その2）

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。

(5) R-1 逆浸透における殺菌法に関する研究（文献調査研究、その3）

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。

(6) R-2 海水の前処理実験（実験研究、その3）

逆浸透膜の油分による劣化を防止するため、海水の凝集沈澱・砂ろ過法による油分除去の可能性を調査し、最適条件を実験室規模の実験で求め、次の段階で実施することになる平膜試験、パイロットプラント試験等による連続試験を実施する際の基礎資料を得ることを目的とした。

(7) R-3 膜洗浄排水の処理に関する研究 (文献調査研究、その4)

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、整理し、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った。

(8) R-4 膜の選定に関する研究 (文献調査研究、その5)

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。

(9) R-5 汚れた膜の化学洗浄に関する研究 (文献調査研究、その6)

最近アラビア湾岸地帯では、海水が生活廃水や産業廃水で汚染され、また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膜に汚染物質が流入したときの膜性能への影響及びその試験方法について文献調査を実施した。

(10) R-6 ハイブリッド型逆浸透法における膜の選択実験（実験研究、その4）

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。

(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

（文献調査研究、その7）

逆浸透法（RO）淡水化プラントに関連する下記に述べる分野での分析法を紹介することを目的とした。

- ① 汚染海水の分析法
- ② 工程ごとの水質分析法
- ③ ROプラントからの廃水の分析法
- ④ 膜のファウリングの原因となる物質の分析法

2.3 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) JICA及びSWCC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(JTT)を置いた。
- (3) JICA及びSWCC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) チームリーダーの下にRO関係2グループ、MSF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2.1のようになる。また、SWCC及びJICAの研究テーマごとの担当者を表2.1に示す。

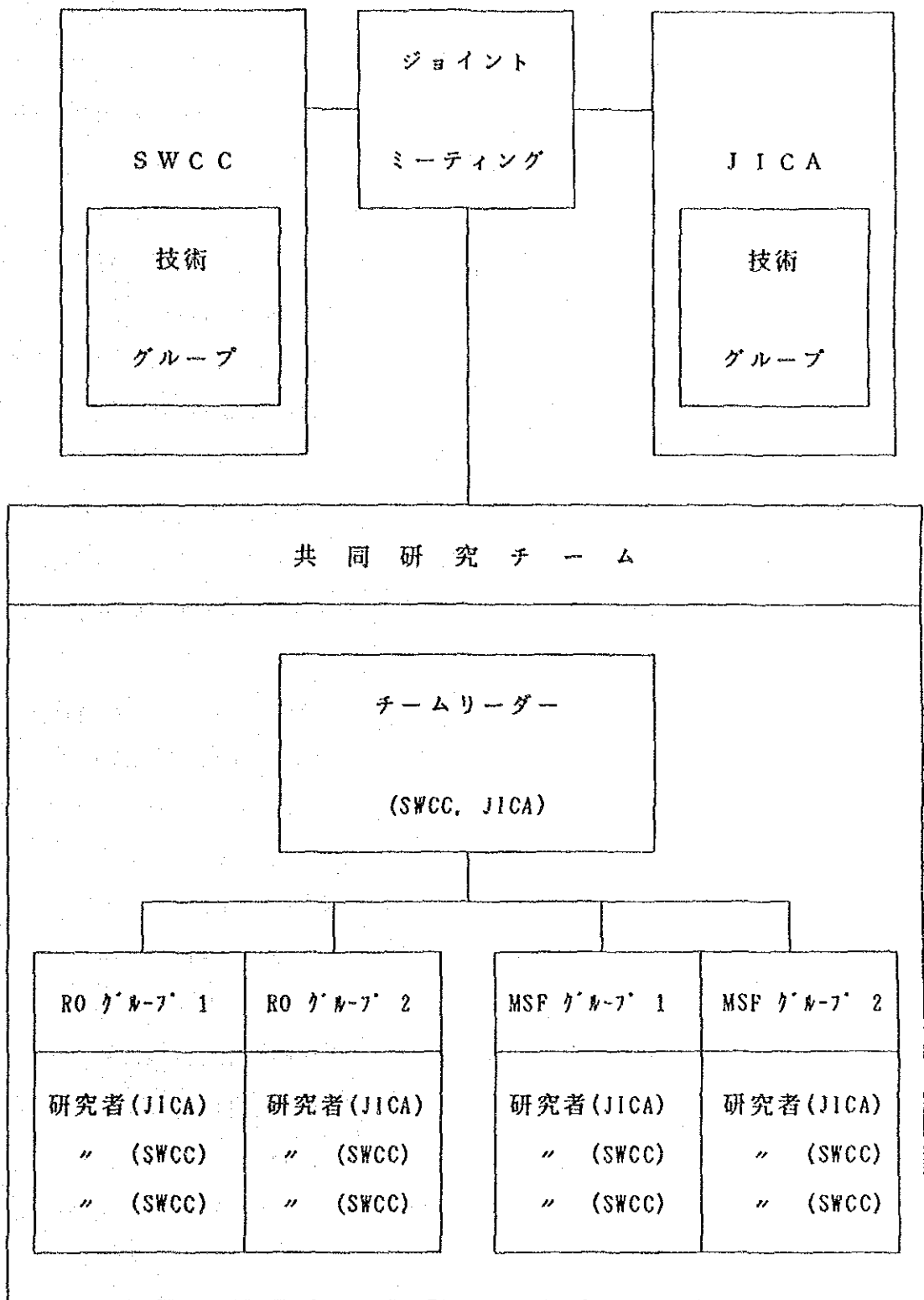


図 2. 1 共同研究の実施体制

表 2. 1 研究テーマごとの担当者

テーマNO	研究の種類	JICAチーム	SWCCチーム
M 1	実験研究	浜田 忠嗣 藤田 航三	Dr. Essam E. P. 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	梶野 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

2.4 実験研究及び文献調査研究の実施経過

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。

2.5 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

海水淡水化技術の現状を包括的に概観し、将来の在り方について論じた。

(2) SWCC研究センターの現状

SWCCの研究所の現状を概観し、研究センターの特色、問題点等を解析した。

(3) SWCCにおける研究センターの位置付け

次に、SWCCにおける研究所の位置付けを基本的考え方及び役割につき考察し、海水淡水化プラントのユーザーとしての研究開発の必要性を指摘し、さらに、ユーザーとしての研究開発項目を例示した。

(4) 研究センターの運営

上記の役割を遂行するための研究センターの運営・管理方針について論じ、まず組織の考え方、研究開発計画の策定、実施及び評価の方法について述べ、研究開発状況の管理についても言及した。

さらに研究者の士気を高め、資質の向上を促進する研究開発、外部との交流及び研究環境の整備について説明した。

(5) 人材育成

人材育成については、研究活動の基本パターン、研究能力のライフサイクルなど管理者が研究員を観察する視点を述べた。また、研究者を教育・訓練していく考え方を説明した。

(6) 情報管理

情報管理については、科学技術情報のデータベースによる検索の重要性と利用、工業所有権制度の意義及び利用など、今後の研究活動に重要度の増

す事項を説明した。

(7) 研究施設・機器等の保守・管理

研究センターの施設・機器の保守・管理に関し、日本の同種の研究所を参考とし、蓄積された知見を記述した。

2. 6 「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、J I C A チームは下記の方法を採用した。
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 文献調査能力の向上のため、情報データベースによる検索技術に関する研修会を行うとともに、「文献調査研究」において一部を共同で実施した。
- ② 研究実行計画を立案する能力を養うため、
 - ・必要に応じ、関連する専門分野の基本概念を講義した。
 - ・関連文献を紹介するとともに、一部文献調査を行わせた。
 - ・研究実行計画の概要を説明し、細部を考えさせるか、共同で検討した。
- ③ 実験計画を立案する能力を養うため、
 - ・関連する実験技術の紹介をした。
 - ・共同で実験計画を検討した。
- ④ 実験技術の向上のため、
 - ・新しい実験技術を習得させるよう努力した。
 - ・共同で実験を行った。
- ⑤ 実験データの解析能力向上のため、共同でデータの解析を行った。
- ⑥ 報告書作成技術向上のため、一部を独自で作成させ添削を実施した。



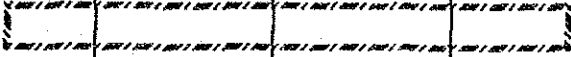


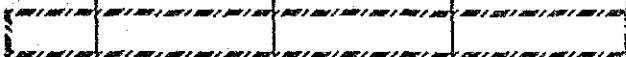









参考資料 2. 1-1 本共同研究の業務従事者氏名及び業務分担内容（その1）

番号	氏名	担当	業務内容
1	後藤藤太郎	総括及び研究計画	業務全体の取りまとめ責任者 国内業務：同上 現地業務：カウンターパートとの交渉、調査団取りまとめ
2	浜田 忠嗣	M-1 蒸発法(スケール防止)	スケール防止技術に関する実験研究の実施及び蒸発法関係調査の総括 国内業務：実験計画及び報告書の作成 現地業務：①基礎実験の実施指導 ②文献調査及び関連情報の整理 ③蒸発法全般の調査結果報告
3	藤田 航三	M-1 蒸発法(スケール防止)	スケール防止技術について 文献査調及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
4	藤原 和雄	M-2 蒸発法(腐食防止)	腐食の実態把握及び今後の研究の方向について 文献査調及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
5	梶野 秀夫	M-3 蒸発法(腐食防止)	腐食速度の非破壊的計測技術について 文献査調及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
6	浜尾 良雄	M-4 蒸発法(油分分析)	分散油の分析法及び模擬試料の調製について 国内業務：実験計画及び報告書の作成 現地業務：基礎実験の実施指導並びに文献調査及び関連情報の整理
7	井上 司郎	M-4 蒸発法(油分分析)	油の分析法について 文献査調及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
8	杉本 幸信	R-1 逆浸透法(殺菌法)	殺菌法について 国内業務：文献調査及び及び関連情報の整理 現地業務：研究手法に関する指導

参考資料 2. 1 - 2 本共同研究の業務従事者氏名及び業務分担内容 (その 2)

番号	氏名	担当	業務内容
9	北川 正博	R-2 逆浸透法(前処理)	油除去技術に関する実験研究及び文献調査の実施 国内業務：実験計画及び報告書の作成 現地業務：基礎実験の実施指導並びに文献調査及び関連情報の整理
10	梅林寺良一	R-2 逆浸透法(前処理)	油除去技術について 文献調査及び及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
11	久保 幸彦	R-3 逆浸透法(膜洗浄)	洗浄廃水処理技術について 文献調査及び及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
12	谷口 良雄	R-4 逆浸透法(膜選択)	RO法(膜の選択)及びRO法関係調査の総括 国内業務：文献調査及び及び関連情報の整理 現地業務：研究手法に関する指導及びRO法関係全般の調査結果報告
13	倉友 録治	R-5 逆浸透法(膜洗浄)	膜洗浄について 文献調査及び及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
14	平井 光芳	R-6 逆浸透法(膜選択)	ルーズRO膜に関する実験研究及び文献調査の実施 国内業務：文献調査及び及び関連情報の整理 現地業務：基礎実験の実施指導並びに文献調査及び関連情報の整理
15	岩堀 博	R-6 逆浸透法(膜選択)	ルーズRO膜について 国内業務：文献調査及び及び関連情報の整理 現地業務：基礎実験結果の報告
16	田中 良弘	R-7 逆浸透法(分析法)	蒸留水、ブラインの分析法について 文献調査及び及び関連情報の整理 (国内業務のみ)
17	長谷場 滋	研究計画	蒸発法及び逆浸透法全般の研究計画の作成 国内業務：現地調査結果の取りまとめ 現地業務：上記調査に必要な資料の収集及び現地調査事項の取りまとめ

参考資料 2. 2 現地調査の団員名簿及びスケジュール

NO	氏名	'91 10	11	12	'92 1	2
1	後藤 藤太郎	24 11/1 				20 28 
2	浜田 忠嗣	24 			20	20 28 
4	藤原 和雄	24 11/1 				
6	浜尾 良雄	24 			30	
8	杉本 幸信	24 11/1 				
9	北川 正博	24 			20	20 28 
12	谷口 良雄	24 11/1 				20 28 
14	平井 光芳	24 			30	
16	田中 良弘	24 11/1 				
17	長谷場 滋	24 11/1 				20 28 

