

6.1 調査および予備実験

6.1.1 調査（アラビア湾海水調査）

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、油分濃度のレベルは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、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、テストプラントに取ってこれら有機汚染物質を添加して、これらの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（有機汚染物の蒸発メカニズム）

1. まえがき

油分移行実験は本共同研究の第1段階としてその基礎を確立するものである。水に混入した汚染物の定量的な蒸発挙動に関して、いく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ある。この研究では実験室規模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と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水蒸気蒸留の式が成り立つことがわかった。

2. 実験

2.1 装置

Fig. 1はこの研究で用いた実験用蒸発装置を示している。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、インピンジャー、真空ポンプ、マンオメータ、定温水循環器から構成されている（シバタ科学機器製）。

2.2 実験方法

蒸発速度を測定するための実験においては、ブライン中の残存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。

今回の移行実験における一般的蒸発条件は、蒸発温度 90°C、設定圧力 420mmHg であった。蒸発時間は0分から60分とした。

3. 結果

3.1 物質収支実験

どの程度の実験誤差があるかを知るために、まず、物質収支実験を行った。

総回収率は90%から112%になり、蒸発操作中に蒸発物の損失はそれほど大きくないことが確かめられた。

3.2 *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否かを調べる目的で行った。*n*-オクタデカンはA重油の代表成分の1つである。

水の蒸発速度は一定であることが確かめられた。Fig. 2には水の蒸発量 (W_w) と *n*-オクタデカンの蒸発量 (W_n) 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された。

このデータから、不均一系における比例定数 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} (mmHg) であった。

3.3 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、解析方法を考案した。この解析手法を実証するために、プロモホルムとトルエン両炭化水素に関する移行実験を行った。

プロモホルムはトリハロメタン的一种で、海水中や特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。これは可溶性の高い有機物である。

本実験はプロモホルムを約 0.4 ppm の濃度で混入し、蒸発時間を変えて行った。

蒸発時間と蒸発したプロモホルムの量 (W_o) の関係を Fig. 3 に示す。

均一系における比例定数 R' は、各時間における $\ln C_o$ の関係を示した Fig. 4 のグラフの傾きから 0.11 (L/min.) と求められた。実験値から 90°C におけるプロモホルムのヘンリー一定数は 3.7×10^{-2} (mol./l mmHg) となった。

3.4 トルエン移行実験

トルエンは原油中の主成分の一つで、水への溶解度が 500 ppm 以下である。従って、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ことが考えられる。

今回の実験では、トルエンが完全に溶解する濃度 2 ppm で用いた。これをプロモホルム移行実験と同様の方法で解析したその結果を Fig. 5 に示す。

トルエンの R' は 0.62 と求められた。データ分析により、トルエンのヘンリー一定数は 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、プロモホルムに比べてトルエンはより揮発性であることを示している。

3.5 A重油移行実験

今までの蒸発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。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。ここでは、これを明らかにするために A 重油を用いた。

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。

n -オクタデカンが複合汚染物中に混在していても水蒸気蒸留の式が適用されることが確かめられた。

A 重油の成分としての n -オクタデカンに対する水蒸気蒸留の式の比例定数 R (W_o/W_w) を Fig. 6 に示した。この場合、 R としては 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。

3.6 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。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。

A重油を20から200ppmの濃度で添加し、プロモホルムの蒸発をプロモホルム単独移行実験と同様の条件で行った。

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わかった。このことから、溶解したプロモホルムの蒸発にA重油は大きく影響しないと考えられた。

4. 考察

今回の研究では、ブラインにいく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、蒸発装置内の温度及び水の蒸発量がわかれば、汚染物の蒸発量を求めることができる。温度は蒸気圧を知るために必要となる。

一般的に、それぞれの蒸気圧はアントワンの式を用いて計算される。しかし、通常この式の適用可能範囲は限られている。たとえば、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。今回は、n-パラフィンの蒸気圧を求めるために、アントワンの式で求められたデータをクラペイロン-クラウジウスの式に従い拡張した。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} (mmHg)と計算された。

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ことがわかった。また、不溶性汚染物はすべて蒸発するまで、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(Wo)は水の蒸発量(Ww)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知られているが、我々はこの式を基にしてデータ解析方法を確立した。

溶解した汚染物の蒸発量は指数関数に従っている。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。この結果は、このデータ解析方法が溶解した汚染物に対して適切であることを示している。この解析法に従うと、汚

(6)

染物の濃度、蒸発装置内の温度及び水の蒸発速度 (V_w) が分かれば、汚染物の蒸発速度 (V_o) 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い。従って、いくつかのトリハロメタンについてヘンリー定数を求める必要がある。

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が、それは W_o が V_o と蒸発時間を掛けただけでは得られないからである。

$$\frac{V_o}{V_w} = \frac{M_o \cdot C_o / H_o}{M_w \cdot P_w}$$

ここに、 C_o : 汚染物濃度 H_o : ヘンリー定数

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している場合と単独で存在する場合の蒸発速度の比較を行った。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、下記に示す修正したラウールの法則を蒸発挙動を規定するために適用できる。

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

ここで、

- 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

この式および水蒸気蒸留の修正式から、混合系の一成分の蒸発挙動を規定する次の式が得られた。

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

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、A重油中のn-オクタデカンに対するR (W_o/W_w) は 2.1×10^{-5} と計算された。これは実験値 2.7×10^{-5} によ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はなかった。この理由としては、A重油の量が非常に少なく、考慮すべき程のプロモホルムがブラインに移行しなかったためと考えられた。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対する流入油の影響は少ないことが考えられる。

以上のように、「油移行実験」を実施し、いくつかのブライン中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、凝縮メカニズムに関するさらなる研究が必要になると考えられる。

5. まとめ

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)で説明できることをn-オクタデカンを用いて実証した。

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

この式に従うと、水の蒸発量 W_w が分かれば、汚染物の蒸発量 W_o が計算できる。

2. プロモホルムとトルエンの蒸発実験を行い、不溶解性汚染物（不均一系）だけでなく、溶解性汚染物（均一系）の蒸発にも適用できる修正式を得た。

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

ここで、 V は蒸発速度である。

3. A重油を用い、混合汚染物の蒸発挙動を調査した。この研究において、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に減少する。ラウールの法則がこのケースに適用でき、以下の式が得られた。

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

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できると結論された。

4. プ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はなかった。

(6)

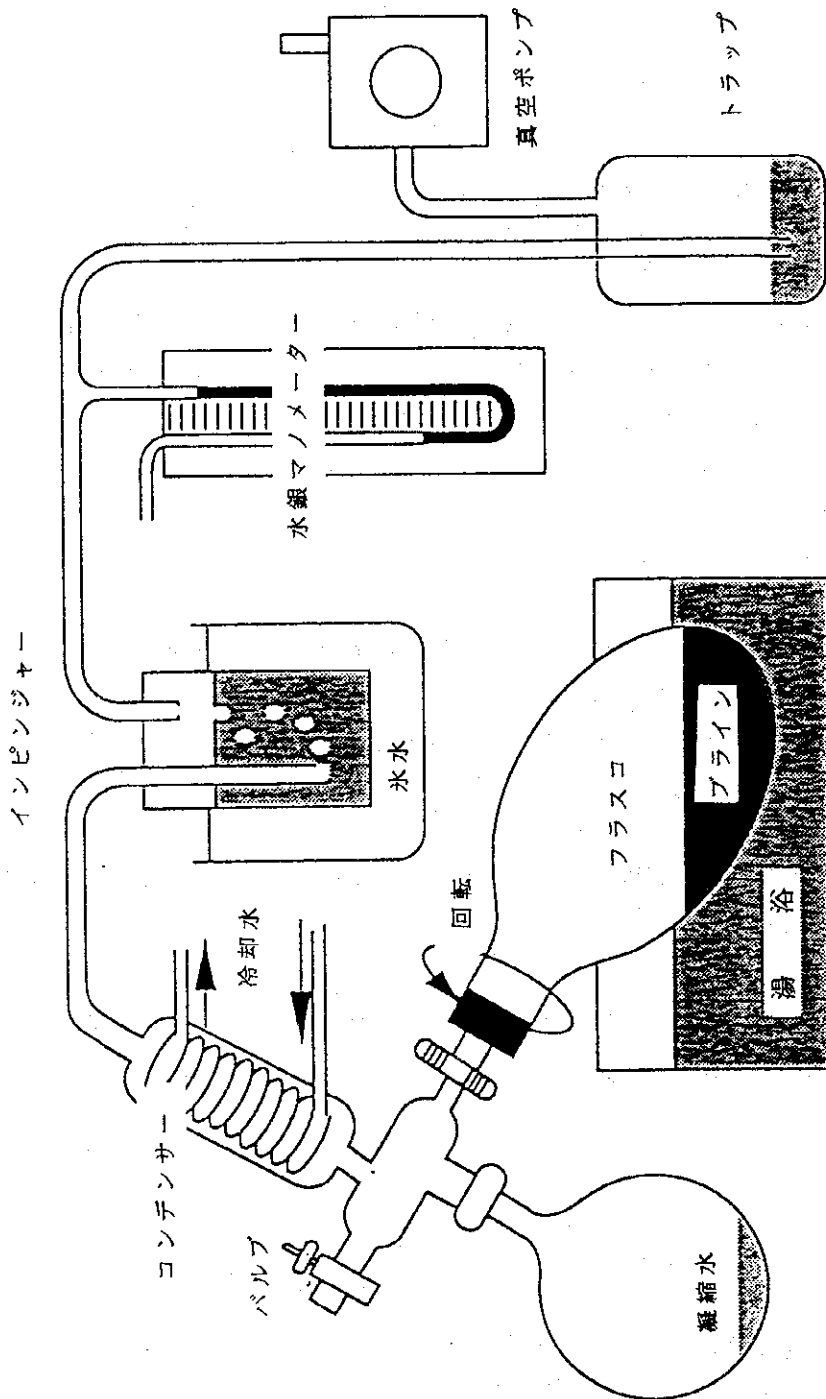


Fig. 1 実験装置模式図

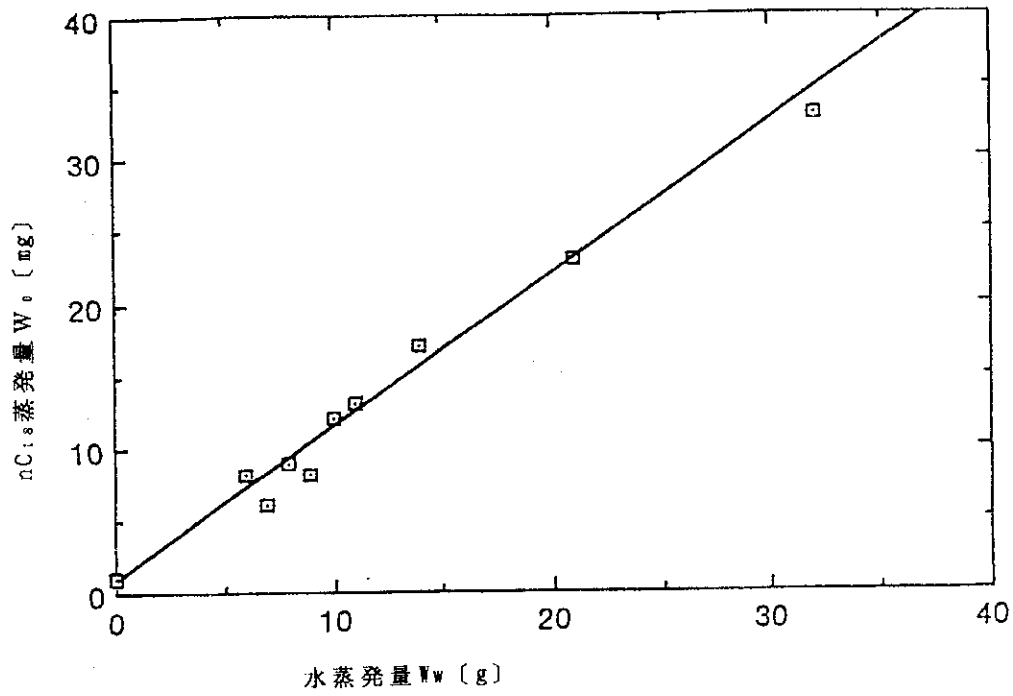


Fig. 2 蒸発n-オクタデカン量と蒸発水との関係

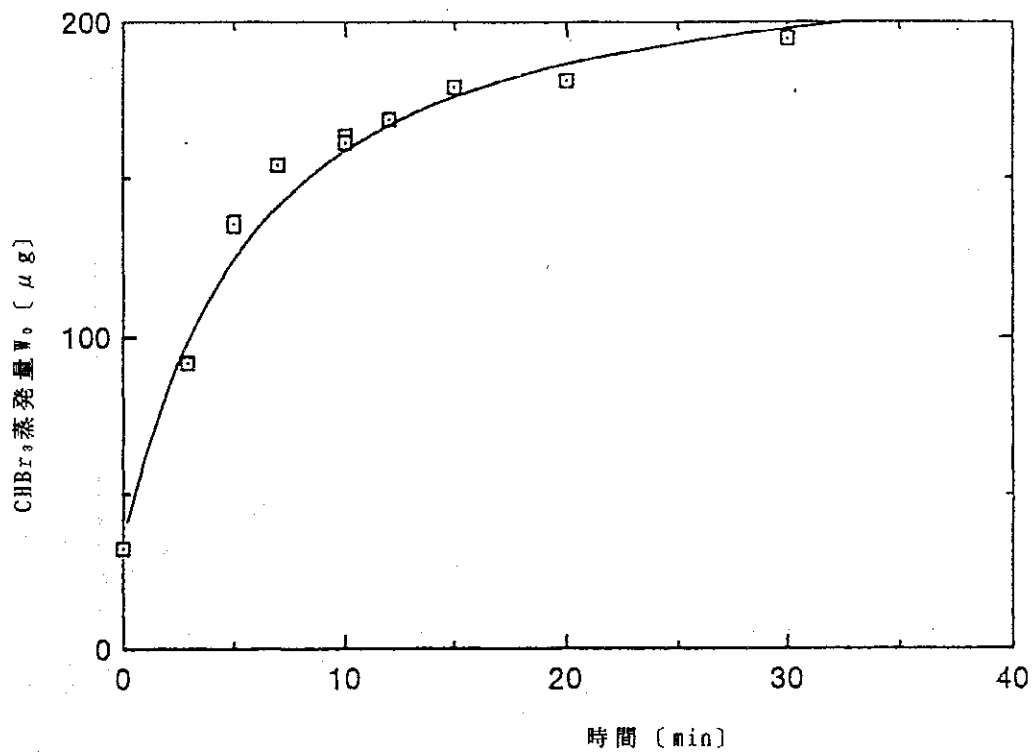


Fig. 3 蒸発ブロモホルム量と蒸発時間との関係

(6)

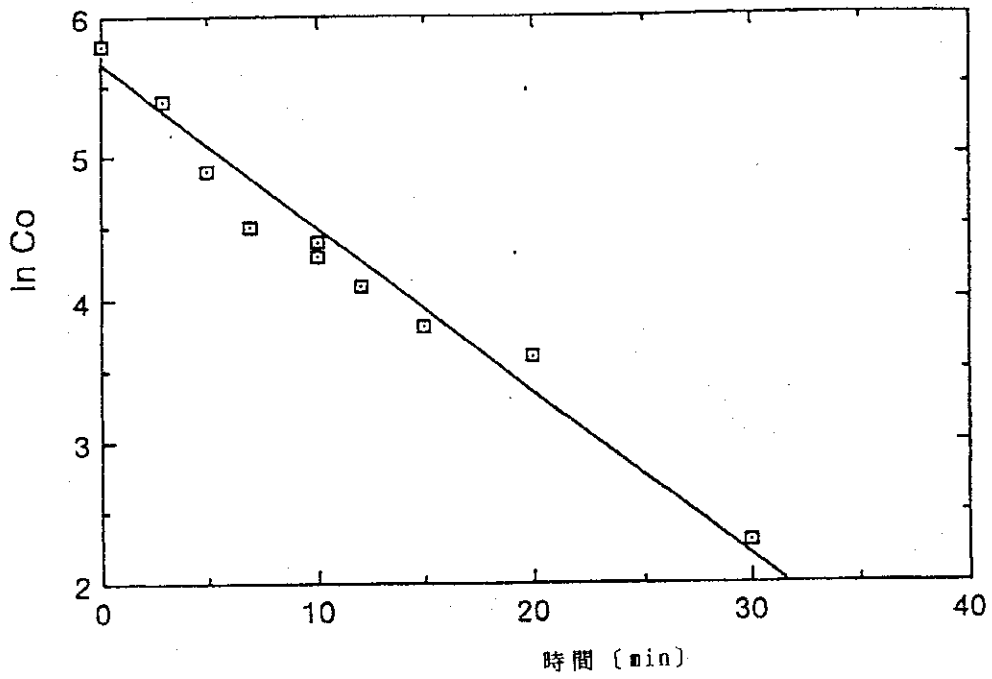


Fig. 4 ブロモホルムの $\ln Co$ と蒸発時間との関係

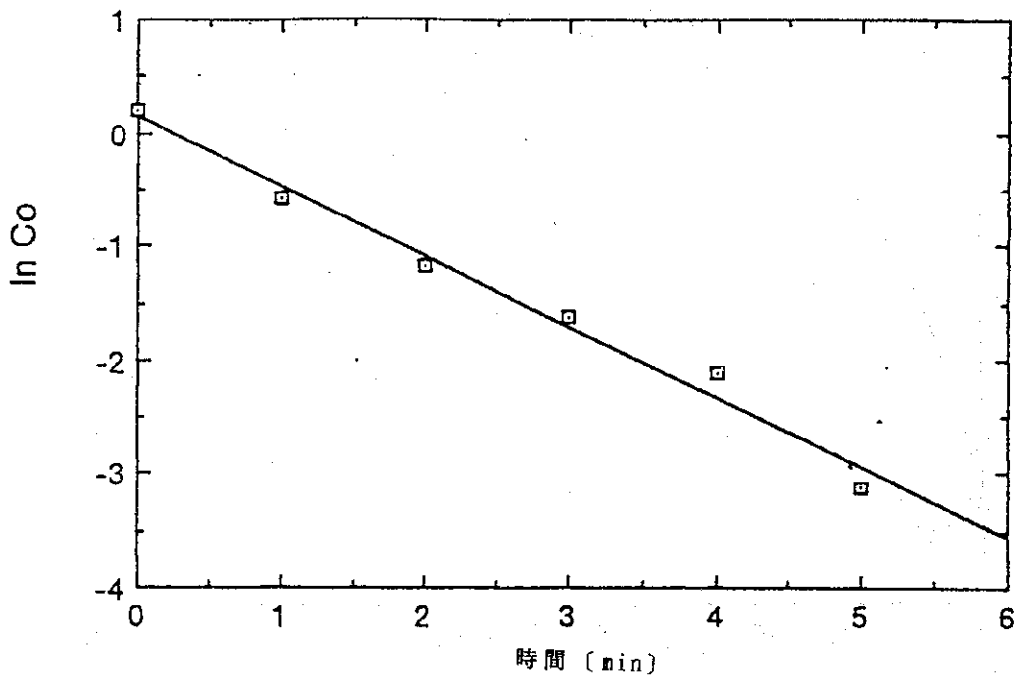


Fig. 5 トルエンの $\ln Co$ と蒸発時間との関係

(6)

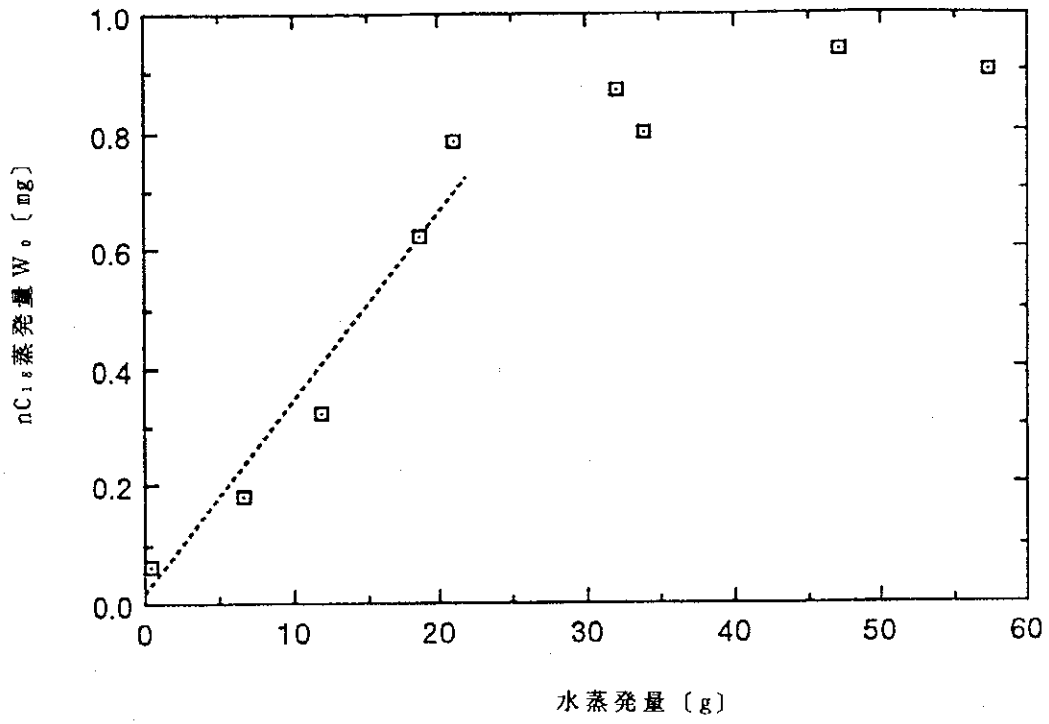


Fig. 6 A重油中におけるn-オクタデカンの蒸発量と水の蒸発量との関係

6.2 気液平衡の測定実験

1. まえがき

移行過程を理解するために、典型的燃料油及びプロモホルムを用いた有機汚染物の蒸発メカニズムに関する予備実験から得られたデータを基礎に、ライン中の汚染物の蒸発の定量的推定のためのコンピュータプログラムが開発された。

この期間中に、気液平衡測定装置を用いてヘンリー定数を決定するための研究が行われた。同装置を用いた実験結果は上記コンピュータプログラムの信頼性向上のために用いられた。

均一系の典型的有機汚染物としてプロモホルムを選び、気液平衡測定装置を用いて測定した実験の結果を以下に記述する。データは一般的に他の有機汚染物にも用いられることが予想される。

2. 実験

平衡濃度における実験データを基にした計算によってヘンリー定数を決定するために、Fig. 7 に示すような気液平衡測定装置 (Model: R-W Type) を用いた。気液平衡測定装置は (A) 気液平衡測定主装置、(B) 運転操作パネル、(C) 真空/排気システムの 3 部分で構成されている。

2.1 得られたデータを用いたヘンリー定数の計算

一定の平衡条件下で、この装置は 2 種類の相、すなわち気相 (コンデンセート) 及び液相中のプロモホルム濃度を得ることができる。ヘンリー定数の計算は下記の通りである。

(a) ヘンリー定数の定義

$$C_B = H \cdot P_B$$

ここで、

C_B : 液相にかけるプロモホルムの濃度 (mol/L)

P_B : 気相におけるプロモホルムの分圧 (Pa)

ヘンリー定数は上記の式において H (mol/L·Pa) と定義される。

(b) ヘンリー定数の計算

- i. 液相中の濃度を C_B とする。
- ii. コンデンセート相中のプロモホルム濃度を用いて、気相中のプロモホルムのモル分率 Y_B を計算する。
- iii. 以下の式を用いて、気相中のプロモホルムの分圧 P_B が与えられる。

$$Y_B = P_B / \pi$$

ここで、 π は全圧力(=水の本ル分率をおよそ1として、所定の温度での水の本ル飽和圧力)
iv. ヘンリー一定数は以下の式で得られる。

$$H = C_B / P_B$$

水の場合、 $Y_w = P_w / \pi$ 、 $Y_w \approx 1$ そこで $P_w \approx \pi = P_0$

このとき P_0 は純水の本ル蒸気圧

2.2 実験条件

以下の実験条件でヘンリー一定数を得た。

- (a) 海水(濃縮度CF=1.0)
- (b) プライン(濃縮CF=1.4)
- (c) 温度-- (40°C、65°C、90°C)
- (d) プロモホルム濃度--10及び100ppm

3. 結果

実験時の温度および圧力をTable 1に示した。また、計算されたヘンリー一定数もTable 1に示した。

4. 考察

Table 1によれば、ヘンリー一定数(H)は温度と圧力に左右されることが分かる。温度(°C)の関数としてのlog Hのプロットは直線であることが分かった(Fig. 2)。ヘンリー一定数と温度(T°C)の関係は数学的に次のように表すことができる。

