

8. 3 平膜試験装置を用いたRO膜の耐油性試験

8.3.1 平膜試驗

8. 3. 1. A. 平膜による油濁耐性試験（油濁海水を用いた平膜浸漬法）

(8.3.1.A)

目 次

1. 目的	1
2. 試験方法	1
2.1 試験装置	1
2.2 材料	2
2.3 分析方法	2
2.4 試験方法	2
3. 実験結果及び考察	3
3.1 実験結果	3
3.2 考察	3
4. 結論	4
5. まとめ	4

(8.3.1.A)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table. 1	実験に使用した海水の組成	5
Table. 2	A重油の炭素数分布と飽和直鎖炭化水素の沸点	6
Table. 3	蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化	10
Table. 4	海水中の油エマルジョンの濁度経時変化	10
Table. 5	油分添加時における各種平膜の脱塩率と水透過流速	15

(8.3.1.A)

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	試験用油汚染模擬海水調整用A重油の組成（炭素数分布）	7
Fig. 2	炭素数と対応する直鎖飽和炭化水素の沸点	7
Fig. 3	試験用汚染模擬海水調整用A重油のクロマトグラム	8
Fig. 4	試験用平膜と膜の活性面を露出するためのフランジ	9
Fig. 5	平膜浸漬用の攪はん機付き油分散海水貯槽	9
Fig. 6	蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化	10
Fig. 7	蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化	11
Fig. 8	蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化	11
Fig. 9	海水中の油エマルジョンの濁度経時変化	12
Fig. 10	海水中の油エマルジョンの濁度経時変化	12
Fig. 11	蒸留水中の油エマルジョンの油滴の粒度分布	13
Fig. 12	蒸留水中の油エマルジョンの油滴	13
Fig. 13	油汚染海水の膜性能への影響	14

8.3 平膜試験装置を用いたRO膜の耐油性試験

8.3.1 平膜実験

A 平膜による油濁耐性試験

1. 目的

海水逆浸透（SWRO）プラントへ供給される海水が油／トリハロメタンで汚濁された時には、膜の性能が劣化することが報告されている。そのような汚染物質の存在は、プラントの運転停止を引き起こす場合がある。しかし、それらの汚染物質がプラントの性能に与える影響は、十分には理解されていない。またその影響は、膜の種類と油汚染に対する膜の耐性、油の種類とその濃度、給水及び給水中の油／トリハロメタンの除去のために実施される前処理の程度に依存する傾向がある。

この作業の主な目的は、様々なSWROの商業用の膜に対する油／トリハロメタン及びそれらの濃度の影響を調べるための実験的な手順を確立することである。

RO膜に対する耐油性の文献調査を行ったが関連資料は全く見出せなかったため、先ず室内実験を行うための試験方法の適否を確認するための予備実験を行うことにした。

試験方法としては平膜による加速試験法と油濁海水の前処理装置を組合わせたモジュール試験法の2方法が考えられるが今回は平膜による加速試験の可能性を検討した。

2. 試験方法

平膜試験では、油濁海水の供給方法の適否が大きく影響する。油濁海水の循環通水では油滴が通水配管などに付着して供給海水の油分濃度を安定に保持することが困難で定量的データが得られない可能性があるため、今回は加速試験法として油含有海水に直接RO膜を接触する浸漬法を試みた。

2.1 試験装置

① ミニモジュールテスター 2

日本の日東電工社製の膜試験機RUW-5を使用して種々の膜を評価した。この試験で使用された4つの試験セルは、p-65サイズのOリング（BYTON）を用いており、ステンレス鋼（SUS 316）及びポリアセタール樹脂で作られた、同社製のRO/UF試験セルC 70-Fからなりたっている。

② 超音波ホモジナイザー -- 型式 V 2519 C -- 超音波工業社製

③ 前部拡散方式濁度計 -- 型式 CORONA. UT-11

2.2 材料

試験中は、SDI<3、pH=6.6、及び導電率=60,800 μ s/cmをもつ前処理された海水を給水

(8.3.1:A)

として使用した。原海水の化学分析表をTable 1に示した。炭素分布範囲が $C_{0.5} \sim C_{3.4}$ （日本工業規格、ASTMではNo. 4に相当する。）の間であるA重油を、塩素処理されていない海水を汚濁するために使用した（Table 2、Fig. 1、2及び3）。また市販の4種の異なった平膜を使用した。すなわち、Toray 80S、Toray 80M、NITTO NTR 70 SWC、及びFluid Systems TFL-HPを使用した。

2.3 分析方法

海水中の油の濃度測定は、濁度メーターを使用して行った。この測定では、濁度メーターを用いて、予め原海水の空試験により標準化しておいた。RO膜を油で汚濁された海水の中に浸漬させた後、油の濃度を定期的に測定した。これは、油の濃度の安定性を検査し、必要な場合にはさらに油を追加するために行った。

2.4 試験方法

(1) 汚濁海水の調製

油で汚濁された海水の調整法は、蒸留水の中にA重油を入れて標準溶液をつくりこの標準油溶液の所要量を、原海水の既知量に加え、所定濃度を得るために攪拌装置を使用して適切に攪拌した。

・油標準溶液の調製

約1gのA重油を、1Lの蒸留水の入った超音波ホモジナイザーの入口管に注入し、そして水の中で1000ppmの油分を得るために10分間均質化させた。これらの標準溶液（1ppm、5ppm、及び10ppm）は、蒸留水及び海水の両方において調製準備し、濃度の経時変化を測定した。

(2) 油で汚濁された海水へのRO膜の浸漬法

平膜を油で汚濁された海水へ浸漬するために、3つの異なった方法を使用した。最初の方法では、膜のサンプルを直径75mmの均等に切り、そして直径がそれよりも少し大きいゴムシートの上に、膜の活性面を露出させたままにして置いた。次に膜は、中心部に直径65mmの開口部をもつPVCフランジの上にゴムシートと一緒に置いた。Oリングが膜の上に置かれ、そしてもうひとつのPVCフランジがその上に慎重に置いた（Fig. 4）。これらのフランジは、ナットとボルトを使用して締め付けた。これで、膜の活性面だけが露出される。次にこれらのフランジは、機械的に攪拌された油で汚濁された40リットルの海水の入ったプラスチックタンクの中に浸漬された（Fig. 5）。フランジは、一定の時間後に取り出され、蒸留水で洗浄され、そして慎重に取り外した。さらにフランジは、蒸留水ですすがれてから試験セルの中に入れた。

膜及びOリングと一緒にフランジを締め付けることは、Oリングと接触している膜の部分を破損する恐れがあった。これを避けるために、より大きな直径の膜とOリングを使った別の手法をとった。膜のセット法は、上述したものと同一である。膜は、フランジから取り外された後に、直径75mmの所要寸法に慎重に切られた。

(8.3.1.A)

試みられた3番目の方法は、PVCフランジまたはゴムシートを使用しないで直接浸漬するために膜を慎重に切ることであった。ここでは膜の両面が、油で汚濁された海水に露出された。この油で汚濁された海水のうち、5リットルがプラスチック容器の中に入れられ、磁気攪拌装置を使用して攪拌された。一定時間の後、膜は、慎重に取り外され、蒸留水で洗浄された。

(3) 浸漬された膜に対する、ミニモジュールテスター(2)を使用した性能試験法

性能試験は、試験セルC-70-Fの底部上の透過水通過材料(透過水スパーサークロス)の上に膜をおいて行った。Oリングが膜の上に置かれ、そしてセルは、セルの上側をセットした後に正しく締結された。次に4つの異なる種類の膜を含む4つの試験セルが、膜試験機RUW-5に連続的に接続された。性能試験は、前処理された海水を給水して、7リットル/分の給水流量、57kgf/m²の圧力、及び25°Cの温度において行われた。1時間の運転の後、各セルからの透過水が、別々に30分間以上集められた。透過水の量と導電率が測定された。

3. 実験結果及び考察

3.1 実験結果

時間が経過した場合の蒸留水中及び海水中の油の濁質変化をTable 3と4、及びFig. 6～10に記載した。蒸留水中の油濁分布データを、Fig. 11、及びFig. 12の顕微鏡写真に示した。

清澄な海水に24時間浸漬させた膜、ならびに油(1ppm及び10ppmの油)で汚濁された海水に10時間及び24時間浸漬させた膜を評価した。4つの異なる種類の膜を、新しくカットしてサンプルとした。各膜の透過水流束(m³/m²d)及び脱塩率(%)が、30分間集められた透過水のそれぞれの容積、及び導電率から計算された。これらの値は、様々な油の濃度における4つの膜システムについて、Table 5に示した。

3.2 考察

油濁試料液の濁質測定の結果は、濁質が時間の経過と共にわずかに低下することを示している。この傾向は、蒸留水中の油及び海水中の油の両方について観察された。これは、油の中の揮発性化合物の蒸発のためである可能性がある。

任意の膜については、膜を油で汚濁させる方法手順に関係なく、Table 5, Fig. 13に示されている結果から膜の透過水流束及び脱塩率には重大な相違がないことがきわめて明瞭である。また、透過水流束及び脱塩率が実験的な誤差の範囲内であることが判明しているので、1ppm及び10ppmの油を含有する油で汚濁された海水に対する膜の露出は、性能劣化を示す場合があるがバラツキが大きい。これらの調査結果は、すべての膜について当てはまることが分かった。観察された小さな誤差は、実験的な要因に起因させることができるものと考えられる。しかし、結果からは、油で汚濁された海水に膜を露出させることの影

(8.3.1.A)

響、またはそれらの性能に関して決定的な結論を引き出すことは適当ではない。今後の実験は、油で汚濁された海水を膜へ継続的に給水して使用することにより、モジュールを用いて運転されなければならない。

4. 結論

現在の研究は、4つの異なった種類の膜に関する性能評価（透過水流束および脱塩率）、及びそれらの膜を油で汚濁された海水へ露出させた場合のそれらの膜の性能に対する影響に関するものである。実験結果は、油の影響に関する決定的な証拠を示さなかった。というのは、得られた結果がそれほど異なったものではなかったからである。膜に対する油の影響を見つけ出すためには、油で汚濁された海水が、膜への連続給水として使用される必要がある。

5. まとめ

RO膜の耐油試験方法の検討を行った結果、安定した性能試験結果を得るためには今後連続通水試験法を採用する必要があることが判明した。

今回は加速試験を目的としてRO平膜を油含有海水に浸漬する方法を試みたが、10ppm程度の含油海水にRO膜を24時間浸漬すると、RO膜の性能が低下する場合のあることが判ったが、バラツキが大きかった。

原因として単位膜面積当たりの接触する油成分の絶対量が少なくしかも膜素材の内部への浸透が少ないことが考えられる。

したがって、今後は油濁レベルを変えた海水を前処理し連続でモジュールに通水・膜透過試験をする必要があると結論づける。

(8.3.1.A)

Table 1 実験に使用した海水の組成

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

(8.3.1.A)

Table 2 A 重油の炭素数分布と飽和直鎖炭化水素の沸点

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	422.2	
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	

(8.3.1.A)

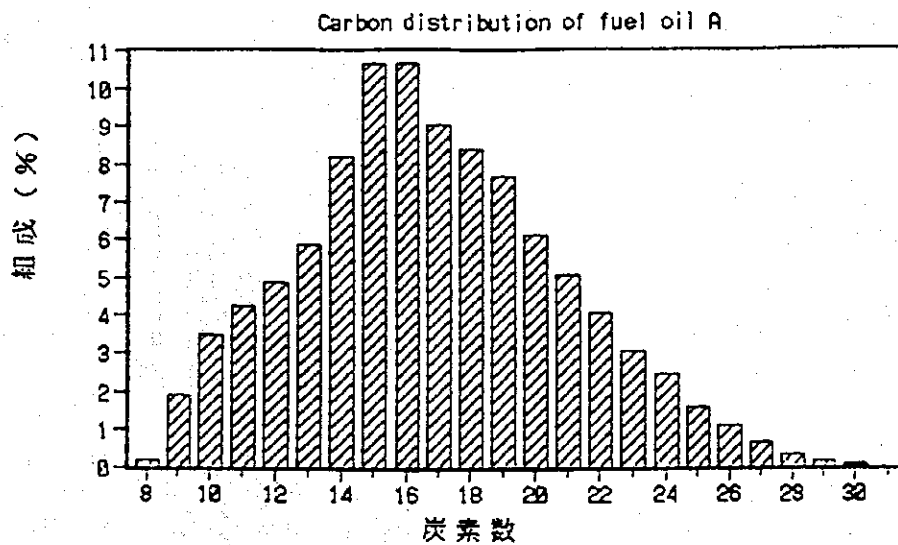


Fig.1 試験用油汚染模擬海水調整用A重油の組成（炭素数分布）

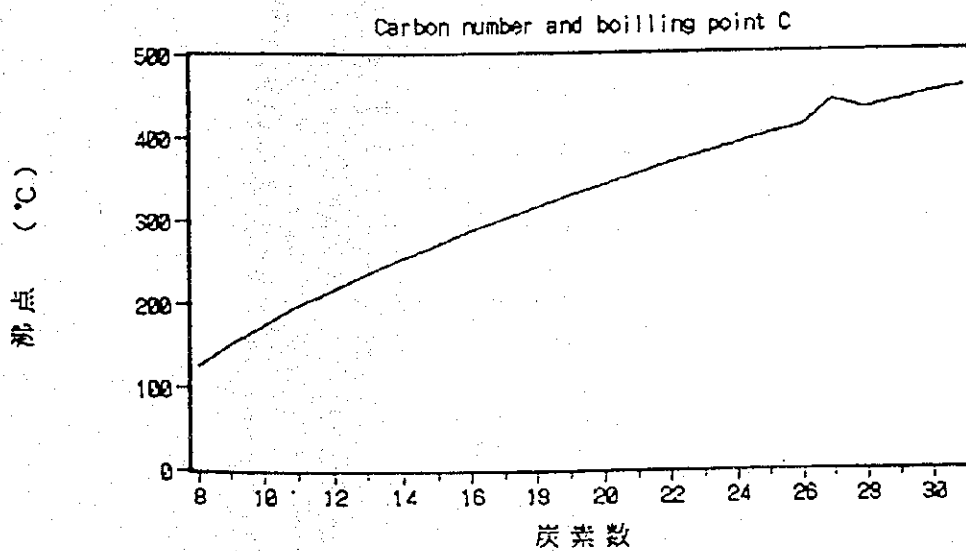


Fig.2 炭素数と対応する直鎖飽和炭化水素の沸点

(8.3.1.A)

G C 分析条件

Instrument

Column

Temperature

Carrier gas

Split

Detector

: Shimadzu GC-14APF

: Pused silica capillaary column CBP-1
50m x 0.20mm i.d. 0.25 μ m film thickness

: Colimn 35 $^{\circ}$ C (1.5min.) \rightarrow 310 $^{\circ}$ C/min.