第 3 章 實驗研究

3.1 M-1 スケール防止に関する室内実験

M S F 海水淡水化

実験研究、その1、M-1

スケール防止に関する室内実験

「油汚染海水を原海水としたM S Fプラントにおけるスケーリング防止」

1992年7月

浜田 忠嗣

藤田 航三

国際協力事業団

Essam E. F. El-Sayed

Saad A Al-Sulami

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒言	3. 1. 1
2. 文献調査	3. 1. 2
2.1 スケリングのメカニズム	3. 1. 2
2.2 スケルの析出防止技術	3. 1. 3
2.2.1 ソフトスケル	3. 1. 3
2.2.2 ハードスケル	3. 1. 5
2.3 本実験研究の取組方針	3. 1. 8
3. 実験	3. 1. 9
3.1 実験計画	3. 1. 9
3.1.1 過飽和状態の破壊と沈澱の生成	3. 1. 9
3.1.2 沈澱の生成量とM-アルカリ度の減少	3. 1. 10
3.2 実験条件	3. 1. 11
3.3 実験方法	3. 1. 13
3.3.1 濃縮海水 (ブライツ) の調製	3. 1. 13
3.3.2 沈澱の析出実験	3. 1. 16
4. 実験結果および考察	3. 1. 23
4.1 実験結果	3. 1. 23
4.2 考察	3. 1. 33
4.2.1 スケル抑制剤の作用に関する評価法	3. 1. 33
4.2.2 M-アルカリ度による各種影響因子の評価	3. 1. 33
4.2.3 スケル抑制剤による結晶歪み効果	3. 1. 41
5. 結論	3. 1. 44
6. 今後の課題	3. 1. 45
引用文献	3. 1. 45

表 目 次

表 2.1.1	M成分の溶解度	3.1.3
表 3.2.1	実験条件	3.1.12
表 3.3.1	原海水およびブラインの化学組成	3.1.15
表 3.3.2	供試重油中の炭化水素の濃度	3.1.18
表 4.1.1	走査型電子顕微鏡(SEM) 観察用沈澱物	3.1.23
表 4.1.2	各実験条件におけるM-7カリ度測定結果	3.1.24

目 次

図 2.1.1	海水中のスケール成分の析出過程	3.1.2
図 2.2.1	海水中における全炭酸-全アルカリ度-炭酸ガス分圧の平衡関係	3.1.6
図 2.2.2	海水中における硫酸カルシウムの析出限界	3.1.7
図 3.1.1	1N Na ₂ CO ₃ 添加量とブライド中のM-アルカリ度との関係	3.1.10
図 3.3.1	海水の濃縮に使用したローリー インボロー	3.1.14
図 3.3.2	沈澱析出実験に使用した実験装置	3.1.14
図 3.3.3	油 100ppm 添加、ミキ-で 20秒 間攪拌後の油滴の粒径	3.1.16
図 3.3.4-1	添加したA重油のガスマトリックス分析結果(C1~C12)	3.1.19
図 3.3.4-2	添加したA重油のガスマトリックスの定量計算結果(C1~C12)	3.1.20
図 3.3.5-1	添加したA重油のガスマトリックス分析結果(C13以上)	3.1.21
図 3.3.5-2	添加したA重油のガスマトリックスの定量計算結果(C13以上)	3.1.22
図 4.1.1	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間 5分, スケール抑制剤濃度 0ppm, 油分濃度 0ppm)	3.1.25
図 4.1.2	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間 5分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 0ppm)	3.1.26
図 4.1.3	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間 5分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)	3.1.27
図 4.1.4	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間17分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)	3.1.28
図 4.1.5	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 0ppm, 油分濃度 0ppm)	3.1.29
図 4.1.6	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 0ppm)	3.1.30
図 4.1.7	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 (温度95°C, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)	3.1.31

図 4.1.8	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 -----	3.1.32
	(温度80℃, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)	
図 4.2.1	M-7濃度に対する滞留時間の影響(95℃)-----	3.1.34
図 4.2.2	M-7濃度に対するスケール抑制剤濃度の影響 -----	3.1.35
図 4.2.3	M-7濃度に対する温度の影響(滞留時間 60分) -----	3.1.36
図 4.2.4	M-7濃度に対する油分濃度の影響(スケール抑制剤濃度 5ppm) ---	3.1.37
図 4.2.5	スケール成分の沈澱量と循環パイプの滞留時間との関係 -----	3.1.39
図 4.2.6	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 -----	3.1.42
	(温度95℃, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 0ppm)	
図 4.2.7	沈澱したスケール成分のSEM 観察結果 -----	3.1.43
	(温度95℃, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度1000ppm)	

1. 緒 言

多段フラッシュ蒸発法海水淡水化装置(MSF)運転の信頼性に最も大きく影響を及ぼすものは、海水の濃縮と温度の上昇によって発生する海水溶解成分の析出すなわちスケリングによる伝熱性能の阻害と、MSF構成材料、中でも伝熱管材料の腐食である。

このうちスケ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。酸添加法はスケリングの発生を理論的には完全に防止できるが、運転中のpHは7.0~7.5(25℃)で、後記の薬剤加法のときのpH8.5~9.5(25℃)に比べて低値で、その環境は腐食的である。

本方式の最大の問題点は酸添加濃度のコントロールを確実に行う必要があることと、スケリングの付着がないために、逆にそれによる腐食抑制効果が全く期待できなく、腐食に対して非常に敏感なことである。

以上のことから、一般に本方式は装置の腐食の点からは不適と言われ、現在中東地域では、ほとんど採用されていないのが現状である。

一方、薬剤添加法はスケリングを完全に防止することは理論的に不可能であるがスケリングの発生速度を遅くし、その性質を改質することができる。また、運転中のpHは8.5~9.5(25℃)である。これは前記酸添加法の場合に比べて高値で、その環境は防食的である。

以上のことから、一般に防食の点および運転操作の簡便性等からみて、特に中東地区では、スケールクリーニング(スケール除去法の一つ)を併用した薬剤添加法がスケリング防止法の主流となっている。しかし原油の海への流失事故に関連し、薬剤添加法の効果に対する油分の影響を知る必要がある。

その方法としては環境条件が同一のテストプラントによる実証実験を行うことが最も効果的である。しかし実証実験を有効かつ迅速に実施するためには、前段階として、まずテストプラントに依る結果が予想可能なように、また最適な実験条件を選定できるように、実験室規模の実験による基礎データの取得が必要である。

したがって、本実験研究では、油が混入した場合におけるスケリング防止用添加剤の性能を、現在使用されているものについて検討する。

2. 文献調査

過去 20年 にわたり行われてきた研究成果の検索・調査結果を APPENDIX I にまとめた。ここでは、現在までなされてきた文献調査結果からスケ-リッパのメカニズムとその防止技術について述べ、その総括から本実験研究実施の必然性について言及することにする。

2.1 スケ-リッパのメカニズム

MSFにおいて、海水は濃縮と温度の上昇を伴うため、ソフトスケ-ルまたは7Nカリスケ-ルと呼ばれる CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及びハードスケ-ルと呼ばれる CaSO_4 のように、温度の上昇によって減少する溶解度を持つ溶解固形物がスケ-ルの主成分となる。

これらスケ-ルの析出過程を 図 2.1.1 に示す。又その溶解度は 表2.1.1 に示す通りである。

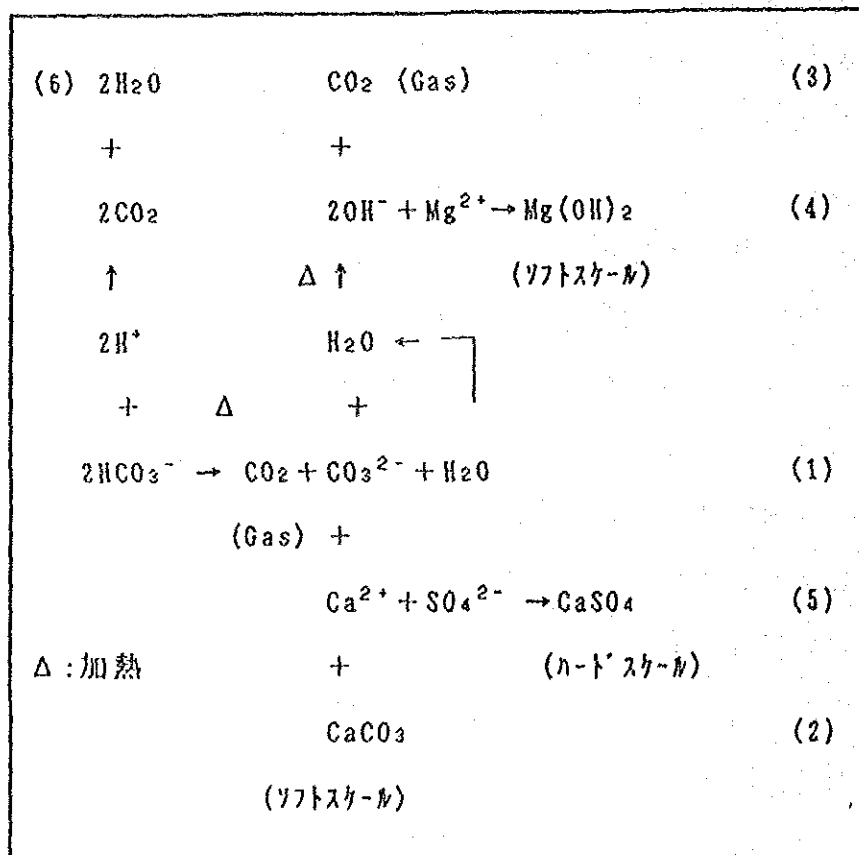


図 2.1.1 海水中のスケ-ル成分の析出過程¹⁾

表 2.1.1 スケール成分の溶解度²⁾

Scale Constituents	Formula	Equilibrium Equation	pK	
			60 °C	100°C
Calcium Sulfate (Anhydrite)	CaSO ₄	$pK = pCa + pSO_4$	—	3.08
Calcium Sulfate (Hemihydrate)	CaSO ₄ · 1/2H ₂ O	$pK = pCa + pSO_4$	7.52	2.63
Magnesium Hydroxide	Mg(OH) ₂	$pK = 2pH - pMg$	15.35	14.59
Calcium Carbonate	CaCO ₃	$pK = pCa - pALK$	3.00	2.60

2.2 スケールの析出防止技術

2.2.1 ソフトスケール

(1) 酸添加法 (pH コントロール法)

pH コントロール法はソフトスケールの防止に最も効果的な方法で、ソフトスケールを形成させる重炭酸イオン、炭酸イオンを伝熱管と接触する前に除去しようとするものである。

この事によって、プラント温度濃縮度の上昇が可能と成る。海水中に含まれている全炭酸を有効に除去するためには、まずpH 8.0~8.3 で存在している重炭酸イオン、炭酸イオンの大部分を 図 2.1.1 式(6) に示すように炭酸ガスに変えなければ成らない。

これらイオン類を確実に炭酸ガスに変換させるために、一般には硫酸が使用され、その添加量はpHの計測によってコントロールされる。酸(H⁺)をM-7thか度の当量以下添加すると、pHはもちろん低下するが、この低pH海水を脱炭酸塔塔頂からスプレーすると、炭酸ガスの放散とともに、未反応重炭酸イオンの存在のために、pHの上昇が起こる。これらの平衡関係を 図 2.2.1¹⁾ に示す。

これから明らかのように、この方法は名前が示すように酸は使用するが、低pHで運転するのではなく、ブライ^{ty}pHは7~7.5 の中性であり、腐食環境下で運転されるものではない。

この方式の最大の問題点は金属の腐食を防止するために、酸と未反応の少量の重炭酸付着を残すようpHを正確にコントロールする事で、この他に濃硫酸と海水を均一に混合するという混合系の設計にも種々の検討課題を抱えている。

以上の観点から、現在サウジアラビアでは、この方法は採用されていない。もっとも Yanbu Medina プラントは当初この方式で設計、運転されていたが、その後上記腐食事故が散発したため、現在は後述する薬剤添加法によって運転されている。

(2) 薬剤添加法

薬剤添加法とは、2.2.1 に述べたようなその添加量を化学量論的に算出できるものではなく、その薬剤の Threshold Effect に期待するもので、通常は補給海水に対して 2~3 ppm でよく、古くはスケール (CaCO₃, Mg(OH)₂) 生成の抑制剤として Polyphosphate 系 (商品名: Hagevap L.P) が多用されてきた。この薬剤はカルシウムとマグネシウムを溶解性醋塩として選択的に反応させると言われており、通常脱気器入口に添加される。しかしスケールリングを防止しようとするれば、約90℃までの運転が限界とされてきた。