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

ここで インターセプト=1.0511、傾き=-0.0245である。

5. まとめ

以下にプロモホルムを用いて得た実験結果の結論を示す。

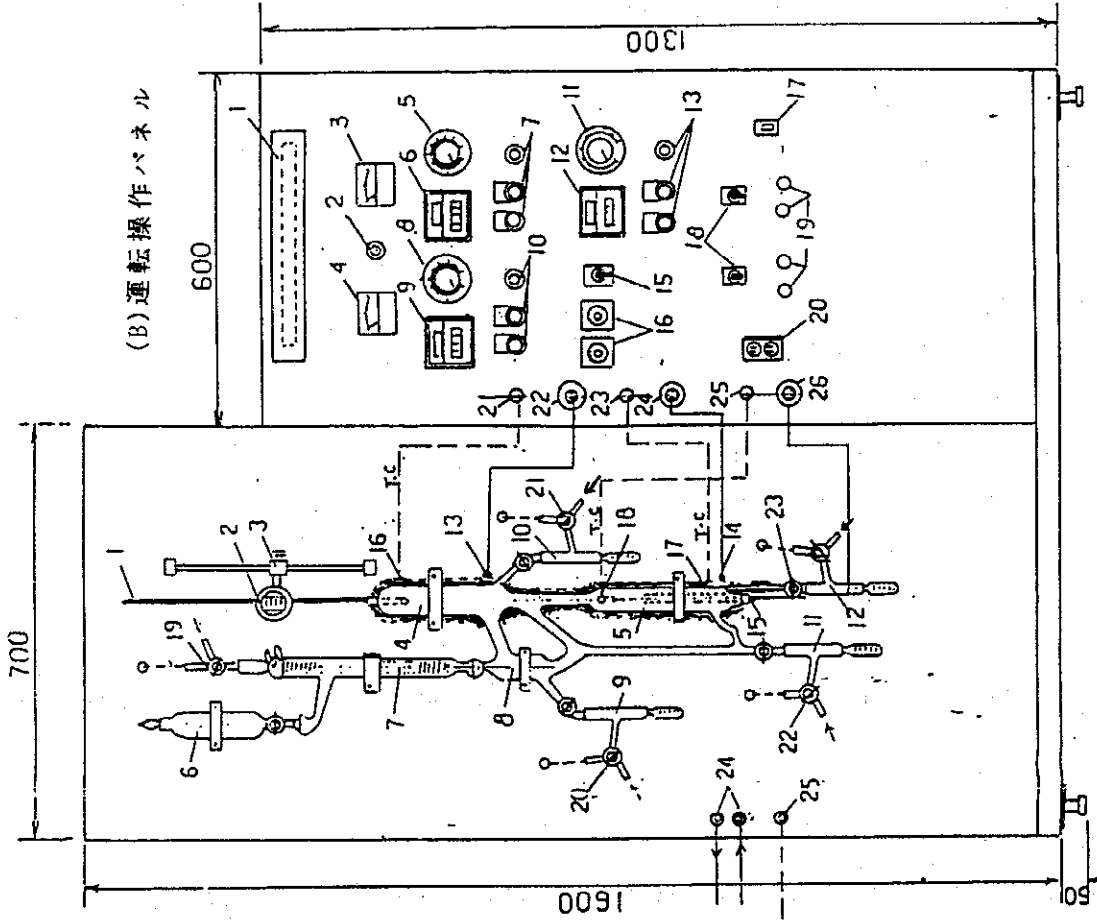
- (i) ヘンリー一定数(H)は温度(T)に左右される。
- (ii) ヘンリー一定数は今回の実験濃度の範囲ではプロモホルムの濃度には左右されない。
- (iii) HとTの関係は次式で表される。

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

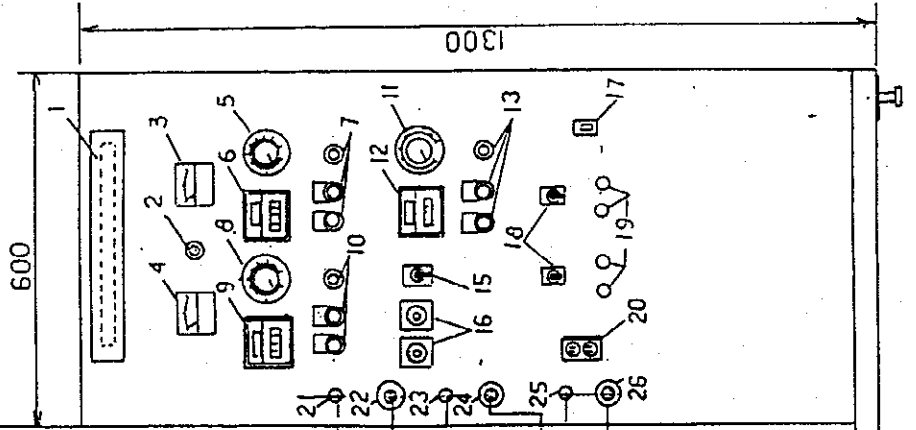
- (iv) 溶解した塩分を含む海水はCF=1.0及び1.4の間ではヘンリー一定数の値に影響しない。

(6)

(A) 気液平衡測定主装置



(B) 運転操作パネル



(C) 真空/排気システム

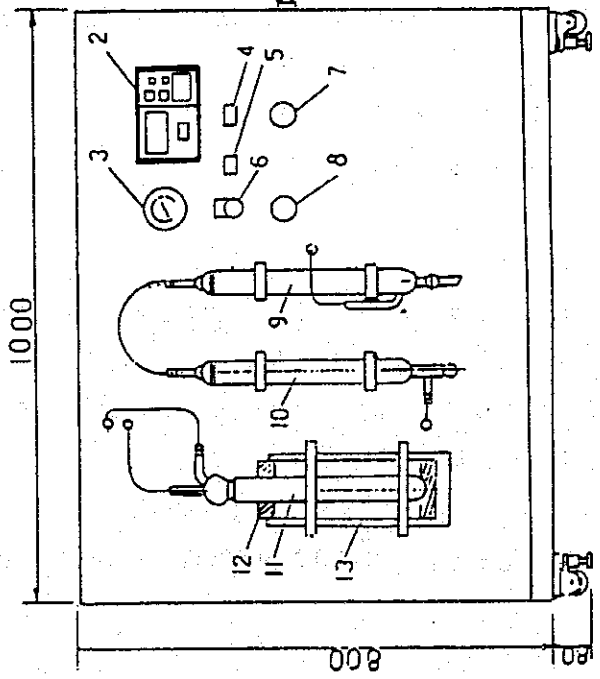


Fig. 7 気液平衡測定装置 (Model : R-W Type)

(6)

Table 1 各測定条件におけるヘンリー定数計算値

S.No	Run No.	温度		圧力	濃縮度	プロモホルム濃度	ヘンリー定数
		°C	°K	mmHg	-	ppm	mol/L·mmHg
1	9	35	308	43	1	7.92	1.85
2	11	40	313	55	1	102	1.06
3	5	44	317	70	1	7.92	0.86
4	8	45	318	70	1	9.62	0.92
5	10	46	319	72	1	103	0.96
6	6	52	325	97	1	10.46	1.10
7	7	54.8	327.8	98	1	9.65	0.56
8	13	62	335	187	1	105.2	0.19
9	12	80	353	355	1	108	0.16
10	14	61	334	149	1.4	7.432	0.43
11	15	66	339	187	1.4	7.437	0.24

(6)

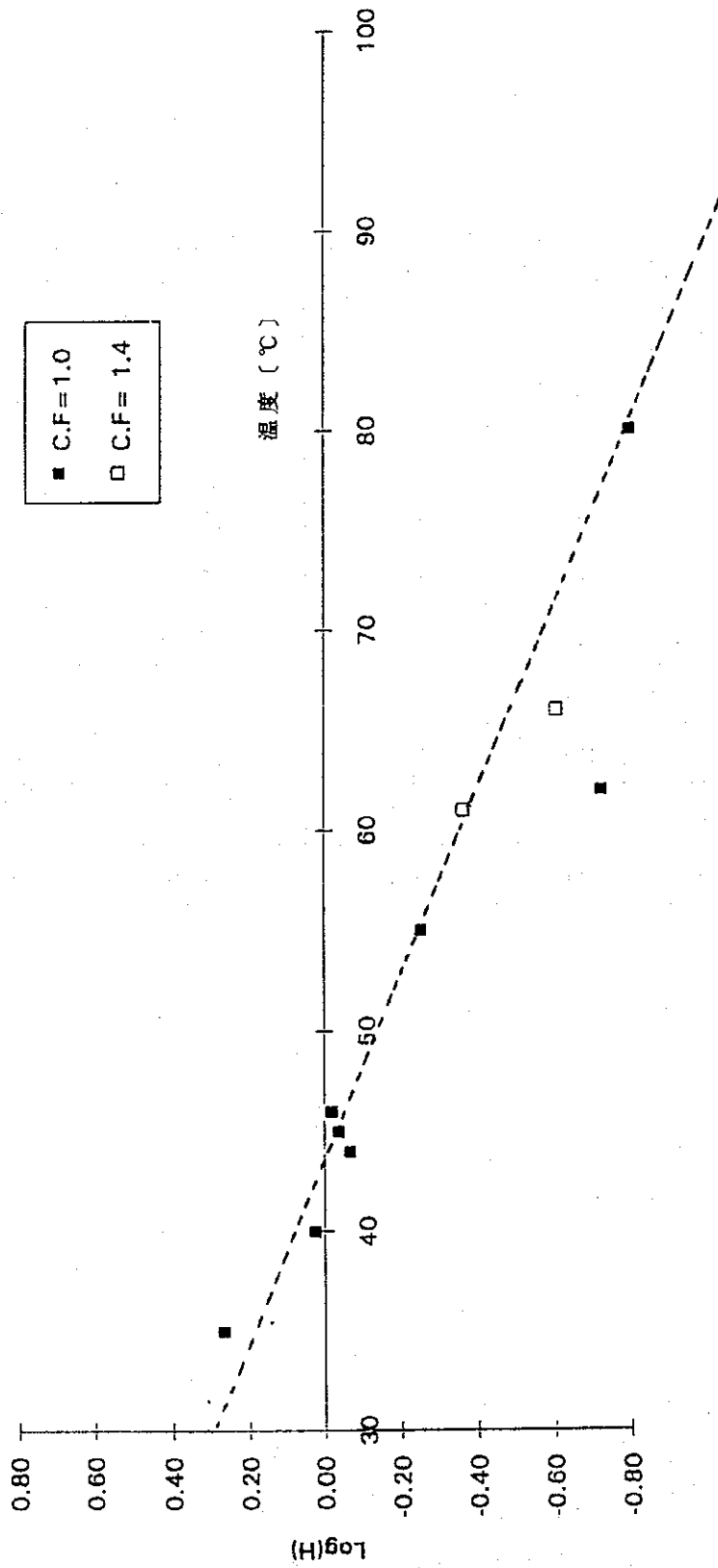


Fig. 8 ヘンリー定数 (H) と温度との関係

6.3 油汚染物質挙動のシミュレーションと予測

6.3.1 関係式の構築

1. まえがき

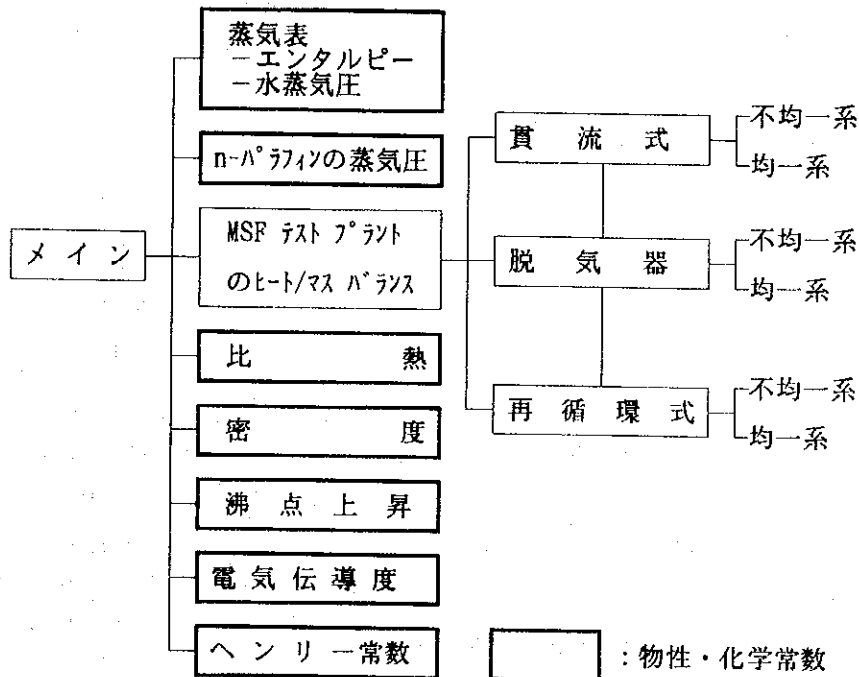
MSF-2の目的は、油汚染海水をMSFプラントの補給海水とした場合の生産水水質を評価することである。これは補給海水中の揮発性有機汚染物質の蒸發現象の分析によって行われた。本節では、6.1及び6.2で示された蒸発メカニズムを基礎にライン中の有機汚染物質蒸発のコンピュータシミュレーションに用いられた関係式について報告する。スペースの関係からフローチャートの項目だけを取り上げる。

2. プログラム作成のための前提条件

本プログラムを実行させるためには、SWCC 所有のコンピューターを使用できることが前提である。このため、下記条件を満足させることにした。

- ・HARD WARE : PC type IBM Compatible、386/486 based machines operating under DOS/Windows
- ・SOFT WARE : FORTRAN Language
- ・HD Space : ≤ 200 MB

3. プログラムの構成



4. 関係式用の記号設定方法

4.1 上記記号設定のための基本的規則

I	II	III	IV
---	----	-----	----

- I F: ブライン、水及び汚染物質の流速 (kg/h)
 C: 構成要素の濃度 (kg/l)
 T: 温度 (C)
 P: 圧力 (Pa)
 S: 導電率 (S/cm)
 X: モル分率
- II B: 海水、ブライン
 W: 水
 O: 脂肪族炭化水素 (不均一系) および均一系汚染物質
- III E: 蒸発及び蒸留により発生する水蒸気
 L: 液体 (水、海水、ブライン)
 M: 液体 (混入する汚染物質)
 S: 加熱などで相変化の発生しない固体
- IV M: 補給 D: 脱気塔入口
 T: 最終段出口 G: 脱気塔出口
 C: 再循環ブライン 1: 第1段 4: 第4段
 B: ブローダウンブライン 2: 第2段 5: 第5段
 O: ブラインヒーター出口 3: 第3段 6: 第6段

4.2 物理特性等 (記号は基本的規則と同様には扱わない)

- D: 密度 (kg/L)
 H: ヘンリー定数 (mol/(l・Pa))
 ENT: エンタルピ (kJ/kg)
 CP: 比熱 (kJ/(kg・C))
- MW、MO: 水及び汚染物質の分子量
- EC: 25°Cにおけるブラインの導電率 (S/cm)
- ONTD: 全体NETD (C)
 NTD: 装置構成に基づくNETD (C)
 BPR: 沸点上昇 (C)
- N: パラフィンのカーボン数 (脂肪族炭化水素)

4.3 4文字の始めと終わりに付記する記号設定方法

始めに付記する'A' : 推定値と収束計算で得られた値

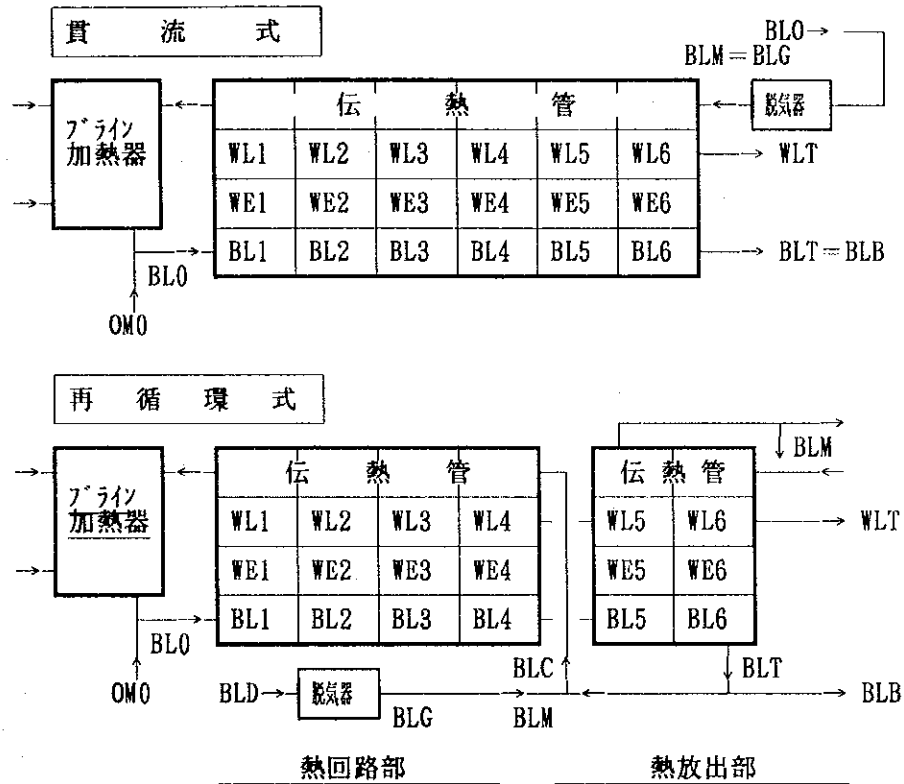
始めに付記する'B' : Aを仮定して得られる最終結果

始めに付記する'NE' : 貫流方式に基づく計算で得られた第6段の値

始めに付記する'BB' : 'NE'により得られる最終結果

終わりに付記する'1...9, a...z' : パラフィンのカーボン数、ここで'a...z'は
カーボン数 10...35 を示す

4.4 MSF テストプラントのフローとII、III、IV グループの記号



(両MSFプロセスの基本的マスバランス)

$$FBLM = FBLB + FWLT + \alpha$$

$$(FBLM)(CBLM) = (FBLB)(CBLB)$$

$$FBLB = FBLM(CBLM/CBLB) = FBLM - FWLT$$

α : 非凝縮性ガス量。但し、本プログラムでは、無視する。

5. フローチャート

プログラミングのためのフローチャートは大別すると、①熱および物質収支と②汚染物質の移行からなり、それぞれは下記から構成されている。

・熱及び物質収支

- 1) 貫流／再循環方式
- 2) 脱気塔

・汚染物質の移行

- 1) 貫流方式
- 2) 再循環方式
- 3) 脱気塔

6. 計算／評価に用いる関係式

5. に示したフローチャートに基づいて、プログラミングするための関係式は下記の内容について構築してある。

・熱／質量収支計算に用いる関係式

・キャリアオーバー評価に用いる関係式

- 1) 不均一系 : 貫流式
- 2) 均一系 : 貫流式
- 3) 不均一系 : 再循環式
- 4) 均一系 : 再循環式
- 5) 脱気塔
 - A 不均一系
 - B 均一系
 - C 熱／質量収支

6.3.2 油汚染物質の挙動に関するシミュレーション

1. まえがき

基本構成と用いた関係式については前節で述べた。本節では、メインプログラム、サブルーチン、変数および用いた物性値と化学定数について述べる。

2. プログラムの構成

本プログラムは下記5つの主要部分から構成されているが、さらに各部はいくつかのサブルーチンから成り立っている。

- ・入力処理
- ・熱/物質収支計算
- ・キャリオーバー計算
- ・脱気塔計算
- ・出力処理

3. 変数

変数は下記6つのグループに分けられる。詳細をTable 1 に示す。

- ・熱/物質収支計算用
- ・オプション選択用
- ・キャリオーバー計算用
- ・ログデータ蓄積用
- ・熱/物質収支反復計算用
- ・脱気塔計算用

4. 物性値、化学常数

本計算には9種の下記値が使用されている。

- ・温度との関数 : 飽和蒸気圧、蒸発潜熱、ヘンリー常数
- ・TDS濃度との関数 : 電気伝導度、海水の沸点上昇
- ・温度、TDS濃度との関数 : 海水比熱、海水の密度
- ・温度及び三常数との関数 : n-パラインの飽和蒸気圧
- ・分子量との関数 : キャリオーバー常数

6.4 MSFテストプラントによる確認試験

6.4.1 MSFテストプラントの改造

1. まえがき

MSFテストプラントで試験を行う目的は、生産水中への汚染物質の移行を求め、コンピュータプログラミングで推定した値と比較することである。従って、試料採取機能を当該プラントに付加するためにMSFテストプラントの改造が行われた。

2. 据付

以下について据付を行った。

(1) ブライン採取用ポンプの据付

蒸発室1～6段のブラインを採取するために、各ループシールパイプにポンプ計5台を据え付け、配管工事を行った。

(2) 生産水採取用ポンプの据付

蒸発室1～6段の生産水を採取するために、各ループシールパイプにポンプ計5台と、生産水室のドレインにポンプ1台を据え付け、配管工事を行った。

(3) 油注入用ポンプの据付

油を注入するために、ブラインヒータの後に油注入ポンプを据え付け、配管工事を行った。

(4) 油水分離装置および含油海水移送ポンプの据付

分離油分をオイルタンクに貯蔵することになったので、FRPタンクを据え付けた。

(5) 電気・計装の据付

蒸発室の1～6段の蒸気および1～5段の入口ブラインの温度を測定するために、適切な位置にRTDを取り付け、センサーと中央制御盤の記録計とを接続した。

ブラインおよび生産水移送ポンプの起動および停止は中央制御盤で行い、含油海水移送ポンプの起動および停止は現場操作盤で行うようにした。

3. 作動確認

以下について作動確認を行った。

(1) ブライン採取用ポンプ

配管をフラッシングした後、ポンプの回転方向を確認した。

(2) 生産水用採取ポンプ

配管をフラッシングした後、ポンプの回転方向を確認した。

(3) 油注入用ポンプ

(6)

ポンプの回転方向を確認後、吐出量を確認した。

(4) 油水分離装置

- 1) 含油海水移送ポンプの回転方向を確認した。
- 2) 含油海水移送ポンプのレベル計との連動を確認した。
- 3) 油水分離装置の排油弁のレベル計との連動を確認した。

(5) 記録計番号の設定

記録計の温度範囲を0～150℃とした。また、測温抵抗体からなるセンサの記録計番号を以下に定めた。

・蒸気温度 : CH-1～6 ・ブライン温度 : CH-11～15

(6) 気密試験

工事の完了後、条件0.75kg/cm²・G (0.0686 kPa) で気密試験を行い、気密が保たれていることを確認した。

4. その他

運転に際しての注意事項は以下の通りである。

(1) ブライン採取用ポンプ

ポンプの縮切運転は良くないので、運転の際は同時に出口弁の開度を調節する人を待機させること。

(2) 油水分離装置

オイルキャリオーバー試験の際にブローダウン水を油水分離装置に注入するときは手動バルブを徐々に閉じること。

6.4.2 プロモホルムの生産水への混入

1. まえがき

6.1および6.2で得られた有機汚染物質の蒸発メカニズムを基に、ブラインから混入してくる揮発性汚染物質の量的関係を評価するため、コンピュータープログラムに採用するフローチャートと関係式についてまとめ、構築したプログラムの内容を紹介した。

ここではMSFプラントにおけるプロモホルムの挙動を予測するために、プロモホルムを故意にMSFプラントに添加して、その挙動を調べた。MSFプラントで得られた実験結果をコンピューターの計算結果と比較した。

2. 試験計画

プロモホルムのキャリオーバー試験はMSFテストプラントを用いて5.3.3のTable 6 に示した条件下で、RUN 6 として実施した。

(6)

脱気塔でプロモホルムの放散現象が見られた。この現象を確認するために、RUN 6 を RUN 6-1 および RUN 6-2 の2つに分けた。RUN 6-1 ではプロモホルムをブラインヒータ出口に、また、RUN 6-2 では脱気塔入口にプロモホルムを注入した。RUN 6-1 実施時のMSF テストプラント運転条件は RUN 5-2 と同一にした。

試験条件は油のキャリオーバー試験条件と併せて Table 2 に示す。油の注入量は RUN 6-1 では 0.5mg/L であるが、RUN 6-2 では、脱気塔でのプロモホルムの放散を考慮して 5 倍以上の 2.75mg/L とした。

Table 2 MSF-2の試験条件

RUN NO.		6-1	6-2	7	9
1. 運転モード		Recir.	Recir.	Once	Once
2. スケーリング抑制法		Hybrid	Chemi.	Chemi.	Chemi.
3. 最高ブライン温度	°C	112	112	112	112
4. 流量					
- 補給海水量	m ³ /h	2.45	2.30	6.40	6.40
- 再循環ブライン量	m ³ /h	6.50	6.50	6.40	6.40
- 生産水量	m ³ /h	0.81	0.86	0.90	0.90
5. ブラインの水質					
- pH at 25°C		8.04	8.52	8.24	8.24
- M-アルカリ度 (CaCO ₃)	mg/L	55-60	180	128	128
- 塩素イオン	mg/L	32,730	33,320	23,360	23,360
- 濃縮比	mg/L	1.39	1.40	1.01	1.01
6. 薬剤の添加濃度					
- スケール抑制剤 (PPN(M))	mg/L	1	2	2	2
- 酸 (98% H ₂ SO ₄)	mg/L	72	None	None	None
- トリハロメタン (CHBr ₃)	mg/L	<u>0.5</u>	<u>2.75</u>	None	None
- 油分 (Light Diesel Oil #2)	mg/L	None	None	<u>10</u>	<u>2.5</u>
7. 汚染物質の添加位置		After	Before	After	After
		B. H. *1	Dea. *2	B. H.	B. H.