: Inlet press. 2.0 Kg/cm 2 Detector 310 $^{\circ}$ C

: 1/50

: FID Range 10 2

: Air 0.5Kg/cm 2 400ml/min.

: H $_2$ 0.5Kg/cm 2 40ml/min.

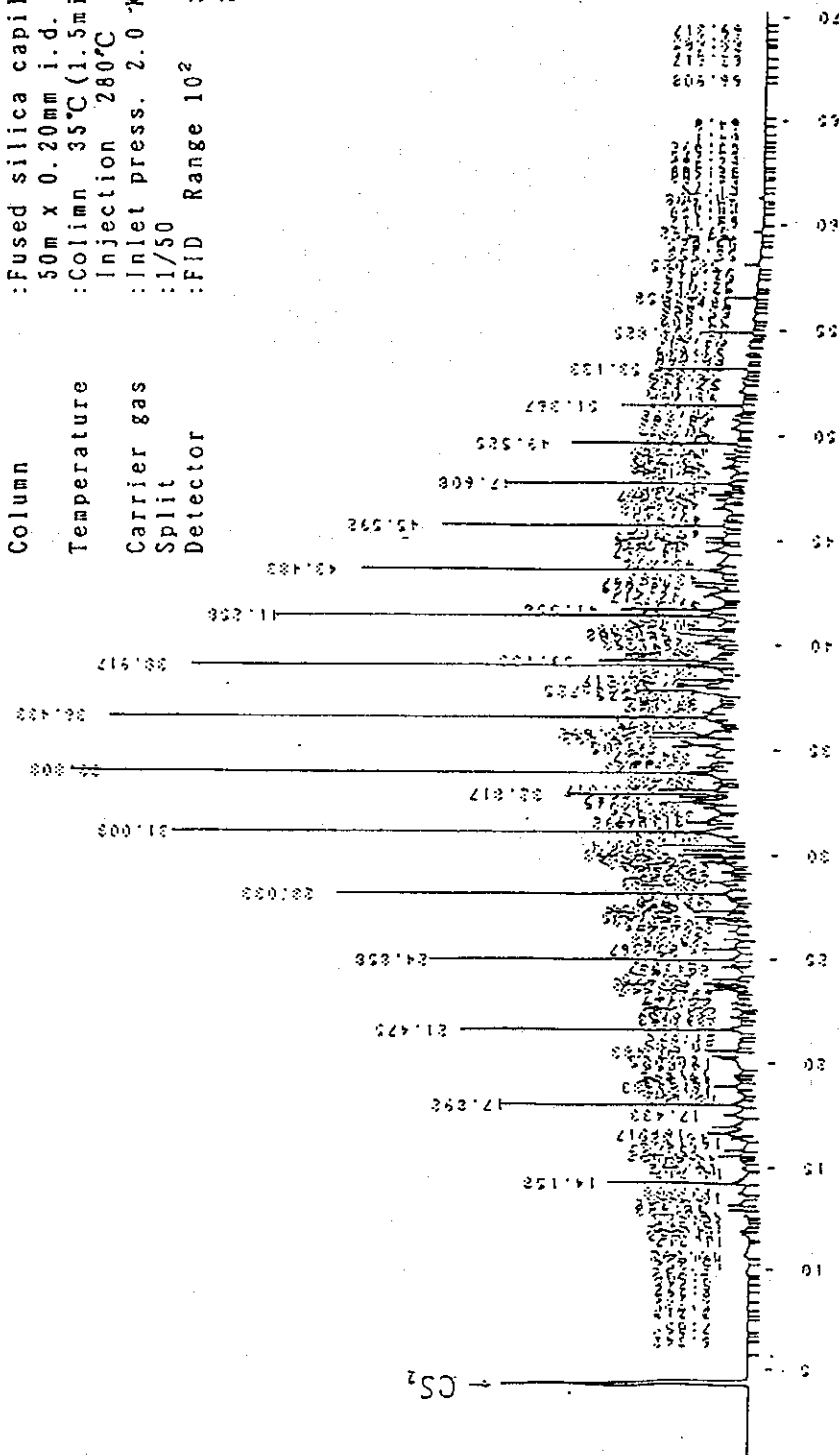


Fig.3 試験用汚染模倣海水調製用 A 重油のクロマトグラム

(8. 3. 1. A)

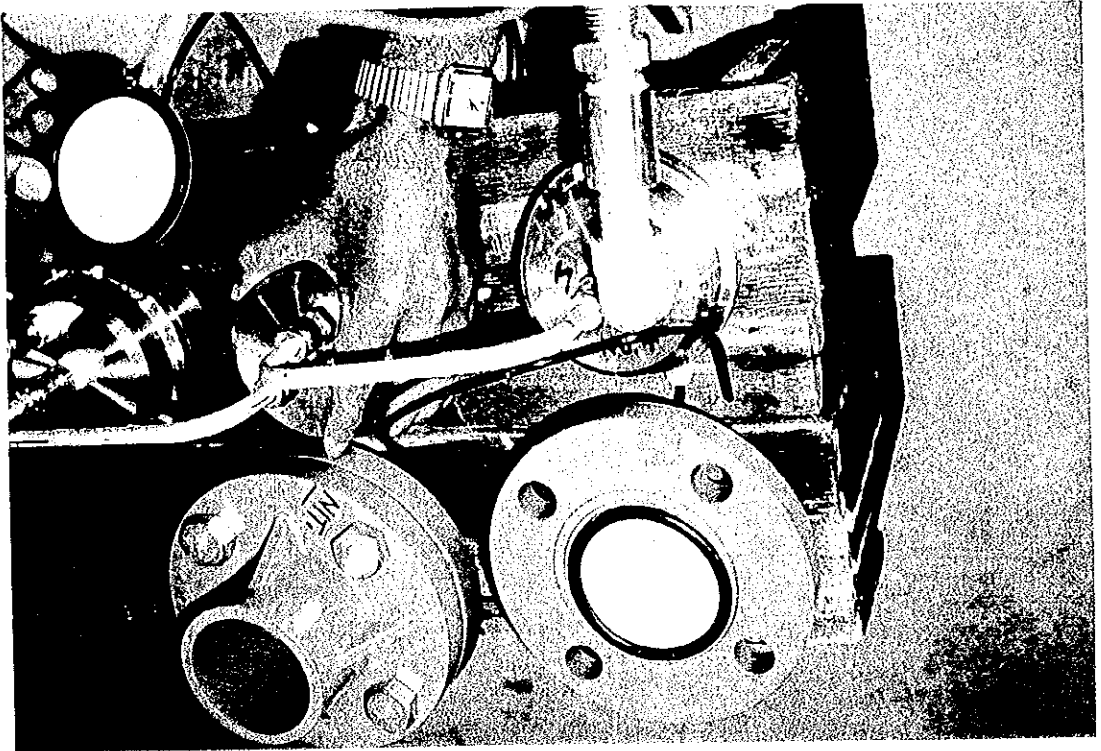


Fig. 4 試験用平膜と膜の活性面を露出するためのフランジ

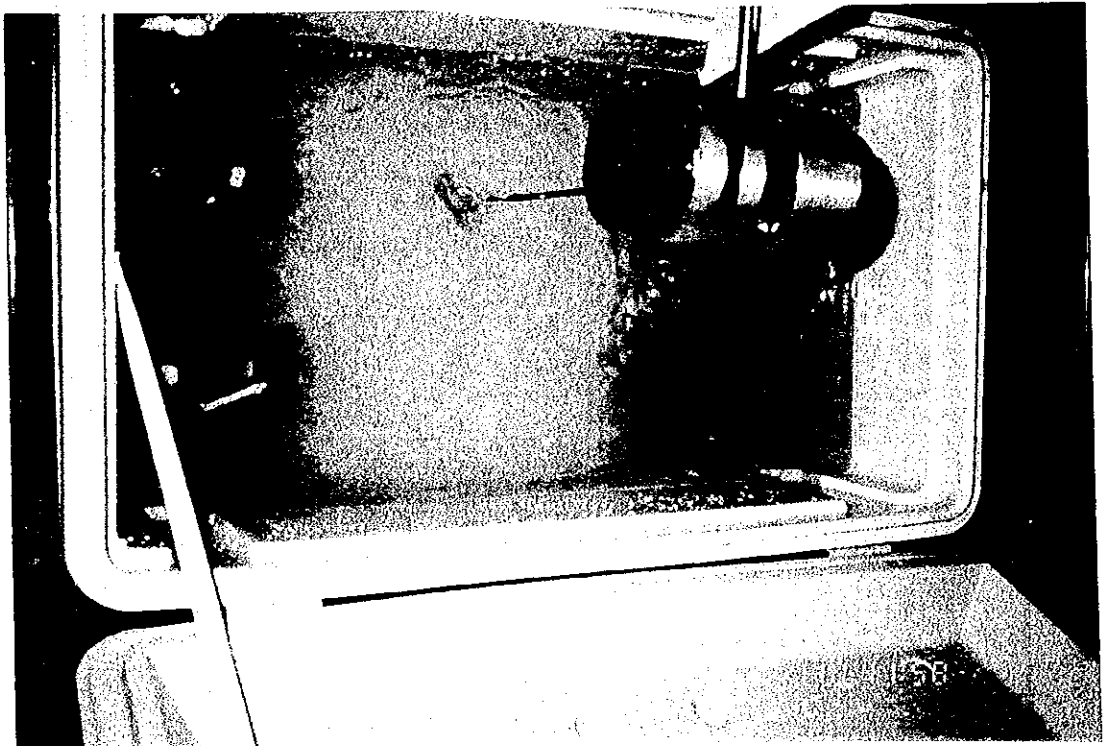


Fig. 5 平膜浸漬用の攪はん機付き油分散海水貯槽

(8.3.1.A)

Table 3 蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化

Sample/Time	0 Hrs	2 Hrs	24 Hrs	48 Hrs
DIS-Water	0	0	0	0
Oil (A) 1ppm	0.68	0.7	0.4	0.4
Oil (A) 5ppm	4.62	4	4	9
Oil (A) 10 ppm	16	15.2	12	11

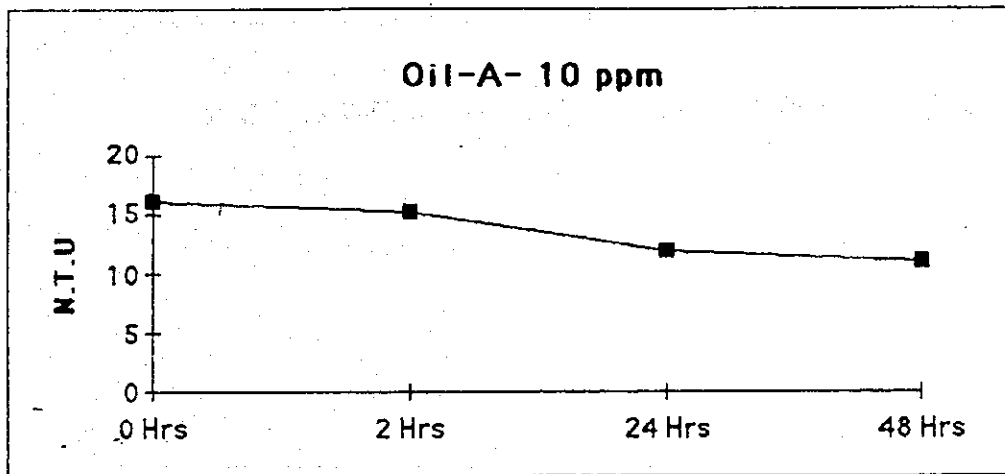


Fig.6 蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化

Table 4 海水中の油エマルジョンの濁度経時変化

Sample/Time	0 Hrs	5 Hrs	24 Hrs
SW	0	0	0
Oil (A) 1ppm	0.55	0.1	0.2
Oil (A) 5ppm	3.4	2.7	2.2
Oil (A) 10 ppm	14.4	15	14

