

(8.1.2.B)

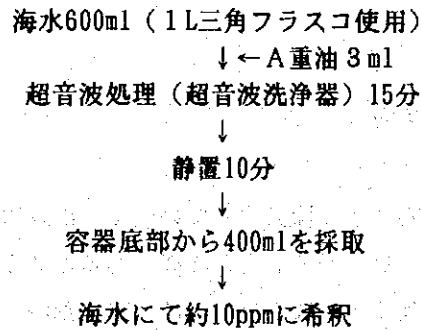


Fig. 6 油分散海水調製法

2) 凝集処理条件の検討

- ・約10ppmの油分散海水300mlに塩化第二鉄を5～50ppm (as FeCl_2) の濃度で添加する。
- ・急速攪拌 (100rpm, 1分) 後、緩速攪拌 (40rpm) を行ない、フロックサイズ、試水の透明度を観察する。

測定条件

スリット幅: 励起 10nm, 蛍光 10nm
励起波長: 310nm
蛍光波長: 343nm

(3) 結果及び考察

Fig. 7, 8に各種凝集剤濃度における、凝集反応時間とフロックサイズ及び凝集反応時間と試水の透明度の関係を示す。

反応時間が10分程度である場合、凝集反応が充分進行するためには凝集剤濃度が20ppm程度必要であった。

フロックサイズと試水の透明度の間には高い相関性があり、フロックサイズがD5(1.5～2.25mm)程度になれば試水は非常に透明になる。このレベルになれば油滴のほとんどはフロックに取り込まれ、残存する油滴は非常に少なくなる。しかしながらこの状態でもごくわずかの油滴は遊離の状態で存在しているものがあり、遊離の油滴は完全にはなくなるらない。

これは、フロックと遊離の油滴との衝突がまだ起こっていないためであり、凝集剤濃度を更に上昇させる、あるいは反応時間を更に長くする、攪拌効率を向上させるなどの手段をとることにより解決されると思われるが、実装置でそれらの手段をとることによるコストの上昇やフロック増加による逆洗頻度の増大、逆洗水所要量の増加などと実際の前処理水の性状向上による効果とのバランスによってどのレベルまでの凝集反応でよいかが決定的なものと考えられる。

(8.1.2.B)

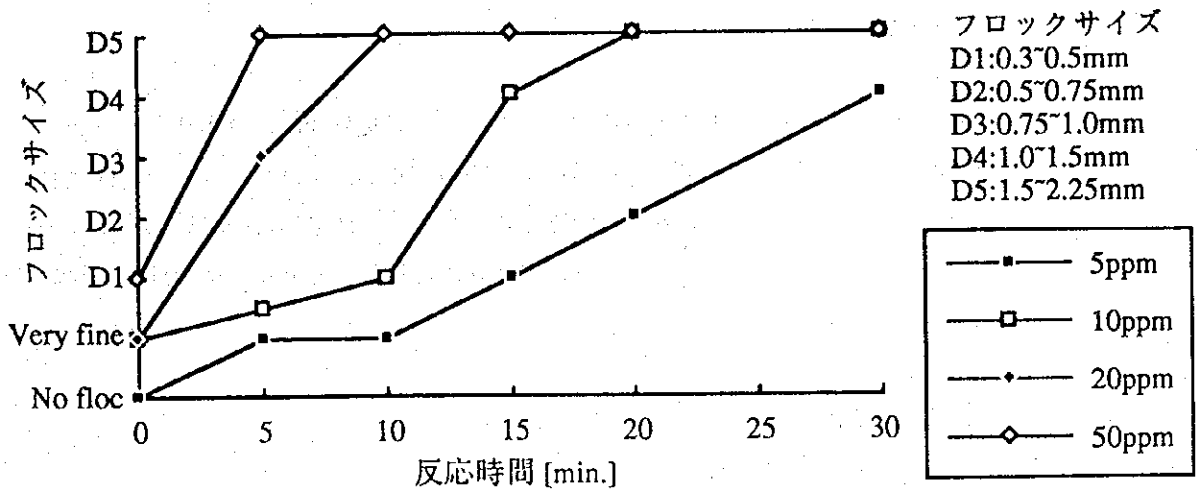


Fig.7 凝集反応時間とフロックサイズの関係 (凝集剤: FeCl₃)

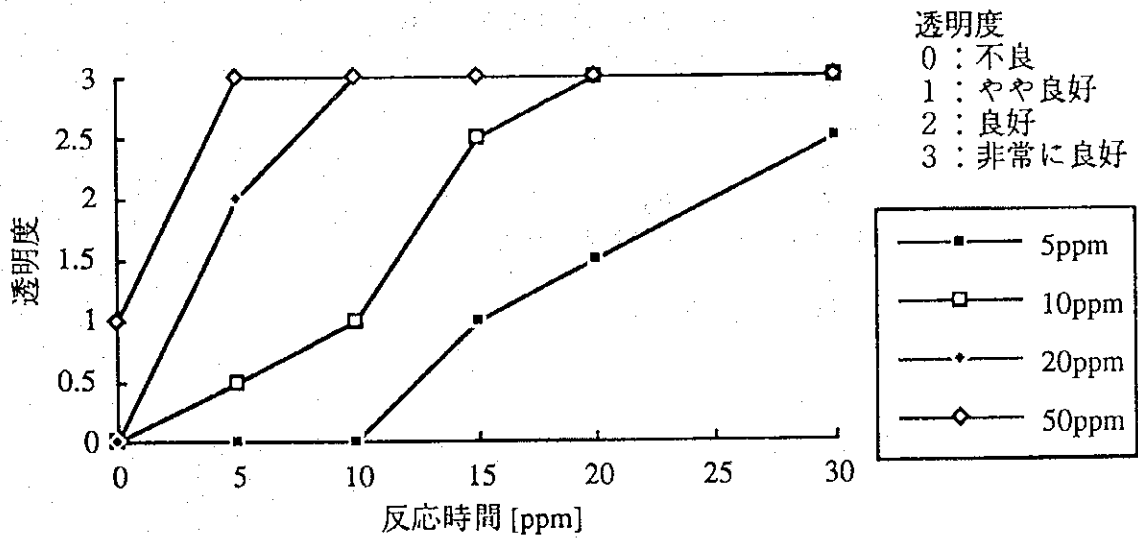


Fig.8 凝集反応時間と透明度の関係 (凝集剤: FeCl₃)

3.2 ベンチスケールでの検討

1. フロック形成法の検討

(1) 目的

前処理装置を用いて凝集濾過を行なったところ、凝集処理により生成したフロックは非常に脆弱であり、送液ポンプを通過する際の剪断力によりフロックが粉碎されてしまうことが判明した。フロックが粉碎されてしまうと効果的な凝集濾過が行なわれないことが考えられるため、ここでは、本装置に適用しうるフロック形成法の検討を行なう。

(2) 実験方法

器具・試薬

油分添加調整装置
油分吸着除去装置
蛍光分光光度計（日本分光 FP-770）
顕微鏡（オリンパスBHS-PC-B-SW）
分液漏斗（100ml）
ガラス製漏斗
分液漏斗振盪機（岩城 KM-SHAKER, V-SN）
濾紙（Advantec 5A, ϕ 11cm）
メスフラスコ（25ml）
海水
A重油
イソオクタン（関東化学 蛍光分析用）
無水硫酸ナトリウム（和光 特級）
砂（0.6mm）
塩化第二鉄（三恵化成）

油分分析法

蛍光光度法

手順

それぞれ以下のような手順にて操作を行なった。

(8.1.2.B)

1) 油分散海水の調製

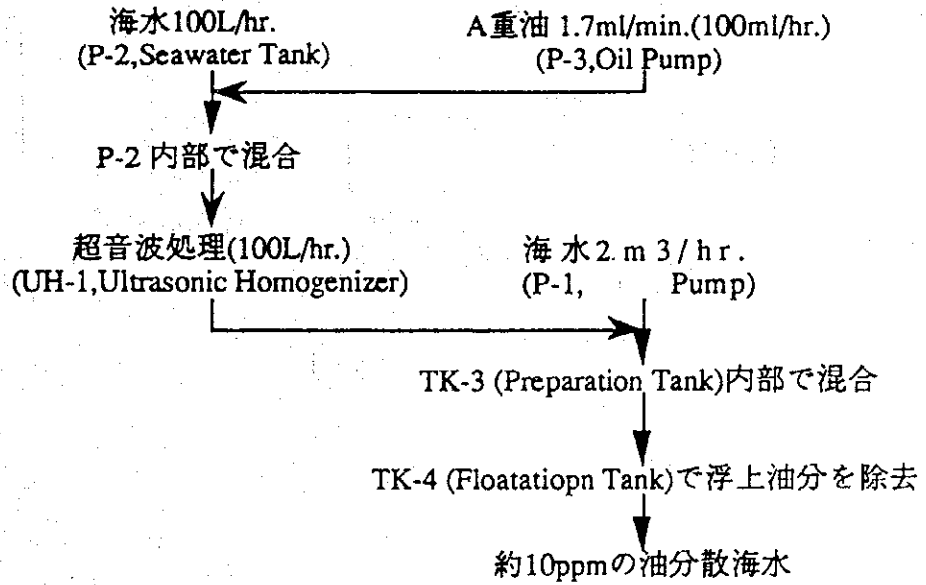


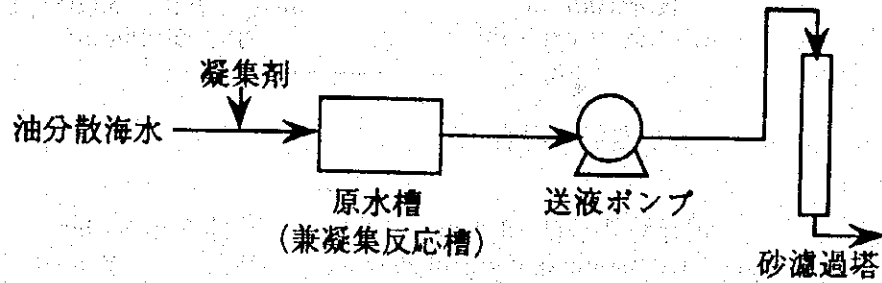
Fig. 9 油分添加調製装置による油分散海水調製法

2) 凝集剤添加法の検討

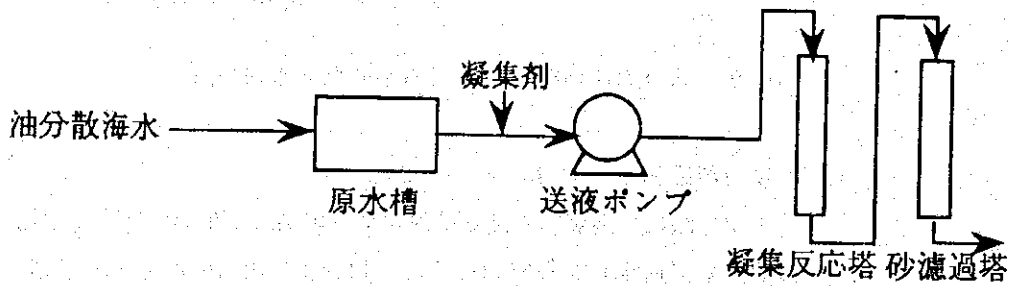
上記方法にて調製した油分散海水に凝集剤（塩化第二鉄）を添加した後、砂濾過塔に通水し、経時的にその入口および出口の油分濃度を測定した。

凝集剤の添加法は以下の二通りについて検討した。（Fig.10）

(8.1.2.B)



Case 1



Case 2

Fig. 10 凝集剤添加法検討フロー

実験条件

カラムサイズ: $\phi 10\text{cm}$, L 100cm

濾材: 砂

濾材高: 50cm

通水速度: 80l/hr. (LV 10m/hr., SV 20/hr.)

凝集剤: 塩化第二鉄

凝集剤添加濃度: 10ppm (as FeCl_3)

(以下は Case 2 のみにおける条件)

凝集反応塔: $\phi 10\text{cm}$, L 100cm; 1本

凝集反応時間: 9分 (砂濾過塔入口までに達する時間)

(8.1.2.B)

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm

励起波長：310nm

蛍光波長：343nm

(3) 結果及び考察

凝集剤添加ポイントを送液ポンプ前にした場合 (Case 1)、原水槽 (兼凝集反応槽) でフロックは十分成長した (Fig. 11) が、次の送液ポンプにより粉碎されて、非常に細かいフロックのまま砂濾過塔入口に来てしまった (Fig. 12)。これは、油汚染海水に凝集剤を添加して形成されたフロックは機械的強度が非常に弱いため、送液ポンプ内の剪断力により破壊されてしまい、それが再度成長する前に濾材に到達してしまったためと考えられる。

凝集剤添加ポイントを送液ポンプ直前にし、ポンプミキシングを行なった後、砂濾過塔の前に凝集反応塔を設置する (Case 2) ことにより、砂濾過塔入口においてフロックサイズの増大が認められた (Fig. 13)。これは、送液ポンプ内で凝集剤と混合された油分散海水が凝集反応塔内部を通過している間にフロックが成長したためであると考えられる。

Fig. 10の“Case 1”のフローの場合の砂濾過では出口油分濃度は通水開始後、約3時間ほど後から出口油分の上昇が始まったのに対して、Fig. 10の“Case 2”のフローの場合には、出口油分濃度は5時間程度の通水ではほとんど変化しなかった (Fig. 14)。このことはフロックサイズが小さすぎる場合にはフロック (+油滴) の濾材からの漏出 (破過) が早く始まってしまい、効果的な凝集濾過が行なわれていないことを意味している。

“Case 2”のフローの場合は、フロックサイズがある程度大きく、大部分のフロック (+油滴) は濾材間の空隙に保持されるため、フロックサイズが小さすぎるときのようにその漏出が早く始まることはないと考えられる。

Fig. 12~14の結果から、凝集剤添加ポイントはCase 2のように送液ポンプ直前にし、ポンプミキシングを行なってから凝集反応塔に通すことによりフロック形成を行なわせてから、濾過を行なうのが良いと思われる。ただし、現在の条件での濾過塔入口のフロック (Fig. 13) はCase 1の原水槽 (兼凝集反応槽) におけるフロック (Fig. 11) ほどの大きさには達していない。