*1 B. H. : ブラインヒーター

*2 Dea. : 脱気塔

3. 試験結果および考察

3.1 プロモホルムの物質収支

プロモホルムの物質収支をRUN 6-1のテスト結果およびキャリオーバー試験結果から計算した。

海水、生産水およびブローダウンラインの流量は下記の通りである。

補給海水量 : 2,450kg/h

生産水量 : 780kg/h

ブローダウンライン量 : $2,450 - 780 = 1,670$ kg/h

プロモホルムの添加量はRUN 6-1が0.5mg/L、RUN 6-2が2.75mg/Lである。

実験中に測定され、排出量の評価に使用するプロモホルムの平均濃度は以下の通りである。

RUN NO.	添加濃度	生産水	ブローダウンライン
6-1	0.5 mg/L	0.0137mg/L	<0.0001mg/L
6-2	2.75mg/L	0.1538mg/L	<0.0001mg/L

RUN 6-1

- ・プロモホルム供給量 $2,450\text{kg/h} \times 0.5\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 1,188\text{mg/h}$
- ・ブローダウンラインによる排出量 $1,670\text{kg/h} \times 0.0001\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 0.161\text{mg/h}$
- ・生産水による排出量 $780\text{kg/h} \times 0.0137\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 10.36\text{mg/h}$
- ・系外への飛散量 $1,188 - (0.161 + 10.36) = 1,178\text{mg/h}$
- ・系外への飛散率 $(1,178/1,188) \times 100 = 99.2\%$

RUN 6-2

- ・プロモホルム供給量 $2,450\text{kg/h} \times 2.75\text{mg/kg} \times 0.97\text{L/kg} = 6,535\text{mg/h}$
- ・ブローダウンラインによる排出量 $1,670\text{kg/h} \times 0.0001\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 0.161\text{mg/h}$
- ・生産水による排出量 $780\text{kg/h} \times 0.0153\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 116.4\text{mg/h}$
- ・系外への飛散量 $6,535 - (0.161 + 116.4) = 6,419\text{mg/h}$
- ・系外への飛散率 $(6,419/6,535) \times 100 = 98.2\%$

供給したプロモホルムのほとんどがエジェクターを介して系外に飛散していることが明らかになった。

3.2 コンピューター計算に基づく水およびプロモホルムの物質収支

3.1の試験条件に基づくコンピューター計算の結果をTable 4に示した。

RUN 6-1のプロモホルムの物質収支の計算値は以下の通りである。

(6)

- ・プロモホルム供給量 $2,450\text{kg/h} \times 0.5\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 1,188\text{mg/h}$
- ・ブローダウンラインによる排出量 $1,670\text{kg/h} \times 0.0895\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 144.98\text{mg/h}$
- ・生産水による排出量 $780\text{kg/h} \times 1.321\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 999.46\text{mg/h}$
- ・収束計算による誤差 $1,183 - (144.98 + 999.46) = 43.8\text{mg/h}$

測定および計算結果の比較は以下の通りである。

実験結果とプログラム計算結果との比較

項 目	プロモホルム濃度		生産水量
	生産水	ブローライン	
実験結果(RUN 6-1)	0.0137mg/L	10^{-4}mg/L 以下	810kg/h
プログラム計算結果	1.321 mg/L	0.0895mg/L	779kg/h

生産水量の推算値と実測値とは97%以上の精度で一致しており、本プログラムでは水のMSF内における挙動を精度よく評価できることを確認できた。

しかし、ブローダウンライン中のプロモホルム濃度は、計算では0.0895mg/Lになるはずであったが、実測値は0.0001mg/L以下となっている。

ブローダウンラインのプロモホルム濃度を調整するために、下記に示すようにヘンリー一定数を実測値の1/3.4に下げた。

項 目	プロモホルム濃度		生産水量
	生産水	ブローライン	
計算値(Henry's C:1/3.4)	1.526 mg/L	$0.74 \times 10^{-4}\text{mg/L}$	779.5kg/h

一方、生産水中の濃度についてみると、ヘンリー一定数を変更しているにもかかわらず、実測値よりはるかに高い。これはプログラムでは蒸発したプロモホルム蒸気はすべて水蒸気とともに凝縮すると仮定しているからである。

従って、プロモホルムの凝縮速度は水に比べて小さいことが考えられる。しかしながら、水とプロモホルムの凝縮速度の違いは依然として分からない。

プロモホルムの凝縮速度に影響を与える因子が明らかになれば、生産水へのプロモホルムの移行を低減あるいは防止することができると考えられる。

(6)

Table 3 コンピュータ出力結果の要約

(単位: mg/L)
 RUN 6-1 COMM=0.5 mg/L, Henry's Constant: $\log H=0.24-0.024T$

蒸発版	脱機器	1	2	3	4	5	6
生産水		2.2742	1.9082	1.7311	1.5867	1.4481	1.3215
ブライン		0.1724	0.1488	0.1327	1.1649	0.0977	0.0089

RUN 6-1 COMM=0.5 mg/L, Henry's Constant: $H' = H/3.4$

蒸発版	脱気器	1	2	3	4	5	6
生産水		6.0418	3.6617	2.8005	2.2265	1.7685	1.5264
ブライン		0.0021	0.0009	0.0005	0.0002	0.0001	0.00007

RUN 6-2 COMM=2.75 mg/L, Henry's Constant: $\log H=0.24-0.024T$

蒸発版	脱機器	1	2	3	4	5	6
生産水	14.565	12.081	10.137	9.1960	8.4338	7.6928	7.0202
ブライン	2.6682	0.9161	0.7909	0.7050	0.6188	0.5191	0.4778

RUN 6-2 COMM=2.75 mg/L, Henry's Constant: $H' = H/3.4$

蒸発版	脱機器	1	2	3	4	5	6
生産水	49.522	29.707	18.004	13.770	10.948	8.6956	7.5052
ブライン	2.4719	0.0103	0.0048	0.0027	0.0014	0.0005	0.0003

4. まとめ

トリハロメタンの一種であるプロモホルムのMSF内の挙動を明らかにするために、コンピュータプログラムによるその推算とテストプラントによる確認試験を行い、下記の結果を得た。

- (1) 今回作成したプログラムでは、かなり正確に生産水量を予測することができる。
- (2) MSF内におけるプロモホルムの挙動を事前に予測するためには、平衡論的観点からばかりでなく、プロモホルムの凝縮速度も考慮した取り組みが必要である。
- (3) 生産水中へのプロモホルムの混入防止は、脱気塔を含めたベントシステム的能力アップとシステム設計の適性化によって可能と考える。

6.4.3 油の生産水への混入

1. まえがき

前節のプロモホルムの分析に続いて、ここではライトディーゼルオイル#2（以下油という）を故意にMSFテストプラントに添加し、MSF環境下における油の挙動を解析し、コンピュータの計算結果と実験結果を比較する。

2. 試験計画

5.3.3のTable 6で示したような2種類の濃度でMSFテストプラントを用いた油のキャリーオーバー試験を、RUN 7およびRUN 9として行った。脱気塔および伝熱管の油による汚染を防止するために、運転モードを再循環方式から貫流方式に切り替え、ブラインヒーター出口に油を注入した。

3. 試験条件

油の注入量はRUN 7では10mg/L、RUN 9では2.5mg/Lとした。

4. 結果および考察

4.1 試験結果に基づく油の物質収支

RUN 7、RUN 9において実施された油のキャリーオーバー試験結果から、物質収支を計算した。海水、ブラインの流量は下記の通りである。

- ・補給海水量 : 6,400kg/h
- ・生産水量 : 900kg/h
- ・ブローダウンブライン量 : $6,400 - 900 = 5,500$ kg/h

油の添加量については、RUN 7が10mg/L、RUN 9が2.5mg/Lである。油の系外への排出量の評価に使用する測定値として、2回目以降の値を採用する。油濃度の平均値は以下の通りである。

RUN NO.	添加濃度	生産水	#1蒸発室ブライン	ブローブライン
7	10 mg/L	18.4 mg/L	3.13mg/L	0.93mg/L
9	2.5mg/L	0.043mg/L	不検出	不検出

RUN 7

- ・油供給量 : $6,400\text{kg/h} \times 10\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 62,080\text{mg/h}$

(6)

- ・ブローダウンラインによる排出量 : $5,500\text{kg/h} \times 0.93\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 4,961\text{mg/h}$
- ・生産水による排出量 : $900\text{kg/h} \times 18.4\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 16,063\text{mg/h}$
- ・系外への飛散量 : $62,080 - (4,961 + 16,063) = 41,056\text{mg/h}$
- ・系外への飛散率 : $(41,056/62,080) \times 100 = 66.13\%$

RUN 9

- ・油供給量 : $6,400\text{kg/h} \times 2.5\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 15,520\text{mg/h}$
- ・ブローダウンラインによる排出量 : 不検出
- ・生産水による排出量 : $900\text{kg/h} \times 0.043\text{mg/L} \times 0.97\text{L/kg} = 23.92\text{mg/h}$
- ・系外への飛散量 : $15,520 - (23.9 + 0) = 1,546.1\text{mg/h}$
- ・系外への飛散率 : $(1,546/15,520) \times 100 = 99.7\%$

以上のように、10mg/Lの油を添加したRUN7では、供給した油の約66%がエジェクターを介して系外に飛散していることが明らかになった。

しかし、2.5mg/Lの油を添加したRUN9では99%以上が飛散してしまう結果が得られた。

4.2 コンピューターに基づく油の物質収支

4.1に示した試験条件に基づきコンピューター計算した結果と実測値をTable4に示す。

油の添加濃度が10mg/Lの場合、第1段蒸発室のライン中の濃度は計算では0.8042mg/Lであったが、実測すると、3.13mg/Lとなっている。これは計算値が実測値に比べ著しく低くなっており、揮発しやすい状態になっていることを意味している。仮にクラペイロン-クラウジウスの式より算出された油中の炭化水素の蒸気圧を1/8に、あるいは8倍蒸発しにくい状態にすると、生産水中の油濃度の計算値は実測値と同一オーダーとなった。ブローダウンライン中の油の濃度もこれと同様の傾向を示した。

Table4 実験結果と計算結果との比較 (油分添加量: 10mg/L)

<実験結果> (mg/L)

蒸発段	1	2	3	4	5	6	流量
生産水	20.0	24.7	20.3	20.4	43.4	18.4	850kg/h
ライン	3.13	3.02	0.27	1.15	0.83	0.93	—

<計算結果> (mg/L)

蒸発段	1	2	3	4	5	6	流量
生産水	302.54	187.80	144.27	123.37	87.24	75.64	806kg/h
ライン	0.8042	0.0572	0.0	0.0	0.0	0.0	—

5. まとめ

アラビア湾海域における海水汚染物質の一つと考えられる油（ライトディーゼルオイル # 2）がMSFプラントに原海水とともに混入したときのMSF内の挙動を明らかにするために、コンピュータプログラムによる予測を行い、次の結果を得た。

- (1) このコンピュータプログラムによって水の挙動を予測することができる。しかし、油の凝縮速度は水の凝縮速度に比べ遅い。コンピュータ計算ではこの違いを考慮する必要がある。
- (2) 使用された炭化水素の蒸気圧を再検討する必要がある。
- (3) 特に油の濃度が低い場合に実験精度を高める必要がある。
- (4) 上記の問題を解決した後で、油汚染に対する対策が確立されることになる。対策は、油の全濃度および構成する炭化水素の炭素番号の分布によって左右される。コンピュータ予測を種々の炭化水素濃度の分布について行った後に、“油の揮発度指数”を定めることができ、さらに、同様の原理を他の汚染物質に拡大適用することができると考えられる。

6.5 技術移転

(1) 方針

含油海水を MSF プラントの供給海水として使用した場合における油分のMSF生産水への移行を取り上げ、JICAとSWCCの担当者による共同研究を実施する過程を通じて、SWCCの特に若い技術者を対象に技術移転を実施した。

(2) 技術移転の実施方法

湾岸諸国で重大な環境問題となっている海洋汚染を鑑み、含油海水をMSFプラントの供給海水として使用した場合における油分のMSF生産水への移行量の評価を目的とした下記の実験室規模による基礎研究と、MSFテストプラントによる確認試験を行った。その成果の論文作成過程を通じてその定着を図るとともに、MSFに対する化学工学的アプローチを習得した。

技術移転の対象とした研究課題

- 1) MSF プラントにおける油汚染の評価技術 (予備実験)
- 2) 気液平衡測定の評価技術 (気液平衡)
- 3) シミュレーションおよび予測の評価技術 (シミュレーション)
- 4) MSFテストプラントにおける汚染物質移動の評価技術 (確認)

(3) 技術移転の実施方法および成果

1) MSFプラントにおける油汚染の評価技術 (予備実験)

MSFプラントにおける油汚染の評価に際して、高度のデータ解析手法とそれに伴う分析手法を確立した。また、それらの研究成果の投稿用論文を作成した。

2) 気液平衡測定の評価技術 (気液平衡)

気液平衡測定装置を用いて実験室規模の基礎実験を行い、物質収支に関する理解を深めるとともに、本装置の操作マニュアルを作成した。

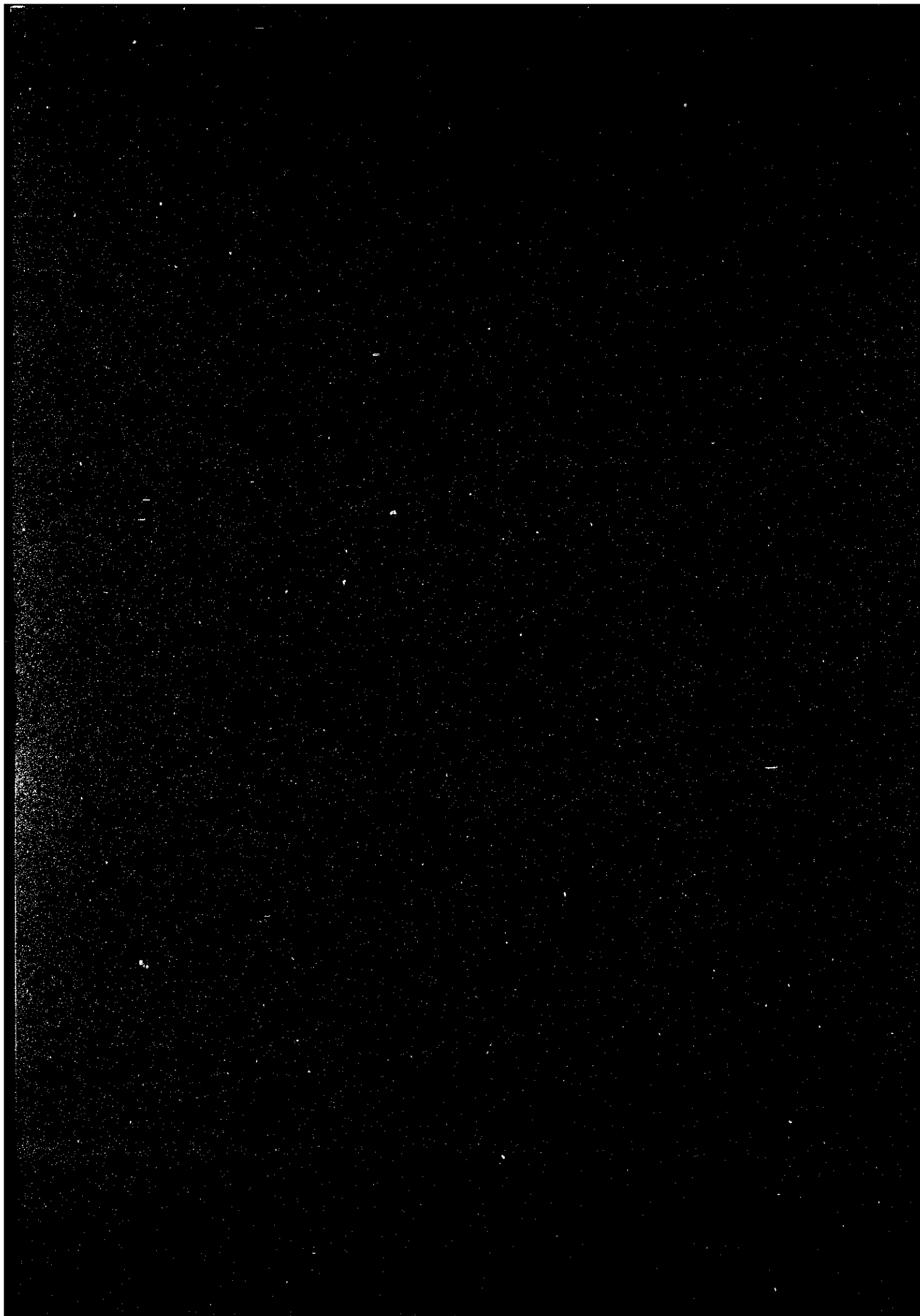
3) シミュレーションおよび予測の評価技術 (シミュレーション)

MSFプラントにおける油汚染挙動をシミュレートするためのコンピュータプログラミングを行い、関係式の充実を図った。

4) MSFテストプラントにおける汚染物質移動の評価技術 (確認)

MSFテストプラントに汚染物質を添加した試験によりデータを収集し、その結果とコンピュータによる計算結果と比較・解析することにより、各種パラメーターの相関を確認した。また、本評価技術を通して海洋汚染の理解を深めた。

7. ハイブリッドシステム用のRO膜選択に関する研究 (RO-1)



目 次

	頁
7. ハイブリッドシステム用のRO膜選択に関する研究 (RO-1) -----	1
7.1 調査及び予備実験 -----	2
7.1.1 ハイブリッドシステムの商用ROモジュールの調査 -----	2
A. 資料収集・整理及び評価 -----	2
B. ハイブリッドシステム用RO膜プラント設計シミュレーション -----	2
7.1.2 汚染膜の性能評価実験 -----	3
A. SWCCの海水淡水化RO装置訪問調査 -----	3
B. 海水淡水化RO装置(ウムルジ プラント)の汚染膜分析 -----	4
C. 海水淡水化RO装置(デュバとジェッタ プラント)の汚染膜分析 -----	6
D. 汚染RO膜(デュバ プラント)の洗浄試験 -----	7
E. 汚染RO膜(デュバ プラント)の汚染物分析と平膜性能試験 -----	7
7.1.3 平膜比較試験 -----	7
7.1.4 平膜による塩素および濁質に対する耐性試験 -----	9
A. 塩素耐性試験 -----	9
B. 濁質耐性試験 -----	9
7.1.5 ミニモジュールによる濁質に対する耐性試験 -----	13
A. 供給原海水に含まれる濁質成分の分析 -----	13
B. 原海水、RO供給海水、膜透過水ならびに濃縮水の分析 -----	14
7.2 ROミニモジュール実験(1) -----	15
7.2.1 ROミニモジュール試験装置の据付け -----	15
7.2.2 ROミニモジュール選定試験 -----	15
7.2.3 ミニモジュールによる塩素および濁質に対する耐性試験 -----	23
7.3 ROテストプラント試験 -----	24
7.3.1 ROテストプラントの据付け -----	24
7.3.2 ROテストプラント試験 -----	24
7.4 技術移転 -----	32

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	訪問調査したSWCCの海水淡水化RO装置の概要	5
Table 2	海水淡水化用RO平膜の性能測定結果	8
Table 3	供給海水の分析結果	16
Table 4	東レ製ミニモジュールNo. 3 透過水の分析結果	16
Table 5	日東電工製ミニモジュールNo. 3 透過水の分析結果	16
Table 6	東レ製ミニモジュールの濃縮水の分析結果	17
Table 7	日東電工製ミニモジュールの濃縮水の分析結果	17
Table 8	前処理海水を用いたミニモジュールの性能評価試験結果	21
Table 9	3.5%塩化ナトリウム溶液を用いたミニモジュールの性能評価試験結果	22

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	SWCCの平膜試験装置のフローシート -----	10
Fig. 2	ミニモジュール試験装置(2)のフローシート -----	11
Fig. 3	ミニモジュール試験装置(2)の全体写真 -----	12
Fig. 4	ミニモジュール試験装置(1)のフローシート -----	18
Fig. 5	ミニモジュール試験装置(1)の全体写真 -----	19
Fig. 6	東レ製ミニモジュール(SU-806)の濁質耐性試験結果(膜透過水流量) -----	26
Fig. 7	東レ製ミニモジュール(SU-806)の濁質耐性試験結果(膜透過水導電率) -----	27
Fig. 8	日東電工製ミニモジュール(NTR-70S-SWC-S2)の濁質耐性試験結果 (膜透過水流量) -----	28
Fig. 9	日東電工製ミニモジュール(NTR-70S-SWC-S2)の濁質耐性試験結果 (膜透過水導電率) -----	29
Fig. 10	ROテストプラントのフローシート -----	30
Fig. 11	ROテストプラントの全景写真 -----	31

7. ハイブリッドシステム用のRO膜選択に関する研究 (RO-1)

逆浸透法 (RO) で海水淡水化を行う場合、塩排除率の高い膜モジュールを使用して、溶解性蒸発残留物 (TDS) が500mg/L以下の飲料に適した生産水を得るのが通常の方法である。一般に塩排除率の高い膜モジュールほど透過水量が少なくなる傾向があるので、飲料水に適した溶解性蒸発残留物の低い生産水を得ようとする、生産水量が少なくなり、生産水量を上げようとする、溶解性蒸発残留物の高い飲料水に適さない生産水が得られることになる。

一方、蒸発法 (MSF) で海水淡水化を行う場合に得られる淡水は極めて純度が高く、塩分濃度が低過ぎてそのままでは飲料水にならないので、硬度成分を添加する必要がある。従って、蒸発法 (MSF) の淡水と低い塩排除率の逆浸透法で得られたRO淡水をブレンドすれば、適当な塩分を含む飲料水が経済的に得られる。このように、蒸発法で得た水と逆浸透法で得た水をブレンドして海水から淡水を作る方法が、ハイブリッドシステム (MSF-RO) として提案されている。

本研究は、ハイブリッドシステム (MSF-RO) に適したRO膜モジュール、即ち、市場にある膜の中で適切な塩排除率と大きな透過水流束を有し、最も実用的な膜を選定して、ハイブリッドシステムの可能性を確認することを目的としている。

7.1 調査及び予備実験

7.1.1 ハイブリッドシステムの商用ROモジュールの調査

A. 資料収集、整理及び評価

1. 目的

MSF法とRO法双方の利点を組合せ十分に活用したMSF/ROハイブリッドシステムを構築するには、そのシステムに適したRO膜を選定する必要がある。その膜は、適切な塩排除率と高透過水流束特性を有し、標準的な製品として市販されていなくてはならない。

2. 調査方法

国内、海外で市販されている種々の膜製品に関する情報を調査するため、文献調査ならびに日東電工、東洋紡、東レ、Dupont、Filmtec、Fluid System、Hydranautics等海水淡水化用逆浸透膜を製造している会社の資料を入手して膜性能の比較を行った。

3. 結果

- (1) 日東電工、東洋紡、東レ、Dupont、Filmtec、Fluid System、Hydranauticsの7社が製造している海水淡水化用逆浸透膜（SWRO）の性能を文献調査した結果、市場の標準的なRO膜は高脱塩率を目指していることが分かった。従って、MSF/ROハイブリッドシステムに適した低脱塩率、高透過水流束の膜を市場で入手し試験することは不可能である。（既製品が必要である。）
- (2) 調査した7社のSWRO膜は供給水の塩分濃度30,000～35,000ppmの性能しか表示していなかった。サウディ・アラビア近海の海水濃度43,000～46,000ppmの性能については不明確であり、後者の場合の物理的、化学的、生物学的な耐久性を試験する必要がある。
- (3) 入手可能な膜製品の性能試験を行なうことにより、MSF/ROハイブリッドシステムに適したSWRO膜を製造する時に役立つ情報を得ることが出来る。
- (4) 本調査により、SWRO膜を取り扱う上で必要な多くの情報を入手することが出来た。また今後の研究を継続する上で大いに役立つ情報、資料が収集出来た。

7.1.1.B ハイブリッドシステム用RO膜プラント設計シミュレーション

1. 目的

日本-サウディ・アラビア淡水化技術協力による共同SWRO淡水化研究としてハイブリッドMSF-ROプラントの最適化を検討するため資料調査を行った。また10,000m³/日規模のSWR

0プラントの性能をコンピューターでシミュレーションした結果及び適用可能なスパイラル型RO膜エレメントの性能について検討した。

2. 結果

- (1) ROプラントの様々な運転パラメーターでの運転性能をコンピューターでシミュレーションし、最適化を図ることができた。また入手可能なスパイラル型海水淡水化ROエレメントの性能を把握整理することができた。
- (2) アラビア湾の海水を原水とし、温度35℃、回収率40%、運転圧力60kgf/cm²となる設計Flux0.28から0.23m³/m²/日の条件にてROプラントをシミュレーションした結果、得られたRO水の溶解性蒸発残留物は860から1100ppmであった。これらのデータに基づきRO水の溶解性蒸発残留物1250ppmを上限に設定してRO：MSF=1：1.5の混合比あるいはMSF水ブレンド比率60%が大まかな適用上限と見なされることが判った。今後、具体的なブレンド操作上の制約やエンジニアリングの検討に基づき現実的な適用可能範囲を設定する必要がある。

7.1.2 汚染膜の性能評価実験

A. SWCC海水淡水化RO装置訪問調査

1. 目的

RO汚染膜の分析を目的として、SWCC側のSWROプラントから汚染膜を入手出来るか否かの打診及び、そのSWROプラントでSWCCのRDTCの研究用ROテストを行えるか否かの打診と現地調査のため、SWCC/JICAチームは4箇所のROプラント（ジェッダ、ウムルジ、デュバ及びハッケル）を訪問した（MEMORANDUM添付）。

2. 訪問先SWROプラント

次ページに示す4人の団員からなるチームがTable 1の4箇所のプラントを訪問し、運転状況を調査した。

3. 結果

- (1) 全体として運転記録が完璧であり、稼働率が高く、海水の前処理水のSDIは1から3で良好であった。
- (2) すべてのプラントで汚染膜、劣化膜の提供は可能であり、現地サイトでの試験も可能であるとの回答を得た。今後SWCC/JICAチームで最適箇所を選定する必要がある。
- (3) チームはいつれの箇所でも友好的な技術交換をし、熱心な質疑応答を行った。SWCC、

RDTC (ジュベール) ではJICAチームの講演が行われ多数の出席者によって、質疑応答がなされた。

7.1.2.B. 海水淡水化RO装置 (ウムルジ プラント) の汚染膜分析

- (1) ウムルジ海水淡水化プラントで使用された平膜サンプルを入手し、化学洗浄テスト前後での走査電子顕微鏡、EDXおよびFT-IRを用いた分析を行った。
- (2) 元々の汚染膜は、相当な膜汚染と劣化を示す、非常に低い塩分除去率と高いFlux性能を有した。
- (3) 汚染膜の表面分析を通じて、種々な有機性および無機性の汚染物質が同定された。海洋微生物と鉄化合物が主要な膜汚染物であった。汚染物の量もかなりの程度と見られた。
- (4) 化学洗浄テストで、シュウ酸はある程度の性能の回復を可能にした。洗浄膜の走査電子顕微鏡、EDXおよびFT-IR分析により、シュウ酸は効果的に鉄化合物を除去した。しかし、シリカ化合物や生物汚染物にはシュウ酸洗浄膜から依然これらの汚染物が同定されたことから、シュウ酸の洗浄効果が十分で無いことを示した。元の新膜の性能は明かではないが、洗浄された膜のFlux性能が非常に大きいことから示された膜劣化のために本来の膜性能に完全に回復することは不可能と思われる。