このような Polyphosphate 系添加剤の欠点を補うものとして、Polymeric acid 系添加剤が十数年前発表され、これはブライ^{ty}最高温度 120℃ まで運転可能ということがセルス^{ty}イトに成っている。スケール抑制剤の作用としては Threshold 効果の他に Crystal Distortion 効果があるので、両作用に付いて纏めておく。

A. Threshold 効果

Threshold 効果を持つスケール抑制剤はスケールを形成する塩の析出を化学量論的濃度以

下の添加量で防止または遅らせる性質をもつ。このことを換言すると、溶解度の観点からは当然析出すべき濃度ではあるが、それを析出させないようにする、すなわち過飽和状態をある時間保つ性質があることである。ここで注意すべきことは、この過飽和状態を保つ時間が有限であることで、あくまでもスケールの析出を遅らせる(Retard)に過ぎない。

B. Crystal Distortion効果

Polymeric acid系スケール抑制剤は上記スケール成分の析出を遅らせることに加えて、スケール形成に有効な核数を減少させる性質を持つ。このためスケール成分は非結晶と成り、伝熱面に付着しにくくなる。これは有機物質の介在で起こるものであるから、油の混入によっても当然変わることが予想され、本実験研究においても注目すべき事項であろう。

いずれにしても、薬剤添加法は酸添加法のようにスケール成分の量を減らすのではなく、あくまでも伝熱面へのスケール成分の付着を抑制するものである。したがってその性能において、酸添加法に劣るのは当然であるが、運転管理が容易であると言う最大の利点を持つ。

2.2.2 ハート スケール

硫酸カルシウムはソルトスケール ($\text{CaCO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2$)と同様に、温度の上昇によって減少する溶解度を持ち、酸洗浄等によるスケール除去が非常に困難であるため、MSFの最高温度とブラインの濃縮度はこれが析出しないようにしなければならない。

硫酸カルシウムには三つタイプ (CaSO_4 anhydrite, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)があるが、このうち CaSO_4 anhydriteは過飽和になりやすく、また、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は濃縮度3以上で析出する。したがって、実際には $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ が析出しないようにMSFの最高温度とブラインの濃縮度を定めることになる。

図 2.2.2¹⁾に上記三つタイプの硫酸カルシウムの析出に対する温度と濃縮度との関係を示す。また最終段フラッシュ室の温度 30°C、濃縮度 2、最高温度 120°C の再循環式MSFにおけるブラインの熱サイクルを併記した。通常の 20,000t/d 級MSFにおけるブラインの滞留時間は 2~3分であるから、この間に一瞬 CaSO_4 anhydriteの析出条件

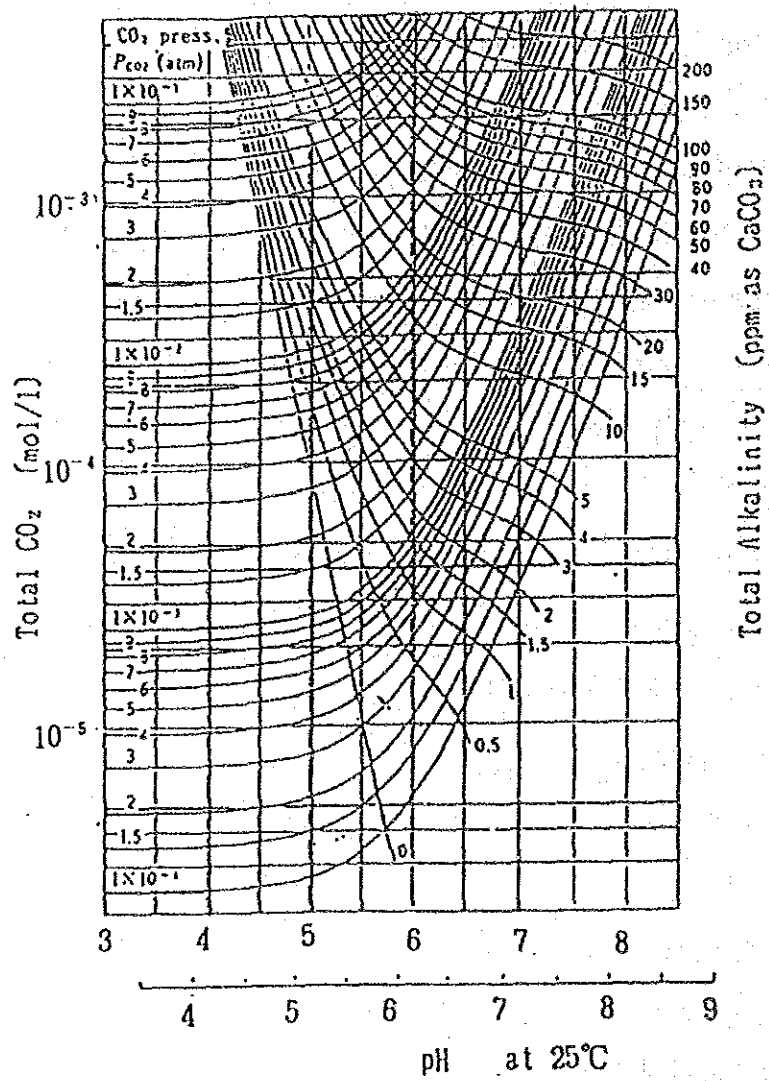


図 2.2.1 海水中における全炭酸-全アルカリ度-炭酸ガス分圧の平衡関係³⁾

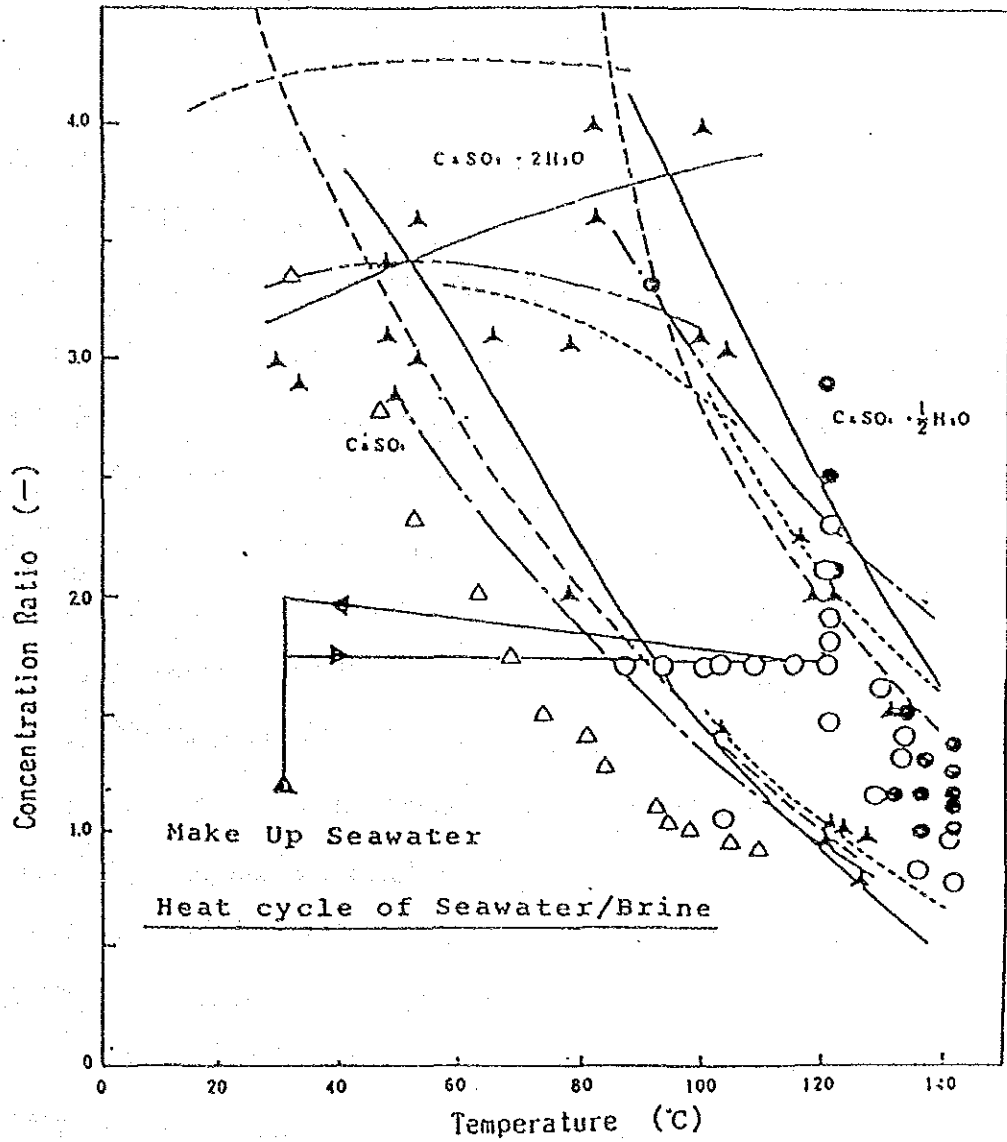


図 2.2.2 海水中における硫酸カルシウムの検出限界⁴⁾

Reference : C.E.A France, ATOME-FRANCE, 10 (1969)

Results obtained by plant operation

Adhesion of CaSO ₄	NO	YES
Multi-Flash Type	○	●
Multi-Effect Type	△	▲

Name of researcher

- Marshall
- - - Standiford & Sinek
- · · Skeritt
- Tanaka & Toriumi

を越えても過飽和状態を保つため、その析出はない。

2.3 本実験研究の取組方針

文献調査結果から明らかなように、海水の汚染とスケリングとの関連性を主題に検討した文献はなく、通常のスケーリング防止法のMSF条件から得られた各種データの理論構築、実測データの整理等が大部分で、今回研究の対象にした油汚染海水を補給海水とした場合の調査・実験・研究は全くなされていない。

以上のことから本実験研究では、補給海水に油が混入したした場合に現状のスケーリング防止法で目的を達成できるかどうか、また達成が不十分な場合どのような対応策があるかを明らかにする第一段階として、スケリング防止法に薬剤添加法を採用した場合の下記の点をBatch式実験装置により明らかにすることにする。

- ・ スケーリング成分析出抑制効果とスケリング抑制剤濃度との関係
- ・ スケーリング成分析出抑制効果とスケリング抑制剤滞留時間との関係
- ・ スケーリング成分析出抑制効果と温度との関係
- ・ スケーリング成分析出抑制効果と油分濃度との関係

ただし、本実験研究をスムーズに進行させるため、最適な実験方法、試薬の調製範囲等を明らかにすることを目的に、予備実験を実施することにした。その結果をAPPENDIX III として添付した。

なお、スケリングを防止する最終目的は伝熱係数および流動抵抗の低下防止であるが、伝熱係数を低下させるものには、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウムの伝熱面への付着ほかに腐食生成物の付着がある。しかし上記文献検索の結果、油汚染ブライツでの腐食により発生した腐食生成物の挙動について触れた文献は見当たらなかった。

したがって本実験研究では、油汚染ブライツ中における金属の腐食状況把握の第一ステップとして、蒸発室構成材料である炭素鋼およびステンレス鋼の油混入ブライツ中における分極特性の測定を併行して行うことにした。その結果をAPPENDIX II に示す。

3. 実験

3.1 実験計画

本実験研究の目的は、換言すると、スケール抑制剤の効果が油の存在によって、どの様に阻害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、ブライの温度、濃縮度を実機条件に合わせ、且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成らない。これは熱の移動があり、ブライが流動している場合は特に問題に成らないが、海水、ブライは化学量論的に過飽和状態を保ち易く、本実験研究のように静的状態で実験する場合は、実験テクニック上それなりの工夫を必要とする。また後記する実験装置からの制約条件として、仕込み量500 mlのブライから、分析精度を加味しつつ、有効なデータを取得する必要がある。

以上の事から本実験研究では、つぎの二つの配慮をした。

- A 過飽和状態の破壊と沈澱 (Precipitation=ppt)の生成に Na_2CO_3 溶液を添加する。
- B pptの生成量をM-7Mカ度の減少量で評価する。

また、海水の濃縮度はAl-Jubail Phase 2 ブライの実績に合わせて、77t7湾海水の1.4倍相当とした。

3.1.1 過飽和状態の破壊と沈澱の生成

77t7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95℃に昇温しても、沈澱の発生は認められない。即ち過飽和状態で安定である。この状態のブライに 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-7Mカ度は減少し始める。そして Na_2CO_3 を添加していくと、今度はM-7Mカ度が上昇し始める点がある。この状態でブライは飽和状態となる。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-7Mカ度の増加が続く。

