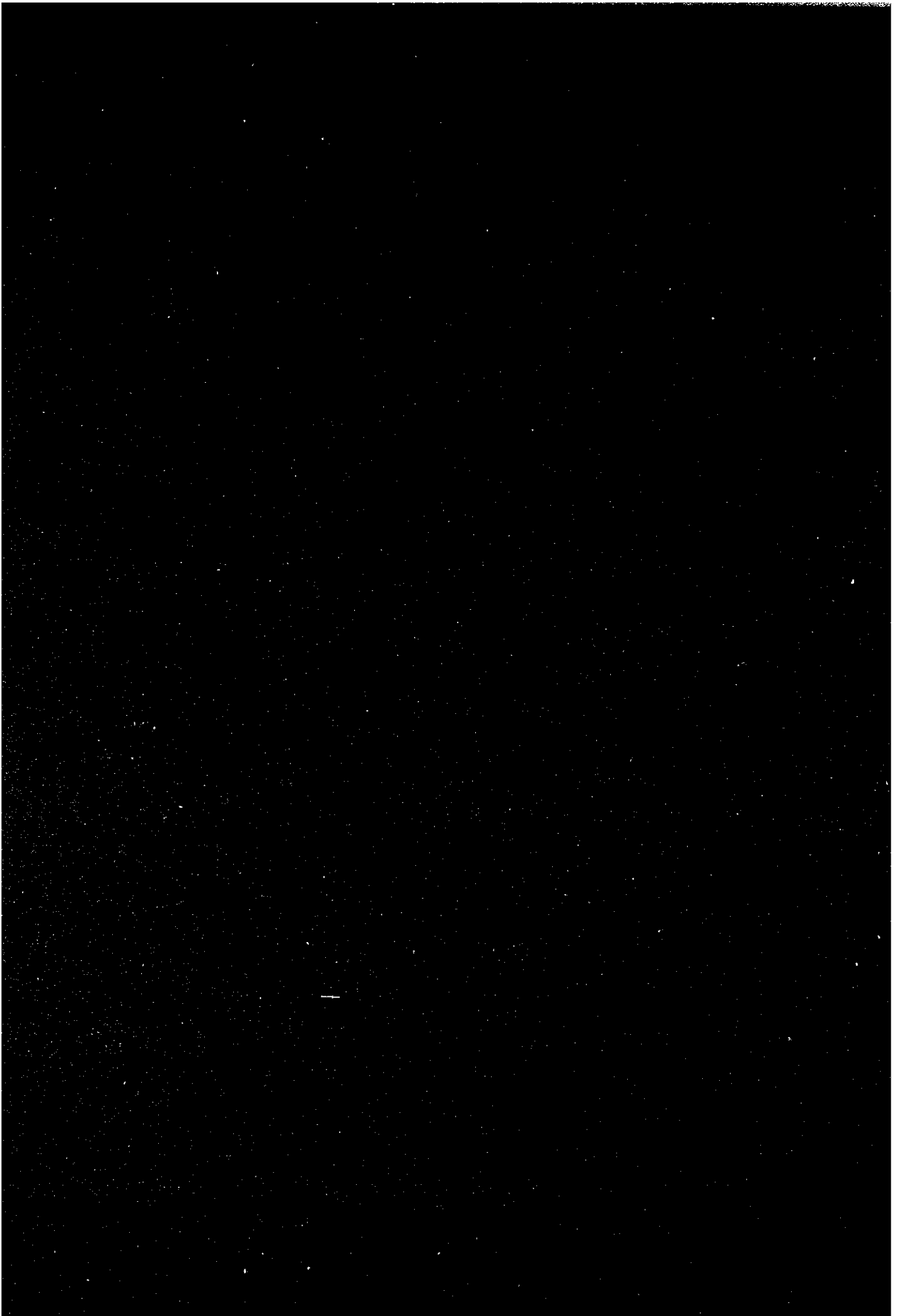


6. MSF生産水の油汚染に関する研究 (MSF-2)



(6)

〈6章 目次〉

6. MSF生産水の油汚染対策に関する研究 (MSF-2)

6.1 調査および予備実験

6.1.1 ペルシャ湾海水調査 (変更理由)

6.1.2 予備実験 (蒸発装置における有機汚染物質の蒸発メカニズム)

6.2 気液平衡の測定

6.3 汚染のシミュレーションおよび予測

6.3.1 関係式の構築

6.3.2 油汚染の挙動に関するシミュレーション

6.4 MSFテストプラント試験

6.4.1 テストプラント追加工事

6.4.2 プロモホルムの生産水への混入

6.4.3 原油成分の生産水への混入

6.5 技術移転

6.1 調査および予備実験

6. 1. 1 アラビア湾海水調査(変更理由)

(6.1.1)

表 一 覧

表 番	題 名	頁
Table 1	SCECO/SWCC 海水淡水化装置の現地調査結果	3
Table 2	SWCC AL-JUBAIL 海水淡水化装置	4
Table 3	QUARAYYAH 発電プラント PHASE-II 海水淡水化装置 UNIT C	5
Table 4	QUARAYYAH 発電プラント OHASE-I 海水淡水化装置 UNIT B	6
Table 5	QUARAYYAH 発電プラント OHASE-I 海水淡水化装置	8
Table 6	SWCC AL-JUBAIL 海水淡水化装置	9

(6.1.1)

図 一 覧

図 番	題 名	頁
Fig. 1	スケールの X線スペクトル図	10

1. いきさつ

当初本節では、MSFプラント用原海水として使用されるアラビア湾海域の海水中に含有していると予想される油分等有機汚染物質存在の確認調査が計画された。

しかし、事前調査の結果、油分濃度のレベルが無視できるほどの濃度であり、このような低レベルの場合の実用MSFプラントにおける生産水側への油分の移行に関する検討については、あまり意味がない。したがって、MSF-2では、上述のように6.1.2及び6.2に示す基礎実験結果をもとにコンピューターにより、キャリオーバーに関するシュミレーションを行い、その結果の正確性を確認するために、テストプラントに、敢えてこれら有機汚染物質を添加して、生産水への移行量を測定することにした。

6. 1. 2 予備実験 (蒸発装置における有機汚染物質の蒸発メカニズム)

目 次

1. まえがき	1
2. 背景	2
3. 目的	3
4. 実験材料及び方法	3
4.1 実験材料	3
4.2 実験方法	4
5. 結果	5
5.1 マテリアルバランス実験	5
5.2 n-オクタデカン移行実験	5
5.3 プロモホルム移行実験	6
5.4 トルエン移行実験	6
5.5 A重油移行実験	7
5.6 プロモホルム-A重油混合系移行実験	7
6. 考察	8
7. 結論	10
8. 文献	11
補足1. 油移行実験の基本操作	12
補足2. データ解析方法	14

(6.1.2)

表 一 覧

表 番	題 名	頁
Table 1	物質収支実験の結果.....	16
Table 2	n-オクタデカンのキャリアオーバー実験結果.....	17
Table 3	ブromホルムのキャリアオーバー実験結果	18
Table 4	トルエンのキャリアオーバー実験結果	19
Table 5	A重油のキャリアオーバー実験結果	20
Table 6	A重油中のブromホルムのキャリアオーバー実験結果.....	21

図 一 覧

図 番	題 名	頁
Fig. 1	キャリアオーバー実験装置模式図	22
Fig. 2	水に対するn-パラフィンの溶解度	23
Fig. 3	n-オクタデカンのキャリアオーバー実験における蒸発水量 と蒸発時間との関係	24
Fig. 4	n-オクタデカンのキャリアオーバー実験における蒸発n- オクタデカン量と蒸発水量との関係	25
Fig. 5	ブライン中におけるプロモホルム量の経時変化	26
Fig. 6	蒸発プロモホルム量の経時変化	27
Fig. 7	プロモホルムのキャリアオーバー実験におけるlnCoと 時間の関係	28
Fig. 8	ブライン中におけるトルエンの経時変化	29
Fig. 9	トルエンのキャリアオーバー実験におけるlnCoと 時間の関係	30
Fig. 10	各経過時間後のブライン中に残存するA重油成分の クロマトグラム	31
Fig. 11	A重油キャリアオーバー実験における蒸発水量と蒸発時間 との関係	32
Fig. 12	A重油キャリアオーバー実験における蒸発n-オクタデカン量 と時間の関係	33
Fig. 13	A重油キャリアオーバー実験における蒸発n-オクタデカン量 と蒸発水量との関係	34
Fig. 14	n-パラフィンの蒸気圧	35

(6.1.2)

1. まえがき

近年、海洋汚染は、主要な世界的環境問題の一つに数えられるようになってきた。これは、生態学的問題として取り上げられる一方、天然の飲料水に限りのある湾岸諸国などにすむ人々にとっては特に、日常生活の危機にもなりかねない問題でもある。これらの国々では、飲料水の大部分は海水淡水化プラントにおいて造られており、湾岸戦争時に発生したこれらのプラントに隣接した地域での多大なる油流出は、住民に恐怖を与えた(1)。同様の汚染は、海岸の油田、製油所、タンカーなどの事故によっても起こりうるものである。また、日常生活、農工業生産などの人間の活動が原因で徐々に進行しつつある、別の種類の海洋汚染も考えなければならない(2)。

今まで、ほとんどの海洋淡水化プラントは、このような油流出や海洋汚染の定常的進行を考慮に入れずに設計されてきた。汚染物が取水口から流入することを防ぐために、現在有効と考えられている唯一の方法としてオイルフェンスが挙げられるが、これらによっては完全なる除去は不可能で、特に水と混合している汚染物はほとんど除去できない。

MSF(multi-stage flash process)は最も広く使用されている淡水化プロセスであり、現在サウジアラビアにおいては、一日に約300万トンの水がMSF淡水化プラントによって生産されている(3)。このプラントにおいては、主に二種類の汚染海水の影響が考えられる。それは、1.汚染物が装置の内部に付着するなどして淡水化の効率の低下を招く、2.汚染物が生産水に移行し水質の低下を招く、である。この第二の問題は、このプラントで生産された水を使用する人々の健康に関わる問題であるので、特に注意が払われなければならない。

これらの問題に関して、SWCC(Saline Water Conversion Corporation, Saudi Arabia)とJICA(Japan International Cooperation Agency)はMSF-2という共同研究を開始した。この目的を以下に示す。

1. 生産水へこれらの汚染物が混入する可能性を予測するための計算方法を確立する。
2. 生産水汚染に対する対策方法を提案する。

この共同研究は、以下の四段階からなる。

1. 油分移行実験 ラボスケールのエバポレーター、油分移行実験装置を用い、各種の有機物を人工海水に混合して蒸発実験を行う。この実験において、汚染物の蒸発に関する基礎理論式を確立する。
2. 気液平衡実験 これにおいては、ヘンリー定数、蒸気圧、アントワン定数、などシミュレーション研究において必要とされるさまざまな有機物についての諸定数を整備する。

(6.1.2)

3. コンピューターシミュレーション研究 前段階の研究で求められた理論式や諸定数の生産水の汚染の可能性が求められる。

4. テストプラント研究 コンピューターシミュレーション研究で確立された計算方法の有用性の検証をテストプラントを用いて行い、必要ならば補正方法の検討を行う。

以上のように油分移行実験は、本共同研究の第一段階としてその基礎を確立するものである。1991年にはSWCC-JICA共同研究の一環として、浜尾らにより予備的研究がなされている(4)。それにおいては、MSF内に近い条件をラボスケールの蒸発装置で再現し、汚染物として塩水中に混入したA重油の定性的挙動が明らかにされた。今回の油分移行実験は、次の段階として定量的挙動を明らかにしようとするものである。

2. 背景

水に混入した汚染物の定量的な蒸発挙動に関して、幾つかの報告が挙げられる。そのなかのあるものは、研究の効率を上げるためにも参考にしたほうが良いと考えられた。

参考にすべきものの一つに、白田らによってなされた研究が挙げられる(5)。彼らは、ラボスケールの蒸発装置を用い炭化水素-水の混合条件で蒸発実験を行い、炭化水素の蒸発量と水の蒸発量の間の関係を明らかにした。この研究においては、n-オクタン、ベンゼン、シクロヘキサンなどの揮発性炭化水素を用い、水に溶解しないものについては下記の水蒸気蒸留の式が成り立つことを示している。

$$\frac{W_o}{W_w} = \frac{M_o \cdot P_o}{M_w \cdot P_w}$$

W_o : 蒸発した油の量
 W_w : 蒸発した水の量
 M_o : 油の分子量
 M_w : 水の分子量
 P_o : 油の蒸気圧
 P_w : 水の蒸気圧

この式において、M、Pは定数であるので、 W_o は W_w と比例関係にある。故に、 W_w を知ることができれば、 W_o は簡単に求められる。各温度における炭化水素や水の蒸気圧は、以下に示したアントワンの式から求められる(6)。

$$\log_{10} P(\text{mmHg}) = A + \frac{B}{C+t(^{\circ}\text{C})} \quad (A, B, C \text{は定数})$$

但し、この水蒸気蒸留の式が成立することが証明されたのは、不溶性の炭化水素が単独で混入した場合に限られる。可溶性の混入物についての計算方法に関しては、浜田の報告が挙げられる(7)。この報告によると、不活性ガスの蒸発がヘンリーの法則に従うとして、連続式の蒸発装置内での蒸発凝集物内のこれらの濃度は、次式で求められるとしている。

$$C_c = \frac{m}{R \cdot m + 1 - R} C_s$$

C_c : 凝縮水中のガスの濃度 (mol/L)
 C_s : プライン中のガスの濃度 (mol/L)

(6.1.2)

$$m = \frac{C_c}{C_r} = \frac{55.5}{H \cdot P_{H_2O}}$$

$$R = \frac{\text{蒸発量}}{\text{ブライン供給量}}$$

H : ヘンリー定数

P_{H_2O} : 水蒸気圧

C_r : ブライン中のガスの濃度 (mol/L)

可溶性の有機物の蒸発もヘンリーの法則に従うことが知られているので、上記の式がこれにも適用可能であると考えられる。しかし、この式は連続式の蒸発装置を想定したものであるもので、実験用バッチ蒸発装置でこの実証を行うことは難しいと思われた。

もちろん、可溶性の有機物の蒸発も水蒸気蒸留の式に従う可能性も考えられる。この場合の混入物の蒸気分圧も、ヘンリーの法則によって求められる。

油流出事故にたいするMSF海水淡水化プラントでの対策に関しては、造水促進センターによって総合的検討がなされている(2)。これにおいては、油分の生産水への移行を予測するコンピュータシミュレーション方法が提案されているが、この方法の実証は今後の課題とされている。

3. 目的

以上の様に、汚染物の蒸発挙動を定量的に把握するには、現状では水蒸気蒸留の式を応用するのが最も適していると考えられた。この方法を用いれば、MSFプラントの生産水量と対応させて、汚染物の蒸発量を簡単に計算できる。しかし、本研究にこの式を適用していくには、以下の問題点を解決しなければならない。

1. 流出後海水中に数日間残留するような重油成分の場合にも適用可能か。
2. トリハロメタンやBTXsの様な可溶性の汚染物にも適用可能か。
3. A重油のような混合物の場合も適用可能か。この場合、なんらかの修正が必要か。

今回の油分移行実験では、これらの点を明らかにし、基本理論の確立への展開を図る。さらに、今回の結果の今後の研究への適用についての考察も行う。

4. 実験材料及び方法

4.1 実験材料

n-オクタンとn-エクタデカンを、モデル不溶性汚染物として用いた。プロモホルム、トルエンは、モデル可溶性汚染物として用いた。混合汚染物の挙動を研究するために、A重油を用いた。人工ブラインは、塩化ナトリウム4lgとInstant Ocean(Aquarium Systems Inc., U.S.A)を1リッターの純水に溶解し作製した。プロモホルム-A重油移行実験におけるプロモホルム