実際の設計には砂濾過塔前の凝集反応槽 (今回のテストでは反応時間9分) の容量の最適化を図る必要があるが、今回は既設3カラムの1カラムを転用したのみでそれ以上

(8.1.2.B)

の検討はしていない。

この件については更なる検討が必要であると思われる。

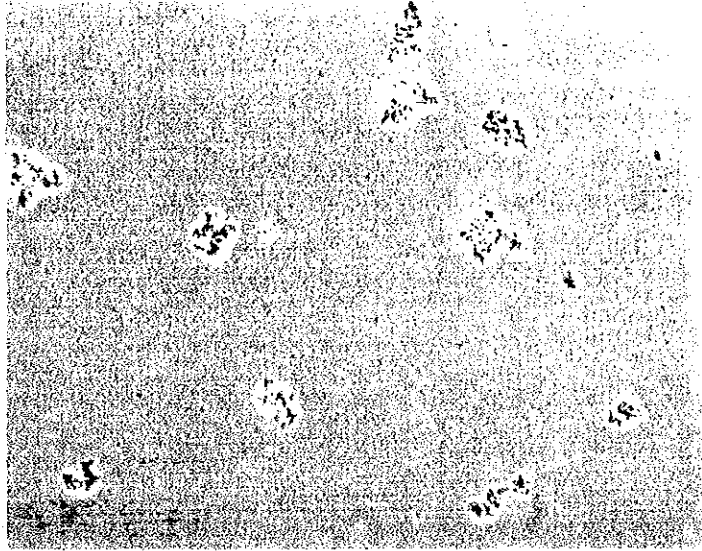


Fig.11 “Fig.10 Case 1” の原水槽（兼凝集反応槽）におけるフロック



Fig.12 “Fig.10 Case 1” における砂濾過塔入口のフロック

(8.1.2.B)

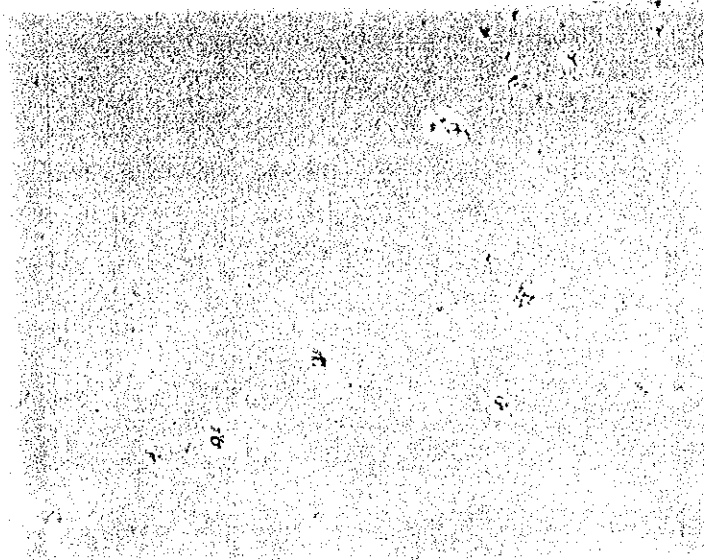
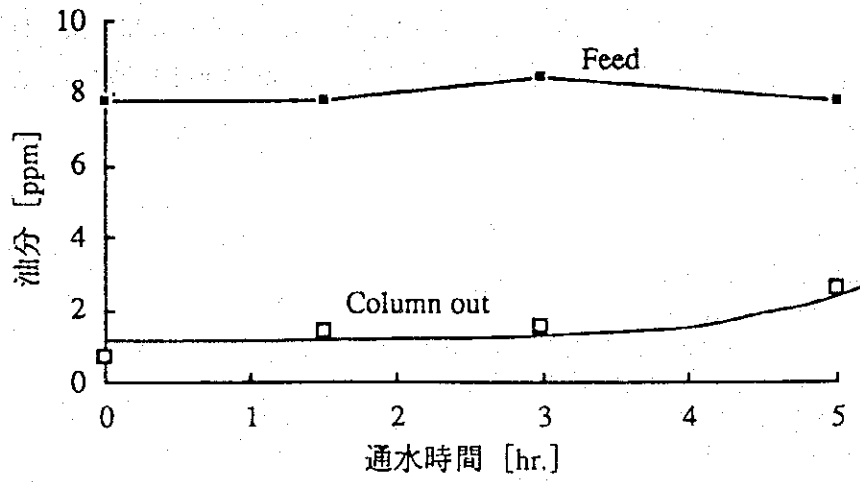


Fig. 13 "Fig. 10 Case 2" における砂濾過塔入口のフロック (×100)

(8.1.2.B)

" Fig.10 Case 1 "における砂濾過



" Fig.10 Case 2 "における砂濾過

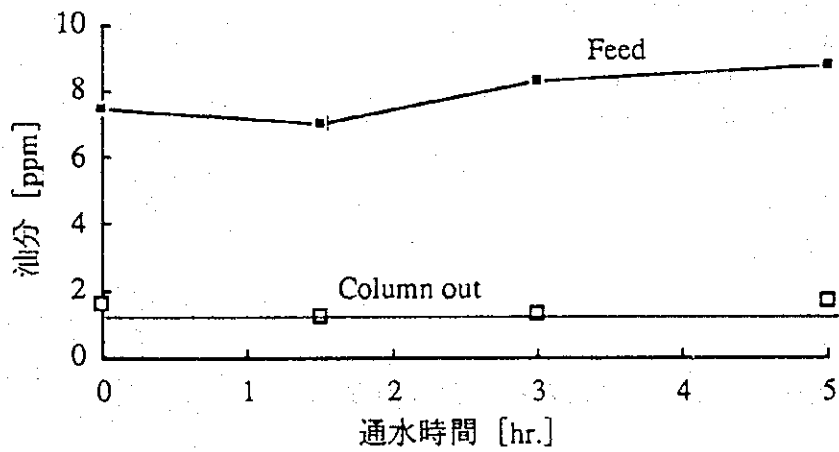


Fig.14 凝集剤添加法の違いによる砂濾過

(8.1.2.B)

2. 凝集条件の検討

(1) 目的

“3.1 ビーカースケールでの検討”で行なった、ビーカースケールにて検討した凝集条件最適条件検討結果を基にして、 $\phi 10\text{cm}$ カラムを用いての凝集濾過を行ない、油分除去能を把握する。

(2) 実験方法

器具・試薬

油分添加調整装置
油分吸着除去装置
蛍光分光光度計（日本分光 FP-770）
顕微鏡（オリンパスBHS-PC-B-SW）
分液漏斗(100ml)
ガラス製漏斗
分液漏斗振盪機（岩城 KM-SHAKER, V-SN）
濾紙（Advantec 5A, $\phi 11\text{cm}$ ）
メスフラスコ(25ml)
海水
A重油
イソオクタン（関東化学 蛍光分析用）
無水硫酸ナトリウム（和光 特級）
砂（0.6mm）
アンスラサイト(1.0mm)
塩化第二鉄（三恵化成）

油分測定法

蛍光光度法

手順

それぞれ以下のような手順にて操作を行なった。

(8.1.2.B)

1) 油分散海水の調製

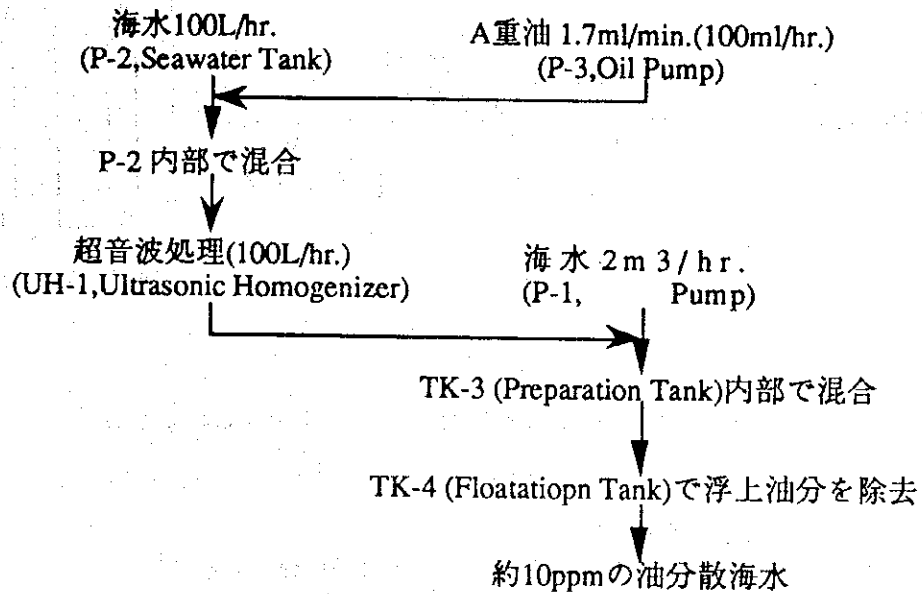


Fig. 15 油分添加調製装置による油分散海水調製法

調製した油分散海水に凝集剤を添加し、以下の項目について検討を行なった。

共通実験条件

カラムサイズ : $\phi 10\text{cm}$, L 100cm

通水速度 : 80l/hr. (LV 10m/hr., SV 20/hr.) 及び
40l/hr. (LV 5m/hr., SV 10/hr.)

凝集剤 : 塩化第二鉄

凝集剤添加濃度 : 10, 20ppm(as FeCl_3)

2) 凝集剤添加による凝集効果の把握

- ・上記方法にて調製した油分散海水に10及び20ppmの凝集剤（塩化第二鉄）を添加した後、ただちに送液ポンプで混合させ、空の $\phi 10\text{cm}$ カラムユニット3本に通水する（Fig. 16）。カラム内での反応時間は流速を変化させることにより調整する。

(8.1.2.B)

- それぞれのカラム内に存在しているフロックサイズを観察する。

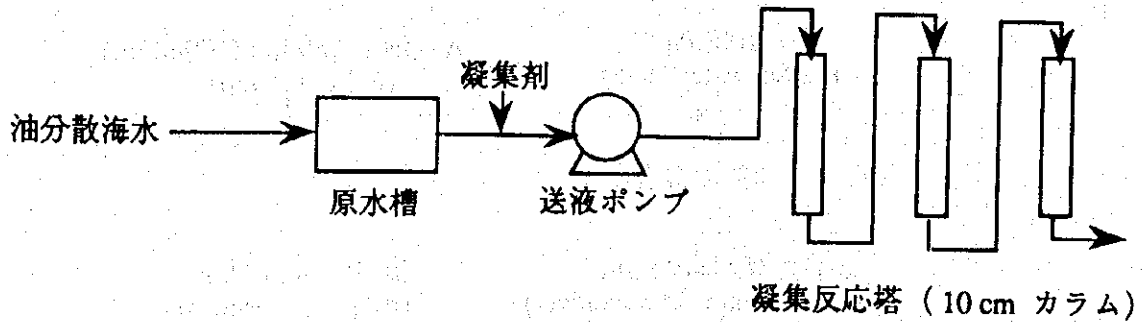


Fig. 16 凝集反応塔を使用したフロック形成実験フロー

実験条件

凝集反応塔： $\phi 10\text{cm}$, L 100cm；3本

凝集反応時間：5, 10, 15分(LV 10m/hr., SV 20/hr.) 及び
10, 20, 30分(LV 5m/hr., SV 10/hr.)

3) 凝集条件の違いによる油分除去能

- 上記方法にて調製した油分散海水に10及び20ppmの凝集剤（塩化第二鉄）を添加した後、ただちに送液ポンプで混合させ、 $\phi 10\text{cm}$ カラムユニットに通水する（Fig. 17）。1本目は凝集反応塔，2，3本目は凝集濾過塔として使用する。カラム内での反応時間は流速を変化させることにより調整する。
- それぞれのカラム出口から試料を採取し、油分測定を行なう。

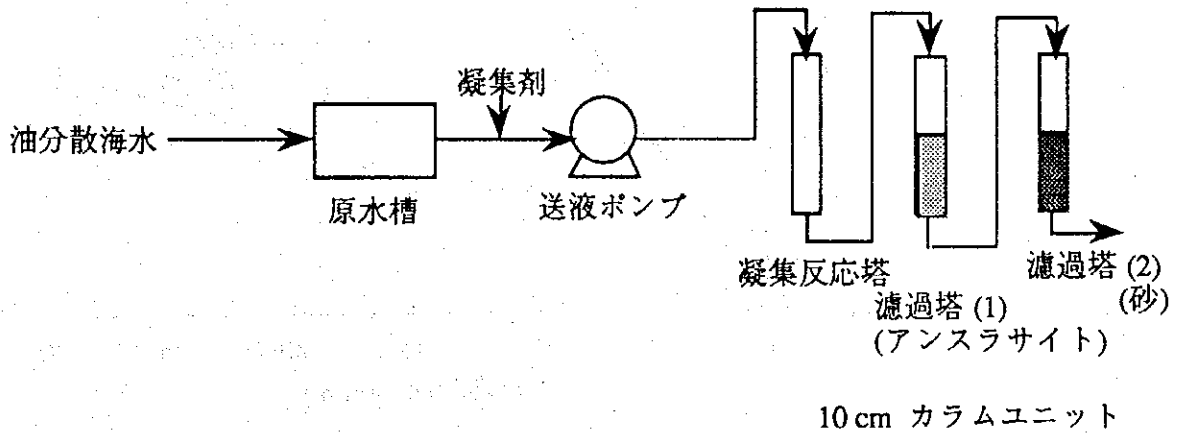


Fig. 17 凝集濾過法による油分除去実験フロー

実験条件

濾材 材：アンスラサイト(1.0mm)，砂(0.6mm)

濾材 高：50cm

凝集反応時間：9分(LV 10m/hr.，SV 20/hr.)及び

15分(LV 5m/hr.，SV 10/hr.)