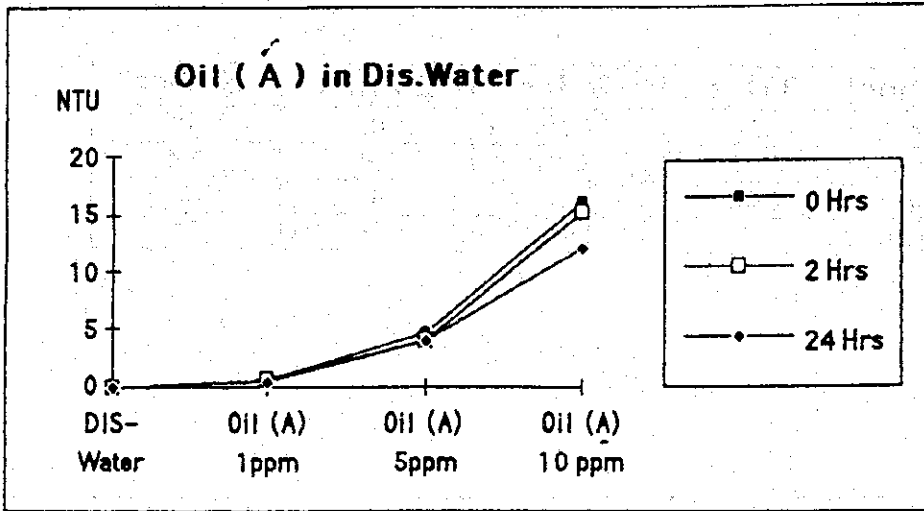


Fig.7 蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化

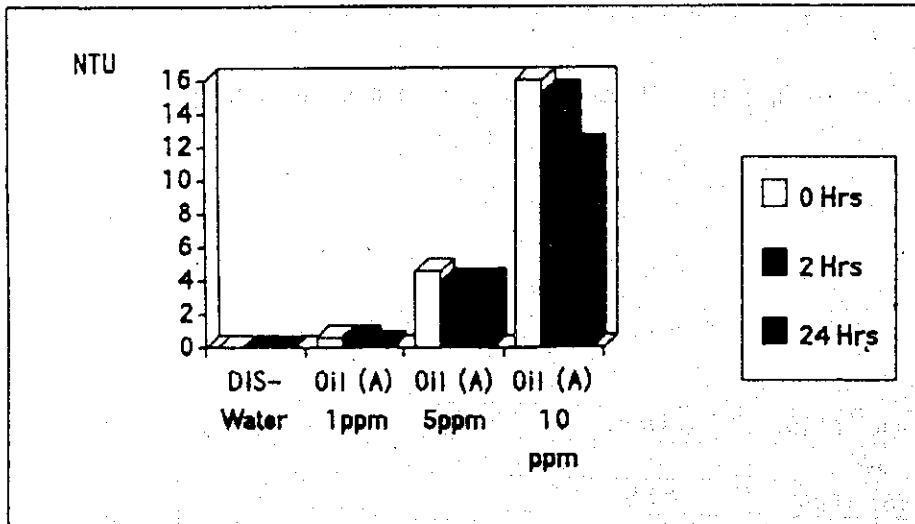


Fig.8 蒸留水中の油エマルジョンの濁度経時変化

(8.3.1.A)

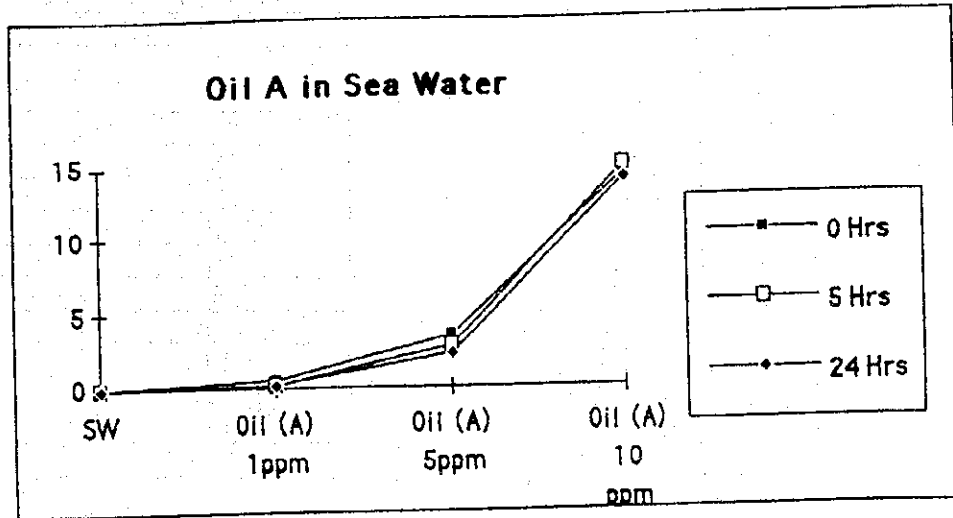


Fig.9 海水中の油エマルジョンの濁度経時変化

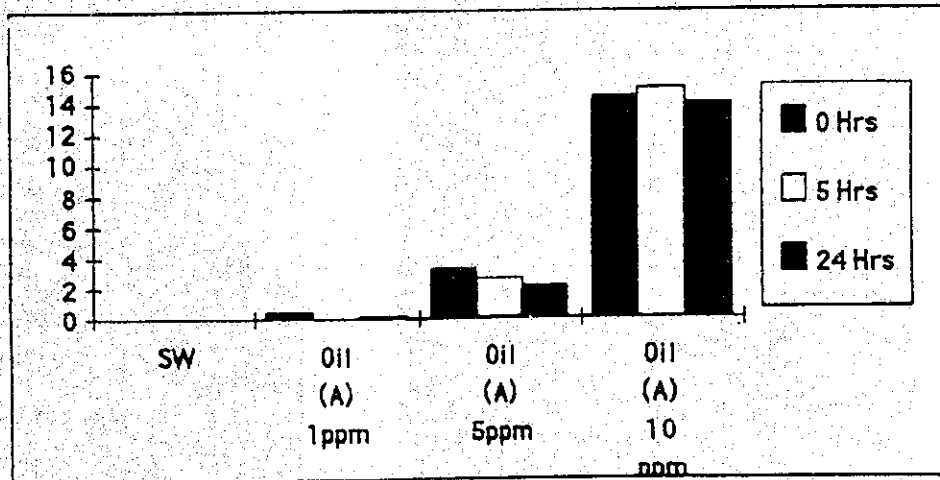


Fig.10 海水中の油エマルジョンの濁度経時変化

(8.3.1.A)

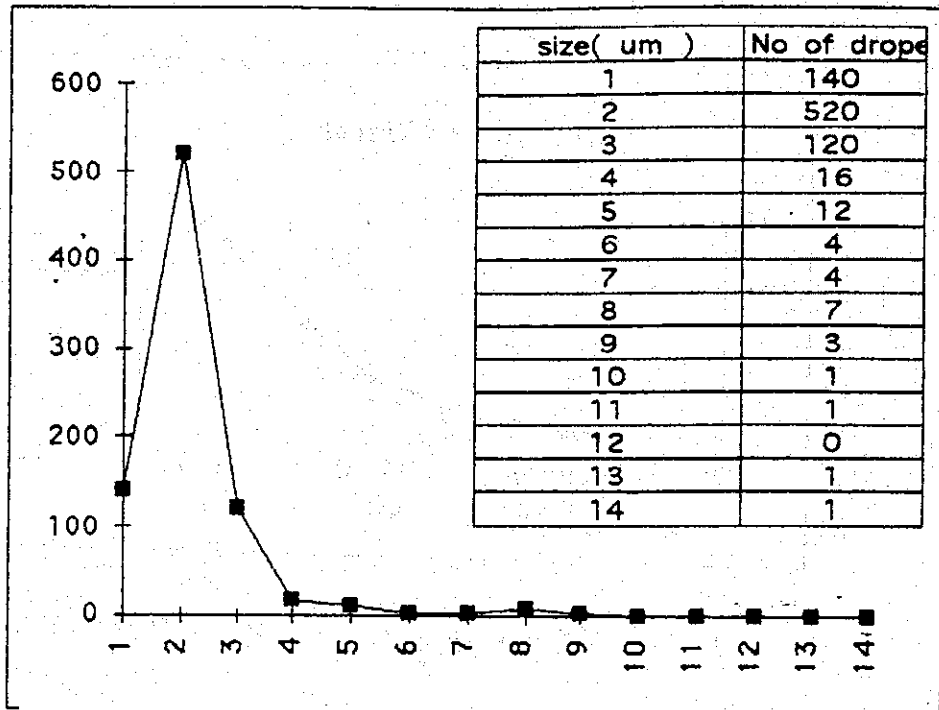


Fig.11 蒸留水中の油エマルジョンの油滴の粒度分布

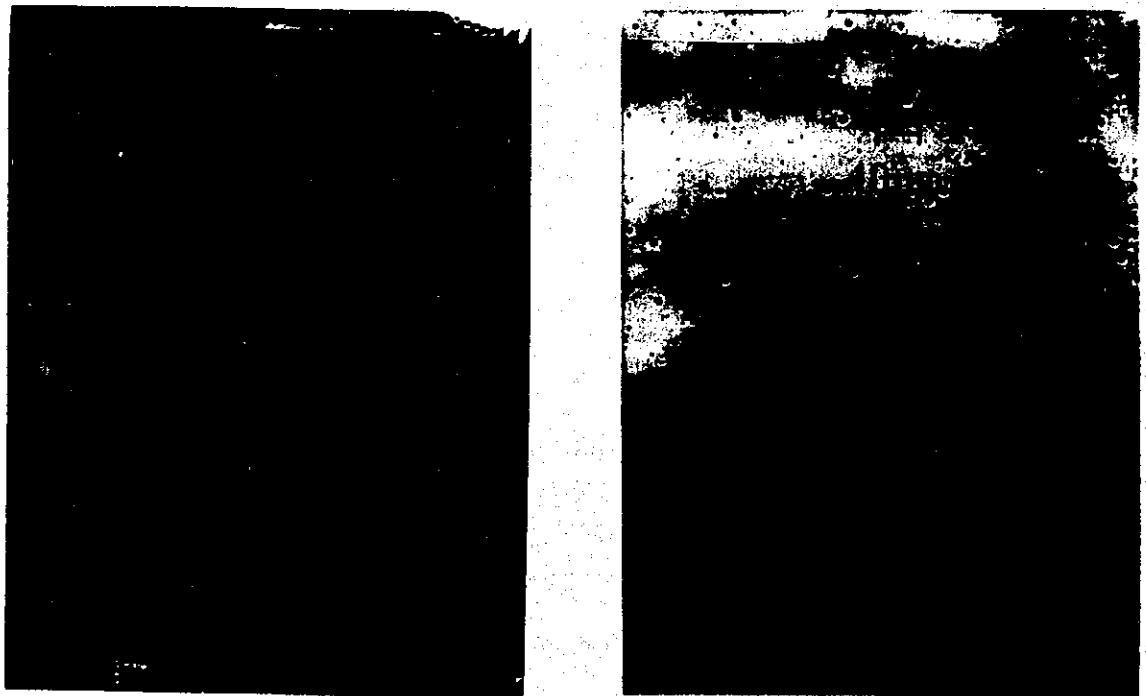


Fig.12 蒸留水中の油エマルジョンの油滴

(8.3.1.A)