(6.1.2)

の抽出には、n-ヘキサンを用いた。他の場合の抽出には、四塩化炭素を用いた。この研究に用いた試薬は、購入可能な最も高いグレードのものを用いた。

Fig. 1 に、この研究で用いた実験用蒸発装置の略図を示す。この装置は、コンデンサーと湯浴を含むロータリーエバポレーター、インピンジャー、真空ポンプ、マンメーター、定温水循環機から構成されている(シバタ科学機器)。

ブライン中のプロモホルムの定量には、ECD検出器とパーティックトラップ自動注入装置 (PT, Model LSC-2, Tekmer, U.S.A) に連結されたガスクロマトグラフ装置 (GC, Model 5880A, Hewlett Packard, U.S.A) を用いた。また、質量スペクトル検出器を他の化合物の検出、定量に用いた。

4.2 実験方法

4.2.1 実験手順

油分移行実験の基本操作手順を、補足1に示す。それぞれの化合物について行った操作の変更点については以下に示す。

マテリアルバランス実験においては、基本操作に従い得られたすべてのサンプルをGCを用いて定量した。

蒸発速度を測定するための実験においては、ブライン中に残った汚染物のみを定量した。蒸発した汚染物の量は、最初に添加した汚染物の量からブライン中に残った汚染物の量を引くことにより求めた。初期添加量は、n-オクタデカンとA重油については秤量により、またプロモホルムとトルエンについてはGCを用いて定量した。A重油中のn-オクタデカンの量は、秤量により求めたA重油の重量に、存在比率1.6%を掛けることにより求めた。

プロモホルムを定量する際には、HPLC用純水でサンプルを適当に希釈してからPT-GCにサンプルを注入した。A重油-プロモホルム混合移行実験においては、プロモホルムをn-ヘキサンで抽出し、それを直接GCに注入した。トルエンの定量は、n-ヘキサン抽出、GC-MSDを用いて行った。

今回の移行実験の一般的蒸発条件は、昇温時間10分、蒸発温度90°C、設定圧力420mmHg、であった。蒸発時間は0から60分に設定した。

4.2.2 定量方法

GC-MSDの定量方法を以下に示す。

Column	: Hewlett Packard, HP-1, 25Meters
Carrier gas	: Helium, 10psi
Injection	: 3 μ l, Splitless
Injection temperature	: 250°C
Oven temperature	: Initial 50°C, 3min. Rate 10°C/min. Final 280°C
Interface temperature	: 280°C

(6.1.2)

Solvent delay : 5min.
Scanning : 50-550amu.
Mass Mode : SCAN

GC-ECDの定量方法を以下に示す。

Column : Supelco, Vocat, Fused silica, 30meters
Carrier gas : Helium, 10psi
Makeup Gas : Nitrogen
Carrier gas : 1 μ l for direct injections, 5ml for purge
: trap injections
Injection : Split ratio 1/60
Injection temperature : 200 °C
Oven temperature : Initial 35°C, 6min.
Rate 4°C/min.
Detector temperature : 250°C

4.2.3 データ解析法

添付試料2にデータ解析方法を示す。これにおいては、水蒸気蒸留の式を不溶性、可溶性の両者の汚染物に対して適用する試みを行っている。

5. 結果

5.1 マテリアルバランス実験

今回の装置を用いて蒸発実験を行ったとき、どの程度の実験誤差があるかを第一に調べる必要があると考えられたので、この実験をまず行った。蒸発操作終了後、インピンジャーとコンデンサーに移行した汚染物の量、フラスコのブライン中に残存した汚染物の量を、補足1に従い定量し、その総和回収量を最初に添加した量と比較した。

この結果をTable 1に示す。この表によると総和回収率は90%から112%になり、ゆえに、蒸発操作中に蒸発物のそれほど大きなロスが存在しないことが確かめられた。さらに、初期添加量よりフラスコ残存量を引くことにより、蒸発量が求められることが解った。

5.2 n-オクタデカン移行実験

この実験は、水にほとんど解けない重油成分の場合に水蒸気蒸留の式が適用可能かを調べる目的で行った。A重油中には約1~2%のn-オクタデカンが含まれているが、このようなA重油成分は海洋流出後数日間は漂流するため、淡水化プラントへの影響が懸念される。

Fig. 2にはノルマルパラフィンの溶解度が示されているが、これによるとn-オクタデカンの溶解度は約10ppbである。ブラインに対する溶解度はこれより低いと考えられるので、今回の実験条件下では、大部分のn-オクタデカンに不溶物としてブラインから分離していると考えられ(不均一系)。

本実験はTable 2に示した条件で行い、その結果をFig. 3、Fig. 4に示した。この表を見て解るように、初期添加量が異なっても蒸発条件が一定ならば蒸発したn-オクタデカンの量

(6.1.2)

は一定であった。また、Fig. 3により水の蒸発速度は一定であることが確かめられた。Fig. 4には水の蒸発量(W_w)とn-オクタデカンの蒸発量(W_o)の関係を示した。これにより、両者の間に比例関係が成立することが確かめられ、水蒸気蒸留の式がこの場合に適用可能であることが示唆された。

補足2に従い、この結果より $R(W_o/W_w)$ 及びn-オクタデカンの蒸気圧を計算すると、それぞれ、 1.1×10^{-3} 、 4.2×10^{-2} であった。

Rについては、異なる圧力の場合の値とも比較した。Table 1に示すように、n-オクタデカン移行実験を500mmHgの圧力(他の条件は同じ)で行い、上の結果と比較した。その結果、Rについて 1.3×10^{-3} という値が得られ、上記の420mmHgの時とほぼ同様の結果であった。

5.3 プロモホルム移行実験

水蒸気蒸留の式を可溶性の汚染物にも適用するために、補足2に示したような解析法を考案した。この解析法の実証を、プロモホルム移行実験と次のトルエン移行実験で行った。

プロモホルムはトリハロメタンの一種で、海水中やとくに淡水化プラントで塩素処理を行った後の海水中に、高濃度で検出されることが知られている。これは可溶性で、水に対する溶解度は1000ppm以上、また我々の実験ではブラインに300ppm程度まで溶解した。ゆえに、今回の実験ではプロモホルムをモデル可溶性汚染物として扱い、このような汚染物の蒸発理論の確立を試みた(均一系)。

本実験はプロモホルムを約0.4ppmの濃度で混入し、蒸発時間を変えて行った。結果をTable 3に示す。この実験においては、ブライン中に残存したプロモホルムをPT-GC-ECDを用いて定量し、補足2の式(5)に従い初期濃度を0.4ppmとして補正計算を行った。

Fig. 5には蒸発時間とブライン中のプロモホルムの濃度(C_o)の関係、Fig. 6には蒸発時間と蒸発したプロモホルムの量(W_o)の関係を示す。これらのグラフは補足2の式(5)、式(6)が表す曲線に良く一致することから、これに示した解析方法は、可溶化した汚染物の蒸発挙動の解析に適用可能なものであると考えられた。

R' は、各時間における $\ln C_o$ を示したFig. 7のグラフの傾きから0.11(1/min.)と求められた。また、 V_w はTable 3から求めると0.45(mol/l, min.)になり、これらより計算すると、90°Cにおけるプロモホルムのヘンリー定数は3.7(mol/l, mmHg)であった。

5.4 トルエン移行実験

トルエンは原油中の主要成分の一つに挙げられる。また、これの水への溶解度は500ppm以上であるので、油流出事故の際に海水に溶解し、取水口から淡水化プラントに流入すると考えられる。

今回の実験では、完全に溶解する濃度2ppmでトルエンを用いた。結果をTable 4に示す。これをプロモホルム移行実験と同様な方法で解析し、Fig. 8、Fig. 9を得た。これらに示さ

(6.1.2)

れたグラフは補足2の式(5)、(5')が表すものと一致すると考えられるので、可溶化したトルエンの蒸発も、このデータ解析方法に従うことが示唆された。

トルエンの R' は、これより0.62と求められた。また、トルエンのヘンリー定数は 2.1×10^{-3} (mol/l, mmHg)となった。これはプロモホルムの1/15の値であった。これは、プロモホルムに比べトルエンはより揮発性であることを示している。

5.5 A重油移行実験

上記の実験は、すべて単独の汚染物に関するものであった。しかし、実際の油流出を考えた場合、複合汚染物の蒸発挙動を理解することが必要である。上記のようにして確立した理論を、このような場合の複合汚染物の蒸発挙動に適用しようとするときに、何らかの補正が必要になることは、当然考えられる。ここでは、これらを明らかにするためにA重油を用いた。

このA重油移行実験においては、n-オクタデカン移行実験と同様の条件で蒸発実験を行い、A重油中のn-オクタデカンの蒸発量を測定した。Table 5にこの実験の結果を示す。Fig. 10に、各時間の蒸発実験後にブライン中に残存したA重油成分のクロマトグラムを示したが、これにおいて、全ての主要ピークはノルマルパラフィンに由来し、n-オクタデカンのピークの保持時間は22.8分であった。この図には、軽成分は速やかに消失するが、重成分は長く残存することが示されている。

Fig. 11には各時間の水の蒸発量、Fig. 12には各時間におけるA重油中のn-オクタデカンの蒸発量を示した。これらより、n-オクタデカンは25分までにほとんど蒸発したことが解る。以上の結果は、水蒸気蒸留の式がこのような複合系汚染物の場合にも適用されうることを示唆しているものと考えられた。

Fig. 13より、この場合のn-オクタデカンに対する $R(W_o/W_w)$ を求めた。その結果、 2.7×10^{-5} という値が得られたが、一方n-オクタデカンが単独の汚染物として存在する場合は 1.1×10^{-3} であった。今回の実験結果では、単独系の場合に比べ複合系では約1/40と大きく蒸発量が減少していたことになる。これは、EX. No. 5-4とEx. No. 5-13の実験データを比べても確認できる。

5.6 プロモホルム-A重油混合系移行実験

油分が海水中に混入したとき、多くのトリハロメタンが生成されることが知られている。ゆえに、トリハロメタンと油分の混合汚染系についても実験を行う必要があると考えられた。今回のプロモホルム-A重油混合系移行実験では、プロモホルムの蒸発に油分がどの程度影響を与えるかを調べる実験を行った。

本実験においては、A重油を20から200ppmの濃度で添加し、プロモホルムの移行実験を5.3プロモホルム移行実験と同様の条件で行った。

(6.1.2)

Table 6に示すように、蒸発操作後のプロモホルムの残量は、プロモホルム単独の場合も200ppmのA重油を加えた場合も大きく変わらないことが解った。このことから、溶解したプロモホルムの蒸発にはA重油は大きく影響しないと考えられた。

6. 考察

今回の研究では、ブラインに幾つかの有機物を汚染物として混合し、実験用バッチ式蒸発装置を用いて蒸発実験を行った。その結果、不溶性汚染物として用いたn-オクタデカンの蒸発挙動は、水蒸気蒸留の式に従うことが示された。この式を用いると、この蒸発装置内の温度及び水の蒸発量を知ることができたならば、汚染物の蒸発量を求めることができる。この場合の温度は、各成分の蒸気圧を知るために必要になる。

一般的に、それぞれの化合物の蒸気圧は、2. 背景に記したアントワンの式に従い計算される。しかし、n-オクタデカンの蒸気圧の場合には173°Cから316°Cであるように、通常この式の適用可能な温度範囲は限られている。そこで、今回は、実験条件下のn-パラフィンの蒸気圧を求めするために、アントワンの式によって求められた蒸気圧曲線を、クラペイロン-クラウジウスの式に従い拡張した。計算結果をFig. 14に示す。クラペイロン-クラウジウスの式は以下に示すとおりである。

$$\ln P = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (\text{クラペイロン-クラウジウスの式})$$

この式において、Pは蒸気圧、Tは温度、Rは気体定数、 ΔH はエンタルピーである。この方法に従うと、90°Cにおけるn-オクタデカンの蒸気圧は 6×10^{-2} と計算された。一方、実験から求められた値は 4.2×10^{-2} であったが、この両者は良く一致するものと考えられ。

水蒸気蒸留の式からは、二つの重要な考え方が導かれる。第一は、 $R(W_o/W_w)$ は気相の全圧に影響されないとすることである。このことは、二つの全圧について蒸発実験を行いRの比較を行った、Table 2の結果において実証されている。第二はブライン中の不溶性汚染物の蒸発速度は、その存在量に関係なく一定になるということである。これもTable 2の実験で証明されているが、これより、不溶性汚染物は全て蒸発するまで、常に一定の速度で蒸発していくと考えられた。この場合、汚染物の蒸発量(W_o)は水の蒸発量(W_w)と同様に、蒸発時間に比例する。

しかし、溶解した汚染物の蒸発挙動はこれと異なる。溶解する気体の気液平衡に関しては、ヘンリーの法則がよく知られているが、我々は、今回この式を基にして補足2の解析法を確立した。

Fig. 6に示したように、溶解した汚染物の蒸発量は指数関数にしたがっている。よって、その蒸発速度はブライン中の濃度に依存し、完全にブライン中から消失することはない。これらは、補足2の解析法からも導きだされ、これが実験結果によく一致するものであることが今回の実験で示された。この解析法に従うと、汚染物の濃度、蒸発装置内の温度、水の蒸発速度が

(6.1.2)

解れば、汚染物の蒸発速度が求められる。しかし、トリハロメタンのような有機物に対するヘンリー定数は得られていない場合が多く、これにつづく研究で幾つかのトリハロメタンについて、これらを求めていかなければならないであろう。

この場合、水蒸気蒸留の式の代わりに以下の修正式を用いた。

$$\frac{V_o}{V_w} = \frac{M_o \cdot P_o}{M_w \cdot P_w} \quad (\text{修正式})$$

この理由は、 W_o が蒸発時間と比例関係にならない場合には、水蒸気蒸留の式は成り立たないと考えられたためである。この式は可溶性の汚染物にも不溶性の汚染物にも適用可能なものと考えられるので、り一般化されたものと言える。

次に我々は、混合系の蒸発実験を行い、ある化合物が混合系の一成分として存在する場合の蒸発速度と、単独で存在する場合の蒸発速度の比較を行った。今回の結果では、A重油中のn-オクタデカンの蒸発速度は、n-オクタデカン単独の場合の1/40程度に減少した。

この場合、n-オクタデカンをA重油に溶解している一成分と考え、以下に記した、ラウールの法則を実溶液に合わせ修正した式を適用し、分圧を求めるのが良いと思われる。

$$P_i = x_i \cdot P_{oi} \cdot \gamma_i$$

P_i : i成分の分圧
 x_i : 油相中のi成分のモル分率
 P_{oi} : 純物質iの蒸気圧
 γ_i : i成分の活量係数

さらに、この式を水蒸気蒸留の式に代入し、混合系の一成分の蒸発挙動を規定する次式が得られた。

$$\frac{V_{oi}}{V_w} = \frac{M_{oi} \cdot P_{oi} \cdot x_i \cdot \gamma_i}{M_w \cdot P_w}$$

今回の実験で、A重油のn-オクタデカンのモル分率は、ガスクロマトグラフィーのデータから考えて約0.02と考えられた。ゆえに、活量係数を1とした場合には、A重油中のn-オクタデカンに対する $R(W_o/W_w)$ は上の式から 2.1×10^{-5} と計算された。これは実験値 2.7×10^{-5} に良く一致するものであったが、より正確な活量係数を知ることができれば、さらに良く一致するものと考えられる。