測定条件

スリット幅：励起 10nm，蛍光 10nm

励起波長：310nm

蛍光波長：343nm

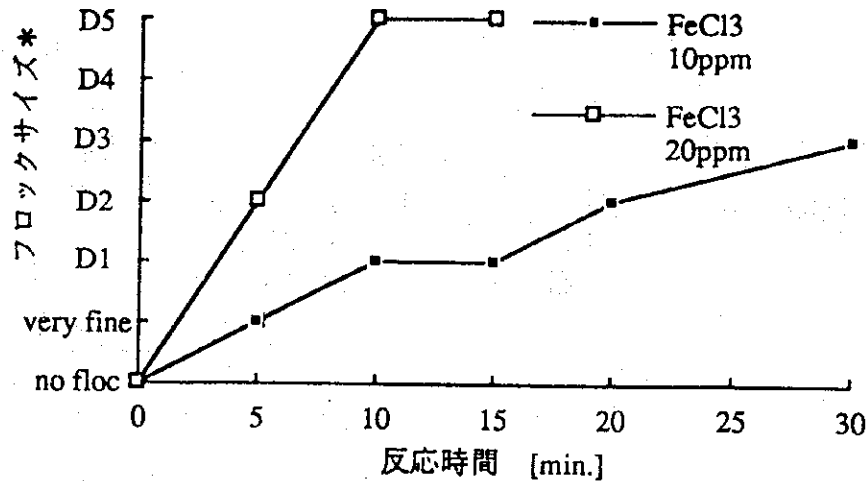
(3) 結果及び考察

1) 凝集剤添加による凝集効果の把握

Fig. 18にそれぞれの凝集剤濃度における反応時間と観察された最大サイズのフロックの関係を示した。観察された最大サイズのフロックは反応時間が同じ場合には凝集剤20ppmの場合のほうが10ppmの場合より大きかった。このことは凝集剤濃度が高いほど凝集効果が大きいことを示している。

しかし、この実験系で観察されたフロックはそのほとんどが非常に微細なものであり、凝集剤の濃度や反応時間の影響は認められなかった。このことはカラムを凝集反応塔として利用した場合、その中での油分散海水と凝集剤はカラムの中を層流に近い状態で流れているだけであり、フロック同士が接触する確率はビーカー内での凝集反応と比較して非常に小さいため、なかなかフロックは成長しないこと、また、カラム間を連結する配管の太さがカラムの直径と比較して細いため、その間では線流速が上昇することによる剪断力の増加によってフロックが破壊されてしまうためと思われる。

(8.1.2.B)



* : ここでのフロックサイズは試料中に認められたフロックの最大クラスのもの
(凝集剤濃度、反応時間に関わりなく、ほとんどのフロックは非常に微細)

Fig. 18 凝集剤濃度、反応時間とフロックサイズの関係
(凝集反応塔使用)

2) 凝集条件の違いによる油分除去能

Fig. 19に運転条件(凝集条件)を変えたときの油分除去能を示した。どの条件でも油分除去能は大差なく、凝集濾過により約1~2 ppmまで油分は除去されたがこれ以上の油分除去はできなかった。

従って、凝集条件は使用する凝集剤使用量に由来するコストや凝集剤添加量が多い場合のフロック生成量の増加に由来する破過時間の短縮による逆洗頻度の増加などの点から凝集剤添加量は10ppmの方が好ましいと考えられる。

各試料を顕微鏡で観察したところ、最初の濾過塔(アンスラサイト)及び次の濾過塔(砂)出口では、入口試料で見られた多量のフロックと、それに付着した油滴は除去され、油滴は認められなかった(Fig. 20~22)。

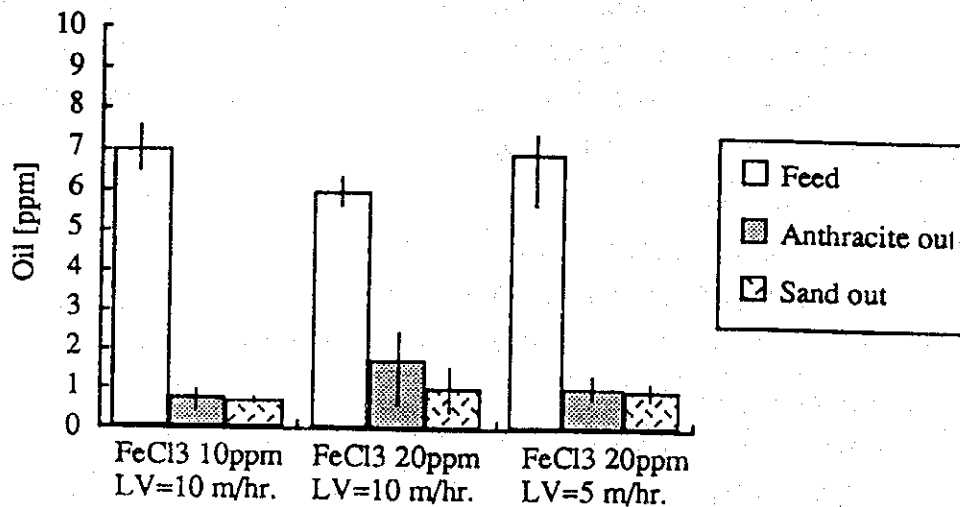


Fig. 19 凝集条件の違いによる油分除去能の比較

(8.1.2.B)



Fig. 20 濾過塔 (1) 入口

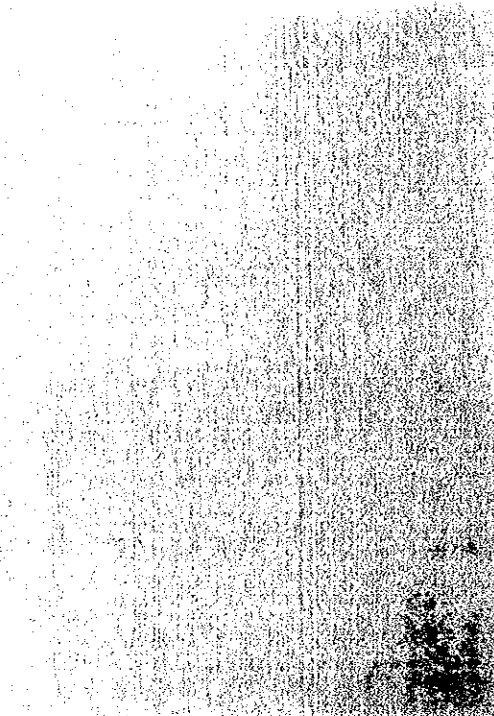


Fig. 21 濾過塔 (1) 出口

(8.1.2.B)

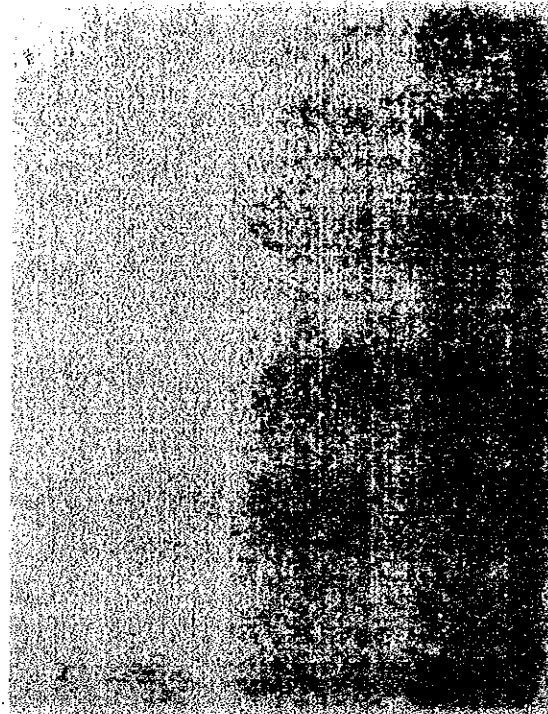


Fig. 22 濾過塔(2)出口

これらの結果から以下のことが考えられる。

- ・ A重油を分散させたとき、その成分は分散油分と溶解性油分に分かれてそれぞれ一定の割合で海水中に存在する。分散油分は顕微鏡で油滴として観察されるが溶解性油分は観察できない。
- ・ 凝集反応により分散油分の大部分は凝集剤（塩化第二鉄）に由来する水酸化第二鉄のフロックに捕捉される。
- ・ アンスラサイトカラムにより、フロックに捕捉された油滴（分散油分）は除去されるが、溶解性油分は除去されない。この溶解性油分は次の砂濾過塔によっても除去されない。
- ・ 溶解性油分は凝集濾過法では除去不能であり、これが本法での除去の限界である。

上記一連の仮設を立証するには以下のことが確認できればよい。

- ・ 各種油分の油分散海水中の溶解性油分を分離し、その割合を測定し、それがほぼ一定であることを確認する。
- ・ 凝集濾過処理における各ステップでの試料について溶解性油分の量を測定し、凝集濾過後の試料中における油分の大部分が溶解性油分であることを確認する。

(8.1.2.B)

4. 溶解性油分の測定

(1) 目的

油分散海水中の油分の除去として凝集濾過法について検討を行ってきた結果、凝集処理条件の最適化をはかっても、除去できない油分があることが明らかとなった。これまで得られた各種実験結果などにより、これら除去できない油分の多くは溶解性油分であることが考えられる。

ここでは、上記考察についての確認を行なうため、メンブレンフィルターにて分散油分を除去し、膜を透過した油分（溶解性油分）の性状についての検討を行なう。

(2) 実験方法

器具・試薬

GC-MS分析装置

蛍光分光光度計（島津 RF-1501）

顕微鏡（オリンパス VANOX-S, AH-2）

超音波ホモジナイザー（超音波工業 USH-300Z20S）

振盪器（ヤマト科学, SA-31）

分液漏斗(100ml)

ガラス製漏斗

濾紙(Advantec 5A, ϕ 11cm)

メスフラスコ(25ml)

ビーカー

ピペット

メンブレンフィルター（ミリポア, ϕ 47mm, 材質：ポリカーボネイト,
孔径 0.4, 0.2 μ m）

フィルターホルダー（ミリポア, ϕ 47mm用, 材質：ポリプロピレン）

シリンジ（50ml用, 材質：ポリプロピレン）

Kuderna-Danish 濃縮装置

海水

ディーゼルオイル No. 2

無水硫酸ナトリウム（関東化学, 特級）

イソオクタン（Fisher Science, HPLC グレード）

四塩化炭素（BDH, 分析用グレード）

メチレンクロライド（Fisher, Optimaグレード）

油分測定法

蛍光光度法

GC-MS分析条件

Analyzer : HP 5880-GC-MSD HP 5970B

Recorder : HP Plotter 7475A

Column : HP 1, 25m capillary

Quantity of injected volume : 3 μ l

(8.1.2.B)

Temperature of column oven	: 50°C
Temperature of interface	: 280°C
Injection temperature	: 250°C
Gradient of column temperature	: 1) Initial : 50°C, 3 min.
	2) Gradient : 10°C/min.
	3) Finishing : 280°C, 10 min.

測定条件

スリット幅 : 励起 10nm, 蛍光 10nm
励起波長 : 305nm
蛍光波長 : 336nm

手順

1) 油分散海水の調製

- ・ 1Lの海水をペリスタポンプで超音波ホモジナイザー内を循環させながら、2.5mlのディーゼルオイルを海水の循環しているシリコンチューブに注入し、そのまま10分間超音波処理を行なう。
- ・ 得られた濃厚油分散海水を海水で適当な濃度に希釈する。

2) メンブレンフィルターの選定

- ・ 1) に従っておよそ10ppmの油分散海水を調製する。
- ・ 上記油分散海水50mlを攪拌しながら容器低部からシリンジに採取する。
- ・ 孔径0.4及び0.2 μ mのメンブレンフィルターをセットしたそれぞれのフィルターハウジングにシリンジを接続し、加圧濾過する。
濾過の際、油滴が変形することにより濾液側に移行しないように過度の圧力をかけないように注意する。
- ・ 濾過前後の油分を蛍光光度法により測定、比較する。

3) 溶解性油分の成分分析

超音波法で調製した油分散海水の油滴径はおよそ1~3 μ m程度である。この油分散海水を孔径0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過した濾液中の油分を溶解性油分とした。

- ・ 1) に従っておよそ10ppmの油分散海水を調製する。
- ・ 上記油分散海水を吸引濾過装置を用い、2) で選定したメンブレンフィルター（孔径0.2 μ m）で濾過する。
- ・ 濾液の成分分布をGC-MSで分析する。

4) 油分散海水中における溶解性油分の存在比の把握

- ・ 1) に従って各種濃度の油分散海水を調製する。
- ・ 上記油分散海水50mlを攪拌しながら容器低部からシリンジに採取する。

(8.1.2.B)

- ・孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターをセットしたフィルターハウジングにシリンジを接続し、加圧濾過する。
- 濾過の際、油滴が変形することにより濾液側に移行しないように過度の圧力をかけないように注意する。
- ・濾過前後の油分を蛍光光度法により測定、比較する。

(3) 結果及び考察

1) メンブレンフィルターの選定

Table 2 に二種の孔径のメンブレンフィルターで濾過したときの濾過前後での油分を示した。この結果及び国内実験の結果 (Table 5) から、孔径 0.2 、 $0.4\mu\text{m}$ のどちらであっても出口油分には大差なく、どちらを用いても溶解性油分と分散油分を分離できると考えられる。ただし、実際の使用の際には過度の圧力で濾過を行なってしまった場合、油滴が変形して膜を透過する可能性があるが、孔径の小さい膜の方がその可能性は小さいと考えられるので、今後の実験では孔径 $0.2\mu\text{m}$ のタイプを使用することにした。

Table 2 メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過

フィルター孔径 [μm]	濾過前油分 [ppm]	濾過後油分 [ppm]
0.4	13	0.6
0.2	13	0.8

2) 溶解性油分の成分分析

Fig. 23 に油分散海水を孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過した前後及びそのバックグラウンドとして海水を同じ膜で濾過したときのGC-MSでのクロマトグラムを示した。油分散海水を濾過した場合、ほとんどすべての油分は除去されてしまったが、ごく一部の成分は除去しきれずに残存していることが確認された。これらの物質の同定は試料の絶対量が十分でなかったため一部の成分に対してのみ判明し、キシレン及びメチルナフタレンという低分子の芳香族化合物が存在していることが確認された。