従い、ここで得られた化学洗浄の結果より更なる効果を引き出すためには、シリカ化合物と生物汚染物を除去できる苛性ソーダをシュウ酸に組合わせることが推奨される。

- (5) さらに重要なこととして、膜の汚染は相当進んでいることより、化学洗浄の技術を考慮することだけでは十分でない。頻繁な洗浄の実施よりも汚染それ自体の防止のために、前処理システムの見直しが提案される。鉄の汚染は前処理システムの凝集および前処理濾過工程における問題としばしば関連する。

生物汚染は殺菌システムが無効であることによって通常引き起こされる。

Table 1 訪問調査したSWCCの海水淡水化RO装置の概要

訪問日	プラント名	容量 (m^3 /日)	運転開始日	建設業者	膜装置	前処理用凝集剤 SDI値
2月1日	ジェッタI	56,800	平成1年4月	三菱重工	中空糸膜(東洋紡)	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$
2月2日	ジェッタII	56,800	平成6年2月	三菱重工	中空糸膜(東洋紡)	2-3
2月5日	ウルムジ	4,400	昭和61年5月	フルード システム社 /UOP	複合膜/スパイラル型膜 (フルードシステム社)	無添加 3-4
2月6日	デュバ	4,400	平成1年6月	エンバイロ ジェニックス社 アル・カーサー社	中空糸膜(東洋紡) スパイラル型膜(ENRO社)	$Fe_2(SO_4)_3$ 1.7
2月7日						
2月8日	ハックル	4,400	平成1年10月	エンバイロ ジェニックス社 アル・カーサー社	中空糸膜(東洋紡) スパイラル型膜(ENRO社)	$Fe_2(SO_4)_3$ 1-2
2月9日						

7.1.2.C. 海水淡水化RO装置（デュバ、ジェッタ プラント）の汚染膜分析

1. 目的

汚染膜表面に付着した汚染物質と、膜劣化の原因を特定することを目的とした。性能が低下している膜や、膜に付着している汚染物質を分析するために、走査電子顕微鏡（SEM）やイオン・クロマトグラフィー等種々の技法を使った。又、汚染膜の性能回復に使われる多くの化学洗浄剤の効果を評価した。サンプルとして、SWROジェッタプラントから入手した中空糸膜とSWROデュバプラントの第2段ROから入手したスパイラル型膜を用い、その解体と分析を行った。

2. 結果

- (1) デュバの第2段階スパイラル型膜の汚染物質を走査電子顕微鏡とEDXを用いて分析した結果、膜面に堆積した炭酸塩、およびステンレススチール部分の腐食生成物に由来する鉄、クロム、酸素が含まれることが判明した。本研究に用いられた洗浄液は、汚染膜の性能改善には効果がなかった。膜が適切に保存されていなかったため、膜が劣化したことが原因と思われる。1994年10月18日にデュバプラントの第2段ROから回収した保存の良い膜の新サンプルを入手し、上記分析をSWCC R & Dセンターで再度行った。
- (2) 中空糸膜を分析した結果、凝集剤の鉄堆積物が大量に検出された。又、膜表面上に汚泥、無煙炭、石綿等の物質も検出された。本研究により、シュウ酸が大抵の汚染物質を除去するため、洗浄剤として使用可能であることが明らかになった。

7.1.2.D. 汚染RO膜（デュバ プラント）の洗浄試験

1. 目的

本研究は、汚染膜の性能回復に使われる種々の化学洗浄剤の効果を評価することを目的とした。

2. 結果

ヘキサメタリン酸塩ナトリウム（SHMP）は、Fluxを15%改善したが、他の洗浄剤は汚染膜の塩分除去率もFluxも改善しなかった。塩酸（HCl）は膜に損傷を与えた。塩酸の低いpH（pH=3）が膜の加水分解を促進することが原因と思われる。

7.1.2.E. 汚染RO膜（デュバ プラント）の汚染物分析と平膜性能試験

1. 目的

デュバ海水淡水化プラント（No. 3）から劣化膜エレメントを入手し、汚染物質の分析と膜表面の観察、及び平膜サンプルのRO性能試験を行った。

2. 結果

- (1) 解体したエレメントのリーフ内平膜サンプルの位置による性能の違いを比較すると、上流部分の方が下流部分より塩分除去率が低く、Fluxが高いことは明瞭である。一方、リーフの内側と外側では違いは無かった。
- (2) 走査電子顕微鏡写真の膜表面に見られる波状帯は、RO運転時に付いたと推測した。強い超音波は下流側よりも上流側に影響を及ぼすことが既に報告されていることから、高圧の給水ポンプが出す超音波が膜の劣化に至る機械的損傷を引き起こしたと考えられる。

7.1.3 平膜比較試験

1. 目的

本実験の目的は、膜の性能比較と、平膜試験装置を使った試験法の研究、及びMSF-ROハイブリッドシステム用平膜の性能評価を実施することである。

平膜性能比較は、Toray 80MとUTC80S、Nitto Denko NTR 70SWC、及びFluid System TFCL S7721 の4種類の平膜を用いて行った。最初のスクリーニングテストでは、ブラインと透過水を供給水タンクに循環させ、密閉状態で比較を行った。温度20℃、圧力56kg/cm²、ブライン流量7L/分を維持して運転した。透過水流束は膜の有効表面積当りで計算した。

(7)

Table 2 海水淡水化作用RO平膜の性能測定結果

試験装置：ミニモジュール試験機(2)、Ruw-5型

平膜セル型式 C70F、平膜の厚 70mm

有効膜面積 32cm²

運転条件

濃縮水流量 7L/min

水 温 25℃ ± 3℃

pH 7

海水導電率 59750 μs/cm

膜の種類	圧力 kg/cm ²	透過流束 M ³ /M ² D	脱塩率 (%)	有効膜面積換算流束 M ³ /M ² D
東レ UTC805	56.6	0.72849	99.43	0.855
	60.3	0.62198	99.51	0.720
東レ 80 M	56.6	0.4856630	99.62	0.570
	60.3	0.51548	99.66	0.600
日東電工 NTR 70 SWC	56.6	0.60068	98.62	0.705
	60.3	0.58157	98.50	0.675
フルードシステム TFCL S7721	56.6	0.92020	98.89	0.9825
	60.3	1.08209	99.04	1.245

* 試験時の水温は25℃に調整 25℃

* 運転圧力は2種の条件で行った = 56.6 kg/cm² & 60.3 kg/cm²

2. 結果

Table 2 に示す様に、56.6kg/cm²の圧力ではNitro Denko 70SWCの塩分除去率が98.62%、Fluid Systemの膜が98.8%であるのに対し、Torayの80SとUTC80Mは99.4%と高い塩分除去率を示した。同じ圧力下で、透過水流束はFluid Systemの膜が一番高く、次がToray 80S、Nitro Denkoの膜が最低であった。Fluid Systemの膜とToray 80Mでは、圧力を上げると透過水流束も顕著に上がった。実験結果から、通常塩分除去率が高い膜ほど透過水流束は低くなる傾向があることが判明した。

7.1.4 平膜による塩素および濁質に対する耐性試験

A. 塩素耐性実験

1. 目的

この試験の主な目的は、ハイブリッドシステムに適した耐塩素性膜を選定するため、いくつかの予備実験を行うと共に選定のための実験的方法を確立することにある。

塩素濃度1~10ppmの原水を通水してSWCC所有の平膜試験装置 (Fig. 1) を運転し、塩排除率及び透過水流束を測定した。この実験では3種類の膜サンプルについてテストした (Toray 80Mと80S、Nitro Denko NTR 70WC)。

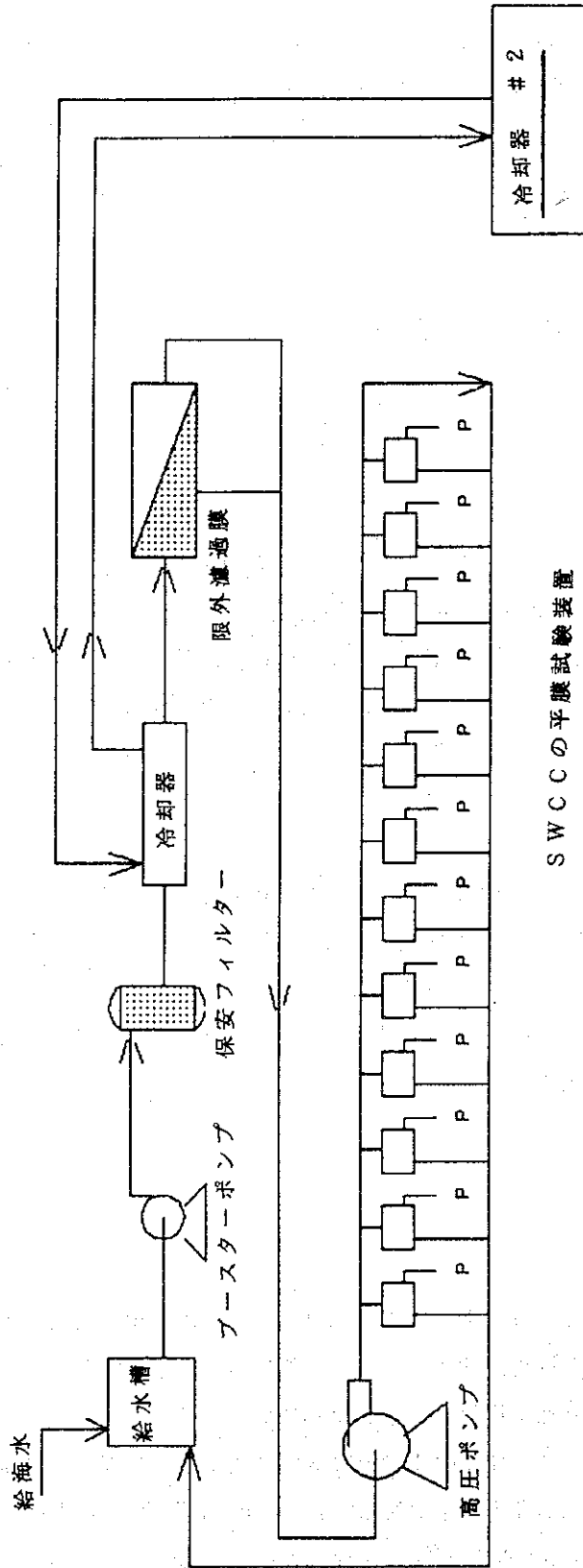
2. 結果

- (1) 原水の塩素濃度による膜劣下の度合は、塩素濃度に影響される。原水の塩素濃度が高いほど劣下の度合も高くなる。原水の残留塩素濃度が10ppmと高い場合、急激に膜劣下が生じるが、原水の残留塩素濃度が0.3ppmの場合、膜劣下はゆるやかであった。
- (2) Toray 80MとNitroの膜は同様の塩素耐性を有するが、Toray 80Sは塩素耐性が低く原水の残留塩素の影響を受け易かった。

7.1.4.B. 濁質耐性試験

1. 目的

この実験の主な目的は、ハイブリッド法海水淡水化システムに使用することができ、しかも原水中の汚濁物質に対する耐性が比較的強い膜の選定方法を確立することにある。汚濁物質は膜の通水抵抗を増加させて透過水流束を急速に低下させる。このことを念頭に置き、さまざまな原水流量条件下で、原水の流量と膜表面に沈積する汚濁物質の関係を観察した。原水にはSDI値が6.4の未処理海水を使用し、Toray UTC80C、Toray UTC 80M、Nitro Denko NTR 70WC及びHydranautics-NYR-70SNの平膜について評価を行った。



SWCCの平膜試験装置

Fig.1 SWCCの平膜試験装置のフローシート

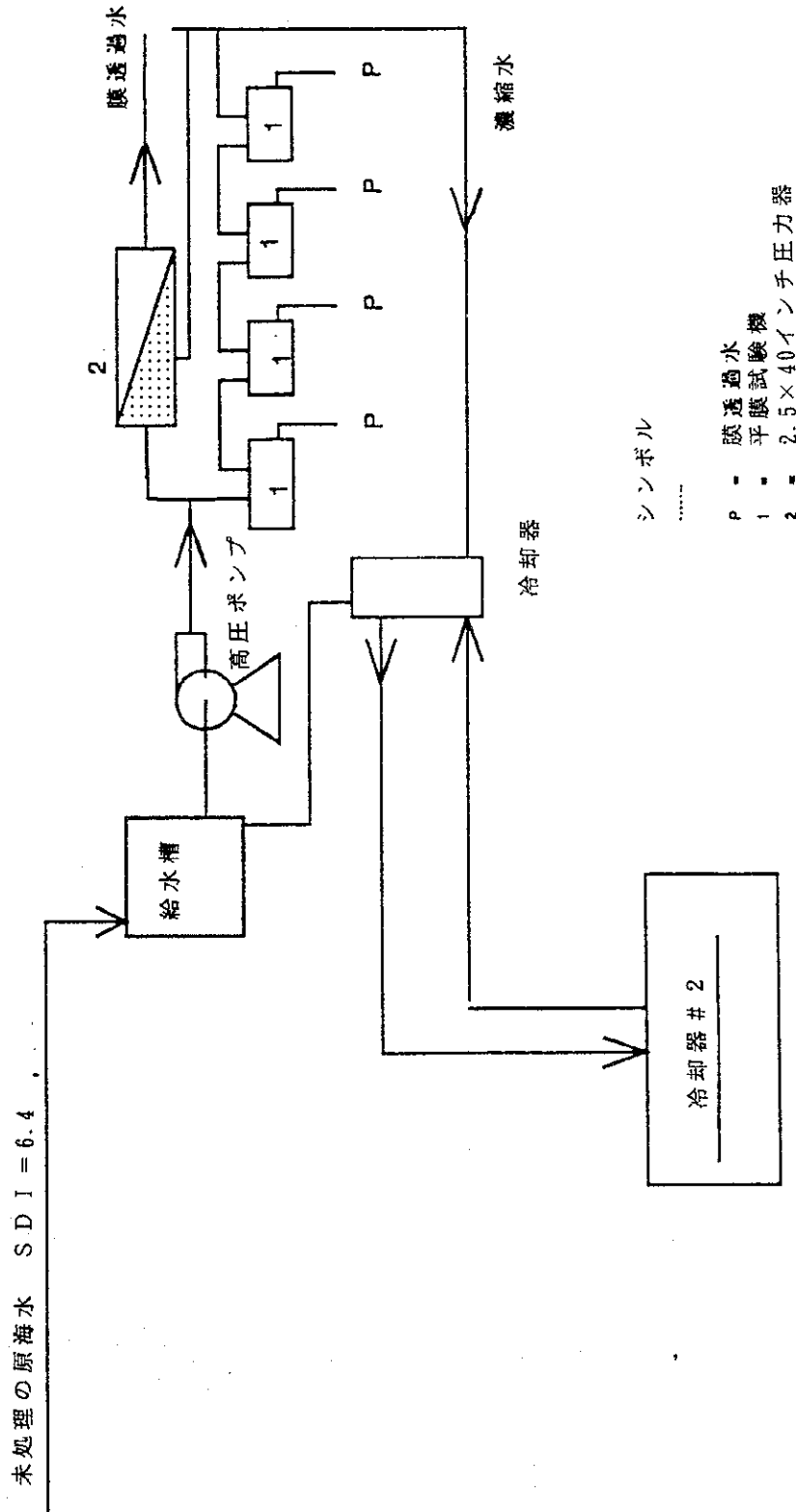


Fig. 2 ミニモジュール試験装置(2)のフローシート

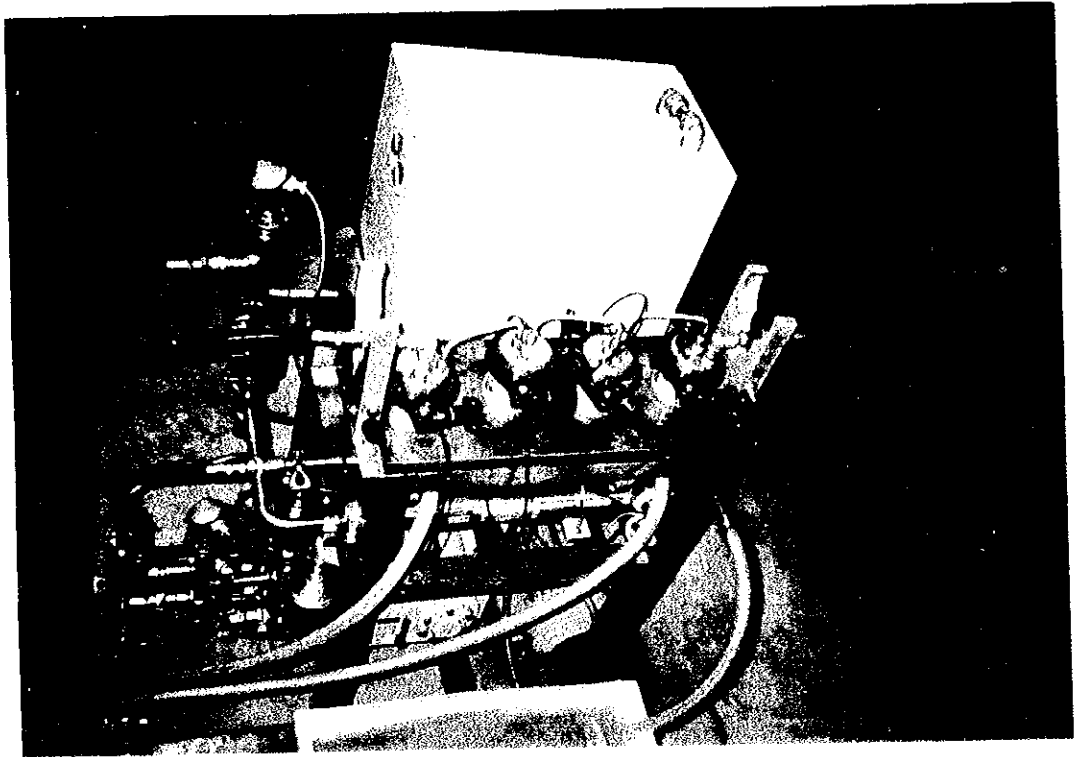


Fig. 3 ミニモジュール試験装置(2)の全体写真

2. 実験方法

この実験に使用した主要試験装置、ミニモジュール試験装置#2の概略フローシートをFig. 2に、写真をFig. 3に示す。この装置は、4つの試験用セルではなく2.5"×40"寸法のエレメント1本を接続し試験することができる。コンピューター処理制御盤で高圧ポンプの毎分回転数を好みの数値に制御し、原水の圧力を調整して運転した。実験に使われた原水の水温は、コンピューター処理自動温度制御装置で25℃に固定した。

実験では、4つのセルを装備したモデルNO. C-70Fに有効面積35cm²、直径75mmの膜を並列に接続し、使用した。原水の水温は、チラー#2に接続した冷却機で循環水を冷却し、25℃を維持した。

汚濁物質に起因する汚染物質は、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化金属のスケール及びシリカ、有機物、生物学的物質である。通常汚染により透過水流量が低下するが、この作用を調べるため、SDI=6.4、pH=8.3、伝導率=60000μS/cm、溶解性蒸発残留物=43000ppmの汚濁海水を使用して実験した。海水を継続的に供給できる様、海水流入パイプラインを原水タンクに接続した。

運転条件は圧力を56kg/cm²、温度を25±0.2℃に維持した。ブライン流量は、1、3、7から最高15L/mまで変化させた。実験時間は、各々24、20.4、20時間とした。68時間運転した後、ブライン流量を2.7L/mとし、他の条件は変えずにさらに180時間運転した。

3. 結果

膜の塩分除去率はブライン流量が変化してもあまり変化しないが、透過水流量はブライン流量の影響を受け、ブライン流量が減少すると透過水流量も減少する傾向があった。試験した3種類の膜、Toray 80S、Toray 80M、Nitro Denko NTR 70SWCのうち、汚濁度の高い原水の影響を最も受けたのはToray 80Sで、次にToray 80M、Nitro Denkoの順であった。

7.1.5 ミニモジュールによる濁質に対する耐性試験

A. 供給原海水に含まれる濁質成分の分析

1. 目的

海水淡水化RO膜の耐久性は、供給原水海水中に含まれる懸濁物の影響を受ける。原水海水に含まれる懸濁物の組成を調べるため、アラビア湾から採取した海水の濁質成分を測定した。また従来法の前処理装置で処理した海水をROモジュールに通水し、その安定性を確

認した。さらに供給海水、透過水、濃縮水の水質分析を行った。

2. 結果

- (1) 前処理した海水および原海水について、0.45ミクロンのミリポアフィルターの濾紙の表面上に集めた汚濁物質を分析した結果、ほぼすべてのサンプルにおいてカルシウムのピークが最高値で、次いでシリカ、アルミニウム、マグネシウムと続き、鉄が最小であった。
- (2) アラビア湾の海水は紅海の海水より濁度が高いが、従来の前処理方法で前処理した海水を供給し、短時間の運転であったがSWRO膜 (TorayとNitro Denko) を使用して試験した結果、安定した運転が出来ることが分かった。
- (3) 以上述べたように、従来法の前処理法によって、アラビア湾の海水を処理して濁質を除去しROプラントの供給水を得られることが明かになり、ほぼ所期の目的を達成した。しかるに、研究期間が限られているので、経年変化や長期間の操業安定性を保証する長時間運転データを蓄積することまでは行われていない。そのような長時間の運転を必要とするものについては、本共同研究の過程で確立された手法・実験資材を用いてSWCC自身でデータの蓄積を行うことが可能になっているので、今後の進展に期待したい。

7.1.5.B. 原海水、RO供給海水、膜透過水ならびに濃縮水の分析

1. 目的

濁質のROモジュールの性能への影響を測定するために、ミニモジュール試験装置(1)を運転して濁質に対する長期耐性試験を行った。原海水の汚濁物質を特定し、膜性能を評価するために長期耐性試験運転中に原海水、透過水、ブライン、濃縮水の構成物質を分析した。

2. 結果

ミニモジュール試験装置(1)が排出した原海水、透過水、濃縮水の構成物質をTable 3～7に示す。いずれのサンプルも陽イオン、陰イオンの比率が精度よく合致する分析技法を確立することができた。

7.2 ROミニモジュール実験(1)

7.2.1 ROミニモジュール試験装置の据付け

1. 目的

平膜試験装置によって膜素材の性能を評価した後、モジュール構造に組み立てた場合の性能を測定するため2.5インチエレメントを用いて試験できるテスト機を設置した。

2. 結果

(1) ミニモジュールテスト機(1)

ミニモジュールテスト機(1)にはROモジュールが6本セットされており、使用するモジュールの本数は実験条件に合わせて減らすことができる。透過水および濃縮水は循環運転ができる。濃縮水出口にチラーが接続されており、循環運転時には水温調整ができる。

ROモジュールは6本使用した。ブラインフロー配管をブライン流量計の下流側に取り付けた。

(2) ミニモジュールテスト機(2)型式 RUW-5

ミニモジュールテスト機(2)は、ROモジュール1本の性能試験、平膜試験およびUFモジュール試験に運転可能である。

7.2.2 ROモジュール選定試験

1. 目的

本実験の目的は、すでに評価済みのSWRO平膜の性能データに基づいて、各種SWRO膜エレメント(直径2.5インチ)の性能の比較研究を行い、ハイブリッド海水淡水化システムに適した1種類を選定することにある。

2. 実験方法

(1) 膜メーカー各社から受け取った直径2.5インチのSWRO膜エレメントをSWCC/JICAミニモジュールテスト機#1および#2を使用して調べた。これはSWCC平膜試験機およびSWCC/JICAミニモジュールテスト機(2)を用いての平膜比較実験の完了後に行った。ミニモジュールテスト機#1の供給水としてSWCC前処理ユニットからの前処理海水を使用し、ミニモジュールテスト機#2で実施した実験全部に3.5%塩化ナトリウム溶液を供給水として使用した。膜の実験は、圧力、温度、ブライン流量をさまざまに変えて実施した。入手可能な膜全部についての短期間の評価実験を完了した後、2種類の膜、東レSU-806

Table 3 供給海水の分析結果

		mg/l	mg/l as CaCO ₃
陽イオン	Na ⁺	12688	27583
	K ⁺	494	632
	Ca ⁺⁺	505	1263
	Mg ⁺⁺	1545	6358
	全陽イオン		35835
	陰イオン	M-alk	
Cl ⁻		23000	32440
Br ⁻		80	50
SO ₄ ⁻		3030	3156
全陰イオン			35775

Table 4 東レ製ミニモジュール No.3 透過水の分析結果

		mg/l	mg/l as CaCO ₃
陽イオン	Na ⁺	175	380.4
	K ⁺	5.7	7.3
	Ca ⁺⁺	0.4	1.0
	Mg ⁺⁺	0.729	3.0
	全陽イオン	181.829	391.7
	陰イオン	M-alk	
Cl ⁻		262	369.5
SO ₄ ⁻		1	1.0
全陰イオン		263	391.1

Table 5 日東電工製ミニモジュール No.3 透過水の分析結果

		mg/l	mg/l as CaCO ₃
陽イオン	Na ⁺	77	167.33
	K ⁺	2.6	3.3
	Ca ⁺⁺	0.2	0.5
	Mg ⁺⁺	0.243	1.0
	全陽イオン	80.043	172.2
	陰イオン	M-alk	
Cl ⁻		105	148.1
SO ₄ ⁻		1	1.0
全陰イオン		106	168.0

Table 6 東レ製ミニモジュールの濃縮水の分析結果

		mg/l	mg/l as CaCO ₃
陽イオン	Na ⁺	16900	36739.1
	K ⁺	567	725.1
	Ca ⁺⁺	600	1500.0
	Mg ⁺⁺	1973.16	8120.0
	全陽イオン	20040.16	47084.2
	陰イオン	M-alk	
Cl ⁻		30200	42595.2
SO ₄ ²⁻		3674	3827.1
全陰イオン		33874	46554.3

Table 7 日東電工製ミニモジュールの濃縮水の分析結果

		mg/l	mg/l as CaCO ₃
陽イオン	Na ⁺	14400	31304.3
	K ⁺	500	639.4
	Ca ⁺⁺	528	1320.0
	Mg ⁺⁺	1744.74	7180.0
	全陽イオン	17172.74	40443.7
	陰イオン	M-alk	
Cl ⁻		25497	35961.9
SO ₄ ²⁻		3317	43455.2
全陰イオン		28814	39529.1