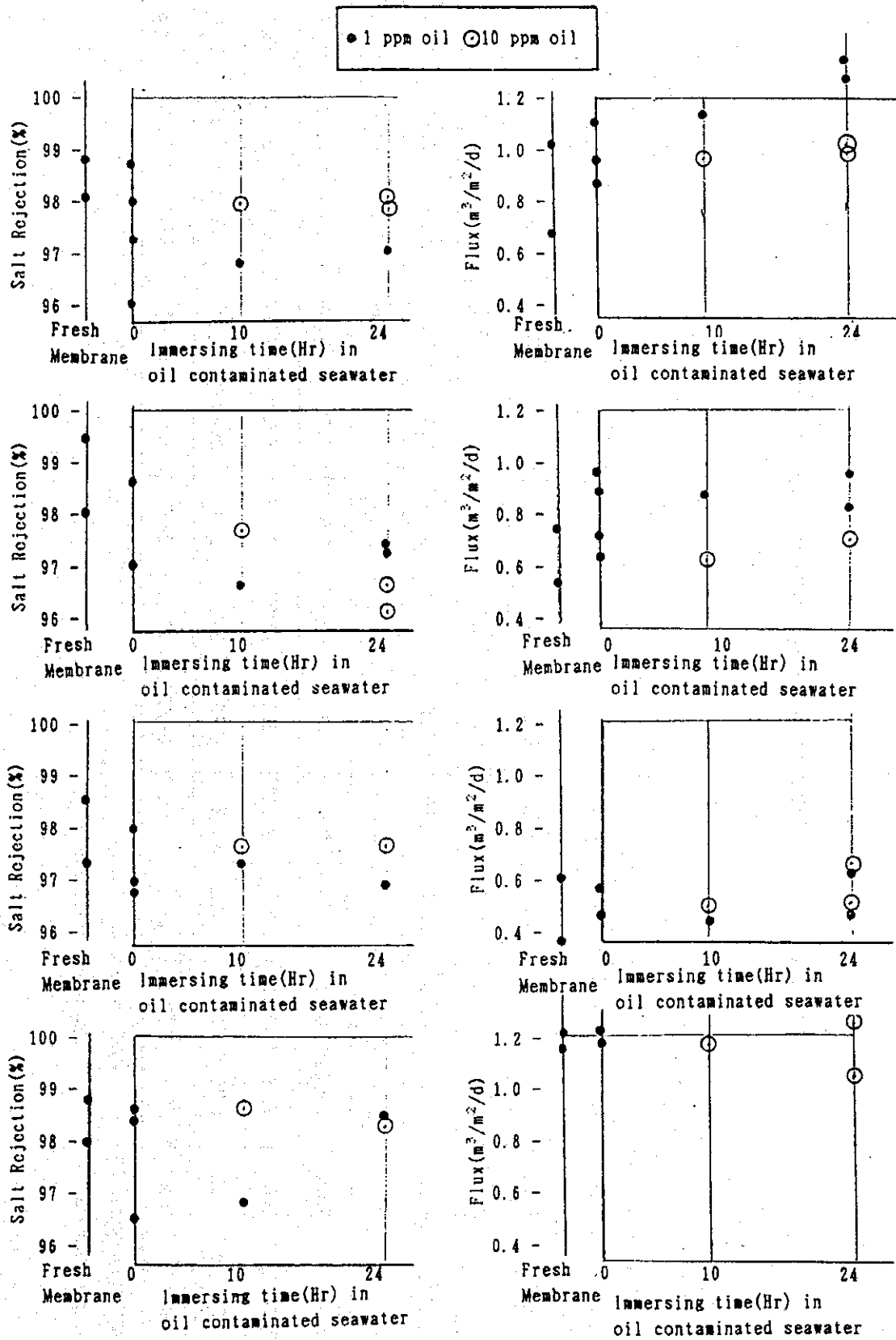


Fig.13 油汚染海水の膜性能への影響

Table. 5 油分添加時における各種平膜の脱塩率と水透過流速

	Fresh			Blank				1 ppm oil			10 ppm oil			
	Trial 1	Trial 2	Trial 2	S.F.		L.F.	W.F.	10 hrs	24 hrs		10 hrs	24 hrs		
				Trial 1	Trial 2				L.F.	W.F.		S.F.	L.F.	S.F.
Toray 80S Flux	0.72	1.14	0.90	0.99	1.16	1.43	1.16	1.16	1.37	1.29	1.00	1.00	1.00	1.04
S.R.	99.6	98.4	98.3	97.5	99.1	96.3	97.1	97.2	97.5	98.3	98.6	98.3	98.3	98.3
Toray 80M Flux	0.60	0.80	0.77	0.69	0.95	1.04	0.90	1.00	0.87	0.87	0.66	0.74	0.73	0.73
S.R.	99.7	98.2	97.4	95.7	75.2	89.6	96.9	97.5	97.6	98.0	96.9	96.9	97.0	97.0
Nitto Flux	0.68	0.41	0.50	0.50	0.61	0.53	0.50	0.66	0.50	0.50	0.54	0.69	0.57	0.57
NTR 70SWC S.R.	98.8	97.6	97.4	97.4	98.5	97.2	97.7	97.2	97.4	98.1	95.8	98.1	98.1	98.1
Fluid System Flux	1.25	1.31	1.23	1.23	1.28	1.40	1.40	1.40	(-)	1.24	1.31	1.10	1.10	1.10
TFCL-HP S.R.	99.1	98.3	98.9	99.0	99.0	97.0	97.7	98.9	(-)	99.1	91.3	98.8	98.8	98.8

S.R.= Salt Rejection (%), S.F. = Small Flange
L.F.= Large Flange W.F. = Without Flange

8.3.1.B. 連続再循環システムによる平膜の耐油性実験

(8.3.1.B)

目 次

1. 目的	1
2. 実験方法	1
2.1 模擬油汚染海水の準備	1
2.1.1 標準溶液の準備	1
2.1.2 汚染海水の準備	2
2.2 実験機材	2
2.3 実験	3
3. 結果および考察	3
3.1 実験結果	3
3.2 考察	8
4. 結論	8
5. 勧告	8
添付資料-1 ASTM D 975-89a Standard Specification for Diesel Fuel Oils	9

(8.3.1.B)

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	ディーゼル油No. 2-Dの炭素数分布	5
Fig. 2	日本工業規格A重油の炭素数分布	6
Fig. 3	油汚染海水の循環時間と油分濃度の変化	7

(8.3.1.B)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	ディーゼル油No. 2-DおよびA重油の炭素数分布	3
Table 2	ディーゼル油No. 2-DおよびA重油の一般特性	4

(8.3.1.B)

8.3.1.B 連続再循環システムによる平膜の耐油性実験

1. 目的

8.3.1.Aの研究では、平膜を油汚染海水に浸す前と浸した後の性能を測定する耐油性実験を行った。日本工業規格のA重油を用いて模擬油汚染海水を準備し、全有機炭素(TOC)計と濁質計を用いて汚染海水に含まれる油分を分析した。しかしこの実験から、この分析結果では不十分であること、海水中の油分が膜の性能に及ぼす影響を知るためには連続した循環システムを用いた別の実験を行うことが望ましいことがわかった。全有機炭素(TOC)および濁質計による方法のような、この実験で採用した分析法では正確な油汚染データがつかめない。もっと正確な油汚染データ、特に海水中の低濃度油分の分析データを得るためには別の油分濃度分析方法を採用しなければならない。

この実験の目的は次の通りである：

- (1) 油汚染海水を前処理装置でろ過して平膜に連続通水する本試験の予備試験として、模擬油濁海水を直接平膜に連続循環法で通水する試験方法の手順を確立する。
- (2) 油濁海水調整用の原油(A重油)がSWCCのアルジュベール・研究センターで調達する事が困難であったので、これに代替できる油種の選定試験。
- (3) 油分の膜への影響を調査するためには海水中の低濃度油分測定法として、従来法(全有機炭素測定法、濁質測定法)よりも精度の高い最適測定法の検討が必要であり、その実用性の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 模擬油汚染海水の準備

2.1.1 標準溶液の準備

100ppmの油分を含むウォーター・エマルジョンを準備するために、約0.1mlのディーゼル油No. 2を1リットルの蒸留水の入った超音波ホモジナイザーの吸込管に注入し、10分間均質化した。

2.1.2 汚染海水の準備

必要油分濃度にするために、ミニモジュール試験機(2)の給水槽に既知量の油分標準溶液を添加し、オイル・エマルジョンの分離を防ぐためにミニモジュール試験機の高圧ポンプを用いて再循環させ、十分に混合させて油汚染海水を準備した。

2.2 実験機材

(1) ミニモジュール試験機(2)

日本の日東電工製平膜試験機RUW-5。実験に使用した実験セルは日東RO/UF実験セルである。

(8.3.1.B)

(2) 海水に含まれる油分の分析方法

蛍光光度法油分計

- 分光蛍光光度計
- 蛍光測定セル
- ビーカー (100ml)
- メスフラスコ (50ml)
- イソオクタン (蛍光分析グレード)

(3) 本実験で使用した油

8.3.1.Aの研究では、日本工業規格のA重油を使用して模擬油汚染海水を準備した。しかし、この種の油はサウジアラビアでは入手不可能であった。A重油およびサウジアラビアで入手可能な油をいくつか調査・分析した結果、ASTMのディーゼル油No. 2-Dと8.3.1.Aの研究で使用した日本工業規格のA重油の炭素分布がほぼ同一であることが判明した。その結果、RO-2実験をおこなうための模擬油汚染海水を準備するために適当な油としてディーゼル油No. 2-Dを選んだ。

(4) ディーゼル油No. 2-Dの分析

ディーゼル油No. 2-Dと日本工業規格のA重油の炭素分布をGC質量分析装置を用いて分析した。この方法は炭素分子と不純物分子の全ピーク面積の和をとり、それぞれのピーク（炭素分子）をこの和で割って濃度の係数を出し、それを百分率に換算する。濃度の累積合計は百パーセントに加えない。したがってディーゼル油No. 2-Dと日本工業規格のA重油に含まれる各炭素の相対濃度は以下の方程式で計算した：

$$\text{炭素の濃度} = \left[\frac{\text{炭素のピーク面積}}{\text{全ピークの}\Sigma} \right] \times 100 \\ \times \left[100 / \left(\Sigma \left(\frac{\text{炭素のピーク面積}}{\text{全ピークの}\Sigma} \right) \times 100 \right) \right]$$

結果が示すように、ディーゼル油No. 2-Dに含まれるC₁₀からC₁₈の係数の炭素濃度はA重油の炭素濃度よりやや高い。

A重油に含まれるC₁₈-C₂₈濃度はディーゼル油No. 2-Dの濃度よりやや高い。

ディーゼル油No. 2-DとA重油のGC質量分析装置による分析結果をTable 1, Fig. 1およびFig. 2に示す。

この2種類の油の一般特性はTable 2に示したようにほとんど同じである。

(8. 3. 1. B)

Table 1 ディーゼル油No. 2-DおよびA重油の炭素数分布

No. of Carbons	Concentration %		Boiling Point (C)
	Fuel " A "	Light Diesel # 2	
C10	0.44	2.46	174
C11	0.63	4.18	196.7
C12	1.42	5.13	216.3
C13	3.09	6.46	235.4
C14	5.27	7.67	253.7
C15	7.22	9.2	270.6
C16	8.4	9.76	287.1
C17	8.34	11.01	301.8
C18	10.1	11.18	316.1
C19	10.91	10.9	329.7
C20	10.88	8.9	343.2
C21	9.88	6.84	356.5
C22	8.49	4.42	368.6
C23	6.07	1.9	380.2
C24	4.38	-	391.3
C25	1.34	-	401.9
C26	3.13	-	412.2

*Concentration was estimated from GC-mass peak area

(8.3.1.B)

Table 2 ディーゼル油No. 2-DおよびA重油の一般特性

	ディーゼル油 No. 2-D	A重油
引火点、℃	52	64 - 107
蒸留温度、℃	282 - 338	
動粘度係数	1.9 - 4.1 (40℃の場合)	1.7 - 4.3 (50℃の場合)

ディーゼル油No. 2に対するASTM規格は添付資料-1に示す。
(ディーゼル燃料油に対するASTM D 975-89a標準仕様)

2.3 実験

(1) 油汚染海水の安定性

再循環する油汚染海水の油分濃度の変化についての測定値をFig. 3に示す。

(2) 模擬油汚染海水を用いた平膜テストの連続再循環運転

3. 結果および考察

3.1 実験結果

超音波ホモジナイザーを用いて準備した油汚染海水の初期濃度は不安定で、Fig. 3に示すように24時間の間に当初の3.2ppmから0.8ppmに変化している。

3.2 考察

油分濃度減少の原因は、エマルジョン型油粒子のつぶれ、あるいは低沸点炭化水素の蒸発のどちらかによるものであろう。0.2ミクロンの精密フィルターを使用した供給水濾液の油分濃度分析を行えば油分濃度減少の原因を解明できるだろう。

しかし、この連続再循環耐油性実験は、完全連続運転の準備実験として実施する耐油性実験の簡単な方法として利用できる。

4. 結論

- (1) 平膜への連続給水再循環法は油汚染海水を連続通水して試験するROミニモジュールの一層正確な試験方法として利用できる。
- (2) ディーゼルオイルNo. 2-Dは「ROプロセスにおける油汚染対策研究」の試験水として調整する模擬油汚染海水用の油種としてA重油の代替とすることができる。
- (3) 蛍光光度法による油分測定法は油濁海水のRO膜への影響を測定するに必要な低濃度の油分を測定する方法として十分実用性がある。

5. 勧告

0.2ミクロンの精密フィルターによって濾過した供給水の濾液は再循環連続耐油性実験中に分析すべきである。

(8. 3. 1. B)