国内でA重油を用いて同様の実験を実施したときの膜濾過後の成分として今回同定されたキシレン、メチルナフタレンの他にトリメチルベンゼン、ナフタレン、ジメチルナフタレンが同定された (Fig. 23)。

これらはすべて低分子の芳香族化合物であり、その溶解度は炭素数が大きいほど小さくなるが、Table 3 に示すように、芳香族化合物の溶解度は同じ炭素数のパラフィン類と比較して非常に大きい。したがって、今回検出されたこれら化合物も溶解性の成分であると考えられる。

(8.1.2.B)

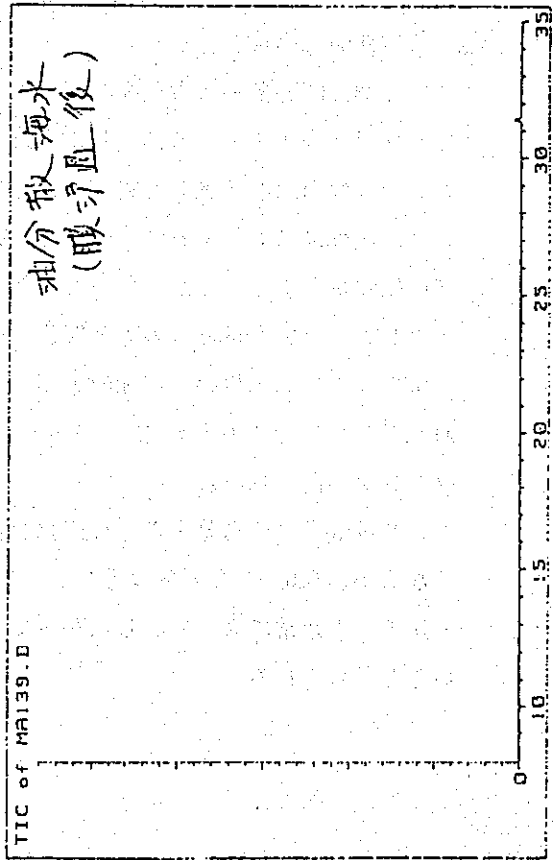
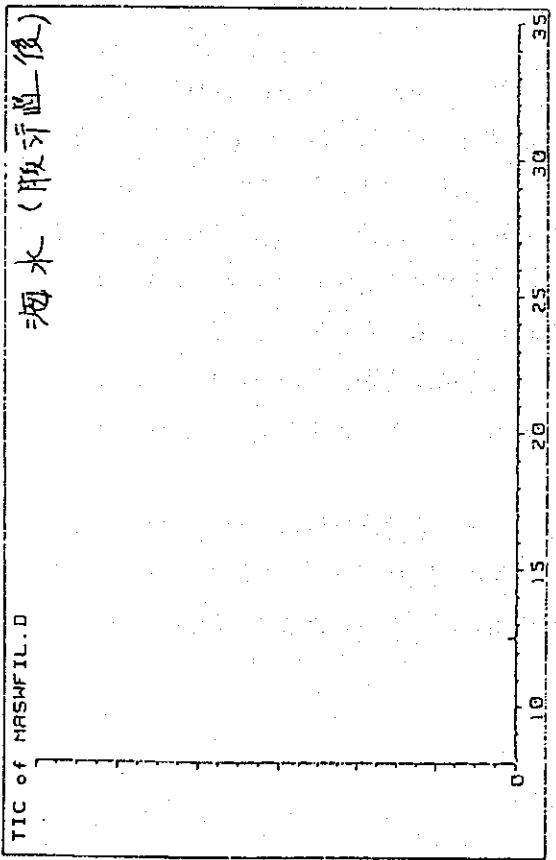
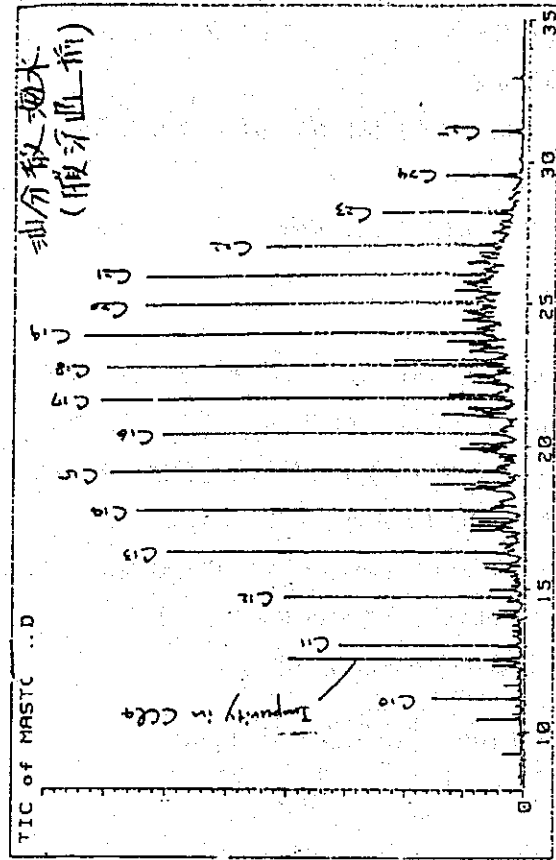
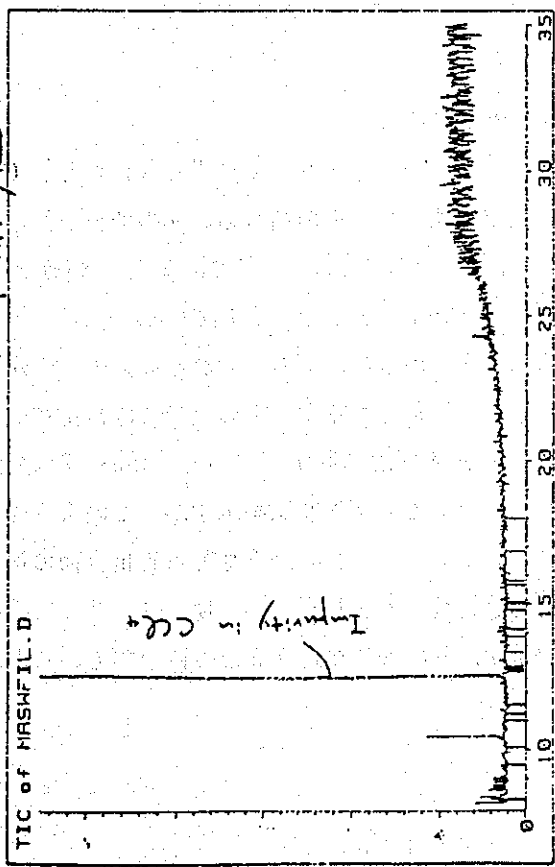
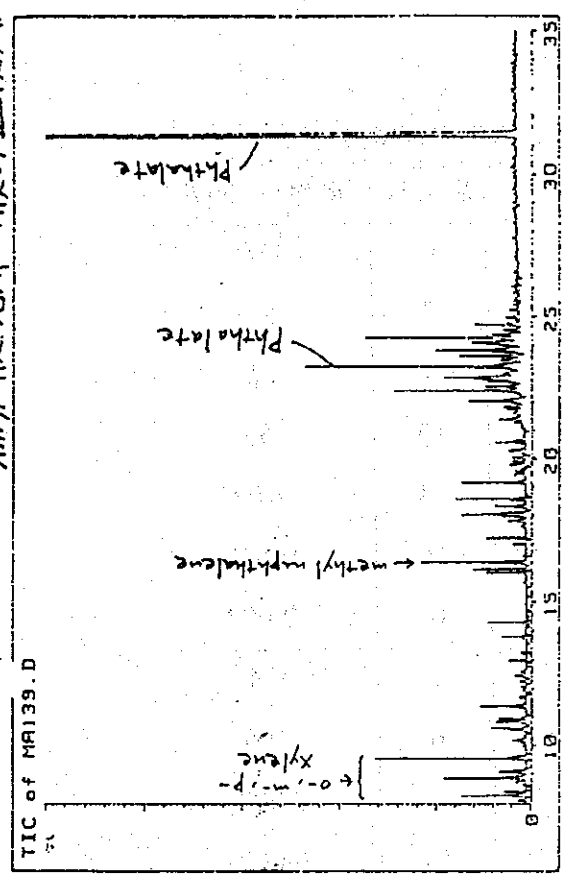


Fig. 23 メンブレンフィルターによる油分散海水の透過 (1)

海水(膜通過後, 拡大)



油分散海水(膜通過後, 拡大)



(8.1.2.B)

Fig. 23 メンブレンフィルターによる油分散海水の透過 (1) (続)

(8.1.2.B)

Table 3 各種炭化水素の溶解度⁵⁾

	化合物	炭素数	溶解度 [mg/L]
芳香族	ベンゼン	6	1780
	トルエン	7	515
	キシレン	8	175
	ナフタレン	10	50
	フェナントレン	14	1.07
	アンスラセン	14	0.075
	クリセン	18	0.002
パラフィン	メタン	1	24
	n-ヘキサン	6	9.5
	n-ドデカン	12	0.0037
	n-オクタデカン	18	0.0021
	n-トリアコンタン	30	0.002

3) 油分散海水中における溶解性油分の存在比の把握

油分散海水を上記の実験で選定したメンブレンフィルターで濾過し（ただし、この濾液中の油分は溶解性油分であることを前提とする）、その油分の、元の油分散海水中の油分に対する割合を求めたところ、約10%程度とほぼ一定であることが確認され（Table 4）、この結果は国内実験結果（Table 7）とほぼ一致していた。

ただし、ディーゼルオイルに含まれる海水中の溶解性と考えられる油分のほとんどは前項に示したようにほとんどが芳香環をもつ物質であるが、その定量には検量線作成の標準試料にディーゼルオイルを使用した蛍光光度法で測定している。Table 5に文献に示されたクリセンについての各原油などに対する蛍光強度比を示すが、このように油種の違いによりその蛍光強度比は異なり、また、クリセンのような芳香族化合物の蛍光強度は原油のような各種炭化水素の混合物と比較して著しく高い。従って、ここでの溶解性と考えられる油分及びその油分散海水中における存在比は高めの値がでていられる。

(8.1.2.B)

Table 4 メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過

油分 [ppm]		濾過後/濾過前
濾過前	濾過後	
6.1	0.6	0.10
6.3	0.4	0.06
7.6	0.8	0.11
8.1	0.6	0.07
8.7	1.0	0.11
平均		0.09

Table 5 クリセンに対する各原油などの蛍光強度⁶⁾

油種	蛍光強度比
クリセン	1.000
イラニアンライト原油	0.150
アラビアンヘビー原油	0.152
オーマン原油	0.145
ミナス (スマトラ) 原油	0.140
大慶 (中国) 原油	0.160
燃料油 (A重油)	0.046

(8.1.2.B)

(参考) 国内実験結果

(1) 実験方法

器具・試薬

ガスクロマトグラフ分析装置
蛍光分光光度計 (日本分光 FP-770)
顕微鏡 (オリンパス BHS-PC-B-SW)
超音波洗浄器 (BRANSON B 5200 ; 47kHz, 120W)
分液漏斗(100ml)
ガラス製漏斗
分液漏斗振盪機 (岩城 KM-SHAKER, V-SN)
濾紙 (Advantec 5A, ϕ 11cm)
メスフラスコ(25ml)
三角フラスコ (1L)
ピーカー
ピペット
メンブレンフィルター (ミリポア, ϕ 47mm, 材質: PTFE, 孔径: 1.0, 0.4, 0.2 μ m)
フィルターホルダー (ミリポア, ϕ 47mm用)
シリンジ (50ml用)
海水
A重油
イソオクタン (関東化学 蛍光分析用)
無水硫酸ナトリウム (和光 特級)

油分分析法

蛍光光度法

手順

1) 油分散海水の調製

Fig. 24に従い油分散海水を調製した。

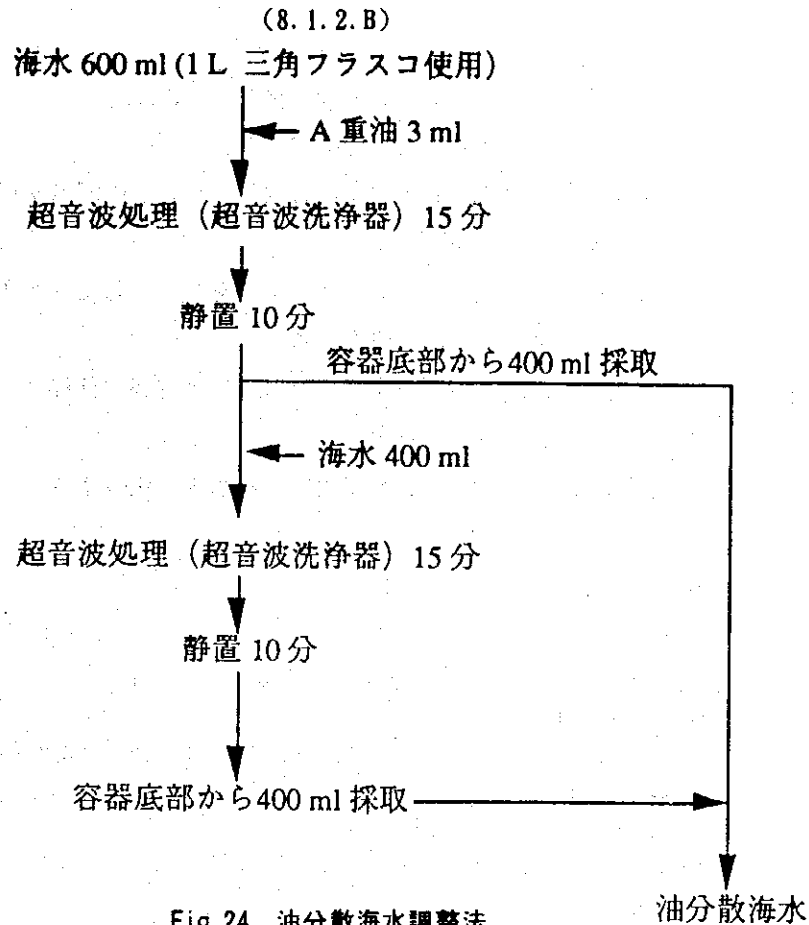


Fig. 24 油分散海水調整法

2) メンブレンフィルターの選定

- ・ 1) に従って油分散海水を調製する。
- ・ 上記油分散海水を海水で希釈後、50mlを攪拌しながら容器底部からシリンジに採取する。
- ・ 孔径1.0, 0.4, 0.2 μ mのメンブレンフィルターをセットしたそれぞれのフィルターハウジングにシリンジを接続し、加圧濾過する。
濾過の際、油滴が変形することにより濾液側に移行しないように過度の圧力をかけないように注意する。
- ・ 濾過前後の油分を蛍光光度法により測定、比較する。