しかしM-7Mカ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。図3.1.1に95℃、濃縮度1.4の時のM-7Mカ度と1N Na_2CO_3 添加量との関係を示す。

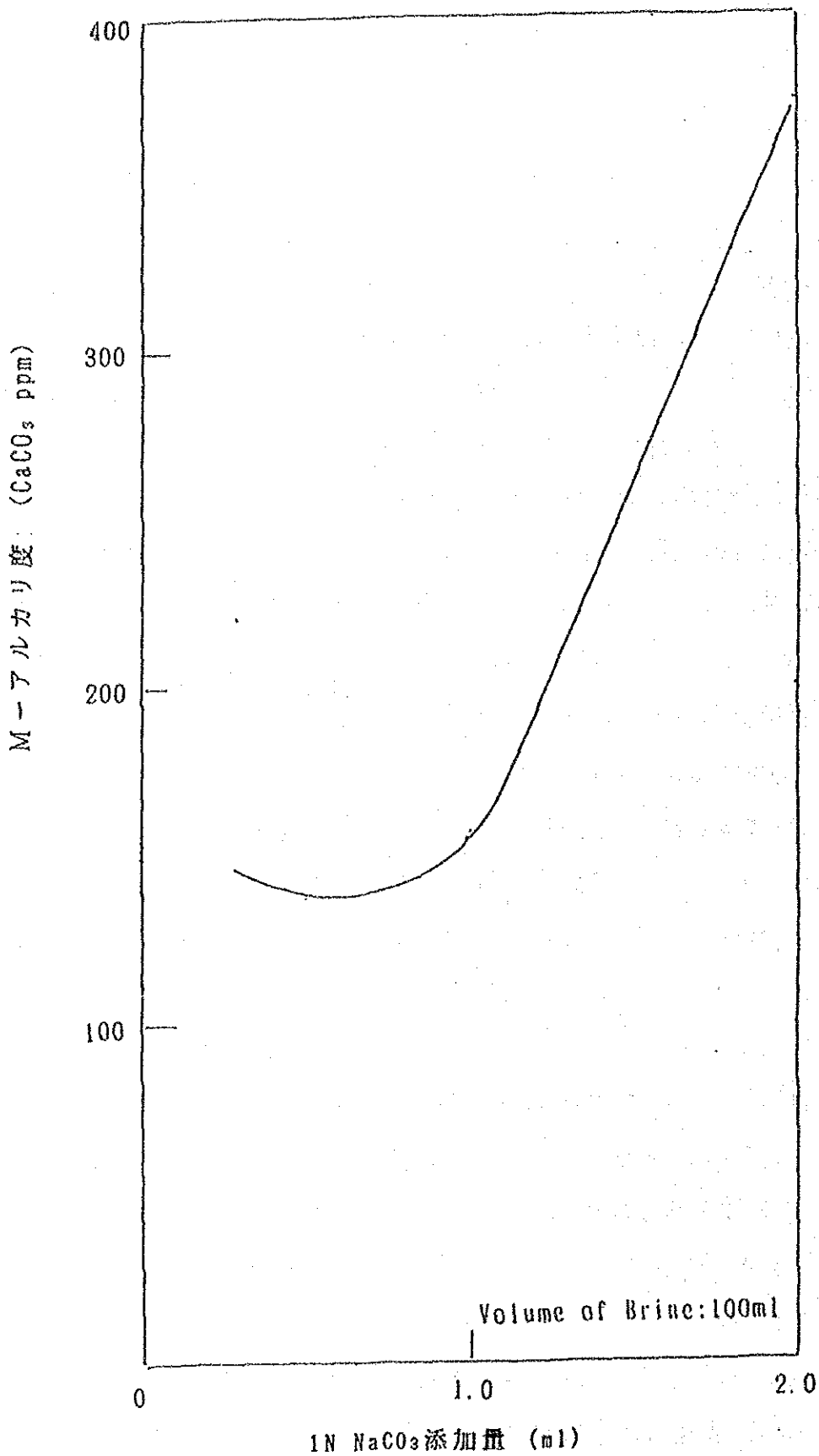


図 3.1.1 1N Na₂CO₃ 添加量とブライン中のM-アルカリ度との関係

3.1.2 沈澱の生成量とM-アルカリ度の減少

2 に示したように、Batch式実験装置では、CaCO₃沈澱生成量とHCO₃⁻減少量、す

なわち、M-7硬度減少量とは直接比例関係にある。したがって、本実験研究ではM-7硬度(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。もちろん沈澱発生量を直接重量測定する事も考えられるが、発生させた温度条件で沈澱のみを簡単な方法で分離・洗浄する事が非常に難しく、誤差を招く要素が多いため、その値は参考程度に止めた。

なお、Na₂CO₃の添加には、1N 溶液を用いたが、添加後の計算上のM-7硬度は式 3.1.1 で表される(ppt発生のため、酸滴定によるM-7硬度実測は不可)。

$$1N \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ 添加後の想定7硬度} = (50)(10^3) V_{NA} / V_s + ALK_s \quad [\text{ppm as CaCO}_3] \quad \text{--- 3.1.1}$$

ここに、(50)(10³) : 1N Na₂CO₃ 溶液の7硬度 [ppm as CaCO₃]

V_{NA} : 添加した1N Na₂CO₃ 溶液の容量 [l]

V_s : 添加される7ライの容量 [l]

ALK_s : 添加前の7ライの7硬度 [ppm as CaCO₃]

さて、通常の場合、V_{NA}=0.01 l, V_s=0.5 l, ALK_s=181.7 であるから、想定7硬度は 1,181.7 ppm as CaCO₃ で、これから沈澱を分離した後の濾液のM-7硬度を差し引いた値がCaCO₃換算の沈澱重量となる。

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、一部変更した所もある。可変因子を次に示す。

A. 7ライ温度 : Al-Jubail Phase 2 7ライの通常運転時における7ライ出口温度が 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. 7ライ濃縮度 : Al-Jubail Phase 2 7ライ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 : ポリリン酸系スケール抑制剤の標準的添加濃度 5ppm を基準

表 3.2.1 実験条件

実験 番号	温 度	滞留時間	スケール抑制剤 濃 度	油分濃度	注
	℃	min	ppm	ppm	
S1b1	95	60	0	0	
S101	95	60	5	0	
S102	95	60	5	1	
S104	95	60	5	100	
S105	95	60	10	100	
S1b4	95	17	0	0	
S109	95	17	5	0	
S110	95	17	5	1	
S111	95	17	5	100	
S1b2	95	5	0	0	
S1b3	95	5	0	100	
S112	95	5	3	100	
S106	95	5	5	0	
S107	95	5	5	1	
S108	95	5	5	100	
S113	95	5	10	100	
S2b1	80	60	0	0	
S201	80	60	5	0	
S202	80	60	5	1	
S203	80	60	5	10	
S204	80	60	5	100	
S205	80	60	3	0	
S206	80	5	5	0	
S207	80	5	5	1	
S208	80	5	5	100	
S3b1	50	60	0	0	
S301	50	60	5	0	
S302	50	60	5	1	
S304	50	60	5	100	

とした。

D. 油添加濃度 : 1~100ppm 間の 3条件 とした。

E. スケーリング抑制剤滞留時間: 3min, 5min, 17min, および 60min. の 4条件 とした。

これらの可変因子を最も有効な結果が得られるように組み合わせた結果を表 3.2.1 に示す。

3.3 実験方法

実験は次の二つに大別される。

A 濃縮海水の調製

B 沈澱の析出実験

3.3.1 濃縮海水 (ブライツ) の調製

(1) 実験装置

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ツを模擬させるため、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℃ 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リ- イン-モベ-ターを使用した。これで、7リットル 350ml 調製するのに約一時間を要する。採用したローリ- イン-モベ-ターの、形状を図 3.3.1 に示す。

(2) 実験方法

ブライツの調製は次の手順で行った。

- ・ 原海水採取: Al-Jubail Phase 2 MSF ブライツ 31号機脱気器入口補給海水 (塩素処理のみ実施)を採取
- ・ 海水清澄化: 沈澱発生時の核に成る恐れのある懸濁物質を除去するため、濾紙による分離。一回に 20リットル程度の処理を要することから、減圧濾過法を採用。
- ・ ブライツの調製: ローリ- イン-モベ-ターを使用し、60℃ で 1.4倍に減圧濃縮。この時点で沈澱の発生が無いことを確認
- ・ ブライツの保管: 20~50リットルのポリエチレン容器に保管。この時点で水質分析を行い、微調整には純水の添加によって対応

