

4.2 考察

4.2.1 スケール抑制剤の作用に関する評価法

本研究の目的は油が混入した場合におけるスケール抑制剤の性能を、現在使用されているものについて実験室的に比較検討することである。したがって、ここではまず、本実験で採用したスケール抑制剤の作用に関する評価法について、整理しておきたい。

スケール抑制剤には、A. Threshold効果と B. Crystal distortion効果と言う二つ作用があることは、2.において述べた通りである。これは換言すると、A.は過飽和状態を保ち易いことを意味し、B.は結晶の形状を変えて、壁に付着され難くするということである。この内 B.については、本研究で実証することは出来ないで、後述するSEM写真で推論することにするが、A.については水質分析で確認する事は可能である。

即ち、Threshold効果が発揮されると、 CaCO_3 pptに関与するM-7Nカ度が化学量論的に求められる CaCO_3 ppt許容発生濃度以上検出されることになる。このM-7Nカ度の変化から CaCO_3 pptの発生量を評価することは、流体の連続的な流入と排出がある装置で得られたデータからでは困難であるが、本実験の様なBatch装置で仕込み量が限定出来る場合はそれが可能である。

以上の観点から、pptの発生量を仕込み時のM-7Nカ度からppt発生後の残留M-7Nカ度を減じた値に相当すると見なして、各影響因子に対する残留M-7Nカ度を整理した結果を図4.2.1-図4.2.4に示す。

4.2.2 M-7Nカ度による各種影響因子の評価

(1) M-7Nカ度に対するスケール抑制剤滞留時間の影響

図4.2.1は予め5ppmのスケール抑制剤を添加したブライフ中に1N Na_2CO_3 を添加して、強制的にスケールを発生させた瞬間(添加時のM-7Nカ度は $1,000 + 181.7\text{ppm as CaCO}_3$)から5分、17分および60分後のそれぞれの残留M-7Nカ度と当該時間との関係をプロットした結果である。

まず、5分後のブライフ値とスケール抑制剤5ppm添加した時の値を比較すると、後者

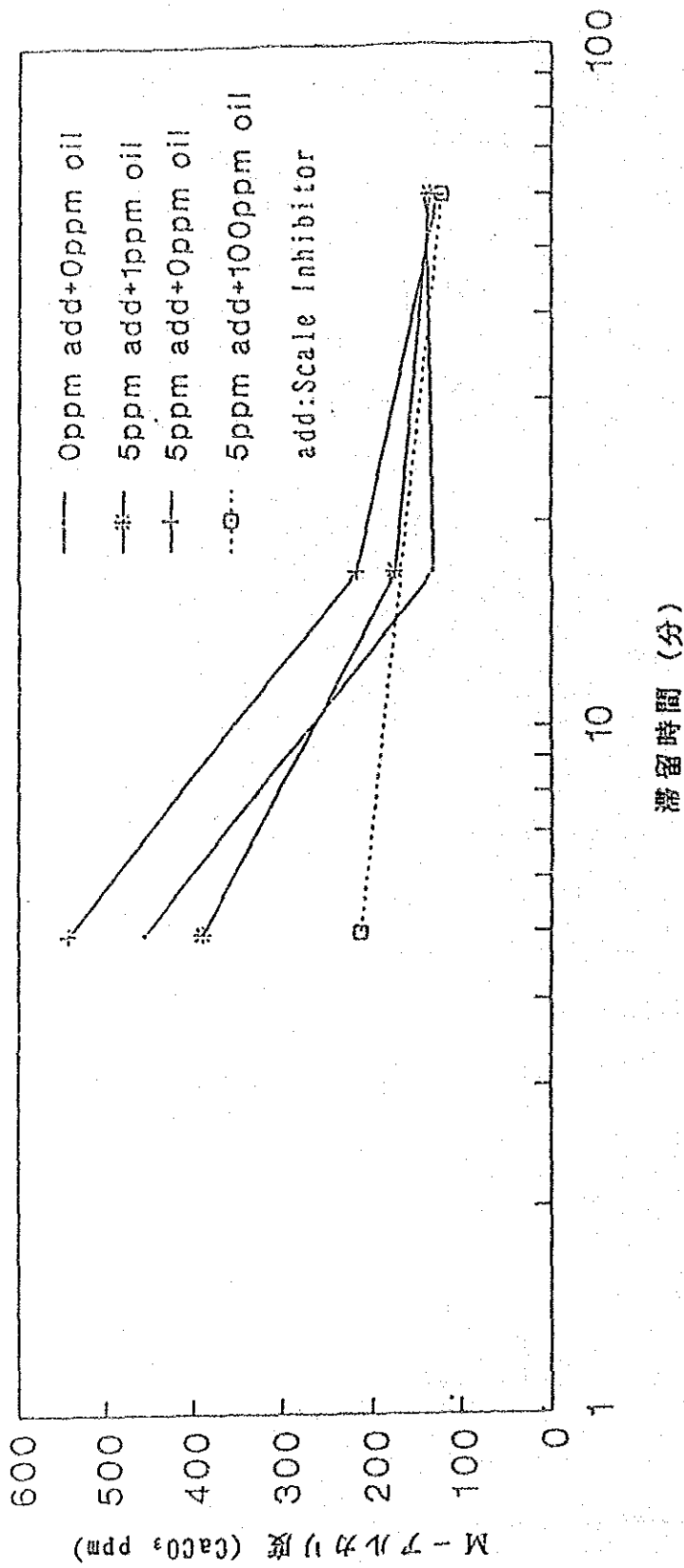


図 4.2.1 M-アルカリ度に対する滞留時間の影響 (95°C)

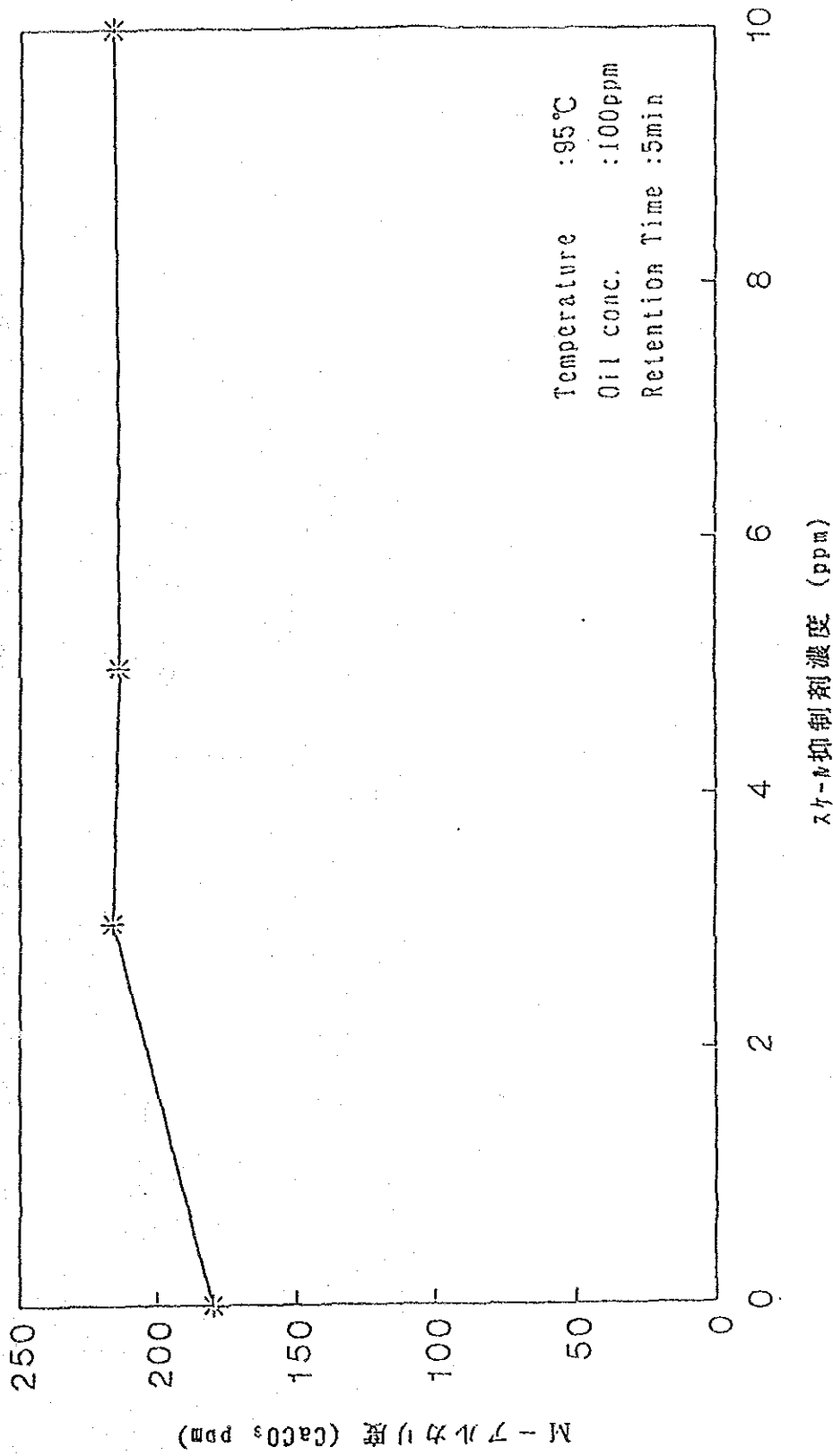


図 4.2.2 M-アルカリ度に対するステアール抑制剤濃度の影響

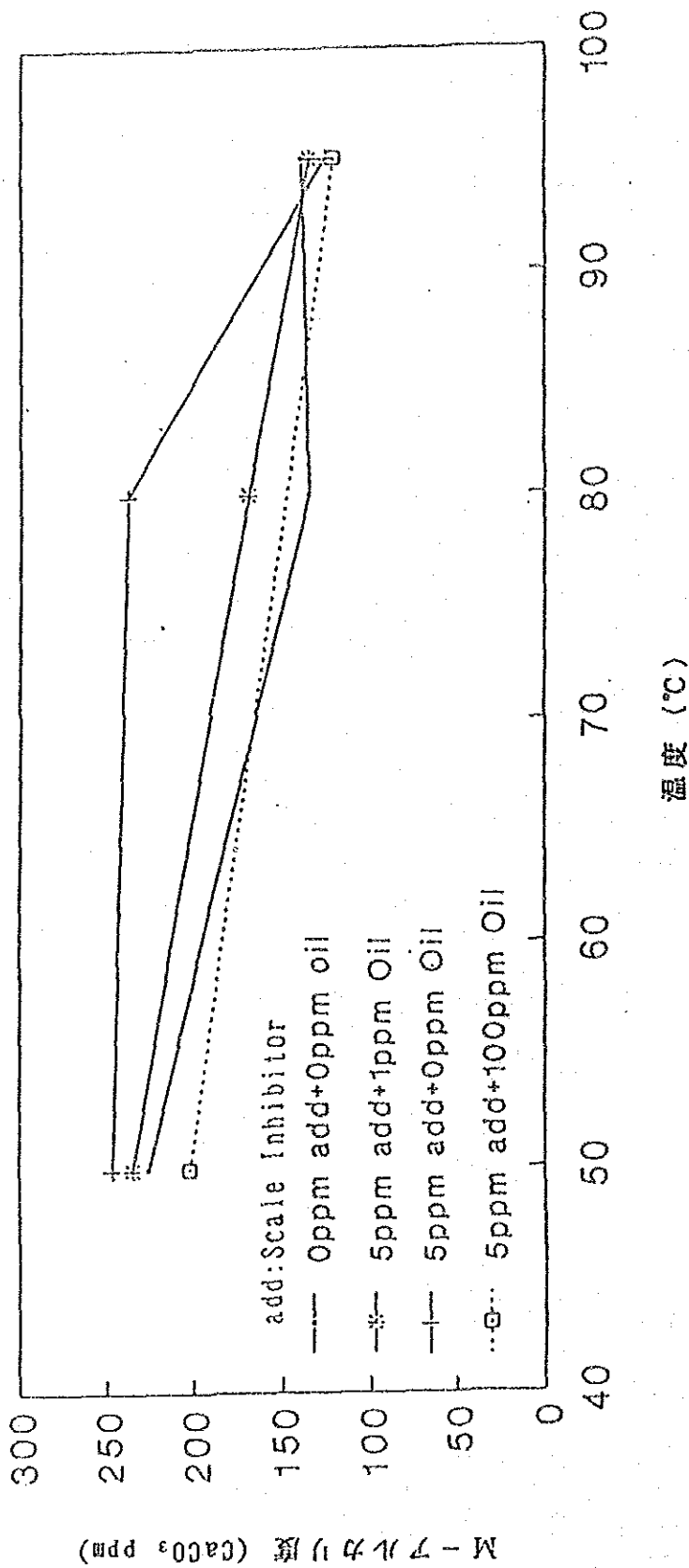
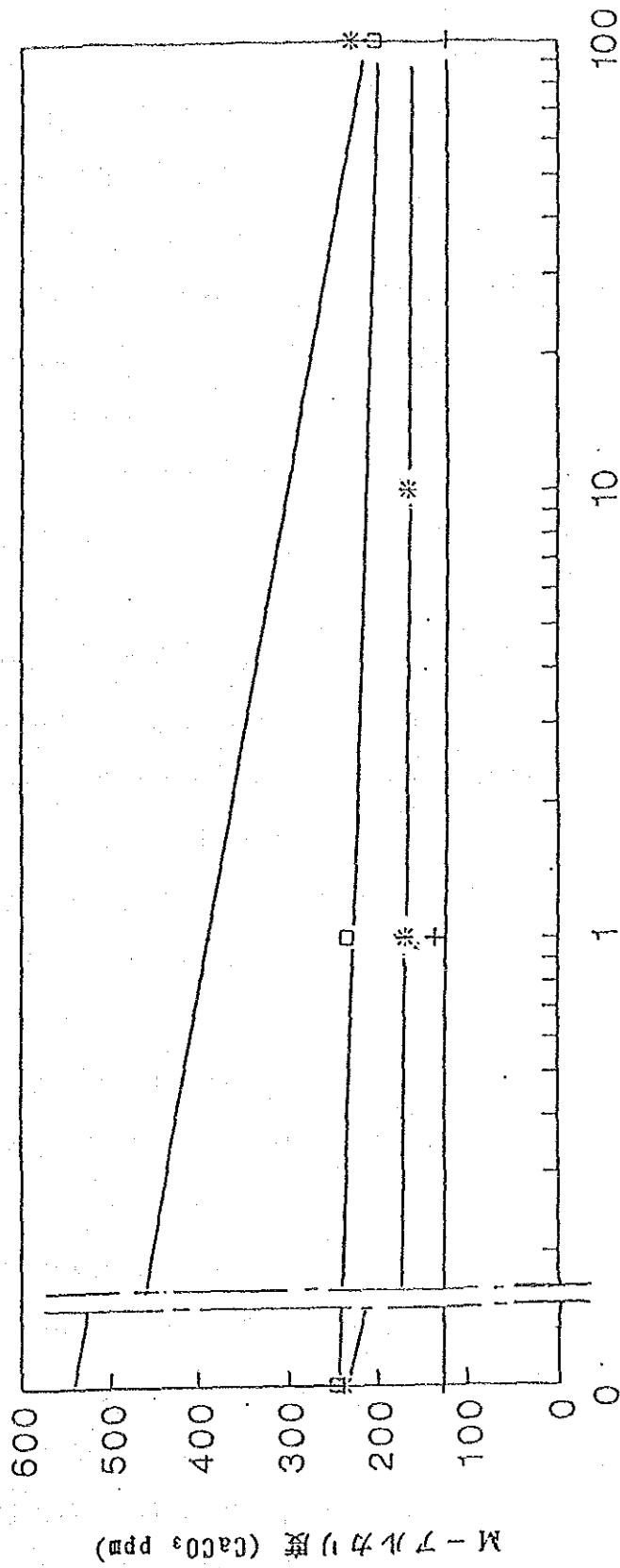


図 4.2.3 M-アルカリ度に対する温度の影響(滞留時間 60分)



油分濃度 (ppm)

5 min, 95 deg.C + 60 min, 95 deg.C
 * 60 min, 80 deg.C □ 60 min, 50 deg.C

図 4.2.4 M-アルカリ度に対する油分濃度の影響 (スケール抑制剤濃度: 5ppm)

の ALK_F が大で、このことはスケール抑制剤が ppt の生長を遅らせていることを意味する。しかし、油分が添加されると、ppt の生長速度は早く成り (M-7 μ 程度の消費速度が早く成り)、100ppm も添加すると、M-7 μ 程度の消費速度は無添加時の3倍近くまで増大する。

一方、滞留時間が増すと、徐々にこれらの差は無くなり、60分後ではすべての条件で、 ALK_F は 100ppm as $CaCO_3$ 付近に収斂する。このことは換言すると、スケール抑制剤も油も化学量論的には殆ど関与していないとで、少なくとも前者については、従来までの定説を裏付ける事となる。油についても、この温度では水との親和力が無いことから、予想された事ではあるが、本実験によって確認されたと言えよう。

さて、この 60分後のデータのみをみると、油の存在は ppt の発生には関係無く、スケール抑制剤の作用も上記 B. Crystal distortion の効果のみとすることになるが、20,000t/d 規模の実用プラントにおける循環プラントの滞留時間は 2.3分 で、現実にはこのような状態は有り得なく、最も注目すべきは 5分後のデータではなかろうか。

勿論、沈澱の発生が直ちに汚れ係数の増大には結び付かないことは言うまでもなく、沈澱が発生しても Crystal distortion 効果が有効に作用すると、伝熱面への付着速度は遅くなる。

しかし沈澱の発生が汚れ係数増大の第一の要因であることには変わりなく、油分のそれに対する影響も沈澱発生の起点に成り得るか否かという見方が必要である。

上記 5分後のデータをこのような観点から評価すると、滞留時間 2.3分 の実機について油分の存在は、沈澱の発生速度を促進させる要因となり、その程度は油分濃度の高いほど大きいとすることが出来る。

S. Steinberg 等¹⁾ は 図. 4. 2. 5 から、スケール抑制剤を含有する循環プラントの保有水量、すなわち滞留時間が沈澱の生成速度と密接に関係し、滞留時間の増大により、沈澱の生成速度は加速度的に早く成ることを示しており、この傾向は本実験研究の結果と同様である。

なお、滞留時間の増大とともに ppt 発生速度が上昇する速さはスケール抑制剤の種

類によって変わることが当然予想される。

しかし現在市販されているほとんどのものが重合カルボン酸を主成分としたもので、差別化に乏しいことのほかに実証試験が簡単にできないことが挙げられる。

このような現状を踏まえた場合、今回の実験に採用した評価法は簡便・安価という点で、第1次スクリーニング手段として有効ではないかと考える。今後さらに系統的なデータを取得して、その有効性を確認しておく必要がある。

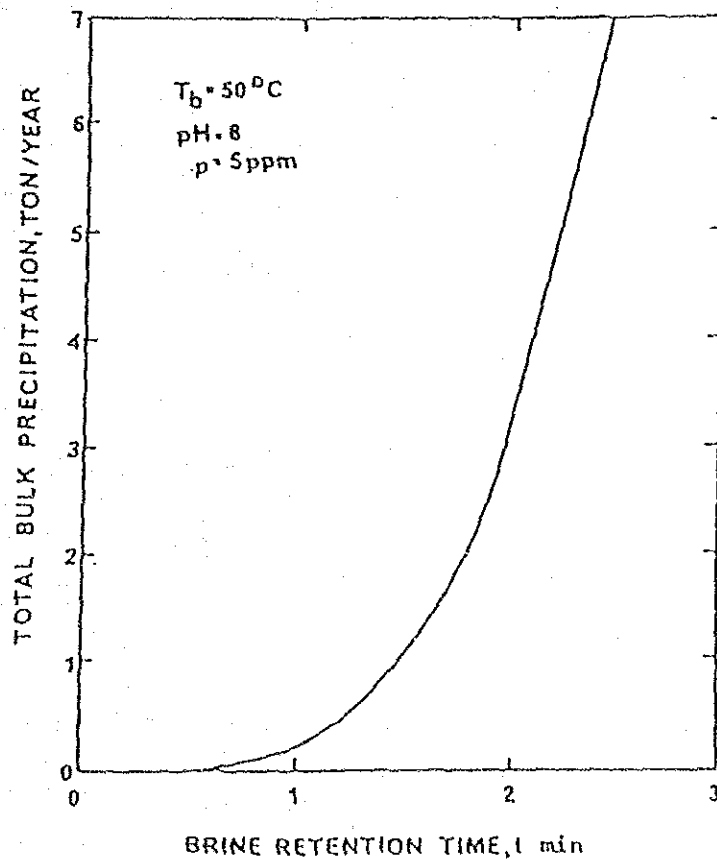


図 4.2.5 スケール成分の沈澱量と循環ブライの滞留時間との関係⁵⁾

(2) M-7Mカリ度に対するスケール抑制剤濃度の影響

図 4.2.2 は油分濃度 100ppm で、スケール抑制剤が ppt と接触してから 5分 後の残留M-7Mカリ度とスケール抑制剤の添加濃度との関係を 95℃ の場合についてプロットしたものである。

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

(3) M-7Mカリ度に対する温度の影響

図 4.2.3 はスケール抑制剤が ppt と接触してから 60分、スケール抑制剤濃度 5ppm、油分濃度 0.1および100ppm のときの温度と残留M-7Mカリ度との関係をグラフ値と共にしたものである。

このデータは沈澱とスケール抑制剤との接触時間が 60分 後の値であるが、本実験から次の点が言えよう。

- A. 滞留時間 60分 で 50℃ では、油分の影響はそれほど大きくないが、やはり濃度の高い程残留M-7Mカリ度も小さくなり、pptの生長を促進させている。
- B. 滞留時間 60分 で 80℃ になると、油分が存在しない時は50℃とほぼ同程度のM-7Mカリ度消費量を示すが、油分が存在すると高濃度の油分ほどその値は 50℃の時より更に大きく成る。
- C. 滞留時間 60分 で 95℃ になると、スケール抑制剤の効果及び油分濃度の影響は全く無くなり、M-7Mカリ度消費量も増加する。

(4) M-7Mカリ度に対する油分濃度の影響

各油分濃度における残留M-7Mカリ度との関係を反応時間 5分 および 60分 について、各温度毎に図示した結果を 図 4.1.4 に示す。しかしこの評価結果については (1)~(3) に述べた通りである。

ただし、油分 100ppm も添加すると、沈澱の粒子が非常に小さくなるという事実と言うことを言及しておかねば成らない。すなわち、3.でも述べたように油分 100ppm、温度80℃、滞留時間 60分 の実験においてNo.5C濾紙を通過が有ったことである。これが本実験条件 (S204) において濾液の残留M-7#カド度が異常値示した原因と考えられる(95℃、100ppm、60min.条件<S104>では、径 0.45 μ m の7#スチック フィルタ-使用) したがって作図においては、点線示すことにする。

4.2.3 スケ-#抑制剤による結晶歪み効果

表 4.1.2 に示す条件の実験で得られたppt のSEM 写真観察の結果から、結晶の形状を油が添加した場合と添加しなかった場合について比較すると、1ppm 添加程度では結晶の形状にほとんど変化は認められないが、100ppm 添加すると、径100 μ m 以上の球状に変化する。なお予備試験では、油分濃度 1000ppm のときについても観察したが、このときは、図 4.2.6、図 4.2.7 に示すように、径 100 μ m 程度の粒子が 30 μ m 以下の粒子に微細化している。

しかし油の混入によって粒子が微細化するといっても、伝熱管内表面への付着性とは直接結びつかなく、これらを明らかにするには、MSF の伝熱条件を模擬したバッチスケ-#規模の装置による実験が必要である。

つぎにスケ-#抑制剤の効果については、今回撮影のみからは明確な差異は認められなかったが、実験中三口フラスコ内面へのppt の付着がスケ-#抑制剤を添加した場合としなかった場合とは明らかな差があり、添加した場合はppt の付着はほとんど認められなかった。しかし今回の実験ではその定量的データを取得するまでには到らなかった。

いずれにしてもこれらのデータに普遍性を持たせるには、現在のBach式実験装置より上記バッチスケ-#規模の装置を使用した方が望ましい。

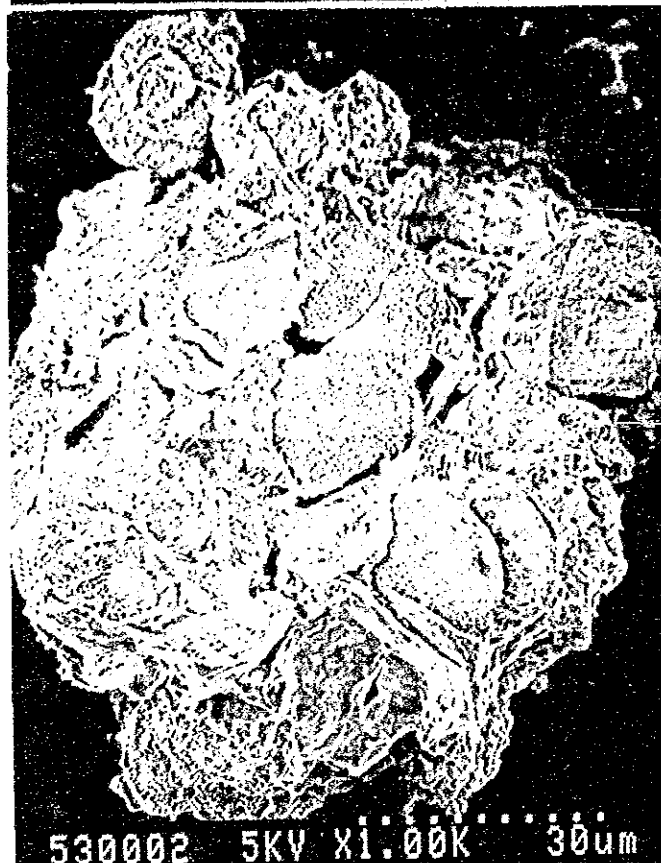
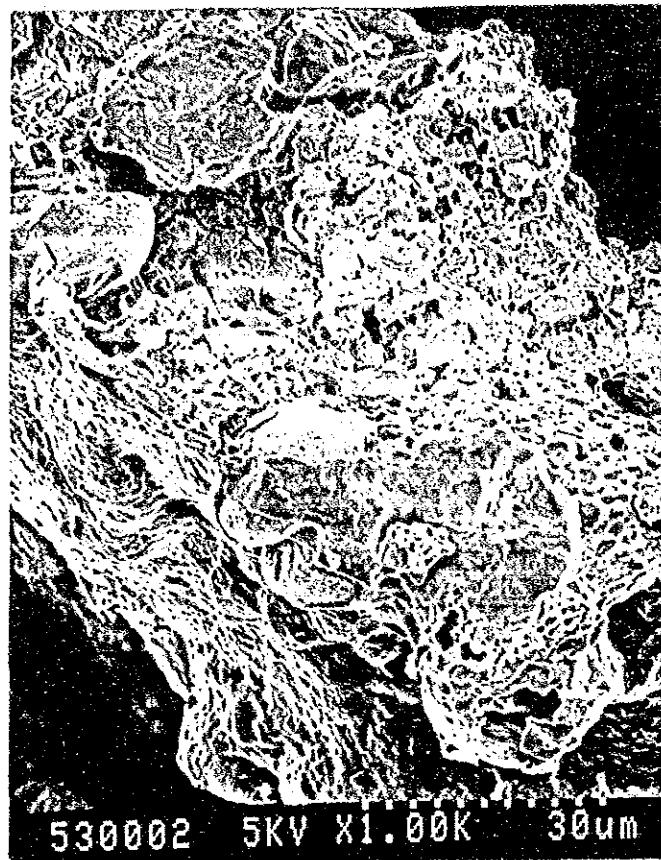