3) 溶解性油分の成分分析

超音波法で調製した油分散海水の油滴径はおおよそ1~3 μ m程度である。この油分散海水を孔径0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過した濾液中の油分を溶解性油分とした。

ここでは、調製した油分散海水をそのまま0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過し、これを四塩化炭素で抽出し、各種GC法にて成分分析を行なった。

(8.1.2.B)

4) 油分散海中における溶解性油分の存在比の把握

- ・ 1) に従って油分散海水を調製する。
- ・ 上記油分散海水を各種濃度に希釈し、それらの50mlを攪拌しながら容器底部からシリンジに採取する。
- ・ 孔径 $0.2\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターをセットしたフィルターハウジングにシリンジを接続し、加圧濾過する。
濾過の際、油滴が変形することにより濾液側に移行しないように過度の圧力をかけないように注意する。
- ・ 濾過前後の油分を蛍光光度法により測定、比較する。

GC測定条件

1) GC-D

Device Model : Shimadzu GC-9A
Detector Model : FID
Column Type : $1\text{m} \times 2.6\text{mm}$, OV-101・5%・80/100mesh
Carrier Gas Type : N_2
Oven Temp Program : $50 \sim 340^\circ\text{C}$
Oven Temp Program Rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2) GC-AED

Detector Type : AED (Atomic Emission Detector)
Column Type : HP-1 ($25\text{m} \times 0.2\text{mm} \times 0.5\mu\text{m}$)
Oven Temp Program : $50^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$
Oven Temp Program Rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Carrier Gas Type : He
Split Ratio : 95 : 1

3) GC-MS (四重極型 MS)

Detector Type : MSD (Mass Selective Detector)
Column Type : DB-1 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)
Oven Temp Program : $50^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$
Oven Temp Program Rate : $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
Carrier Gas Type : He
Split Ratio : 70 : 1

4) GC-MS (磁場型 MS)

Detector Type : MSD (Mass Selective Detector)
Column Type : DB-1 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)
Oven Temp Program : $80^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$
Oven Temp Program Rate : $8^\circ\text{C}/\text{min}$.
Carrier Gas Type : He
Split Ratio : 70 : 1

測定条件

スリット幅：励起 10nm, 蛍光 10nm
 励起波長：310nm
 蛍光波長：343nm

(3) 結果及び考察**1) メンブレンフィルターの選定**

Table 6 に三種の孔径のメンブレンフィルターによる濾過前後の油分を示した。この結果からどちらの孔径であっても出口油分に大差なく、どちらの膜を用いても油分散海水から溶解性油分を分離できると考えられる。ただし、濾過の際、過度の圧力がかかった場合には油滴が変形し、膜を通過する可能性があるため、ここではその可能性の少ないと考えられる孔径0.2 μ mの膜を選択した。

Table 6 メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過

フィルター孔径 [μ m]	濾過前油分 [ppm]	濾過後油分 [ppm]
1.0	1.1	0.2
0.4	1.1	0.2
0.2	1.1	0.1

2) 溶解性油分の成分分析

濾過前後の試料についての成分分布を比較したところ、Fig. 25に示すように濾過後の試料の成分分布は濾過前のそれとは全く異なり、低沸点側にいくつかの特定の物質のピークが認められた。

これらの濾液中の油分の成分分析を行なった結果、ナフタレン類が主たる成分であることが判明した。これらは沸点範囲が220~260 $^{\circ}$ C程度であり、A重油の範囲のものであることが確認された。また、これらはブランクとして調べた海水中には認められなかったため、A重油由来であると考えられる。

例えば、ナフタレンの水に対する溶解度は50ppmと大きくはないが、ここでは海水中にわずかに溶解したこれらの化合物が検出されたことになる。

油分散海水中にはこれらの化合物が溶解しており、これらが凝集濾過法では除去できない油分として検出されていると考えられる。

Fig. 26での不確定成分はGC-AEDの結果から酸素が検出されたため分子量284のエステルであると考えられる。続いて行なったGC-MSの結果から $C_{18}H_{28}O_4$ であることが確認されたが構造までは断定できなかった。この成分は実験操作中に混入したフタル酸エステルと考えられる (Fig. 27~29)。

(8.1.2.B)

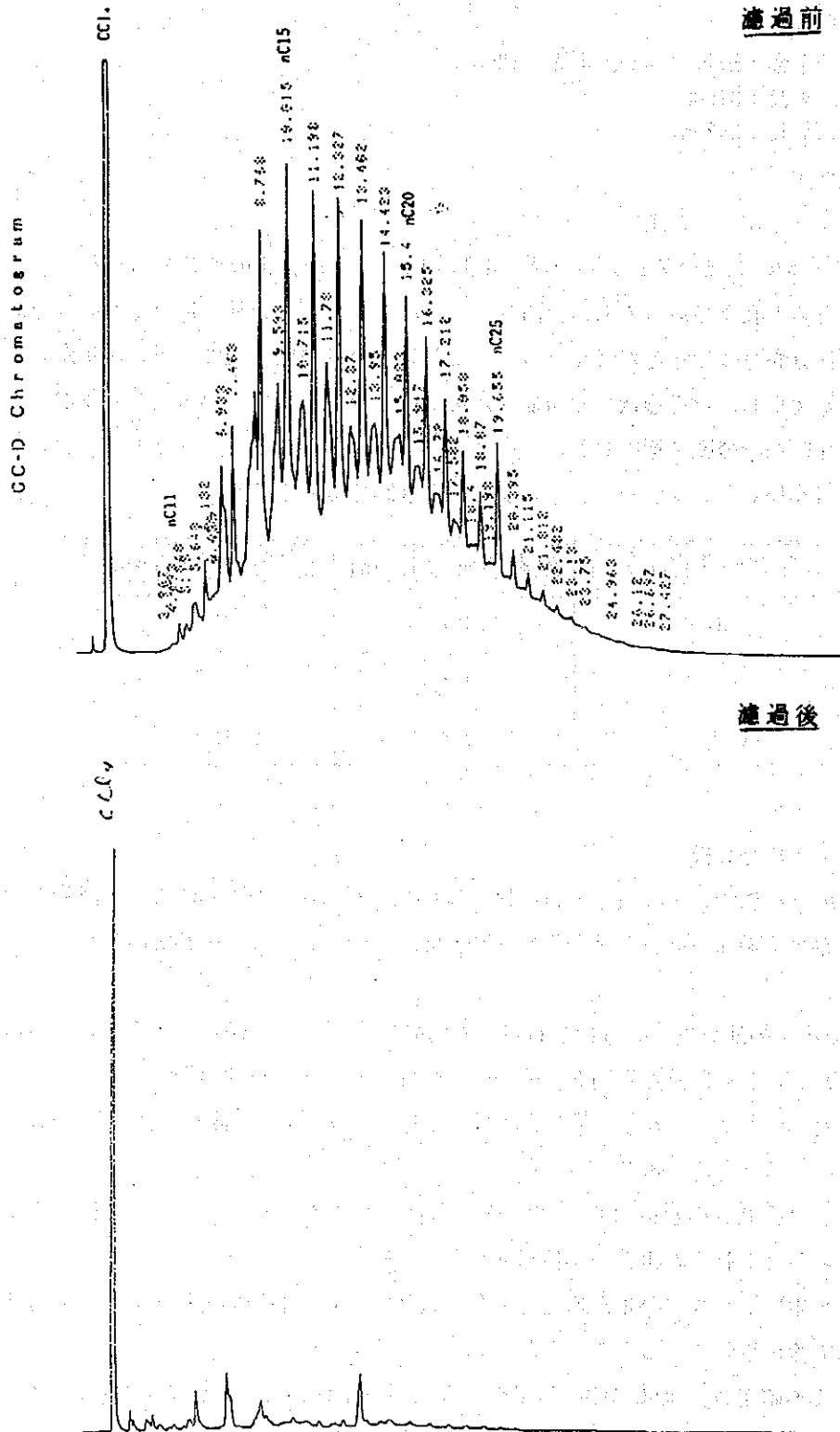


Fig. 25 メンブレンフィルターによる油分散海水の濾過 (2)

(8.1.2.B)

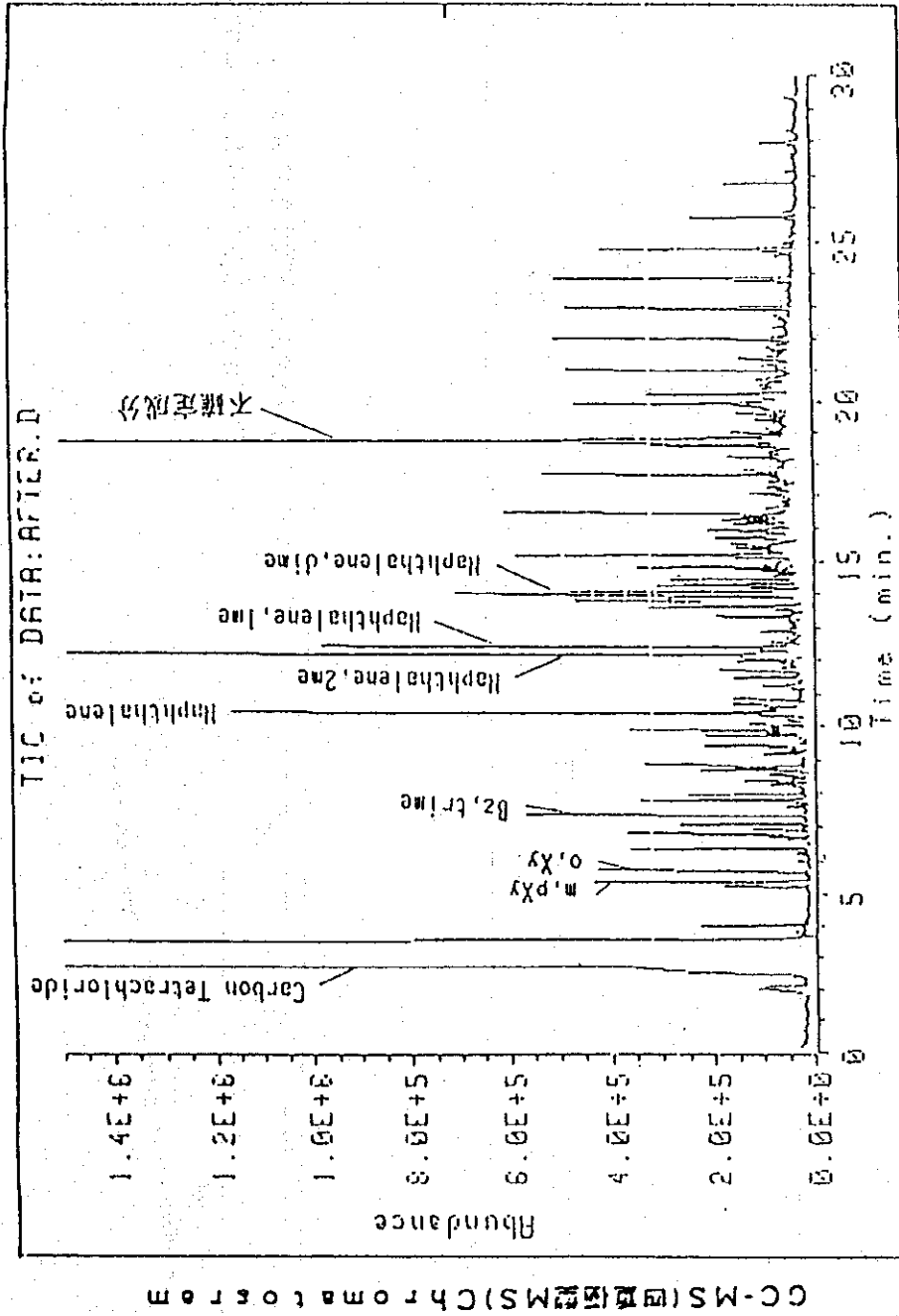
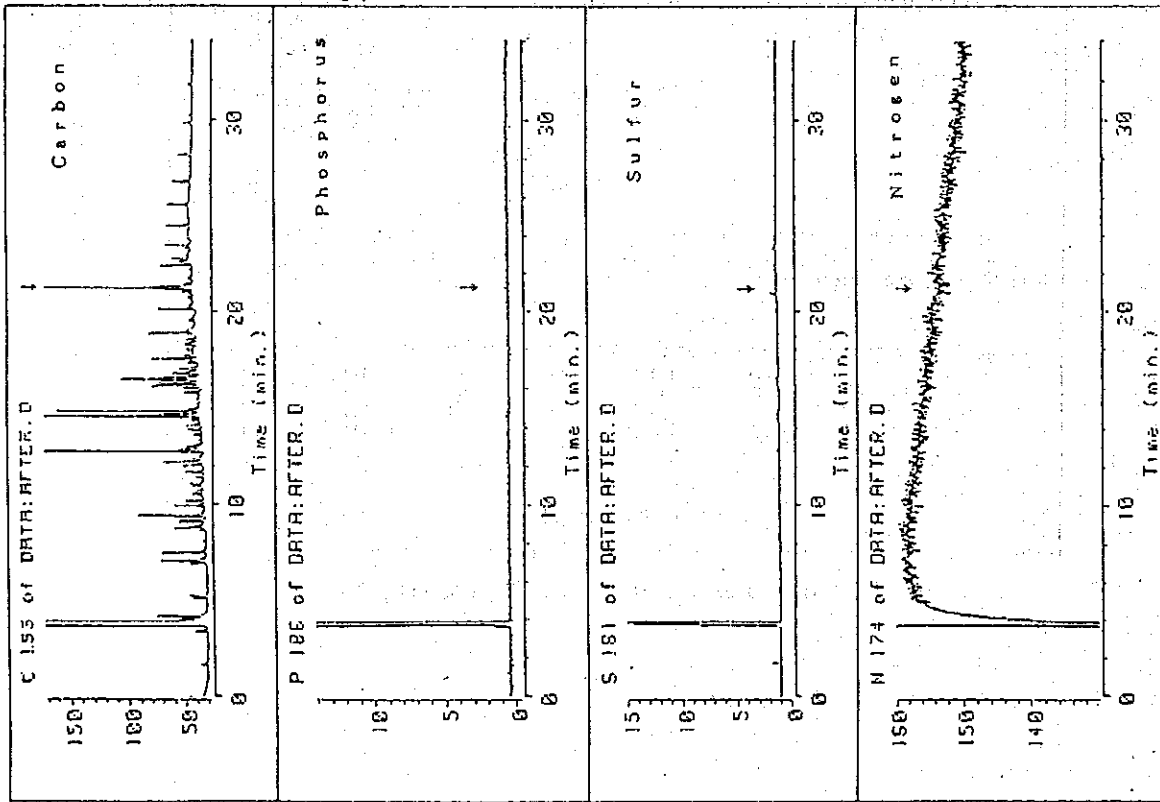
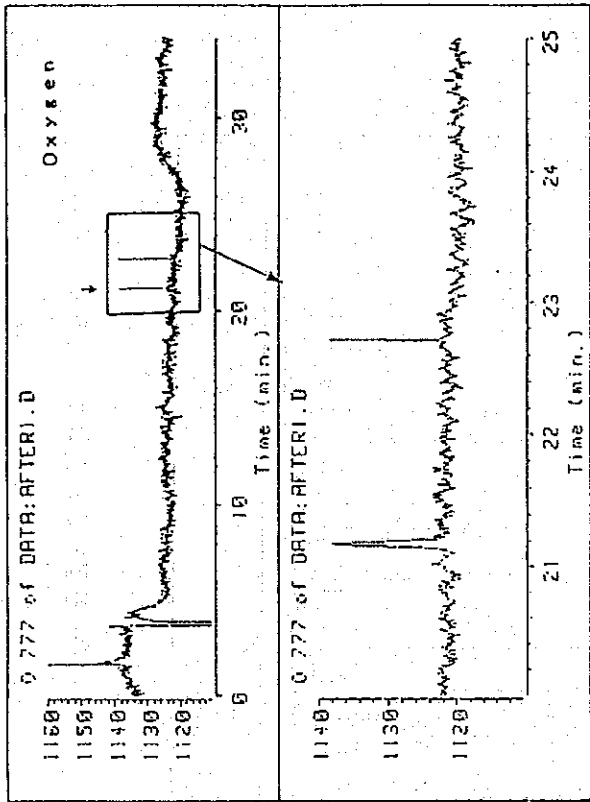