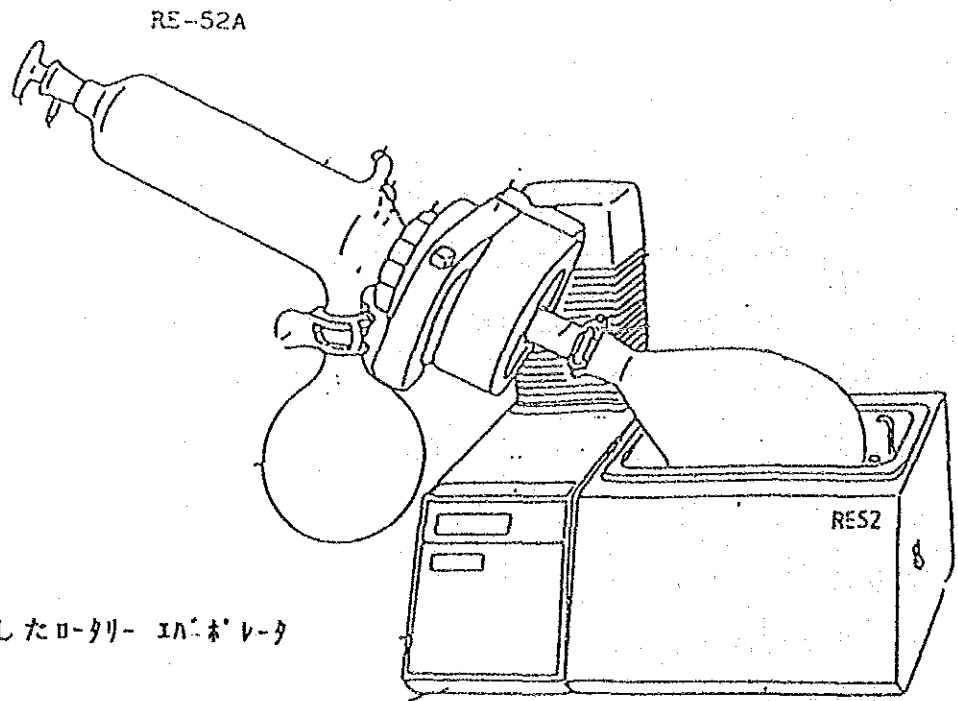


図 3.3.1

海水の濃縮に使用したロータリーエバポレータ

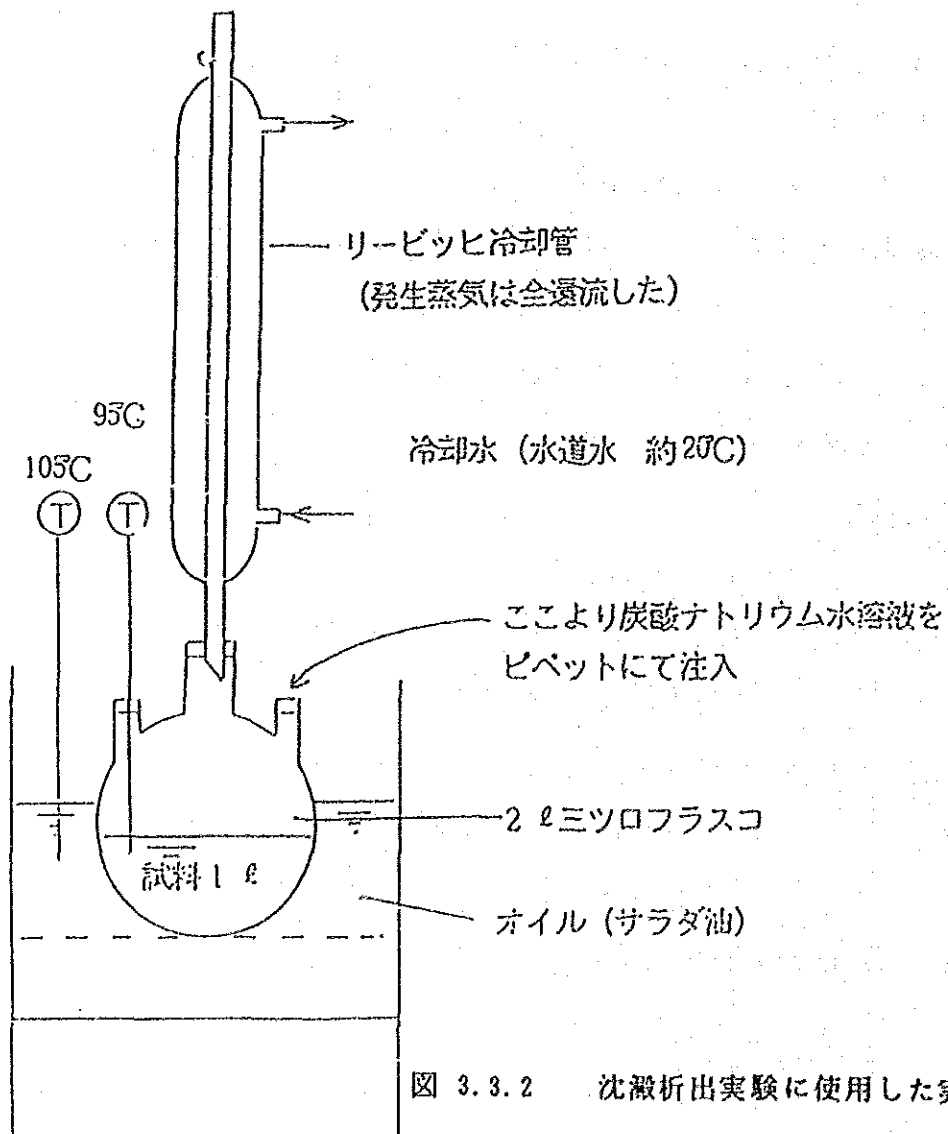


図 3.3.2 沈澱析出実験に使用した実験装置

(3)原海水およびブライの化学組成

ブライ調製のための原海水の減圧濃縮は2回行い、濃縮度 1.4 にするための微調整には純水を添加した。原海水およびブライの化学組成を表 3.3.1 に示す。

なお、1回目濃縮においては、塩素イオンを基準に行ったが、M-7Mカリ度の濃縮度が予定倍率に達しなかったため、2回目濃縮に際しては、減圧ポンプを使用した濃縮の濃縮速度を減じて、CO₂の放散を抑え、M-7Mカリ度濃度が1.4倍になるように調整した。

表 3.3.1 原海水およびブライの化学組成

項目	原海水	ブライ			
		# 1	CF	# 1	CF
pH 値 (25°C)	8.17				
電気伝導率 (μ S/cm)		77,246			
M-7Mカリ度 (ppm as CaCO ₃)	128.8	154.1	1.20	181.7	1.41
塩素イオン (ppm)	23,513	33,240	1.41	31,769	1.36
カルシウムイオン (ppm)	400	630	1.57		
マグネシウムイオン (ppm)	1,400	1,967	1.40		

CF:濃縮率

(4)分析機器、分析方法

- ・ pH : ガラス電極法
- ・ 電気伝導度 : 机上型電気伝導度測定装置
- ・ M-7Mカリ度 : 自動滴定装置
- ・ 塩素イオン : 硝酸銀による滴定
- ・ カルシウムイオン : ICP発光分枝システムおよび原子吸光光度測定装置
- ・ マグネシウムイオン : ICP発光分枝システムおよび原子吸光光度測定装置

3.3.2 沈澱の析出実験

(1) 実験装置

表 3.2.1 に示した実験条件を遵守するために、図 3.3.2 に示すように、冷却器付三口フラスコを使用し、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にオイルバスと真空ポンプを使用した。

(2) 実験方法

沈澱の析出実験は次の手順で行った。

1) 油とスケール抑制剤の双方添加の場合

・フライの仕込：冷却器付三口フラスコへの仕込量相当のフライ(通常 500ml)に油及びスケール抑制剤の所定量を添加、ミキサーで 20秒 間攪拌後直ちに当該フラスコに封入

なお、油を 100ppm してミキサーで 20秒 間攪拌後、エマルジョン化した油滴の粒径を光学顕微鏡によって測定した結果、図 3.3.3 に示すように、ほぼ $10\mu\text{m}$ 以下に分散していた。

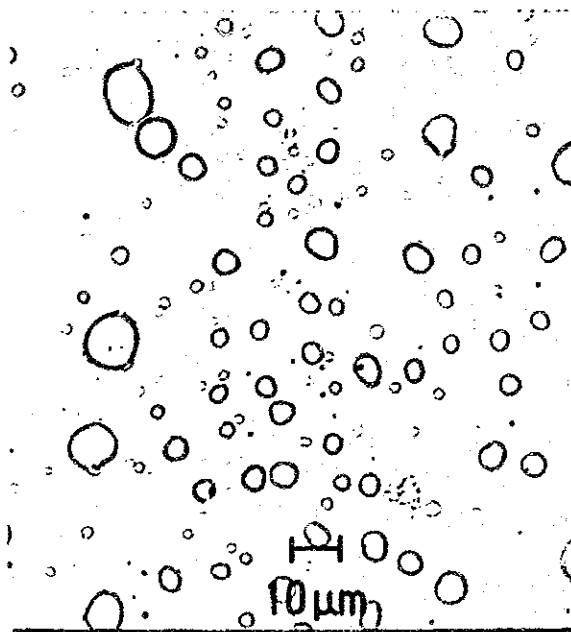


図 3.3.3 油 100ppm 添加、ミキサーで 20秒 間攪拌後の油滴の粒径

- ・フライの加熱：発生凝縮水は還流させなら、所定温度を30分間維持、沈澱発生
の無い事を確認
 - ・反応開始時：この状態のフライに 10ml の 1N Na_2CO_3 を速やかに添加・攪拌。
間、過飽和 この時点を反応開始時間とする。1N Na_2CO_3 を添加しはじめると、
状態の破壊 沈澱発生とともにM-7 μ リ度も減少開始。更に添加を続けると、M-
7 μ リ度が増加しはじめる点があり、ここが過飽和状態の破壊点
 - ・沈澱の生成：更に添加を続けると、M-7 μ リ度の増加と共に、pptも増加。従っ
て、増加させるM-7 μ リ度を 1,000ppm as CaCO_3 とし、式 3.1.1
によって求められる 1N Na_2CO_3 添加量 10ml を添加
 - ・沈澱の分離：所定時間沈澱を生成させた後、速やかにNo. 5C 濾紙を使用して吸
引濾過
 - ・沈澱、濾液：7 μ ス N μ ス フィックの必要性等の発生する事を想定し、且つ沈澱の結晶
の処理 形状観察用として、ppt, 濾液の双方を保管
- 2) 油無添加、スケ- μ 抑制剤添加の場合
- ・フライの仕込：冷却器付三口フラスコへの仕込量相当のフライ(通常 500ml)にスケ- μ 抑
制剤の所定量を添加、攪拌後直ちに当該フラスコに封入
(以降 1)と同じ)
- 3) 油、スケ- μ 抑制剤共無添加の場合
- ・フライの仕込：冷却器付三口フラスコへの仕込量相当のフライ(通常 500ml)を当該フ
ラスコに封入
(以降 1)と同じ)
- (3) 添加した油の名称、物性、組成
- ・名 称 Light Diesel Oil(A重油)
 - ・物 性 比重：0.8679(15/4 $^{\circ}$ C)、粘度：2.848 cSt、S：0.64
 - ・分析方法 ガスクロマトグラフ分析
 - ・分析機種 炭素数12以下：島津GC-14A、炭素数13以上：島津GC-7A
 - ・組 成 当該油中に含まれる有機物のカーボン数毎の含有割合を表 3.3.2 に
示す。

表 3.3.2 供試重油中の炭化水素の濃度

炭素数	濃度 (ppm)	C N	濃度 (ppm)	C N	濃度 (ppm)
C-1	ND	C-11	9,380	C-20	8,700
~		C-12	13.2×10^3	C-21	3,400
C-4		C-13	12.6×10^3	C-22	1,850
C-5	11	C-14	24.9×10^3	C-23	708
C-6	128	C-15	27.6×10^3	C-24	458
C-7	416	C-16	18.5×10^3	C-25	190
C-8	647	C-17	28.3×10^3	C-26	130
C-9	3,080	C-18	21.5×10^3	C-27	86
C-10	9,620	C-19	12.3×10^3	C-28	11

ND:不検出

上記カーボン数毎の含有割合を算出するための測定データのうち、C12以下のデータを図3.3.3に、C13以上のデータを図3.3.4に示す。

(4) 添加したスケール抑制剤の名称、物性、組成

- ・ 名 称 スケール抑制剤 "X"
- ・ 物 性 比重: 1.22
 密度: 1.22kg/liter
 pH : 1.0-2.0
 外観: 琥珀色液体
 成分: Polymeric Carboxylic acid

(5) 分析機器、分析方法

- ・ SEM 観察: 日立製 S-800 型走査型電子顕微鏡
- ・ その他 : 濃縮海水 (フライツ) の調製時と同一

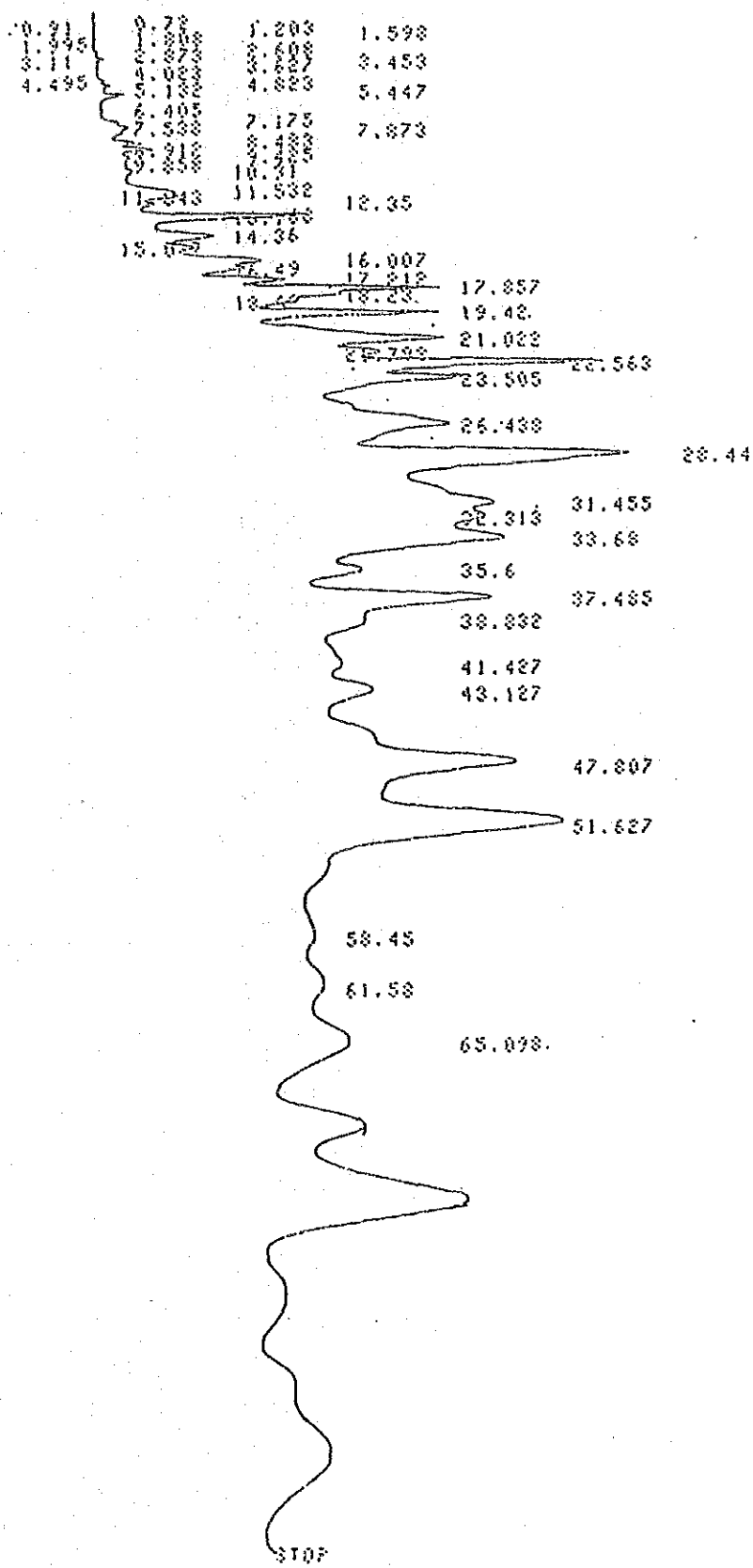


図 3.3.4-1 添加したA重油のガスクロマトグラフ分析結果(C1~C12)

