

一方、同国政府は諸外国との協力の重要性を認識しており、先進国からの援助を適宜受けると共に、近隣諸国と協調して環境対策を進める方針である。

4-6 エネルギー部門の政策、プロジェクト、プログラム

石油および天然ガスはトリニダッド・トバゴ経済の屋台骨であり、この状況は今後も大きく変わることはないと予想される。同国の石油・天然ガス部門の基本的な開発政策は、「石油探鉱・生産の再活性化」および「天然ガス資源の利用促進」である。上記の政策を実施するための基本方針は、海洋油田開発、石油化学等の資本集約型でリスクの高い分野に外国企業の投資を促し、自国の直接投資を極力減らすことである。また、この方針に沿って、石油税の見直しを含む、各種の改革が行われている。

既存の国営企業の合理化も進められている。最大の出来事は、1993年末に行われた、TrintocとTrintopecの合併による Petrotrin の設立である。また、1989年より、国営石油会社が不採算のために生産を中止した油井（主として水平掘りの浅井戸）の採掘権を管理費の安い中小企業に与え、石油の増産を図っている。このシステムは、石油の増産以外に、雇用機会の増大に寄与している。

トリニダッドでは、石油および天然ガスの探鉱・生産を多くの外国企業が行っている。主なプロジェクトおよび会社名を以下にまとめる。

- Southern Basin Consortium (Exxon/Chevron/Total/Petrotrin)
- Caroni Basin Consortium (Anderman Smith/Shell/T&T Investors)
- E&P License for Block 89/3 (Unocal)
- South-East Offshore (Mobil/Petrotrin)
- Deep Samaan (Amoco)
- Dolphin Field (British Gas/Texaco)
- Trinmar Waterflood Project (Texaco/Petrotrin)
- Petrotrin Heavy Oil Project

天然ガス利用の分野で、1993年における最大の出来事は、年産50万トンのメタ

ノールプラントが Point Lisas に完成したことである。このプラントを保有しているカリビアン・メタノール社は、同国の保険会社である C L I C O (Colonial Life Insurance Co.)、Ferrostaal and Helm および Metallgesellschaft との合併企業である。また、Ferrostaal and Helm をパートナーとして、メタノールプラントを建設する計画がある。このプラントが完成した暁には、トリニダッドは世界最大のメタノール輸出国となる。一方、同国では米国の Nucor 社が、製造工程で多量のガスを消費する炭化鉄 (Iron Carbide) プラントを Point Lisas に建設中であり、完成後は世界最初の炭化鉄の輸出国となる。