一方、プロモホルムの蒸発へのA重油の影響は、それほど大きなものでなかった。この理由としては、ブラインに比べA重油の量は非常に少なく、考慮すべき程のプロモホルムがA重油中に移行しなかったことが考えられた。これより、実際の油流出を考えた場合も、ブラインに溶解した汚染物の蒸発に、流入油の影響は少ないことが予測されるが、これについてはさらに検討を要するものと考えられる。

以上のように、今回の「油移行実験」においては、幾つかの汚染物について、その蒸発の基本的考え方が確立できた。しかし、実際のMSFプラントを考えた場合、生産水の水質を予測するためには、蒸発に対する考え方に加え凝縮メカニズムの解釈も必要になるとと思われる。

7. 結論

SWCCとJICAは生産水の汚染を予測する方法を確立するために、共同研究MSF-2をおこなっている。今回の油移行実験はその第一段階として、ブライン中の汚染物の蒸発挙動を理解するために必要な基本理論の確立を目的に行われた。今回の結果を以下に要約する。

1. ブラインにほとんど溶解しない高分子量の炭化水素の蒸発は、水蒸気蒸留の式(1)で証明できるNn-オクタデカンを用いて実証した。

$$\frac{V_o}{V_w} = \frac{M_o \cdot P_o}{M_w \cdot P_w} \quad \dots\dots\dots(1)$$

この式に従うと、水の蒸発量 V_w が解れば、汚染物の蒸発量 V_o が計算できる。

2. ブロモホルムとトルエンの蒸発実験を行い、溶解した汚染物に適用できるように水蒸気蒸留の式を修正した(2)。

$$\frac{V_o}{V_w} = \frac{M_o \cdot C_o / H_o}{M_w \cdot P_w} \quad \dots\dots\dots(2)$$

3. A重油を用い、混合汚染物の蒸発挙動を調査した。この実験において、A重油中のn-オクタデカンの蒸発速度は、単独の汚染物として存在する場合に比べ、1/40に減少した。これは、水蒸気蒸留の式に修正ラウールの式を代入した式(3)を用いて、解析することができる。

$$\frac{V_{oi}}{V_w} = \frac{M_{oi} \cdot P_{oi} \cdot x_i \cdot \gamma_i}{M_w \cdot P_w} \quad \dots\dots\dots(3)$$

この式は、これに続くコンピューターシミュレーション法の開発の基礎に適用していくものになるであろう。

4. ブロモホルムの蒸発に与えるA重油の影響を調べたが、今回の実験では、それは余り大きいものでなかった。

以上の結果に基づき、コンピューターシミュレーション法の開発を行うために、今後は以下の点について研究を行っていくことが必要であろう。

1. 蒸発した物質の凝縮の機構を解析する方法確立する。
2. コンピューターシミュレーション法の開発に必要な諸物性値を整備する。

(6.1.2)

8. 文献

- 1) Kutty, P. C. Mayan, Nomani, A. A., Thankachan, T. S. and Saad A. Al Sulami: Monitoring of Oil Spill Contaminants in Water Samples from SWCC Desalination Plants at Al Jubail and Al Khobar, SWCC Technical Report No. SWCC(RDC)-13(1991).
- 2) Water Re-use Promotion Center: Countermeasures against Oil Contamination of Seawater Desalination Plant by Multistage Flash Process, Japan International Policy Research Institute, Tokyo, Japan (1991).
- 3) Wangnick Consulting: 1992 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report, No. 12, 44, (1991).
- 4) Hamao, Y., Inoue, S., Saad A. Al Sulami, Nomani, A. A. and Thankachan, T. S.: The course of Petroleum Hydrocarbons from Diesel Fuel Oil in MSF Plants: Evaluation of TOC, IR and GC-MS Methods for Analysis of Oil in Brine Stream, Final Report of Research Cooperation for the Project of the Sea-water Desalination Technology, Japan International Cooperation Agency, (1992).
- 5) Sako, T., Nakazawa, N., Obata, K., Okubo, T. and Hakuta, T.: Behavior of Pollutants in Seawater Distillation Process, Bulletin of the Society Sea Water Science, 39, 32 (1985).
- 6) The Chemical Engineering Association, 'Chemical Engineering Hand-book' Maruzen, 18 (1988).
- 7) Hamada, T.: The Method for the Performance Test of deaerator, Japan Patent No. 1503679, (1988).
- 8) Humphrey, A., E.: A Critical Review of Hydrocarbon Fermentations and Their Industrial Utilization, Biotechnology and Bioengineering, IX, 3, (1967).
- 9) McAuliffe, C.: Solubility in water of C1-C9 Hydrocarbons, Nature, 200, 1092, (1963).

(6.1.2)

補足1

油移行実験の基本操作

1. 準備-1

- 1-1 実験装置をFig. 1の図に従い組み立てる。これは、可能ならばドラフト内にセットする。
- 1-2 フラスコにブラインを入れ、目的の値までブライン温度が上昇する時間を測定する。
- 1-3 減圧条件で中の溶媒が減少しないように、インピンジャー内の溶媒量の検討を行う。
- 1-4 ブラインの調整を行う（1リッターの純水に41gの塩化ナトリウムと30gのインスタントオーシャンを加える）。
- 1-5 ガスクロマトグラフィーを用いて、溶媒の品質をチェックする。

2. 準備-2

- 2-1 コンデンサー内に冷却水（15～20℃）を流す。
- 2-2 湯浴の設定温度を目的の温度より2～3℃高めにセットする。
- 2-3 実験装置の内側を洗浄する。フラスコに約50mlのアセトンを入れ、一定の条件でこれを蒸留する（コンデンサー部のバルブを閉める、アスピレーターを使用する）。フラスコ内のアセトンが消失したら、蒸留操作を終了し、装置内の全てのアセトンを捨て、乾燥させる。
- 2-4 定量の溶媒を入れたインピンジャーをセットし、氷水浴に漬ける。氷水浴に塩化ナトリウムを入れ、温度を-5～10℃に合わせる。

3. 蒸発操作

注意：全ての実験装置は抽出溶媒で洗浄後、乾燥させておくこと。

3-1 フラスコに入れるサンプルの精製

- (1) 500mlのブラインをフラスコに入れ、全体を秤量する。
- (2) 汚染物として用いる有機物をマイクロシリンジに適量取り、シリコン栓で蓋をする。
- (3) このマイクロシリンジの全体を秤量する。
- (4) ブラインの入ったフラスコ中に、一定の量のこの有機物を添加する。
- (5) 添加後のマイクロシリンジの全体を秤量する。
*これらより添加した有機物の量を計算する。
- (6) フラスコを装置にセットし、湯浴に漬ける。
- (7) フラスコを50rpmで回転させ、バルブを閉じる。

3-2 設定温度到達時間に達したら、減圧を開始する。

注意：インピンジャー内の溶媒の量が減少しないように、注意する。

(6.1.2)

3-3 目的の圧力に到達したら、蒸発時間の測定を開始する（このときを0分とする）。

3-4 目的の時間になったら、まずバルブを少し開放し、次に真空ポンプを止める。

注意：インピンジャー内の溶媒の量が減少しないように、注意する。

3-5 フラスコは装置からはずし、栓をして水で冷却する。その後、フラスコ全体を秤量する。

4. 汚染物の回収

4-1 コンデンサー部からの回収

30mlの抽出溶媒（ CCl_4 など）が入った別のフラスコをセットする。適当な条件で回転、減圧しながらこの溶媒を蒸発させる。この溶媒はコンデンサー部の丸底フラスコに回収されるので、これをメスフラスコに移す。フラスコ内を適量の溶媒で洗浄し、これもメスフラスコに移す。メスフラスコに溶媒を足し、全量を50mlに合わせる。5gの無水硫化ナトリウムをこの中に添加し、攪拌する。

4-2 インピンジャー部からの回収

インピンジャーを装置から取り外し、内部の溶媒をメスフラスコに移す。インピンジャー内部を適量の抽出溶媒で洗浄し、これもメスフラスコに移す。メスフラスコ内の溶媒を50mlに合わせる。5gの無水硫化ナトリウムをこの中に添加し、攪拌する。

4-3 フラスコ内に50mlの抽出溶媒を添加し、5分間攪拌する。その後しばらく静置し、溶媒をピペットを用いてメスフラスコに回収する。5gの無水硫化ナトリウムをこの中に添加し、攪拌する。

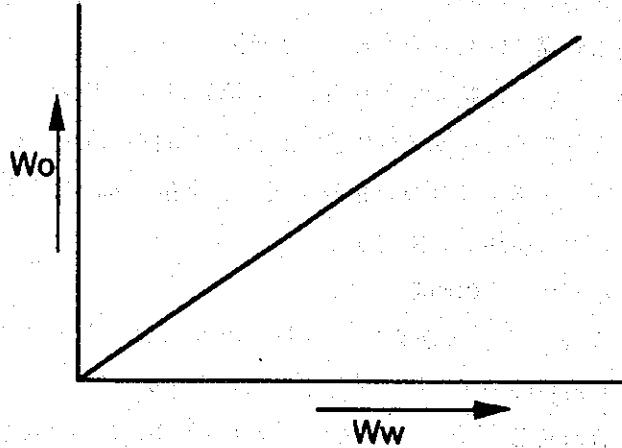
(6.1.2)

補足2

データ解析方法

1. 不溶性汚染物 (不均一系)

n-オクタデカン移行実験、A重油移行実験の結果を、横軸がWw、縦軸がWoになるグラフにプロットする (下図)。



この図から比例定数(R)を求める。この比例定数について、n-オクタデカン単独の場合と、n-オクタデカンがA重油中の一成分として存在している場合を比較する。また、水蒸気蒸留の式に従い、以下のようにして、これらの実験結果からn-オクタデカンの90°Cにおける蒸気圧を計算する。

$$P_{nc18} = \frac{R \cdot M_w \cdot P_w}{M_{nc18}} = \frac{R \times 18 \times 526}{254} = 37.3R$$

2. 可溶性汚染物 (均一系)

可溶性汚染物と水の蒸発速度をそれぞれVo、Vwとした時に、水蒸気蒸留の式は以下(1)のように書き換えられる。

$$\frac{M_o \cdot P_o}{M_w \cdot P_w} = \frac{W_o}{W_w} = \frac{V_o \cdot t}{V_w \cdot t} = \frac{V_o}{V_w} \quad \dots\dots(1)$$

この式においては、Mo、Mw、Pwは定数であり、またVwも定数になると考えられる。しかし、可溶性化合物の場合、Poはヘンリーの法則に従う(2)。

$$C = HP \quad \dots\dots(2)$$

この式において、Cは水溶液中の濃度、Hはヘンリー定数、Pはその分圧である。蒸発操作中Cは時間と共に変化するの、Pも時間の関数になると考えられ、式(1)は以下のように書き換えられる。

$$V_o(t) = R \cdot P_o(t) = R/H \cdot C_o(t) = R' \cdot C_o(t) \quad \dots\dots(3)$$

(6.1.2)

ここで、 R 、 R' は定数である。 x 分後の汚染物の濃度($Co(x)$)を求めるとき、以上より式(4)が得られる。

$$\begin{aligned} Co(x) &= Co(0) - \int_0^x Vo(t) dt \\ &= Co(0) - \int_0^x R' \cdot Co(t) dt \quad \dots\dots(4) \end{aligned}$$

この微分方程式を解いて式(5)、(5')が得られた。

$$Co(t) = Co(0) \cdot e^{-R' t} \quad \dots\dots(5)$$

$$\ln Co(t) = \ln Co(0) - R' t \quad \dots\dots(5')$$

この式及び式(1)、(2)より、時間と蒸発量を表す式(6)が得られる。

$$Wo(t) = L \cdot Co(0) \cdot (1 - e^{-R' t}) \quad \dots\dots(6)$$

ここでは、 L はブラインの量である。

式(5)、(5')、(6)はそれぞれFig. 1、Fig. 2に示すようなグラフを表している。

プロモホルム移行実験、トルエン移行実験では、各蒸発時間の時の Co を測定し、Fig. 1のようなグラフを作製する。これが式(5)、(5')の式に一致するものであったなら、式(1)は成り立つものと考えられる。この場合はヘンリー定数を、以下のようにして計算する。

$$H = \frac{Mo \cdot Vw}{Mw \cdot Pw \cdot R'} \quad (\text{mol/l, mmHg})$$

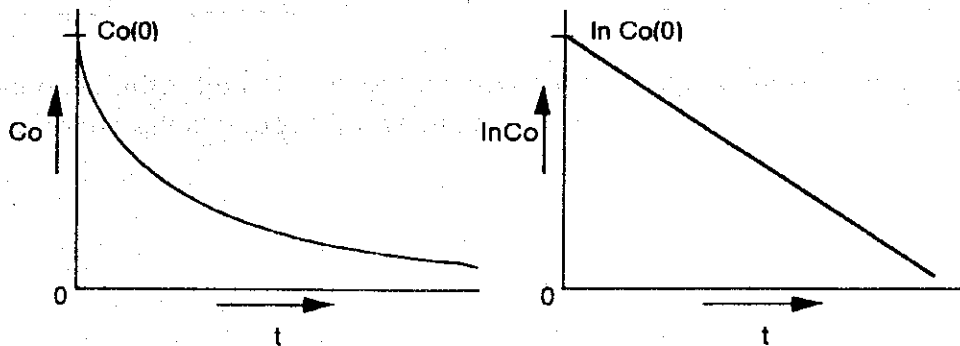


Fig. 1 tとCoとの理論的關係

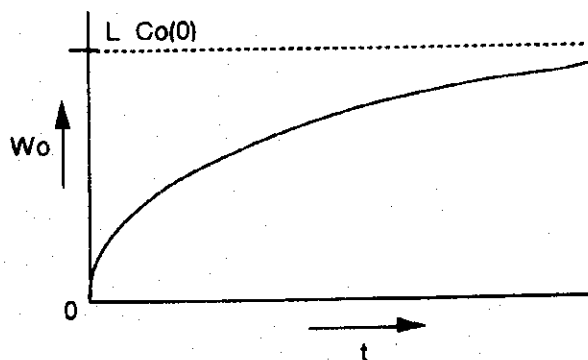


Fig. 2 tとWoとの理論的關係

(6.1.2)

Table 1 物性収支チェックのための実験結果

Ex. No.	Conditions	Recovery(%)*			
		Flask	Condenser	Impinger	Total
1-1	nC18 ,10ppm, 90°C	30	61	-	91
1-2	,50ppm, 90°C	84	18	1	102
1-3	,50ppm, 40°C	112	<1	<1	112
1-4	nC8 ,10ppm, 90°C	-	2	92	94
1-5	,50ppm, 90°C	1	1	95	97
1-6	,50ppm, 40°C	19	1	83	102
1-7	CHBr ₃ ,10ppm, 90°C	48	2	40	90
1-8	,10ppm, 40°C	85	1	12	97

* Recovery(%) = (The weight of hydrocarbons measured with GC after the evaporation
 / The initial weight added in the brine) x 100

(6.1.2)

Table 2 n-オクタデカンのキャリーオーバー実験結果

Ex. No.	Time(min)	Vaporized Water(g) (Ww)	nC18(mg)		
			Initial	Remained	Vaporized (Wo)
2-1	0	1	9	10	-
2-2	10	14	33	16	17
2-3	20	21	30	7	23
2-4	5	6	33	25	8
2-5	5	7	30	24	6
2-6	10	10	19	7	12
2-7	10	11	47	34	13
2-8	10	8	20	11	9
2-9	10	9	12	4	8
2-10	30	32	42	13	33
2-11	10	1.4	21	19	2
2-12	20	3.3	19	15	4

Ex.No.2-11 and Ex.No.2-12 were carried out at the pressure of 500mmHg. The conditions of other experiments were described in Materials and Methods.