PKNO	TIME	AREA	MS	IDNO	CONC	NAME
1	1.888	2000			0.0056	
2	2.608	6318			0.0177	C-05
3	2.873	4827			0.0118	
4	3.11	15140			0.0424	C-06
5	4.023	6577			0.0184	
6	4.495	12171			0.0341	
7	4.823	19194			0.0538	
8	5.132	2332			0.0065	
9	5.447	58644			0.1643	C-07
10	6.405	7430			0.0208	
11	7.175	5549			0.0155	
12	7.538	25688			0.072	
13	7.873	11354			0.0318	
14	8.483	41377			0.1159	
15	8.912	82519			0.2312	C-08
16	9.425	24100			0.0675	
17	9.858	3194			0.009	
18	10.31	31906			0.0894	
19	11.532	147411			0.413	
20	11.843	129955	V		0.3641	
21	12.35	33383			0.0935	
22	13.168	583696			1.6355	C-09
23	14.36	249071			0.6979	
24	15.087	67230			0.1884	
25	16.007	400506			1.1222	
26	16.49	184973	V		0.5183	
27	17.212	309380			0.8669	
28	17.857	841531	V		2.358	
29	18.23	341340	V		0.9564	
30	18.62	163377	V		0.4578	C-10
31	19.42	685493			1.9208	
32	21.022	1380078			3.867	
33	21.798	580900	V		1.6277	
34	22.563	1797889	V		5.0377	C-11
35	23.505	1191699	V		3.3392	
36	26.438	1393062			3.9034	
37	28.44	2507002			7.0246	C-12
38	31.455	705274			1.9762	
39	32.313	315480	V		0.884	
40	33.68	818100			2.2923	
41	35.6	287066			0.8044	
42	37.485	1390775			3.897	
43	38.832	118172			0.2311	C-13
44	41.427	193494			0.5422	
45	43.127	528707			1.4814	
46	47.807	2649582			7.4242	
47	51.627	3597298			10.0792	C-14
48	58.45	214783			0.6018	
49	61.58	302389			0.8473	
50	65.098	1421771			3.9838	
51	70.48	1292753			3.6223	
52	75.205	5269773			14.766	C-15
53	80.91	843376			2.3631	
54	86.823	213902			0.5994	
55	90.995	2178269			6.1035	
TOTAL		35888656			100	

図 3.3.4-2 添加したA重油のガスクロマトグラフの定量計算結果(C1~C12)

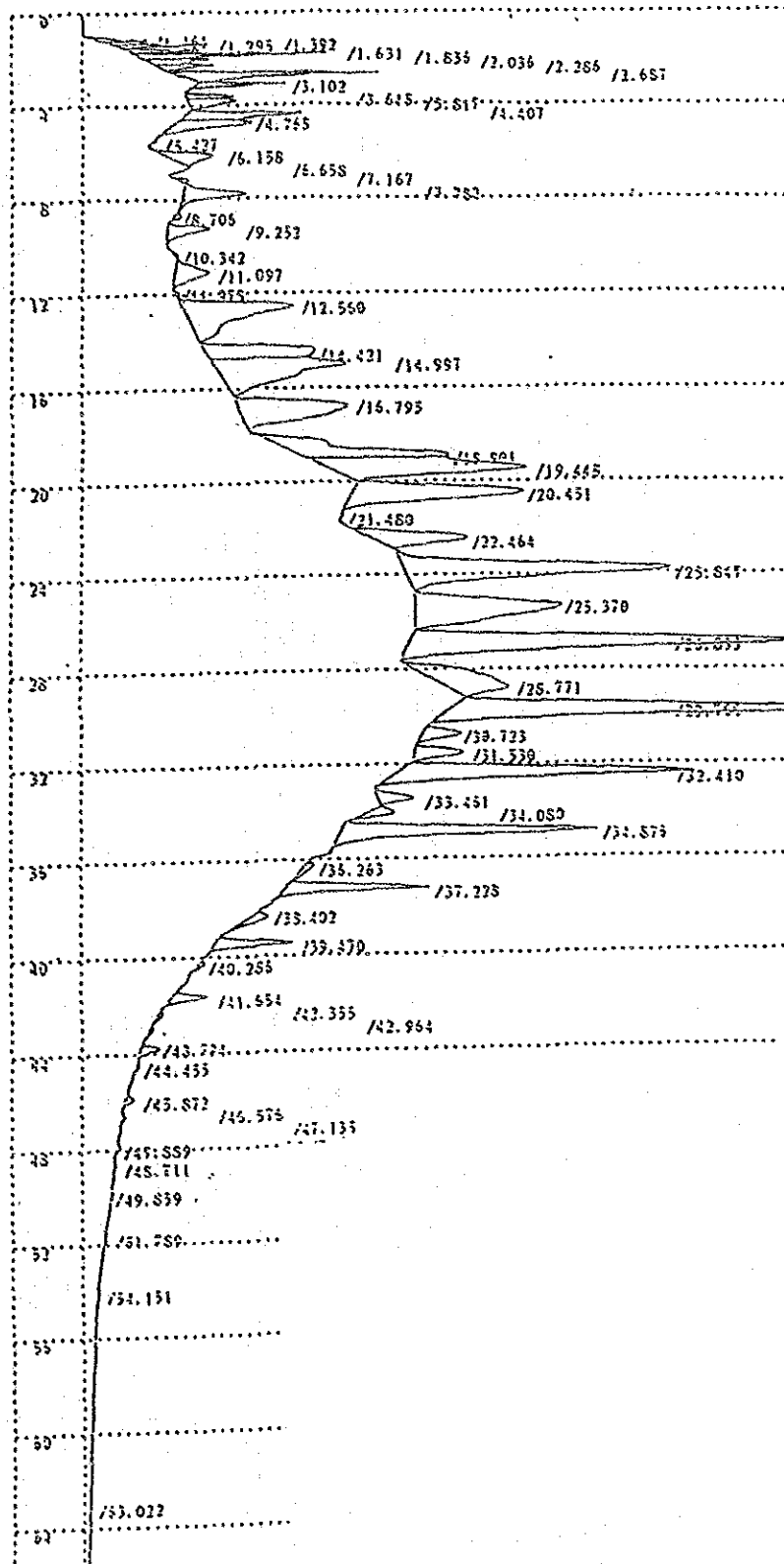


図 3.3.5-1 添加したA重油のガスクロマトグラフ分析結果(C13以上)

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK
1	2	1.161	120888	18043	
	3	1.295	102592	18195	V
	4	1.392	169544	35515	V
	5	1.631	155451	25256	
	6	1.836	450195	69589	
	7	2.036	224317	23179	V
	8	2.286	196310	20956	V
	9	2.687	856368	73273	
	10	3.102	263511	32690	
	11	3.615	167460	18000	
	12	3.817	321503	18332	V
	13	4.407	654600	43231	
	14	4.768	581295	29030	V
	15	5.427	10825	995	
	16	6.158	405350	16394	
	17	6.658	23815	1786	
	18	7.167	37455	3115	
	19	7.782	549204	23931	
C-12	20	8.706	41425	2732	
	21	9.252	336767	15830	
	22	10.342	17470	1019	
	23	11.097	456619	12837	
	24	11.973	16013	1342	
C-13	25	12.56	1918664	41050	
	26	14.421	1266421	40452	
	27	14.997	2322311	48874	V
C-14	28	16.725	1972832	40202	
	29	18.901	1706937	52561	
	30	19.448	2641127	71027	V
C-15	31	20.451	2317603	61455	
	32	21.48	11351	1058	
	33	22.464	1036011	34033	
C-16	34	23.847	3611472	96449	
	35	25.37	2724592	53006	
C-17	36	26.899	4700377	139496	
	37	28.771	1432258	22258	
C-18	38	29.766	4438173	150187	
	39	30.723	317430	13837	
	40	31.53	404091	17076	
C-19	41	32.41	2840897	107747	
	42	33.461	267674	12351	
	43	34.08	198783	9857	
C-20	44	34.876	2125784	91946	
	45	36.263	104802	3759	
C-21	46	37.228	921103	52074	
	47	38.402	168122	6608	
C-22	48	39.47	462224	28759	
	49	40.286	34469	2224	
C-23	50	41.654	212497	12935	
	51	42.355	29830	1661	
	52	42.964	25637	1229	
C-24	53	43.794	113509	6750	
	54	44.455	18145	1001	
C-25	55	45.872	55662	3070	
	56	46.576	20825	1160	
	57	47.135	9230	430	
C-26	58	47.859	22161	1439	
	59	48.711	24274	602	
C-27	60	49.859	10110	706	
C-28	61	51.789	5145	363	
	62	54.151	4986	247	
	63	63.022	5502	148	
TOTAL			46660848	1733604	

図 3.3.5-2 添加したA重油のガスロマトグラムの定量計算結果(C13以上)

4. 実験結果および考察

4.1 実験結果

表 3.2.1 に示す実験条件に基づいてppt 析出実験を行い、各濾液のM-7#カリ度の測定結果を 表 4.1.2 に示す。また本実験中温度が 80℃ 以上で油分濃度が 100ppm になると、沈澱の粒径が微細化する傾向が認められたので、表 4.1.1 に示すppt についてSEM写真観察を行った。その結果を図 4.1.1~4.1.8 に示す。

表 4.1.1 走査型電子顕微鏡(SEM) 観察用沈澱物

実験	温度	滞留時間	スケ-#抑制剤濃度	油分濃度
番号	℃	min	ppm	ppm
S1b2	95	5	0	0
S106	95	5	5	0
S108	95	5	5	100
S111	95	17	5	100
S1b1	95	60	0	0
S101	95	60	5	0
S104	95	60	5	100
S204	80	60	5	100

表 4.1.2 各実験条件におけるM-7Nカリ度測定結果

実験 番号	温度	滞留時間	スチ-ル抑制 濃 度	油分濃度	M-7Nカリ度 *)		
	°C	min	ppm	ppm	ALKs	ALKFH	ALKF
	ppm as CaCO ₃						
S1b1	95	60	0	0	154.1	112.7	140.3
S101	95	60	5	0	154.1	98.9	126.5
S102	95	60	5	1	154.1	108.1	135.7
S104	95	60	5	100	154.1	94.3	121.9
S105	95	60	10	100	154.1	140.0	167.6
S1b4	95	17	0	0	181.7	131.1	131.1
S109	95	17	5	0	181.7	218.5	218.5
S110	95	17	5	1	181.7	174.8	174.8
S111	95	17	5	100	181.7	186.3	186.3
S1b2	95	5	0	0	181.7	455.4	455.4
S1b3	95	5	0	100	181.7	179.4	179.4
S112	95	5	3	100	181.7	216.2	216.2
S106	95	5	5	0	181.7	515.0	542.6
S107	95	5	5	1	181.7	388.7	388.7
S108	95	5	5	100	181.7	213.9	213.9
S113	95	5	10	100	181.7	216.2	216.2
S2b1	80	60	0	0	154.1	108.1	135.7
S201	80	60	5	0	154.1	210.5	238.1
S202	80	60	5	1	154.1	141.5	169.1
S203	80	60	5	10	154.1	138.0	165.6
S204	80	60	5	100	154.1	202.4	230.0
S205	80	60	5	0	154.1	89.9	117.5
S206	80	5	5	0	181.7	246.1	246.1
S207	80	5	5	1	181.7	262.2	262.2
S208	80	5	5	100	181.7	466.2	466.2
S3b1	50	60	0	0	154.1	197.8	225.4
S301	50	60	5	0	154.1	218.5	246.1
S302	50	60	5	1	154.1	207.0	234.6
S304	50	60	5	100	154.1	174.8	199.4