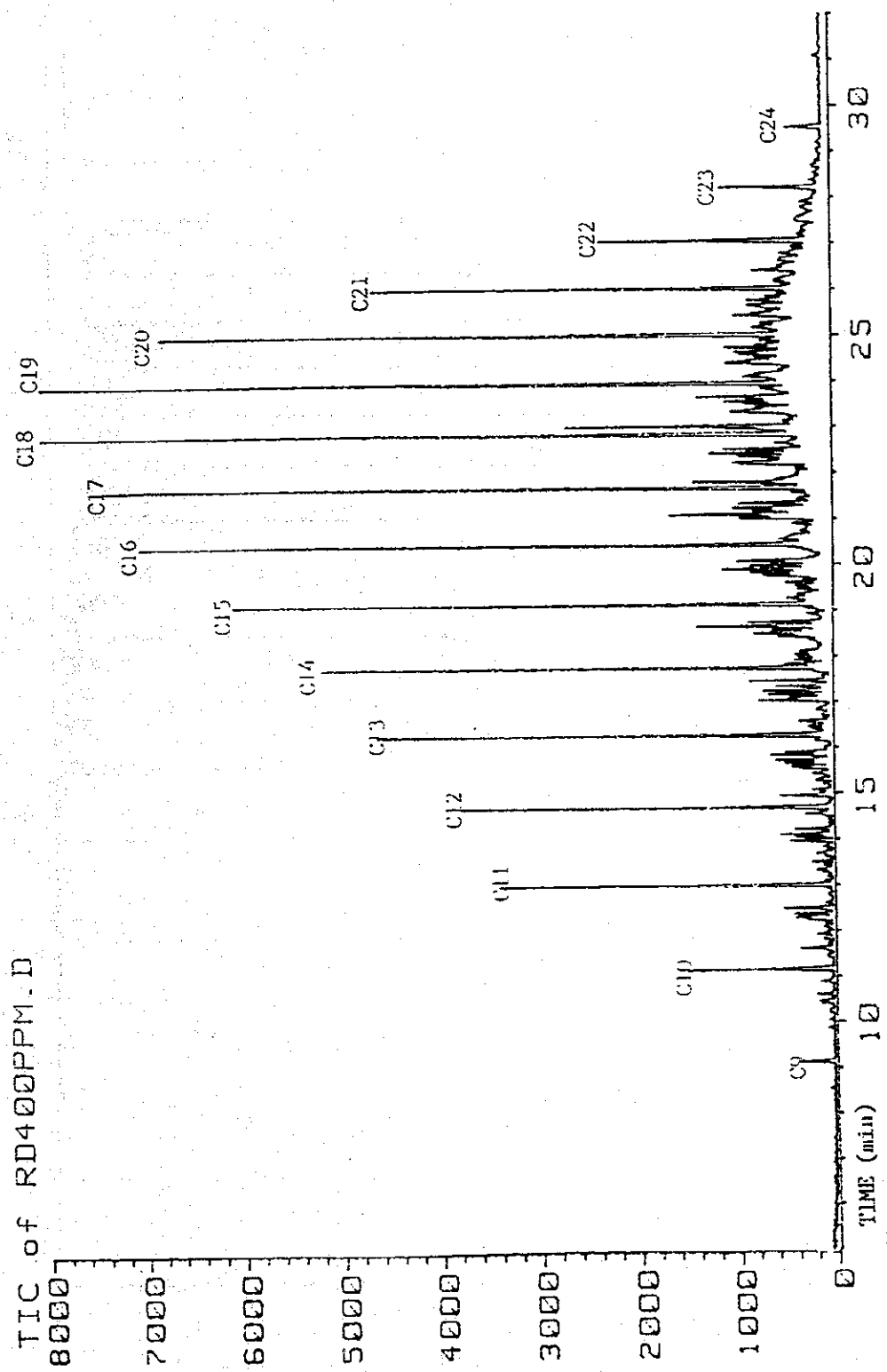


Fig. 1 ディーゼル油No. 2-Dの炭素数分布

(8. 3. 1. B)

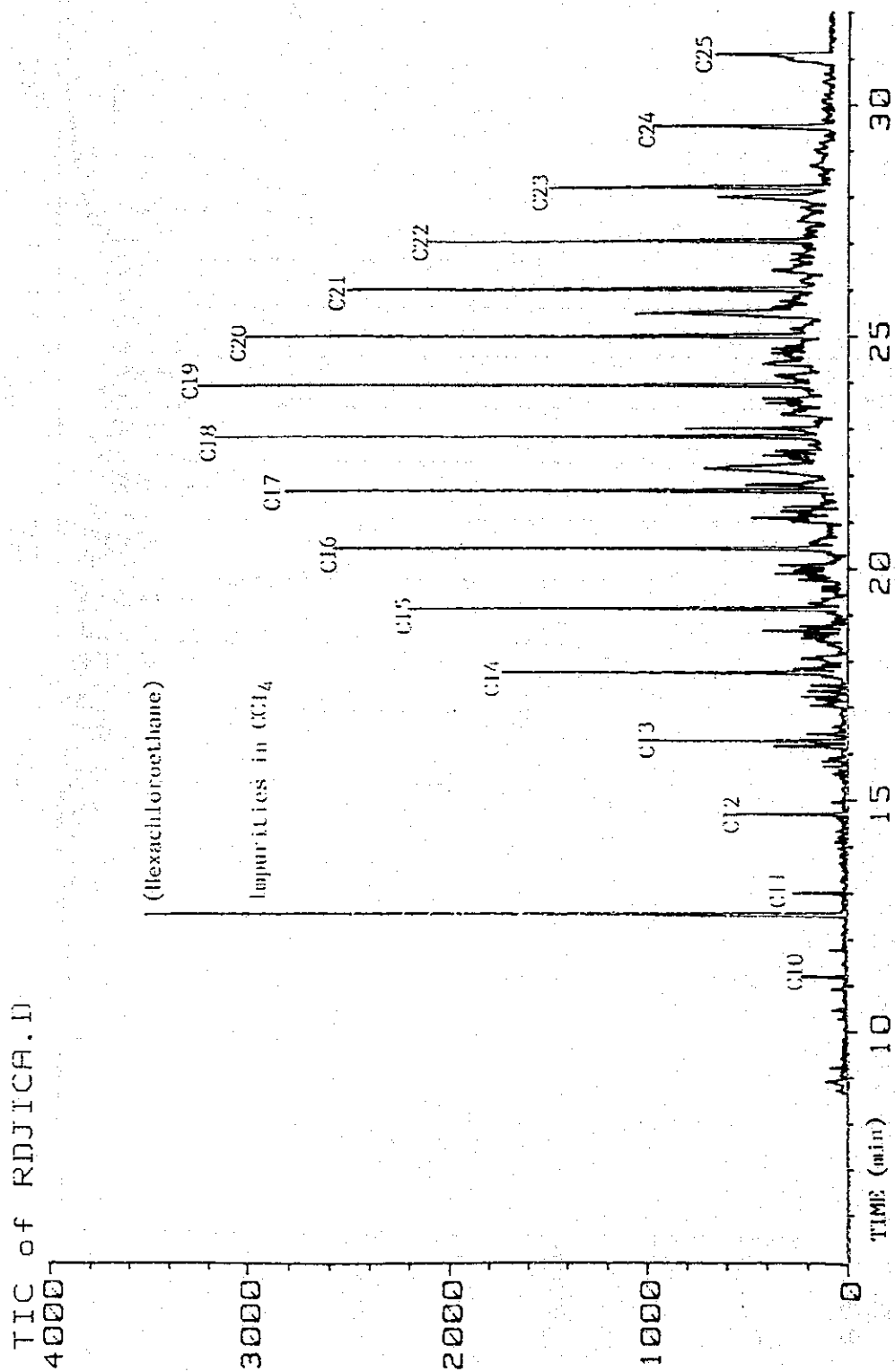


Fig. 2 日本工業規格A重油の炭素数分布

Stability test of oil in sea water

Time (Hrs)	Oil Conc. (ppm)
0	3.2
4	1.7
24	0.8
28	0.7
48	0.65

Note: all samples taken from deep of the tank after mixing
* every sample done low times and average is taken
Temp=20-25 °C

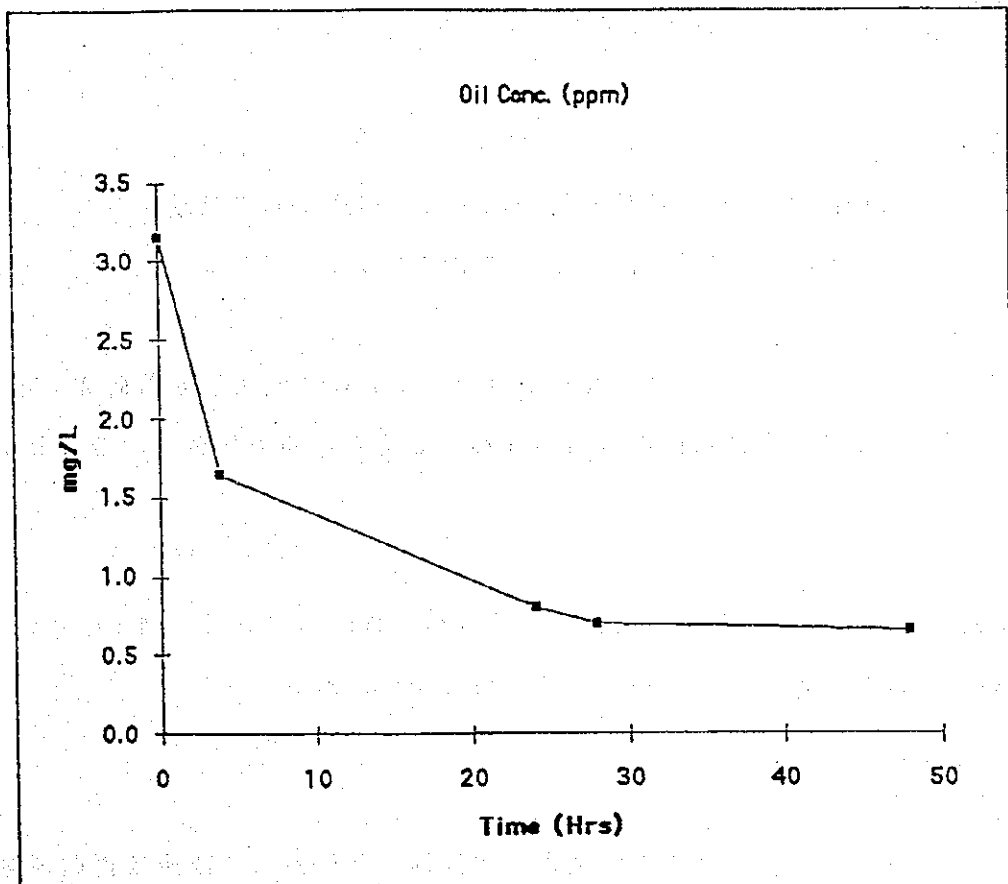


Fig. 3 油汚染海水の循環時間と油分濃度の変化

超音波ホモジナイザーを用いて準備した油汚染海水の初期濃度は不安定で、Fig. 3 に示すように24時間の間に当初の 3.2ppm から 0.8ppm に変化している。

3.2 考察

油分濃度減少の原因は、エマルジョン型油粒子のつぶれ、あるいは低沸点炭化水素の蒸発のどちらかによるものであろう。0.2 ミクロンの精密フィルターを使用した供給水濾液の油分濃度分析を行えば油分濃度減少の原因を解明できるだろう。

しかし、この連続再循環耐油性実験は、完全連続運転の準備実験として実施する耐油性実験の簡単な方法として利用できる。

4. 結論

(1)平膜への連続給水再循環法は油汚染海水を連続通水して試験するROミニモジュールの一層正確な試験方法として利用できる。

(2)ディーゼルオイルNo. 2-Dは「ROプロセスにおける油汚染対策研究」の試験水として調整する模擬油汚染海水用の油種としてA重油の代替とすることができる。

(3)蛍光光度法による油分測定法は油濁海水のRO膜への影響を測定するに必要な低濃度の油分を測定する方法として十分実用性がある。

5. 勧告

0.2 ミクロンの精密フィルターによって濾過した供給水の濾液は再循環連続耐油性実験中に分析すべきである。

添付資料 - 1

ASTM D 975-89a Standard Specification for Diesel Fuel Oils



Designation: D 975 - 89a

An American National Standard

Standard Specification for Diesel Fuel Oils¹

This standard is issued under the fixed designation D 975; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This specification covers three grades of diesel fuel oils suitable for various types of diesel engines. These grades are described as follows:

1.1.1 *Grade No. 1-D*—A special-purpose, light distillate fuel for automotive diesel engines in applications requiring higher volatility than that provided by Grade No. 2-D fuels.

1.1.2 *Grade No. 2-D*—A general-purpose, middle distillate fuel for automotive diesel engines, which is also suitable for use in non-automotive applications, especially in conditions of frequently varying speed and load.

1.1.3 *Grade No. 4-D*—A heavy distillate fuel, or a blend of distillate and residual oil, for low- and medium-speed diesel engines in non-automotive applications involving predominantly constant speed and load.

NOTE 1—A more detailed description of the grades of diesel fuel oils is given in Appendix X1.2.

1.2 This specification, unless otherwise provided by agreement between the purchaser and the supplier, prescribes the required properties of diesel fuels at the time and place of delivery.