(6.1.2)

Table 3 ブロモフォルムのキャリーオーバー実験結果

Ex. No.	Time(min.)	Vaporized Water(g)	Bromoform(ppb)		
			Initial	Remaining	Corrected ⁽²⁾ (Co)
3-1	10	12.8	420	75	72
3-2	20	27.0	400	38	38
3-3	30	41.9	461	11	10
3-4	0	1.0	353	297	336
3-5	5	7.3	358	119	133
3-6	15	18.8	369	46	43
3-7	10	10.7	362	69	76
3-8	12	15.8	357	56	62
3-9	7	9.2	359	82	92
3-10	3	4.9	274	149	218

(1) The experimental Conditions are described in Materials and Methods.

(2) This value was calculated by correcting the initial concentration as 400ppb.

(6.1.2)

Table 4 トルエンのキャリーオーバー実験結果

Ex.No.	Time(min)	Vap.Water Ww(g)	Toluene Conc.(ppm)		
			Initial	Remaining	Corrected ⁽²⁾ Co(t)
4-1	0	0.8	2.34	1.43	1.22
4-2	5	6.5	2.25	0.05	0.04
4-3	3	4.2	2.39	0.24	0.20
4-4	2	2.7	2.42	0.37	0.31
4-5	4	4.8	2.27	0.14	0.12
4-6	1	1.7	2.07	0.58	0.56

(1) The experimental conditions are described in Materials and Methods.

(2) This value was calculated by correcting the initial concentration as 2ppm.

(6.1.2)

Table 5 A重油のキャリーオーバー実験結果

Ex. No.	Time(min)	Added Fuel Oil A (mg)	Vap.Water, Ww (g)	nC18(mg)		
				Initial	Remaining	Vaporized
5-1	10	62	12.0	0.99	0.67	0.32
5-2	10	21	11.1	0.34	0.04	0.30
5-3	10	13	10.0	0.21	<0.01	0.21
5-4	10	97	11.6	1.55	1.27	0.28
5-5	0	61	0.5	0.98	0.92	0.06
5-6	5	62	6.7	0.99	0.81	0.18
5-7	20	57	21.0	0.92	0.14	0.78
5-8	30	59	34.0	0.94	0.14	0.80
5-9	60	58	57.3	0.93	0.03	0.90
5-10	40	60	47.1	0.96	0.02	0.94
5-11	25	56	32.2	0.90	0.03	0.87
5-12	15	54	18.0	0.86	0.24	0.62
5-13 ⁽²⁾	10	-	10.7	1.6	<0.01	1.6

(1) The experimental conditions are described in Materials and Methods.

(2) In this experiment, pure n-octadecane was used as the single contaminant.

(6.1.2)

Table 6 ブロモフォルム/A重油混合物のキャリーオーバー実験結果

Ex.No.	Added Fuel Oil A (mg)	Vap. Water(g)	Bromoform(ppb)		
			Initial	Remaining	Vaporized
6-1	0	9.9	357	65	292
6-2	12	12.4	383	84	299
6-3	13	10.8	362	91	271
6-4	98	11.5	358	91	267
6-5	108	12.3	375	85	290

* The experimental conditions are described in Materials and Methods:

(6.1.2)

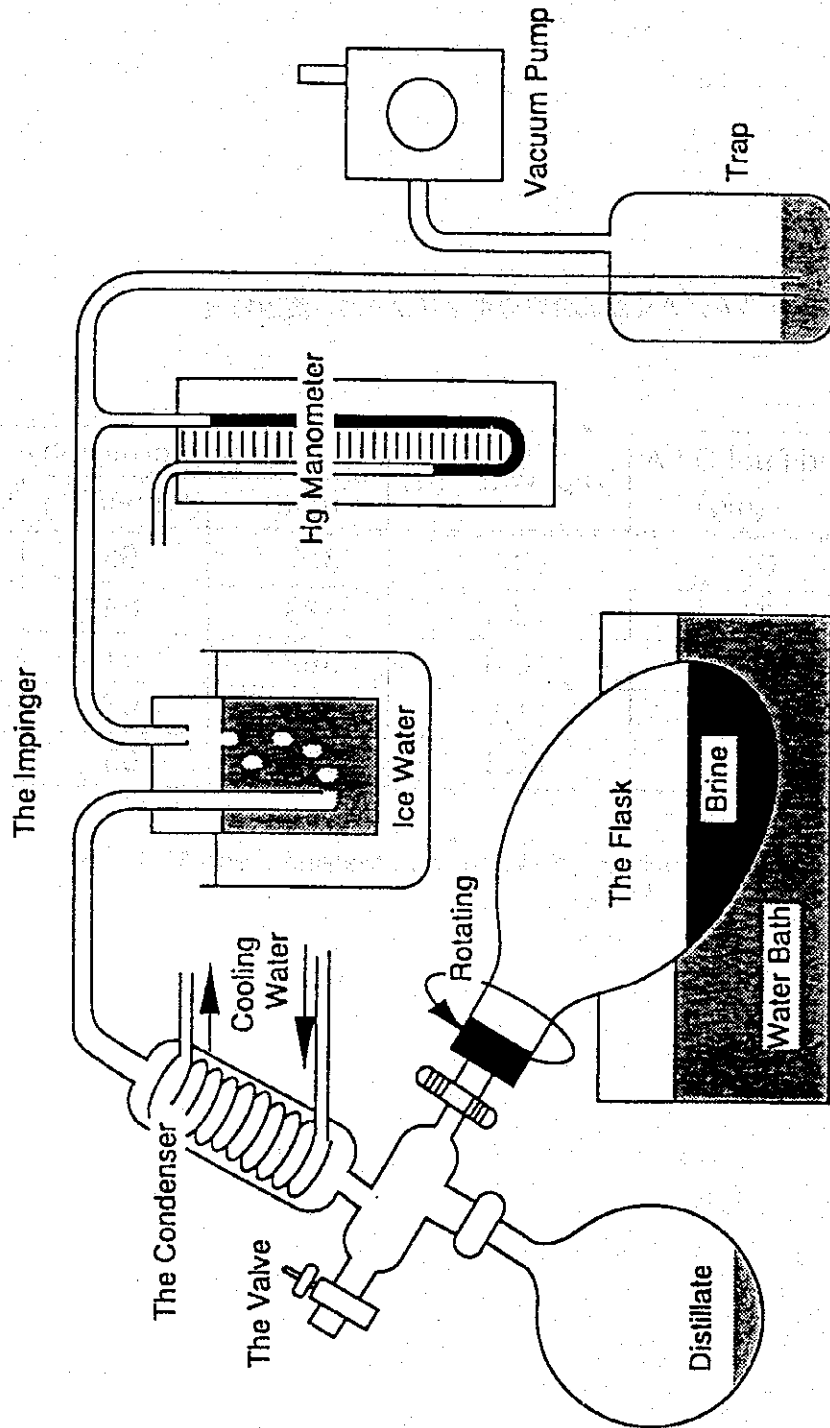


Fig. 1 キャリオーバーテスト装置図

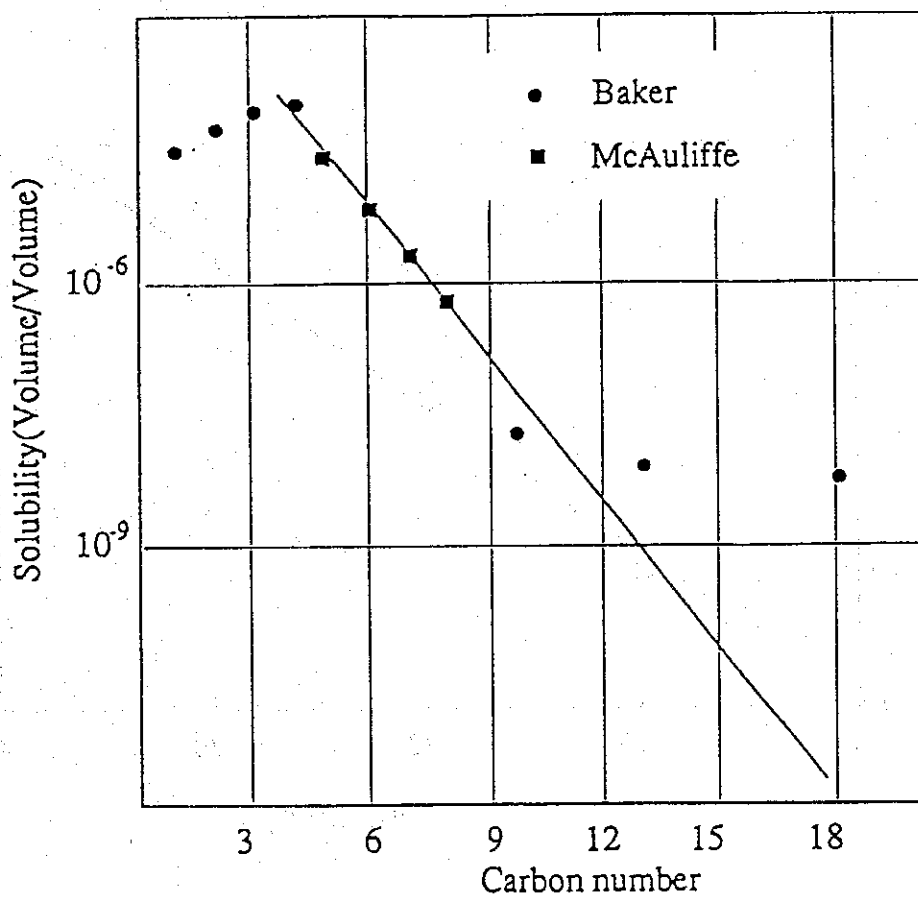


Fig. 2 水に対するn-パラフィンの溶解度

(6.1.2)

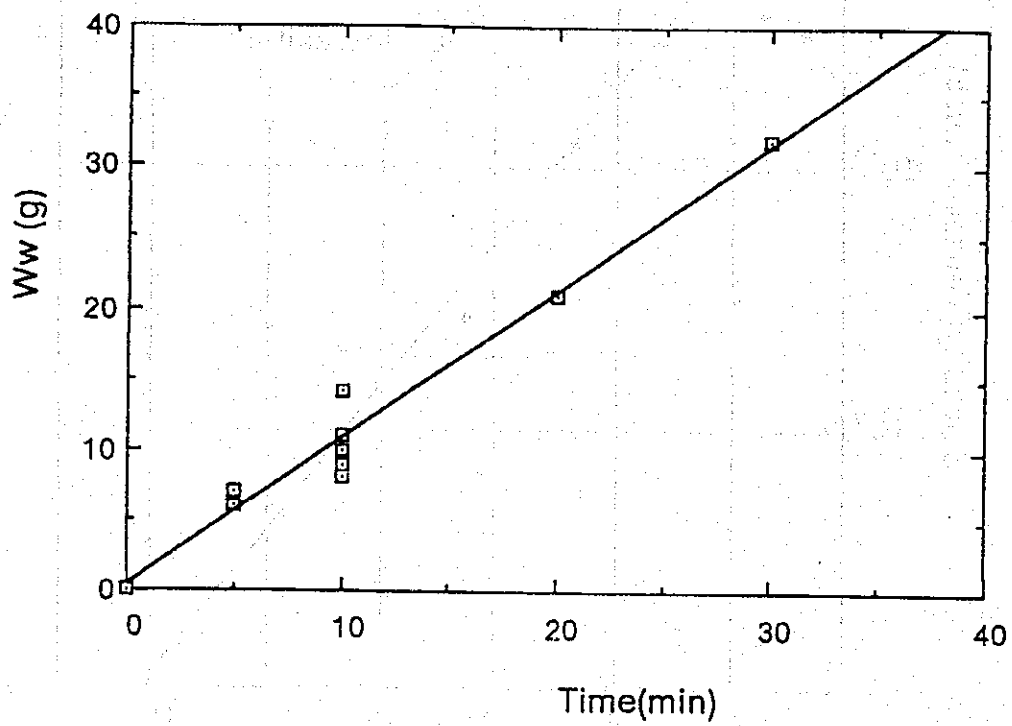


Fig. 3 n-デカンのキャリオーバー実験における蒸発水量と時間の関係

(6.1.2)

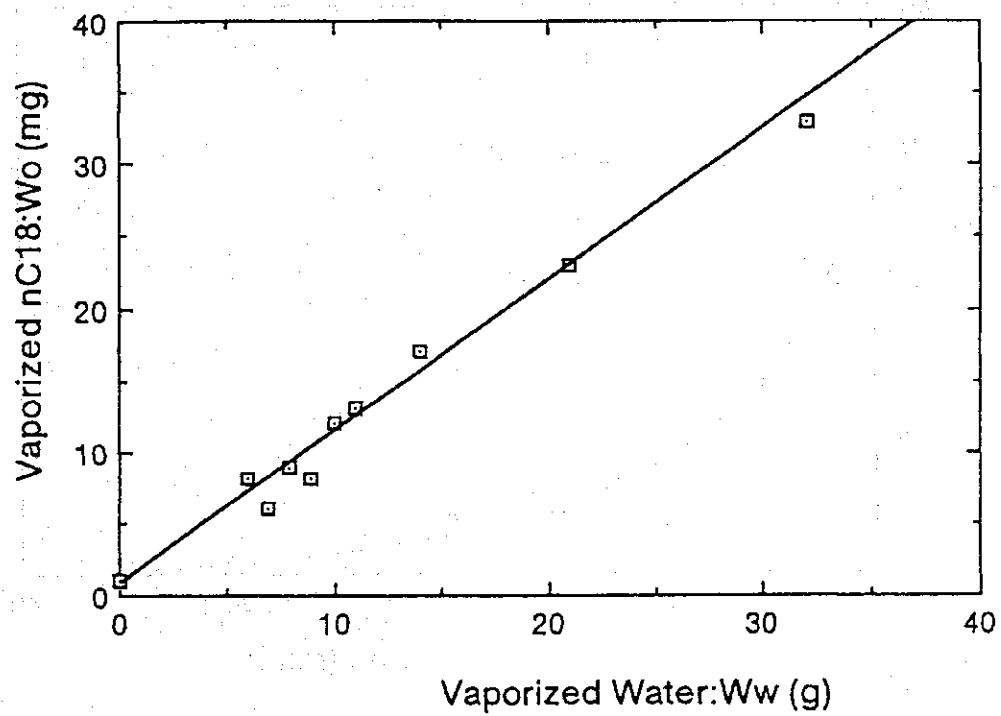


Fig. 4 n-オクタデカンのキャリーオーバー実験における蒸発n-オクタデカン量と蒸発水との関係

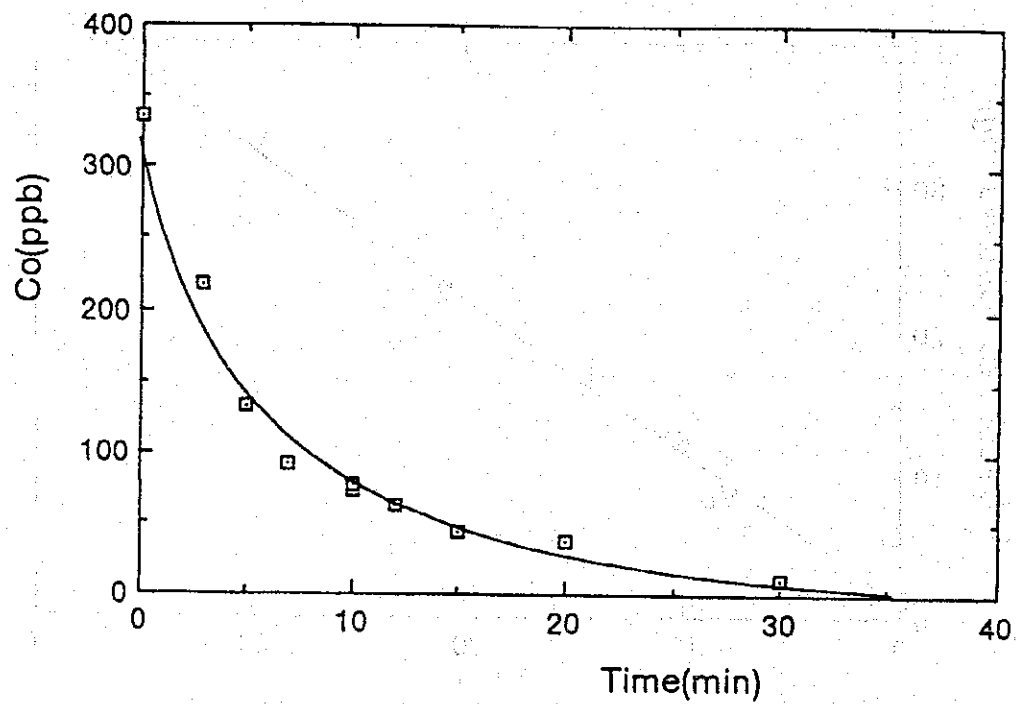


Fig. 5 ブライン中におけるプロモホルム濃度の経時変化

(6.1.2)