*) ALKs : 加熱前の M-7Nカリ度

ALKFH : 濾液の M-7Nカリ度

ALKF : 濾液の補正後の M-7Nカリ度

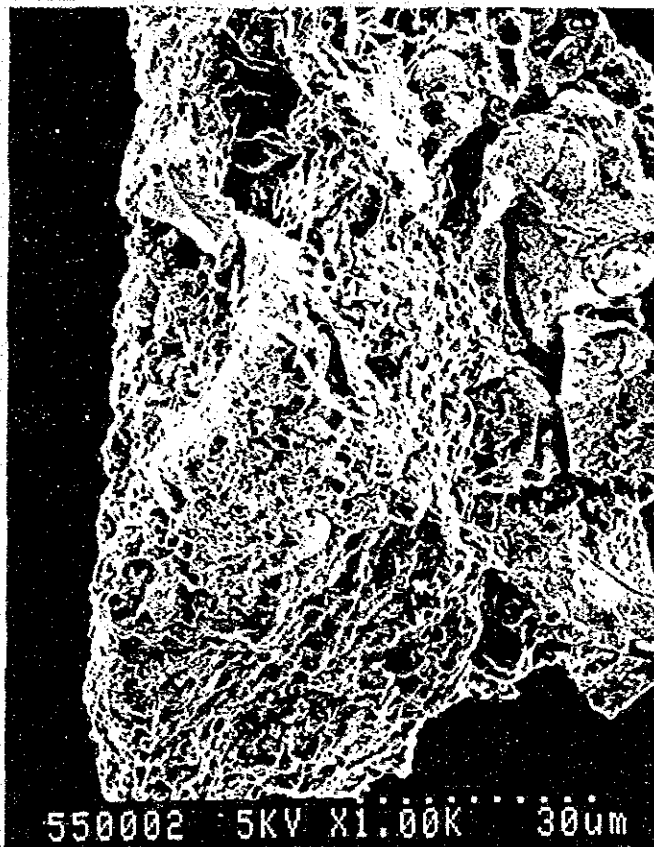
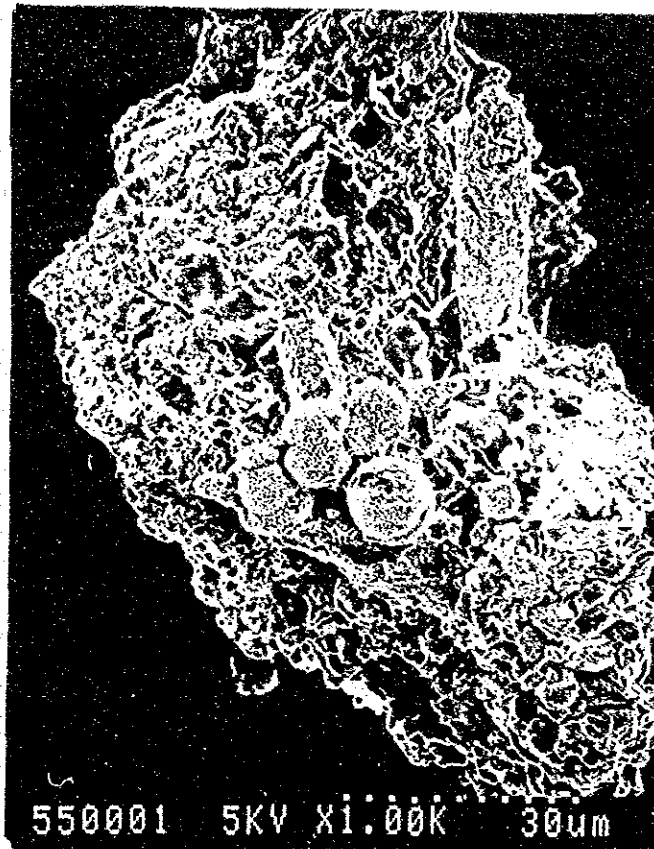


図 4.1.1 沈澱したスケール成分のSEM観察結果(×1000)

(温度95°C, 滞留時間 5分, スケール抑制剤濃度 0ppm, 油分濃度 0ppm)

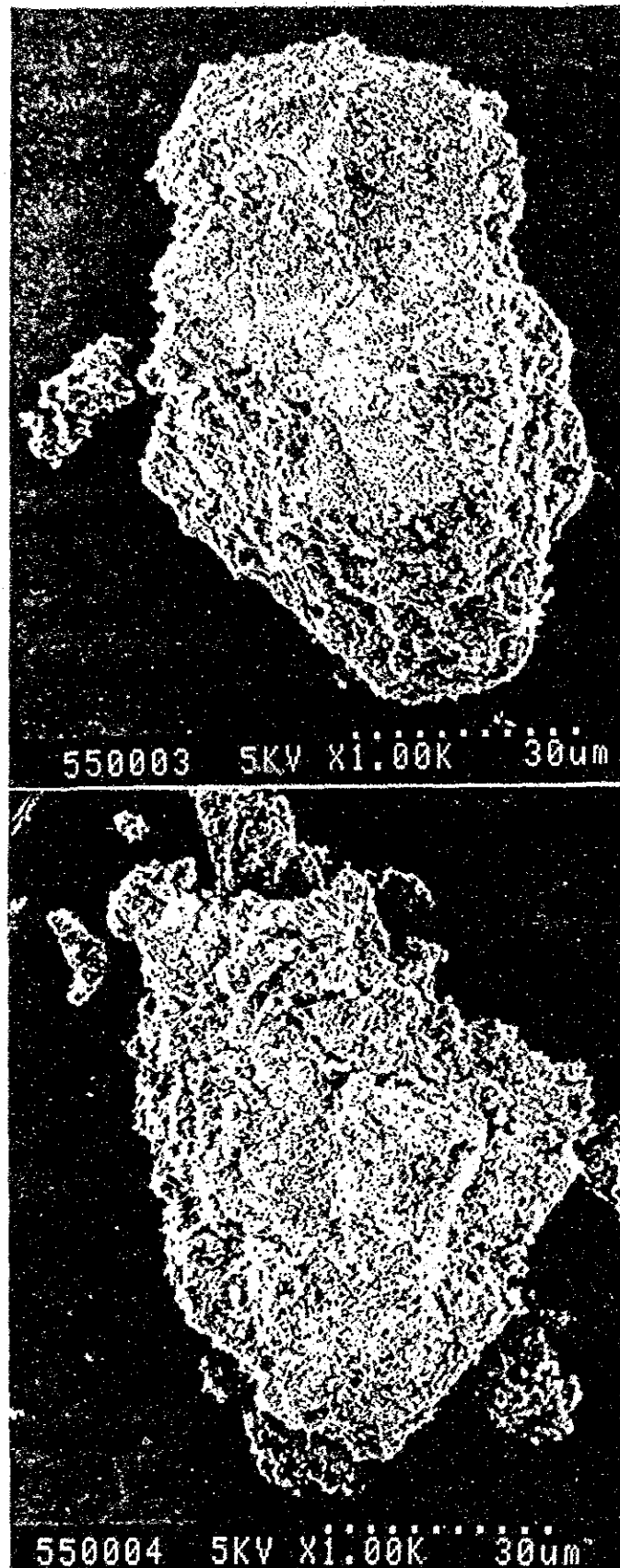


図 4.1.2 沈澱したスケール成分のSEM観察結果(×1000)

(温度95℃, 滞留時間 5分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 0ppm)

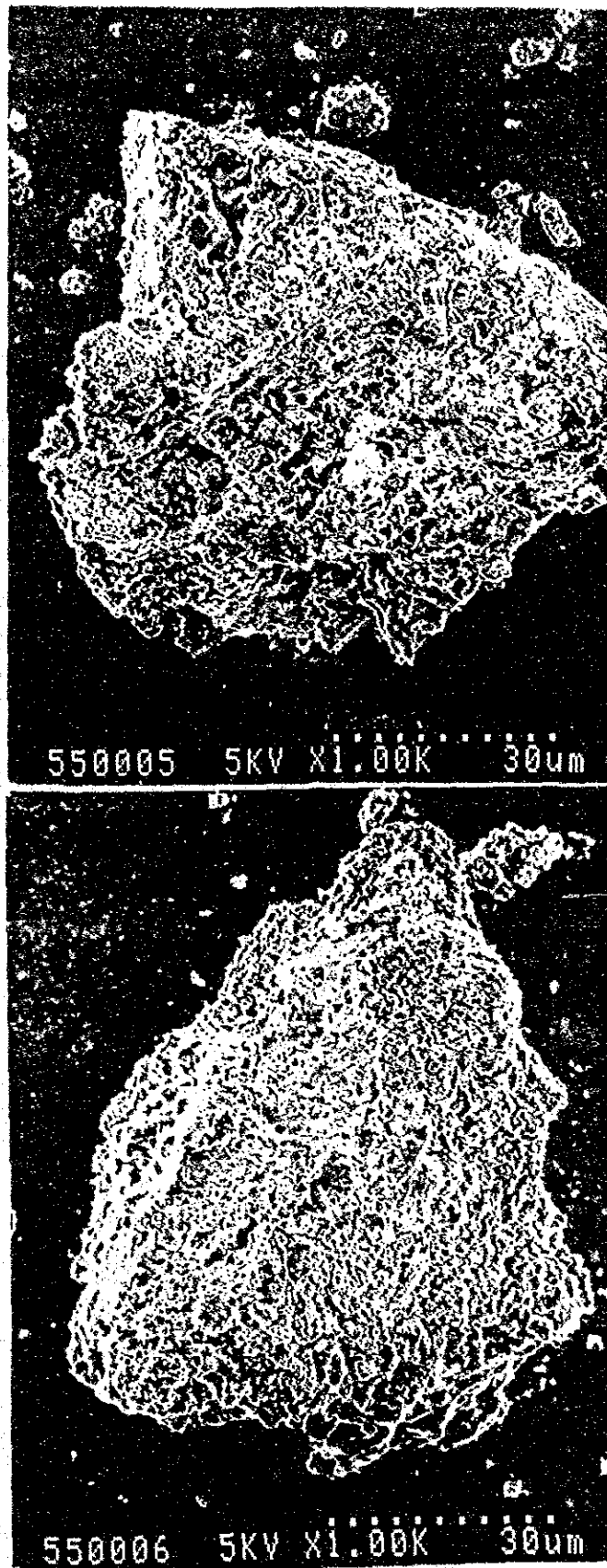


図 4.1.3 沈澱したｽｸｰﾙ成分のSEM観察結果(×1000)

(温度95°C, 滞留時間 5分, スｸｰﾙ抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)

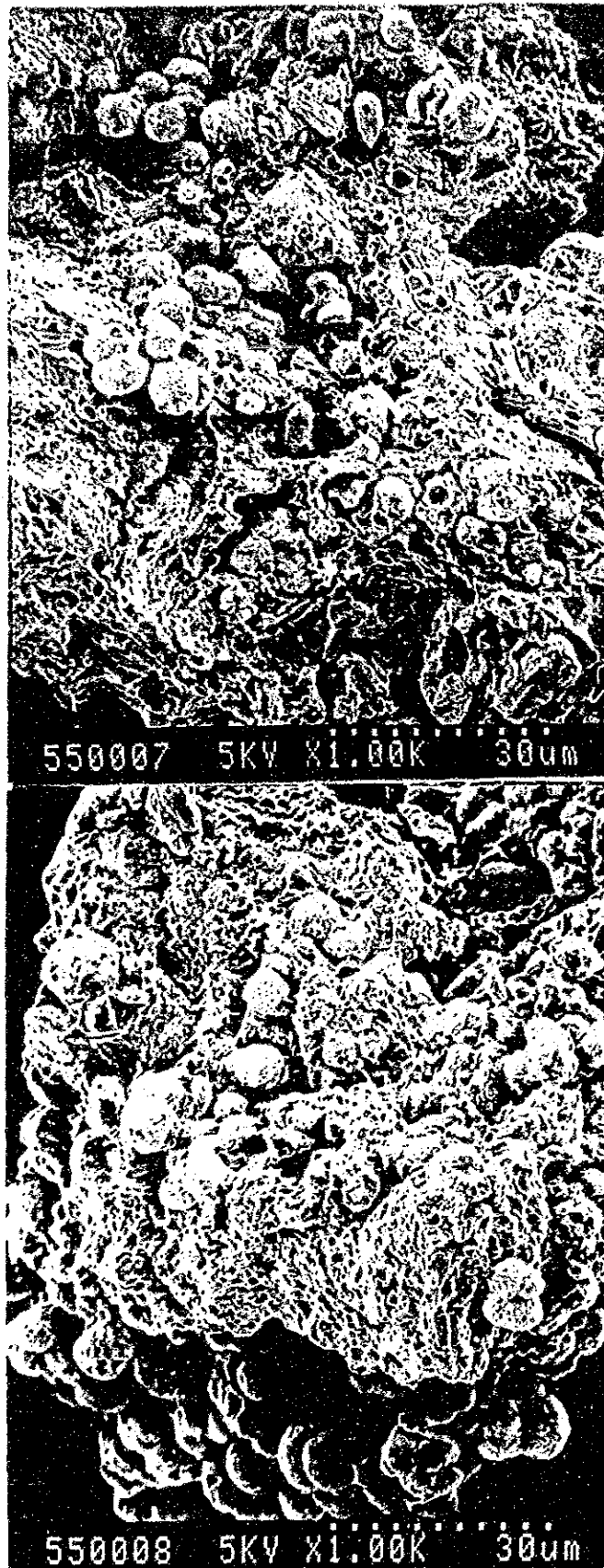


図 4.1.4 沈澱したスチ-マ成分のSEM観察結果(×1000)