Fig.26 膜汚過後油分散水のGC-MS (四重極型MS) クロマトグラム

GC-AED Chromatogram



GC-AED Chromatogram



(8.1.2.B)

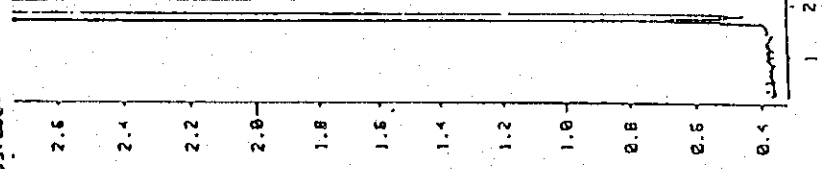
Fig. 27 膜透過後油分散海水に含まれる不確定成分のGC-AEDクロマトグラム

Date : 16-2-85 13:13

Ion Mode : CI-

Sample : Water
 Note :
 Inlet : External

3570864



GC-MS (磁場型MS) Chromatogram

← 不確定成分

Chemical Composition | Date : 17-Jun-84 09:50

Observed m/z	Estimated m/z	U.S.	C	H	O
244.1851	244.1851	10.2	3.0	14	21
255.1427	255.1427	17.4			
273.1425	273.1425	-3.5	2.1	12	21
211.1249	211.1249	41.8			
211.1234	211.1234	-2.7	2.5	12	18
112.1742	112.1742	41.5			
112.1287	112.1287	-13.6	3.0	11	18
128.0641	128.0641	-11.3	3.0	7	10
105.0447	105.0447	44.4			
105.0433	105.0433	-12.2	2.5	7	5
21.0410	21.0410	21.4			
21.0204	21.0204	-25.0	2.5	6	5
87.0594	87.0594	8.7			
87.0551	87.0551	-71.3	2.5	5	7

(8.1.2.B)

Fig. 28 展露過後油分散海水のGC-MS (磁場型MS) クロマトグラム

(8.1.2.B)

[Elemental Composition]
 Date: 12-Jan-68 0950
 Sample: 211
 Ion Mode: D+
 Scan: 1192
 RT: 17.28 min
 Formula: C₁₄H₂₀ MW: 200.31
 Mass Tolerance: 10ppm Scan 2 MW < 500, Xmax 2 MW > 500
 Normalization: 0.53 : -0.3 : 10.0

Observed m/z	Calcd	U.S.	C	H	O
242.1951	242.1951	U.S.	2.6	18	2.6
240.1881	240.1881	U.S.	2.6	18	2.6
228.1427	228.1427	U.S.	2.5	18	2.1
226.1450	226.1450	U.S.	2.5	18	2.1
211.1350	211.1350	U.S.	2.5	18	2.1
211.1324	211.1324	U.S.	2.5	18	2.1
182.1212	182.1212	U.S.	3.0	11	1.8
182.1207	182.1207	U.S.	3.0	11	1.8
176.0695	176.0695	U.S.	3.0	7	10.2
176.0661	176.0661	U.S.	3.0	7	10.2
107.0617	107.0617	U.S.	2.5	7	5.1
105.0652	105.0652	U.S.	2.5	7	5.1
39.5	39.5	U.S.	2.5	6	5.0
31.0610	31.0610	U.S.	2.5	6	5.0
31.0704	31.0704	U.S.	2.5	6	5.0
43	43	U.S.	2.5	5	7.0
43.0688	43.0688	U.S.	2.5	5	7.0
43.0644	43.0644	U.S.	2.5	5	7.0

Mass Spectrum

DATE: 16-Jun-68 18:28
 Ion Mode: D+
 Scan: 1249-1245
 Formula: C₁₄H₂₀ MW: 200.31
 Mass Tolerance: 10ppm Scan 2 MW < 500, Xmax 2 MW > 500
 Normalization: 0.53 : -0.3 : 10.0

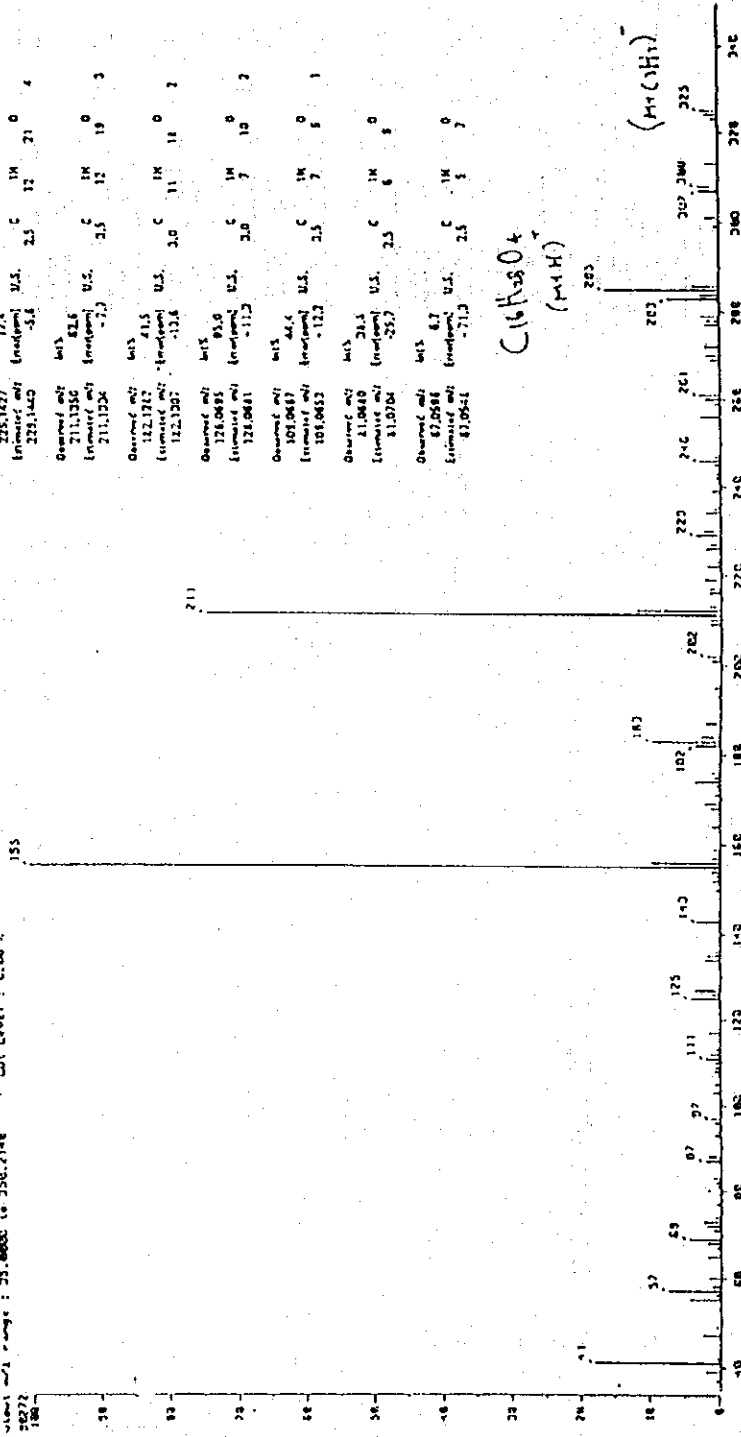


Fig. 29 膜濾過後油分散水に含まれる不確定成分のマススペクトル

(8.1.2.B)

3) 油分散海中における溶解性油分の存在比の把握

Table 7 に濾過の前後における油分を示した。このように濾液中の油分は濾過前の油分散海水中の油分のおよそ10%程度であり、ほぼ一定していた。このことから分散させたA重油のうちの一定の割合のものは溶解性油分として存在していると考えられる。

なお、油分測定法として用いた蛍光法は、芳香族環の発する蛍光を測定している。ここでは検量線作成の標準物質にA重油を使用しているため、このような芳香族物質の存在比がA重油と比較して多い試料の測定を行なった場合、油分は高めの値として測定されることになるので、その油分散海中における存在比も高めの値となっていることになる。

Table 7 油分散海水における膜濾過前後の油分

油分 [ppm]		濾過後/濾過前
濾過前	濾過後	
1.1	0.1	0.09
5.2	0.6	0.12
7.0	0.7	0.10
59.0	3.7	0.06
平均		0.09

(8.1.2.B)

5. 濾材の逆洗再生検討（逆洗流量の決定）

(1) 目的

濾材の再生能を評価するための水逆洗を実施するための最適逆洗流量を濾材ごとに決定する。

(2) 実験方法

器具・試薬

油分吸着除去装置

砂 (0.6mm)

アンスラサイト (1.0mm)

高分子濾材 (Chemceptor CM 121, 1.0mm)

手順

- ・各種濾材（活性炭を含む）を油分吸着除去装置の濾過塔に充填する。
- ・各種LVにて水道水を濾過塔に下向流で通水する。
- ・展開した部分の濾材高を測定し、LVと展開率の関係を求める。

(3) 結果

濾層の最適展開率は逆洗前の濾材の空隙比 (ε) によって決定する。最適展開率は次式にて表わされる。

$$\text{最適展開率} = (0.6 - \varepsilon) / 0.4 \times 100$$

それぞれの濾材の空隙比から、最適展開率を求め、そのときの各種濾材におけるLVを調べた結果、Table 8 のようになった。これに従って、逆洗により濾材の再生を行なう場合にはそれぞれここに示したLVで逆洗を行なう。ただし、水温が20℃からずれるときはTable 9 に示した数値を乗ずる必要がある。

(8.1.2.B)

Table 8 各種濾材の最適展開率及び LV

濾材	最適展開率 [%]	LV [m/hr.]
砂	30	50
アンスラサイト	30	30
高分子	30	10

Table 9 逆洗時の水温と乗数値

水温 (°C)	乗数値
10	0.91
20	1.0
30	1.08
40	1.15

(8.1.2.B)

6. まとめ

- 1) 各種調査の結果、前処理としては塩化第二鉄を用いての凝集濾過法が最も一般的な手法であり、ビーカースケール実験ではどの濾材を使用しても十分な油分除去を行なうことができることが確認された。
- 2) ベンチスケールでは、凝集剤添加により形成されたフロックは、その機械的強度が非常に弱く、送液ポンプを通過しただけで破壊されてしまうため破過までの時間が非常に短くなってしまう。空きカラムを凝集反応塔とすることによりフロックを成長させ、効果的な凝集濾過ができる。
- 3) 油分散海水をメンブレンフィルターで濾過した場合、濾過後試料中に存在する成分は濾過前試料中のそれと比較して非常に微量になりかつ成分分布も変化する。前者の成分は低分子の芳香性化合物が主であり、分子量及び構造から溶解性物質と考えられる。これらは油分散海水中にわずかに存在する溶解性油分がメンブレンフィルターにより分画されたものであると考えられる。