図 4.2.6 沈澱したス-M成分のSEM 観察結果

(温度 95℃, 滞留時間 60分, ス-M抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 0ppm)

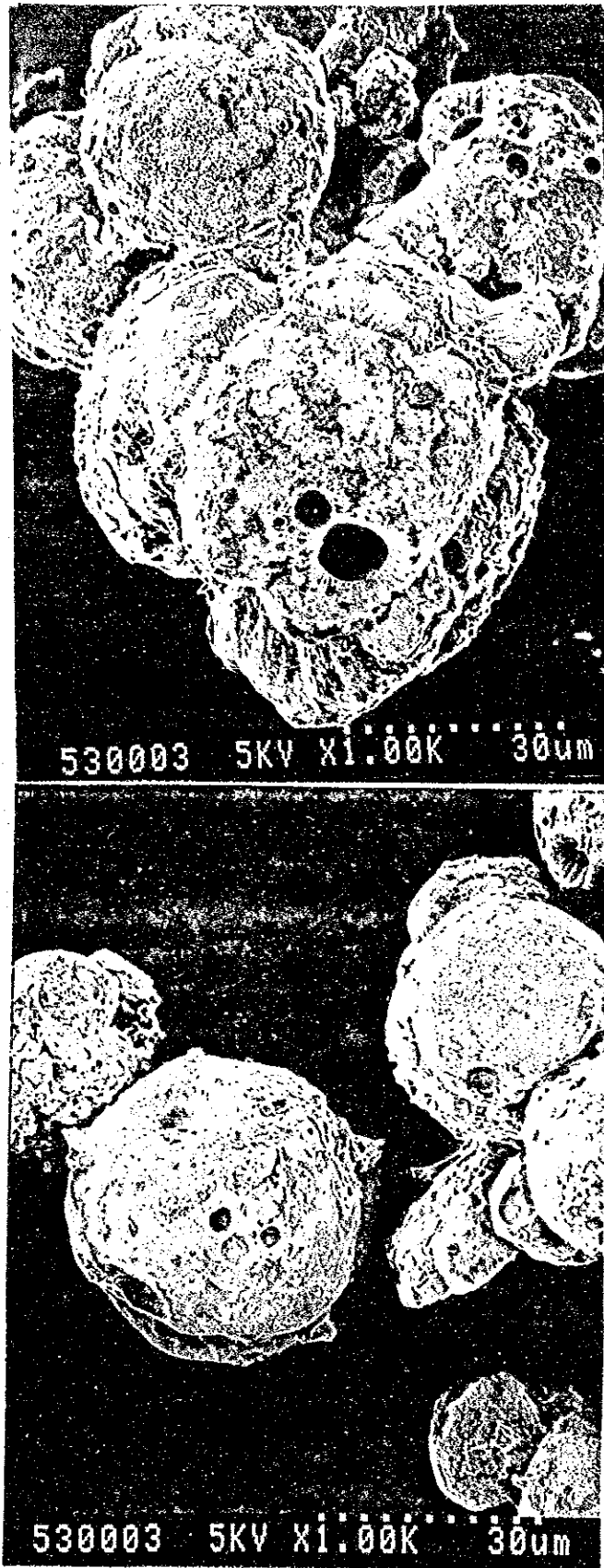


図 4.2.7 沈澱したスチ-N成分のSEM 観察結果

(温度 95°C, 滞留時間 60分, スチ-N抑制剤濃度 5ppm, 油分濃度 1000ppm)

5. 結論

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

これより得られた結果は次の通りである。

- (1) 油分の存在はスケール析出を促進させる要因となり、その程度は油分濃度の高いほど大きい。
- (2) 今回使用したポリリン酸系スケール抑制剤“X”は、スケール発生条件にあるブライと接すると、沈澱の析出を抑制する能力を持つが、その能力は滞留時間（反応時間）が長くなるにつれて減少する傾向にある。
- (3) 油分の存在下において、実験した温度範囲では、スケール抑制剤“X”を 3ppm 以上添加しても、沈澱析出抑制効果に差は認められない。

6. 今後の課題

本実験研究はMSFのスケリングの現象を把握する場合、汚れ成分の発生を第一義的に捉え、その発生量をM-7 μ m程度の減少量から評価したものである。しかし‘スケリングするもの’すなわち、沈澱物が即スケールとして、伝熱管に全て付着するとは限らない。付着するためには伝熱面近傍での濃度勾配が必要で、これがあって始めてMSFの長期安定運転に最も重要な因子である汚れ係数の概念に繋がるものである。またボールドクリーニングによるスケールの除去の難易性も汚れ係数の低減と密接な関係にある。

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

これら伝熱状態での実験としては、直ちにテストプラントを使用することも考えられるが、油をテストプラント内に導入するため、実験条件の変更に際して装置内の洗浄等煩雑な工程を必要とする。したがって、まず伝熱面を有する1 μ mスケール規模の実験を行い、実験条件を厳選した上で、テストプラントによる確認実験に移るべきであろう。

〈引用文献〉

- 1) 森 健三, 佐藤修一, 今竹忠巳, 松原武徳, 浜田忠嗣: 三菱重工技報, 5, 5
73-82 (1968)
- 2) Langelier W.F., Caldwell D.H. and Lawrence W.B.: Eng. Research Report
(Contract:w-44-009 Eng-499), August 15, 1950
- 3) 例えば, 出雲路敬博, 浜田忠嗣: 水処理技術, 11, 5 (1970)
- 4) C.E.A. France, ATOME-FRANCE, 10 (1969)
- 5) S. Steinberg, D. Hasson: Desalination, 31, 267-277 (1979)

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

M S F 海水淡水化

実験研究、その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

「M S Fプラント内における重油の生産水水質に及ぼす影響
および油分分析法の評価」

1992年7月

濱 尾 良 雄

井 上 司 郎

国 際 協 力 事 業 団

Saad A. Al-Sulami

Azar A. Nomani

T. S. Thankachan

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒言	3.2.1
2. 文献調査	3.2.1
2.1 調査項目	3.2.2
2.2 調査方法	3.2.2
2.3 調査結果	3.2.2
3. 実験	3.2.3
3.1 実験方法	3.2.3
3.2 分析方法	3.2.5
4. 実験結果および考察	3.2.7
4.1 油分分析方法の評価	3.2.7
4.2 油分移行量および蒸留水の油分濃度	3.2.10
5. 結論	3.2.16
6. 今後の課題	3.2.17
引用文献	3.2.40

表 目 次

表 3.1.1	A重油の元素分析	-----	3.2.5
表 3.1.2	試験前後のブライン水質	-----	3.2.5
表 4.1.1	油分分析法の評価	-----	3.2.8
表 4.2.1	蒸留水への油分移行量（マスバランス）	-----	3.2.13
表 4.2.2	20ml/10min. 蒸留水（標準化）への油分移行量	-----	3.2.15
表 4.2.3	蒸留試験後の留分・ブラインの油分濃度	-----	3.2.16

目 次

図 3.1.1	実験装置の概略図-----	3.2.18
図 4.1.1	ブライン温度と油分移行率の関係-----	3.2.19
図 4.1.2	m/z=178におけるA重油中多環式芳香族炭化水素の イオンクロマトグラム-----	3.2.20
図 4.1.3	m/z=77におけるA重油中フェニル類の イオンクロマトグラム-----	3.2.21
図 4.1.4	m/z=57におけるA重油のイオンクロマトグラム-----	3.2.22
図 4.1.5	m/z=50~500におけるA重油のイオンクロマトグラム-----	3.2.23
図 4.1.6	水側に分配する油分のイオンクロマトグラム-----	3.2.24
図 4.2.1	バージ・トラップ法による水溶性芳香族炭化水素の ガスクロマトグラム-----	3.2.25
図 4.2.2	脱気器模擬試験における第1留分中油分の イオンクロマトグラム-----	3.2.26
図 4.2.3	脱気器模擬試験における第2留分中油分の イオンクロマトグラム-----	3.2.27
図 4.2.4	ブライン中の油分10mg/l試験における第1留分中 油分のイオンクロマトグラム-----	3.2.28
図 4.2.5	ブライン中の油分10mg/l試験における第2留分中 油分のイオンクロマトグラム-----	3.2.29
図 4.2.6	ブライン中の油分10mg/l試験における第3留分中 油分のイオンクロマトグラム-----	3.2.30
図 4.2.7	ブライン中の油分10mg/l試験における試験後の ブライン中油分のイオンクロマトグラム-----	3.2.31
図 4.2.8	ブライン中の油分50mg/l試験における第1留分中 油分のイオンクロマトグラム-----	3.2.32

- 図 4.2.9 ブライン中の油分50mg/l試験における第2留分中
油分のイオンクロマトグラム-----3.2.33
- 図 4.2.10 ブライン中の油分50mg/l試験における第3留分中
油分のイオンクロマトグラム-----3.2.34
- 図 4.2.11 ブライン中の油分50mg/l試験における試験後の
ブライン中油分のイオンクロマトグラム-----3.2.35
- 図 4.2.12 ブライン中の油分100mg/l試験における第1留分中
油分のイオンクロマトグラム-----3.2.36
- 図 4.2.13 ブライン中の油分100mg/l試験における第2留分中
油分のイオンクロマトグラム-----3.2.37
- 図 4.2.14 ブライン中の油分100mg/l試験における第3留分中
油分のイオンクロマトグラム-----3.2.38
- 図 4.2.15 ブライン中の油分100mg/l試験における試験後の
ブライン中油分のイオンクロマトグラム-----3.2.39

1. 緒言

石油によるアラビア湾の海水汚染が進行しているが、湾岸戦争における石油流出事故は、海水淡水化に深刻な問題を提起した。すなわち、現在海水淡水化プロセスの主流であるMSF蒸発法では、原料海水に油汚染海水を使用した場合、生産淡水中に油分の一部が移行し飲料に適さなくなることが予想される。

海水の油汚染対策においては、油流出から海水取水に至る諸段階で、種々の方策によって油を除去しMSF装置の供給海水に油を混入させないことが最も基本的な条件となるが、そのような手段を講じても完全に除去されることには必ずしもならず、ある程度供給海水に油が混入してくることを想定しておかなければならない。

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必要がある。さらに必要な物性データを調査・整理し、装置内で生ずる諸現象（特に、水の蒸発およびそれに併行して生ずる油成分の気化・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（添付資料-1）。しかし実際に供給海水中に混入してくる油分の性状は非常に複雑なので、その定量化には相当の困難を伴う。

したがって、本研究ではアラビア湾に原油が流出した場合を想定し、

- (1)生産淡水、海水およびライン中の油分の分析に適用し得る現存の方法3種について評価を行なう。
- (2)アルジュベールPhase2の海水淡水化プラントにおける油汚染海水の生産淡水への移行量について、実験室規模の基礎実験を行なう。

2. 文献調査

まずこれまで公表された公開技術資料を検索・整理して、当該技術の現状を把握するとともに、蒸発室に導入された油が蒸発して生産水に再溶解する現象の解明において必要な生産水、海水およびライン中に含まれる油分の濃度測定法を

明らかにする。

2.1 調査項目

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

2.2 調査方法

当該技術に関する公開技術資料を検索・整理して、これまでに明らかになっているMSF中の油分の分析に関して最適法を把握する。なお文献調査のための主なデータベースはつぎの通りである。

- ・ JOIS (JICST Online Information System)
- ・ DIALOG
- ・ その他公開資料

2.3 調査結果

供給海水が汚染された場合の生産水質の評価と装置としての対策の検討に必要な知見を得るために、JOISおよびDIALOGなどのデータベースを利用して1980年以降の文献を検索した。「海水淡水化」および「汚染」をキーワードとした検索の結果多数の文献がピックアップされたが、大部分は原子力発電と結合した海水淡水化プラントの放射性汚染に関するものであった。本研究の目的である油汚染の問題に合致するものと考えられた文献については、熟読の上要約を作成した。

それらを概括するとつぎの通りである。

- ①「蒸発法海水淡水化における油分の挙動」では、本研究の目的に近い基礎的な蒸留実験が行われているが、大気圧下での蒸留実験で蒸留水中の油分は容積基準でトータルしか測定されていない。
- ②「島の飲料水と海水淡水化プラントの保護」では、油汚染事故例として実際に採られた対応策が示されているが、プラントへの油流入の事実も実害もなかったケースである。
- ③「産業用の取水に対する油汚染の影響」は、各種の実用的な対応策について説明している。またMSF海水淡水化プラントのエバポレータにおける蒸留水への油分の移行量の計算結果を示しているが、その計算方法や計算根拠は明らかにさ

れていない。

- ④「海水中の非メタン炭化水素の測定」では、さらに低レベルの炭化水素が問題になる場合に参考になるとと思われる分析方法：ヘリウム・ストリッピング-冷凍濃縮法によるガスクロ分析が報告されている。
- ⑤「海洋における炭化水素の検出と測定」は、現場型簡略法として参考になる。Carbazol使用によって校正を容易にしている。
- ⑥「海面における原油由来のC₈~C₁₀の炭化水素の蒸発と溶解」は、エバポレータの中でも蒸発と溶解が生じるので参考になると考えられる。油の溶解は液相中での拡散過程を含むので遅いことが示唆されており、MSFでの凝縮過程で水とともに蒸発した炭化水素を全量蒸留水中へ溶解させないで、気相のまま少量の水蒸気とともに抽気できる部分があることを示している。
- ⑦「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定量」では、水蒸気蒸留後の凝縮物の捕集の不完全性-抽気により減少し得る可能性を示している。

以上のように、各文献は本研究の目的になんらかの意味で参考になるものであるが、(財)造水促進センターが1991年4月にまとめた「多段フラッシュ法海水淡水化施設の油汚染対策に関する調査研究」(Countermeasures against Oil Contamination of Sea Water Desalination Plant by MSF)¹⁾のような包括的報告は見当らなかつた。特に、基礎的定量的でしかも一般性をもって、海水の蒸留過程における油分の移行量を計算できる方法またはデータを与えているものはないので、実験研究を行い検討することが必要である。調査した文献の要約は付録として添付する(添付資料-2)。

3. 実験

3.1 実験方法

実験装置の概要を図 3.1.1に示す。システムはロータリエバポレータ、加熱用オイルバス、冷却水循環器、真空ポンプ(到達真空度:-95kpa)水銀マンメータ

より成る。油と混合する濃縮ブラインはアラビア湾の海水1,000mlを濾過した後600mlに濃縮して調製した。正確には脱塩水で希釈して1.4倍の濃縮海水とした。空試験では500mlの濃縮ブラインを95℃に加温、冷却装置で10℃に調節された冷却水を凝縮器に流しながら、還流した。そこで630mmHgに圧力を減じフラッシュ状態を維持して10分間の留分を集めた。つぎにブライン温度を80℃まで低下させ350mmHgでフラッシュした。同様に50℃、90mmHgでフラッシュさせた。この温度と圧力はMSFプラントの条件を模擬しており、それぞれ第1段（高温運転時）第5段、第19段の蒸発室に相当する。さらに脱気器、第1段蒸発室の条件を模擬し、50℃、90mmHg－95℃、630mmHgという順序でフラッシュさせる実験も行なった。各条件において約20mlの留分を採取した。

実験では500mlのブライン中に、油分濃度が10, 50, 100mg/lになるよう重油を添加した。ブラインをフラッシュさせ、留分を集め、ガスクロ・質量分析計（以下GC/MSと記す）により油のキャリーオーバー量を測定した。留分の全量をGC/MSに供するために留分を取り出すときフラスコ内部をメチレンクロライドで十分すすいだ。全有機炭素計（以下TOCと記す）および赤外吸光光度計（以下IRと記す）による分析のために独立した実験を行った。TOC用には試料を十分混合させた上で1mlだけ分取した。つぎにフラスコ内に四塩化炭素を注入して試料とともに分液漏斗に移した。蒸留後にフラスコ内に残された濃縮ブラインはGC/MSとIRにより分析した。そのTOC分析は高塩分がTOC計の触媒を損なう恐れがあったため断念することにした（添付資料－3、4）。

本実験で使用したA重油の元素分析結果を表 3.1.1に示す。日本規格におけるA重油のS含有率の上限は2%である。1.6%Sは日本の各産業で使用されるA重油であることを示している。

表 3.1.1 A重油の元素分析

元素	C	H	N	S
%	87.5	11.4	ND	1.6

ND=不検出(Not Detected)

表 3.1.2に本実験に用いた濃縮ブラインのpH、電気伝導度及びCl⁻濃度（濃縮度=1.4）を示す。アラビア湾海水のCl⁻は約23,500mg/l、電気伝導度は約55,000 μ s/cmである。このブラインは実際のMSF海水淡水化プラントの循環ブラインに条件を合わせるためにつくられたものである。

表 3.1.2 試験前後のブライン水質

	試験前	試験後		
		10mgOil/l	50mgOil/l	100mgOil/l
pH	8.08	8.49	8.63	8.41
電気伝導度 (μ s/cm)	7.83×10^4	8.58×10^4	8.37×10^4	8.54×10^4
Cl ⁻ (mg/l)	32,900	NA	NA	NA

NA=分析せず(Not Analyzed)

3.2 分析方法

本調査に当たって選定した分析手法は、水中の有機物特に油分の分析に用いられるTOC、IR、GC/MSのように十分認められた方法に基づくものとした。

- (1) 全有機炭素：全有機炭素は島津TOC-500を用いて分析した。この装置の原理はNDIR 検出器で全炭素量と無機炭素量を計測してその差から全有機炭素分を求め

るものである。

条件：TC炉温度650℃、IC炉温度160℃、キャリアーガス流量150ml、2チャンネルNDIR検出器

(2) IRによる全油分分析：各留分及び濃縮ブライン中の油分分析は四塩化炭素抽出法によった。抽出油分はYanaco携帯式油分計103（非分散型赤外吸収計）で分析した。波長は3.4～3.5 μ m、標準液はオクタン、セタン、ベンゼン(OCB)を用いる。

(3) 揮発性芳香族化合物：重油中の揮発性芳香族化合物はパージ・トラップ法で分析した。既知量の油をブラインに混ぜ、2分間激しく振とうし、ブライン5mlを液体試料濃縮器 Tekmar model LSC2で、10分間ヘリウムガスとともにパージした。

LSC2には Hewlett Packard ガスクロマトグラフ model 5880 が接続されている。30cm Tenax カラム中の揮発性有機物は180℃で吸着され、試料分配器を通して直接ガスクロマトグラフのカラムに注入される。

Hewlett Packard ガスクロマトグラフ model 5880では、検出は水素炎イオン化検出器で、揮発性物質の定量は HPインテグレーターで行う。定量には Supelco標準揮発性有機物質を用い、揮発性物質の分離には 30m \times 0.53mm（内径）、膜厚3 μ mの溶融シリカキャピラリーカラムVOCOLを用いる。

分析条件：試料注入温度240℃、検出温度250℃、カラム温度は最初の4分間を35℃、その後4℃/minの割合で200℃まで上昇させる。キャリアーガスとしてHe 10ml/min、補給ガスとしてN₂ 30ml/minを用いる。

(4) GC/MSによる全油分分析：各実験で得られた留分および濃縮ブライン中の油分は分液漏斗でメチレンクロライドに抽出する。抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水し一定量に濃縮する。抽出後、各水相について、油分濃度を求められるような液量を測っておく。本実験における抽出有機物の定量には、若干の改良を行ったが、概ねUSEPA法#625を用いた。抽出油分はガスクロマトグラフHP 5880と、ダブルディスクドライブコンピューター HP 9000/236を有する7914データシステムと結合した MSDmodel 5970を用いた。

MSD使用条件：スキャン m/z 50～500、スキャンシュレッシュールド15、溶媒遅れ2.2min、保持時間2ms/ion

GC使用条件：溶融シリカキャピラリーカラム HP1、30m×0.5mm（内径）膜厚0.3μm（MSイオン源に直接結合）カラム内Heガス流量約1ml/min

温度プログラム：最初の3分間を50℃に保持し、10℃/minの割合で250℃まで上昇させ17分間保持する。試料注入温度200℃、GC/MS結合部温度280℃、各留分中の油分は重質油混合物を用いて同定と定量を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 油分分析方法の評価

表-4.1.1は異なった方法すなわちTOC、IR、GC/MSによる全油分の分析データを示す。TOCは油含有水を直接注入して定量されるが、IR及びGC/MSではそれぞれ四塩化炭素およびメチレンクロライド抽出によって測定する。以上のデータをよく見ると、TOC測定値には予想していた通り広範囲でバラついている。この方法の正確度は疑問に思える。さらに50mg/l、100mg/lテストにおいて、TOC測定値はIR及びGC/MSに比べて最も低くなっている。その理由としては水面に浮遊している油を注射器では採取できなかったことが挙げられる。事実上この方法で定量される油分は、分析に先立って試料を振とうした後水中に溶解もしくは乳化しているものが主である。

表 4.1.1 油分分析法の評価

試験前 ブライン	分析法	留分 95°C → 80°C → 50°C			試験後 ブライン
油分濃度 mg/l		油分濃度 mg/l			油分濃度 mg/l
10	TOC	3.00	0.94	4.02	NA**
	IR	0.60	2.50	1.10	0.70
	GC/MS*	19.1	6.29	2.75	0.90
50	TOC	73.0	17.3	23.3	NA**
	IR	193	97.7	75.2	11.3
	GC/MS*	147	146	61.6	3.35
100	TOC	285	78.2	69.8	NA**
	IR	445	351	273	9.63
	GC/MS*	537	453	245	7.55

* 平均値

** 高塩分濃度のため分析せず (Not Analyzed)

IR法とGC/MS法を比較すれば後者の方に優位性がある。しかし両者による分析値は極めて接近している。図 4.1.1はGC/MS法により得られたデータに基づいて各油分濃度、温度における平均油分移行率を示したものである。全体の試験を通して油分は95°Cで最も多くついで80°C、50°Cであることがわかる。油分移行率はブラインの油分濃度に直接比例することもわかる。ブライン中油分濃度が高いほどその移行率も大きくなる。

GC/MS は油流出調査に広く適用されているので、本実験でもこの方法に基づく

こととした。油中のアルカン指紋化合物の分離をよくするために一つは揮発性芳香族化合物、もう一つは全油分指紋用の二種類のカラムを用いた。揮発性芳香族化合物の定量には水素炎イオン化検出器、アルカン指紋化合物の定量には質量検出器を用いた。GC/MS で個々のn-アルカン炭素数の定量、IRで全油分の定量が可能である。

重油中の多環式揮発性芳香族化合物、置換性フェニル類、炭化水素の同定はそれぞれイオンモニタリング $m/z=178$ 、 77 、 57 に設定して行った。図 4.1.2は保持時間15.5分近くに多環式芳香族化合物が一つだけ検出されていることを示す。同様に置換性フェニル類も存在しないか、もしあっても極めて低濃度である(図 4.1.3)。図 4.1.4はイオンモニタリング $m/z=57$ で重油のイオンクロマトグラムをとり直したもので、図 4.1.5は重油の全イオンクロマトグラムである。クロマトグラムの温度上昇プログラムは本研究の時間的制約から分析時間を短縮するために高速度に設定した。

もとの油のクロマトグラムは非分離性複合混合物(UCM)の上にn-アルカン化合物のなめらかな分布曲線がのった形となっている。UCMのこぶの上に、n-C₁₀~n-C₁₁と同等の沸点を有する一連の分離性化合物が見られる。両クロマトグラムの主な特徴はn-アルカン C₁₅~C₁₇が強く現れていることである(図 4.1.4~4.1.5)。SennとJohnson²⁾はケロシン-ディーゼル燃料油の重質蒸留液について同様のタイプのクロマトグラムを報告している。溶媒ブランクのためにベースラインのかなり上に位置するUCMは石油の特徴を示すものである。もしUCMが n-C₂₅とn-C₃₅で最大を示せば原油の残渣を意味する。本実験で使用した油のクロマトグラムでは、n-C₁₅~n-C₁₇の間にUCMの最大ピークが存在するのでそれが重油であることを裏付けている。Alkaneは一般に奇数または偶数のチェーン長さに対し一定の選択性を持たない大部分の炭化水素を意味する。

図 4.1.6は油を水に入れたときの炭化水素の分配率を示す。図-4.1.6の濃度の総計はメチレンクロライドに溶解した場合の図-4.1.5の値よりはるかに低い。

本実験では、水中の有機物分析法として広く容認されている三種の方法³⁾、すなわちTOC、IR、GC/MSを比較した。いうまでもなく、比較検討する場合、同一試

料を用いることが前提ではあるが、水中に油が分散した混合液（二液相）においては厳密にその水質を代表できる試料を分取することは不可能である。また試料としては所定の熱履歴を経たものが必要であるということも考慮に入れた上で、各方法に供する試料を調製するために、それぞれ独立した蒸留実験を実施し、マクロ的な評価ではあるが試みることにした。この結果が表 4.1.1である。

表 4.1.1において、IR分析値は一部のデータを除いて全般的にはGC/MS分析値とかなり接近したものが得られたのに対し、各分析方法に対応する蒸留実験そのものに変動要因があったとしてもTOC分析値はそれらと大幅にかけ離れている。

本実験のように試料中に水に溶けにくい有機物が存在する場合にはTOC法は不適である。なぜならばTOC法においては、その原理上有機溶媒で抽出することができず、不均質な混合液（水+油）から直接試料を採取しなければならないからである。

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

4.2 油分移行量および蒸留水の油分濃度

温度、真空度、ブラインの塩濃度・流速といった多くの要因が重なり合ってMSF給水に存在する油の生産水中への移行率が決まることになる。各段の炭化水素を測定することによって油の全移行量を計算することができる。アルジュベール海水淡水化プラントについて供給海水が0.1~100mg/lの油で汚染されたとき生産水への油の移行をシミュレート計算した結果が公表されている。それによると低沸点成分はまず外部設置型脱気器で蒸発し大部分が排気されるが、エジェクター・ドレンは汚染される。また最終段脱気システムの場合も生産水が油によって汚染される可能性は相当高い。

本実験で使用した油はケロシン・ディーゼル油の重質留分であるため、 $n-C_9$ 以下の成分を含まない。ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン(BTEX)がバージ・トラップ法による溶存芳香族炭化水素クロマトグラム（図4.2.1）の中に

見当たらないのはこの理由による。しかしながらKuttyら⁴⁾は湾岸戦争時 Mina Al-Ahmadiの油流出後に海水及び生産水からベンゼン、トルエンを検出したと報告している。ただしその濃度は 0.1mg/lを越えることはなかった。