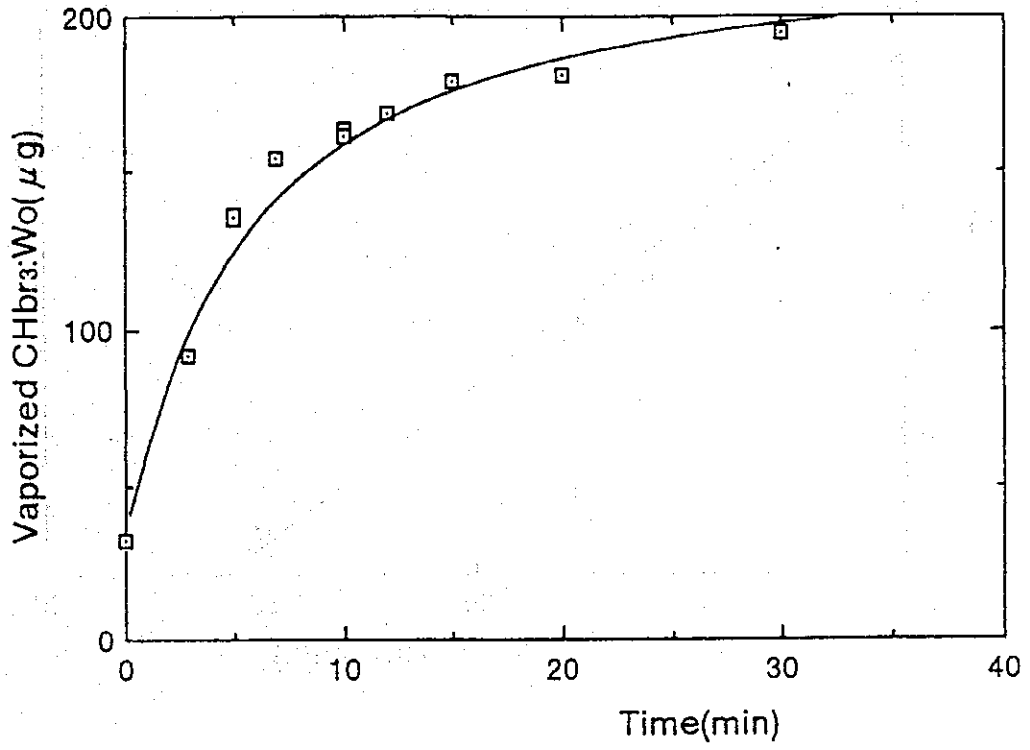


Fig. 6 蒸発プロモホルム量内経時変化

(6.1.2)

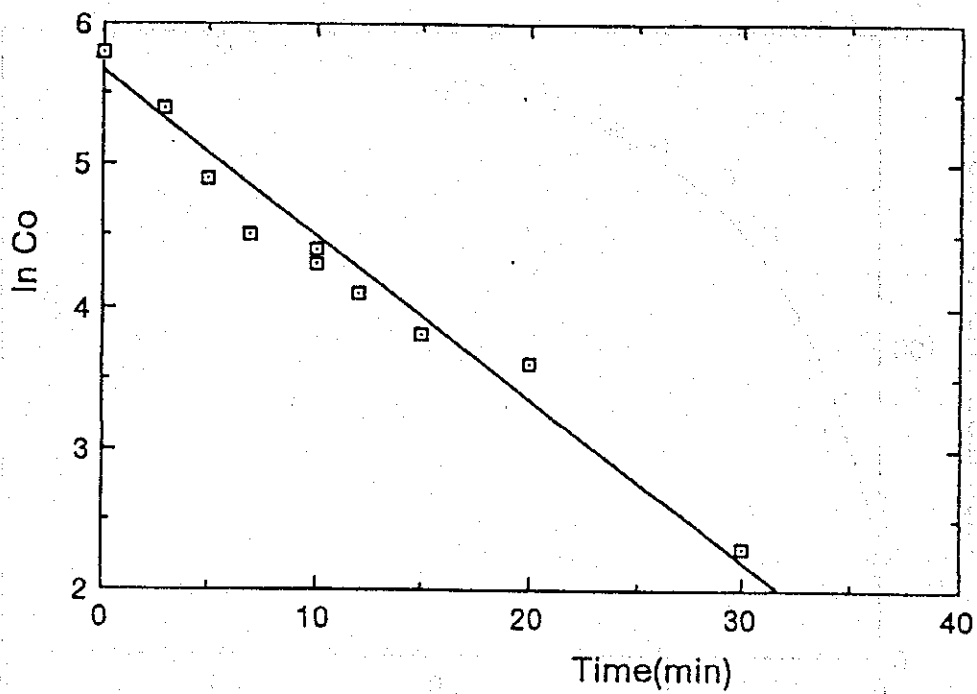


Fig. 7 プロモフォルムキャリアー実験におけるCoの経時変化

(6.1.2)

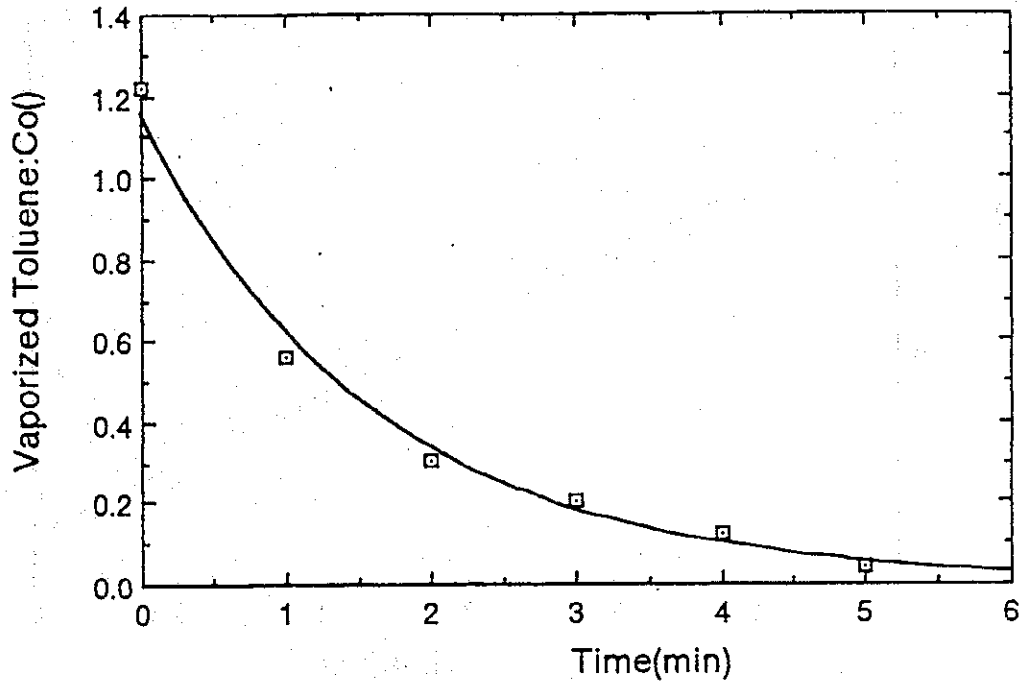


Fig. 8 プライン中におけるトルエン濃度の経時変化

(6.1.2)

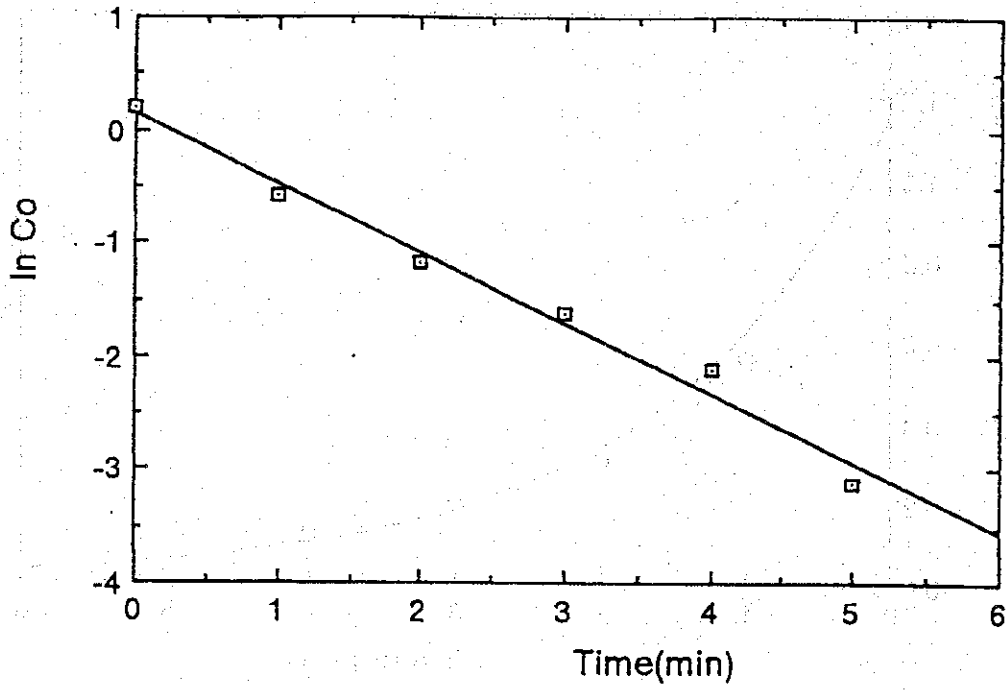
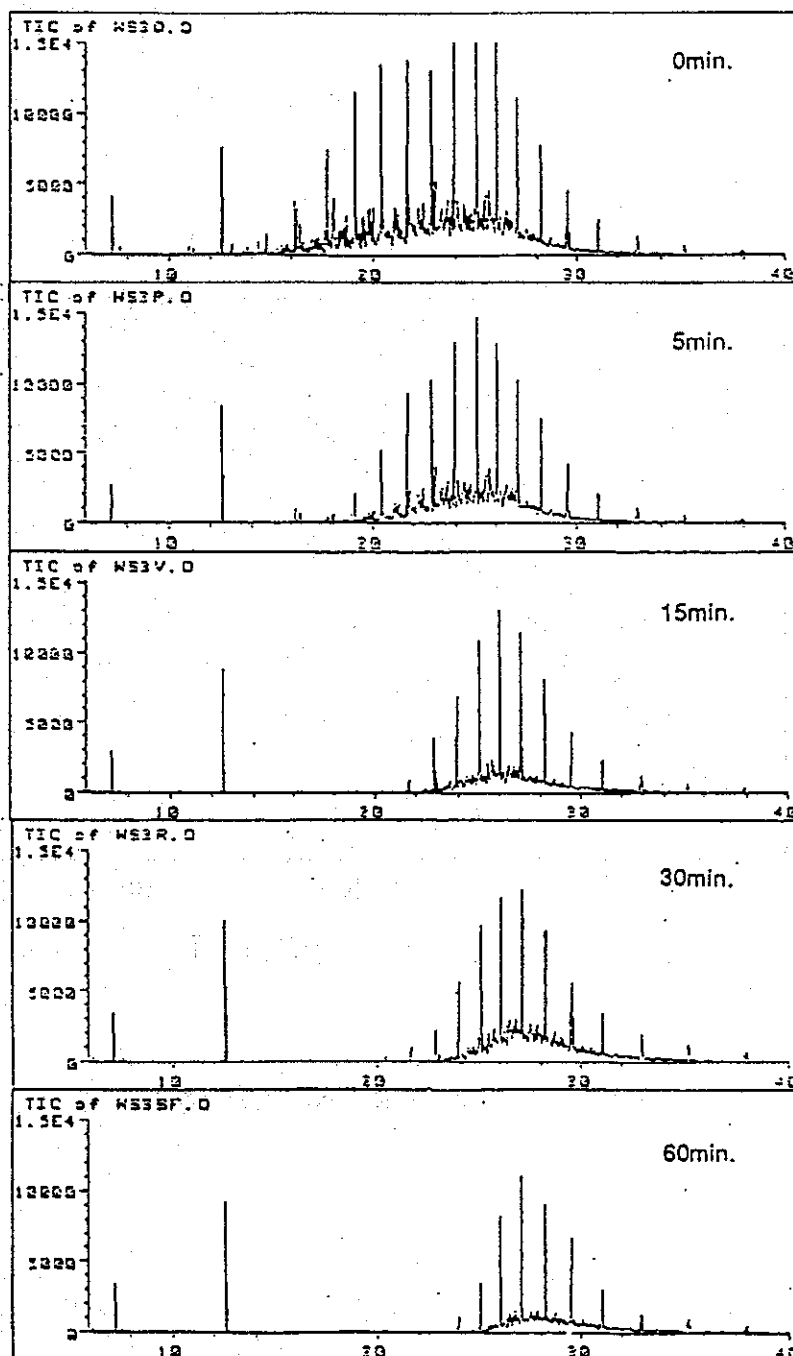


Fig. 9 トルエンのキャリーオーバー実験におけるトルエンとln Coとの関係

(6.1.2)



The retention time of the octadecane peak is 22.8min.
The two big peaks appeared at 7.5min. and 12.5min. are due to the impurities of CCl_4 .