(温度95°C, 滞留時間17分, スチ-マ抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)

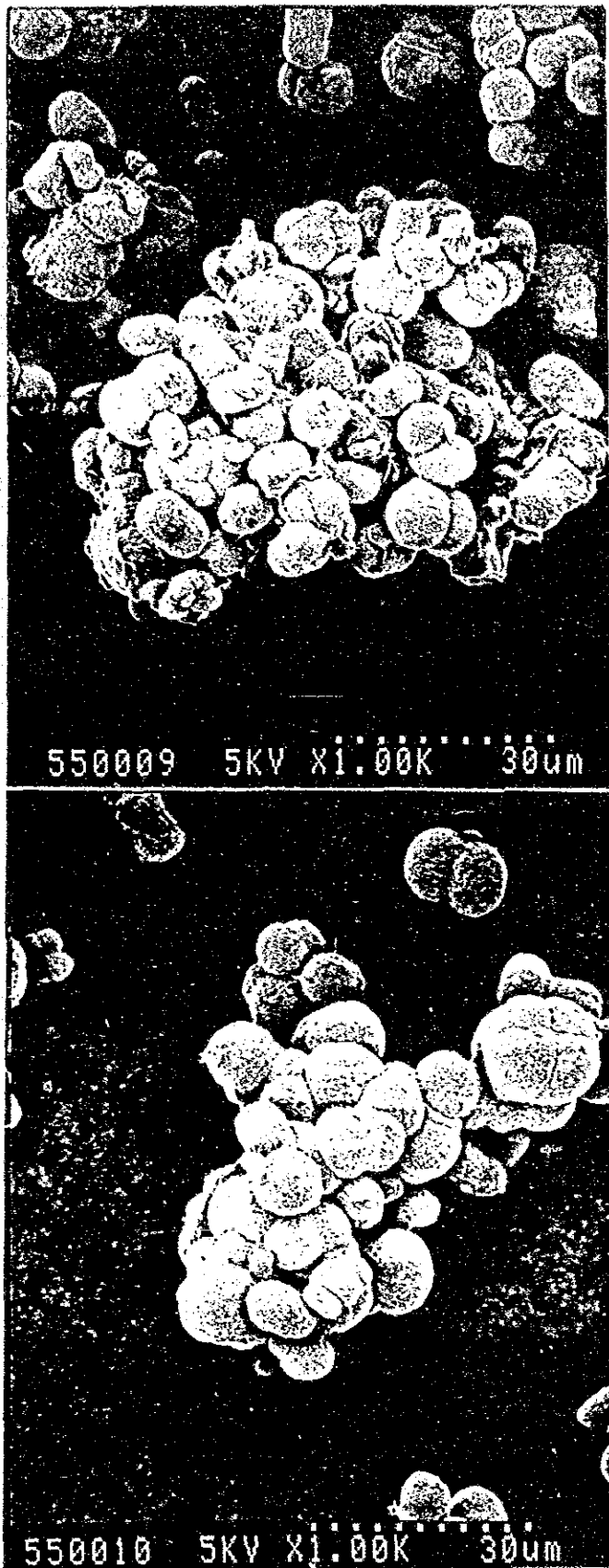


図 4.1.5 沈澱したスケール成分のSEM観察結果(×1000)
(温度95°C, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 0ppm, 油分濃度 0ppm)

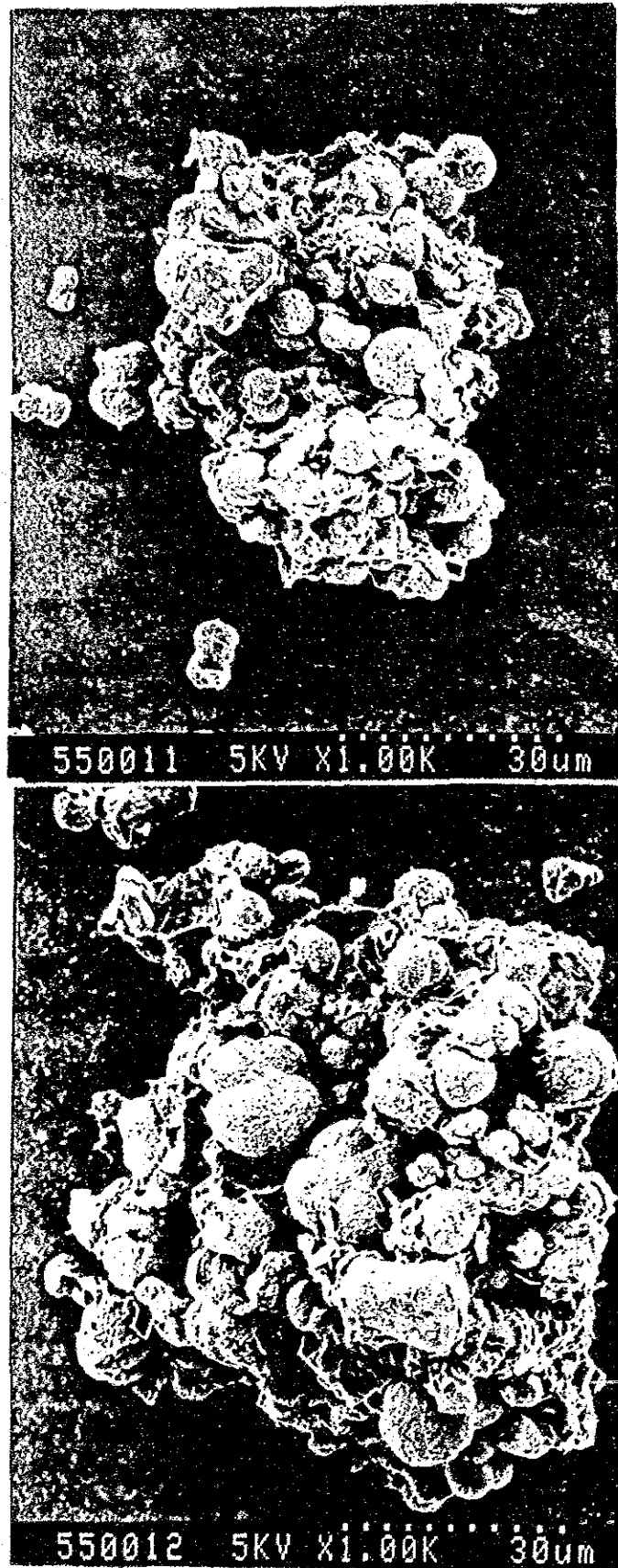


図 4.1.6 沈澱したスケール成分のSEM観察結果(×1000)

(温度95°C, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 0ppm)

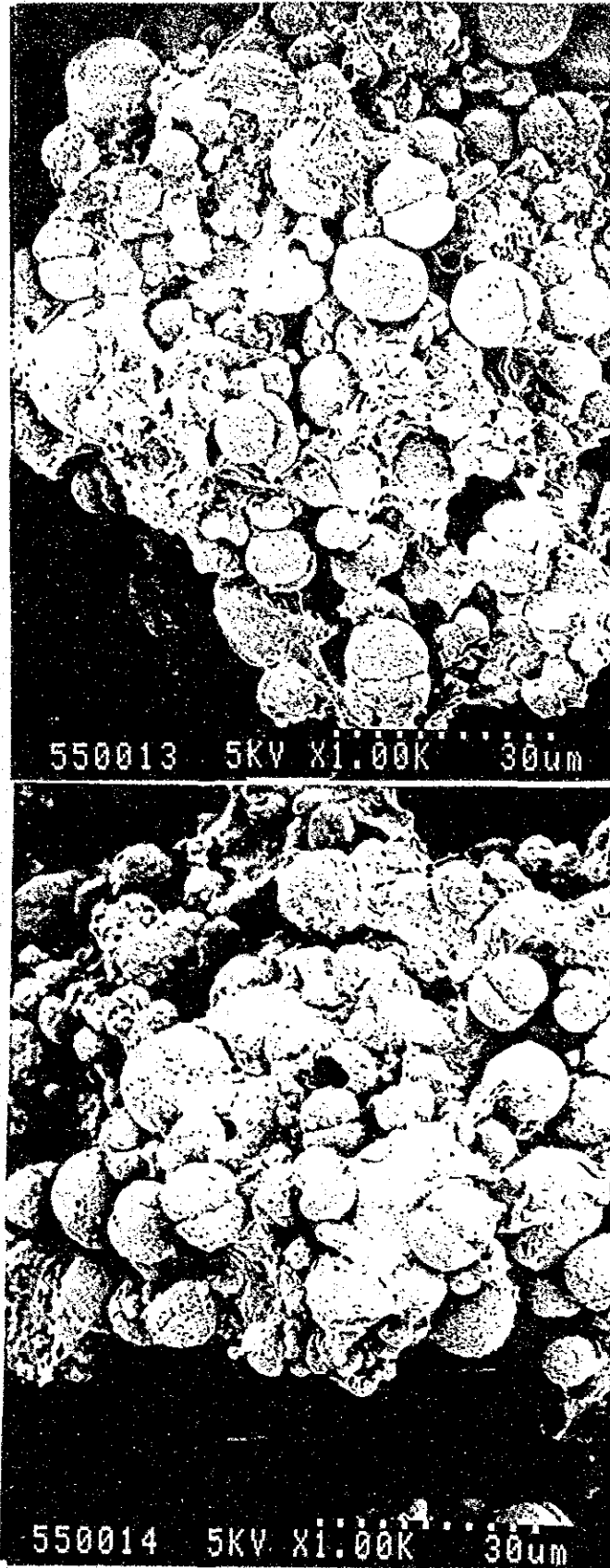


図 4.1.7 沈澱したスケール成分のSEM観察結果(×1000)

(温度95°C, 滞留時間60分, スケール抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)

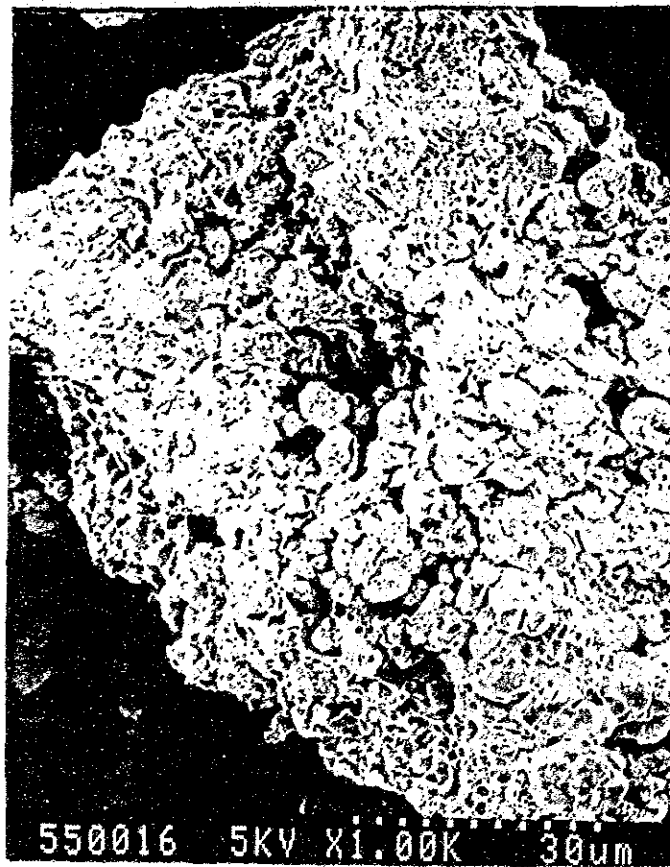


図 4.1.8 沈澱した λ - H 成分のSEM観察結果($\times 1000$)

(温度 80°C . 滞留時間60分, λ - H 抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度100ppm)