実験室的試験においては、海水のフラッシュが、起こる三つの温度・圧力条件を選定した。ブラインを95°C、80°C、50°Cで10分間フラッシュさせ、蒸留水と残留ブラインの油を分析した。さらに、脱気器器内水から炭化水素が移行する量を測定する実験も行った。この場合、温度・圧力条件について実験の順序を変えた。すなわち、まず油分10mg/lのブラインを50°C (90mmHg) で、つぎに95°C (630mmHg) でフラッシュさせてみた。この実験で極めて興味あるデータが得られた。ほとんどすべての低沸点 n-alkane C₉、C₁₀、C₁₁が両留分から消えている (図 4.2.2~4.2.3)。システムからのこの損失の主たる要因は最初の高真空度によるものと推定される。ポンプ出口から逃げた可能性がある。各留分 (95°C、80°C、50°C) とブライン中C数分布の測定により全油分キャリーオーバーを計算した。その際実質的に少量のUCM部分は無視しても危険はないので計算にはいれなかった。

図 4.2.4は95°C (630mmHg)、油分10mg/l試験でのn-C₉~n-C₂₀の存在を示す。第2留分 (80°C) でn-C₉が消失している (図 4.2.5)。一方第3留分ではn-C₉~n-C₁₃が蒸留水から消えている (図 4.2.6)。いずれの場合も炭化水素すべてがかなり減少している。油分50mg/l試験についてみると、第2留分のn-alkaneは第1留分に比べて減少するが、n-C₉が検出できる。ところが、第3留分ではn-C₉とn-C₁₀が完全に消えている (図 4.2.8~4.2.10)。これら濃度の低下は濃縮ブラインでも見られる (図 4.2.7~4.2.11)。

同様の傾向が油分100mg/l試験でも見られた (図 4.2.12~4.2.15)。すべてのクロマトグラフプロフィールを調べれば、各油分濃度における各留分への炭化水素分配が自とわかってくる。予想されたように、本装置での実験では、油分濃度は終始一貫して第1留分で最も高く、次に第2留分、第3留分と続く。このように後半の留分で炭化水素量が減少しクロマトグラムもそれに対応した形になっていることから油の移行は温度よりは負圧に大きく依存していることを示す。

表 4.2.1は濃縮ブラインから95°C、80°C、50°Cの各留分への油の移行量と回転

フラスコに残留した油を示す。油の移行に影響を及ぼす因子として油の密度、蒸気圧、水蒸気圧、油の水に対する溶解度⁵⁾、温度、真空度が確認されている。C₈以上の炭化水素の蒸気圧は水蒸気圧より低い。したがって低分子炭化水素が凝縮しないで逃げる可能性は高分子量のものに比べて大きい。この現象は通常の蒸留／凝縮プロセスに応用されている。本実験装置では、低温でラインをフラッシュさせるために適用した負圧が油移行の推進力となっている。低分子化合物が凝縮せずに逃げるのはそのためである。油分10、50、100mg/lの場合、平均回収率はそれぞれ21.0、39.4、57.2%であった(表4.2.1)。

このデータは多量の炭化水素がポンプ排気、沈積、付着により実験中に失われていることを明確に示している。C₈以上の炭化水素の潜熱は水より小さいので、原則として炭化水素は失われず、水蒸気が逃げるはずである。しかし冷却水温度を10℃一定に保持してはいたが、実験中に真空管路内で水滴が観察された。炭化水素の一部は真空のため凝縮できず真空システムを通して逃げたと考えられる。この推定はこの後の脱気器条件を模擬した実験を行ったときにさらに確実なものとなった。C₉～C₁₁の沸点範囲にあるすべての炭化水素は凝縮することなく逃げている(図4.2.2～4.2.3)。さらに他の高沸点炭化水素のピークの検出器応答に大幅な低下も観察された。

表 4.2.1 蒸留水への油分移行量 (マスバランス)

蒸留前 ブライン中 油分	留分中油分			蒸留後 ブライン中 油分	油分 損失 率*
	95°C	→ 80°C	→ 50°C		
mg	mg(%)			mg(%)	%
0	ND**	ND**	ND**	ND**	-
5.01	0.54	0.11	0.03	0.31	80.0
4.71	0.41	0.12	0.11	0.39	78.1
4.86(Avg.)	0.48(9.9)	0.12(2.5)	0.07(1.4)	0.35(7.2)	79.0
26.02	4.91	3.65	1.70	1.87	53.3
25.69	3.40	2.69	1.07	1.05	68.0
25.86(Avg.)	4.16(16.1)	3.17(12.3)	1.39(5.4)	1.46(5.6)	60.6
50.64	10.4	10.6	7.55	3.45	36.8
50.06	11.4	7.26	3.77	3.14	48.8
50.35(Avg.)	10.9(21.7)	8.93(17.7)	5.66(11.2)	3.30(6.6)	42.8
	50°C → 95°C				
4.98	2.52	0.85			
5.05	1.57	0.98			
5.02(Avg.)	2.05(40.8)	0.92(18.3)			

ただし分析値はGC/MSによる

()内はブラインに仕込んだ油量に対する油分測定値の割合(%)を示す。

(各留分+蒸留後ブライン)中の油分測定値

$$* \text{油分損失率} = 1 - \frac{\text{(各留分+蒸留後ブライン)中の油分測定値}}{\text{ブラインに仕込んだ油量}} \times 100$$

** 不検出(Not Detected)

表 4.2.1において系内の油分の質量移行をみると、ブラインがフラッシュする条件下では、温度・圧力に特に関係なく第1回留分に最大の油分量が認められている。特に高真空度から出発したときは第1回留分中の油分は極めて高い移行率を示す。第2回留分以後は次第に移行率は下がっていく。

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

表-4.2.2は蒸留水20ml/10minに標準化したときの油の移行量を示す。油分10mg/lの場合油の移行量は第1留分で最も高く(0.38)、続いて第2留分(0.13)、第3留分(0.05)である。同様の傾向は油分50mg/l、100mg/lのときにも観察された。油分50mg/lのとき第1留分と第2留分の値が非常に接近しているがこれは実験誤差に帰せられるであろう。しかし、すべての場合最大移行量は第1留分、最小は第3留分に認められた。

表 4.2.2 20ml/10min、蒸留水（標準化）への油分移行量

蒸留前 ブライン中 油分	留分中油分			油分移行率		
	95°C → 80°C → 50°C			95°C → 80°C → 50°C		
mg	mg(%)			%		
5.01	0.40	0.15	0.03			
4.71	0.29	0.12	0.08			
4.86(Avg.)	0.38	0.14	0.05	7.81	2.78	1.02
26.02	2.98	3.40	1.51			
25.69	2.89	2.44	0.95			
25.86(Avg.)	2.93	2.94	1.23	11.3	11.3	4.75
50.64	10.1	10.3	6.04			
50.06	11.4	7.85	3.77			
50.35(Avg.)	10.8	9.07	4.90	21.4	18.0	9.73
	50°C → 95°C			50°C → 95°C		
4.98	2.46	0.87				
5.05	1.37	1.15				
5.02(Avg.)	1.92	1.01		38.2	20.1	

一方試験後の留分およびブラインの油分濃度をみると表 4.2.3 のようになる。

表 4.2.3 蒸留試験後の留分・ブラインの油分濃度

試験前 ブライン	留分 95°C → 80°C → 50°C			試験後 ブライン
油分濃度 mg/l	油分濃度 mg/l			油分濃度 mg/l
10	19	6.9	2.8	0.9
50	147	146	62	3.4
100	537	453	245	7.6
	50°C → 95°C			
10	96	51		

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

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

5. 結論

① 以上の結果から、各温度、圧力、油分濃度におけるブラインから蒸留水への油の移行についていくつかの結論を導き出すことができる。

第一に最大の油移行量は、高温、低真空度(95°C、630mmHg)の、最小は低温・

高真空度（50℃、90mmHg）の蒸発条件で集められた蒸留水で認められた。第二に油移行量の最大値は脱気器条件を模擬した第1回留分50℃、90mmHgで見られた。このときの第2留分（95℃、630mmHg）はそれをかなり下回る。これらのことからブラインを高温（低真空）で沸騰させようと、低温（高真空）でフラッシュさせようと最大の油移行は第1回留分で起こるといえる。第三に油の移行量はブラインの油分濃度に直接比例することがわかった。油の回収率という面でも同様の傾向がみられた。

- ② キャピラリーGC/MS法は油中の個々の成分が同定できることならびに比較的毒性の低い溶媒を使えることからIR法より優れた油分分析法といえる。TOC法は水に溶解しきれない油の分析法としては不適當である。