Fig. 10 各蒸発時間における残留成分のガスクロマトラム

(6.1.2)

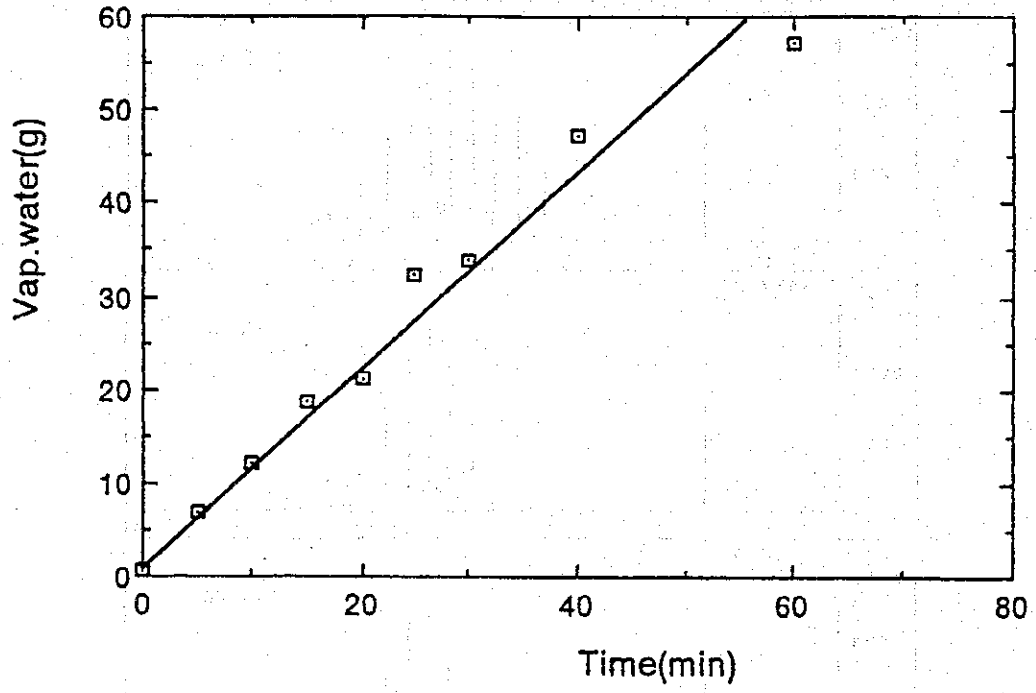


Fig. 11 A重油キャリアー実験における蒸発水量と蒸発時間の関係

(6.1.2)

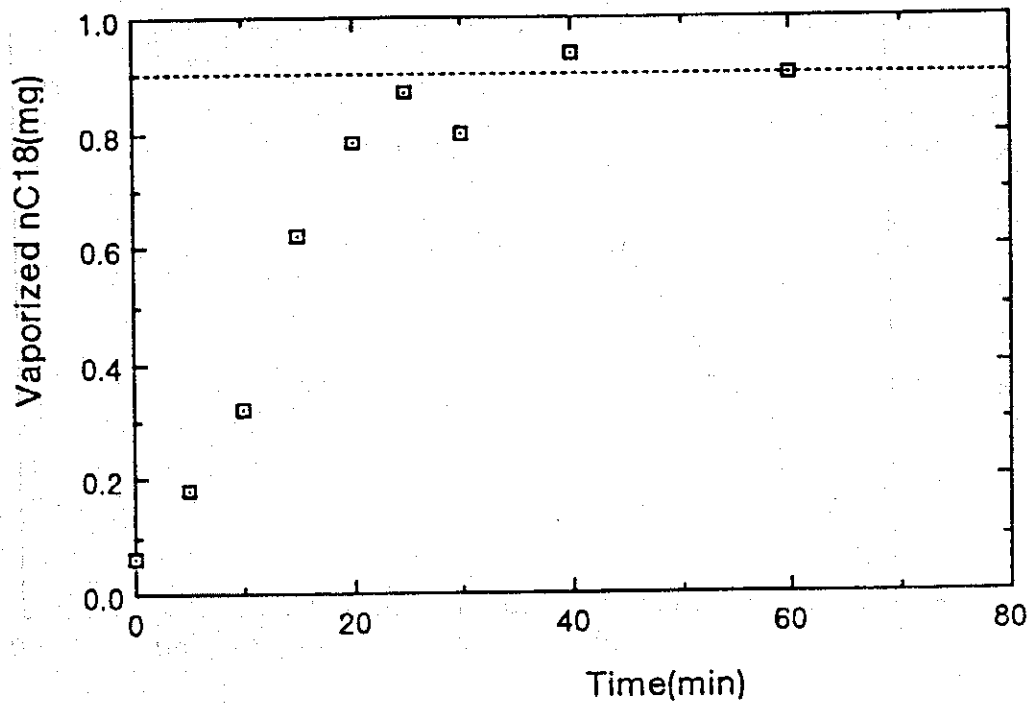


Fig.12 A重油キャリーオーバー実験における蒸発n-オクタテカン量と蒸発時間の関係

(6.1.2)

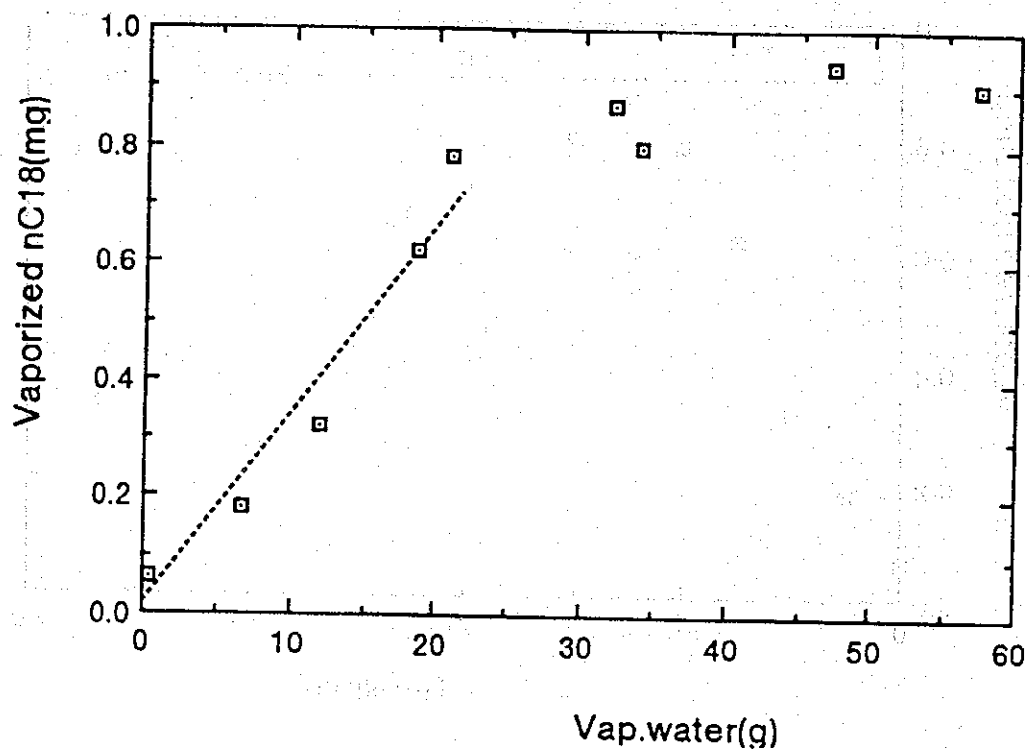


Fig.13 A重油キャリアー実験における蒸発水量と蒸発n-オクタデカンとの関係

(6.1.2)

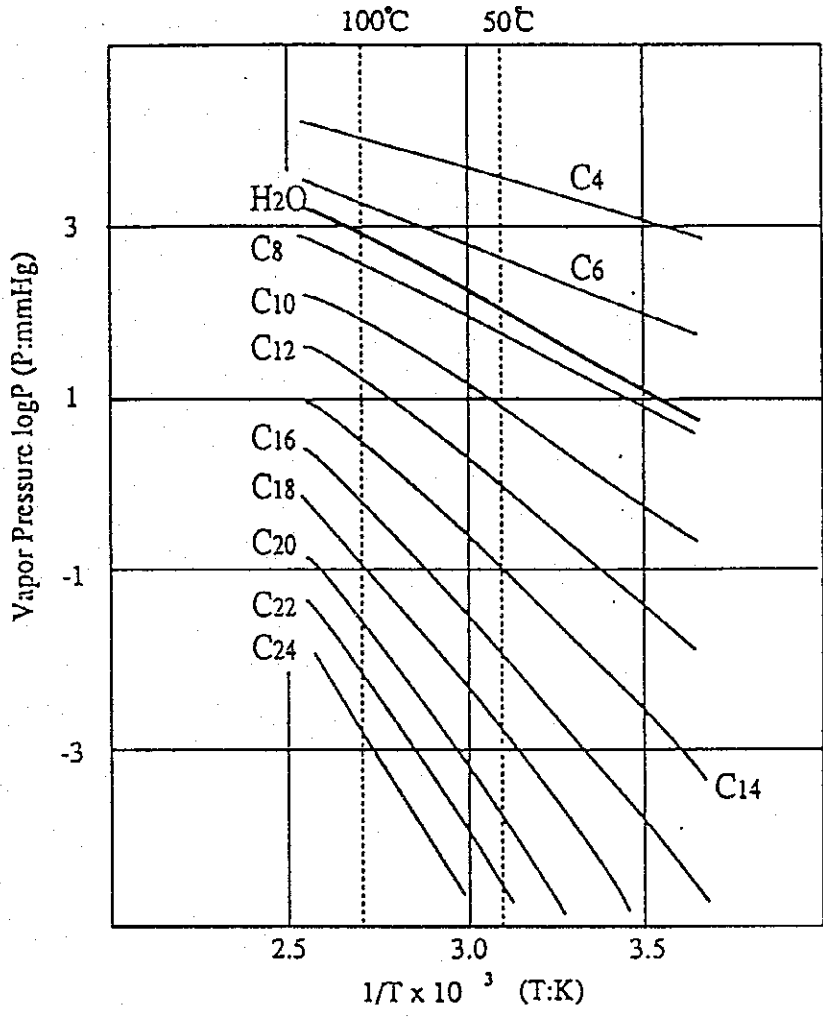


Fig. 14 n-パラフィンの蒸気圧

6.2 気液平衡の測定

目 次

1. まえがき	1
2. 実験の計画	2
2.1 実験の手順	2
2.1.1 漏れ試験	2
2.2.2 プロモホルムの平衡の実験	8
2.2 実験データに基づくヘンリー定数の計算	9
2.3 実験条件	9
3. 結果	9
4. 考察	17
5. まとめ	17

(6.2)

表 一 覧

表 番	題 名	頁
Table 1 - 1	気液平衡測定装置測定部仕様 (その 1)	5
Table 1 - 2	気液平衡測定装置制御部仕様 (その 2)	6
Table 1 - 3	気液平衡測定装置排気部仕様 (その 3)	7
Table 2	気液平衡データ	10
Table 3	ヘンリー定数測定結果	11
Table 4	プロモホルムのヘンリー定数の計算	12
Table 5	各留分中のプロモホルム	13

図 一 覧

Fig. 1	気液平衡測定装置	3
Fig. 2	気液平衡測定装置外観	4
Fig. 3	漏れ試験結果	14
Fig. 4	ヘンリー定数の温度依存性	15
Fig. 5	プロモホルムのキャリーオーバー	16

1. まえがき

MSF-2では、トリハロメタン等の海水汚染物質が補給水としてMSFテストプラントに供給されたときのMSFブラインからの油分のキャリーオーバーの評価を目標としている。

まず、キャリーオーバーのメカニズムを明らかにするため、代表的な燃料油およびトリハロメタンの代表としてプロモホルムを選び、それらの有機性汚染物質の揮発に関する予備実験を行った。この結果は6.1.2に示した。次いで、得られデータを基に、ブライン中で揮発する汚染物質の定量的評価に適用できるコンピュータプログラムを開発した。

ここではコンピュータプログラムの信頼性改善のため、均一系になるプロモホルムのヘンリー定数を、気液平衡測定装置を用いて測定した結果を述べる。

2. 実験の計画

ヘンリー定数を平衡濃度に関する実験結果から求めるのに、気液平衡測定装置(R-Ⅱ)型を使用した。Fig. 1に示す。気液平衡測定装置は、基本的には、三つの部分、すなわち平衡測定部(A)、制御部(B)、排気部(C)から構成されている。詳細仕様は、Table 1に示す。装置の写真は、Fig. 2に示す。

実験の詳細は、以下の通りである。

2.1 実験の手順

2.1.1 漏れ試験

気液平衡測定装置(R-Ⅱ)型は気相及び液相中のプロモホルムの平衡濃度を得るために使用した。装置をFig. 1のように接続し、No. 1とNo. 25の間にトラップをつけ加え凝縮しない蒸気を凝縮器から逃さないようにした。非凝縮性蒸気は水またはヘキサンを満たしたトラップを通してプロモホルムを集めるようにした。漏れ試験は本測定の前に実施した。

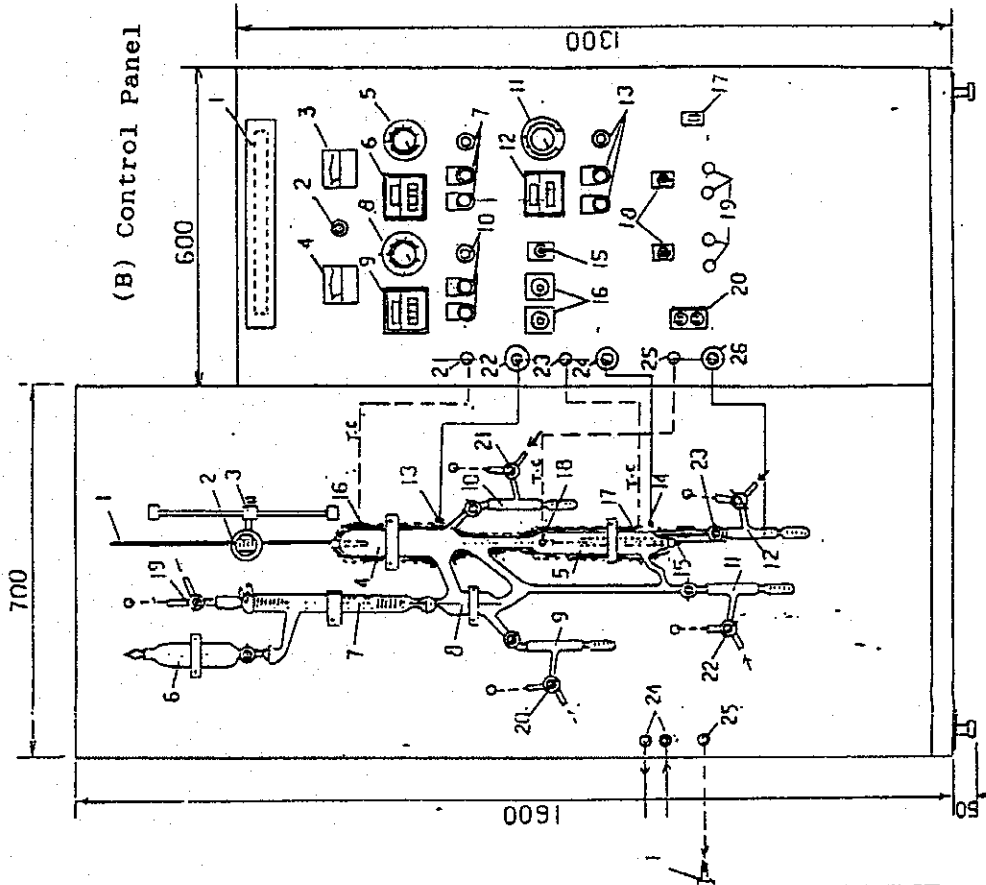
ついで次のように操作した。

最初は全ての切り換えコック(Fig. 1のNo. 20, 21, 22, 23)はその解放部が大気にふれない方向に回しておく。全ての切り換えガラスコックを閉にしておく。No. 13のフラスコには、真空ポンプの安全のために氷塊を入れておく。装置を安定器(出側電圧100V)に接続する。制御部と排気部のスイッチNo. 17と3をそれぞれオンにする。真空度を調整するため、SP1とSP2を50及び51mmHgとする。それからNo. 6のスイッチを入れバルブNo. 7の閉めと流速制御バルブNo. 8の解放をゆっくり且つ同時に行う。