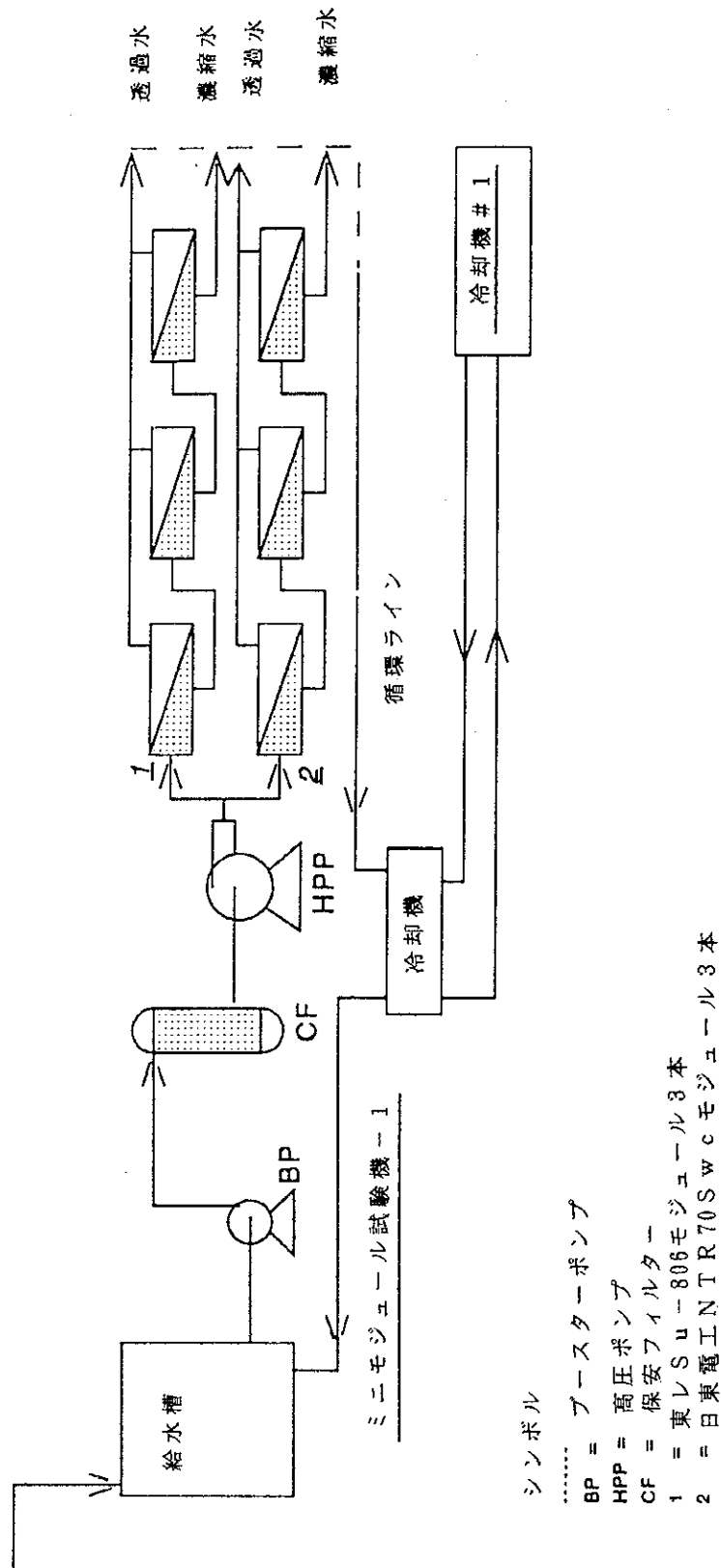


Fig. 4 ミニモジュール試験装置(1)のプロシート

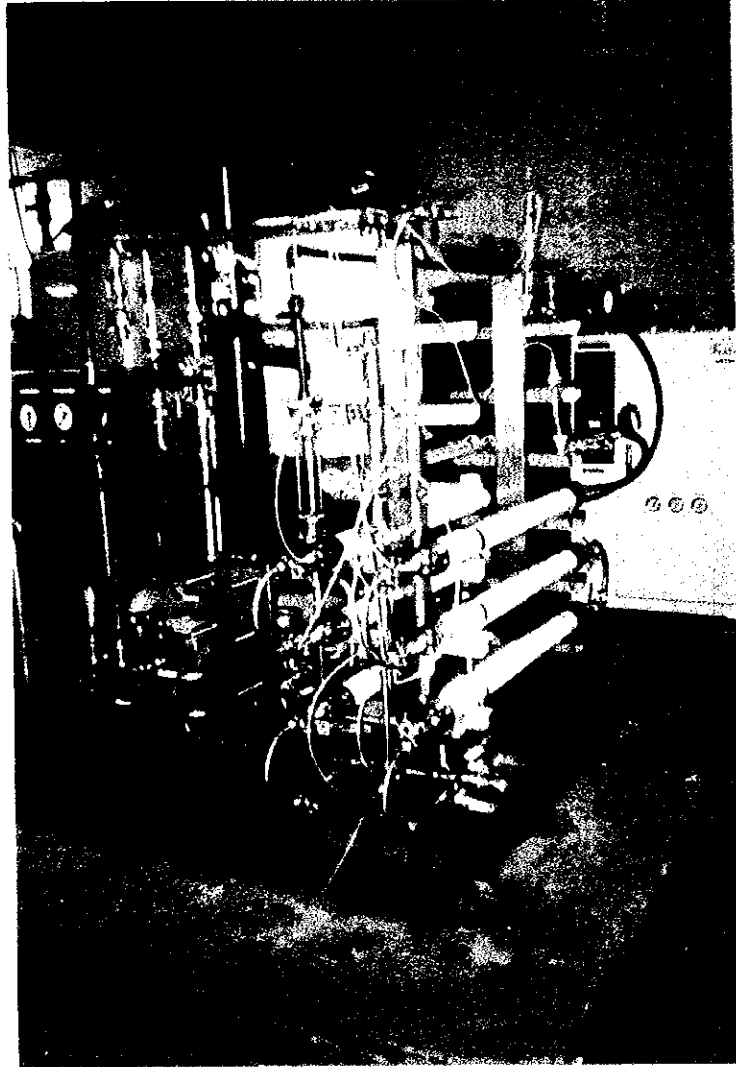


Fig.5 ミニモジュール試験装置(1)の全体写真

と日東電工NTR 70 SWCだけを連続運転による評価の対象として選定した。実験は膜を並行に2列に配置し、ミニモジュールテスト機#1を使用して連続運転した。最初の列には東レの膜エレメント3本を直列に配列し、2番目の列にも日東電工の膜エレメント3本を直列に配列した。

(2) Fig. 4は系統フロー図を示し、Fig. 5はミニモジュールテスト機#1の写真を示す。

ミニモジュールテスト機#1は、給水槽1つ、透過水槽1つ、ブースタポンプ2基、カートリッジフィルタ2つ、高圧ポンプ2基から構成されている。低圧部にはPVC配管、高圧部にはSS316配管が使われている。高圧ポンプは、それぞれが直列に配列された2.5×40インチのSWRO膜モジュール3本を収納可能な2つの並行ラインで構成されるSWROユニットに供給水を送るものである。テスト機には洗浄システムと制御盤が装備されている。

前処理海水供給水はSWCC前処理ユニットから給水槽に送られる。供給水のSDIとpHはそれぞれ 2.5 ± 0.5 と6.9に維持した。前処理ユニットには緊急時にはユニットを自動停止する自動装置がついている。短期実験はすべて透過水と濃縮水を給水槽に循環させて行った。供給水の温度は水冷却器により $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に維持した。長期連続運転の間は、透過水と濃縮水はいずれも排水口に送った。

実験を行うため、2.5×40インチ膜装着圧力ベッセルをシステムに接続し、4個の平膜実験セルと取り換えた。テスト機#2を使用して行う実験全部について、3.5kgの塩化ナトリウムを96.5リットルの飲料水に溶解した供給水を準備した。

3. 実験結果

Table 8は、圧力 $56\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ブライン流量 $7\text{L}/\text{min}$ 、温度 $(25 \pm 3)^{\circ}\text{C}$ でのすべての膜の評価結果をまとめたものである。実験の間、モジュールは直列に配列し1列にエレメントを2本ずつ取り付けた。Table 9は塩分濃度(NaCl)3.5%の溶液を供給水として使用して実験した4種類の膜の評価結果をまとめたものである。

Table 8からは、Fluid System膜の透過水量がもっとも多く、その後はFilmtec SW 30 HR, 東レ, Hydranautics, 日東電工の順であることがわかる。日東電工の膜の透過水量がもっとも少なかったのは、おそらくこの膜エレメントの表面積が小さいためである。ただし、2本のモジュールを直列に配列した場合、導電率はFluid Systemの膜がもっとも高い値を示し、その後にHydranautics, Filmtec SW 30 2540, 東レ SU 806 (タイプ1)、日東電工 NTR 70 SWC, 東レ SU 806 (タイプ2)、Filmtec SW 30 HR 2540 が続いている。

1本エレメントの実験から得られた結果では、透過水量がもっとも多かったのはFluid System TFCL S7721で、それに続くのはFilmtec SW 30 HR 2540、東レ SU 806 (タイプ1)、Filmtec SW 30 2540、東レ SU 806 (タイプ2)、Hydranautics HSA 2540 SWC1、日東電

Table 8 前処理海水を用いたミニモジュールの性能評価試験結果

膜種	エレメント2本連結の性能		エレメント1本の性能	
	透過水の導電率 μs/cm	透過水量 l/m	透過水の導電率 μs/cm	透過水量 l/m
三菱電機 I.N.T.R.-70SWC	1060	0.88	756	0.47
ハイドロノ-テイクス 2540-HSA-C320	7020	0.8	10100	0.41
フルードシステム TFCL S7721	1588	1.56	322	1.12
東レ SU-806 (Type-1)	431	1.2	260	0.87
東レ SU-806 (Type-2)	524	1.05	331	0.7
フィルムテック SW 30-2540	559	1.46	454	0.86
フィルムテック SW 30HR 2540	365	1.55	355	0.97

運転条件:

試験時間

圧力

水温

ブライン流量

膜エレメントの配列

給水

SDI

pH

= 1 hr

= 56 kg/cm²

= 25°C

= 7 l/m

= エレメント2本直列および1本エレメント

= 前処理海水

= < 3

= ~ 7

Table 9 3.5% 塩化ナトリウム溶液を用いた

ミニモジュールの性能評価試験結果

膜	透過水の導電率 $\mu\text{s/cm}$	透過水量 l/m
東レ SU-806(Type-1)	307	0.78
フィルムテック SW 30 2540	393	0.96
フィルムテック SW 30 HR 2540	411	1.08
フルードシステム TFCL S7721	322	1.12

試験時間 = 1 hr

圧力 = 56 kg/cm²

水温 = 25°C

ブライン流量 = 7 l/m

工 NTR 70 SWC の順である。

しかしながら、導電率はHydranautics HSA 2540 SWC1がもっとも高く、Filmtec SW 30 2540、日東電工 NTR 70 SWC、Filmtec SW 30 HR 2540、東レ SU 806 (タイプ2)、Fluid System TFCL S7721、東レ SU 806 (タイプ1) の順であった。

東レ SU806膜と日東電工 NTR 70S SWCC-S2膜では、公称膜表面積が 2.6m^2 と 1.7m^2 と異なるため、同じ運転条件、同じ供給水量および水質であっても、得られる生産水量は前者の方が多。しかし、日東電工 NTR 70S SWCC-S2膜は同一条件下での塩排除率が東レ SU806膜よりも高かった。

7.2.3 ミニモジュールによる塩素および濁質に対する耐性試験

1. 目的

ミニモジュールの塩素耐性実験は当初の計画で予定されていたものである。平膜の塩素耐性実験結果は、海水供給水中に塩素が $0.3\sim 10\text{ppm}$ の濃度で存在する場合、RO膜の性能は急激に低下することを示した。そこで、ミニモジュールの塩素耐性実験は取り止めにし、ミニモジュールの濁質耐性実験のみを行うことにした。

ミニモジュールによる長期の耐性実験運転を実施し、ROモジュールの性能に対する濁質の影響を調べるため、海水中の汚濁物質を採取して、その成分を分析した。

2. 実験方法

SWCCの前処理装置を用いて濾過した海水 ($\text{SDI} < 3$, $\text{pH} = 6.8$) を給水し、操作圧力 = 56kg/cm^2 、各列への供給水量 = 10L/min . の条件で運転した。

3. 実験結果

ミニモジュールテスト機(1)による4570時間の長期濁質耐性実験運転の結果をFig. 6, Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9, に示す。

東レ SU806エレメントと日東電工 NTR 70S SWCC-S2エレメントでは、同じ運転条件、同じ供給水量および水質であっても、得られる生産水量は前者の方が多。これは前者の公称膜表面積が後者のそれよりも約1.5倍大きいためである。さらなる実用評価を行うためには、実際の膜を入手するとともに膜の線流速を知る必要がある。しかしながら、同一条件下での塩排除率は、日東電工 NTR 70S SWCC-S2膜の方が東レ SU806膜よりも高かった。

7.3 ROテストプラント試験

7.3.1 ROテストプラントの据付け

(1) ROテストプラントは、1993年（平成5年）1月にSWCCヤンブー工場からSWCC R&Dセンターに移送して、第1次、第2次の据え付け工事を終えた後、1994年（平成6年）8月末から装置の試運転と実験運転を開始した。

(2) 第1次据付け工事

1991年（平成3年）9月にSWCCヤンブー工場で行った検査の結果に基づいて修理部品を準備し、1994年（平成6年）1月30日から2月22日の間にROテストプラントの第1次据付け工事を行った。試験的な通水運転を行った後、必要な残工事、工事完了のための必要部品を明らかにした。

(3) 第2次据付け工事

第1次据付け工事の結果に基づいて必要部品を入手した後、1994年（平成6年）7月18日から8月20日までの間にROテストプラントの第2次据付け工事を実施した。

ROテストプラントのフローシートと、全景写真を Fig.10, Fig.11 に示す。

7.3.2 ROプラント試験

1. 目的

本研究の目的は、市販の8インチ膜の実験を行ってMSF-ROハイブリッドシステム用RO膜の適合性の確認ならびにこの目的を達成するためのRO膜性能評価手順および方法を確立することである。

2. 結果

(1) 3種類の市販サイズの日本製SWRO膜の性能評価実験を行った。これらの膜は、東洋紡の3酢酸セルローズ中空糸型膜（HFF）、東レのスパイラル型（SW）ポリアミド複合薄膜（TFC）、日東電工のスパイラル型ポリアミド膜（TFC）である。膜の実験は、直列接続の2基の2層濾過装置からの凝集濾過水を受ける2基の架台取付け独立型逆浸透（RO）装置を使って行った。凝集2層濾過装置を運転した結果、SDI 4.0以下の濾過海水が安定して得られた。

(2) 前処理装置1基と独立型SWROプラント2基で構成されるテストプラントは、ヤンブーからSWCC/RDCに移送された製造後10年を経たものである。この古いテストプラントを長

(7)

い時間をかけて修理した後に運転を開始した。塩化第二鉄を3～4 ppm ($\text{Fe}^{+3} = 1 \sim 1.3$) 添加して膜メーカーである東洋紡、東レ、日東電工の仕様に適合するSDI 4.0以下の供給水をつくった。運転開始時にモジュールに装填されていた東レの古いスパイラル型膜 (SP-120/PEC-1000) を4時間にわたって試験した結果、この膜の透過水量と導電率はそれぞれ $0.6\text{m}^3/\text{h}$, $2,810\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。透過水の導電率は予想通り高かった。保管されていた古い東洋紡の中空糸型膜 (Hollosep HM 8255) の試験は1994年 (平成6年) 2月に装填して試験運転した結果、この膜の透過水量と導電率はそれぞれ $1.07\text{m}^3/\text{h}$, $1,540\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。やはり、透過水の導電率は時間経過とともに上昇した。

(3) 最近提供されたモジュールの透過水量と導電率の性能は以下の通りである。

東洋紡の中空糸型、3酢酸セルローズのHollosep HM8355膜の透過水量と導電率はそれぞれ $0.8\text{m}^3/\text{h}$, $250 \sim 350\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、日東電工のスパイラル型、全芳香族ポリアミド複合膜、NTR 70SWC-S8の場合は、それぞれ $0.8\text{m}^3/\text{h}$, $550 \sim 650\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、東レのスパイラル型、全芳香族ポリアミド複合膜、SU-820の場合は、それぞれ $0.8\text{m}^3/\text{h}$, $500 \sim 750\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。スパイラル型膜はエレメント6本ではなく2本だけを使って運転した。これは前処理海水の給水制限により高圧給水ポンプが6本のエレメントを運転するだけの十分な供給水量を送れなかったことによる。

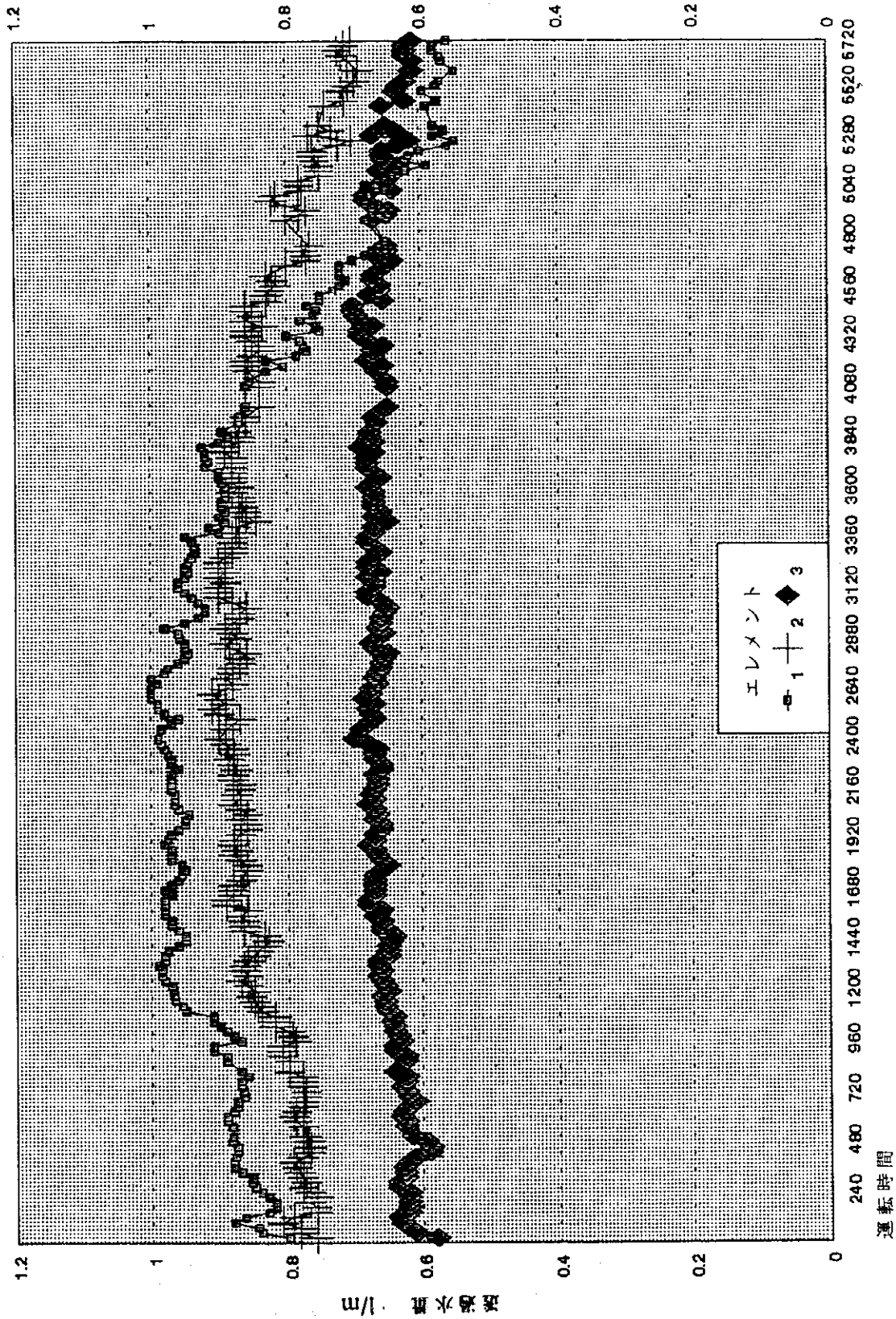


Fig. 6 東レ製ミニモジュール(SU-806)の濁質耐性試験結果(膜透過水流量)

(試験条件: エレメント3本を直列に配列、海水SDI < 3、pH = 6.8 圧力56kg/cm²)



Fig. 7 東レ製ミニモジュール(SU-806)の濁質耐性試験結果(膜透過水導電率)

(試験条件: エレメント3本を直列に配列、海水SDI < 3、pH = 6.8 圧力56kg/cm²)

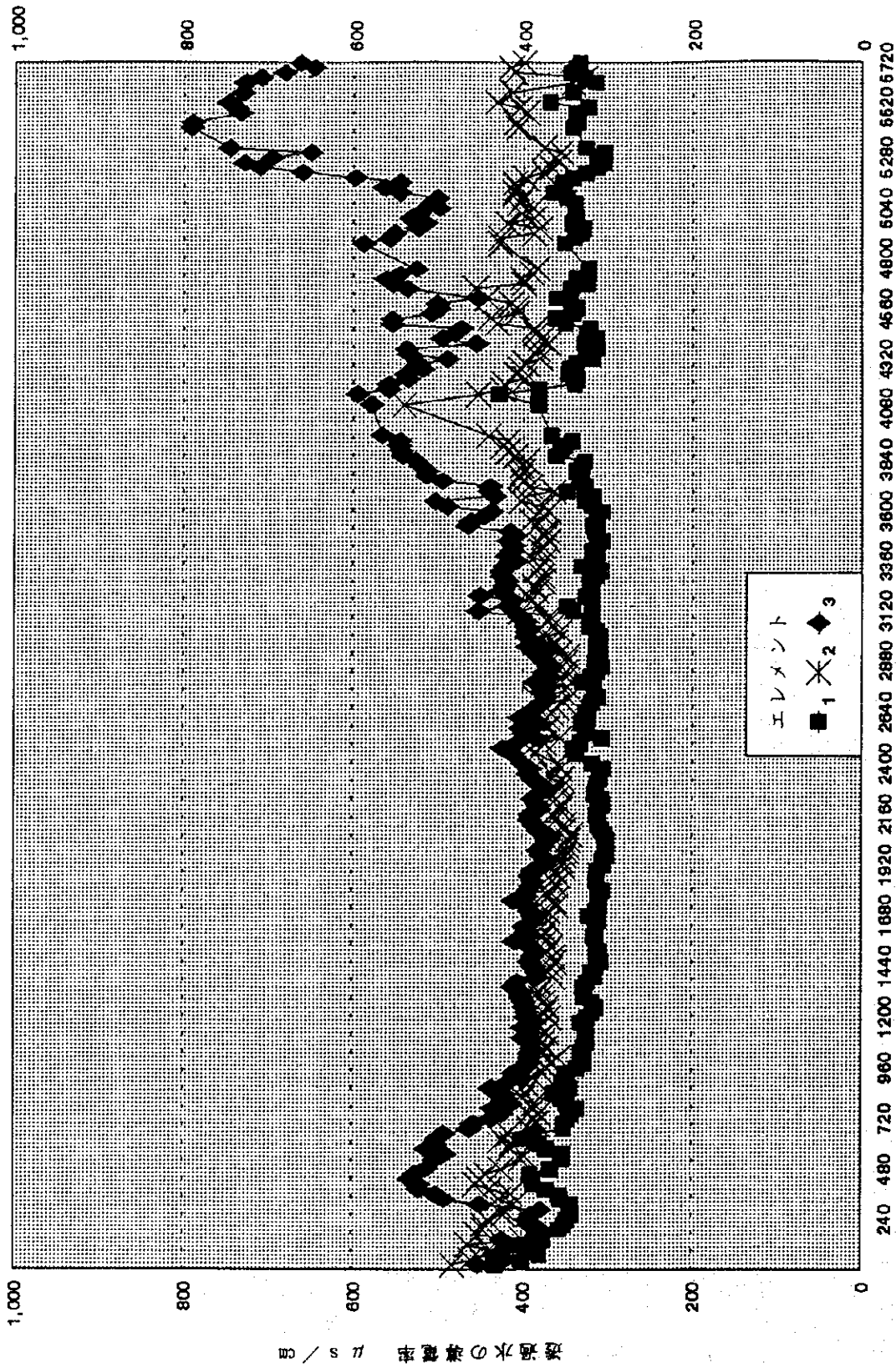


Fig. 9 日東電工製ミニモジュール(NTR-70S-SWC-S2)の濁質耐性試験結果
(膜透過水導電率)

(試験条件: エレメント3本を直列に配列、海水SDI < 3、pH = 6.8 圧力56kg/cm²)