6. 今後の課題

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

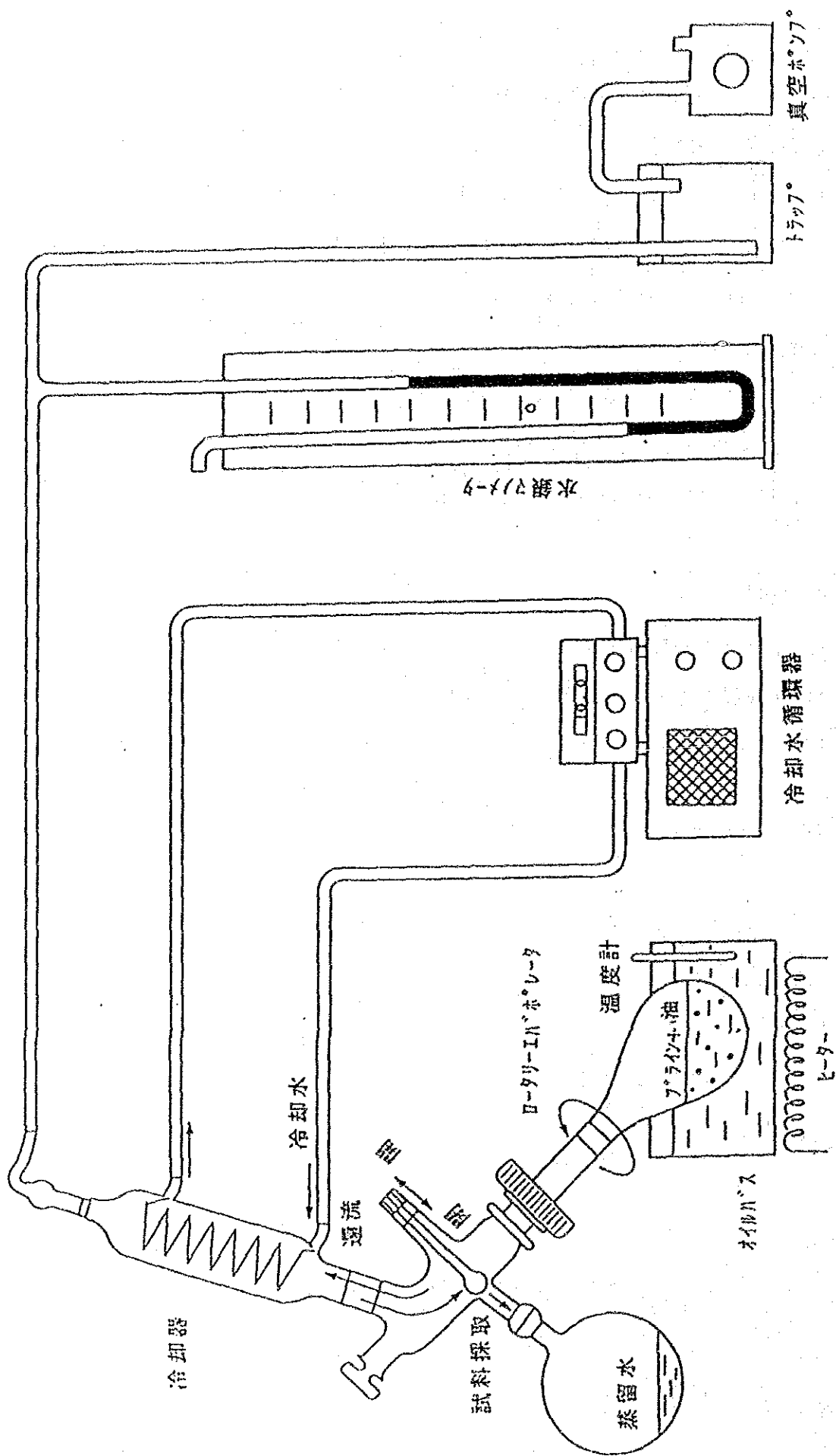


図 3.1. 1 実験装置の概略図

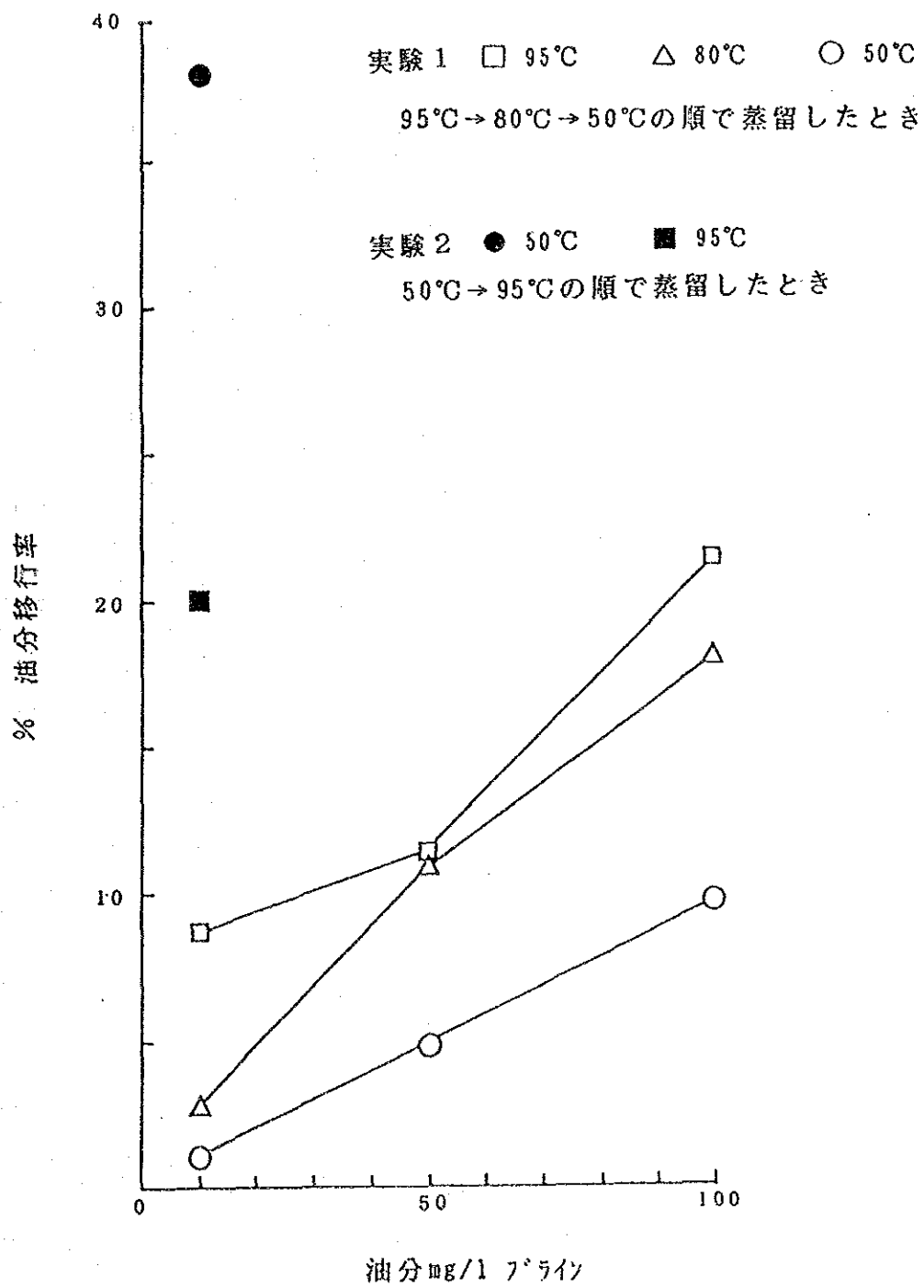


図 4.1. 1 プライン温度と油分移行率の関係

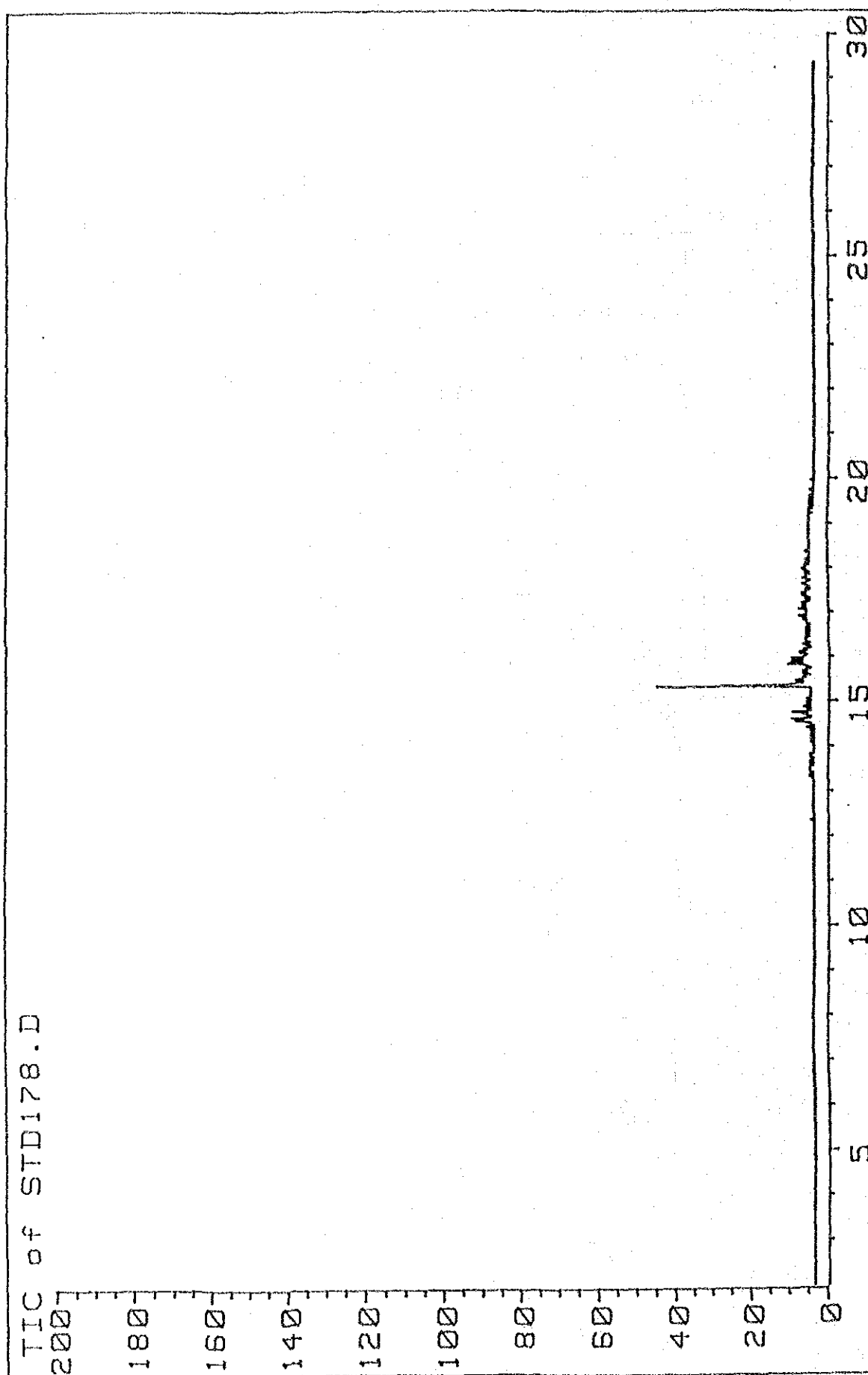


図 4.1. 2 $m/z=178$ におけるA重油中多環式芳香族炭化水素のイオンクロマトグラム

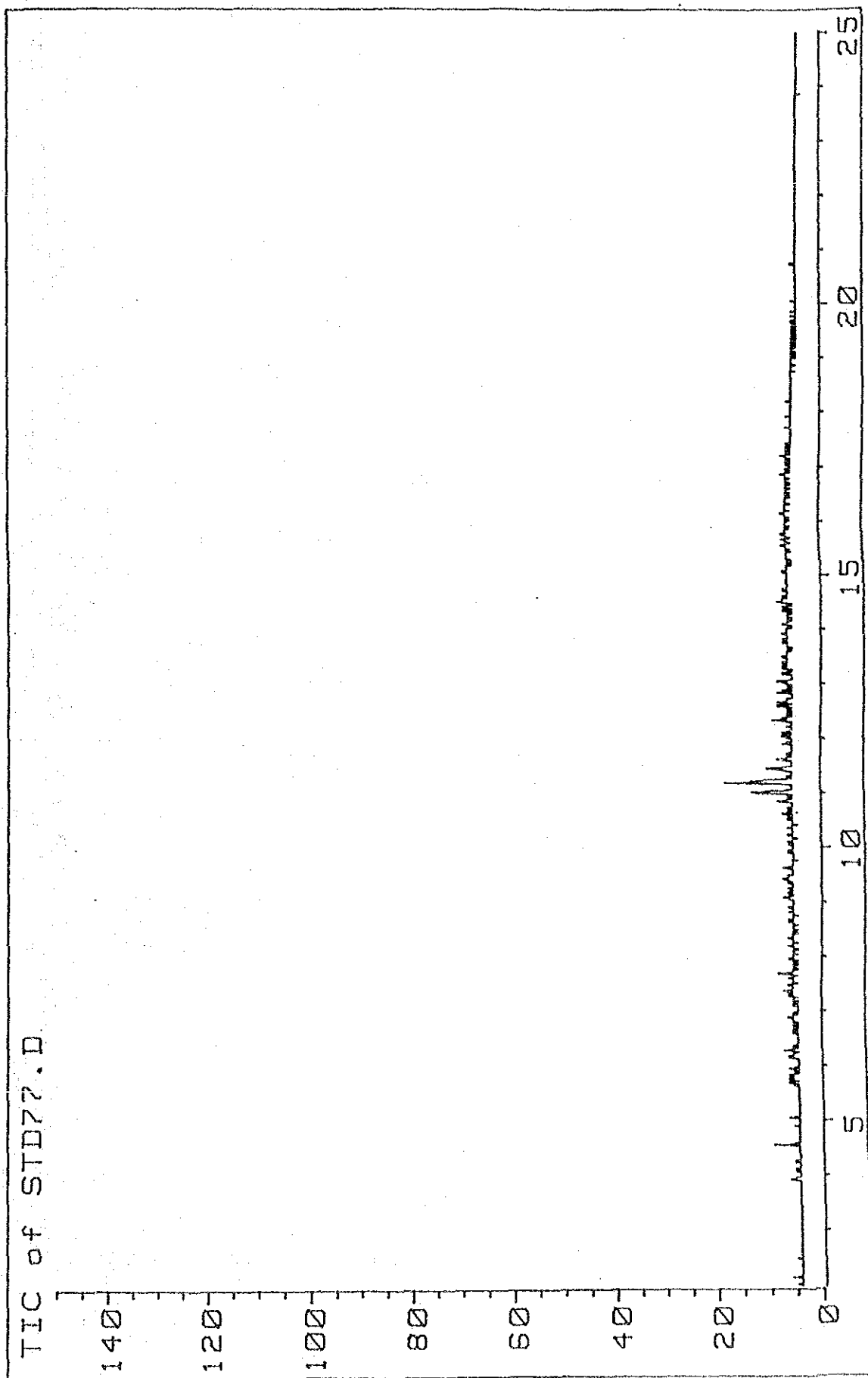


図 4.1. 3 $m/z=77$ におけるA重油中フェニル類のイオンクロマトグラム

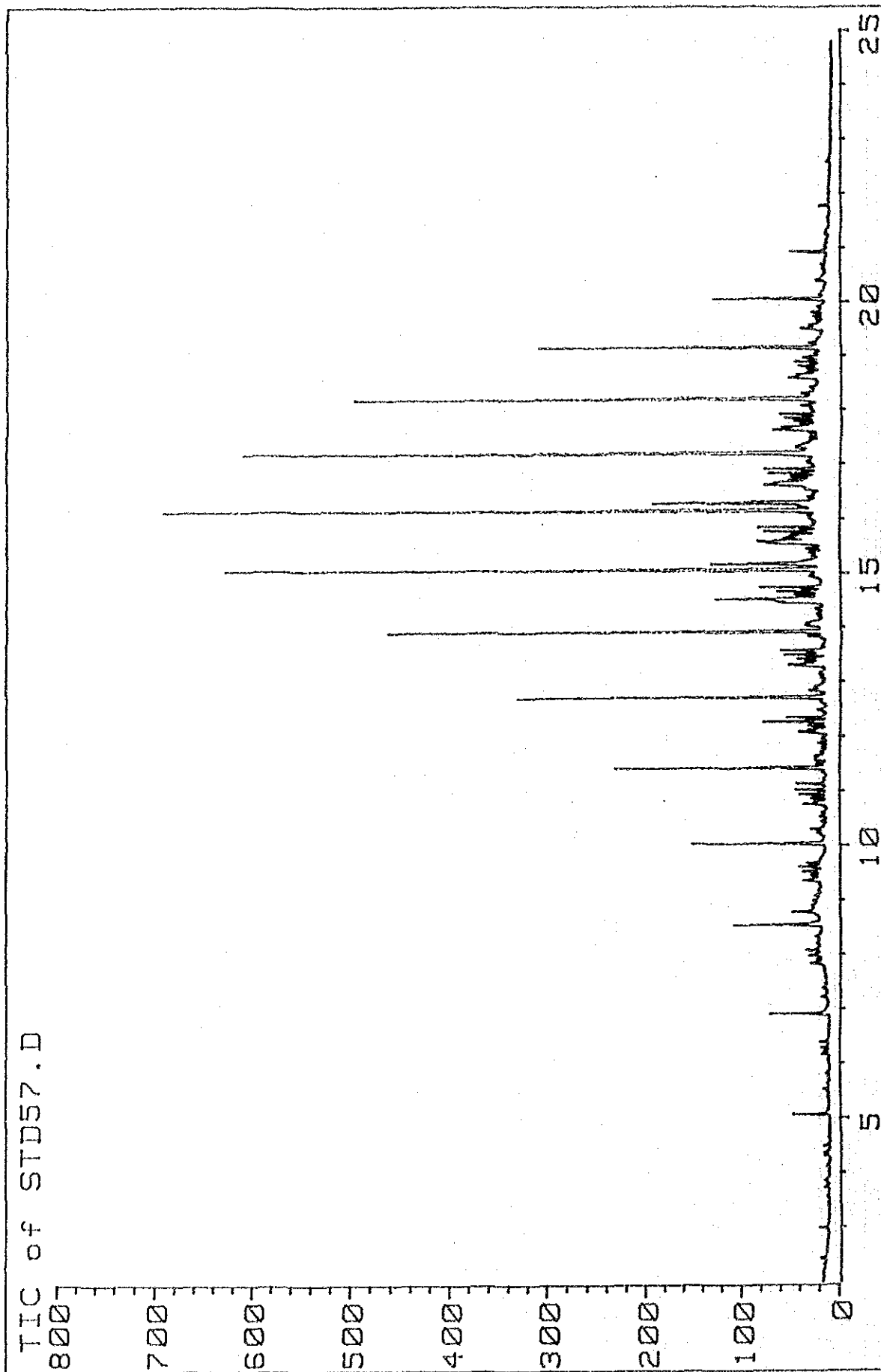


図 4.1. 4 $m/z=57$ におけるA重油のイオンクロマトグラム

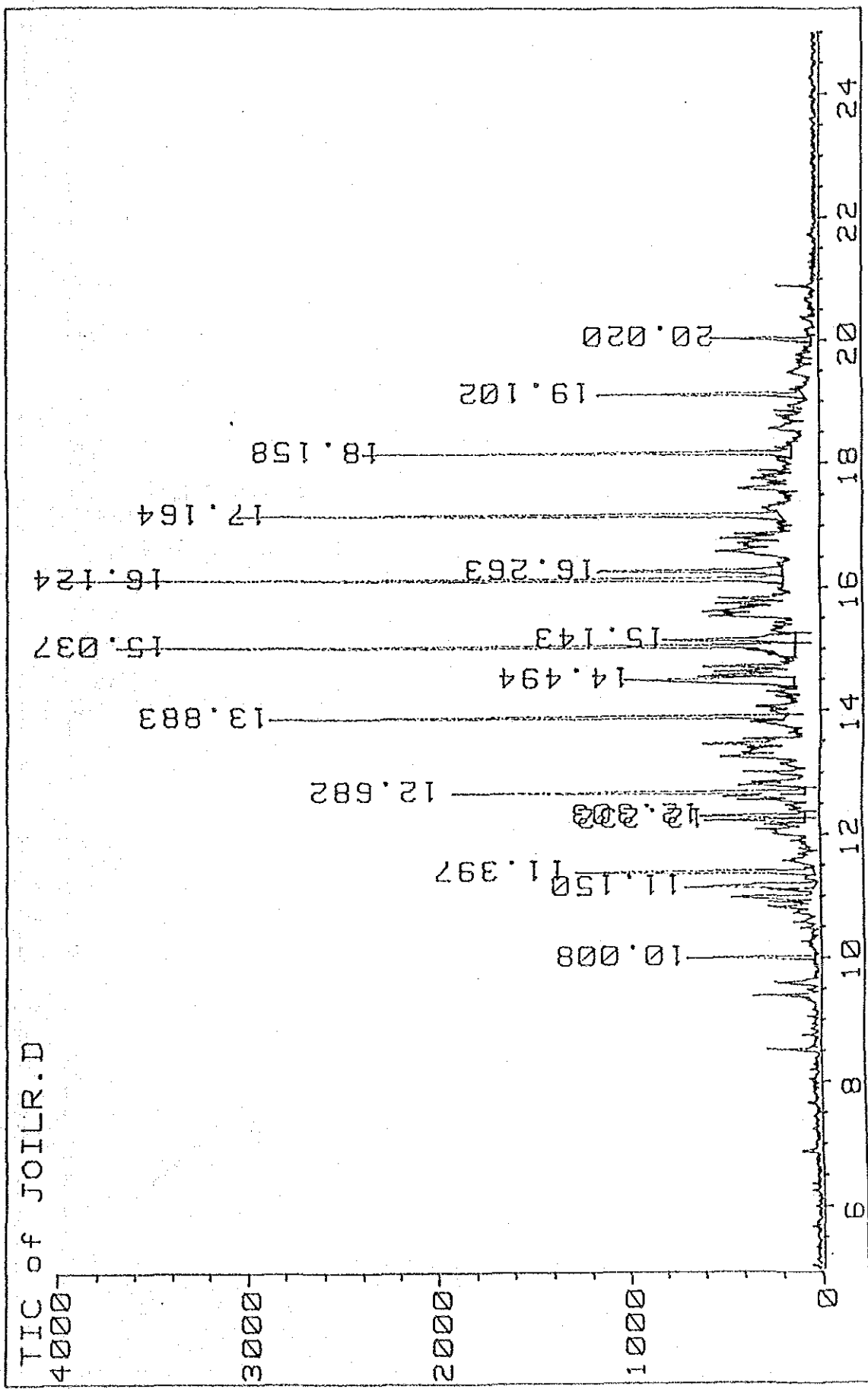


図 4.1. 5 m/z=50~500におけるA種油のイオンクロマトグラム

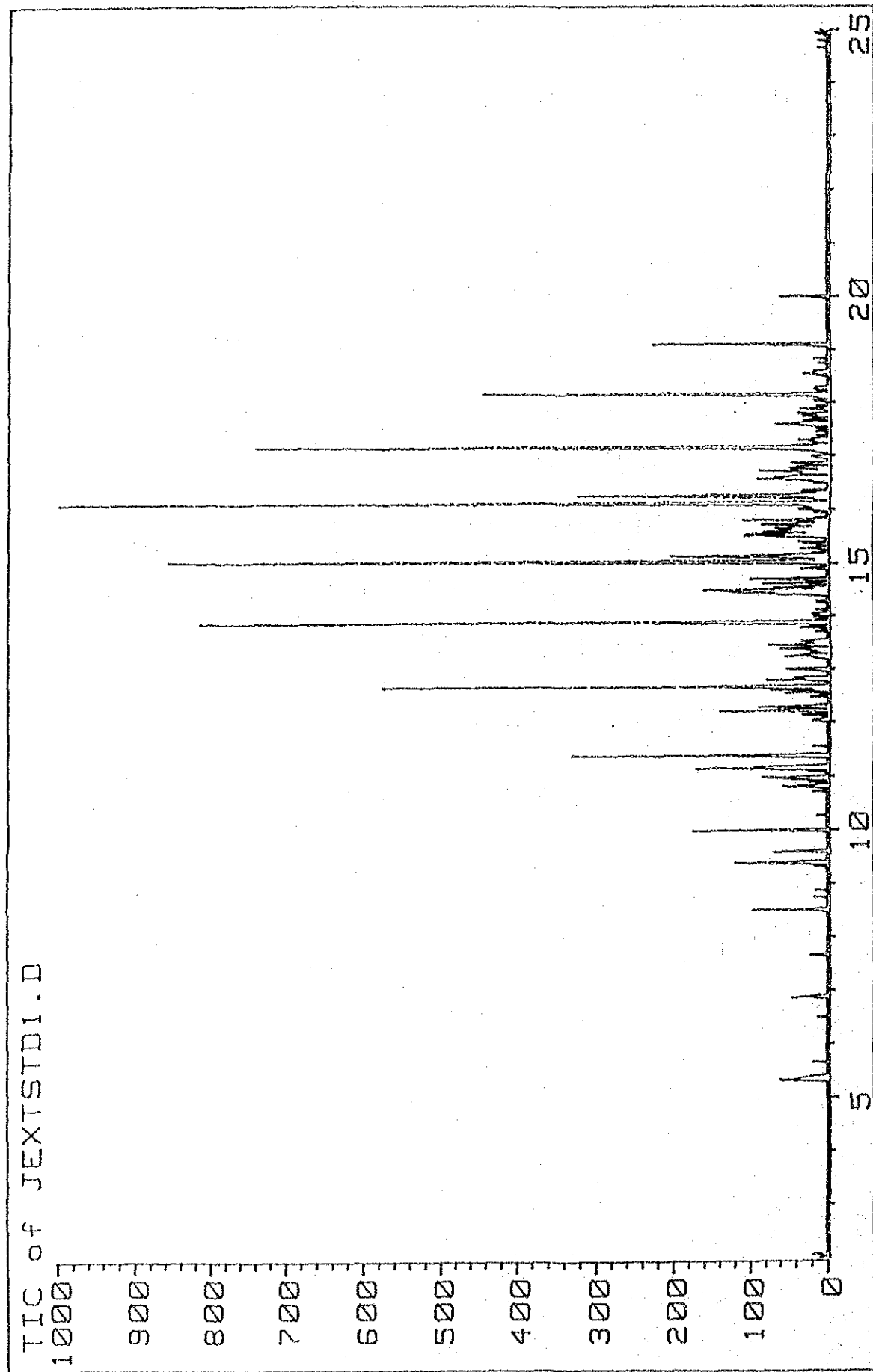


図 4.1.6 水側に分配する油分のイオンクロマトグラム

5 10.25
4 9.14

- 1 = Benzene
- 2 = Toluene
- 3 = Ethyl benzene
- 4 = p & m - Xylene
- 5 = O-Xylene