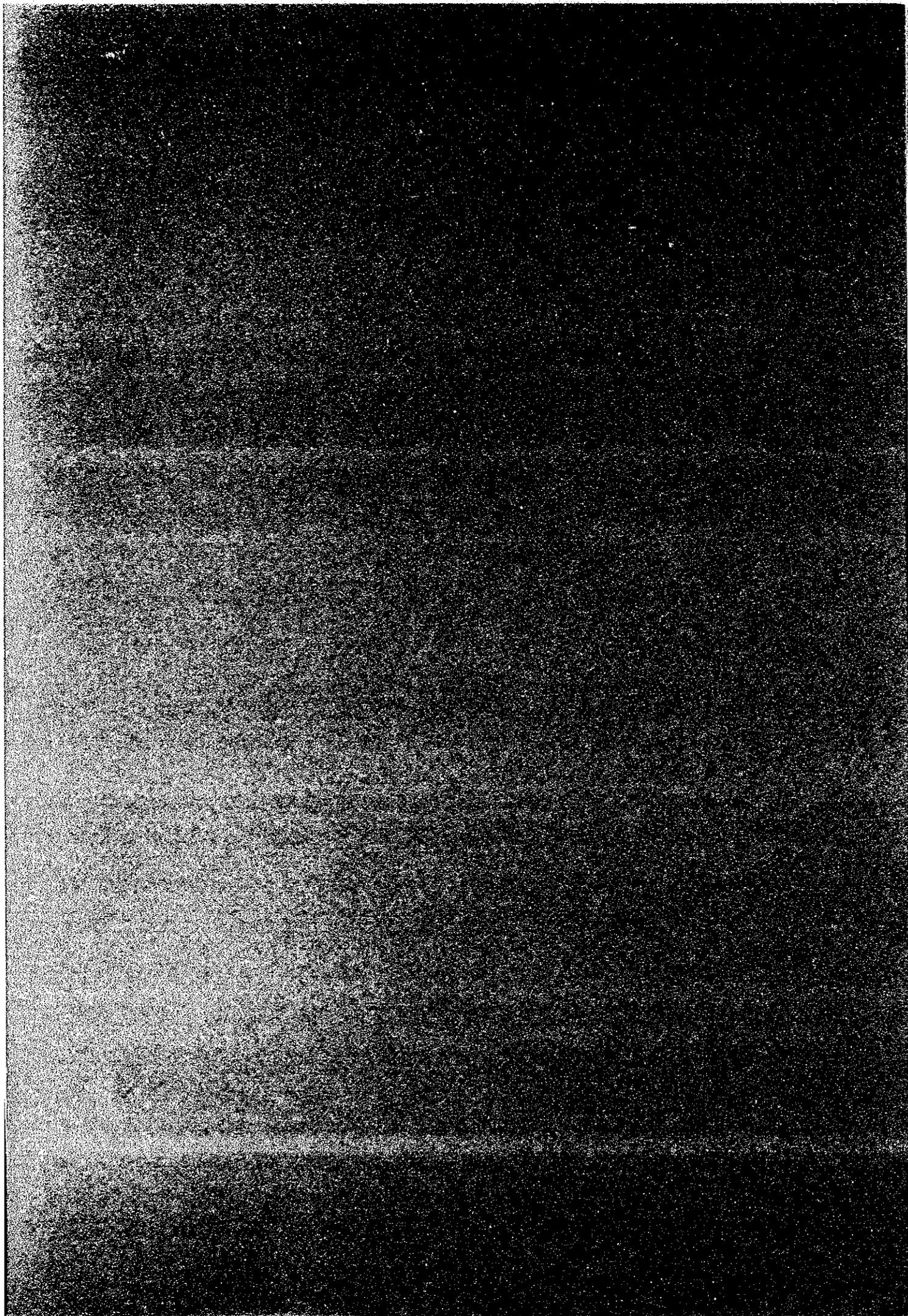
エネルギー部門における最大のプロジェクトとして、予備検討の段階を脱していないが、日産 4 億立方フィートの LNG プラントを建設し、ガスを米国の東北部に輸出する計画がある。このプロジェクトの主要なガス供給源は北方海洋のガス田が予定されている。総建設費は約 10 億ドルと推定されている。このプロジェクトは安定した外貨収入を保障するのみならず、雇用機会の増大をもたらす。政府は、建設期間のピーク時には 3,000 人、操業開始後は 300 人が常勤として雇用されるものと期待している。

運輸部門では、圧縮天然ガス (CNG) によるガソリンの代替が検討されている。現在は、CNG スタンドが 10 箇所しかないこともあり、自動車燃料としての CNG の消費量は極めて少ない。しかし、大部分の自動車燃料が CNG に代替された場合には、余剰となったガソリンの輸出により多額の外貨を得ることができる。また、CNG は極めてクリーンな燃料であり、環境対策上、好ましい燃料である。

上記以外に、メタノールとイソブチレンを原料として、ガソリンのオクタン価向上剤である MTBE を製造する計画がある。しかし、現段階では、イソブチレンの供給量に疑問があり、MTBE プラント建設は現実的でないとの意見もある。