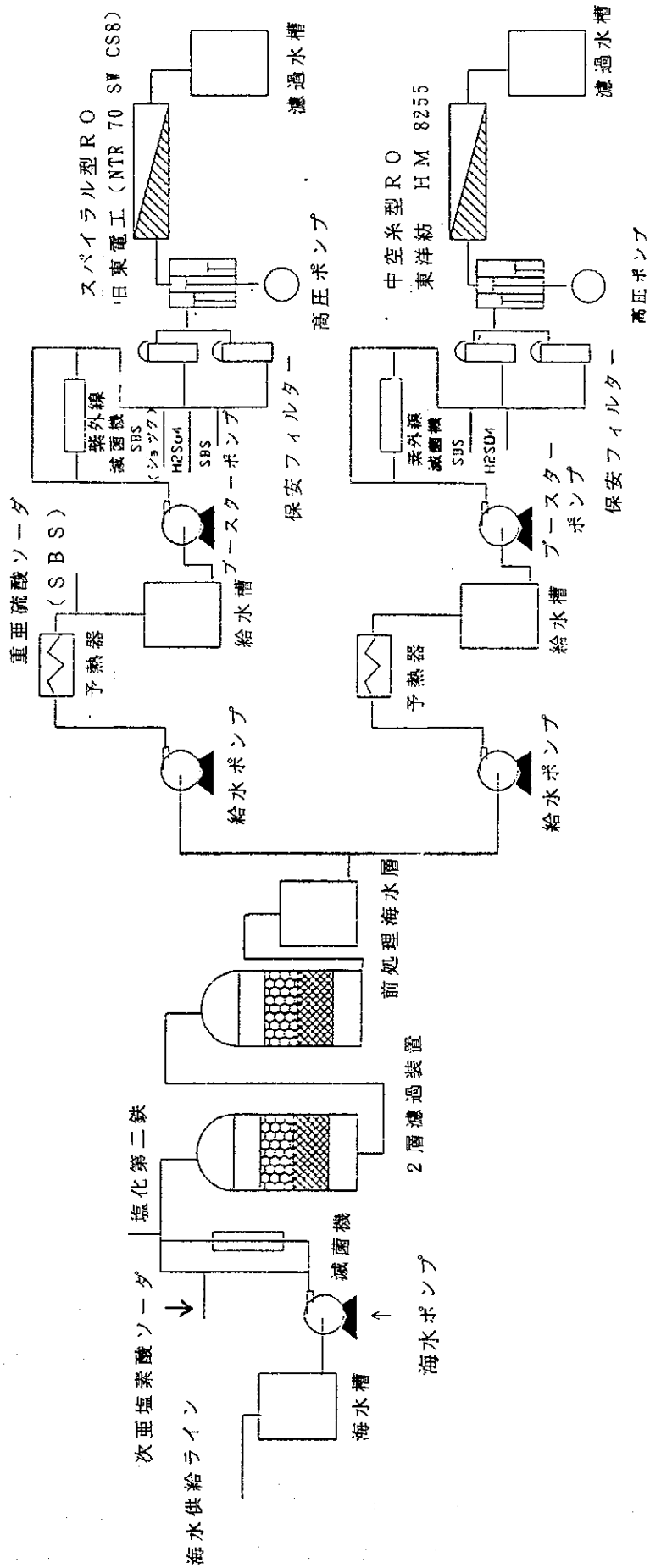


Fig.10 ROテレストプラントのプロローシート

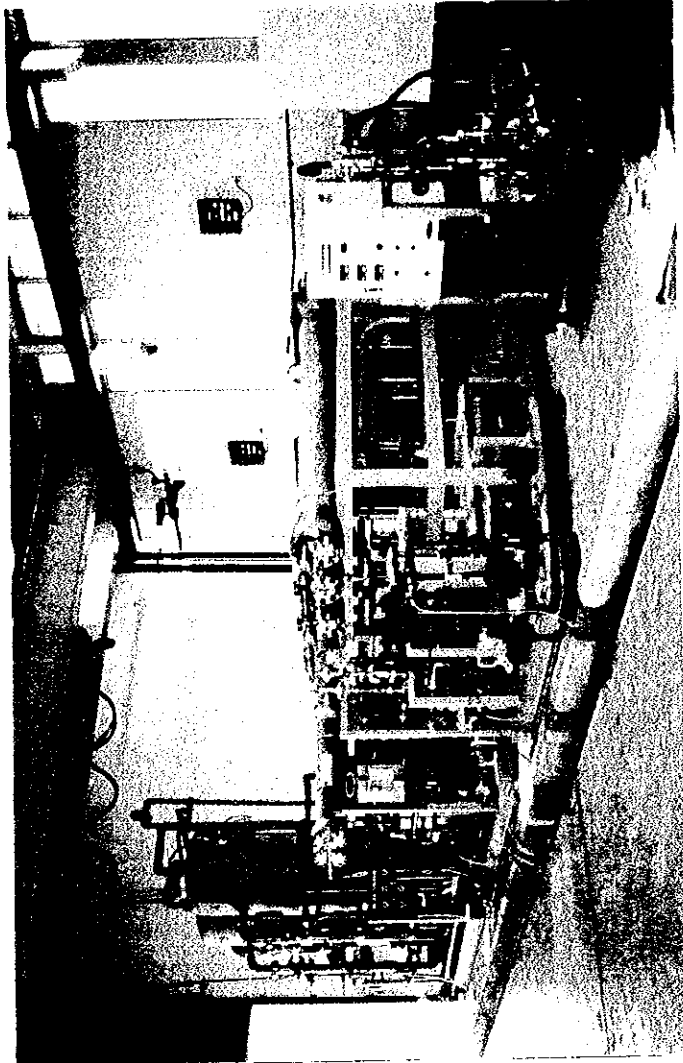


Fig. 11 ROテストプラントの全景写真

7.4 技術移転

(1) 方針

ハイブリッドシステム（MSF-RO）用のRO膜選択研究に関して、JICAとSWCCの担当者が協同して研究を実施する過程を通じて、SWCC（特にSWCCの若い技術者）を対象として技術移転を実施した。

(2) 技術移転の実施方法

本研究に関する主要技術を下記の技術要素に分解し、それらを対象として技術移転を行った。技術移転の方法としては主としてJICA/SWCCの両者による協同研究を実施する間に行ったOJTトレーニングによるとともに、実験報告書・マニュアルを作成する過程を通じてその定着を計り、その技術を実体のある物として整備して、今後の活用に供した。

技術移転の対象とした主要技術要素

- 1) RO膜の性能評価
- 2) ROテストプラントの運転および整備
- 3) 膜のファウリングに必要な分析
- 4) RO膜評価のための実験装置の運転・整備
- 5) 分析装置操作・解析
- 6) 膜への供給水の分析に必要な分析技術

(3) 技術移転の実施方法および成果

1) RO膜の性能評価の実施方法および成果

A) RO平膜および小型膜モジュールを用いて性能評価試験運転のOJTトレーニングを実施し、性能試験報告書を作成すると共に、マニュアルを作成した。

B) RO膜技術に関する講義を行ない、技術移転の一環として濁質および塩素に対する耐性試験運転を通じて、OJTトレーニングを実施し、性能試験報告書を作成すると共に、マニュアルを作成した。

2) ROテストプラントの運転および整備

ROテストプラントに実プラントと同一規模のRO膜モジュールを装着して性能試験を行う技術についてOJTトレーニングを実施し、性能試験報告書を作成すると共に、マニュアルを作成した。

3) 膜評価に必要な分析

中空糸型およびスパイラル型RO膜モジュールの汚染膜について、モジュール解体、膜面汚染物の分析技術に関するOJTトレーニングを実施し、報告書を作成すると共に、マニュアルを作成した。

4) RO膜評価のための実験装置の運転・整備

RO膜の性能試験装置として、規模の異なる次の3種類の性能試験装置を供与して小規模から実用規模に至るまでの各段階の膜性能試験を実施できる体制を整え、それらを利用して、劣化膜および新規膜の性能比較試験を実施する技術を移転した。技術移転は、OJTトレーニングの実施、報告書作成、マニュアルの作成等によって行った。

- ① 小規模試験装置の平膜試験装置
- ② 中規模試験装置のミニモジュール試験装置
- ③ 実プラントと同一寸法のROモジュール性能試験用ROテストプラント

実験室規模から実用規模までの一連の膜性能測定試験装置が完備し、それらを用いて研究を協同で実施した結果それらの技術が定着した。また、技術膜汚染原因の究明、新規膜の選定、前処理法の研究等の研究を実施出来るようになった。

5) 分析装置操作・解析

次の分析装置を整備しそれらの装置の操作および保守管理技術の指導を行うと共にマニュアルを整備し、技術を定着させた。

- 微小部X線分析装置
- ICP発光分光システム
- 赤外分光光度計
- X線回析装置
- イオンクロマトグラフ

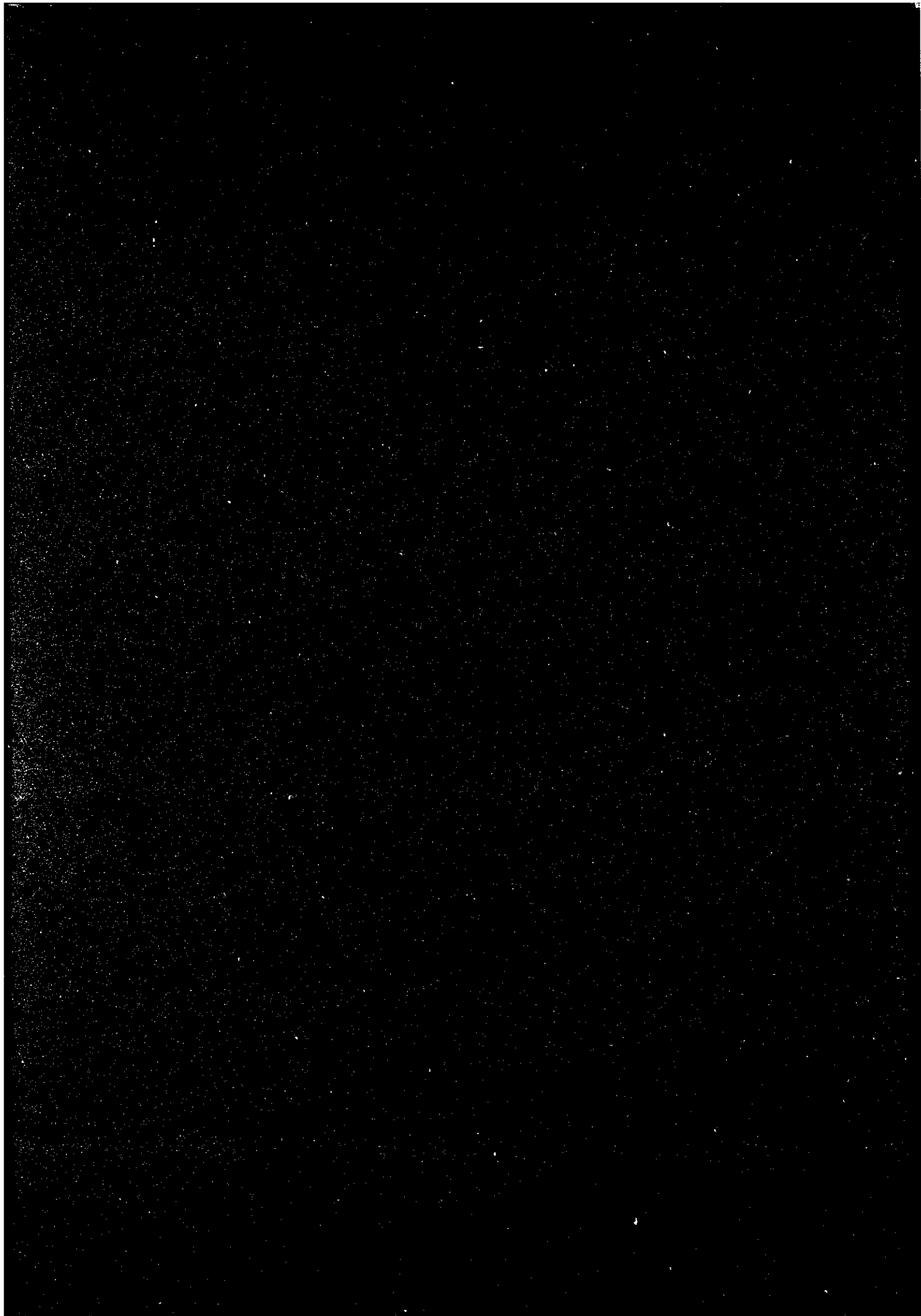
これらの装置を利用して、水質分析、膜汚染物質の分析、汚染膜の分析等を実施できるようになった。

6) 膜への供給水の分析に必要な分析技術

海水中の油分、トリハロメタン等の分析方法について調査した結果、選定・供与された分析機器を用いて分析を実施し、その結果を報告書に纏めるとともにマニュアルとして整備した。

これらの機器と分析技術を用いて、海水中の微量の油分、トリハロメタンの分析を実施できるようになった。

8. ROプロセスにおける油汚染対策に関する研究 (RO-2)



目 次

8. ROプロセスにおける油汚染対策に関する研究 (RO-2)	1
8.1 調査および予備実験	2
8.1.1 文献調査	2
A. 海水中の低濃度油分とトリハロメタン濃度の調査	2
B. トリハロメタン等の有機ハロゲン化合物の分析法の調査	4
C. トリハロメタンの除去法の調査	5
8.1.2 実験室規模の予備実験	7
A. 低濃度含油海水中の油分分析法	7
B. 海水中の低濃度油分の除去	10
C. トリハロメタンの分析	10
8.2 前処理による油分除去実験 (ベンチスケール実験)	11
8.2.1 油汚染海水前処理装置の据付け	11
8.2.2 油分添加調整実験	16
8.2.3 油分吸着実験	16
8.2.4 油分吸着塔の再生実験	17
8.3 平膜試験装置を用いたRO膜の耐油性試験	18
8.3.1 平膜試験	18
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)	18
B. 連続循環法による平膜の油濁耐性試験	20
8.3.2 前処理装置とRO膜処理との組み合わせ実験	21
8.4 ROミニモジュールによる実験(2)	24
8.5 ROテストプラント実験	27
8.6 技術移転	31

表 一 覧

表番	題 名	頁
Table 1	海中油田近辺 (Ekofisk Oil Field) における油分濃度分布 -----	3
Table 2	トリハロメタンの生成に影響を及ぼす因子 -----	5
Table 3	UTC-80膜と酢酸セルロース膜のトリハロメタン分離性能 -----	6
Table 4	各種油分測定法の比較 -----	9

図 一 覧

図番	題 名	頁
Fig. 1	海水に添加したトリハロメタンの分離性能 -----	8
Fig. 2	低濃度塩素処理で生成するトリハロメタン -----	12
Fig. 3	高濃度塩素処理で生成するトリハロメタン -----	13
Fig. 4	油汚染海水前処理装置のフローシート -----	14
Fig. 5	油分添加調整装置 -----	15
Fig. 6	吸着油分除去装置 -----	15
Fig. 7	海水淡水化RO用平膜の油濁耐性試験（運転時間と油分除去） -----	19
Fig. 8	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） -----	22
Fig. 9	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） ---	23
Fig. 10	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 -----	25
	（供給水、濃縮水、透過水の油分測定値）	
Fig. 11	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 -----	26
Fig. 12	日東電工製RO膜の油濁耐性試験（運転時間と膜透過流量・回収率） -----	28
Fig. 13	日東電工製RO膜の油濁耐性試験（運転時間と水質） -----	29
Fig. 14	前処理装置運転時間とSDI値・差圧の変化 （供給水油分=0.35ppm）の場合 -----	30

8. ROプロセスにおける油汚染対策に関する研究 (RO-2)

アラビア湾の海水の汚染が近年次第に進行しつつあり、特に湾岸戦争による石油流出によって油による海洋汚染が深刻な問題になってきている。一般に油は固体の表面に付着する性質があり、特に海水のように塩分を含んだ水の場合にその傾向が強く、少量の油が固体の表面を広く薄く覆う。また、逆浸透膜の分離機能はごく薄い表面の作用によるもので、少量の油が膜表面を覆うことによってその分離機能は著しく低下する。通常のRO海水淡水化装置では海水の凝集・濾過法による前処理が行われているが、取水中に油が混入する場合には、その運転を停止せざるを得ないので現状であるので、最近の油汚染の進行に伴い海水に油が混入しても安全に運転する方法が求められている。海水中の油はエマルジョンとして水中に分散した状態にあるものと水中に溶解した状態にあるものがあるが、その大部分は前者のエマルジョンとして水中に分散した状態にあって、水中に溶解している油分は比較的少ないとされている。従って、海水中にある油分の大部分を占めるエマルジョン型の油を凝集・砂濾過法で除去することによって、海水中の油分の大部分を除去できるものと思われる。

本研究は、海水中の油分とトリハロメタン (THM) に関する文献調査の実施、油分およびトリハロメタンの分析にいつでも利用できる分析方法の確立、油汚染海水から油分を除去する最善の方法の確立、ならびにSWRO膜に対する前処理油汚染海水の影響について試験することを目的とした。

8.1 調査および予備実験

8.1.1 文献調査

A. 海水中の低濃度油分とトリハロメタン濃度の調査

1. 目的

海水中の油分およびトリハロメタンならびそれらの分離方法に関する文献と情報を集めることを目的とした。これらの物質はRO海水淡水化プラントの運転に問題を生じさせることがある。トリハロメタンは発ガン性物質であり、ガンの原因になるものとして知られている。

2. 調査方法

海水中に溶存する油分、トリハロメタン、有機物の文献検索調査を日本の情報検索システムJOLISを使って実施した。

3. 調査結果

(1) 海水中の油分

海水中の油分についての文献はきわめて少ない。Table 1 は海中油田近辺における油分濃度の分布を調べた報告の一例を紹介するものである。

油の掘削を停止した50時間後に掘削地点から5海里(9km)離れた地点で、0.13~0.24ppmという最大の油分濃度が検出された。また、20海里(37km)離れるとブランクと同程度(0.07ppm)まで減少している。

別の文献によると、日本周辺近海における海水中の油分はほとんどすべての測定で10mg/l以下となっており、海域における違いは特に見られない。日本国内の主要湾における油分の測定結果によると全湾域において、最大値、最小値、平均値とも日本・周辺海域と同様のレベルにあることが判った。

(2) 海水中のトリハロメタン

海水中のトリハロメタンについてのある報告書によれば、通常自然海水であれば海水淡水化プラントにおけるトリハロメタンの生成量は国際規格の範囲内に納まるが、原油の流出などで海水が汚染された場合には、塩素注入レベルを低減してトリハロメタンの生成を防ぐとともに、生産水中のトリハロメタンの測定頻度を多くする必要がある。

Table 1 海中油田近辺 (Ekofisk Oil Field) における油分濃度分布

Distance and direction from rig	Depth (m)	Concentration (ppm)
3 n.m.N, thin sheen	1	0.118
3 n.m.N, thin sheen	2	0.135
3 n.m.N, thin sheen	4	0.121
5 n.m.N, thin sheen	1	0.245
5 n.m.N, thin sheen	2	0.133
5 n.m.N, thin sheen	4	0.133
10 n.m.N, thin sheen	1	0.089
10 n.m.N, thin sheen	2	-
10 n.m.N, thin sheen	4	0.040
15 n.m.N, sheen windrows	1	0.055
15 n.m.N, sheen windrows	2	0.055
15 n.m.N, sheen windrows	4	0.044
15 n.m.N, 3 n.m.W, flecks of w/o emulsion	1	0.053
	2	0.061
	4	0.043
15 n.m.N, 3 n.m.W, flecks of w/o emulsion	1	0.033
	2	0.019
	4	0.038
20 n.m.N	1	0.005
No visible sheen	2	0.011
No visible sheen	4	0.028

8.1.1.B. トリハロメタン等の有機ハロゲン化合物の分析法の調査

1. 目的

主な目的は、海水中の溶解性有機物質と塩素間の反応に関する研究を行うことである。トリハロメタンの生成メカニズムについては、海水中に溶解する有機物（前駆体物質）に塩素、ブロムなどのハロゲンが反応して生成することは良く知られているが、その中間生成物の反応機構はきわめて複雑である。これらの点を文献調査し、その生成を低減するための方策を考えることに寄与する。

2. 調査方法

文献情報検索（JOIS）のデータベースで下記のキーワードに基づき、関連の深いものを文献のなかから選んで要約を行った。

情報検索のキーワード：

- (1) 海水×溶存×有機物×分析
- (2) 海水×溶存×有機物×吸着
- (3) 海水×有機ハロゲン化合物×（溶解度＋分析＋除去＋生成機構）

3. 調査結果

入手した文献の概要を下記の主題に従って紹介する：

- (1) トリハロメタンおよびその他の有機ハロゲン化合物の生成機構
 - ① トリハロメタン抑制の経緯
 - ② トリハロメタンの生成と諸因子
- (2) トリハロメタンの分析法
 - ① 分析機器の選択
 - ② 前処理法の概要と選択
- (3) トリハロメタン測定法諸条件の研究
 - ① ガスクロマトグラフ測定条件
 - ② イオン強度の影響
- (4) 検量線と精度
- (5) 試料の保存と運搬
 - ① 保存中の残留塩素の影響
 - ② 保存中のクロロホルムとpH

4. 結論

- (1) 有機ハロゲン化合物のうち特にトリハロメタンに関する分析法、生成機構、生成条件、

(8)

分析精度などについて概要を把握することができた。

(2) エレクトロン検出装置 (EDC) によるガスクロマトグラフ測定法 (GC) はトリハロメタン分析には精度の高い測定法であることが判明した。

(3) トリハロメタン生成条件因子をTable 2 に示す。

Table 2 トリハロメタンの生成に影響を及ぼす因子

因 子		生成量
塩素注入量	多い	多い
塩素との接触時間	長い	多い
水 温	高い	多い
p H	高い	p H = 10 で最高
水質 (COD, TOC等)	悪い	多い

8.1.1.C. トリハロメタンの除去法の調査

1. 目的

海水淡水化用RO膜の障害となる油分散海水に対する耐性の文献調査ならびにトリハロメタン等有機ハロゲン化合物の除去について文献調査を行い、今後の海水淡水化技術の安全性指針に寄与する。

2. 調査方法

主要技術レポートなどを中心にして文献調査を行った。

3. 結果

(1) トリハロメタンの分離と除去

最近、世界各国で飲料水を海水やカン水から得ようという動きが高まっている。大都市近辺での海水やカン水の淡水化では、原水の汚染が淡水化に及ぼす影響も無視できなくなっている。最近、水道水質基準項目にトリハロメタンとプロモホルムの許容限度が追加され、トリハロメタンの除去が重要視されるようになってきた。

(2) トリハロメタン分離性能

全芳香族ポリアミド複合膜 (UTC-80) と酢酸セルローズ膜 (CA) に対する各種トリハロメタンの分離性能をTable 3 に示す。

(3) トリハロメタンと膜の親和性

① 全芳香族ポリアミド複合膜 (UTC-80) はトリハロメタンとの親和性が低い。

② 酢酸セルローズ膜はトリハロメタンとの親和性が高い。そのため、トリハロメタンは膜の表面や細孔に吸着しやすく膜を透過しやすい。

Table 3 UTC-80 膜と酢酸セルロース膜のトリハロメタン分離性能

トリハロメタン	UTC-80			酢酸セルロース膜	
	供給液 (ppb)	透過液 (ppb)	排除率 (%)	透過液 (ppb)	排除率 (%)
クロロホルム	190	9.5	95.5	190	0
クロロジブロモメタン	195	1.4	99.3	150	23
ブロモジクロロメタン	175	3.7	96.0	150	14
ブロモホルム	145	< 1	>99.3	120	17
ジクロロ酢酸	130	<10	>92.0	-	-
トリクロロ酢酸	190	3	98.0	-	-
コロロアセトニトリル	170	69	59.0	-	-
泡水クロラール	190	6.4	97.0	-	-
トリクロロエチレン	150	< 1	>99.3	88	41
トリクロロエタン	130	< 1	>99.2	95	27
テトラクロロエチレン	135	<0.5	>99.6	60	56
膜性能 Rejection	99.67%			97.1%	
Flux	0.55m ³ /m ² day			0.49m ³ /m ² day	

測定条件：3.5%NaCl, 25°C, pH6.5, 5.5MPa,

供給液にトリハロメタン物質を添加して測定

(4) 実プラントでのトリハロメタン除去性能

全芳香族ポリアミド複合膜 (UTC-80) を使って実用海水淡水化プラントで実施したトリハロメタン分離性能実験結果をFig. 1 に示す。

4. 結論

RO膜の種類、そのトリハロメタンとの親和性によっては、除去率99.6%の高さまで観測された。そうした高い除去率が維持できる運転期間を確認する必要がある。

8.1.2 実験室規模の予備実験

A. 低濃度含油海水中の油分分析法

1. 目的

従来の標準的な水中油分の分析法はn-ヘキサン法（重量法）と四塩化炭素抽出法であり、低濃度含油海水の分析法としてTOC法が提案されている。しかしながら、これらの分析法の検出限界は比較的高く（ppmオーダー）、分析に長い時間を要する。またTOC法の障害となっているのは無機炭素である。