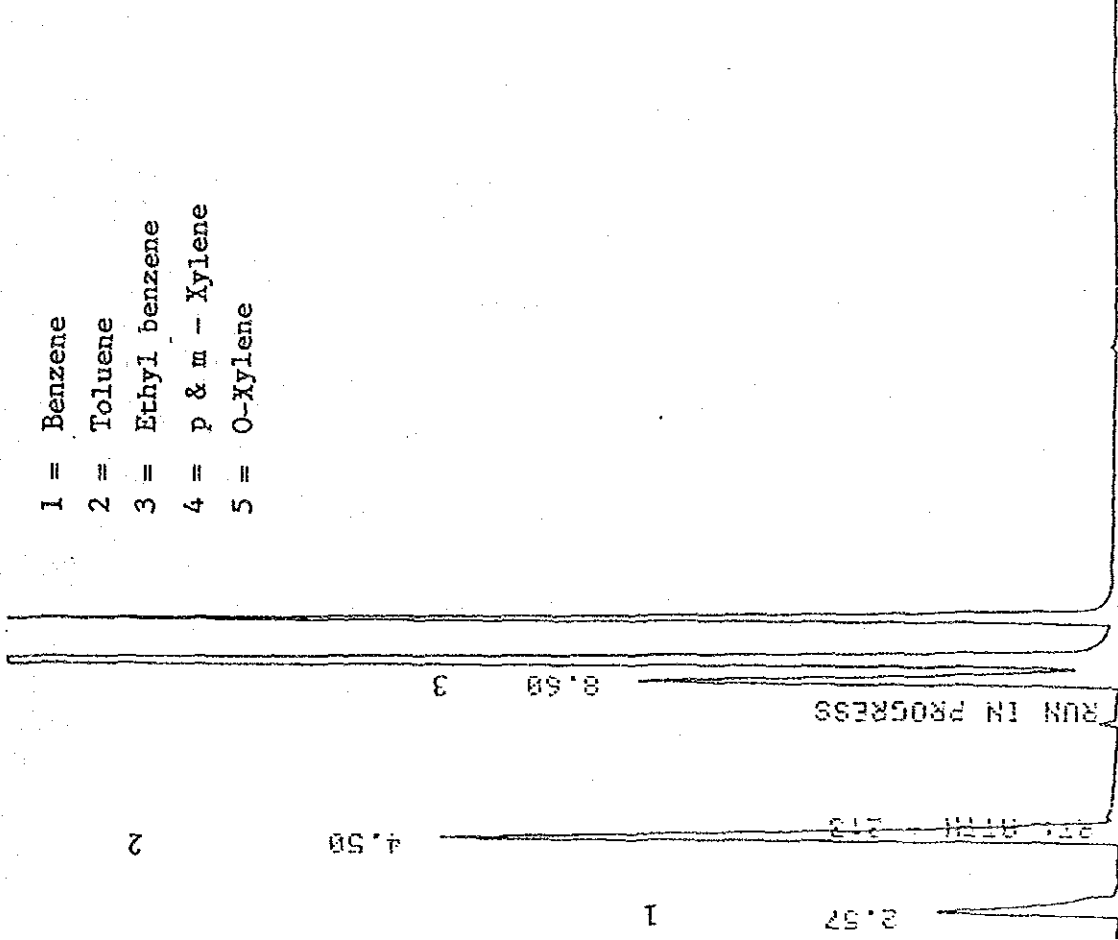


図 4.2.1 パージ・トラップ法による水溶性芳香族炭化水素のガスクロマトグラム

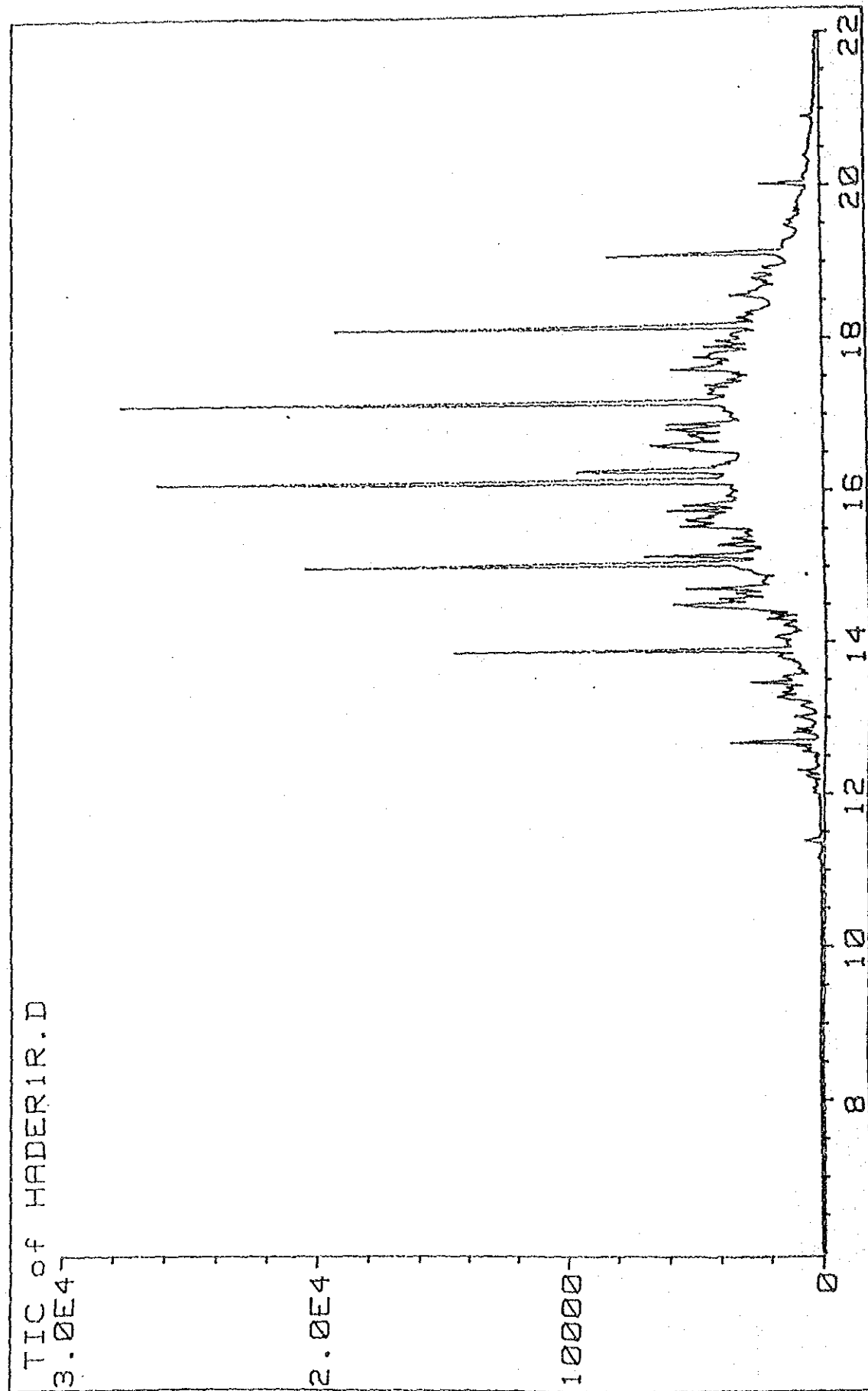


図 4.2. 2 脱気器模擬試験における第 1 留分中油分のイオンクロマトグラム

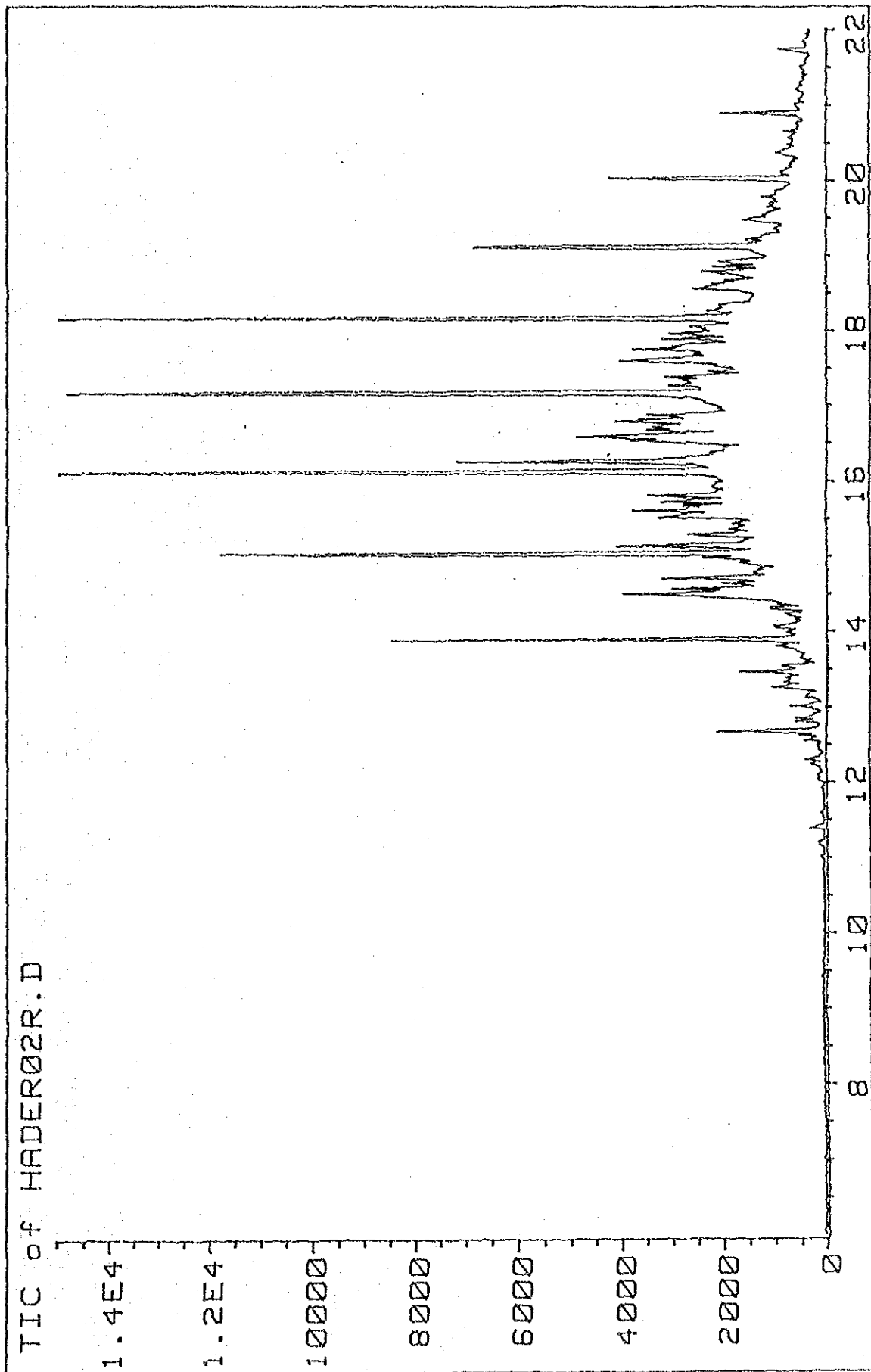


図 4.2.3 脱気器模擬試験における第2留分中油分のイオンクロマトグラム

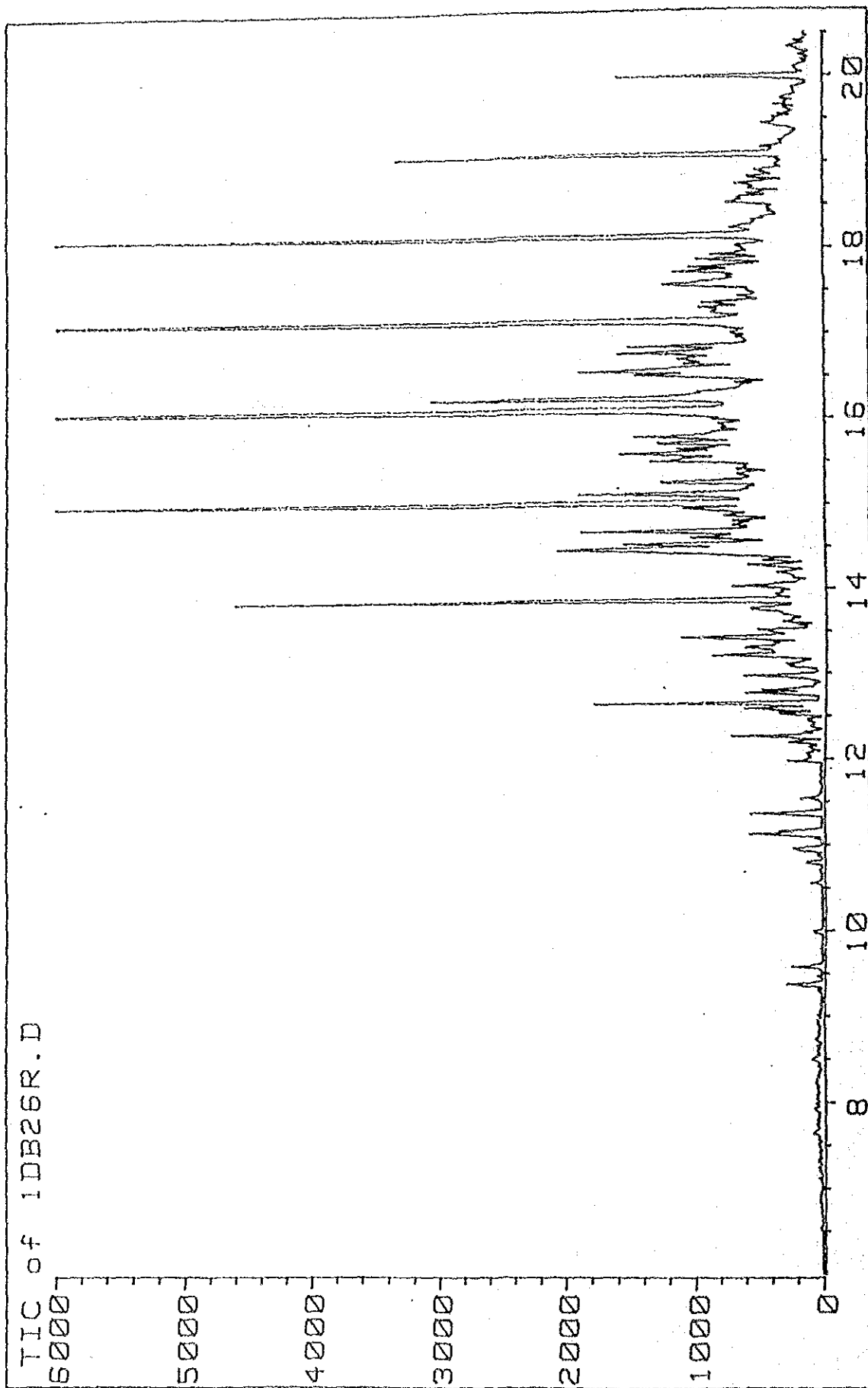


図 4.2.4 プライン中の油分10mg/1試験における第1留分中油分のイオンクロマトグラム

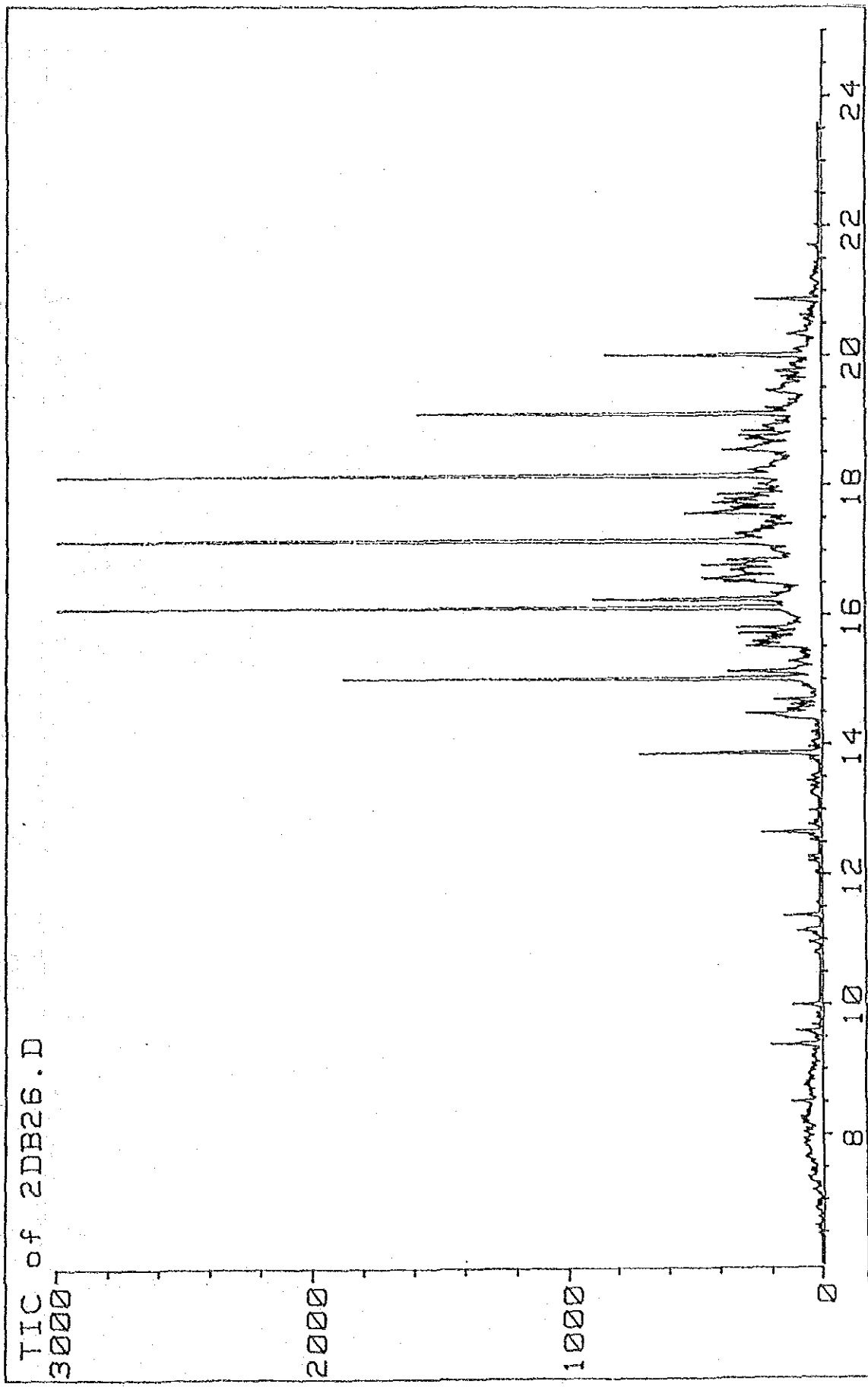


図 4.2.5 プライン中の油分10mg/l試験における第2留分中油分のイオンクロマトグラム

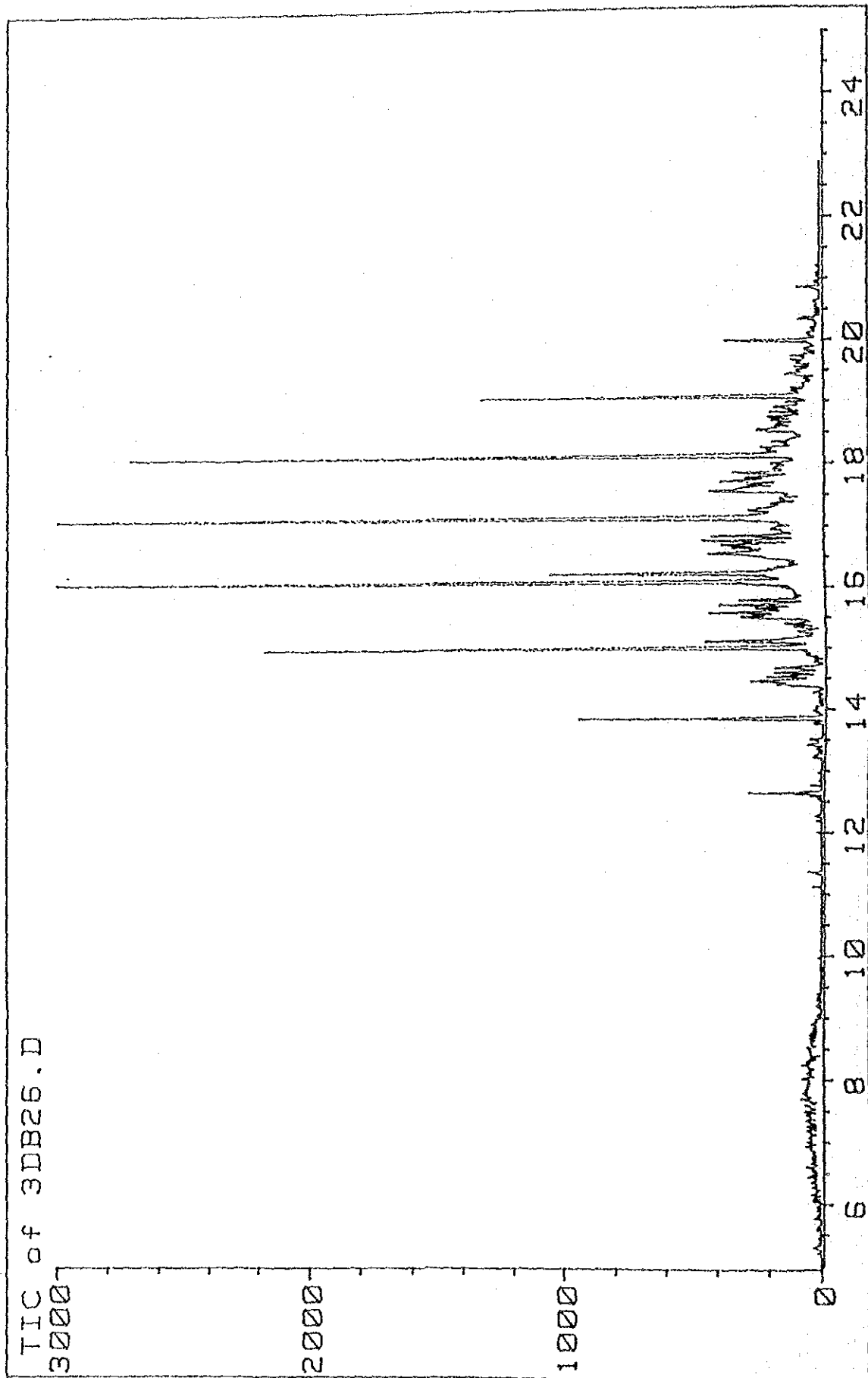


図 4.2. 6: プライン中の油分10mg/l試験における第3留分中油分のイオンクロマトグラム

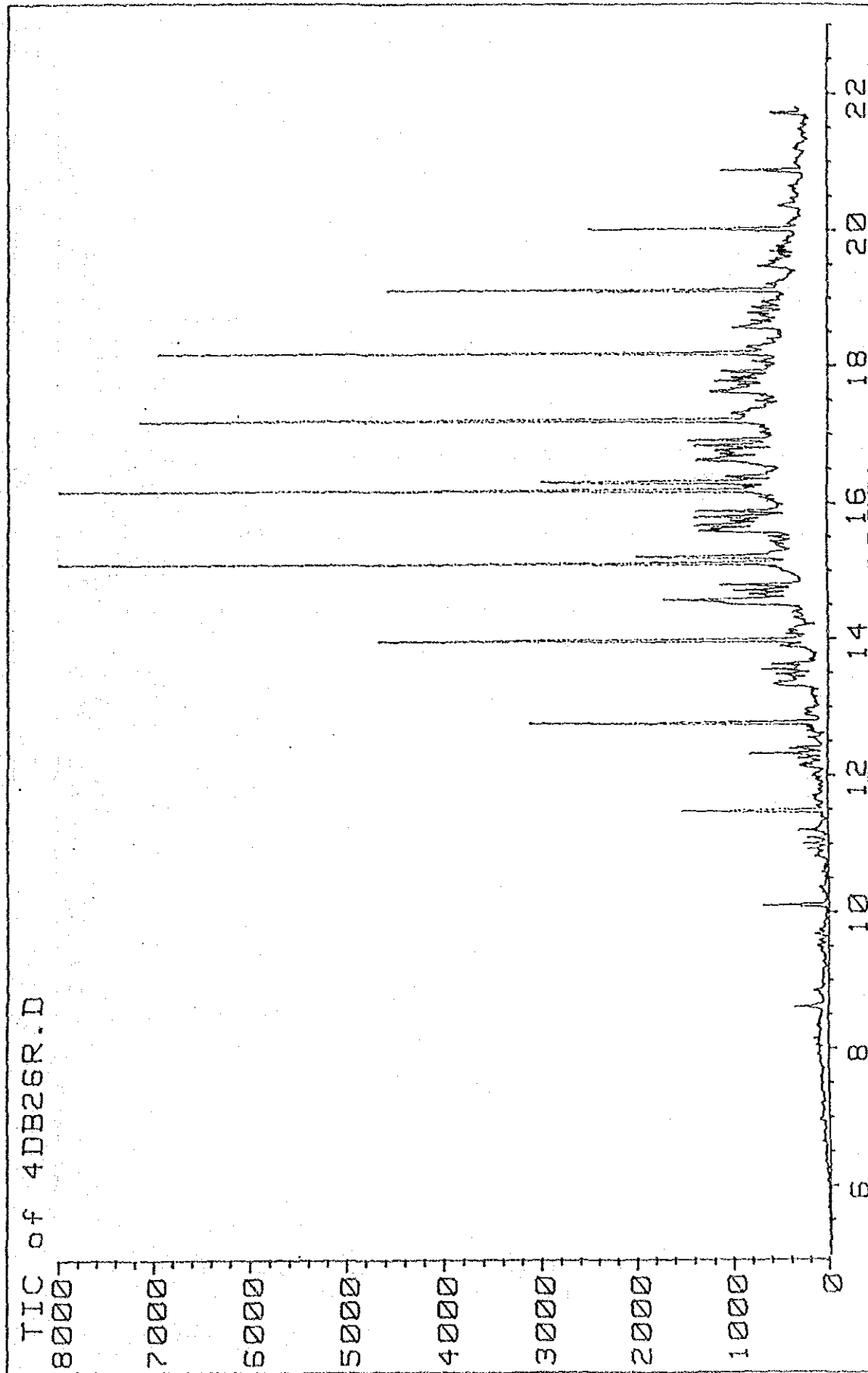


図 4.2.7 プライン中の油分10mg/l試験における試験後のブライン中油分のイオンクロマトグラム

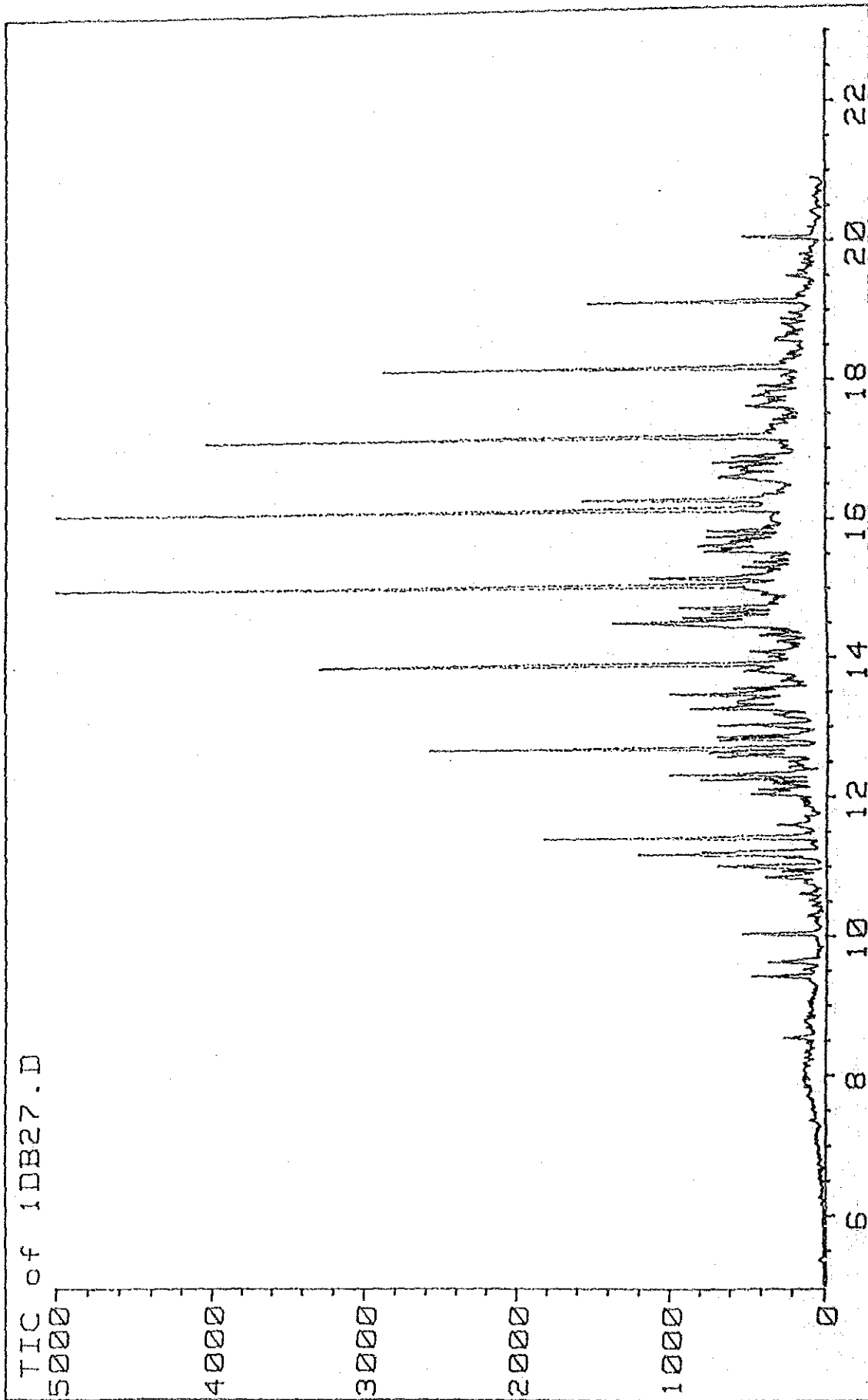


図 4.2.8 プライン中の油分50mg/l試験における第1留分中油分のイオンクロマトグラム

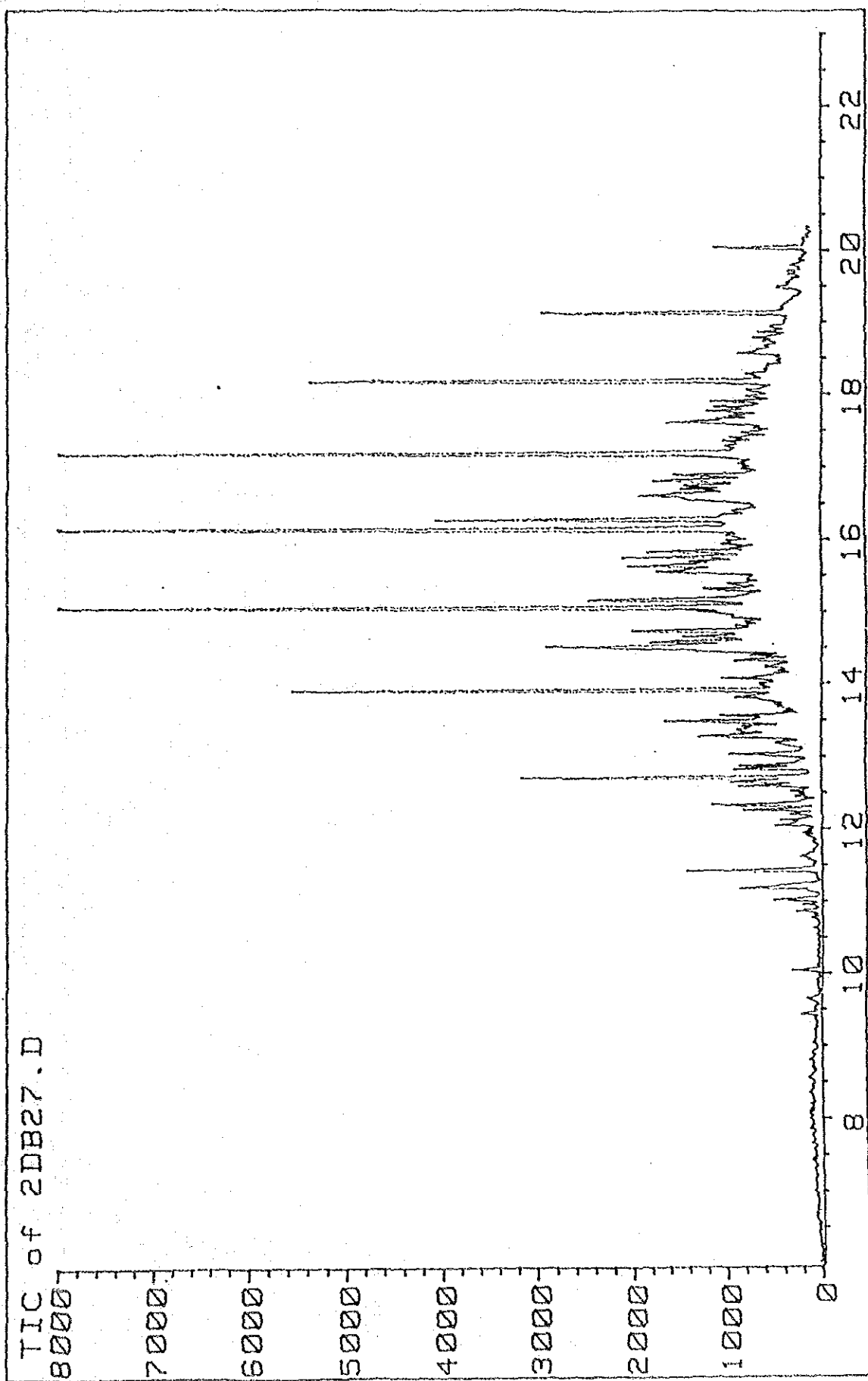


図 4.2.9 プライン中の油分50mg/l試験における第2留分中油分のイオンクロマトグラム

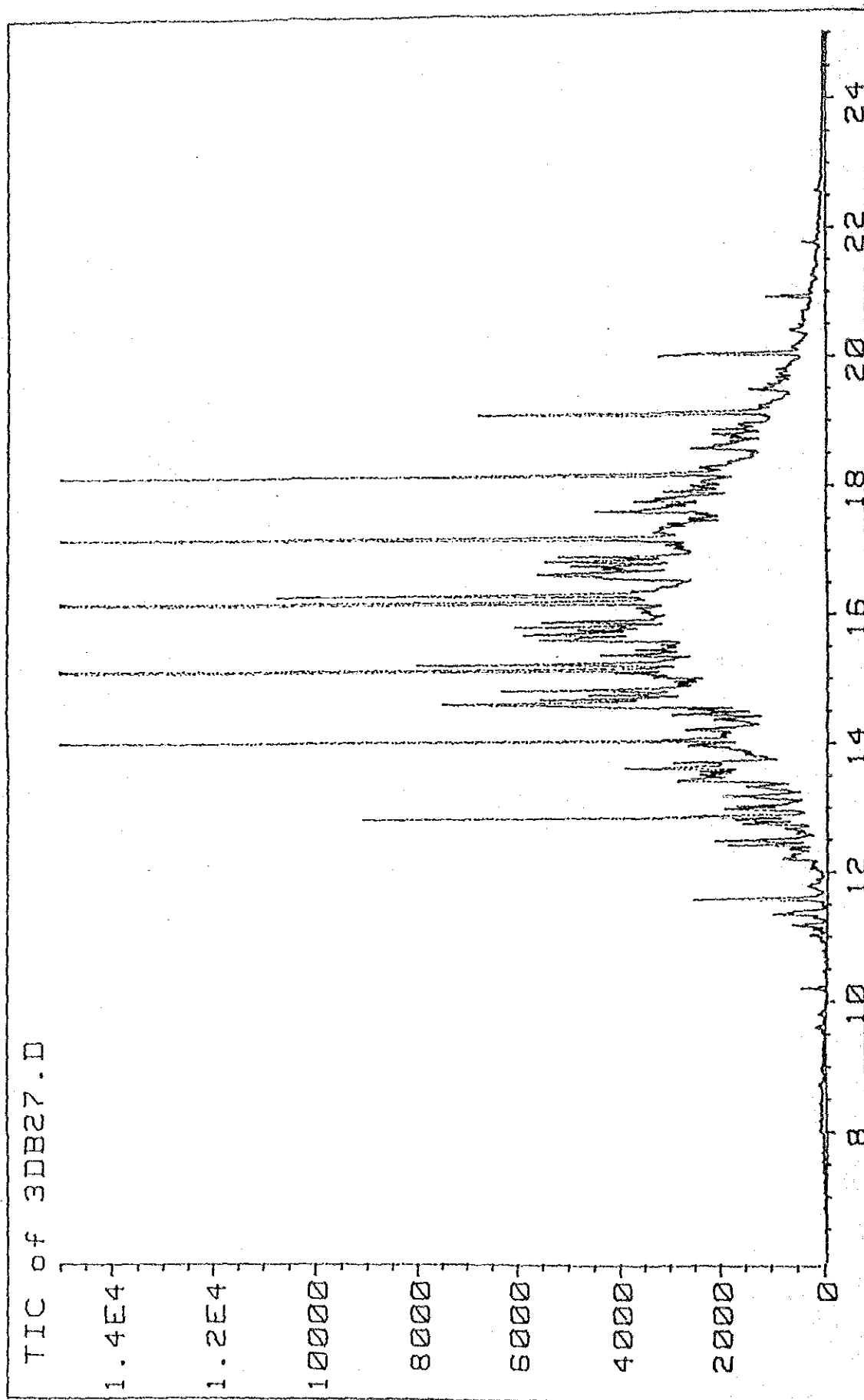


図 4.2.10 プライン中の油分50mg/l試験における第3留分中油分のイオンクロマトグラム

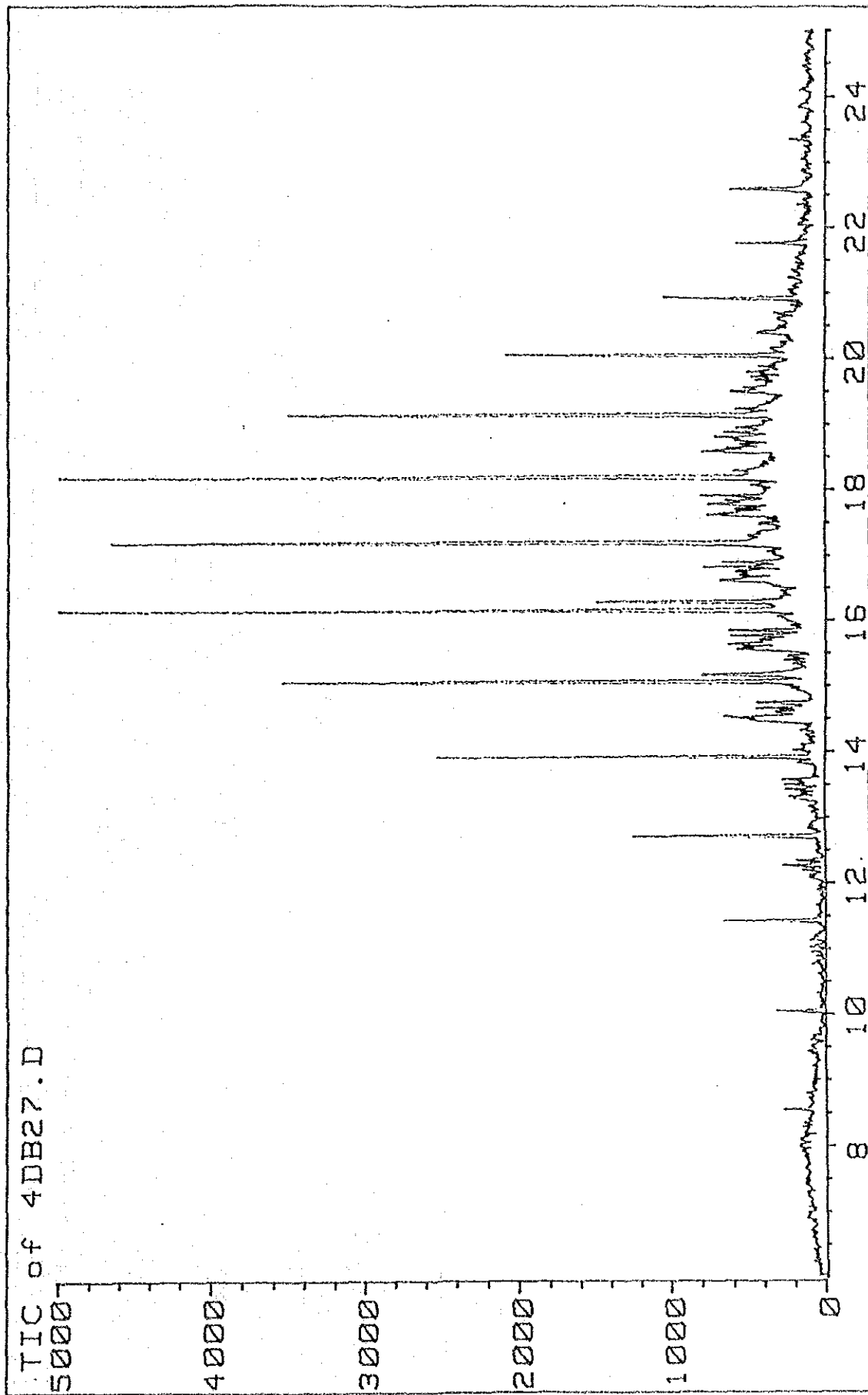


図 4.2.11 プライン中の油分50mg/l試験における試験後のプライン中油分のイオンクロマトグラム

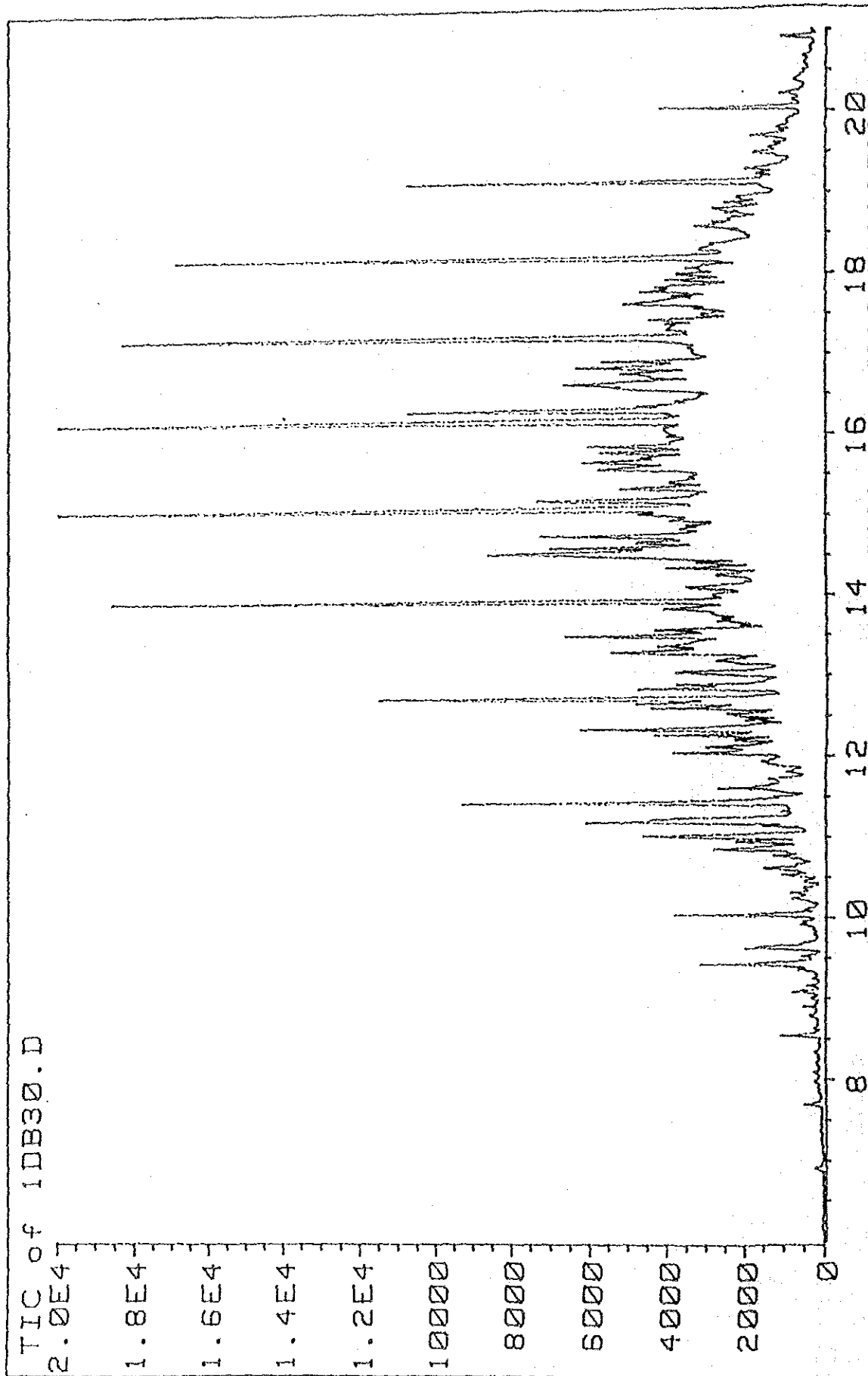


図 4.2.12 プライン中の油分100mg/l試験における第1留分中油分のイオンクロマトグラム

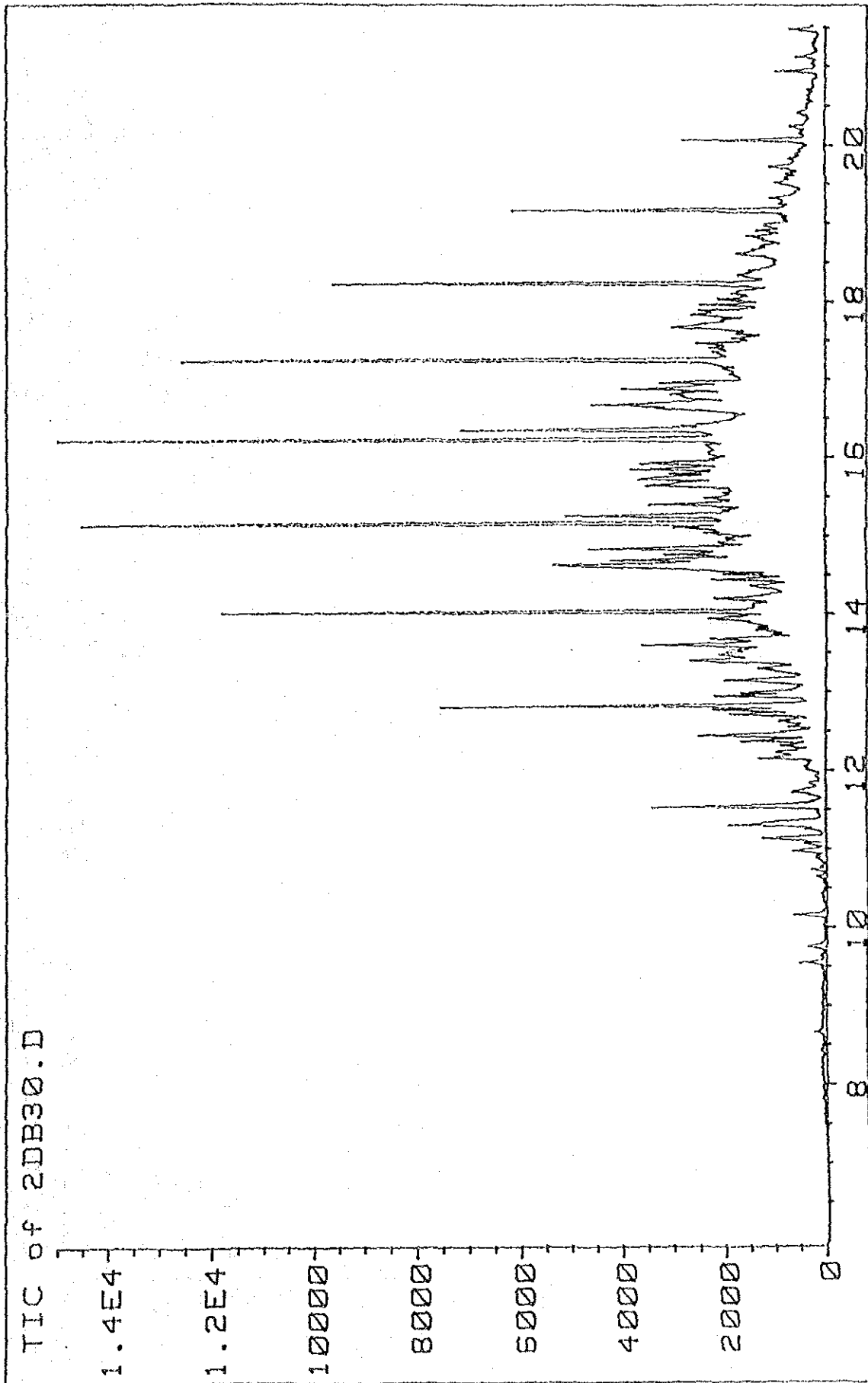


図 4.2.13 プライン中の油分100mg/1試験における第2留分中油分のイオンクロマトグラム

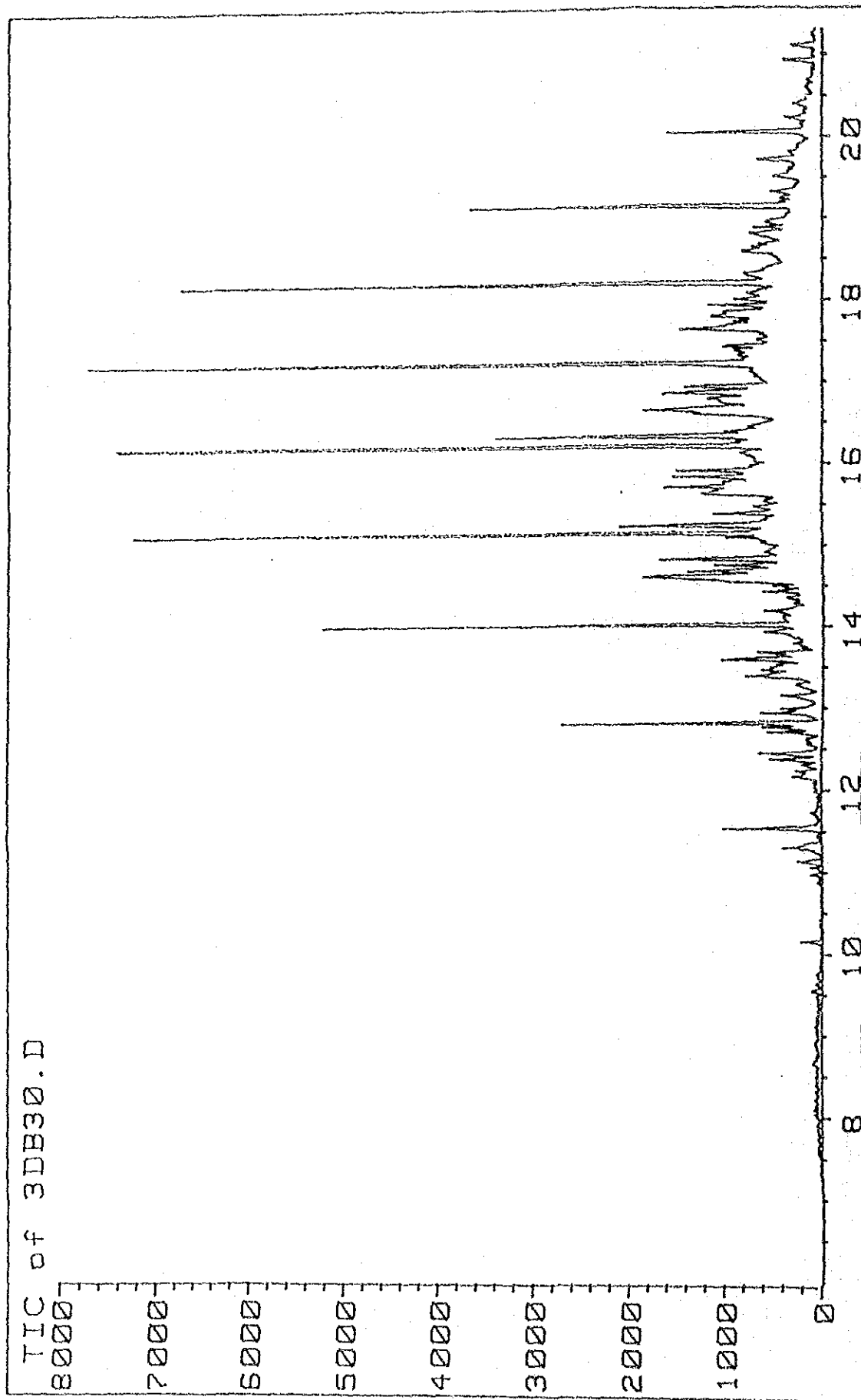


図 4.2.14 プライン中の油分100mg/l試験における第3留分中油分のイオンクロマトグラム

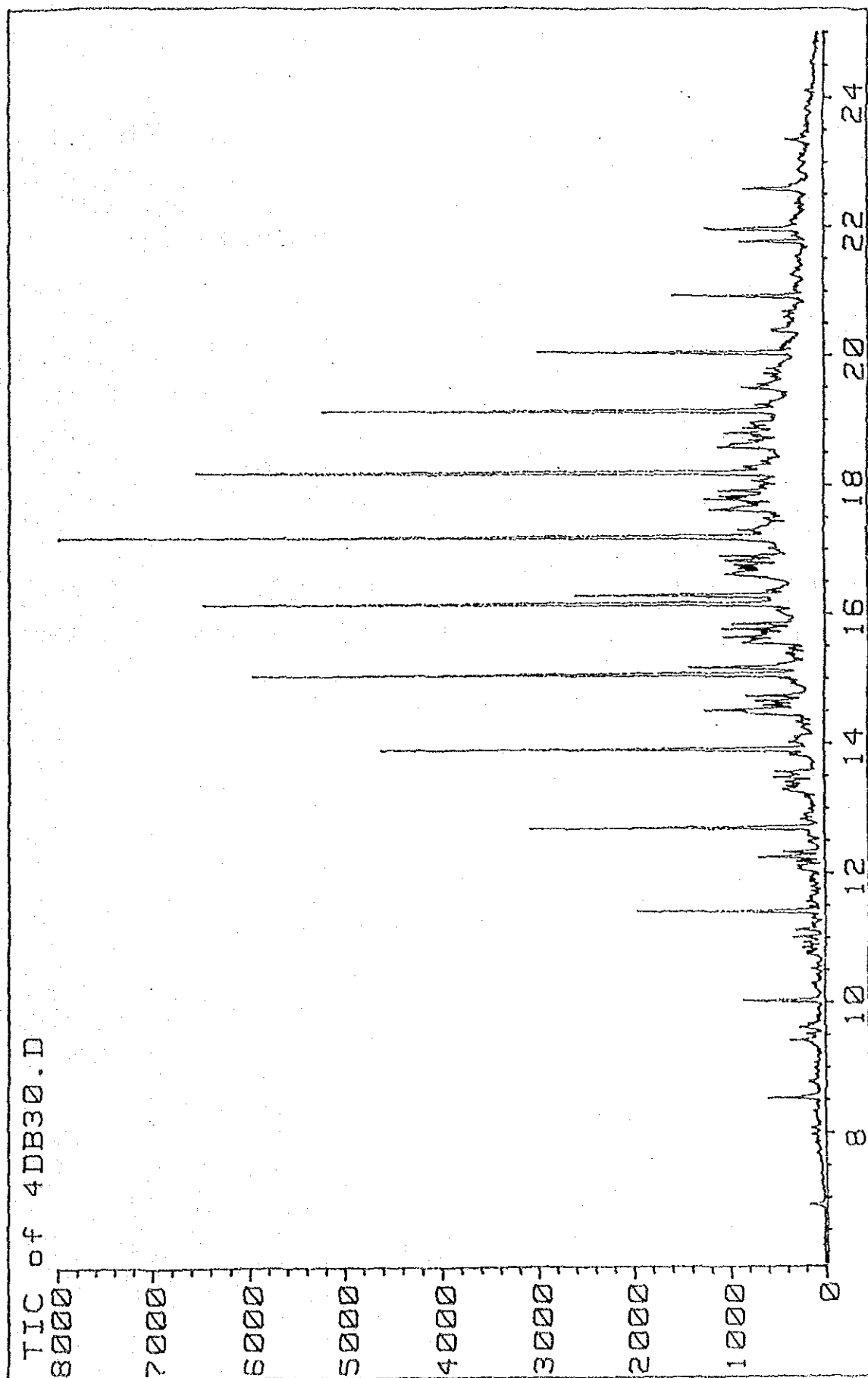


図 4.2.15 プライン中の油分100mg/l試験における試験後のプライン中油分のイオンクロマトグラム

引用文献

- 1) (財) 造水促進センター: 多段フラッシュ法海水淡水化施設の油汚染対策に関する調査研究(1991)
- 2) SENN R. B. AND JOHNSON M. S.: INTERPRETATION OF GAS CHROMATOGRAPHIC DATA IN SUBSURFACE HYDROCARBON INVESTIGATIONS, GWMR, 58-63, 1987.
- 3) STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTE WATER, 16TH EDN. AM. APHA, AWWA AND WPCF, 1989.
- 4) KUTTY, P. C. MAYAN, NOMANI, A. A. AND THANKACHAN, T. S. AND SAAD A. AL SULAMI: MONITORING OF SW AND PRODUCT WATER SAMPLES FROM AL-JUBAIL, AL-KHOBAR MSF PLANTS FOR OIL RELATED CONTAMINANTS ARISING FROM MINA AL-AHMADI OIL SPILL, TECHNICAL REPORT, SWCC(RDC) NO.13, 1991.
- 5) HINCHEE, R. E. AND REISINGER, H. J.: A PRACTICAL APPLICATION OF MULTIPHASE TRANSPORT THEORY TO GROUND WATER CONTAMINATION PROBLEMS, GWMR, 84-92, WINTER 1987.

3.3 R-2 海水の前処理実験

R O 海水淡水化

実験研究、その3、R-2

海水の前処理実験

「原海水中の油除去に対する凝集剤の効果」

1992年7月

北川 正博

梅林寺 良一

国際協力事業団

Abdulrahman Abanmy

Talal Al-Jerfaley

Thomas Mani

Ata M. Hassan

SALINE WATER CONVERSION CORPORATION

目 次

1. 緒言	3. 3. 1
2. 文献調査	3. 3. 1
2.1 海水中の流失油と除去法	3. 3. 2
2.1.1 海洋油汚染の逆浸透法海水淡水化プラントに与える影響	3. 3. 2
2.1.2 流出油の海水中での挙動	3. 3. 3
2.1.3 海水淡水化逆浸透膜への油流入防止活性炭吸着装置	3. 3. 7
2.1.4 海水中の油分の凝集除去	3. 3. 7
2.2 SWCCの海水淡水化プラントの現在の海水の前処理方法	3. 3. 8
3. 実験	3. 3. 11
3.1 実験方針	3. 3. 11
3.2 実験方法	3. 3. 12
3.2.1 模擬油汚染海水調製用の油	3. 3. 12
3.2.2 今回の実験に使用した海水	3. 3. 12
3.2.3 模擬汚染海水	3. 3. 17
3.2.4 実験で使用するフロック濾過材の選定	3. 3. 17
3.2.5 凝集	3. 3. 18
3.2.6 濾過材	3. 3. 20
3.2.7 試験用模擬油汚染海水の調製手順	3. 3. 20
3.2.8 海水の油分分析	3. 3. 25
4. 実験結果および考察	3. 3. 26
4.1 実験結果	3. 3. 26
4.1.1 油汚染海水中の油滴の挙動	3. 3. 26
4.1.2 海水中の溶解油分濃度の測定結果	3. 3. 26
4.1.3 濾過材の選定結果	3. 3. 30
4.1.4 グラスウールを濾材とした凝集濾過実験	3. 3. 30
4.1.5 濾紙 (No. 5 C) を濾材とした凝集濾過実験	3. 3. 41

4.2 考察	3.3.47
4.2.1 実験に用いた濾過材	3.3.47
4.2.2 凝集剤	3.3.47
4.2.3 模擬油汚染海水の調製	3.3.48
4.2.4 海水中の溶解油分	3.3.49
4.2.5 空気浮上分離	3.3.49
5. 結論	3.3.49
6. 今後の課題	3.3.49
引用文献	3.3.51

表 目 次

表 2.1.1	油粒径と海水中の油粒子浮上速度計算値-----	3.3.4
表 2.1.2	海水中の原油濃度-----	3.3.4
表 2.1.3	炭化水素の溶解度-----	3.3.5
表 2.1.4	海水中の油滴径、油分濃度文献値-----	3.3.6
表 2.1.5	紅海沿岸のSWCC海水淡水化プラントの前処理-----	3.3.9
表 2.1.6	実験に使用した凝集剤およびその使用時最適pH範囲-----	3.3.8
表 3.2.1	実験に使用したA重油の組成、対応直鎖飽和炭化水素の 沸点、水への溶解度、組成測定装置・方法-----	3.3.15
表 3.2.2	今回の実験に使用した海水の組成-----	3.3.16
表 3.2.3	実験に使用する濾過材の選定試験結果-----	3.3.19
表 3.2.4	試験用模擬油汚染海水の油滴粒径と粒子数分布-----	3.3.22
表 3.2.5	試験用模擬油汚染海水の油滴径と容積分布-----	3.3.24
表 3.2.6	試験用模擬油汚染海水の経時安定性-----	3.3.24
表 4.1.1	A重油/海水エマルジョンの静置時間と油分濃度-----	3.3.27
表 4.1.2	A重油/海水エマルジョンの静置時間と油分粒子径別 粒子数分布-----	3.3.27
表 4.1.3	A重油/海水エマルジョンの静置時間と粒径別油容積分布--	3.3.28
表 4.1.4	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 - 1 (ガラスカーネル濾過)-----	3.3.31
表 4.1.5	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : 塩化第2鉄 (ガラスカーネル濾過)-----	3.3.32
表 4.1.6	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : 塩化第2鉄 (ガラスカーネル濾過)-----	3.3.33