圧力の読みは制御盤上で行い、SP1とSP2で設定圧力に達したらポンプをとめると圧力は真空制御スイッチNo. 4で自動的に保たれた。圧力が50mmHgに達したら流速制御バルブNo. 8も閉めた。最初は、0、2、5、15分後の圧力低下を読みその後は15分間隔で3時間まで読み取った。漏れ曲線を得るため時間に対する圧力のグラフをプロットした。真空度は120分までは保たれたので、実験時間90-120分には十分であった。

(6.2)

(A) Vapor/Liquid Equilibrium System



(B) Control Panel

(C) Vacuum/Exhaust System

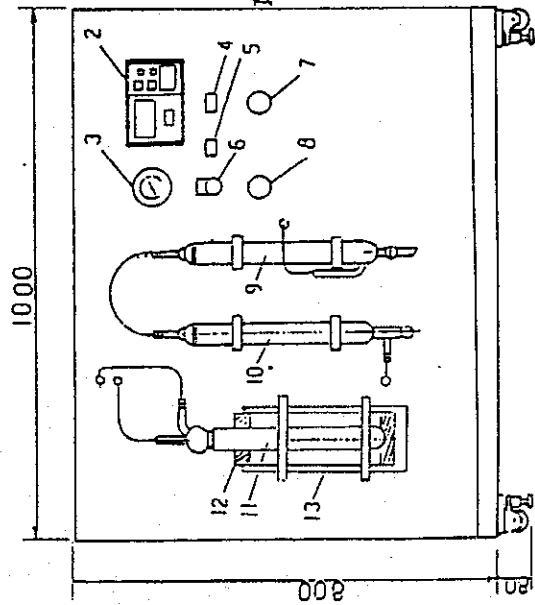


Fig. 1 気液平衡測定装置

(6.2)

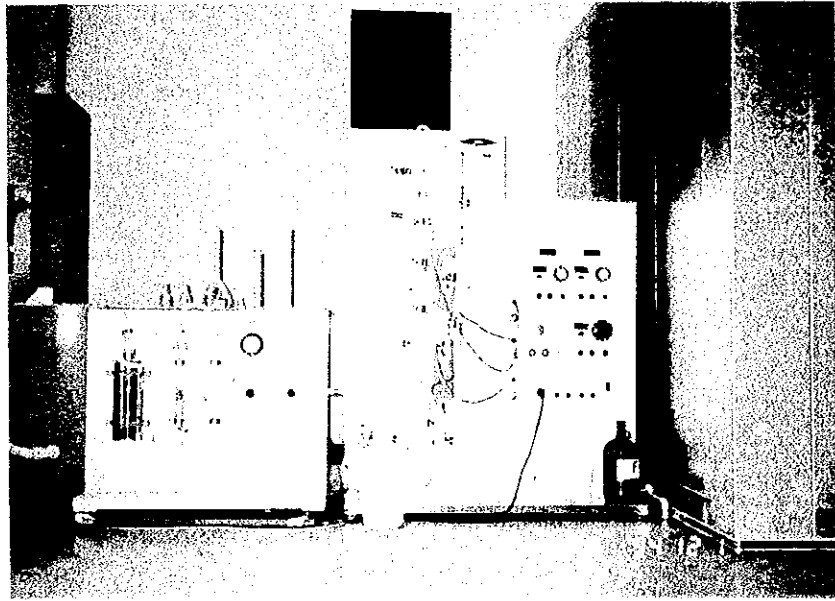


Fig. 2 気液平衡測定装置外観

Table 1-1 気液平衡測定装置排気部仕様 (その1)

① 真空吸引口	Vacuum Joint
② ピラニー真空計	Pirani Pressure Gauge
③ ブルドン圧力計	Bourdon Pressure Gauge
④ 真空コントロールスイッチ	Vacuum Control Switch
⑤ 真空ポンプスイッチ	Vacuum Pump Switch
⑥ 電源スイッチ	Power Switch
⑦ リークバルブ	Leak Valve
⑧ 流量調整バルブ	Streaming Control Valve
⑨ 空気洗浄管	Air Cleanning Column
⑩ 空気乾燥管	Air Drying Column
⑪ ガス捕集管	Gus Gathering Column
⑫ 空気回路	Aeration Column
⑬ ジュワー瓶 (SUS 材製)	Dewar Vessel
⑭ 真空溜	Surge Tank

Table 1-2 気液平衡測定装置制御部仕様 (その2)

1 照明灯	Panel Illumination Lamp
2 電源入力表示灯	Pilot Lamp
3 スチルヒーター用電流計	Amperemeter For Still Heater
4 電源入力電圧計	Voltmeter For Input
5 No.1 電圧調整器	No.1 Heater Volume Controller
6 No.1 温度指示・調節計	No.1 Temp. Controller
7 No.1 操作スイッチ	No.1 Operation Switch, Pilot Lamp
8 No.2 電圧調整器	No.2 Heater Volume Controller
9 No.2 温度指示・調節計	No.2 Temp. Controller
10 No.2 操作スイッチ	No.2 Operation Switch, Pilot Lamp
11 No.3 電圧調整器	No.3 Heater Volume Controller
12 No.3 温度指示・調節計	No.3 Temp. Controller
13 No.3 操作スイッチ	No.3 Operation Switch, Pilot Lamp
14 タイマー	Time (Unit-T)
15 タイマー用スイッチ	Timer Operation Switch (Unit-T)
16 ブザー	Buzzer (Unit-T)
17 操作部電源スイッチ	Circuit Breaker
18 予備用スイッチ	Spare Switch
19 上記用取り出し端子	Connector Operated By Switch-18
20 予備コンセント	Spare Outlet
21 ヒーターセンサー口	No.1 Heater Sensor
22 ヒーター接続部	No.1 Heater Joint
23 ヒーターセンサー口	No.2 Heater Sensor Out
24 ヒーター接続部	No.2 Heater Joint
25 スチルヒーターセンサー口	No.3 Still Heater Sensor Out
26 スチルヒーター接続部	No.3 Still Heater Joint

Table 1-3 気液平衡測定装置測定部仕様 (その3)

1 硝子水銀温度計	Thermometer
2 拡大温度読取レンズ	Lens For Reading Thermometer
3 レンズ位置調整部	Lens Positioning Parts
4 平衡装置本体上部	Equilibrium Equipment , Upper
5 平衡装置本体スチル部	Equilibrium Equipment , Still Unit
6 サンプル送入手管	Sample Supplying Column
7 熱気凝縮管	Vapor Condensing Column
8 分液部	Liquid Distributing Unit
9 No. 1 採取器	No. 1 Sample Gathering Unit
10 No. 2 採取器	No. 2 Sample Gathering Unit
12 No. 3 採取器	No. 3 Sample Gathering Unit
11 No. 4 採取器	No. 4 Sample Gathering Unit
13 No. 1 ヒーター及びコード	No. 1 Heater & Cord
14 No. 2 ヒーター及びコード	No. 2 Heater & Cord
15 No. 3 スチルヒーター 及びコード	No. 3 Still heater & Cord
16 No. 1 ヒーター温度センサー	No. 1 Heater & Thermo Sensor
17 No. 2 ヒーター温度センサー	No. 2 Heater & Thermo Sensor
18 No. 3 スチルヒーター 及び 温度センサー	No. 3 Still Heater & Thermo Sensor
19 上部真空常圧切替コック	Changeover Cock , Vacuum / Ambient , Upper
20 No. 1 真空常圧切替コック	No. 1 Changeover Cock , Vacuum / Ambient
21 No. 2 真空常圧切替コック	No. 2 Changeover Cock , Vacuum / Ambient
22 No. 3 真空常圧切替コック	No. 3 Changeover Cock , Vacuum / Ambient
23 No. 4 真空常圧切替コック	No. 4 Changeover Cock , Vacuum / Ambient
24 冷却水供給口 In , Out	Cold Water Supply , In Out
25 真空吸引ポンプ接続口	Vacuum Pump Joint

(6.2)

2.2.2 プロモホルムの平衡の実験

種々の温度、圧力で平衡試験を実施するに当たり、圧力は、水蒸気表で必要になる値に設定した(SP1とSP2)。全ての接続は、漏れ試験で述べたように行い、真空ポンプを稼働させた。SP1とSP2で所定の真空度に達したとき、プロモホルムを含んだ海水を系内に入れた。

10ppm又は100ppmのプロモホルムを含む海水は、次のように調製した。

アラビア湾の海水を先ず濾紙No. 1で濾過する。一定量のプロモホルムをメスフラスコに秤取し、これに濾過海水を加え栓をしマグネティックスターラで全てのプロモホルムが海水中に溶けるまでかき混ぜる。試料中にプロモホルム泡が見えなくなったら試液を採取し分析する。プロモホルムを含む試料275mlを試料導入管(Fig. 1のNo. 6)から栓をはずして入れる。このときストップコックは他部の真空度が保たれるよう閉じておく。ストップコックを開け試料導入管のコックは閉じる。排気部で所期の圧力を示し、設定値になった平衡測定部のコックNo. 19と排気部のNo. 8を閉じる。平衡測定部の試料温度は加熱器No. 3で上げる。加熱器No. 1、No. 2のスイッチも入れる。No. 5の温度が設定圧力(SP1、SP2)での沸点に達すると液と蒸気はNo. 4に移され、平衡が測定される。凝縮管No. 7を通過し凝縮する蒸気もある。こうして、一定の設定圧力(SP1、SP2)と温度における気液平衡が種々の場所で達成される。平衡に達した後、60-90分後に試料採取箇所(No. 9、No. 10、No. 11、No. 12)とトラップから試料を採取し、ガスクロマトグラフィーで定量した。ECD検出器(テクマー-LSC型)を接続して使用した。試料は希釈して、ガスクロ装置の応答が直線となる濃度1-10ppbに調製した。

2.2 実験データに基づくヘンリー定数の計算

選定した一連の平衡条件下で、この装置によりプロモホルムの(1)気相(2)液相中の濃度が得られる。ヘンリー定数の計算は次のように行う。

(a) ヘンリー定数の定義

$$C_B = H \cdot P_B$$

ここで、

C_B : 液相中のプロモホルムの濃度 (mol/L)

P_B : 気相中のプロモホルムの分圧 (Pa)

ヘンリー定数は上式の H (mol/L·Pa) で定義される。

(b) ヘンリー定数の計算

- i. 液相の濃度 : C_B
- ii. 気相のプロモホルムのモル分率 Y_B を凝縮相のプロモホルム濃度から計算する。
- iii. 気相のプロモホルムの分圧 P_B は次式から得られる。

$$Y_B = P_B / \pi$$

ここで π は全圧 (水のモル分率を約 1 としたとき、所定の温度における水の飽和蒸気圧に等しい。)

- iv. ヘンリー定数は次式により得られる。

$$H = C_B / P_B$$

水に対しては、 $Y_w = P_w / \pi$ で $Y_w = 1$ であるから $P_w \approx \pi = P_0$

2.3 実験条件

ヘンリー定数を得るため次の実験条件を用いた。

- (a) 海水濃縮率 (C.F) : 1.0、1.4
- (b) 温度 : 40°C、65°C、90°C
- (c) プロモホルム濃度 : 10ppm、100ppm

3. 結果

気液平衡測定装置を使う各実験のまえに漏れ試験を行ったが、その50mmHgでの代表的データをFig. 3に示した。

気液平衡測定装置で得られたデータ及びヘンリー定数を定めるためのデータはTable 2に示した。物質収支を計算するため、種々の試料例えば保存試料、気相の凝縮液、液相、トラップ液等の中のプロモホルム濃度も示してある。実験した温度、圧力はTable 3に示した。Table 5には、気相凝縮液中のプロモホルム濃度を示した。

Table 2 気液平衡データ

Run No	Date	Temp (C)	Conc. Factor	Stock		Distillate		Liquid Phase		Retained		Trap Conc.(ppm)	Vol.(ml)	% Recovery
				Conc.(ppm)	Vol.(ml)	Conc.(ppm)	Vol.(ml)	Conc.(ppm)	Vol.(ml)	Conc.(ppm)	Vol.(ml)			
1	22-Oct-94	48	1.0	15.5	275	4.69	5.5	0.77	45	0.65	235	1.16	200	10.47
2	25-Oct-94	57	1.0	10.7	275	3.35	5.5	0.363	45	0.63	235	0.89	200	12.24
3	26-Oct-94	55	1.0	8.26	275	15.43	6	5.198	48	2.81	220	2.8	200	66.97
4	29-Oct-94	48	1.0	7.92	275	6.378	5.5	17.88	38	3.24	230	0.59	200	72.4
5	29-Oct-94	44	1.0	7.92	275	8.99	7	9.7	33	4.98	225	0.42	200	72.8
6	30-Oct-94	52	1.0	10.5	275	6.952	7	13.74	46	9.25	220	0.43	200	97.38
7	30-Oct-94	55	1.0	9.65	275	12.42	7	12.33	48	2.49	220	0.38	200	49.03
8	1-Nov-94	45	1.0	9.62	275	14.02	7.5	16.32	47	3.47	220	1.7	200	74.69
9	5-Nov-94	35	1.0	107	275	110.7	8	158.6	48	20.1	230	0.78	200	44.96
10	6-Nov-94	46	1.0	103	275	243.9	8	322.7	44	25.2	225	4.65	200	80.08
11	7-Nov-94	40	1.0	102	275	80.71	7	84.69	48	48.8	230	2.44	200	58.16
12	8-Nov-94	80	1.0	106	275	146.2	8	149.2	50	25.4	225	1.85	200	50.38
13	9-Nov-94	62	1.0	105	275	166.2	8	106.3	50	25.2	225	6.5	200	47.02
14	21-Nov-94	61	1.4	7.43	275	12.98	8	15.32	48	3.54	205	3.29	200	106.7
15	27-Nov-94	66	1.4	7.44	275	14.98	7.5	12.55	48	2.11	220	0.44	200	61.96

Table 3 ヘンリー定数測定結果

S. No	Run No.	Temperature		Pressure mmg Hg	Henry's Constant	Concentration Factor	Bromoform concentration ppm
		°C	°K				
1	9	35	308	43	1.85	1	7.92
2	11	40	313	55	1.060	1	102
3	5	44	317	70	0.859	1	7.92
4	8	45	318	70	0.923	1	9.62
5	10	46	319	72	0.962	1	103
6	6	52	325	97	1.1	1	10.46
7	7	54.8	327.8	98	0.56	1	9.65
8	13	62	335	187	0.19	1	105.2
9	12	80	353	355	0.16	1	108
10	14	61	334	149	0.434	1.4	7.432
11	15	66	339	187	0.24	1.4	7.437

(6.2)