本調査の目的は、含油海水、とくに低濃度含油海水の分析に最適で、分析時間が短く、試料の量が少ない分析法を選択することである。

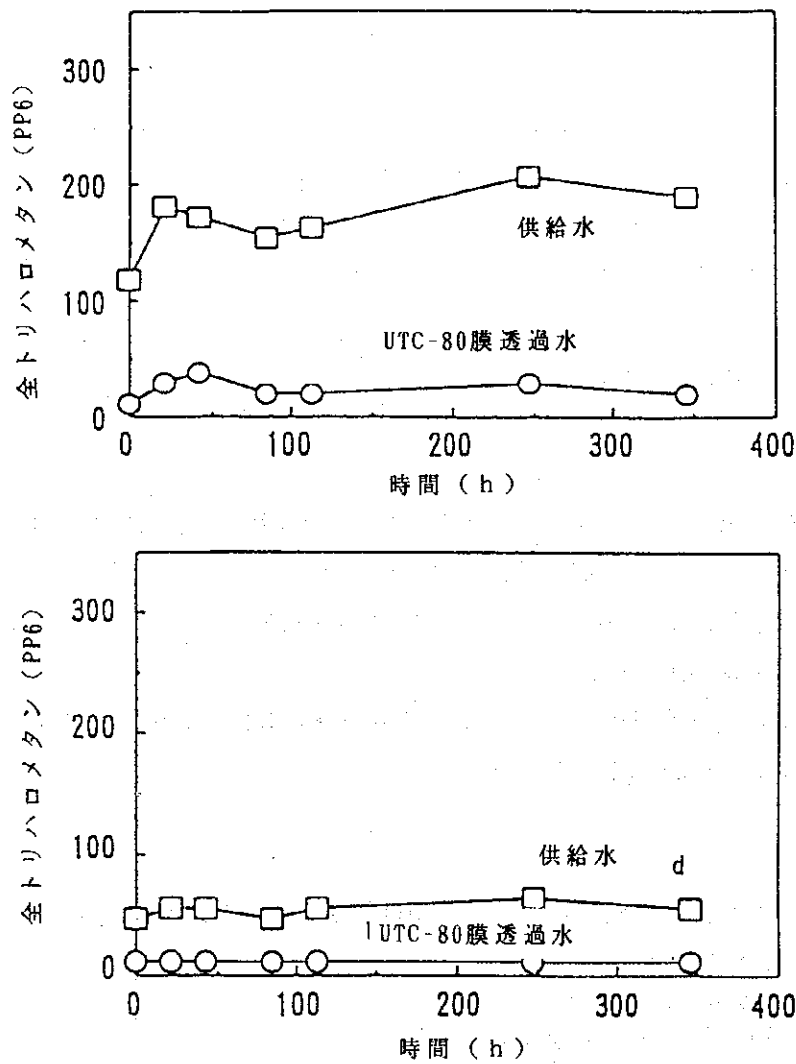
2. 結果

下記の数種類の分析法を調査し、それぞれの長所と短所をTable 4 に比較した。

- n-ヘキサン重量法
- 四塩化炭素抽出法
- 油分計を使用する簡易四塩化炭素抽出法
- TOC法
- ガスクロ (GC) 法
- 蛍光光度法

3. 結論

蛍光光度法は迅速で高感度であり再現性も良いので、本研究にはもっとも適した測定法である。



測定装置 : Ehime Test Plant

測定条件 : 海水温 25℃、pH6.5、5.5MPa

トリハロメタンを供給水に添加

Fig. 1 海水に添加したトリハロメタンの分離性能

Table 4 各種油分測定法の比較

測定法	長所	短所	SWCCで実施する場合の総合評価
n-ヘキサン法 (重量法)	<ul style="list-style-type: none"> 汎用的 技術的に確立されている 	<ul style="list-style-type: none"> 測定感度低い 測定時間長い (1サンプルあたり数十分) 低沸点油分揮発 	×
四塩化炭素抽出法 (赤外法)	<ul style="list-style-type: none"> 汎用的 技術的に確立されている 	<ul style="list-style-type: none"> 試料が大量に必要 (1ppmのとき1L程度必要) SWCCでは良質の四塩化炭素入手不能→バックグラウンド上昇 測定時間長い (1サンプルあたり数十分) 	×
簡易油分計法	<ul style="list-style-type: none"> 迅速 (1サンプルあたり約5分)、簡単 	<ul style="list-style-type: none"> データ信頼性? SWCCでは良質の四塩化炭素入手不能→バックグラウンド上昇 	×
TOC法	<ul style="list-style-type: none"> 試料量微量 (数十μl) 迅速 (1サンプルあたり約10分)、簡単 	<ul style="list-style-type: none"> 試料海水のときバックグラウンド高い→測定下限数ppm程度 SWCCの装置は再現性悪い (手動注入のため?) 	△
ガスクロ法	<ul style="list-style-type: none"> 特になし 	<ul style="list-style-type: none"> 測定感度低い (測定下限5ppm程度) 測定時間長い (1サンプルあたり数十分) 	×
蛍光光度法	<ul style="list-style-type: none"> 高感度 (測定下限10ppb程度) 高信頼性 再現性良好 迅速 (1サンプルあたり約10分) 	<ul style="list-style-type: none"> 操作煩雑 試料多量 (50ml) に必要 	○ △× (ビーカースケール)

8.1.2.B. 海水中の低濃度油分の除去

1. 目的

塩化第二鉄を用いた凝集濾過および濾紙を用いた濾過による事前の実験室規模の予備実験において、凝集濾過プロセスは油分散海水中の油分を除去するROプロセスの前処理として有効であることが判明した。

本実験の目的は、ベンチスケールの装置を用いて油分散海水中における油分除去のための凝集濾過法の有効性を確認することである。

2. 実験方法

凝 集：給水ポンプ通水前に、給水ラインに塩化第二鉄を添加する。

濾過カラム：直径20mm×1,000mm

濾材高：500mm

濾 材：砂

凝 集 剤：塩化第二鉄10ppm (as FeCl₃)

通 水 速 度：30L/hr. (LV=19m/hr., SV=20/hr.)

模擬汚染海水給水および凝集濾過装置出口の濾過水の炭素分布をGC-MSを使って分析した。

3. 結果

(1) 実験の結果、RO海水淡水化の前処理としては塩化第二鉄を用いての直接凝集濾過法が一般的に最も有効な手法であることが確認された。

(2) 塩化第二鉄凝集剤添加により形成されたフロックは物理的に非常に弱く、濾過前の残留時間はフロックを成長させるには十分ではなかった。フロックを成長させるための効果的な濾過システムは濾過カラムの前に空きカラムを置くことである。

8.1.2.C. トリハロメタンの分析

1. 目的

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っている。しかし、塩素は海水中のある種の有機物と化学反応を起こして、発がん物質であるトリハロメタンを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。ここではトリハロメタンの生成およびその除去について検討する。

2. 実験

模擬油汚染海水に1.6ppmと9ppmの次亜塩素酸ソーダを添加し、96時間後に、生成されたトリハロメタンの濃度を分析した。

3. 結果

Fig. 2とFig. 3は、低濃度（1.6ppm）および高濃度（9.0ppm）次亜塩素酸ソーダでの生成されたトリハロメタン（THM）を示す。

4. 結論

- (1) 油分散海水中におけるトリハロメタン生成量は、塩素との反応時間が長くなるにつれて増加した。
- (2) どの試料においても、トリハロメタン一連の生成反応における最終生成物であるブromoホルムの濃度が各種トリハロメタンのなかで一番高かった。
- (3) 海水中の油分が高いほど、また反応時間が長くなるほど、生成するトリハロメタンが多くなる傾向が見られた。

8.2. 前処理による油分除去実験（ベンチスケール実験）

8.2.1 油汚染海水前処理装置の据付け

油分除去装置として、海水送量 $4\text{ m}^3/\text{hr}$ の送油制御装置、油分除去装置、油分濾過塔再生装置が1994年8月にSWCCのアル・ジュベル研究開発センターに設置された。前処理装置の系統フロー図をFig. 4, Fig. 5, Fig. 6に示す。装置は下記の3つの部分から構成されている：

a. 油分添加調整装置：

超音波ホモジナイザーで海水に油分を分散させて模擬油汚染海水をつくる。

b. 油分吸着回収装置

海水中の油分を除去する凝集濾過装置と濾過逆洗装置

c. 吸着油分除去装置

活性炭、高分子濾材、樹脂、砂を用いて油分除去実験を行った。

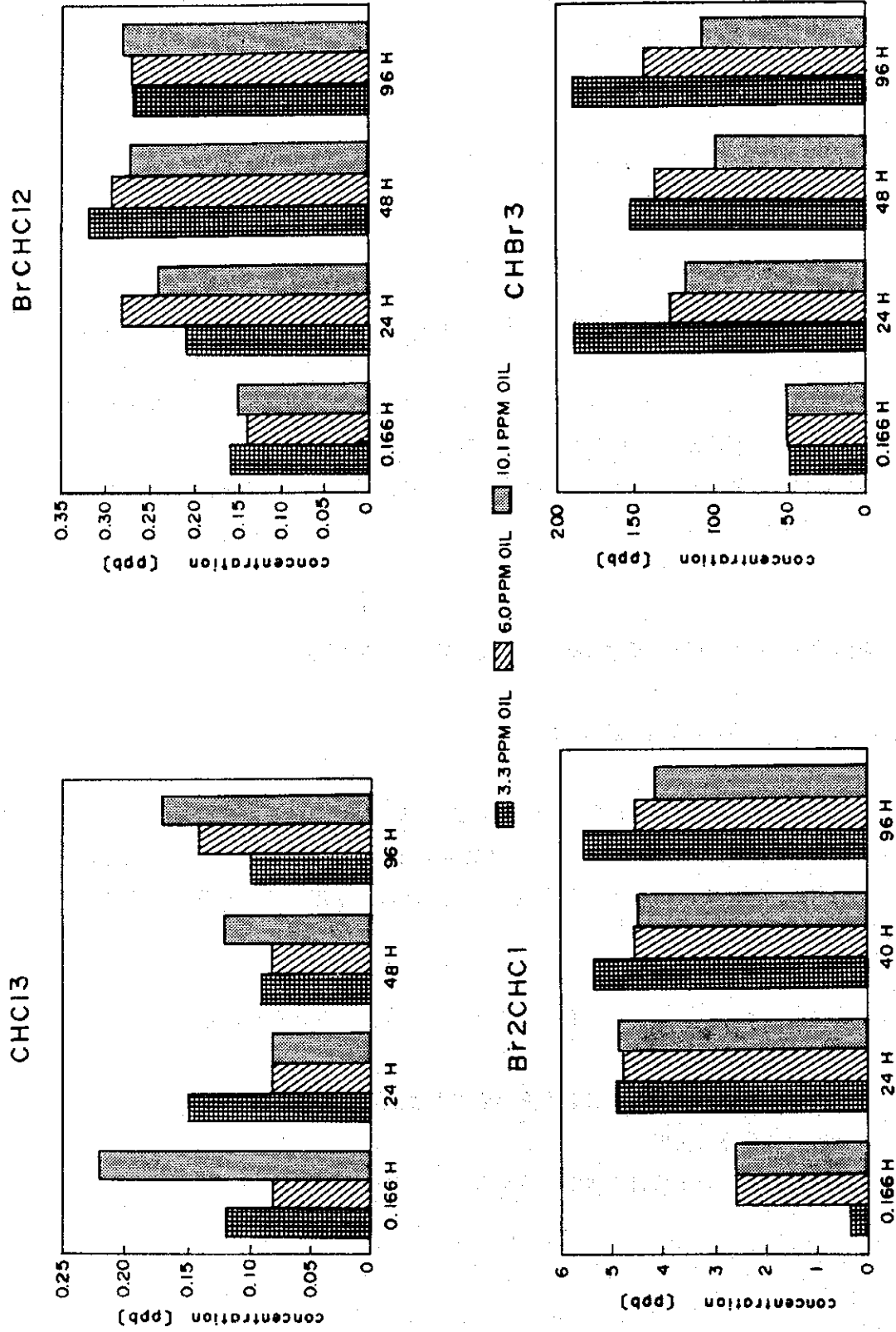
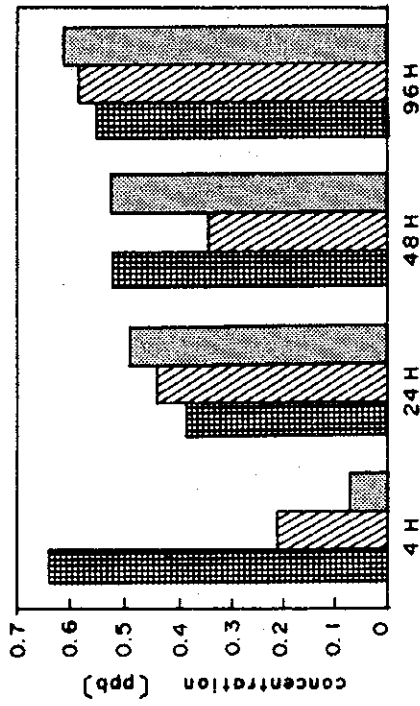
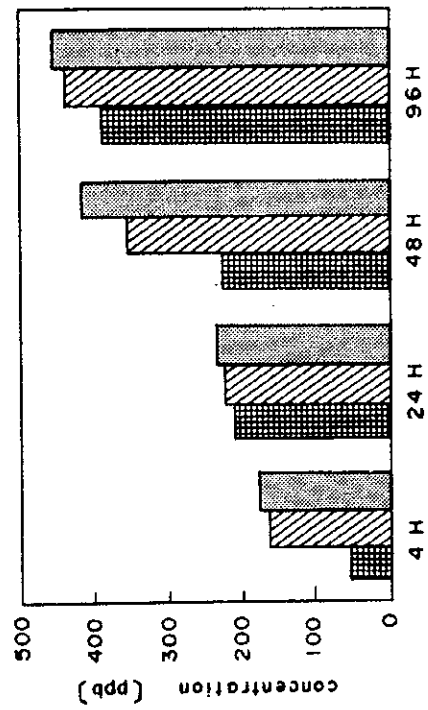


Fig.2 低濃度塩素処理で生成するトリハロメタン

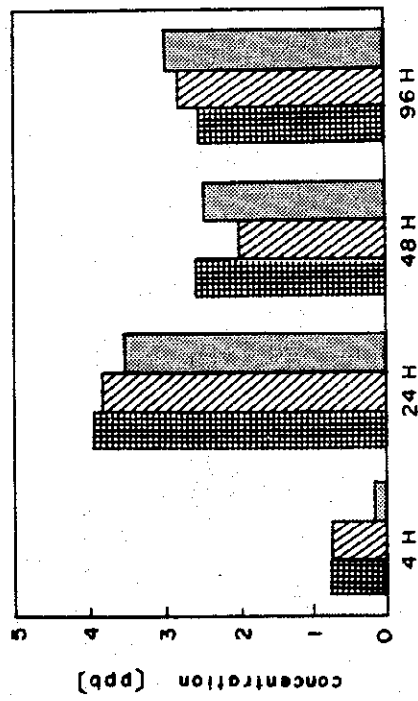
BrCHCl₂



CHBr₃



CHCl₃



CHBr₂Cl

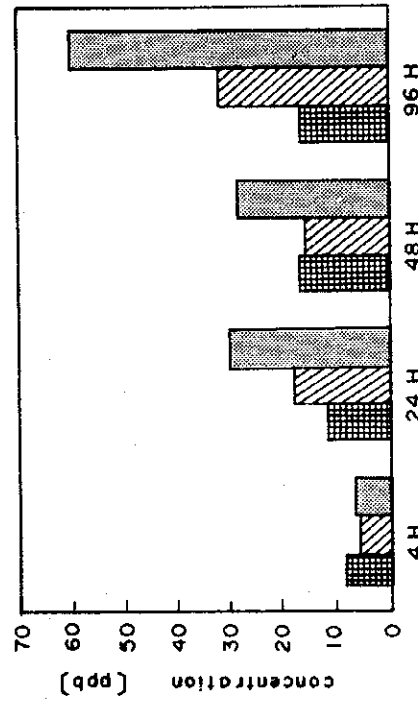


Fig. 3 高濃度塩素処理で生成するトリハロメタン

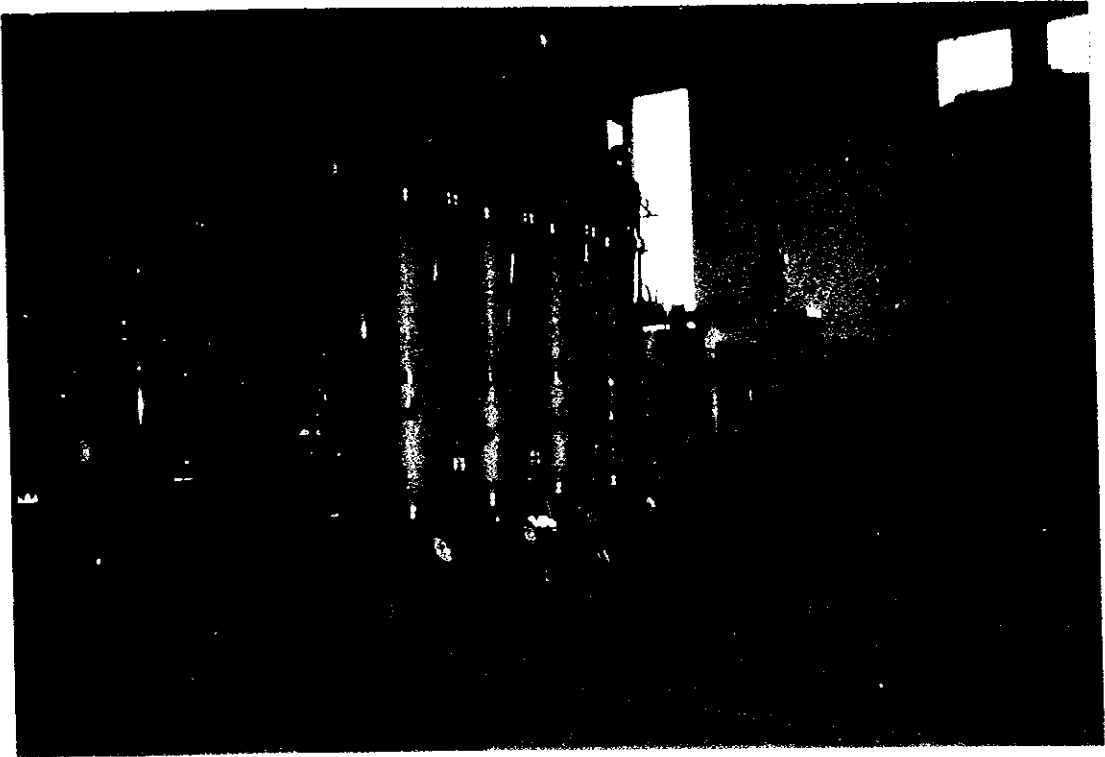


Fig. 6 吸着油分除去装置

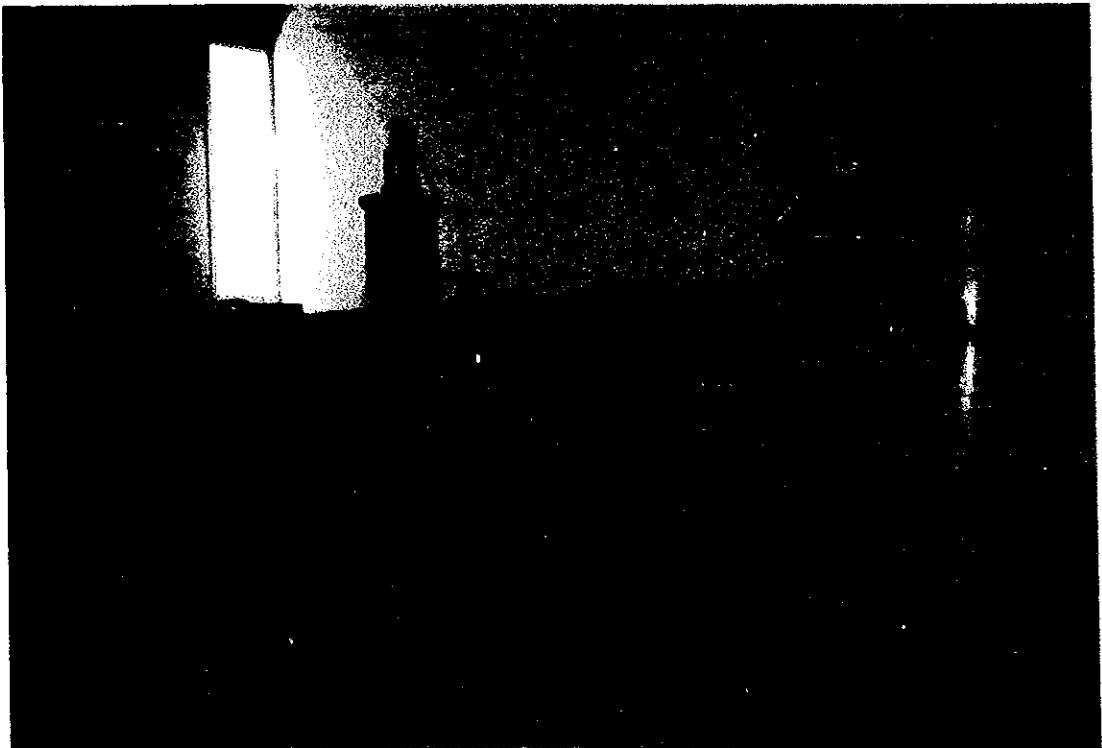


Fig. 5 油分添加調整装置

8.2.2 油分添加調整実験

1. 目的

前処理実験装置に用いる $4 \text{ m}^3/\text{hr}$ の海水の前処理のために、安定的な油分散法を確立すること。

2. 結果

(1) 模擬油汚染海水の油分濃度決定

文献調査の結果から、前処理実験用供給水の油分濃度は約 10 ppm とすることが確立されている。

(2) 模擬油汚染海水に用いる油種を選択

A重油（日本規格）とディーゼルオイルの炭素分布を分析した。

(3) 超音波法での検討

超音波法を用いて油分散実験を行い、海水中の油分分布と海水中の油分の安定性を測定した。

3. 結論

(1) A重油とディーゼルオイルは、海洋に分散している燃料油と同様の炭素分布があるので、実験に使用する油種として適している。

(2) 模擬油汚染海水にミキサー法と超音波法を試みたが、超音波法の方が調整時間が短いという利点があり、油分分布が安定していた。

(3) 油分散海水の調整に超音波法を用いたが、ベンチスケール実験で必要とする量（ $4 \text{ m}^3/\text{hr}$ ）および油分（ 10 ppm ）の取扱には満足すべきものであった。

8.2.3 油分吸着実験

1. 目的

本調査の目的は、これまでに確立された凝集条件を用いての凝集濾過による油分散海水の油分除去に関して、砂、アンスラサイト、高分子の3種類の濾材の性能を確認することである。3種類の濾材の逆洗による再生能の比較も行う。また、凝集濾過法で除去できない油分の性状と成分についても調査する。

2. 実験

油分濃度 $5 \sim 10 \text{ ppm}$ の油分散海水を超音波処理法を用いて調整し、凝集剤を添加した後、アンスラサイト、高分子または砂を充填した濾過カラムに通水した。油分濃度と差圧の経

時変化を測定した。数種の試料についてGC-MS分析も行った。

3. 結果

- (1) 凝集濾過法によりほとんどすべての油分は除去されたが、いくつかの成分、主に低分子の芳香族化合物は、アンスラサイトや砂などの一般的な濾材では除去できなかった。
- (2) 高分子濾材の場合、破過までの時間はアンスラサイト濾材では約22時間であったのに対し、高分子では10時間、砂では90時間以上であった。
- (3) 差圧の上昇はアンスラサイトの方が高分子より大きかった。また、高分子ではアンスラサイトと異なり、途中で頭打ちとなった。油分除去に関する限り、砂とアンスラサイトの性能は同じであった。

4. 結論

前処理システム用の濾材の組合せは下記の点を考慮して決定される。

- (1) 濾材が破過した場合、フロックがRO膜を閉塞するため、それを防ぐガードカラムが必要である。
- (2) どの濾材を使用しても凝集濾過法を適用することにより、少なくとも分散油分は除去できる。これでRO膜に対して十分であればそれ以上の高度処理は必要ない。
- (3) 溶解油分がRO膜に悪影響を与える場合には、高分子あるいは活性炭を使用しての供給水の後処理が必要である。

8.2.4 油分吸着塔の再生実験

1. 目的

本研究は、2基の砂濾過装置で構成される油分吸着塔の凝集濾過法による模擬油汚染海水からの油分除去の効率を評価することである。研究には凝集濾過法を用いて油汚染海水からの油分除去のための運転条件を確立すること、また濾材の適切な再生方法を確立することも含まれる。

2. 実験方法

8.2.3 項に述べた模擬油汚染海水調整装置を用いた。この実験では、3基の小型実験カラムの代わりに、4基の大型吸着塔を直列に配置して使用した。各吸着塔は直径400mm、高さ1500mmである。最初の塔は空のままにし、2番目の塔には粗砂（粒子サイズ0.7-1.3mm）と細砂（粒子サイズ0.6-0.8mm）を（1：1の割合で）1000mmの高さまで充填した。3番目の塔には細砂（粒子サイズ0.6-0.8mm）を1000mmまで充填し、最後の塔は空のままにした。

実験手順

模擬油汚染海水（油分約10ppm）を、凝集剤塩化第二鉄（10ppm）添加後、流量1.25m³/hrで直列に配置した4基の吸着塔に通水した。分光光度計による油分分析のため、供給水と2基の砂濾過塔の濾過水から試料を採取した。これらの分析は初めは8時間毎に、その後は逆洗浄の前に行った。逆洗浄は原海水を使って6m³/hrの流量で5分間実施した後、19分間の空気洗浄を行ってから、さらに10分間の原海水による逆洗浄を行った。

3. 結果

約390時間運転した2基の砂濾過塔の濾過水と供給水のサンプルを各々蛍光光度計を用いて油分分析を行った結果をFig. 7に要約する。濾過装置の逆洗浄は差圧が0.9kg/cm²に達した時に行った。最初の砂濾過装置の逆洗浄は平均26時間に1回行った。

4. 結論

砂濾材を使用した油分吸着塔は凝集濾過により油汚染海水から油分を最もよく除去できることが明らかになった。また、濾過採水実験の後に続く、6m³/hr（LV=48m/hr）で5分間の逆洗浄による逆洗浄手順は砂濾材の再生には十分なものであることが分かった。

8.3 平膜試験装置を用いたRO膜の耐油性試験

8.3.1 平膜試験

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）

1. 研究の目的

海水逆浸透（SWRO）プラントに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恐れがある。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、供給水からの油/トリハロメタンの除去において行われる前処理の程度に依存する傾向がある。