表 4.1.7	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : PAC (ガラスカーネル濾過)-----	3.3.34
表 4.1.8	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : 硫酸アルミニウム (ガラスカーネル濾過)-----	3.3.35

表 4.1.9	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : ヒトロキソイフェルセルロス (ガラスカーネル濾過)	-----3.3.36
表 4.1.10	凝集濾過実験データシート : 塩化第2鉄	-----3.3.37
表 4.1.11	凝集濾過実験データシート : PAC	-----3.3.38
表 4.1.12	凝集濾過実験データシート : 硫酸アルミニウム	-----3.3.39
表 4.1.13	凝集濾過実験データシート : ヒトロキソイフェルセルロス	-----3.3.40
表 4.1.14	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 -- 2 (濾紙No. 5 C)	---3.3.41
表 4.1.15	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : 塩化第2鉄 (濾紙No. 5 C 濾過)	-----3.3.42
表 4.1.16	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : PAC (濾紙No. 5 C 濾過)	-----3.3.43
表 4.1.17	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : 硫酸アルミニウム (濾紙No. 5 C)	-----3.3.44
表 4.1.18	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果 : ヒトロキソイフェルセルロス (濾紙No. 5 C 濾過)	-----3.3.45
表 4.1.19	模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果	-----3.3.46

目 次

図 3.2.1	試験用油汚染模擬海水調製用A重油のクロマトグラム-----	3.3.13
図 3.2.2	試験用油汚染模擬海水調製用A重油の組成(炭素数分布) --	3.3.14
図 3.2.3	炭素数と対応する直鎖飽和炭化水素の沸点 -----	3.3.14
図 3.2.4	模擬油汚染海水調製途中の油滴粒径分布(60分静置前) --	3.3.23
図 3.2.5	模擬油汚染海水調製途中の油滴粒径分布(60分静置後) --	3.3.23
図 4.1.1	A重油/海水エマルジョンの静置時間と油分濃度 -----	3.3.28
図 4.1.2	A重油/海水エマルジョンの静置時間と粒径分布 (2時間静置) -----	3.3.29
図 4.1.3	A重油/海水エマルジョンの静置時間と粒径分布 (70時間静置) -----	3.3.29

1. 緒言

アラビア湾の海水水質の汚染が近年進行しつつあり、特に湾岸戦争による石油流出による海洋汚染が深刻な問題になり、海水淡水化プラントが油汚染に対して無防備であることが露呈された。逆浸透膜の分離機能は分離膜の極く薄い表面の作用によるものであるので、少量の油が膜表面を覆うことによってその機能が著しく低下することが懸念される。通常の逆浸透法海水淡水化装置では海水の凝集濾過法による前処理が行われているが、現在の前処理装置はいずれもこのような油汚染を対象として設計されていないので、取水中に油が混入した場合、油除去の機能を有しているか否かが明かでなく、油が前処理装置を通過した場合、逆浸透膜がどの程度の濃度の油に対して耐え得るか否かも明かでない。このような事態が生じた場合には、安全をみて、プラントを停止せざるを得ないのが現状である。このような海洋油汚染に対処するため、汚染海水の前処理の中でも特に油に限定して実験を行い、凝集濾過法による前処理法によって油が除去できるか否かを確認するものとした。さらに凝集剤の油に対する凝集効果、フロック形成効果、フロックの性状、逆洗浄性等の砂濾過装置への適性、砂濾過後の処理水の逆浸透膜の性能劣化への影響を実験的に確認する必要がある。今回の研究においては、アラビア湾の海水に油を混入させた模擬油汚染海水を用いて、実験室規模での凝集剤、油分分離剤の含油海水に対する凝集性生成したフロックの状態の観察を行い、凝集濾過法が海水中の油分除去法として成立し得るか否かの見極めをつけると共に、今後の研究の指針をたてることを目的とした。

2. 文献調査

研究を開始するに当たって、海水中の油分濃度、油滴粒径等の測定値、海水に排出された油の挙動や除去法、水中の油分の凝集濾過方法、油含有水の逆浸透膜性能に対する影響、海水淡水化装置の前処理等について文献調査を行った。調査はオンライン情報検索および造水促進センターやSWCCの試料等を用いて行った。

2.1 海水中の流失油と除去法

2.1.1 海洋油汚染の逆浸透法海水淡水化プラントに与える影響

SWCCでは、1989年3月のタンカー事故による石油の流出によって、ジエッタの逆浸透法海水淡水化プラントの運転を一週間にわたって停止せざるを得なかったことに鑑みて、逆浸透膜メーカーに対して、次の事項に関する質問状を提出した¹⁹⁾。

1. 油汚染が原因で損傷を受けたプラントあるいは膜の実状
2. 逆浸透膜に許容される油の限界濃度
3. 有効な油汚染防止対策および油で膜が汚染された場合の、劣化逆浸透膜の再生方法

これに対する、DuPont及びUOPの回答を次に示した。

DuPontによるとクルーズ船の逆浸透法海水淡水化プラントにおいて、取水口がバラスト水排出口の近くにあったために、油汚染の問題が起こったが、取水口的位置を変更して問題は解決した。原水中の油濃度は測定されていない。

UOPによると、アセチルセルローズ系逆浸透膜の初期のプラントで油汚染問題が起きたことがあり、処理水量が低下したが汚染油を洗剤、溶剤等で洗浄することができるとのことである¹⁹⁾。この件に関しては、スペインで行われたROパイロットプラントの結果によると、油で汚染された膜は5%の洗剤、pH11~8で除去できるとのことである¹⁸⁾。

また、逆浸透膜に対する許容油限界濃度を測定するテストは行ったことがなく、その対策として取水口を油の流入を最小にする設計をする、スキマー、濾過、活性炭吸着等が油除去に有効であるとし、逆浸透装置入口の油分濃度はゼロである必要があり、実際には、50PPB以下の必要があろうとしているが、明確な裏付けがある訳ではない。DuPontによると、逆浸透膜に許容される海水中の油分濃度は明確にされていないが、海水に対して溶解性であるか非溶解性であるかによって決まり、油の成分の中に膜と反応を起こすような成分の入っていない限り溶解性の油ならば問題がないとしており、実験室規模の実験で膜に対する

油の影響を調べることができるとしている。また活性炭吸着装置がRO装置の前処理として適していると述べている¹⁹⁾。以上の回答から見られるように、膜メーカー側も、海洋の油汚染の膜に対する影響や、その対策に対する的確な技術及び情報を持っていない。

2.1.2 流出油の海水中での挙動

(1) 海水中の油濃度および油滴粒子径

海水中に流出した油は、初期の段階で油中の低分子化合物は海水中に溶解する前に蒸発して大気中に散逸する。油分の内、沸点 270℃ 以下のものは、ほぼ24時間以内に蒸発すると言われており、これは直鎖飽和炭化水素の炭素数15以下に相当する。流出油のある部分はエマルジョンを作って海水中に拡散する。通常約 100 μ m の油滴が第一エマルジョンとしてでき、これは一般には不安定で静置すれば、重力分離によって容易に分離できる。この第一次エマルジョンがさらに強いエネルギーを受けると、20 μ m以下の第二次エマルジョンができ、これは一週間から一ヶ月と長期に安定で分離しにくい¹⁾。

また、原油の 50℃ の人工海水に対する溶解度を求めた実験結果によると、5 ~ 10mg/l であると報告されている²⁾。また原油の海水中の濃度は20 ~ 28mg/l であるとの報告がある⁴⁾。

海水淡水化プラントの取水口は水深 10~40m の位置にあるので、粒子径の大きな油滴は除去されるものと思われる。水中の油粒子の浮上速度をストークスの法則で計算した結果によると直径 20 μ m の油滴の上昇速度は 19cm/Hr であり、水深 10m を上昇するのに 5.6時間を要することになる 表 2.1.1。

表 2.1.1

油粒径と海水中の油粒子浮上速度計算値

油粒子径	海水中の浮上速度	10Mを浮上する所要時間
μ	cm/Hr	Hr
100	476.	0.21
40	76.	1.31
20	19.	5.26
10	4.76	21.6
8	2.82	35.5
6	1.58	63.3
4	0.71	141.3
2	0.18	555.
1	0.048	2080.