NOTE 2—Nothing in this specification shall preclude observance of federal, state, or local regulations which may be more restrictive.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values stated in inch-pound units are for information only.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 56 Test Method for Flash Point by Tag Closed Tester²

D 86 Method for Distillation of Petroleum Products²

D 93 Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester³

D 129 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General Bomb Method)⁴

D 130 Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test⁵

D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)⁴

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.E on Burner, Diesel, and Turbine Fuels.

Current edition approved Oct. 27, 1989. Published December 1989. Originally published as D 975 - 48 T. Last previous edition D 975 - 89.

² Annual Book of ASTM Standards, Vols 05.01 and 06.03.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vols 05.01, 04.09, 06.01, and 06.03.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vols 05.01 and 10.03.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01.

- D 482 Test Method for Ash from Petroleum Products⁵
- D 524 Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products⁵
- D 613 Test Method for Ignition Quality of Diesel Fuels by the Cetane Method⁶
- D 1266 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)⁵
- D 1500 Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)⁴
- D 1552 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)⁵
- D 1796 Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)⁵
- D 2161 Practice for Conversion of Kinematic Viscosity to Saybolt Universal Viscosity or to Saybolt Furol Viscosity⁷
- D 2274 Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)⁸
- D 2276 Test Method for Particulate Contaminant in Aviation Fuel⁸
- D 2500 Test Method for Cloud Point of Petroleum Oils⁸
- D 2622 Test Method for Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry⁸
- D 2880 Specification for Gas Turbine Fuel Oils⁸
- D 3117 Test Method for Wax Appearance Point of Distillate Fuels⁸
- D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products⁹
- D 4294 Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Non-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry⁸
- D 4757 Test Method for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation⁹

3. Requirements

3.1 The grades of diesel fuel oils herein specified shall be hydrocarbon oils conforming to the detailed requirements shown in Table 1. Equivalent viscosities in common use are shown in Table 2, for information only.

4. Test Methods

4.1 The requirements enumerated in this specification shall be determined in accordance with the following methods:

4.1.1 *Flash Point*—Test Methods D 93, except where other methods are prescribed by law. For Grades No. 1-D and No. 2-D, Test Method D 56 may be used as an alternate

⁶ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.04.

⁷ Annual Book of ASTM Standards, Vols 05.02 and 10.03.

⁸ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.02.

⁹ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03.

D 975

TABLE 1 Detailed Requirements for Diesel Fuel Oils^a

Property	ASTM Test Method ^b	Grade No. 1-D	Grade No. 2-D	Grade No. 4-D
Flash Point, °C (°F), min.	D 93	38 (100)	52 (125)	55 (130)
Water and Sediment, % vol. max.	D 1796	0.05	0.05	0.50
Distillation temperature, °C (°F) 90 % vol. recovered	D 86	...	282 (540) ^c	...
min.			338 (640)	...
max.		288 (550)		...
Kinematic viscosity, mm ² /s ^d at 40°C (104°F)	D 445			
min.		1.3	1.9 ^e	5.5
max.		2.4	4.1	24.0
Ramsbottom carbon residue on 10% distillation residue, % mass. max.	D 524	0.15	0.35	...
Ash, % mass. max.	D 482	0.01	0.01	0.10
Sulfur, % mass. max. ^f	D 129	0.50	0.50	2.00
Copper strip corrosion rating, max. 3 h at 50°C (122°F)	D 130	No. 3	No. 3	...
Cetane number, min. ^g	D 613	40 ^h	40 ^h	30 ^h
Cloud point, °C (°F), max.	D 2500	"	"	"

^a To meet special operating conditions, modifications of individual limiting requirements may be agreed upon between purchaser, seller and manufacturer.

^b The test methods indicated are the approved referee methods. Other acceptable methods are indicated in 4.1. The values stated in SI units are to be regarded as standard. Values in parentheses are for information only.

^c When a cloud point less than -12°C (10°F) is specified, the minimum viscosity shall be 1.7 mm²/s (31.5 SUS) and the minimum 90 % recovered temperature shall be waived.

^d 1 mm²/s = 1 cSt

^e Other sulfur limits may apply in selected areas in the United States and in other countries.

^f Where cetane number by Test Method D 613 is not available, Method D 4737 may be used as an approximation.

^g Low ambient temperatures as well as engine operation at high altitudes may require the use of fuels with higher cetane ratings.

^h It is unrealistic to specify low temperature properties that will ensure satisfactory operation at all ambient conditions. However, satisfactory operation should be achieved in most cases if the cloud point (or wax appearance point) is specified at 6°C or higher above the tenth percentile minimum ambient temperature for the area in which ambient temperatures for U.S. locations are shown in Appendix X2. This guidance is general. Some equipment designs or operation may allow higher or require lower cloud point fuels. Appropriate low temperature operability properties should be agreed upon between the fuel supplier and purchaser for the intended use and expected ambient temperatures.

TABLE 2 Approximate Equivalent Viscosity Values for Diesel Fuel Oils^a

Viscosity	ASTM Test Method	Grade No. 1-D	Grade No. 2-D	Grade No. 4-D
Kinematic viscosity, min. mm ² /s ^b at 40°C (104°F) ^c	D 445			
min		1.3	1.9	5.5
max		2.4	4.1	24.0
Saybolt Universal viscosity, SUS at 38°C (100°F)				
min		—	(32.6)	(45.0)
max		(34.4)	(40.1)	(125)

^a The specification standard viscosities are listed in Table 1. Equivalent viscosities in common use are shown in Table 2 for information only. The values in parentheses are approximate and are not limiting.

^b 1 mm²/s = 1 cSt

^c Viscosity values in parentheses are for information only, may be approximate, and are not necessarily limiting.

with the same limits, provided the flash point is below 79°C (175°F) and the viscosity is below 5.5 cSt (or mm²/s)¹⁰ at

¹⁰ One centistokes (1 cSt) equals one millimetre squared per second (1 mm²/s); therefore, the two units are interchangeable.

40°C (104°F). This test method will give slightly lower values. In cases of dispute, Test Methods D 93 shall be used as the referee method.

4.1.2 *Cloud Point*—Test Method D 2500. Test Method D 3117 may also be used since the two are closely related. In case of dispute, Test Method D 2500 shall be the referee method.

4.1.3 *Water and Sediment*—Test Method D 1796.

4.1.4 *Carbon Residue*—Test Method D 524.

4.1.5 *Ash*—Test Method D 482.

4.1.6 *Distillation of No. 1-D and No. 2-D Fuel Oils*—Method D 86.

4.1.7 *Viscosity*—Test Method D 445 or by conversion in accordance with Practice D 2161.

4.1.8 *Sulfur*—Test Method D 129. Test Methods D 1552, D 2622, and D 4294 can also be used for all grades. In addition, Test Method D 1266 can be used for Grade No. 1, but only with samples having sulfur contents of 0.4 mass percent and less (down to 0.01 %). In case of dispute, Test Method D 129 is the referee sulfur test method for this specification.

4.1.9 *Corrosion*—Test Method D 130, 3 h test at 50°C.

4.1.10 *Cetane Number*—Test Method D 613.

5. Keywords

5.1 petroleum and petroleum products; fuel oil; diesel; specification

8.3.2 前処理装置とRO膜装置との組合せ実験

(8.3.2)

目 次

1. 目的	1
2. 実験方法	1
2.1 実験機器	1
2.2 材料	1
2.3 実験手順	1
3. 結果および考察	1
3.1 結果	1
3.2 考察	1
4. 結論	1

(8.3.2)

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	海水淡水化用RO平膜の油濁耐性試験（運転時間と膜透過流量）	3
Fig. 2	海水淡水化用RO平膜の油濁耐性試験 （運転時間と膜透過流量と導電率）	4

(8.3.2)

8.3.2 前処理装置とRO装置との組み合わせ実験

1. 目的

この研究の目的は、前処理した油汚染海水中に存在する溶解性油分による各種のRO平膜への影響を評価することである。この実験では、各メーカーから入手した3種類の平膜の性能（透過水量および塩排除率）を油分排除装置で前処理した海水を使用して一定時間性能追跡した。

2. 実験方法

2.1 実験機器

日東電工製ミニモジュール試験機（2）-平膜試験機 RUW-5を3種類の平膜の性能（透過水量および塩排除率）を評価するために使用した。試験機で使用した実験セルはNITTO RO/UF実験セルである。

2.2 材料

この実験に使用した平膜は東レ80M、東レ80Sおよび日東NTR 70 SWWCである。

2.3 実験手順

平膜の性能（透過水量および塩排除率）は、供給水として前処理した油汚染海水を用いて測定した。供給水の流量は7リットル/分、供給水圧56kg/cm²であった。供給水中の油分は蛍光光度計で測定して約0.85ppmであった。

3. 結果および考察

3.1 結果

220時間運転した場合の3種類の膜の性能（透過水量および塩排除率）評価の結果を、Fig. 2に示す。東レ80Mおよび東レ80Sについて温度補正を行った場合の透過水量をFig. 1に示す。

3.2 考察

Fig. 2から、運転期間中は3種類の膜すべてに透過水導電率に全く影響がなかったことを認めることができる。しかしFig. 2は、3種類の膜すべての場合に、透過水量が時間経過に従ってやや減少することを示している。この減少は時間経過に従って供給水の温度が下がるせいであると言える。これは東レ80Mおよび東レ80Sの膜の透過水に温度補正を行うことで確認することができた（Fig. 2参照）。これらの結果から供給水の中に少量の溶存油分が存在しても、3種類の平膜の性能には影響がないと結論づけることができる。

4. 結論

この研究によって、東レ80M、東レ80Sおよび日東NTR 70SWCの3種類の平膜はすべて、油

(8.3.2)

分除去前処理装置から供給する海水に存在する油分の痕跡量に影響されないことが明かである。

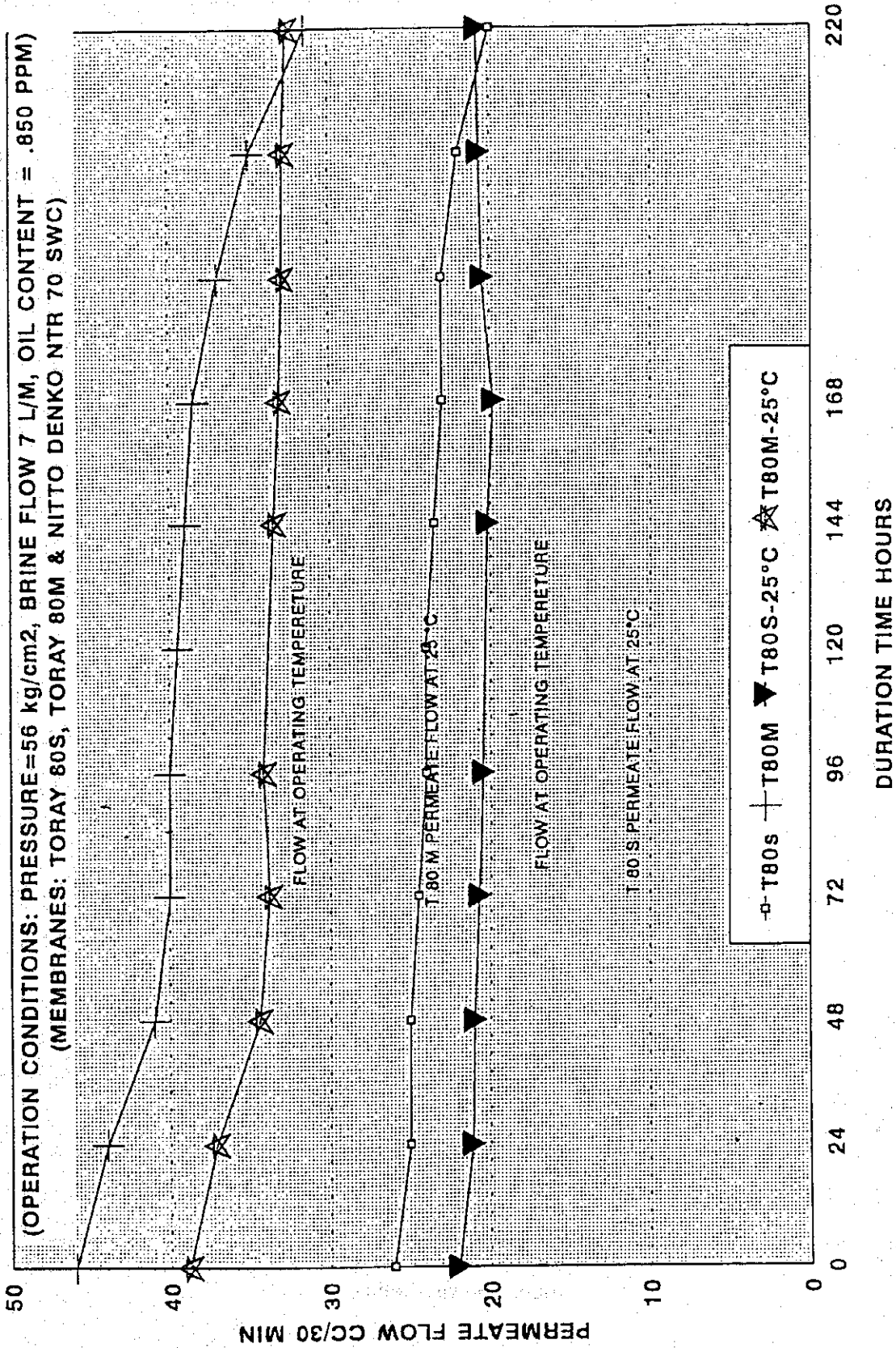


Fig. 1 海水淡水化用RO平膜の油濁耐性試験 (運転時間と膜透過流量)