Table 4 プロモホルムのヘンリー定数の計算

$$H = (C_L/M)/P \quad \text{mol}/(\text{L mmHg})$$

$$P = (M F_g \cdot P_{\text{steam}}) \quad \text{mmHg}$$

$$M F_g = (C_g/M) / \{(C_g/M + 1000/18)\} -$$

$$M = 252.73, P_{\text{steam}} : \text{Steam table}$$

Items	Symbol	Unit	Calculated values	Note
1. Run No.			14	
2. Date measured			21/11/94	
3. Steam Temperature	T_w	$^{\circ}\text{C}$	61	
4. Conc. Stocked	C_s	mg/L	7.432	
Concentration measured				
5. Liquid phase	C_l	mg/L	15.322	
6. Gas phase	C_g	mg/L	12.982	
Mole concentration				
7. of CHBr_3 in liquid phase	C_l/M	mol/L	0.0606×10^{-3}	5) /252.72
8. of CHBr_3 in gas phase	C_g/M	mol/L	0.05136×10^{-3}	6) /252.72
9. of 1L of H_2O in gas phase	55.56	mol/L	55.56	
10. of $\text{CHBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in gas phase		mol/L	55.560513	8) + 9)
11. Mole fraction in gas phase	$M F_g$	-	0.00093×10^{-3}	8) /10)
Partial pressure				
12. of steam	P_{steam}	mmHg	149	
13. of CHBr_3 gas	P	mmHg	0.13936×10^{-3}	11) * 12)
13. Henry's constant	H	mol/ (L mmHg)	0.434	7) /13

(6.2)

Table 5 各留分中のプロモホルム

Temp. (C)	Feed Conc. (Micrograms)	Distillate. Conc (micrograms)	% in Condensate
44	2.178	0.0629	2.8879706
45	28.05	0.565	2.0142602
52	2.877	0.049	1.703163
55	2.648	0.087	3.2854985
62	28.93	1.229	4.24181853
80	29.7	1.2	4.040404

(6.2)

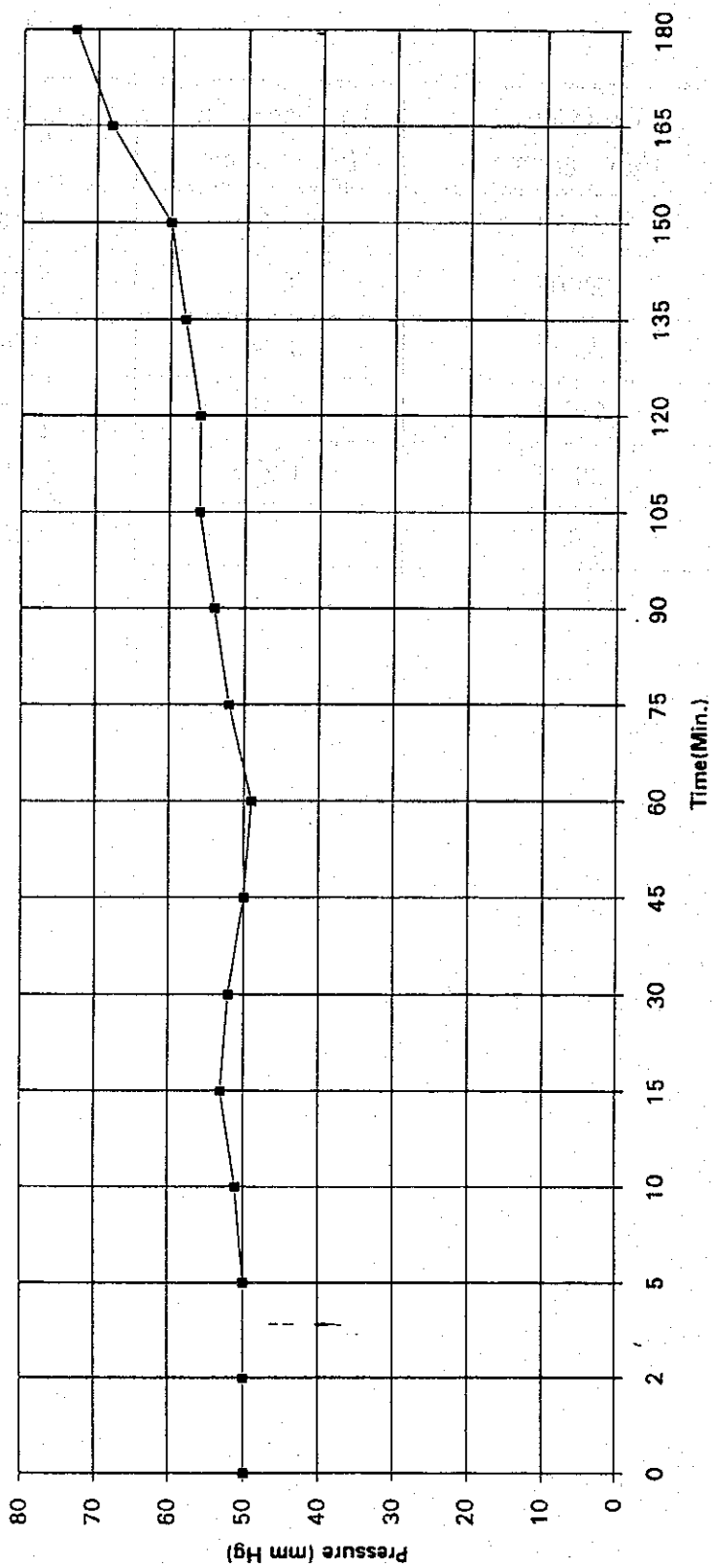


Fig. 3 漏れ試験結果

(6.2)

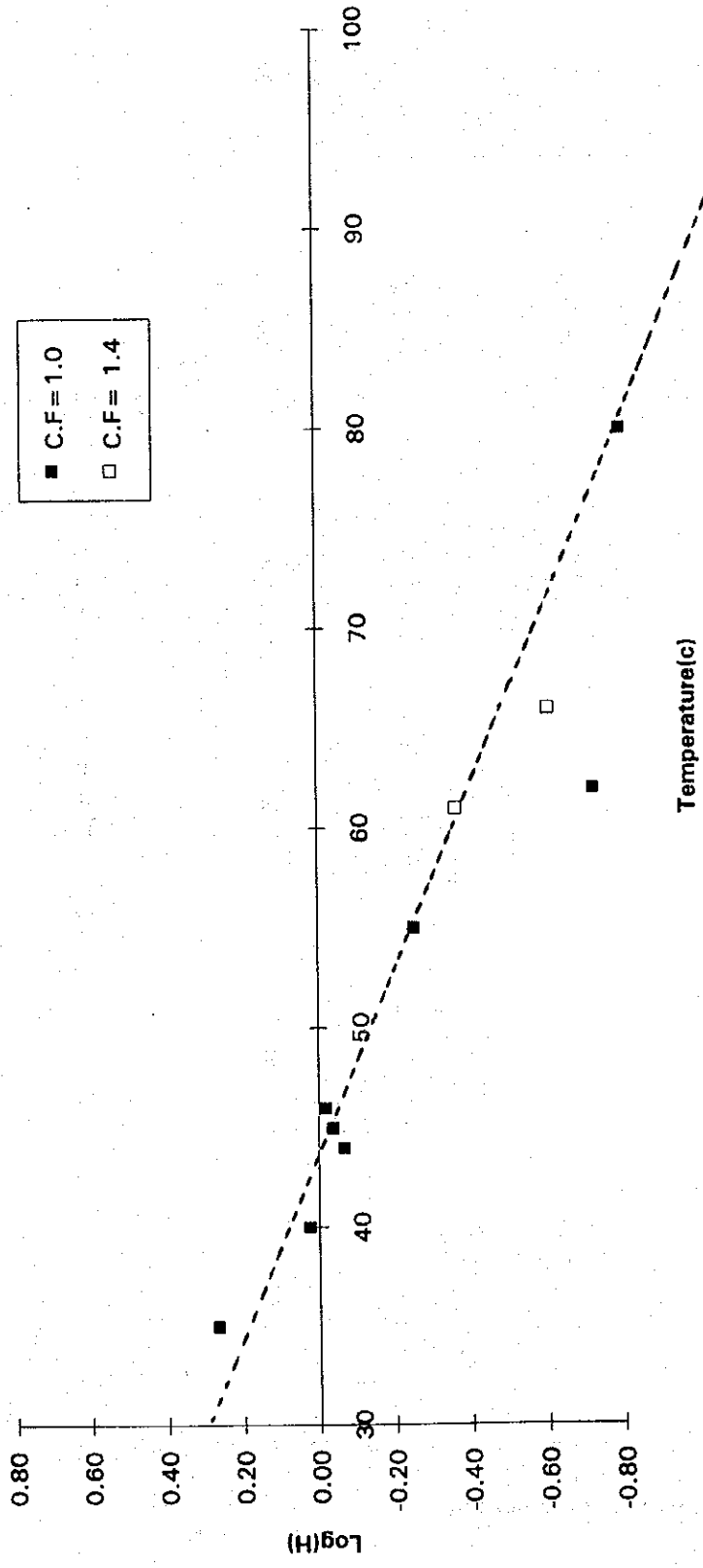


Fig. 4 ヘンリー定数の温度依存性

(6.2)

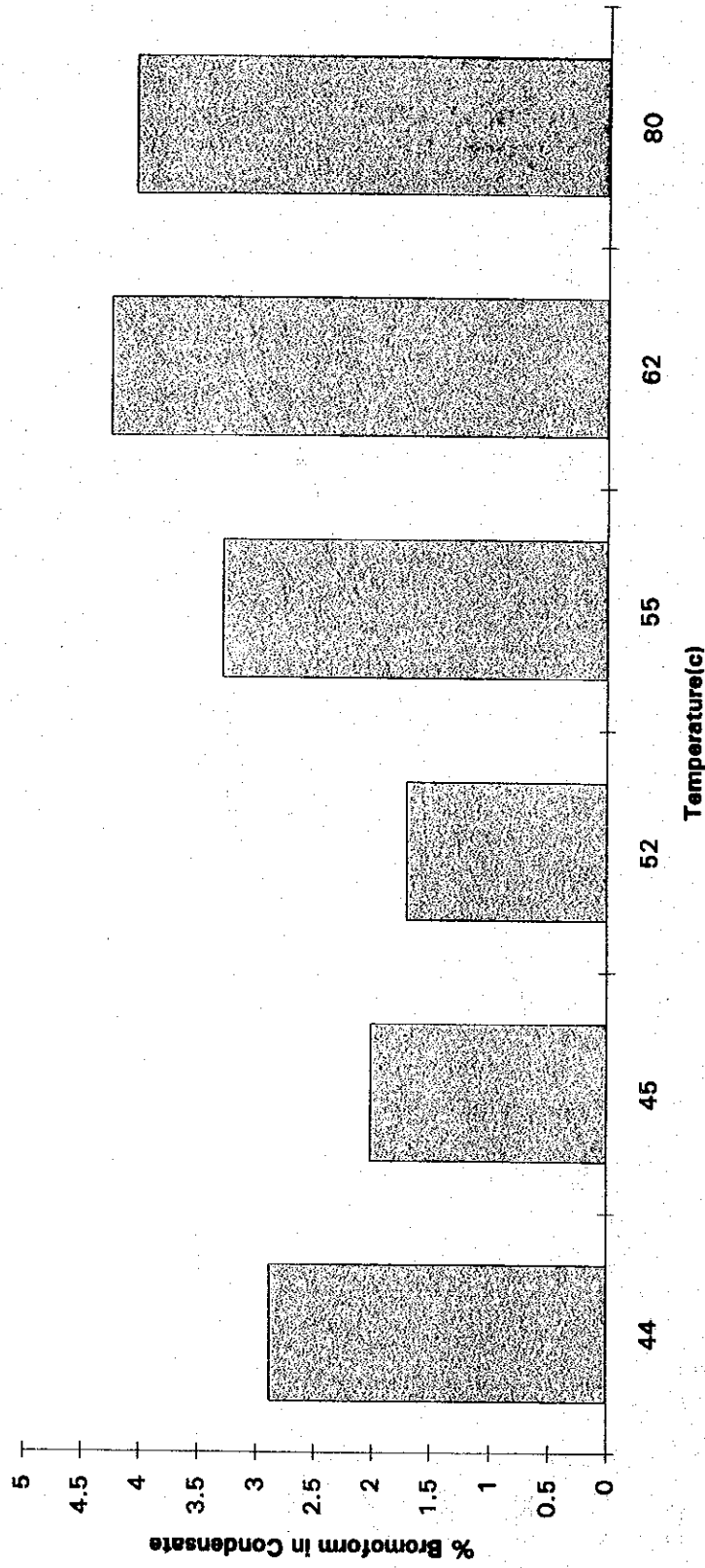


Fig. 5 プロモホルムのキャリアオーバー

4. 考察

気液平衡測定装置は、50mmHgで漏れ試験を行った。経過時間に対する圧力のグラフをFig. 3に示した。このグラフから漏れ速度は90分経過までは非常に小さいことが分かる。圧力は、約50mmHgに保たれている。しかしながら、90分を過ぎると圧力は徐々に上昇し180分後には約70-72mmHgに達した。各実験はその時間が90分以下なので120分後の漏れ速度は、実験に悪影響を与えないと考えられる。15回の実験の各実験条件及び種々試料中のプロモホルム濃度を、Table 2に示した。

保存試料と各試料の採取量とは別に、表には他の4試料すなわち凝縮した気相試料、液相試料、循環相、トラップ試料の値も示した。物質収支を知るため、回収率の計算値をTable 2の最終覧に示した。回収率は、一般には75-105%であることが分かる。しかし、最初の2回の実験では回収率は10-12%しか示さなかったが、これは最初の実験で漏れが大きかったことによる。回収率が70-105%と変動した原因は、試料採取中のプロモホルムの逃散によるものと思われる。試料採取時すなわち真空の開放と試料抜き出し時に注意すれば、回収率は改善できる。真空の開放時には不必要な泡立ちが起こらぬよう注意しなければならない。

Table 3にはTable 2のデータを使って得たヘンリー定数を示す。Table 2のもとデータを使ってプロモホルムのヘンリー定数を計算した例をTable 4に示した。80°C濃縮率1.4のブライン試料について実験した実験番号15に関する計算例を示したものである。Table 3からヘンリー定数は、温度、圧力に依存することが分かる。温度に対する $\log H$ のグラフは、直線的であることが分かった (Fig. 4)。

ヘンリー定数と温度 (°C) の関係は次の式で表せる。

$$\log H = 1.0511 - 0.02458 (T)$$

ここで、切片: 1.0511、勾配: 0.0245はFig. 4の $T=0$ から得られる。

Fig. 4は $\log H$ と温度のグラフが二つの実験結果とよく一致していることを表している。図から明らかなようにヘンリー定数は温度の上昇につれて減少する。

Fig. 4 からヘンリー定数は供給海水の全溶解固形分には濃縮率1.0の海水であろうと濃縮率1.4のブラインであろうと関係しないことが分かる。更に明らかになったことは、ヘンリー定数は試験溶液中のプロモホルム濃度7.43から106ppmまで変えたが-には関係しないということである。Table 5にはプロモホルムが気相の凝縮物へキャリーオーバーした量を示した。気相の凝縮物中に検出された量の温度に対して描いたグラフをFig. 5に示した。

Table 5及びFig. 5から、プロモホルムのキャリーオーバー率は、平衡条件において、2から4%の範囲にあり、温度とともに上昇する傾向を示しているといえる。

5. まとめ

プロモホルムに関して得られた実験結果から次のことが分かった。

(6.2)

- (1) ヘンリー定数は温度に依存し、温度が高くなるに従い小さくなる。
- (2) ヘンリー定数は、試験溶液中のプロモホルム濃度に依存しない。
- (3) ヘンリー定数と温度との関係は、数式は次式で表せる。

$$\log H = 1.0511 - 0.0245T$$

- (4) 海水中の溶解塩量は、ヘンリー定数の値に何の影響も与えない。