B重油を海水と混合した模擬油汚染海水の油滴の上昇速度を測定した実験によると、実測値は常に計算値よりも大きくなる。その理由は小粒径の粒子が上昇していく過程で、粒子がお互いに会合して、大粒径の粒子となるためであるとしている¹²⁾。

(2) 海水中の油分濃度

海水中に分散した原油の濃度に関する文献値を表 2.1.2に示した^{4, 10)}。海水中の濃度は22~28 mg/lであり、そのうちの約50%が芳香族炭化水素である。

表 2.1.2 海水中の原油濃度 [mg/l]¹⁾

油種	海水中油濃度	内芳香族炭化水素
マーバン原油	27.9	16.8
ラ・ロサ原油	20.0	7.9
クゥエート原油	21.7	10.0

一般に、炭化水素の溶解度は一般に分子量が大きくなるにつれて減少し、不飽和度が高くなるにつれて溶解度が大きくなる。また環状炭化水素の溶解度は直鎖炭化水素より大きい 表2.1.3。

表2.1.3 炭化水素の溶解度 (mg/l) ^{4), 10)}

直鎖炭化水素 炭素数 6	環状炭化水素 炭素数 6	直鎖炭化水素 炭素数 8
n-ヘキサン 9.5	シクロヘキサン 5.5	n-オクタン 0.66
ヘキセン-1 5.0	シクロヘキセン 2.13	オクチン-1
	ベンゼン 1.65	

クウェート原油を用いた海水中の濃度測定値については、1970年英国で行われた実験によると、クウェート原油100トンを海面に放出し、24時間後に種々の水深から海水を採取して分析した結果、油分濃度は 0.1~0.4mg/l であった⁸⁾。流出原油の経時変化を人工海水と各種の原油を用いて測定した結果は、海水中の油分濃度は 3~13 mg/l であり 経過時間により変化しない。

海水中の油滴径、油分濃度の文献調査結果をまとめて 表2.1.4 に示した。以上の調査結果から、海水がタンカー事故のような事故等によって大量の原油流出の場合、海水取水部における油濃度は 10~100 mg/l 以下、油滴径は10~20 μ m 以下であると推定され、油の成分は沸点 270℃ 付近の炭化水素である。この値を目標として、油と海水を混合して模擬油汚染海水を調製した。

表 2.1.4 海水中の油の油滴径、油分濃度文献値

概要	濃度 (mg/l)	粒子径 (μm)	文献
各種原油の海水中の油分濃度測定 2%食塩水中の軽油	20~28 40.5		4
カート原油100トンを海面に放出, 24 時間後に各水深の油を分析	0.1~0.4		8
人工海水に各種原油を加えマグネット スクレーで攪拌。水温50℃	5~10		2
海水に軽質油を分散。水温20℃	5~20		3
B重油に加熱海水を噴射 水温: 常温~50℃	30~70	<5 μm 84% 5~10 μm 16%	12
重油と海水をスクレーで攪拌 水温: 常温~50℃	50~100		14
炭化水素の水への溶解度	n-ヘキサン 9.5 n-オクタン 0.66 シクロヘキサン 55.0		1

2.1.3 海水淡水化逆浸透膜への油流入防止活性炭吸着装置

油の逆浸透膜に対する影響に関するデュボン社の意見をSWCCが照会した結果によると¹⁹⁾、水に溶解している油は膜の劣化を生じないが、水に溶解しない油は劣化の原因となるので、除去する必要がある。

活性炭吸着装置を備えた逆浸透式淡水化プラントを調査した結果によると、BahrainのRa's Ab Jarjur逆浸透塩水淡水化プラント(46,000m³/日)は含油かん水を原水としており、活性炭吸着装置によって逆浸透装置への油の流入防止に備えている¹⁵⁾。このプラントの原水中の油分濃度は、0.05 mg/l程度であるが、油分濃度が2mg/l程度まで上昇する可能性があり、膜メーカーの意見として、逆浸透膜への流入水中の油濃度はゼロである必要があるとしているため、アンサイト・砂からなる二層濾過装置と活性炭吸着装置を備えている。活性炭吸着装置は18塔からなり、垂直式多段炉式活性炭再生炉を備えているが、実際には、原水の油分濃度が高くないので、活性炭吸着装置の使用を中止している。このほかには、逆浸透装置の前処理として活性炭吸着装置を備えて海水中の油分を除去している例は見られない。

2.1.4 海水中の油分の凝集除去

従来広く利用されている代表的無機凝集剤として鉄系正塩、アルミニウム正塩、塩基性塩等が主として粘土系懸濁液の凝集に利用されており、薬品名としては、硫酸アルミニウム、(硫酸バンド)、塩化第2鉄、PAC(ポリ塩化アルミニウム)等が使用されている。塩化第2鉄、硫酸第2鉄等の凝集剤はいずれも海水淡水化プラントの前処理凝集剤としても広く使用されているが、海水中に分散した油の凝集に対しても効果があるか否かについての報告は文献調の結果の中に見当たらない。

含油排水の高度処理技術に関する研究によると、^{7)、11)}、油水分離剤としてはヒドロキシエチルセルローズ等の水溶性高分子化合物が高度な油液分離効果を示しているが、本薬剤は気液浮上分離法において効果のあったものであり、凝集濾過法においても効果があるか否かは明かでない。

SWCCにおける逆浸透法海水淡水化プラントにおいて使用されている凝集剤と砂濾過装置の概要を表 2.1.5 に示した。塩化第2鉄、硫酸第2鉄、Magnifloc 5730等が使用されている⁵⁾。

代表的な凝集剤として、今回の実験に使用した凝集剤および使用の際の最適pH値を表 2.1.6 に示した¹⁶⁾。

表 2.1.6 実験に使用した凝集剤およびその使用時最適pH範囲¹⁶⁾

凝集剤	備考	最適 pH 範囲
塩化第2鉄	FeCl ₃	5 ~ 11
硫酸アルミニウム	Al ₂ (SO ₄) ₃	5 ~ 7.5
PAC		5.3 ~ 7.5
ヒドロキシエチルセルロース		pHによる影響なし

これらの廃水処理に用いられている代表的な凝集剤が、海水に分散している油滴の除去にも効果があるか否か、海水淡水化の前処理として適用できるか否かを実験的に確認をすることが今回の研究の目的である。

2.2 SWCCの海水淡水化プラントの現在の海水の前処理方法¹⁵⁾

紅海沿岸にSWCCの海水淡水化プラント5基が稼働している

- 1) Al Birk plant 2275m³, 1983年3月稼働開始
- 2) Umm Lujj plant 4400m³, 1986年5月稼働開始
- 3) Jeddah-I plant 56800m³, 1989年4月稼働開始
- 4) Duba plant 4400m³, 1989年6月稼働開始
- 5) Haql plant 4400m³, 1989年10月稼働開始

表 2.1.5

紅海沿岸のS.W.C.C海水淡水化プラントの前処理

Description	Jeddah-I	Umm Lujj	Haql	Duba	Al-Birk
Coagulant					
Chemical	FeCl ₃ ·6H ₂ O	None	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	Magnifloc 573C
Dosing rate (mg/L)	1.2-1.3		0.57	3	2.3
Filter #I					
Type	Gravity	Gravity	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical
Material	Concrete	Concrete	Rubber lined steel	Rubber lined steel	Rubber lined steel
Anthracite Particle size (mm)	0.9	0.85-0.95	1.14-2.5	1.40-2.5	
Anthracite Depth (cm)	60	20-32	50	60	
Sand Particle size (mm)	0.45	0.55-0.65	0.71-1.25	0.71-1.25	1.35
Sand Depth (cm)	60	20-32	50	50	72
Filter #II					
Type	None	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical	Pressure/Vertical
Material		Rubber lined steel	Rubber lined steel	Rubber lined steel	Rubber lined steel
Anthracite Particle size (mm)		0.8-0.9	Nil	Nil	0.82
Anthracite Depth (cm)		25.4			40
Sand Particle size (mm)		0.45-0.55	0.4-0.8	0.4-0.8	0.6
Sand Depth (cm)		25.4	90	90	40
Cartridge Filter					
Size (micron)	10	20	5	5	5
Change rate	Once/2-3 months	Once/3 months	Once/6 months	Once/6 months	Once/month
Housing material	RTR	317L	316L	316L	FRP

上記の5基のプラントはいずれも取水口的位置は水深4~12 mの位置にあり、塩素滅菌、凝集剤を添加したフロックの生成及び砂濾過装置からなる前処理を行っている。凝集剤としては塩化第2鉄、硫酸第2鉄および Magnifloc 573Cが用いられている。砂濾過装置はアンスラサイト・砂とからなる加圧2層濾過、重力式砂濾過が用いられ、一部で活性炭が用いられている。

凝集剤として、Jeddah-1プラントでは塩化第2鉄 1.7 ppm、Haqlプラントでは硫酸第2鉄 0.57 ppm、Dubaプラントでは、硫酸第2鉄 3 ppm を使用している⁹⁾。またAl-Birkプラントでは Magnifloc 573C 2.3 ppm が用いられているが、Umm Lujjプラントでは初期には断続的に凝集剤を添加していたが現在では凝集剤を添加していない。表 2.1.5 に見られるように、プラント間で濾過装置に差異が見られる。Jeddah-1プラントでは重力式2層濾過装置があるが、Al-Birk, haql および Duba プラントでは加圧式2層濾過装置2段となっている。またUmm Lujj プラントでは 重力式濾過装置と加圧式2層濾過装置を直列に用いる方式をとっている。また、濾過材の層高はプラント毎に異なっている。例えばUmm Lujj プラントでは、加圧式で、0.55 ~ 0.65 mm の砂層が 20.32 mm であるのに対して、Jeddah-1 プラントでは、重力濾過方式であり 0.9 mm のアンスラサイト層高 60 cm と、0.45 mm の砂 60 cm とからなっている。Al-Birkプラントでは、第一塔の加圧濾過器の砂は1.35 mm と、やや粗いものを層高 72 cm を用い、第二塔で 0.82 mm のアンスラサイト層高 40 cm と 0.6 mm の砂層高 40 cm とを用いている。

Duba および Haqlのプラントにおいても、加圧濾過塔の第一塔で 0.71~1.25 mm とやや粗い砂を用いている。

砂濾過装置の後ろに、カートリッジフィルターが設けられており、砂濾過装置で除去出来なかった微細粒子を除去する。カートリッジフィルターでは、5~20 μm の粒子を除去される。カートリッジフィルターの材質はJeddah-1では R T E、Al-Birk では F R P が用いられ、その他のプラントではステンレスチールが用いられている。

幸いなことに、紅海では油汚染は見られていないので、油汚染によるRO膜の

劣化は起きていない。アラビア湾側では海水の油汚染が進行しつつあり、油による、RO膜の障害が起きる可能性があるが、現在のところ油による問題は起きていないが今後はその可能性が心配されている。廃水処理では一般に塩化第2鉄、硫酸第2鉄、PAC等が、また含油廃水処理では油の浮上分離処理にはヒドロキシエチルセルローズ等が使われているが、これらの凝集剤が含油海水を原水とした海水淡水化の前処理用に有効であるか否かは明かでなく、今回の研究で実験的にその適用の可能性を検討したものである。

3. 実験

3.1 実験方針

次の手順で実験を行う

(1) 模擬油汚染海水調製用油の選定

海洋に流出した油に関する文献調査結果を基に、実験に使用する油を選定する

(2) 模擬油汚染海水の調製方法の検討実験

油を海水に分散させる攪拌方法や静置時間と、油滴粒子径、油分濃度との関係を実験で求めて、再現性のある安定な模擬油汚染海水を得る方法を定める。

(3) 濾過材の選定

含油海水を各種の濾過材で濾過して、油の透過率を測定する実験、及び凝集剤を添加して生成したフロックを含んだ液を各種の濾過材で濾過する実験を行い、儀容臭濾過実験に適した濾過材を選定する。

(4) 凝集濾過実験

A重油を海水と混合して調製した試験用模擬油汚染海水に、塩化第2鉄、硫酸アルミニウム、PAC、ヒドロキシエチルセルローズの4種類の凝集剤を、添加量を変化させて添加した後、(3)項で選定された濾過材で濾過し、その濾液の油分濃度を分析する実験を行う。この実験結果から、凝集濾過法が海水中の油分除去に有効であるか否

かを検討する。

3.2 実験方法

3.2.1 模擬油汚染海水調製用の油

原油流出の初期の段階で、油中の低沸点成分は蒸発して大気中へ散逸し、沸点 270°C 以上の留分が波浪等の作用を受けて、エマルジョンとなって、海水中に拡散する¹⁷⁾。本実験においては、A重油を海水と家庭用のミキサーで攪拌してエマルジョンを作った後、海水で希釈して模擬油汚染海水を調製した。

実験に使用したA重油の組成をガスクロマトグラフで分析した。測定結果のクロマトグラムを図 3.2.1 に、分析用機器、炭素数分布、および、それぞれの炭素数の直鎖飽和炭化水素の沸点の値を表 3.2.1 に示した。また図 3.2.2 に炭素数と組成百分率を、図 3.2.3 に炭素数とこの炭素数に対応する直鎖飽和炭化水素の沸点の文献値を図示した。^{20)、21)} この結果の示すように、A重油は炭素数 8、相当する炭化水素数の直鎖飽和炭化水素の沸点 125.7°C 以上から成っており、その組成の一番多い炭素数は 15 および 16 であり、その組成はそれぞれ 10.69% および 10.66% である。炭素数 15 の直鎖飽和炭化水素の沸点は 270.6°C、それ以上の炭素数のものの占める割合は 71.17% であり、海洋水中に流出した石油が海水に分散して出来たエマルジョンの組成とほぼ等しいと見てよい。上記の結果から、A重油が今回の模擬油汚染海水調製用の油として適当であるとの結論を得て、A重油を海水に強制的に分散させて調製した試験用模擬油汚染海水を原水として一連の凝集濾過実験を行った。

3.2.2 今回の実験に使用した海水

今回の一連の実験に使用した海水はサウディアラビア王国アルジュベールの海水淡水化公団の海水淡水化プラントに使用されている塩素添加海水である。塩素化前の海水の組成を表 3.2.2 に示した。海水の取水装置は、取水ポンプ、バースクリーン、トラベルスクリーン及び塩素化装置から成っており、塩素 (C12) を 2 ~ 2.4 mg/l 添加して殺菌を行っている。淡水化プラントに入る海水中の残留塩素量は 0.1 ~ 0.2 mg/l の範囲である。

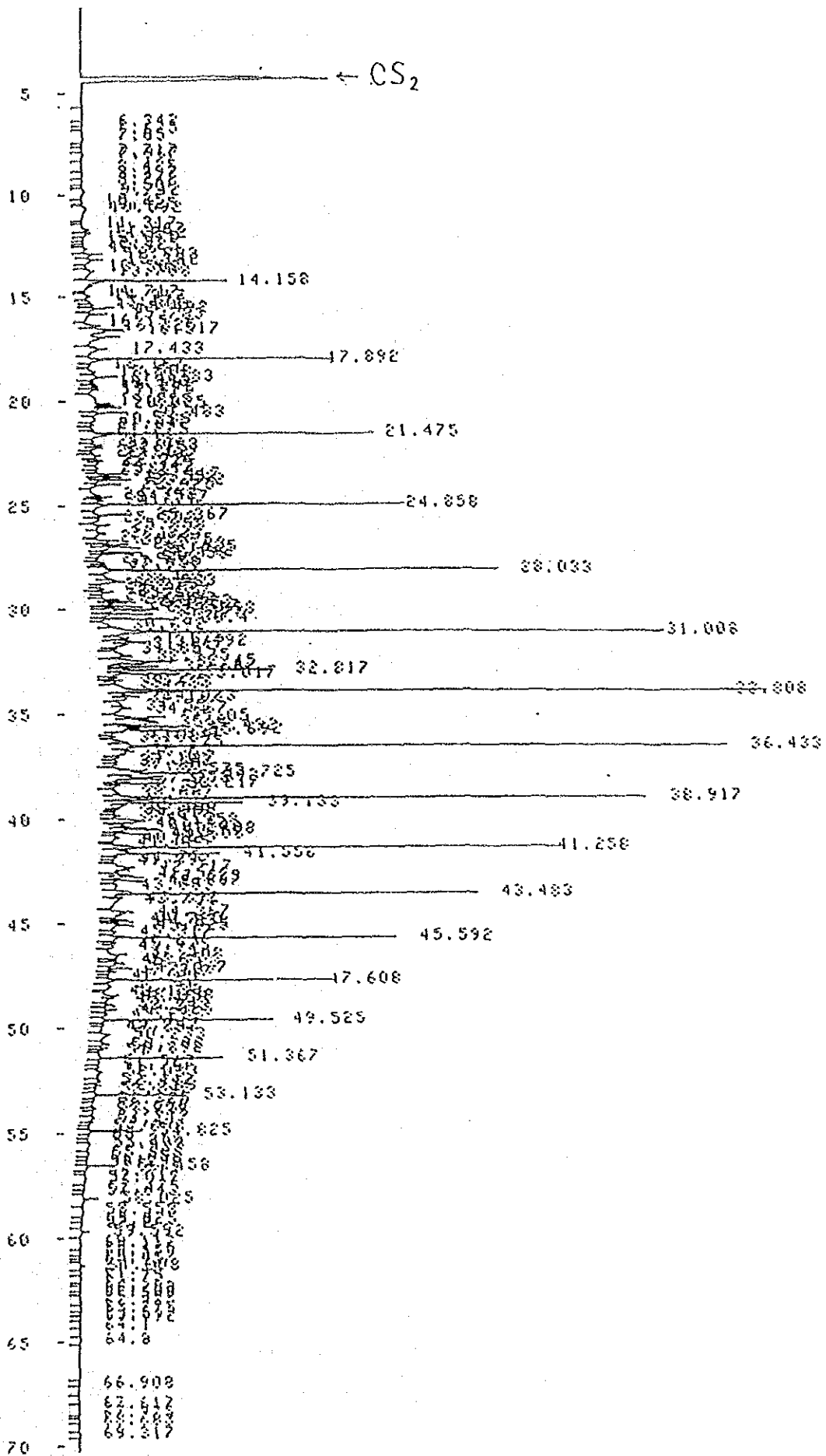


図 3.2.1 試験用油汚染模擬海水調製用A重油のクロマトグラム

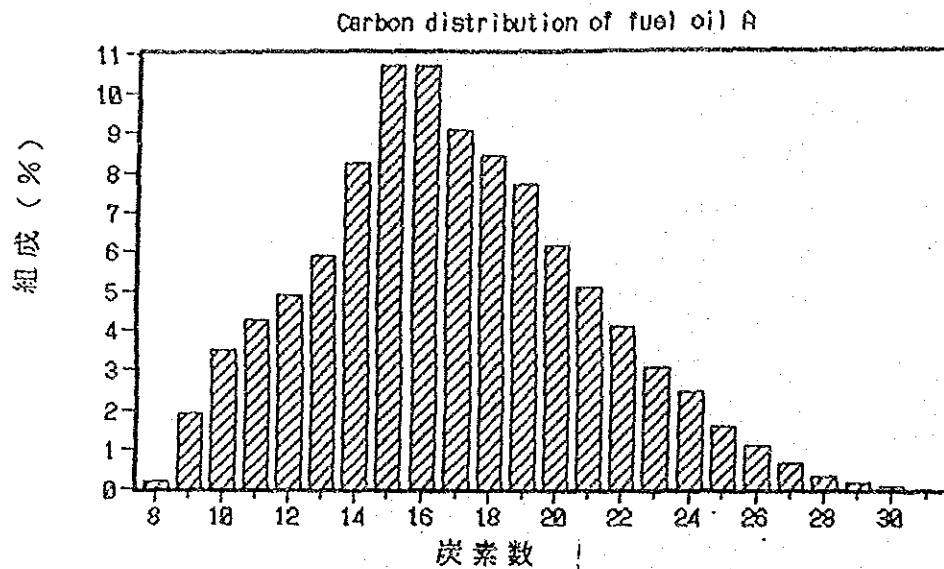


図 3.2.2 試験用油汚染模擬海水調製用 A 重油の組成 (炭素数分布)

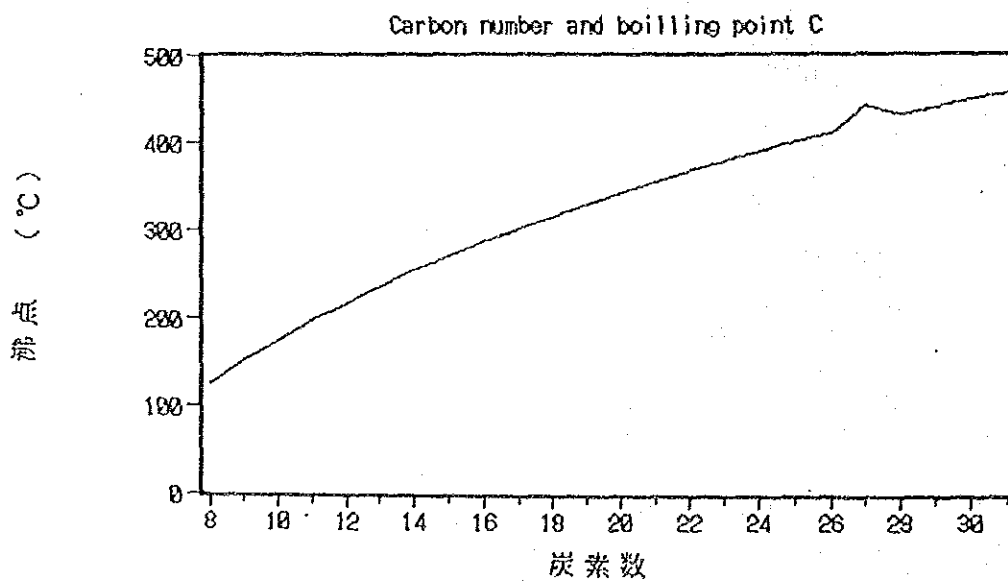


図 3.2.3 炭素数と対応する直鎖飽和炭化水素の沸点

表 3.2.1 実験に使用したA重油の組成、対応直鎖飽和炭化水素の沸点、水への溶解度、組成測定装置・方法

Numbers of Carbons	Composition	Summation	Boiling Point	Solubility
	%	%	Degree C	mg/l
8	0.22	0.22	125.7	0.66
9	1.90	2.12	150.5	
10	3.48	5.60	174.0	
11	4.28	9.88	196.7	
12	4.88	14.76	216.3	
13	5.88	20.64	235.4	
14	8.19	28.83	253.7	
15	10.69	39.52	270.6	
16	10.66	50.18	287.1	
17	9.06	59.24	301.8	
18	8.42	67.66	316.1	
19	7.68	75.34	329.7	
20	6.14	81.48	343.2	
21	5.07	86.55	356.5	
22	4.07	90.62	368.6	
23	3.05	93.67	380.2	
24	2.42	96.09	391.3	
25	1.59	97.68	401.9	
26	1.09	98.77	412.2	
27	0.65	99.42	442.2	
28	0.31	99.73	431.6	
29	0.18	99.91	440.8	
30	0.08	99.99	449.7	
31	0.02	100.01	458.3	

1. 測定方法

試料を2硫化炭素に溶かして10% (V/V) とし、1 μ l をガスクロマトグラフに注入した。得られたクロマトグラム図 3.2.1 を、同じ炭化水素のうちで n-alkane が最も遅く溶出するという仮定のもとに炭素数ごとに分割し、各炭素数の総ピーク面積 (二硫化炭素のピークを除く) に対する百分率を求めた。

2. 測定装置

GC分析条件

Instrument : Shimazu GC-14APP
 Column : Fused silica capillaaary column CBP-1
 50m x 0.20mm i.d. 0.25 μ m film thickness
 Temperature : Colimn 35 $^{\circ}$ C (1.5min.) \rightarrow 310 $^{\circ}$ C/min.
 Injection 280 $^{\circ}$ C Detector 310 $^{\circ}$ C
 Carrier gas : Inlet press. 2.0 Kg/cm 2
 Split : 1/50
 Detector : FID Range 10 2 : Air 0.5Kg/cm 2 400ml/min.
 : H $_2$ 0.5Kg/cm 2 40ml/min.

表 3.2.2 今回の実験に使用した海水の組成

Composition of seawater used in the experiments

Temperature			26.5
pH			8.1
Conductivity		us/cm	62,800
Dissolved Oxygen	(O ₂)	mg/l	6.6
Total Dissolved Solids	(TDS)	mg/l	43,800
Total Alkalinity	(CaCO ₃)	mg/l	144
Carbon Dioxide	(CO ₂)		2
Total Hardness	(CaCO ₃)	mg/l	8,010
Calcium	(Ca ⁺⁺)	mg/l	508
Magnesium	(Mg ⁺⁺)	mg/l	1,618
Sodium	(Na ⁺)	mg/l	13,440
Potassium	(K ⁺)	mg/l	483
Strontium	(Sr ⁺⁺)	mg/l	17
Bicarbonate	(HCO ₃ ⁻)	mg/l	176
Chlorine	(Cl ⁻)	mg/l	24,090
Sulphate	(SO ₄ ⁻⁻)	mg/l	3,384
Bromide	(Br ⁻)	mg/l	83
Fluoride	(F ⁻)	mg/l	1

3.2.3 模擬汚染海水

実験を行うに当たって、実験の度に油分濃度や油滴径等が一定した安定な試験用の油汚染模擬海水をえる方法を確立する必要がある。文献調査結果を参考として、実験にはA重油を用い、これを海水に混合させて、油濃度 10~50 mg/l、油滴径 5~20 μm のエマルジョンを調製する方法を検討した。混合方法として、海水に油を加えてマグネットスターラーで攪拌する方法、及びミキサーで攪拌する方法等で油を海水に混合させた後、生成したエマルジョンの油分濃度や油滴径を測定した。この結果を基に試験用の模擬油汚染海水の調製方法を定めた。

3.2.4 実験で使用するフロック濾過材の選定

海水淡水化プラントでは通常、送水配管内に凝集剤を添加した後、砂濾過装置で濾過する前処理装置が採用されている⁵⁾。油の除去法として、これと同様な凝集濾過方法を用いた後、必要ならば活性炭吸着装置を追加することになる

今回実施する小規模・バッチ試験で使用するために、実プラントにおいて用いられている砂濾過材に代わるフロック濾過材として適当なものを選定する試験を行った。

凝集剤を添加して生成したフロックを分離する砂濾過装置を模擬するフィルターの問題は凝集後の液量が1 l と極めて小量であることであり、通常の濾過は油をその繊維の表面に付着させる性質があるため、凝集濾過実験に使用する1 lの含油水を濾紙に通すと1 l中の油の大部分は濾紙に付着されて除去されるので、凝集剤を添加しなくても、濾過水には油が検出されない結果となるので凝集剤の添加効果のみを分離して見ることが出来ない。3.2.7項の方法で調製した模擬油汚染海水及びこれに凝集剤を添加して生じたフロックを各種の濾過材に通して本実験に適した濾過材を選定する方法を行った。濾過材としては、セルローズ系濾紙、ガラス繊維濾紙の他、シンターガラス、金属性金網、グラスウールを漏斗に敷いたもの、等について検討した。各種の濾過材に凝集実験を行う場合と同量の1 lの含油水を通して原水と濾過水の油分濃度を測定すると共に、凝集剤を添加して生成したフロック含有水を濾過して、フロックを捕集除去するが油を

付着除去する作用のない濾過材を選定する実験を行った。油除去の要因を完全に分離できる濾過材を得ることはできなかったがセルローズ系濾紙（東洋濾紙No. 5 C）およびグラスウールが不完全ながら本実験の目的にを一応叶うとの結果を得た。一連の凝集濾過実験は、東洋濾紙No. 5 Cおよび、グラスウールを漏斗に敷いた濾過材で濾過する方法で行った。

模擬油汚染海水を濾過材に通して原水及び濾過水油濃度を測定した結果、および塩化第2鉄を凝集剤として用いて生成したフロックを各種の濾過材に通した凝集フロックの濾過テストを行って、濾過材のフロック捕集能力を調べた結果を表3.2.3に示した。

3.2.5 凝集

(1) ジャーテスター

ある廃水を凝集処理するにあたって、凝集反応をもっとも効果的に行わせるために必要な凝集剤の種類や量を予め原水の水質から知ることはほとんど不可能である。それは廃水中の不純物は種々雑多であり、また同じ系統から出る廃水であっても、時間によってその組成が変化している場合も多いからである。

従って最も良い方法は、実際の廃水試料について、凝集試験を、数々のビーカーにそれぞれ攪拌機を備えた構造を持つジャーテスターで行うことである。ジャーテスターでは、一定量の廃水試料をビーカーにとり、凝集剤を注入して攪拌する。この際に、凝集剤の種類および注入量をいろいろ変えて攪拌し、もっとも凝集状態がよく、沈降速度が大で、処理水の清澄度が高い条件を求める。攪拌は最初3～4分間は約100rpmの急速攪拌、次の10～15分間は40～50rpmの緩速攪拌で行った後、攪拌を停止して一定時間静置して、上澄水の濁度、色度、pHその他必要な水質を測定して記録する。たいていの廃水ではそれぞれ最適の薬品注入量があって、それより多くても少なくとも凝集状態が悪くなるのが普通である。この最適薬注範囲が広いほど実際の装置の運転管理は容易になる。