7. 参考文献

- (1) 化学技術研究書報告 193-202, 78 [4], 1983
- (2) 水質汚濁防止の技術と機器 産調出版
- (3) Hassan, Ata M. et.al, " Performance Evaluation of SWCC SWRO Plants Part II ", SWCC・Research Activities and Studies, 2, 94-121, 1991
- (4) 北川正博 他, " 原海水中の油除去に対する凝集剤の効果 ", 国際協力事業団, サウディアラビア王国 海水淡水化技術協力調査報告書, 1992
- (5) Mayan Kutty, P. C. et.al, " Monitoring of Oil Spill Contaminants in Water Samples from SWCC Desalination Plants at Al-Jubail and Al-Khobar ", SWCC・Research Activities and Studies, 2, 156-181, 1991
- (6) 吉村広三, " 海洋の油汚染と分析法 ", 環境と測定技術, 14 [11], 47-58, 1987

8. 1. 2. C. トリハロメタンの分析

(8.1.2.C)

目 次

1. 油汚染海中におけるトリハロメタンの生成 1
2. 油汚染海中のトリハロメタン生成に対する油分除去処理による効果 5

(8.1.2.C)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table. 1	各前処理段階における油分	7

(8.1.2.C)

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	油分散海水調製法	2
Fig. 2	低濃度塩素処理で生成するトリハロメタン	3
Fig. 3	高濃度塩素処理で生成するトリハロメタン	4
Fig. 4	油分回収プロセスの各ステップ別トリハロメタン濃度の推移	9
Fig. 5	油の成分組成とプロモホルム生成能の関係	10

(8.1.2.C)

8.1.2.C トリハロメタンの分析

海水淡水化プラントの取水口付近では貝類の付着による取水口の閉塞を防ぐため塩素注入を行なっている。このとき、海水中のある種の有機物と塩素が化学反応を起こして、発がん物質であるトリハロメタンが生成する可能性があるため、このような海水をそのまま海水淡水化プラントに用いるのは問題となる。ここではこの油汚染海水中のトリハロメタンの生成及びその除去に関する検討を行なう。

1. 油汚染海水におけるトリハロメタンの生成

(1) 背景・目的

海水淡水化プラントにおいて、取水した海水を塩素処理することによりトリハロメタン (THM) が生成することは既に知られているが、海水が油で汚染されたとき、それを塩素処理することによりどのような変化が起こるか興味深い。ここでは、油分散海水を塩素処理した場合におけるTHMの生成について調べた。

(2) 実験方法

器具・試薬

GC-ECD分析装置
TOC分析計 (島津 TOC-500)
超音波洗浄器 (Blackstone HT-1.9, 5A, 0.6kVA)
ビーカー
ピペット
三角フラスコ (1L)
A重油
海水

分析法

油分測定法 : TOC法
THM分析法 : パージトラップ法

THM分析条件

Analyser : HP-5880 (with 63Ni EC detector)
Purge trap autoinjector : Tekmer Model LSC-2
Adsorption column : Tenax column
Separation column : Fused silica capillary column DB 5 (30m×0.5mm/id)
Quantity of sample volume : 5ml
Temperature of adsorption : 180°C
Carrier gas : He
Make-up gas : N₂
Temperature of injector : 200°C
Temperature of detector : 250°C

(8.1.2.C)

Gradient of column temperature : 1) Initial : 40°C, 3 min.
2) Gradient : 8°C/min.
3) Finishing : 150°C

THM反応条件

反応温度 : 室温
反応照度 : 実験室光

手順

1) 油分散海水の調製

Fig.1 の手順で油分散海水を調製した。

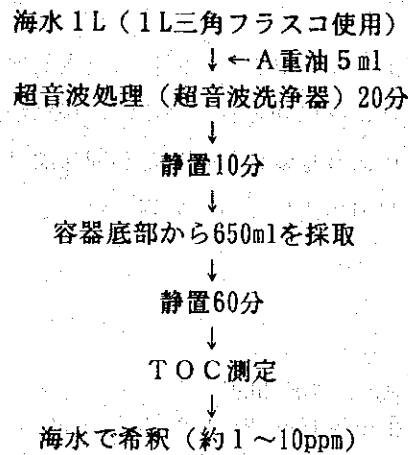


Fig. 1 油分散海水調製法

2) THM生成反応

実プラントにおいては取水後塩素殺菌を行なってから、脱塩ステップへ達するまで約10分間を要する。このため当初は塩素処理後の反応時間を10分間として行なうことを予定していたが、予備検討の結果、10分間の反応時間では塩素消費がほとんどなく、短すぎる事が判明した。そこで、反応時間をより長くしてTHMの生成を調べることにした。ここでは、油分散海水の濃度を約1~10ppm, 初期塩素添加量を低濃度(1.6ppm)及び高濃度(9ppm)の2種とした。

- ・ 1) に従って、調製した油分散海水に、NaOCl (1.6ppm及び9ppm) を添加し、塩素反応を行なわせる(~96時間)。この際、反応液はガラス容器(内容量70ml)に満たすことにより空気に触れないようにする。
- ・ 反応液をパージトラップ法にて回収し、GC-ECDにてTHMを分析する。

(3) 結果及び考察

Fig. 2, 3 に各塩素濃度におけるそれぞれのTHM毎の生成を示した。どの試料においても、THM一連の生成反応における最終生成物であるCHBr₃の濃度が各種トリハロメタンのなかで一番高かった。

(8.1.2.c)

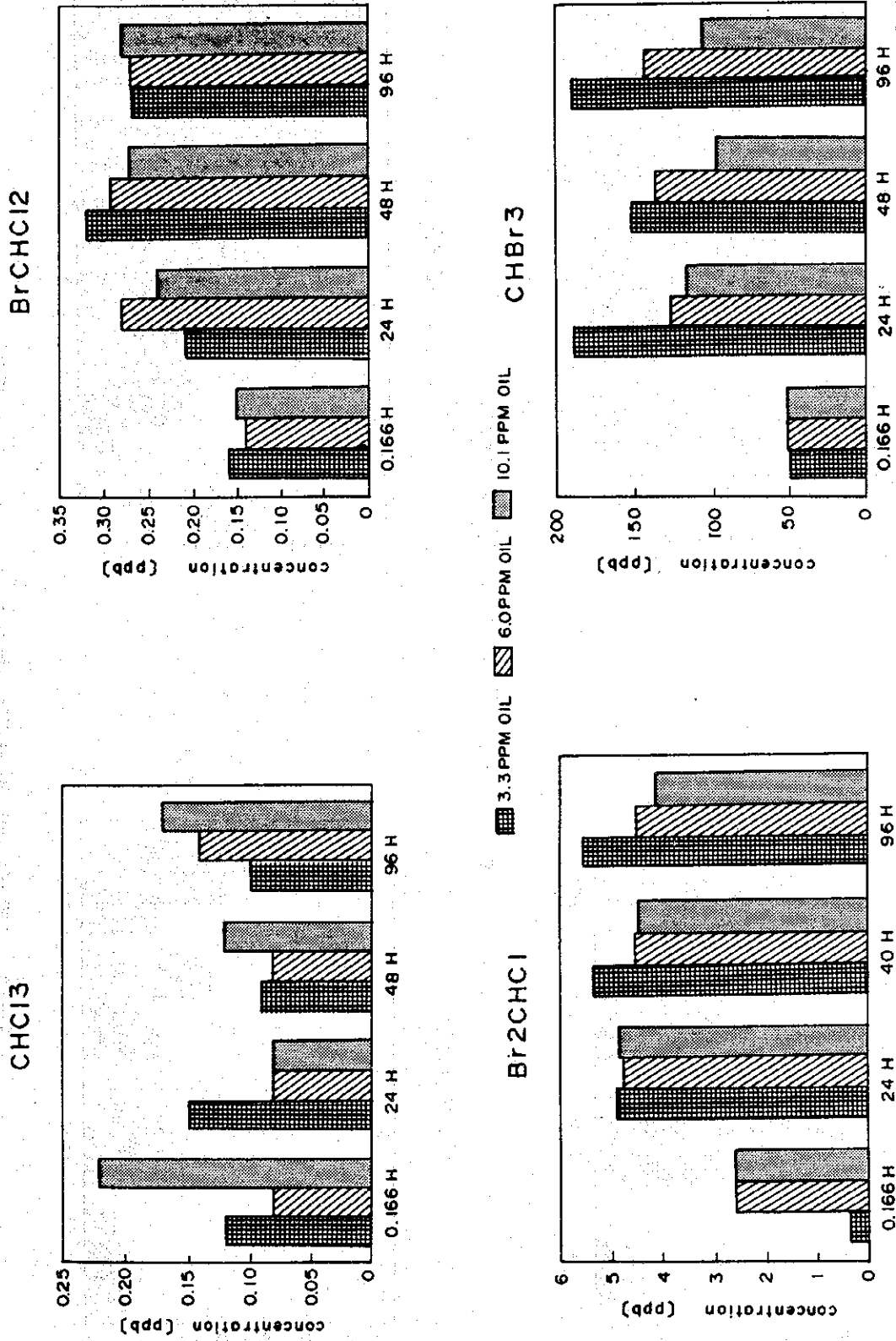


Fig.2 低濃度塩素処理で生成するトリハロメタン

(8.1.2.C)

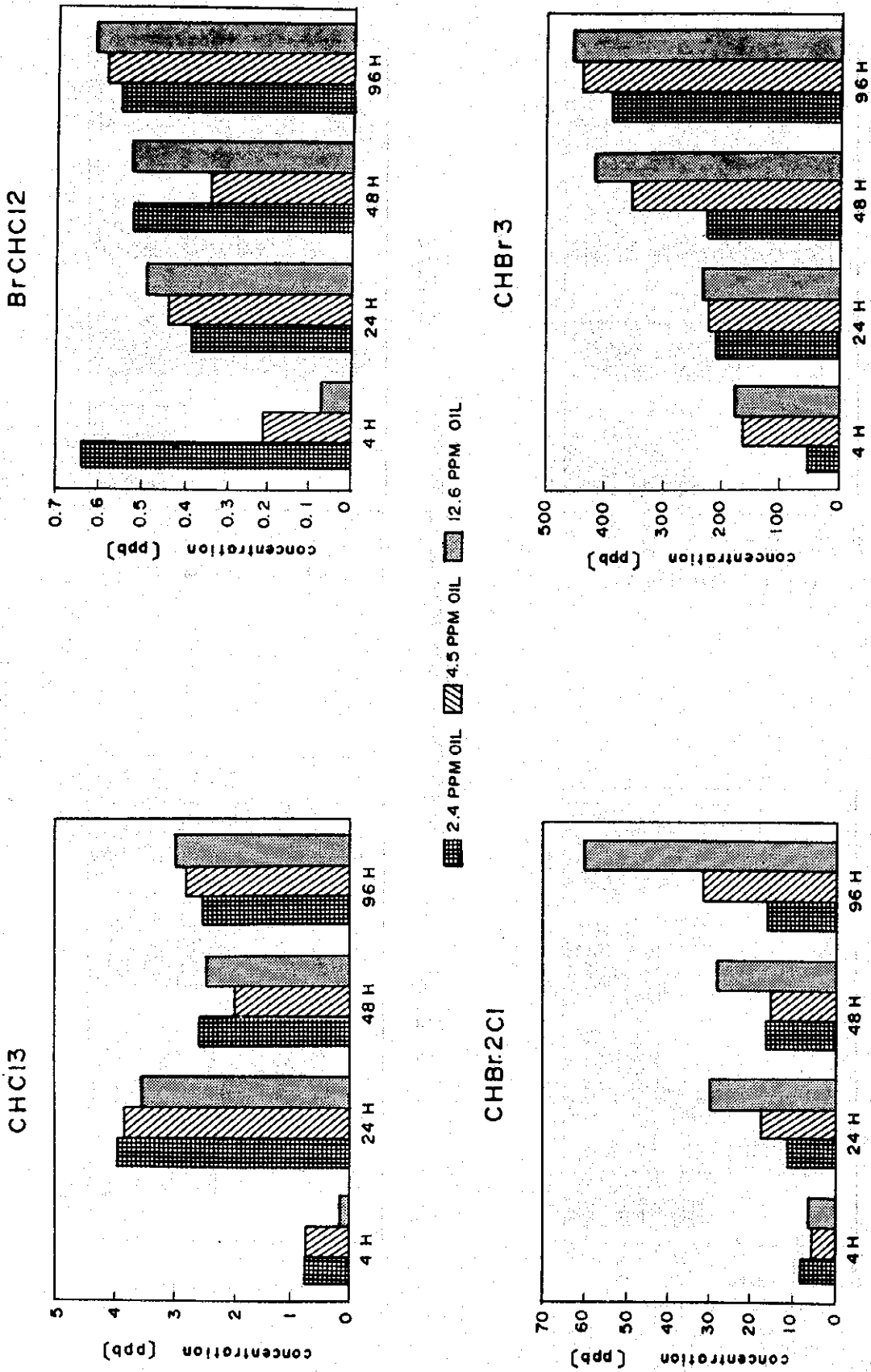


Fig. 3 高濃度塩素処理で生成するトリハロメタン

(8.1.2.C)

各試料における、それぞれのTHM分量は反応時間と共に変化しており、THMの生成は連鎖反応*であることを示している。更に各試料中のTHM送料は、海水中の油分が高く、反応時間が長いほど多い傾向があった。これは、海水中の油分が高いほど、塩素と反応する有機物質の含量が多く、反応時間が長くなるにつれて、生成するTHMが多くなるためと考えられる。

更に、CHBr₃の生成は、残留塩素がなくなってしまうと停止してしまっ (Fig. 2において、24時間後の残留塩素濃度は、試料中の初期油分3.3, 6.0, 10.4ppmのとき、それぞれ0.18ppm, ND, NDであり、それ以降になると、CHBr₃の濃度はほぼ一定になってしまった)。一方、Fig. 3において、試料中における48時間後の残留塩素濃度は、試料中の初期油分2.4, 4.5, 12.6ppmのとき、それぞれ4.1, 4.0, 3.0ppmあり、CHBr₃の生成は、反応時間と共に増加した。

なお、一部の試料ではCHBr₃濃度が、反応時間が長くなっているにもかかわらず、減少しているが、これは、測定中にCHBr₃の一部が蒸発してしまったためと考えられる。