この研究の主な目的は、さまざまな市販膜に対する油/トリハロメタンの濃度の影響を測定する実験的な手順を確立することである。

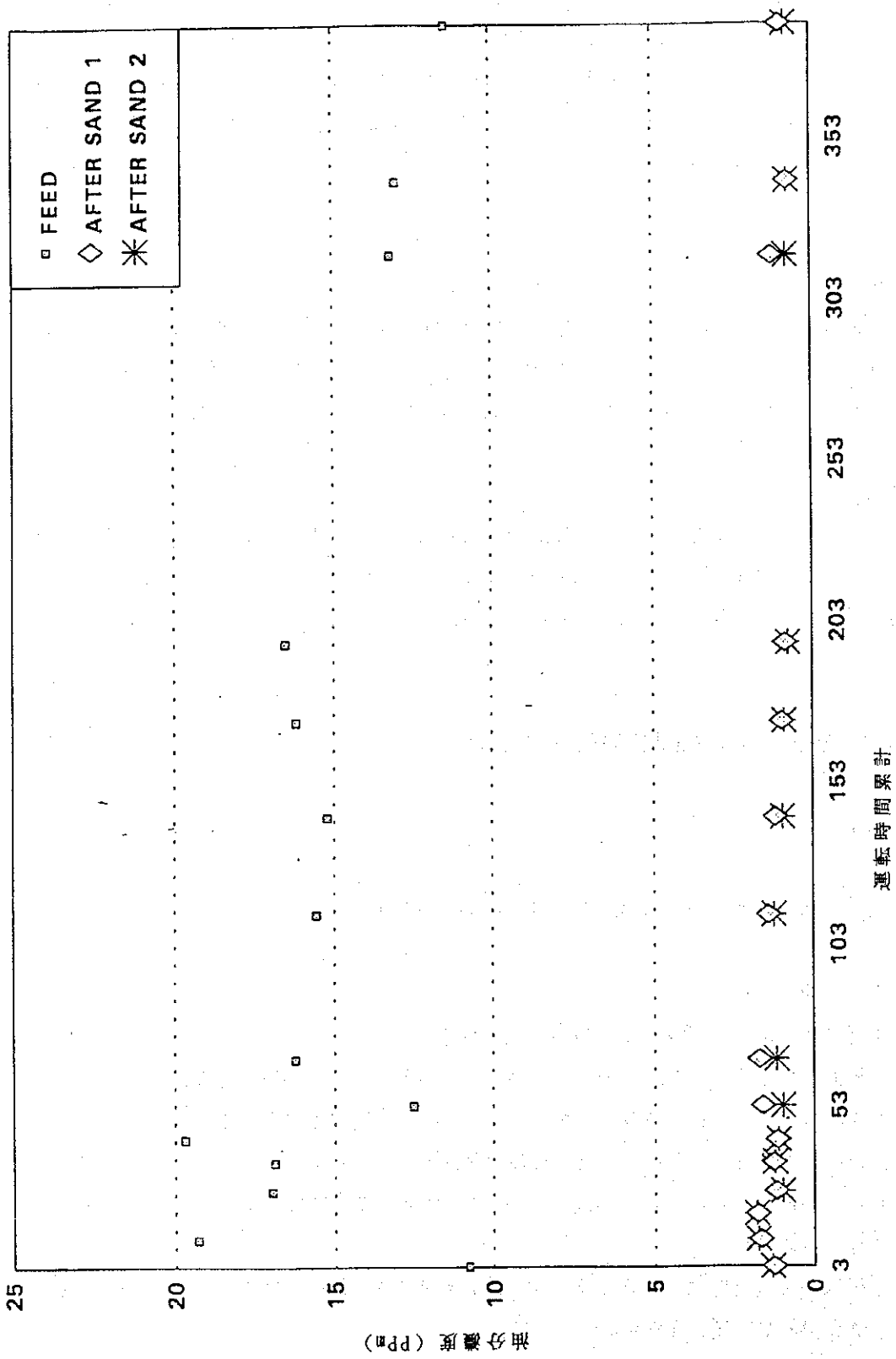


Fig. 7 海水後水化RO用平膜の油濁耐性試験 (運転時間と油分除去)

凝集剤添加量 : FeCl₃ 10PPM

2. 実験

(1) 実験装置

ミニモジュールテスター(2):

膜試験機RUW-5を使用して種々の膜の性能を評価した。この試験で使用した4つの試験セルは日東電工製のRO/UF試験セルC 70-Fである。

(2) 試験方法

平膜サンプルの性能は模擬油汚染海水に浸せきした後に判断した。

3. 結果

4種類の異なる膜の油汚染排除性能および脱塩率に対する影響に大きな差はなかった。

4. 結論

4つの異なる種類の膜を油で汚濁された海水に露出させて膜性能に対する影響を調べた結果、得られた値に大きな差はなかったため、油の影響に関する決定的なデータとはならなかった。

膜に対する油の影響を調べる為の加速試験法として簡易浸漬法の有効性を確認した結果、この方法は多種類の膜を同時に評価できる利点を有するが、高濃度の油分で試験しても24時間以内では著しい変化を示さなかった。したがって油の影響を調べるために当初の予定通り、簡易浸漬法よりも長時間を要するが一層高い精度が期待される油濁海水を膜に連続給水する方式の検討を実施する必要がある。

8.3.1.B. 連続循環法による平膜の油濁耐性試験

1. 目的

前項の実験で平膜を油汚染海水に浸せきする前と後での平膜の性能を測定して耐油性試験を行ったが、得られたデータが十分ではなかった。そこで、油汚染海水の膜性能に対する影響を知るには連続通水による別の実験方法が必要であると勧告された。

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) 完全連続運転の予備実験として、連続再循環運転方法により、油汚染海水を給水して耐油性試験を行うこと。
- (3) 新たに設置した低濃度油分測定装置（蛍光光度計）を用いて油汚染海水を分析すること。

2. 結果

- (1) 平膜への給水のための連続再循環運転を行い、膜に対する油分の影響を調べた結果、模擬油濁海水の油分濃度は徐々に低減し一定濃度を保持することは困難であった。
- (2) 模擬油汚染海水の調整に最適な油を選択するため、GC-MS測定によりディーゼルオイルNo. 2-D (ASTM) の炭素分布を決定した。
- (3) 油汚染海水中の油分濃度の安定性を確認するため、再循環油汚染海水中の油分濃度の変化を蛍光光度法を用いて分析した。

3. 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と判断した。
- (3) 蛍光光度法による油分測定法は油濁海水のRO膜への影響を確認するの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のあることが確認できた。

8.3.2 前処理装置とRO膜装置との組合せ実験

1. 目的

本研究の目的は、前処理油汚染海水中の溶解性油分の各種RO平膜に対する影響を評価することである。この実験では、膜メーカー3社の異なる3種類の平膜の性能（流束および脱塩率）を油分除去装置からの前処理海水を通水して一定時間性能測定した。

2. 実験

異なる3種類の平膜の性能（流束および脱塩率）の評価にはミニモジュールテスト機(2)を使用した。テスト機の試験セルにはRO/UF試験セルを使用した。

3. 結果

220時間にわたって実施した3種類の膜の性能評価（透過水流量および導電率）をFig. 8に示す。温度補正した東レ 80Mおよび80Sの透過水流量をFig. 9に示す。

4. 結論

異なる3種類の平膜、東レ 80M、東レ 80S、日東電工 NTR 70SWCは油分除去前処理装置から膜に通水される油汚染海水供給水中の油分が微量の場合には膜性能に影響を与えないことが判明した。

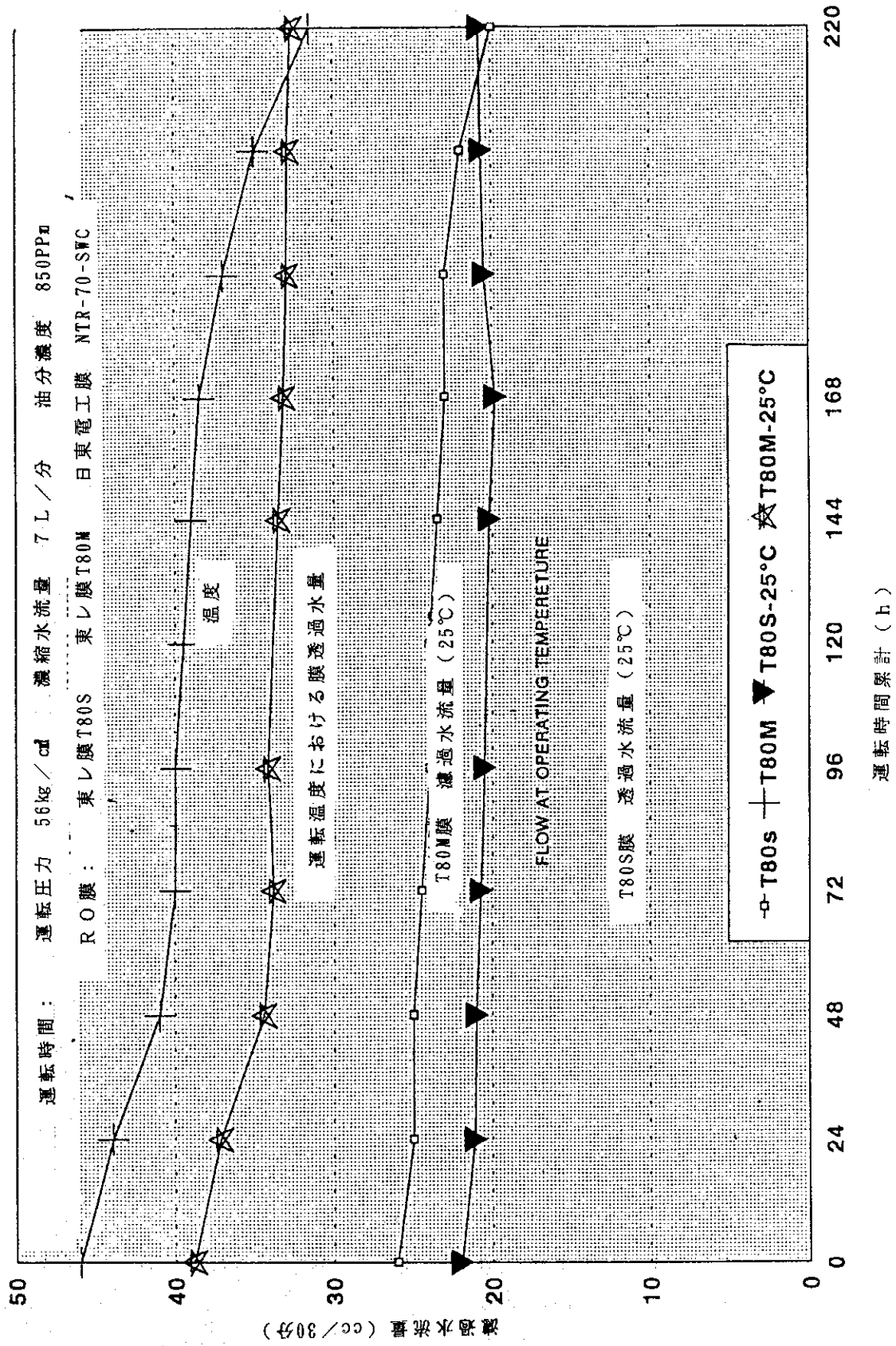


Fig. 8 海水淡水化用RO平膜の油濁耐性試験 (運転時間と膜透過水量)

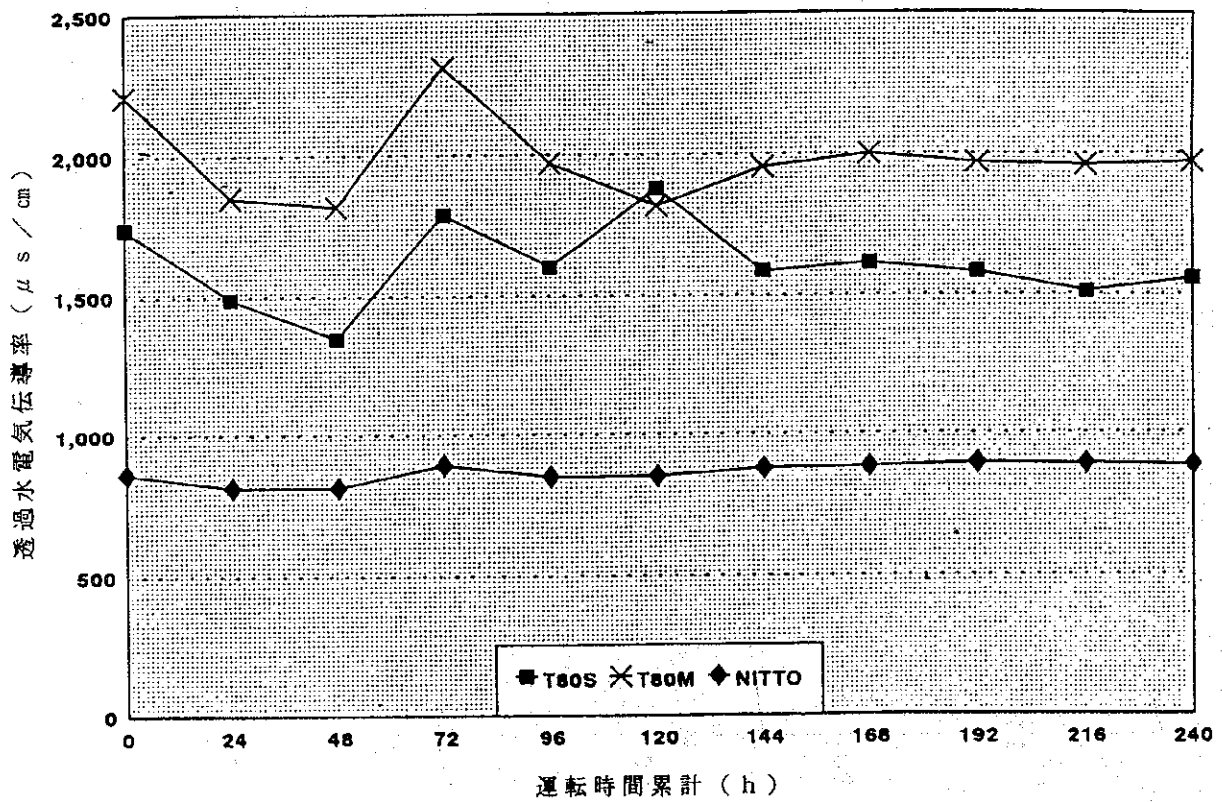
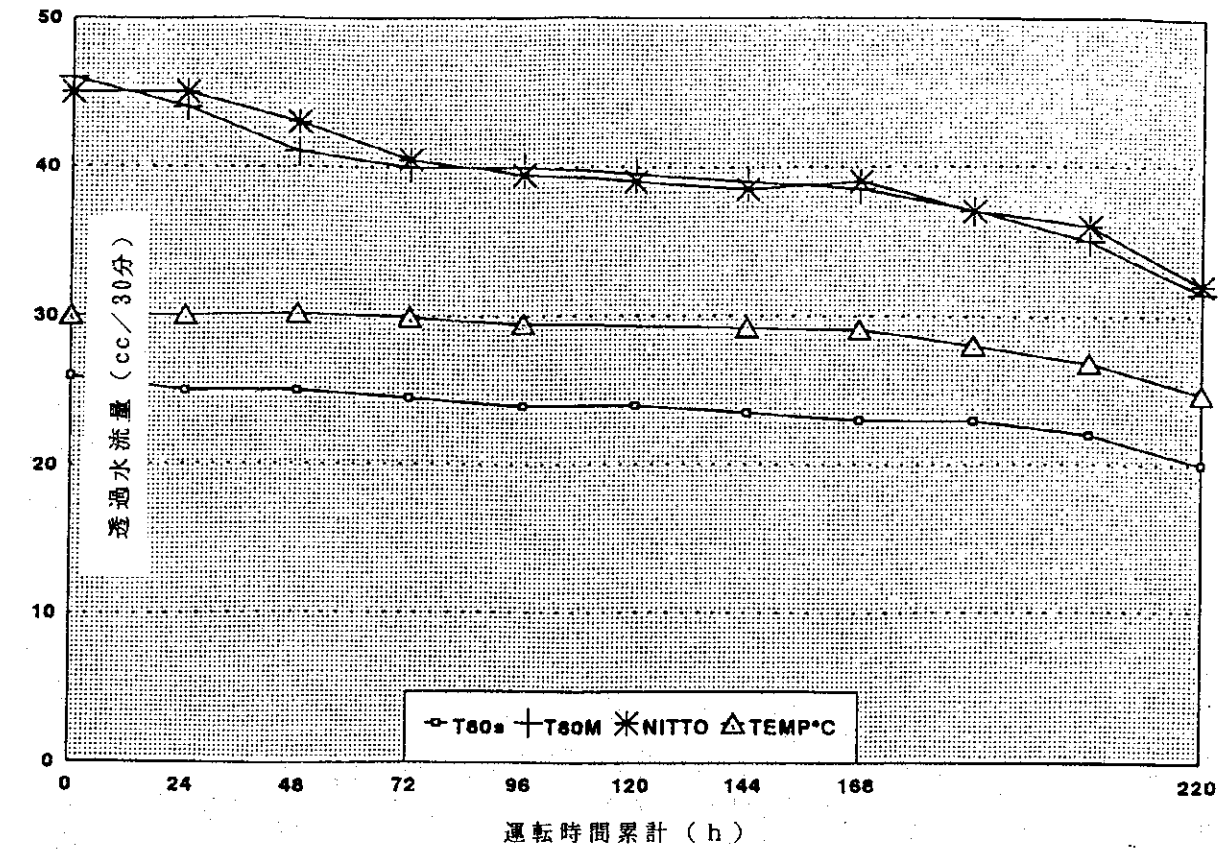


Fig. 9 海水淡水化用RO平膜の油濁耐性試験 (運転時間と膜透過流量と導電率)

8.4 ROミニモジュールによる実験

1. 目的

本研究は、前処理油汚染海水中の油分の2.5×40インチSWRO膜モジュールに対する影響を評価するのが目的である。この実験では、膜の性能（流束および脱塩率）を油分除去装置から前処理海水を通水して一定時間追跡した。

2. 実験結果

ミニモジュールテスト機(2)を使用して、2.5×40インチSWRO膜モジュールの性能評価を行った。供給水には前処理油汚染海水を使用した。給水流量は7L/minで、供給水中の油分濃度は蛍光光度計で測定した。また、GC-MSを使用して、実験開始時と終了時の供給水、ブライン、透過水の油分濃度を分析した。

供給水およびブラインの油分濃度はほとんど同じであることが判明した。透過水の油分濃度は実験開始時にはほぼゼロであったが、その後わずかに上昇した。蛍光光度計による測定値をFig. 10に示す。しかしながら、GC-MS分析は、透過水については蛍光光度計による測定結果と逆の結果が出た。ここで、供給水、ブライン、透過水のGC-MSスペクトルは実験開始時も実験終了時もまったく同じであった（Fig. 11参照）。GC-MSの方が信頼性が高いので、供給水中の溶解性油分の存在は膜により完全に除去されたといえることができる。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た。

3. 結論

前処理油汚染海水を使用して2.5インチのミニモジュールの性能評価を行った結果、膜の透過流束と差圧に影響を及ぼすことが判明した。この実験に使用した油汚染海水のSDI値は高かったので、この研究からはどの因子（SDI値の高さか油分の存在か）が影響したかを結論づけることは難しい。実際の原因をつきとめるには、SDI値の低い前処理供給水による追加調査が必要である。GC-MS分析から、膜は供給水中に溶解した油分をほとんどすべて除去したと結論づけることができる。

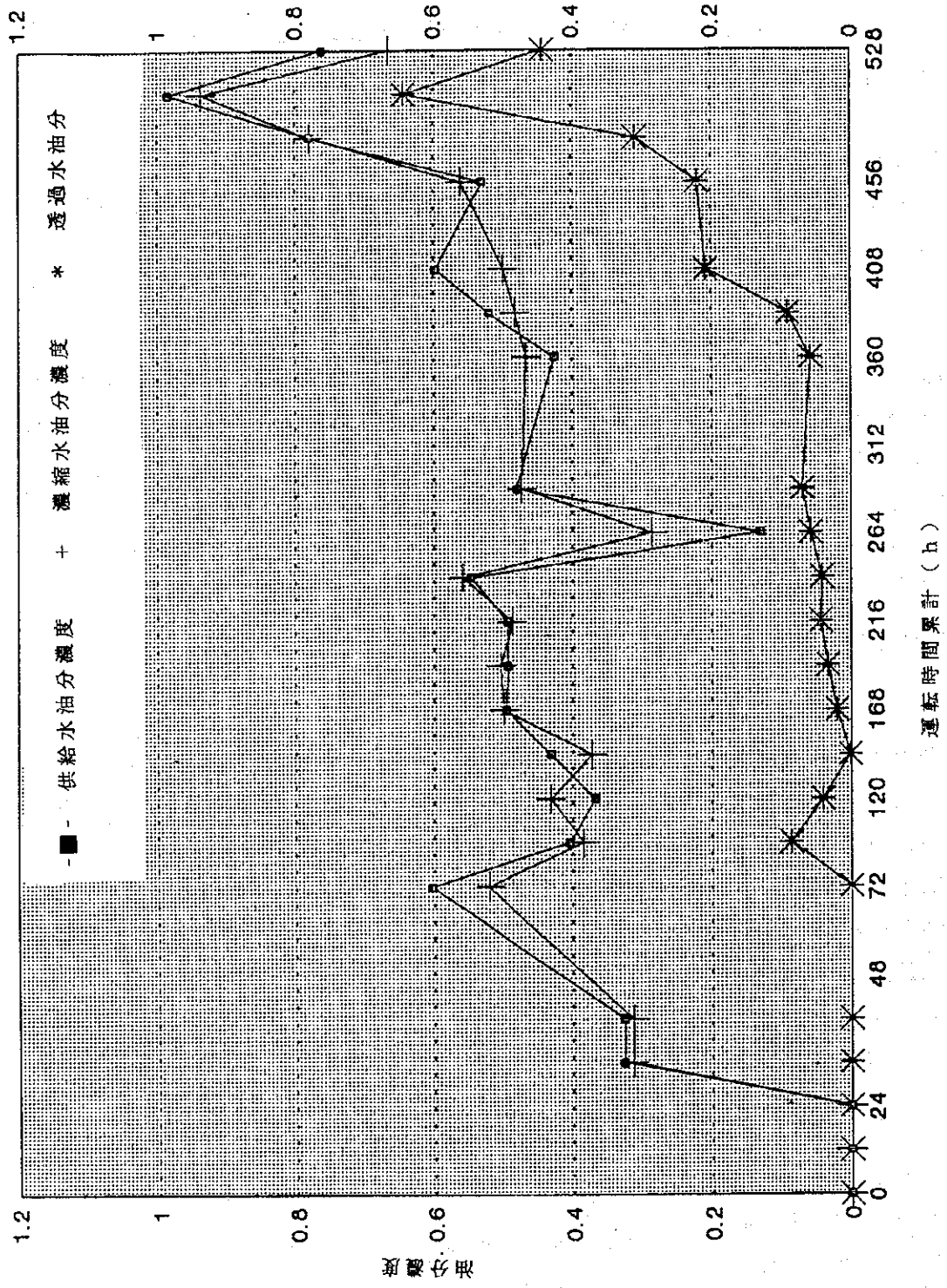


Fig.10 日東電工製海水淡水化RO膜ミニモジュールの油濁耐性試験
 (供給水、濃縮水、透過水の油分測定値)

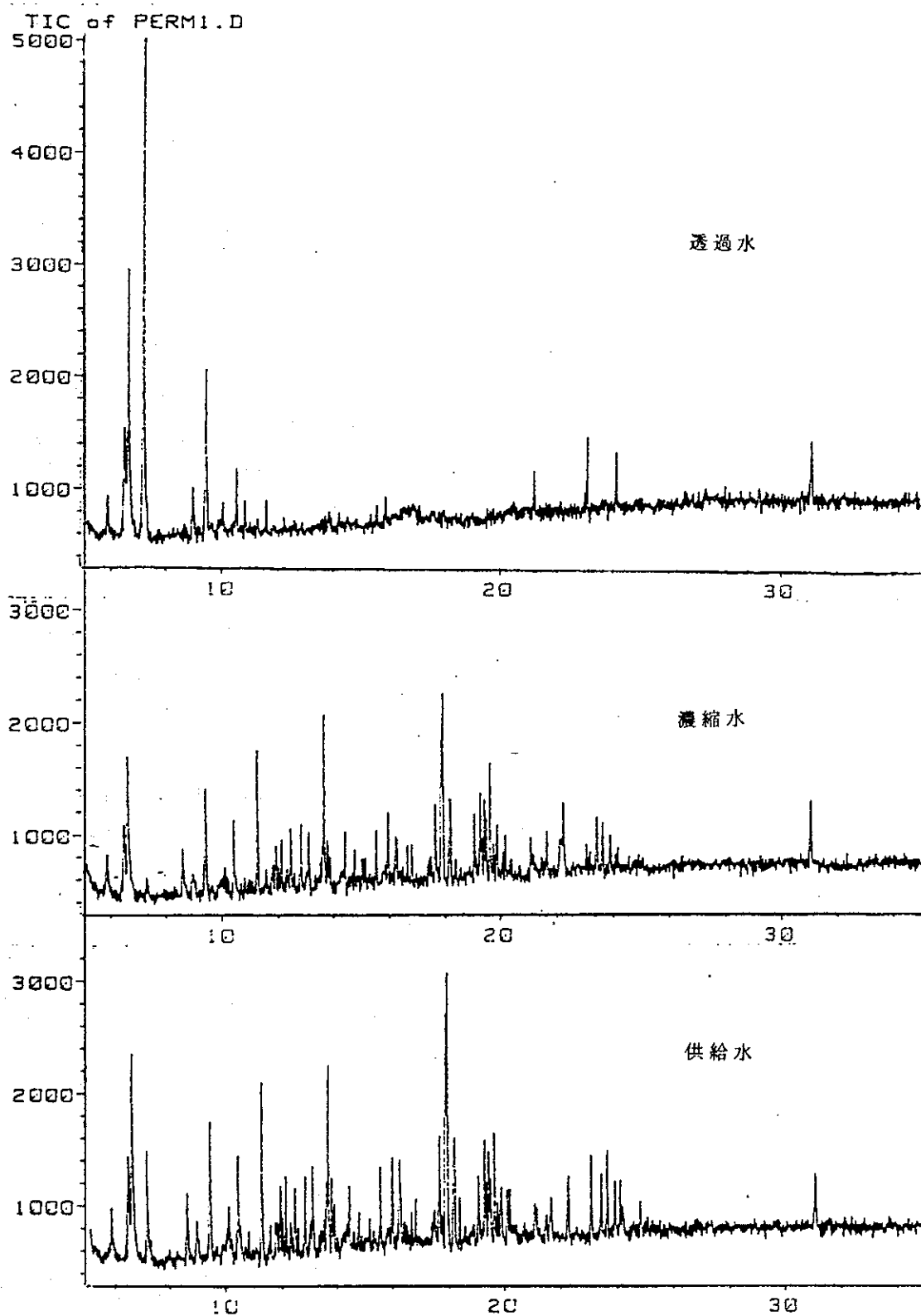


Fig.11 油濁耐性試験の供給水、濃縮水、透過水中に含まれる油分の GC-MS スペクトル