1000mlのビーカー 6ヶ 76 x 25 mm の棍状の攪拌羽根を6ヶ備え、回転数を20～150rpmに変えることのできるジャーテスターを使用した。

表 3.2.3 実験に使用する濾過材の選定試験結果

濾過材	油濃度 (mg/l)		凝集フロックの 濾過リスト (注1)
	原水	濾液	
ガラス繊維濾紙 GA-200	32 238 49	0.7 0.5 0.5	フロック捕集 (注2)
セルローズ系濾紙 (No. 5 C)	201 49 47 10.3 10.3 10.3	53 17 16.5 3.7 3.6 3.5	フロック捕集 (注2)
シンターガラス No. 40~60	21	13.1	フロック捕集 (注2)
金属性金網 200, 150, 100メッシュ	33	--	フロック通過
ガラスウール、0.9g, 薄く広く敷く	33	5.6	フロック捕集 (注2)
ガラスウール、0.18g, 厚く狭く敷く	33	8.0	フロック捕集 (注2)
ガラスウール、0.18g, 薄く広く敷く	31	19.0	フロック捕集 (注2)
ガラスウール、0.18g, 薄く広く敷く	30	23.0	フロック捕集 (注2)
ガラスウール、0.18g, 薄く広く敷く	1	0.8	フロック捕集 (注2)
ガラスウール、0.10g, 薄く広く敷く	30	--	フロック通過

注1: 塩化第2鉄10ppm添加して生成したフロックを濾過した。

注2: 凝集して生成したフロックは捕集され、透明な濾液が得られた。

(2) 凝集実験方法

3.2.7 項の方法で調製した含油海水 1,000ml を1,000mlビーカーに入れ、回転数 100rpm で急速攪拌する。攪拌機の位置はビーカーの中心を外し、攪拌羽根の先端をビーカーの内壁から6mm程度離れた位置に設置する。予め定めた量の凝集剤を攪拌中のビーカーに投入し、1分間後に生成したフロックが沈降しない

速度 (20 ~ 40 r p m) に減速して20分間緩速攪拌する。最初にフロックが生成した時間、5分おきのフロックの状況を記録する(6)。凝集剤を添加した後、必要に応じてpH調製を行なう。

(3) pH調製

無機凝集剤にはおののおのに適したpH範囲がある。たとえば硫酸バンドやPACの場合、 $pH = 5 \sim 7.5$ が最適であり、この範囲で1次フロックを最も作り易い。無機凝集剤とpH調製剤は同時に添加する場合もあるが、水酸化物による1次フロック生成よりも、荷電中和を重視する場合は無機凝集剤を先に添加した後、pH調製剤を添加した方がよい。

3.2.6 濾過材

0.18g のグラスウールを敷いた漏斗を濾材とした場合と、濾紙No. 5 Cを濾材として用いた場合について実験を行った。濾紙No. 5 Cは生成したフロックを完全に捕捉することができるが、凝集剤を添加しなくても原水中の油分の約65%を除去するので、凝集剤の添加効果と濾過材による油分捕捉効果の要因を完全に分離することができない。これに反して、グラスウールを濾過材とした場合は、濾過材による捕捉割合は原水中の油分の約25%と濾紙No. 5 Cよりは小さいので、フロックの性状のよい塩化第2鉄の場合にはフロックを完全に分離できるので濾過材による油分捕捉の要因をほぼ分離でき、凝集剤の効果を見ることができるが、塩化第2鉄以外の場合には微細なフロックが一部濾材を通過するので正常な油分分析を行えない欠点がある。

3.2.7 試験用模擬油汚染海水の調製手順

海水中に油を分散させたエマルジョンは、静置すると、油滴は粒子径の大きなもの程早い上昇速度をもって上昇する。このため、粒子濃度は次第に海水中の油の粒子径は経過時間とともに次第に細かいものの割合が多くなるとともに全体の油分濃度が減少する。一回の凝集実験を行う30分間程の間は少なくとも油濃度および油の粒子径が変化しない安定で再現性のあるな模擬油汚染海水を調製

する必要がある。このような方法について予備実験を行って検討した結果、以下のような試験用模擬油汚染海水の調製方法・手順を定めた。この方法で調製した油含有海水を用いて、一連の凝集濾過実験を行った。

海水と過剰のA重油とをミキサーで攪拌して油が海水中に分散したエマルジョンを作った後静置して、大粒子径の粒子を浮上させて分離する工程を2回繰り返して、油の粒子径を調整した後、海水で希釈して油分濃度を調整した。試験用模擬油汚染海水は凝集濾過実験を行う度に調製して、油分濃度を確認した上で実験に用いた。

操作手順

900ml の塩素滅菌海水と 1 ml のA重油をミキサー（ナショナル M-M 1 型）に加えて15分間攪拌する。攪拌によって温度が上昇するので、予め冷却しておいた海水を使用すると共に、途中で攪拌を中断して、35℃以上に温度が上昇しないようにする。攪拌後10分間静置してミキサー表面の浮遊油膜、大粒径油滴を除去するため、ミキサー底部からサイフォンを用いて、1000ml ビーカーに、700ml を取り出した後、60分間静置して、再び表面に浮遊する油膜と表面付近の大粒径油滴を除去した後、500ml をビーカー底部からサイフォンで抜き出し、再び5分間ミキサーで攪拌して得られたエマルジョン200mlに塩素滅菌海水800ml を加えて得られたエマルジョンを試験用模擬油汚染海水として凝集濾過実験に用いる。新たに調製した試験用模擬油汚染海水1Lをジュースターの1Lビーカーに移し、回転速度 100 r m p で攪拌して、凝集操作に移る。

上記の方法で得られた含油海水は油分濃度 20 ~ 45mg/l 程度で、油滴径は2 ~ 5 μ m が主体であり、少なくとも30分間の間は油濃度の急激な変化は見られず、安定したエマルジョンが得られる。上記の試験用模擬油汚染海水の調製に際して15分間ミキサーで攪拌後、60分間静置して大粒径油粒子を除去する前の油滴の粒径分布及び60分間静置して、最終的に得られて凝集試験に用いられた試験用模擬油汚染海水を光学顕微鏡で撮影した写真を、図 3.2.4、図 3.2.5 に示した。この写真の油滴径をノギスで計測した結果の油滴粒径分布の値を表 3.2.4に、油的の容積分布を表3.2.5 に示した。幅広い粒径分布を持った油水混合液を静

置することによって大粒径の油滴が効果的に除去されていることが解る。即ち、2ミクロン以下の油滴が体積比で9.1%であったものが、静置後には100%になっている。また試験用模擬油汚染海水の経時安定性を表3.2.6に示した。更に静置すれば油滴は浮上して油濃度は低下していくが一連の凝集実験を行う30分程の間は、油分濃度に大幅な変化の無い安定した試験用模擬油汚染海水が得られていることを示している。

表 3.2.4 試験用模擬油汚染海水の油滴粒径と粒子数分布
(60分間 静置による大粒径油粒子除去の前後)

Diameter micron	Distribution of number of particles			
	Befor Settling		After Settling	
	%	Summation %	%	Summation %
~ 1.0	29.0	29.0	26.6	26.6
1.1~ 2.0	39.8	68.8	70.8	97.4
2.1~ 2.0	19.4	88.2	2.7	100.1
3.1~ 2.0	3.2	91.4		
4.1~ 7.0	4.3	95.7		
7.1~ 10.0	3.2	98.9		
10.1~	1.1	100.0		

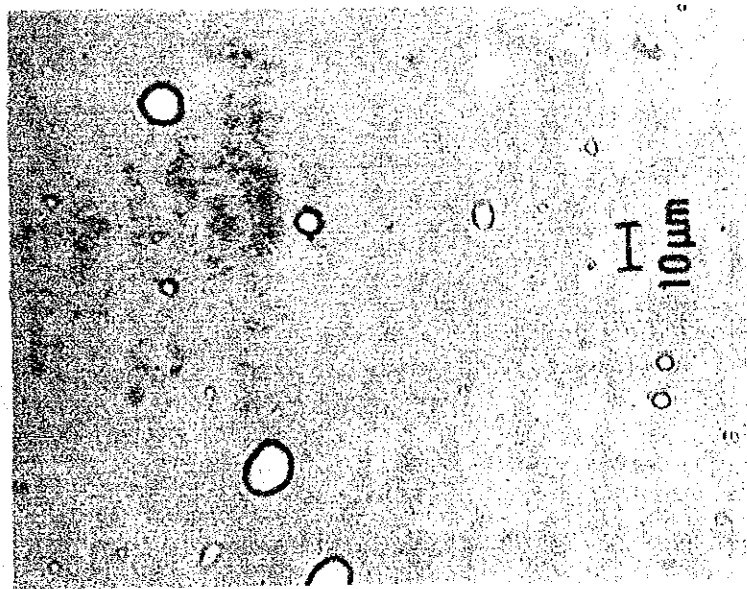


図 3.2.4 模擬油汚染海水調製途中の油滴粒径分布
(60分静置前)

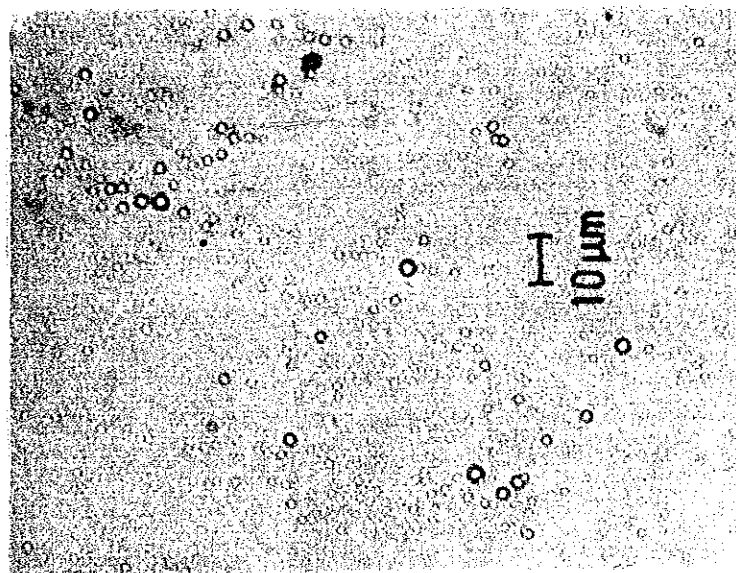


図 3.2.5 模擬油汚染海水調製途中の油滴粒径分布
(60分静置後)

表 3.2.5 試験用模擬油汚染海水の油滴径と容積分布
60分間静置による大粒径油粒子除去の前後

Diameter	Volume Distribution of particles			
micron	Befor Settling		After Settling	
	%	Summation %	%	Summation %
~ 1.0	0.19	0.19	9.1	9.1
1.1~ 2.0	3.56	3.75	78.1	87.2
2.1~ 2.0	5.35	9.1	12.9	100.1
3.1~ 2.0	3.78	12.88	0.0	
4.1~ 7.0	13.5	26.38	0.0	
7.1~ 10.0	30.6	56.98	0.0	
10.1~	43.1	100.0	0.0	

表 3.2.6 試験用模擬油汚染海水の経時安定性

静置時間	油濃度
分	mg/l
0	4.4
1.5	4.5
2.5	4.5

3.2.8 海水の油分分析

(1) 分析機器・分析法

掘場製作所の非分散型赤外線分析計 O C M - 2 2 0 型を用い、四塩化炭素を溶媒として油分分析計付属の抽出機を使用して、油分分析を行った。機器の校正は凝集濾過実験に使用する模擬油汚染海水を調製するのに用いたものと同じの A 重油を四塩化炭素に溶解した標準液を用いて、測定の前直前に校正を行った。機器の操作方法の詳細を、添付資料 - 2 に示した。

(2) 油分計の校正および濃度測定限界

A 重油を四塩化炭素に溶解した標準液の各種の濃度のものを調製して求めた油分濃度の測定下限界は 0.25 g/ml であった。

(3) 油滴粒子径の測定

海水中に分散した油滴の粒子径の測定は光学顕微鏡オリンパス H B S 型とポロライドカメラを用いて油/水 エマルジョンの顕微鏡写真を撮影した後引き延ばした拡大写真について顕微鏡視野内の全油粒子径をノギスで測定した後集計して粒子径の分布の型に整理した。計測の基準は顕微鏡撮影時に顕微鏡視野内に挿入されたスライダ A H 2 S L M - 2 0 および 4 0 の寸法を長さの基準として用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 実験結果

4.1.1 油汚染海水中の油滴の挙動

油汚染海水を静置した場合の油分濃度、油滴粒径の経時変化を測定した。

A重油 15ml と海水 1000ml とをミキサーで15分間攪拌した後、9,000mlの海水を加え、10,000mlのビーカー内で静置して、時間の経過とともに粒径の大きな粒子の浮上速度が小粒径よりも浮上速度が早いために液中の濃度が次第に減少していく状況を、ビーカー底部からサンプリングした試料についての油分濃度および油滴の粒径分布の測定結果を整理して求めた。静置時間と油分濃度との関係を表4.1.1 および図 4.1.1 に示し、静置後2時間目と70時間目の油滴の状況を顕微鏡写真に撮った結果を図 4.1.2、図 4.1.3 に示した。この写真の油滴の寸法を測定して、静置時間と粒径数分布との関係に整理した結果を表 4.1.2 に示した。2時間静置した時点における粒径1ミクロンから4ミクロンの範囲の油滴数は72.5%であるが、70時間静置後には92.5%に増加し、2時間静置の時点に8ミクロン以上の粒径のものが3.3%あったが、70時間静置後には8ミクロン以上の大粒径の油滴はなくなっている。油滴数分布を示した表 4.1.2 を基に、球形の油滴の容積は直径の3乗に比例するとして、静置時間と油滴径別容積分布の形に整理した結果、表 4.1.3 は、2時間静置の時点に8ミクロン以上の粒径のものが48.1%あったものが、70時間静置後には全くなくなっていることを示し、静置が大粒径油滴の除去に非常に効果があることを意味している。

4.1.2 海水中の溶解油分濃度の測定結果

A重油 15ml と海水 1,000ml をミキサーで15分間攪拌した後、これに海水、9,000mlを加えて 10,000mlの容器に移し、マグネットスターラーで72時間攪拌した後、24時間静置して粒子の大きい油滴を分離してから容器の底部からサイフォンを用いて液を抜き出す。この液を濾紙No. 5Cおよび孔径0.45 μ mのミリポアフィルターで濾過した液中の油分濃度を四塩化炭素抽出-赤外分光光度法で測定した

表 4.1.1 A重油／海水エマルジョンの静置時間と油分濃度

Settling Time Hr	Oil concentration mg/l	Remarks
1	69.46	
2	68.07	(1)
4	66.65	
8	42.37	
24	14.92	
48	8.03	
70	6.11	(1)
70	0.18	(2)

注 1 : 粒子径を表4.1.2 に示す

注 2 : 0.45ミクロンの濾紙で濾過した濾液の油分濃度

表 4.1.2 A重油／海水エマルジョンの静置時間と油分粒子径別粒子数分布

Settling time Particle size micron	2 Hr		70 Hr	
	Number of Particles	Distribution %	Number of Particles	Distribution %
1 - 2	303	39.6	112	59.6
2 - 3	212	27.7	38	20.1
3 - 4	108	14.1	24	12.8
4 - 5	55	7.2	3	1.6
5 - 6	31	4.1	7	3.7
6 - 7	18	2.3	3	1.6
7 - 8	12	1.6	1	0.6
8 - 9	5	0.6		
9 - 10	5	0.6		
10 - 11	6	0.8		
11 - 12	2	0.3		
12 - 13	1	0.1		
13 - 14	4	0.5		
14 - 15	0	0.0		
15 - 16	0	0.0		
16 - 17	2	0.3		
17 - 18	1	0.1		
18 -	1	0.1		
Concentration of oil	68.07 mg/l		6.11 mg/l	

表 4.1.3 A 重油／海水エマルジョンの静置時間と粒径別油容積分布

Particle Size micron	Volume Distribution of Particles (%)			
	After 2 Hours		After 70 Hours	
		Summation		Summation
1 - 2	1.54	1.5	7.99	8.0
2 - 3	4.98	6.5	12.47	20.5
3 - 4	6.96	13.5	21.80	42.3
4 - 5	7.45	20.9	5.79	48.0
5 - 6	7.86	28.8	24.45	72.5
6 - 7	7.27	36.1	17.45	89.9
7 - 8	7.77	43.8	10.05	100.0
8 - 9	4.24	48.1	0.00	100.0
9 - 10	5.92	54.0	0.00	100.0
10 - 11	4.00	58.0	0.00	100.0
11 - 12	1.75	59.8	0.00	100.0
12 - 13	11.25	71.0	0.00	100.0
13 - 14	0.00	71.0	0.00	100.0
14 - 15	0.00	71.0	0.00	100.0
15 - 16	0.00	71.0	0.00	100.0
16 - 17	15.52	86.5	0.00	100.0
17 - 18	6.17	92.7	0.00	100.0
18 -	7.29	100.0	0.00	100.0
	100.00	100.0	100.00	

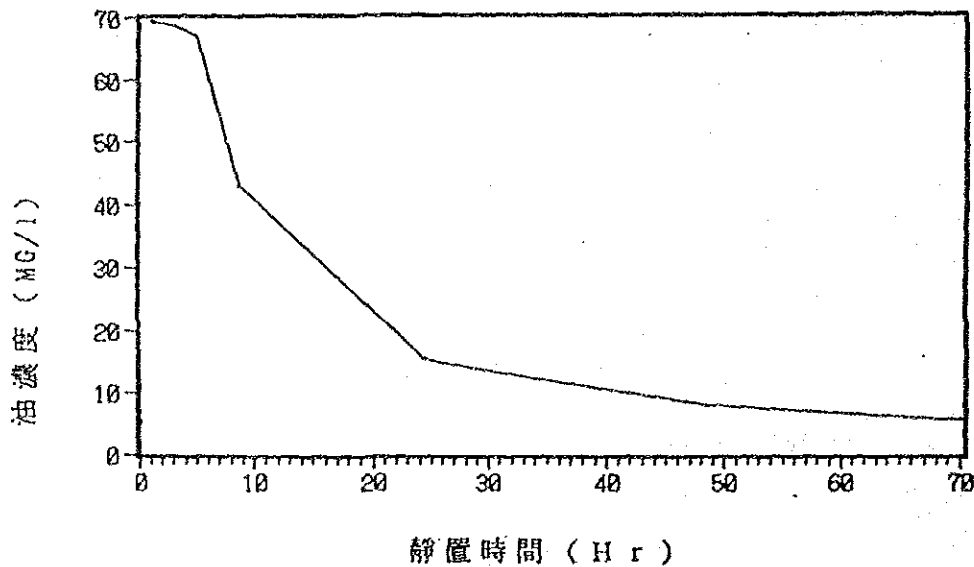


図 4.1.1 A 重油／海水エマルジョンの静置時間と油分濃度

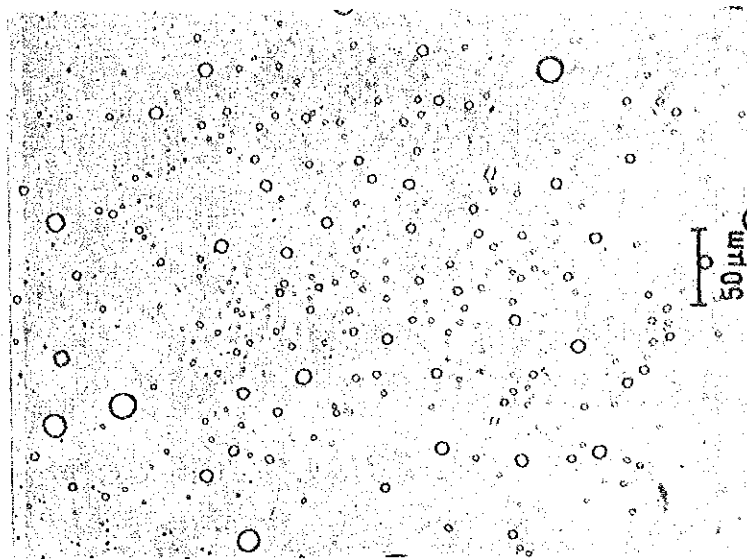


図 4.1.2 A 重油／海水エマルジョンの静置時間と粒径分布（2 時間静置）

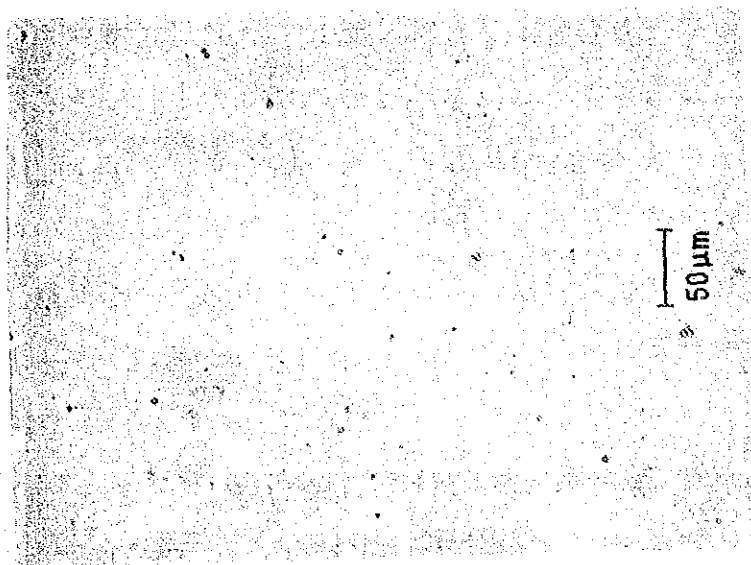


図 4.1.3 A 重油／海水エマルジョンの静置時間と粒径分布（70 時間静置）

結果は 0.2~0.4 mg/l であった。厳密な意味では「溶解」とは分子の単位で溶質が溶媒中に混合している場合であるので、0.45 μ m の孔径を持つミリポアフィルターで濾過した程度の油は遙かに大きな分子であるので真の「溶解」ではないが、便宜上「溶解」の語を用いた。厳密な意味に於ける「溶解油」濃度はミリポアフィルターを用いて測定された 0.2 mg/l より低い値を持つと思われる。上記の測定結果の示すところによると、重油を海水中に混入させた場合、大部分の油はエマルジョンの形で海水中に分散しているのであって、海水に溶解しているものは少ない。

4.1.3 濾過材の選定結果

0.18g のグラスウールを敷いた漏斗を濾材とした場合と、濾紙No. 5 C を濾材として用いた場合について実験を行った。濾紙No. 5 C は生成したフロックを完全に捕捉することができるが、凝集剤を添加しないでも原水中の油分の約 65 % を除去示するので、凝集剤の添加効果と濾過材による油分捕捉効果の要因を完全に分離することができない。これに反して、グラスウールを濾過材とした場合は、濾過材による捕捉割合は原水中の油分の約 25 % と濾紙No. 5 C より小さいので、フロックの性状のよい塩化第 2 鉄の場合にはフロックを完全に分離できるので濾過材による油分捕捉の要因をほぼ分離でき、凝集剤の効果を見ることができるが、塩化第 2 鉄以外の場合には微細なフロックが一部濾材を通過するので正常な油分分析を行えない欠点がある。

4.1.4 グラスウールを濾材とした凝集濾過実験

油分濃度 19 ~ 38 ml の模擬油汚染海水にジャーテスター装置を用いて、4 種類の凝集剤を添加量を変えて加えて凝集濾過する一連の実験を行った。凝集後生成したフロックを、0.18g のグラスウールを広く敷いた漏斗を用いて濾過した後、濾液の油分濃度を分析した。凝集濾過実験結果の概要を表 4.1.4 に示した。塩化第 2 鉄の場合、フロックの性状は良好で、透明な濾液が得られ、凝集剤の添加量 3 mg/l 以上で、濾液の油分が 0.25 mg/l 以下まで低下する結果が

得られた。塩化第2鉄以外の場合、フロックが微細なため、フロックが濾材を通過して濾液中に混入するため、正確な油分濃度を測定することができない。

各凝集剤毎の実験データを表4.1.5~4.1.9及び表4.1.14~表4.1.18に、実験毎の凝集の状況、フロック生成状況、色彩等の観察結果の詳細を記入したデータシートを表4.1.10~表4.1.13に示した。

表 4.1.4 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果-1 (ガラスウール濾過)

濾過材：ガラスウール 0.18g

実験条件

凝集前の模擬油汚染海水油分濃度：19 ~ 38mg/l

濾過材： : ガラスウール 0.18g

凝集条件：急速攪拌 100 r p m、 1 分間、

緩速攪拌 45 r p m、 10分間

実験結果概要

薬添加量 [ml]	1.5	3	5	10	20
FeCl ₃	1.1	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
PAC 注1	--	--	<0.25	3.0	3.4
AL ₂ (SO ₄) ₃	--	--	注2	注2	注2
HEC 注3	--	--	5	2.8	1.3

注記

注1：Poly Aluminium Chloride

生成した直径2~5mmのフロックが濾過中に容易に壊れて微細なフロックとなり、濾液が白濁した。白濁した濾液をそのまま油分分析機の抽出器に注入して分析したため、分析値は正確ではない。

注2：生成した微細フロックはガラスウール濾材剤を通過して、濾液にフロックが混入し、油分の分析が出来ない

注3：ヒドロキエチルセルロース

油が分離されて水面浮上し、フロックは生成せずほぼ透明な液となる

表 4.1.5 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : 塩化第2鉄 (FeCl₃)

濾過材 : グラスウール0.18g

凝集条件: 急速攪拌100rpm、1分間、

緩速攪拌 45rpm、20分間

凝集剤	塩化第2鉄 (FeCl ₃)		
凝集剤添加量 mg/l	5	10	20
温度 °C	24	24	24
油濃度			
凝集前 mg/l	33	32	32
凝集後 mg/l	1.1	0.3	1.2
pH (無調整)	8.04	7.90	7.59
凝集後の状況	0.5~1mmの薄茶色のフロック	1~2mmの薄茶色のフロック	1~2mmの薄茶色のフロック
濾液の状況	透明	透明	透明

表 4.1.6 模擬油汚染海水の凝集濾過実験結果

凝集剤 : 塩化第2鉄 (FeCl₃)

濾過材 : グラスウール0.18g

凝集条件: 急速攪拌 100rpm、 1分間

緩速攪拌 45rpm、 20分間

凝集剤	塩化第2鉄 (FeCl ₃)		
凝集剤添加量 mg/l	1.5	3.0	5.0
温度 °C	20	20	20
油濃度			
凝集前 mg/l	13	19	19
凝集後 mg/l	1.1	<0.25	<0.25
pH (無調整)	8.16	8.14	8.11
凝集後の状況	微細な薄茶色のフロック	0.5mmの薄茶色のフロック	1mmの薄茶色のフロック
濾液の状況	透明	透明	透明