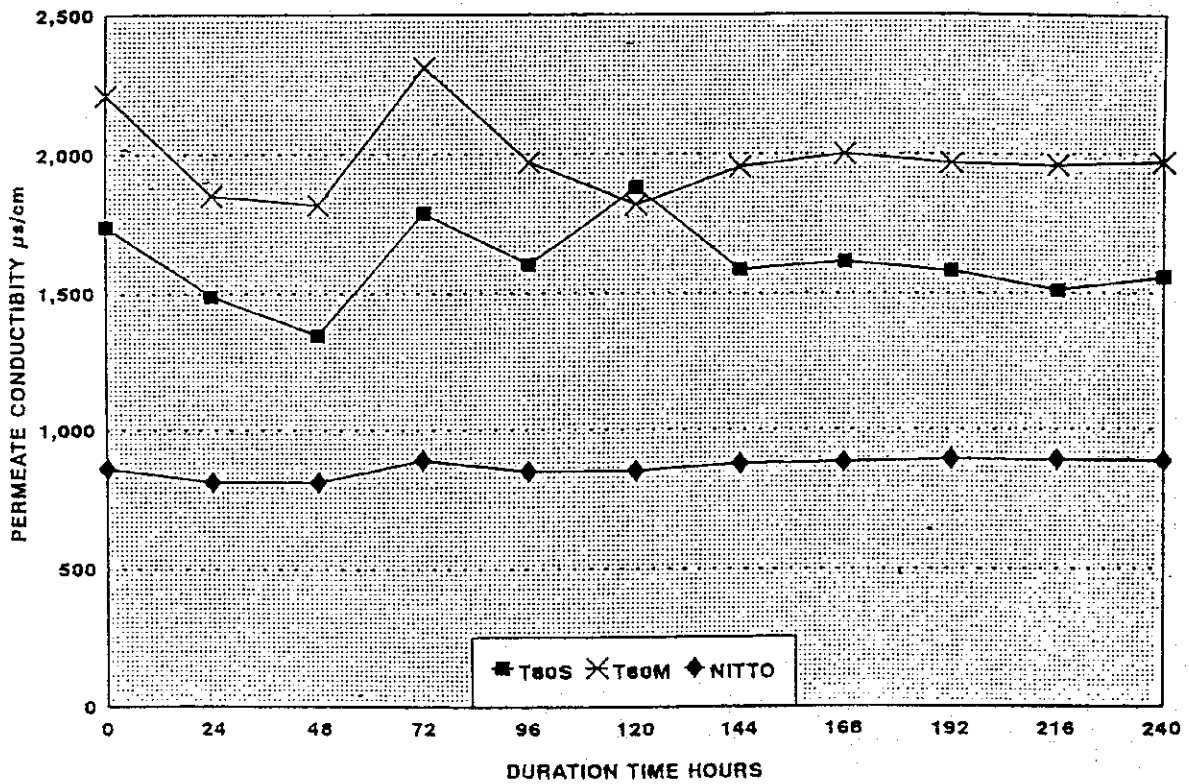
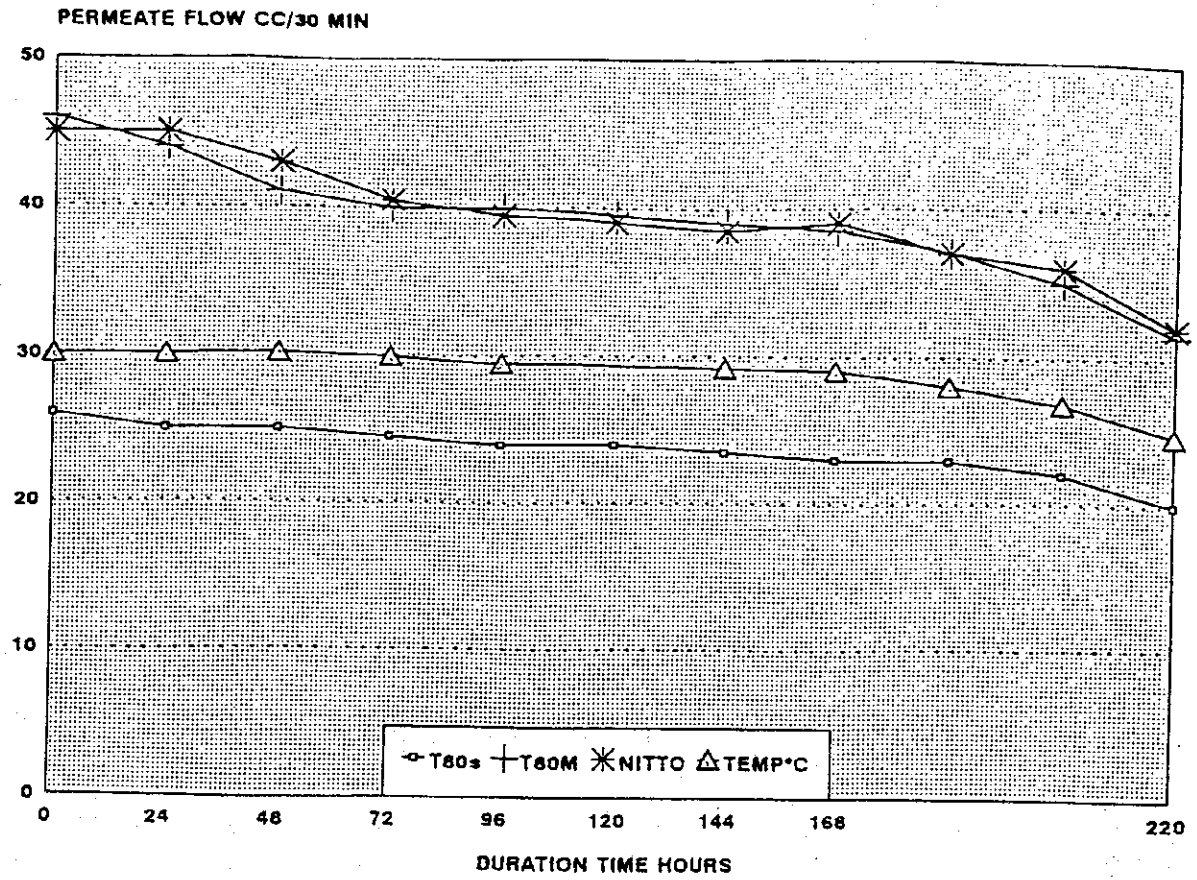


Fig. 2 海水淡水化用RO平膜の油濁耐性試験（運転時間と膜透過流量と導電率）

8.4 ROミニモジュールによる実験

目 次

1. 目的	1
2. 実験方法	1
2.1 実験機器	1
2.2 材料	1
2.3 実験手順	1
3. 結果および考察	1
3.1 結果	1
3.2 考察	1
4. 結論	2

(8.4)

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	日東電工製海水淡水化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験 (運転条件：操作圧力=56kgf/cm ² 、ブライン流量=7L/min、pH=6.8)	•• 3

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	日東電工製海水淡水化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験 (運転条件: 操作圧力=56kgf/cm ² 、ブライン流量=7L/min、pH=6.8) ...	4
Fig. 2	日東電工製海水淡水化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験 (供給水、濃縮水、透過水の油分測定値)	5
Fig. 3	油濁耐性試験の供給水、濃縮水、透過水中に含まれる油分の GC-MSスペクトル	6

8.4 ROミニモジュールによる実験

1. 目的

この研究の目的は、前処理した油汚染海水中に存在する溶解性油分による2.5インチ×40インチSWRO膜への影響を評価することである。この実験では、この膜の性能（透過水量および塩排除率）を、油分除去装置で前処理した海水を使用して一定時間測定した。

2. 実験方法

2.1 実験機器

日東電工製のミニモジュール試験機（2）－RUW-5を2.5インチ×40インチSWRO膜の性能（透過水量および塩排除率）を評価するために使用した。

2.2 材料

この実験に使用した2.5インチ×40インチSWRO膜は日東NTR 70 SWCである。

2.3 実験手順

2.5インチ×40インチSWRO膜モジュールの性能（透過水量および塩排除率）は、供給水として前処理した油汚染海水を用いて測定した。供給水の流量は7リットル/分、水圧56kg/cm²であった。pHは6.8に保った。供給水・ブライン・透過水の中の油分も蛍光光度計で測定した。GC-MSによる供給水・ブライン・透過水の中の油分の分析も実験の最初と最後に行った。

3. 結果および考察

3.1 結果

蛍光光度計を使用して528時間運転の場合の性能（透過水量および塩排除率）評価および油分分析の結果をTable 1に示す。Fig. 1は透過水量、導電率およびモジュール圧損失の経時変化を示しており、Fig. 2は蛍光光度計で測定したミニモジュールの供給水・ブライン・排除物の中の油分を示す。Fig. 3は、実験の開始時に供給水・ブライン・排除物の中に含まれる油分のGC-MSスペクトルを示す。

3.2 考察

Fig. 1から、実験中はこの膜の透過水導電率にはほとんど影響がなかったことを認めることができる。しかし、透過水流量およびモジュール圧損失は時間経過に伴って影響を受けることが判明した。時間が経つにつれて差圧は増加し、流量は減少する。差圧が増加する理由の1つは、油分除去装置から供給される海水のSDI値が約5.8と高いことによると考えられる。実験中に、油分除去能力を変化させずに、FeCl₃の使用を10ppmから2ppmへ、透過水量を1.25m³/時から1m³/時へ減らすことによってSDI値を下げる努力を行った。しかしこれらの変更を行っても、現在の透過水システムでは不十分で、ろ過装置から

(8.4)

鉄分がリークするのを防ぐことができないため、SDI値は改善されなかった。以上の結果から、この膜の性能低下の原因を突き止めることは難しい。これは供給水の中に油分が存在するため、またはSDI値が高いためとも言えよう。原因を究明するために、さらに低SDI値の低い供給水での研究を行う必要がある。

供給水およびブラインの中の油分濃度はほぼ同じであることがわかったが、透過水では最初はほぼゼロであったが、後では濃度がやや増加した。これは蛍光光度計を使って測定した (Fig. 2 を参照)。しかしGC-MS分析結果は透過水の蛍光光度計による分析結果と矛盾していた。この場合、供給水・ブライン・透過水のGC-MSスペクトルは実験の最初も最後まで全く同じであった (Fig. 3 を参照)。GC-MSのほうが信頼性が高いので、供給水の中に存在する溶解油分は膜で完全に除去されたと言える。

4. 結論

前処理した油汚染海水を使用した2.5インチのミニモジュールの性能評価で、膜の性能は影響されることが明らかになった。この実験で使用した前処理した海水はSDI値が高かったため、この研究からはどの要素 (高いSDI値または油分) が性能低下の原因であるか結論づけることは難しい。SDI値の低い前処理した供給水を使用してさらに研究を行い、真の原因を究明する必要がある。GC-MS分析により、膜は供給水に溶解している油分をほぼすべて除去していると結論できる。

Table 1 日東電工製海水淡水化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験
 (運転条件: 操作圧力=56kgf/cm², プライン流量=7L/min, pH=6.8)

TIME (HRS.)	FEED	DLIME	PERMEATE	PERMEATE FLOW	PERMEATE CON. μs/cm	FEED TEMP. °C	PRESS. DROP kg/cm ²	FEED CON μs/cm	SDI	F&O PPM	FLOW PT. m ³ /hr.
0	0	0	0	0.47	730	25	0.05	60250		10	1.25
	0	0	0	0.468	721	24.7	0.05			10	1.25
24	0	0	0	0.48	982	26	0.05	60200		10	1.25
	0.32675	0.3130	0	0.475	992	25.9	0.05	60250		10	1.25
	0.32675	0.3130	0	0.475	973	25.9	0.1	60250		10	1.25
40				0.47	921	26	0.1	60000		10	1.25
				0.46	601	25.9	0.2	60000		10	1.25
72	0.603	0.52	0	0.44	570	27	0.2	60200		10	1.25
96	0.404	0.365	0.005	0.425	620	27.2	0.2	61300		10	1.25
120	0.368	0.432	0.041	0.4	615	27.3	0.4	61600		10	1.25
144	0.431	0.373	0.002	0.37	610	26.3	0.7	61500		10	1.25
160	0.495	0.499	0.02	0.36	615	26.2	1.1	61200		10	1.25
192	0.493	0.500	0.033	0.35	605	26.7	1.7	61200		8	1.25
216	0.493	0.465	0.0435	0.345	569	27.1	1.8	61000		8	1.25
240	0.547	0.559	0.0426	0.34	656	27.3	1.1	61300		8	1
264	0.131	0.206	0.059	0.34	707	27.1	1.2	61900		8	1
288	0.479	0.472	0.07	0.31	725	27.3	1.7	61800	5.02	8	1
312				0.275	770	26.9	2	61700	6.12	6	1
336				0.409	527	24.7	0.1	61400	5.95	6	1
360	0.425	0.465	0.058	0.4	543	24.7	0.1	61400	6.04	3	1
	0.52	0.481	0.091	0.39	550	25.5	0.3	61000	5.91	3	1
408	0.597	0.499	0.207	0.38	570	25.9	0.5	61100	5.06	3	1
				0.37	580	25.7	0.7	61100		3	1
456	0.53	0.56	0.22	0.355	575	25	1	61000	5.69	3	1
480	0.70	0.70	0.31	0.34	560	24.4	1.4	61100	6.1	2	1
504	0.905	0.936	0.643	0.33	590	23.0	1.9		5.93	2	1
520	0.762	0.666	0.442	0.3	586	21.0	2.1	61100	5.4	2	1