* : THMの生成順序
CHCl₃→HCl₂Br→CHClBr₂→CHBr₃
最終生成物のCHBr₃は非常に安定。

2. 油汚染海水中のトリハロメタン生成に対する油分除去処理による効果

(1) 目的

油分散海水に活性炭処理を含む油分除去処理を行なった場合、活性炭により、溶解性油分までも除去されると思われるので、油分散海水に油分除去処理を行なったもの(活性炭処理後)におけるトリハロメタンの生成量は、除去処理を行なわなかったものの場合と比較して減少することが考えられる。これを確認するため、油分散海水に油分除去処理を行なった試料におけるトリハロメタンの生成を調べる。

(2) 実験方法

器具・試薬

GC-ECD分析装置

TOC分析計(島津 TOC-500)

超音波ホモジナイザー(超音波工業 USH-300Z20S)

ペリスタリックポンプ(東京理化工械 RP-1000)

ガラス製カラム(柴田科学 HLC-20S ; φ 2 cm, L=30cm)

ビーカー

ピペット

三角フラスコ(1L)

シリコンチューブ

A重油

海水

(8.1.2.C)

砂 (0.6mm)
アンソラサイト (1.0mm)
高分子濾材 (Chemceptor CM 121, 1.0mm)
塩化第二鉄 (Fisher, Anhydrous purified グレード)

分析法

油分測定法 : TOC法
THM分析法 : パージトラップ法

THM分析条件

Analyser : HP-5880 (with ^{63}Ni EC detector)
Purge trap autoinjector : Tekmer Model LSC-2
Adsorption column : Tenax column
Separation column : Spelco, Vocol, Fused silica, 30m
Quantity of sample volume : 5 ml
Temperature of adsorption : 180°C
Carrier gas : He
Make-up gas : N_2
Temperature of injector : 200°C
Temperature of detector : 250°C
Gradient of column temperature : 1) Initial : 35°C, 3 min.
2) Gradient : 4°C/min.
3) Finishing : 150°C

THM反応条件

反応温度 : 室温
反応照度 : 実験室光

手順

1) 油分散海水の調製

- ・ 1 Lの海水をペリスタポンプで超音波ホモジナイザー内を循環させながら、2.5mlのA重油を海水の循環しているシリコンチューブに注入し、そのまま10分間超音波処理を行なう。
- ・ 得られた濃厚油分散水を海水にて希釈し、実験する油分濃度に調製する。

2) 試料調製

- ・ 希釈した油分散海水に塩化第二鉄 3 ppmを添加し、1分間の急速攪拌 (約 100rpm)、次いで30分間の緩速攪拌 (約40rpm) を行なう。
- ・ 上記試水を、緩速攪拌を行ないながら、直列に接続した、各吸着剤を充填したガラス製カラムにペリスタポンプにて通水し、カラムの入口及び出口における試料を採取する。

(8.1.2.C)

- ・採取した試料の油分濃度を測定すると共にNaOCl (9 ppm) を添加し、塩素反応を行なう (~72時間)。この際、反応液はガラス容器 (内容量 70ml) に満たすことにより空気に触れないようにする。
- ・反応液をパージトラップ法にて回収し、GC-ECDにてTHMを分析する。

油分除去処理条件

カラムサイズ: ϕ 2 cm, L=30cm
濾材 : 第1段: 高分子、第2段: 砂、第3段: 活性炭
濾材高 : 20cm
通水速度 : 3.1L/hr. (LV 10m/hr., SV 50/hr)

(3) 実験結果

各処理後における油分濃度を表1.1に、また、それぞれのトリハロメタンの生成をFig. 4に示す。

高分子カラムにより、ほとんどの油分は除去され、TOC法のほかにダブルチェックとして実施したGC-MSによる分析では、検出限界 (約1 ppm) 以下であった (Table 1)。

Table 1 各前処理段階における油分

	油分 (ppm)	
	TOC	GC-MS
油分散海水	27.7	30.3
高分子後	1.2	Nil
砂濾過後	0.5	Nil
活性炭後	0.3	Nil

活性炭後における、塩素との反応時間24時間以上のプロモホルムの生成量は、他の試料のものより少なかった。また、反応時間10分後の海水における場合のプロモホルムの生成量は、油分散海水、高分子後、砂濾過後におけるそれよりは低かったものの、反応時間24時間以上の場合にはほとんど同じであった (Fig. 4)。

凝集濾過によりほとんどの油分は除去され、また、最終的には活性炭処理により、溶解性油分だけでなく、海水中的フミン質などTHMの前駆物質も除去されると考えられるので、各試料中におけるTHM (主としてプロモホルム) の生成量は

活性炭後 < 海水 < 砂濾過後 \leq 高分子後 < < 油分散海水

のようになると予想していたが、今回の結果は、これとは完全には一致していなかった。

(8.1.2.C)

“1.1 油汚染海水中におけるトリハロメタンの生成”での結果において、油分散海水におけるプロモホルムの生成量は塩素との反応時間と共に増加し、96時間後には400ppb以上となったが、今回は24時間以降では反応時間と共に生成量が増加する傾向はみられず、海水のみの場合とほとんど同じレベル（約120ppb）であった（Fig. 5）。このような結果が得られたのは、今回用いたA重油の成分分布が前回用いたA重油よりも高分子よりシフトしていたという成分分析結果（Fig. 5）から、塩素により攻撃されやすい分子量の小さい成分が少なかったためではないかと考えられる。

(8.2.1)

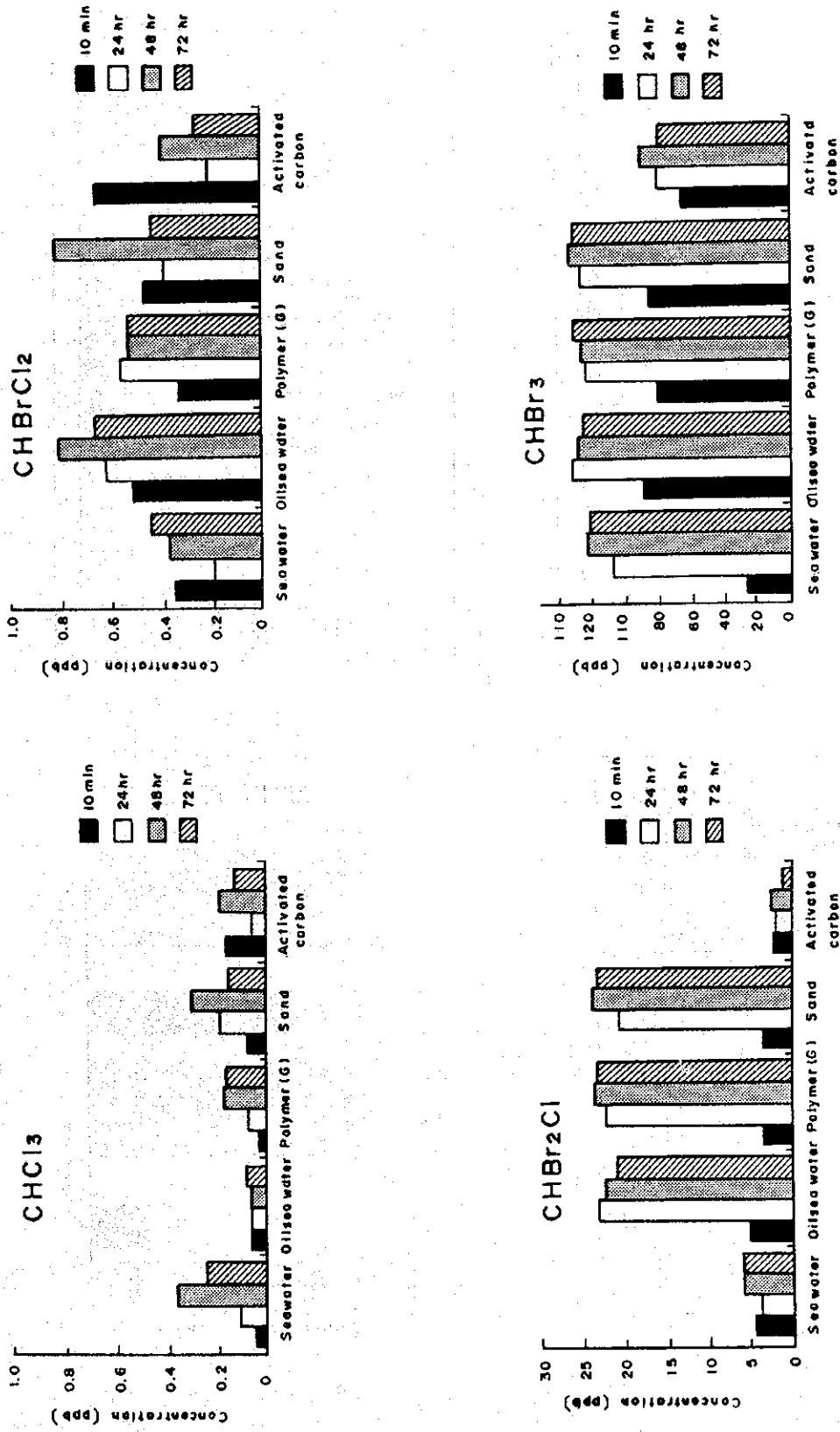
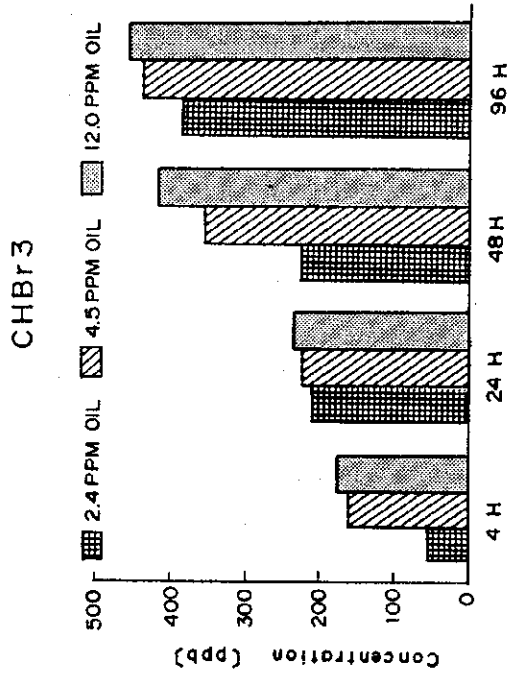
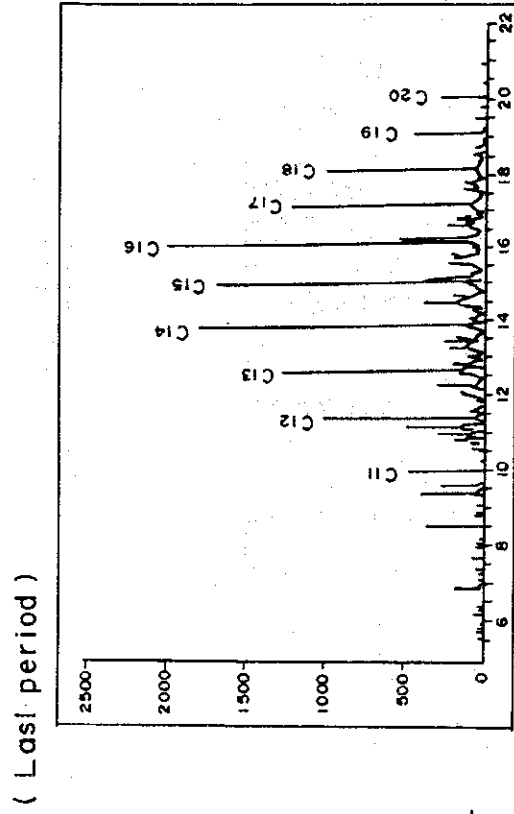


Fig.4 油分回収プロセスの各ステップ別トリハロメタン濃度の推移



(This period)

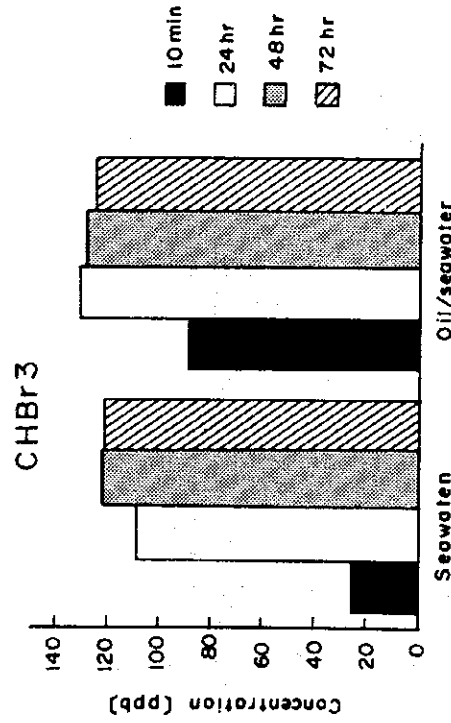
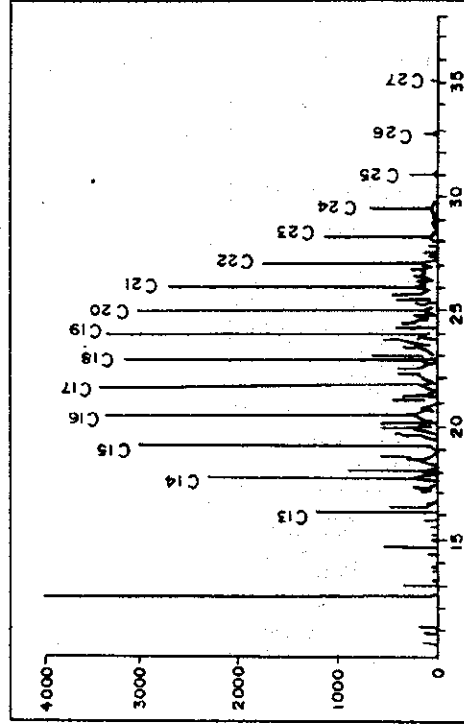


Fig.5 油の成分組成とプロモホルム生成能の関係