OIL CONTENT IN PPM

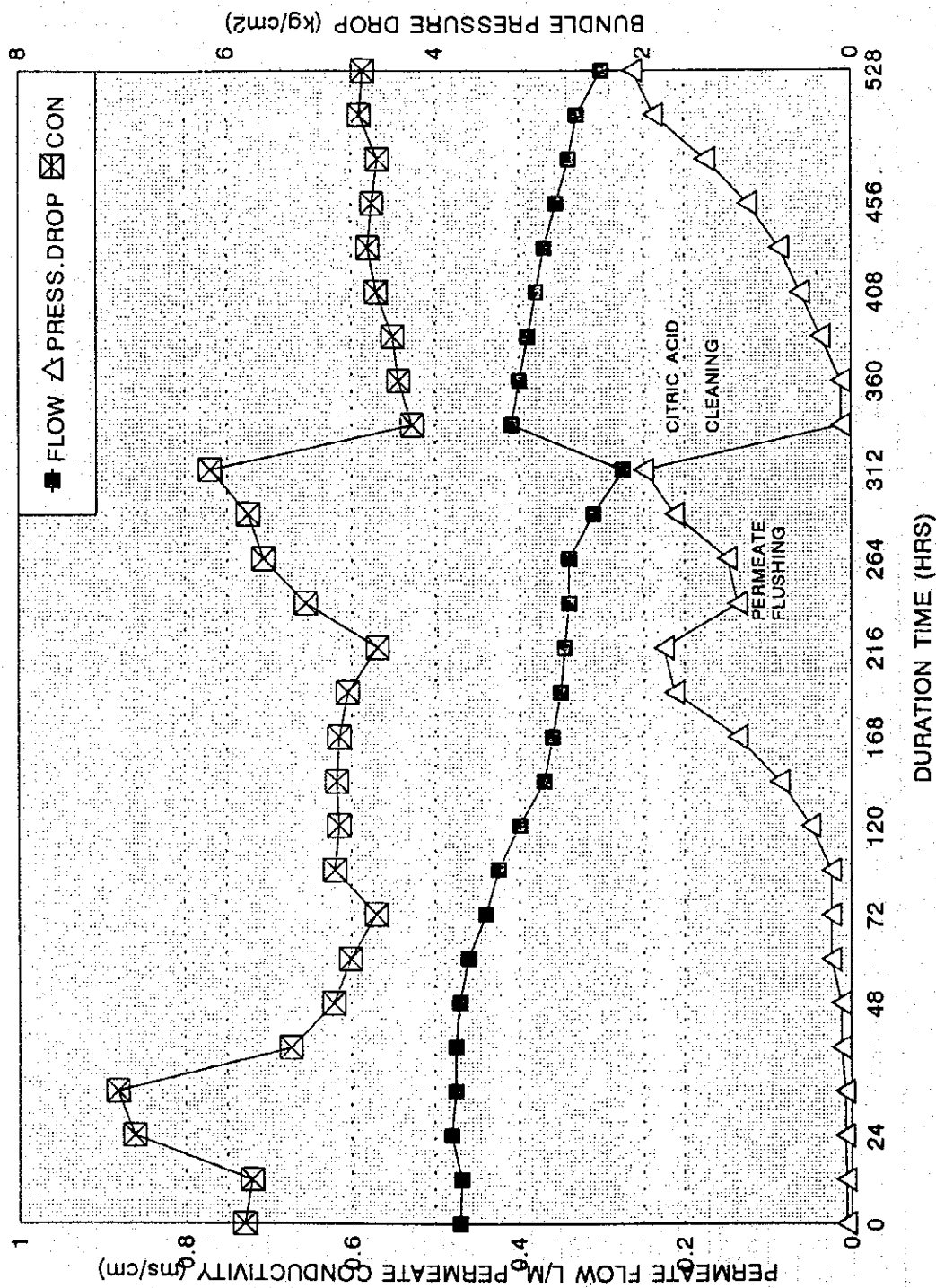


Fig. 1 日東電工製海水淡化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験

(運転条件: 操作圧力 = 56 kgf/cm², プライン流量 = 7L/min, pH = 6.8)

Fig.10

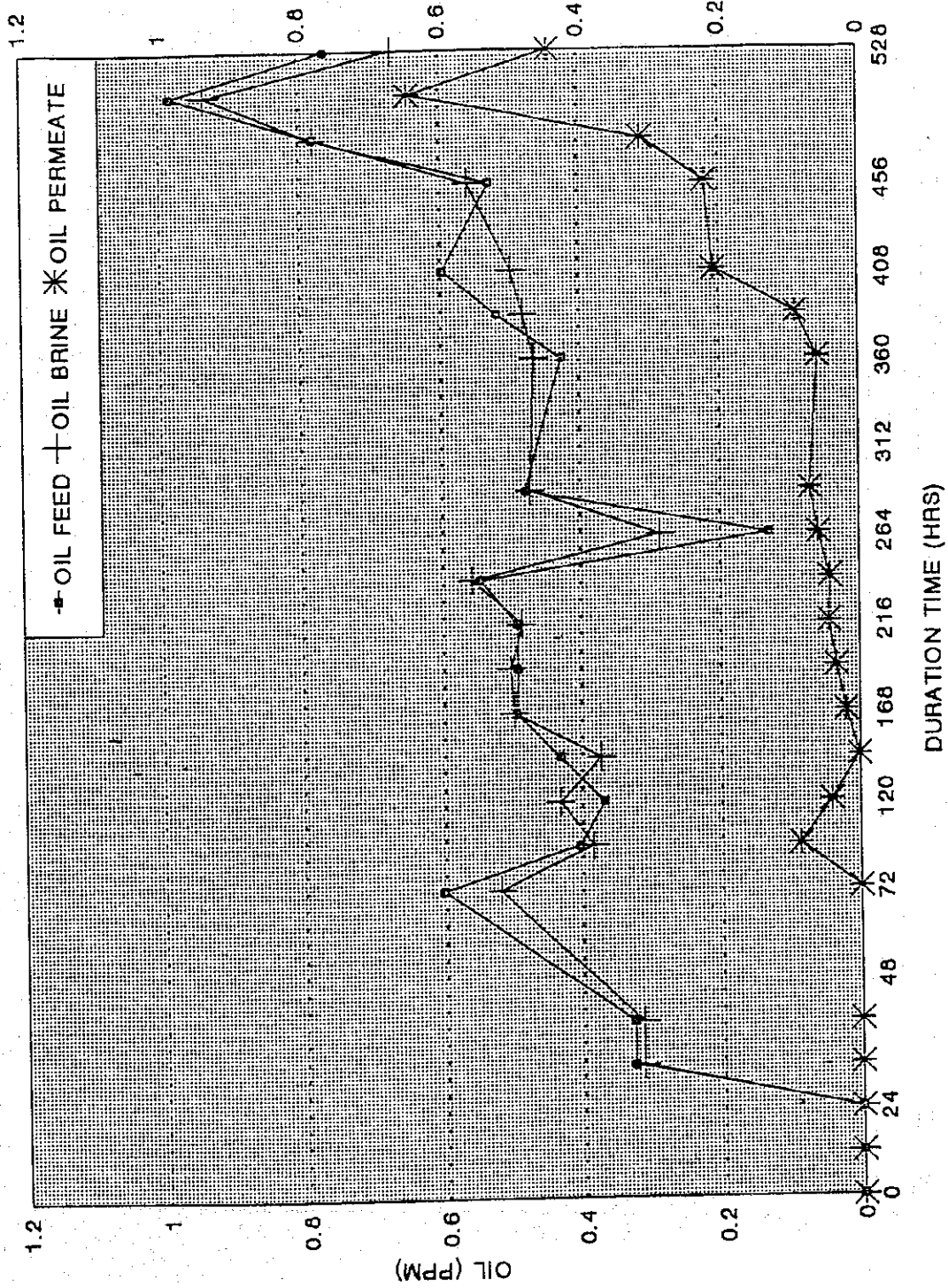


Fig.2 日東電工製海水淡水化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験
(供給水、濃縮水、透過水の油分測定値)

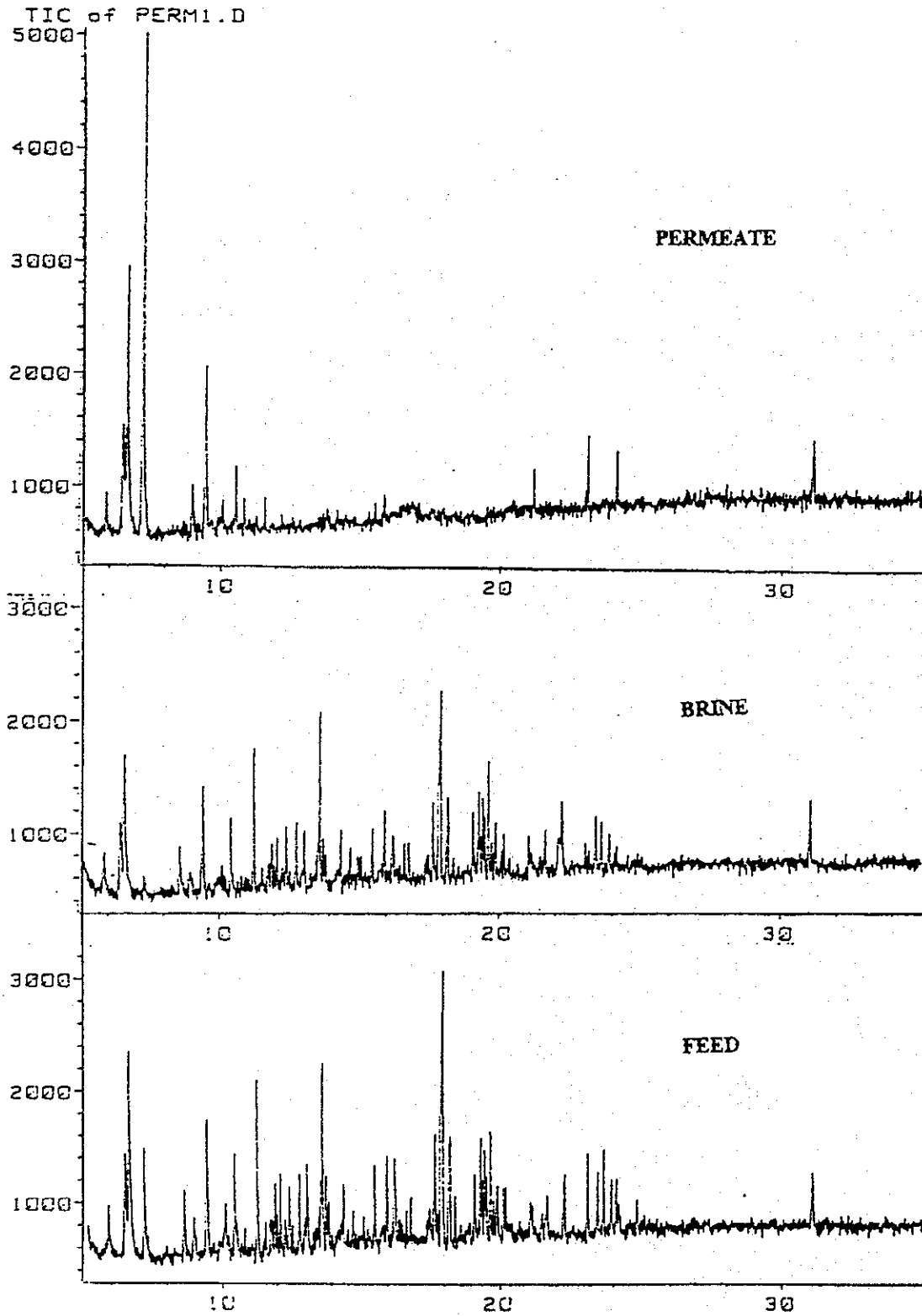


Fig. 3 油濁耐性試験の供給水、濃縮水、透過水中に含まれる油分の GC-MS スペクトル