環境保護に関する計画としては、ガソリン中の鉛の量を順次減らしていく方針を採っている。

第5章 原油、石油製品および天然ガスの流通



第5章 原油、石油製品および天然ガスの流通

5-1 炭化水素資源の埋蔵量

5-1-1 原油

トリニダッド・トバゴの原油の確認埋蔵量は、原油生産がピークに達した1978年に最高の6億7,000万バーレルを記録した。しかし、その後、急激に減少し、1992年1月1日には4億9,400万バーレルとなった。この量は、全世界の埋蔵量の0.05%に相当する。表5-1に、1992年1月1日現在の、原油の埋蔵量をまとめる。

Table 5-1 Crude Oil Reserves

(Unit: Million Barrels)

Area	Average API	Reserves as of January 1, 1992			
		Proven	Probable	Possible	Total
Onshore	22	170.2	178.0	100.0	448.2
Offshore					
East Coast	33	160.7			
West Coast	21	163.1			
Total Offshore		323.8	250.0	325.0	898.8
Total		494.0	428.0	425.0	1,347.0

Source: Draft Policy Paper on Energy, November 1992

上表から明らかな様に、埋蔵が確認されている原油は3つの地域に均一に分散している。しかし、推定・予想埋蔵量の多くは、開発の歴史の浅い、海洋地域に賦存している。トリニダッド島西側の確認埋蔵量の約25%は、現在の原油価格では、開発の採算が取れない重質油である。また、上表以外に、相当量の重質油の埋蔵が推定されている。

1994年の確認埋蔵量は、上表の数値から1992および1993年の生産量を減じた4億バーレルを多少上回る程度である。1993年の生産量に基づく可採年数は9年である。しかし、未確認の埋蔵量を加えると、可採年数は28年となる。

5-1-2 天然ガス

同国の天然ガス資源は主として2つの地域に賦存している。確認埋蔵量の約62%は、現在、開発・生産が行われているトリニダッド島の東方海域にある。この地域のガスは炭素数2以上の炭化水素(C₂⁺)を7%程度含んでいる。もう一方の主要なガスの埋蔵は同島の北方海域にある。この地域のガスはC₂⁺の含有量が少ない(0.3%程度)ドライガスである。1992年1月1日現在の確認埋蔵量は、世界の埋蔵量の0.2%に相当する8兆4,000億立方フィートである。1991年の生産量(2,600億立方フィート)に基づく可採年数は30年を超える。未確認の埋蔵量を加えると、可採年数は約77年となる。下表に1992年1月1日現在の天然ガスの埋蔵量をまとめる。

Table 5-2 Natural Gas Reserves

(Unit: BCF)

Area	Reserves as of January 1, 1992			
	Proven	Probable	Possible	Total
East Coast Offshore	5,233	3,217	3,883	12,333
North Coast Offshore	2,990	1,369	1,100	5,459
Others	182	57	2,200	2,439
Total	8,405	4,643	7,183	20,231

Source: Draft Policy Paper on Energy, November 1992

5-1-3 コンデンセート

コンデンセートはトリニダッド島の東方海域に、ガスと共に賦存している。これまで、同国では、コンデンセートは重要な役割を果たしていなかった。しかし、今後は、石油化学工業の発達に重要な役割を果たすものと期待されている。1992年1月1日現在のコンデンセートの確認埋蔵量は約7,900万バーレル、未確認分を含めると約2億バーレルと推定されている。

5 - 2 生産

5 - 2 - 1 原油

トリニダッド・トバゴでは、トリニダッド島の中部以南、同島の東方海域およびパリア湾にて生産が行われている。地域毎の生産量は、図5-1に示す様に、東方海域が48%、パリア湾が26%、陸上が26%となっている。陸上油田は南西部に集中しており、同地域の生産量は陸上油田の総生産量の80%を超えている。東方海域、パリア湾および陸上における原油の主要生産会社は、それぞれ、アモコ、TRINMARおよびPetrotrin（旧TrintocおよびTrintopec）である。表5-3に、各地域の1992年および1993年の原油生産量および1993年末迄の累計生産量を油田毎にまとめる。また、油田の位置を図5-2に示す。

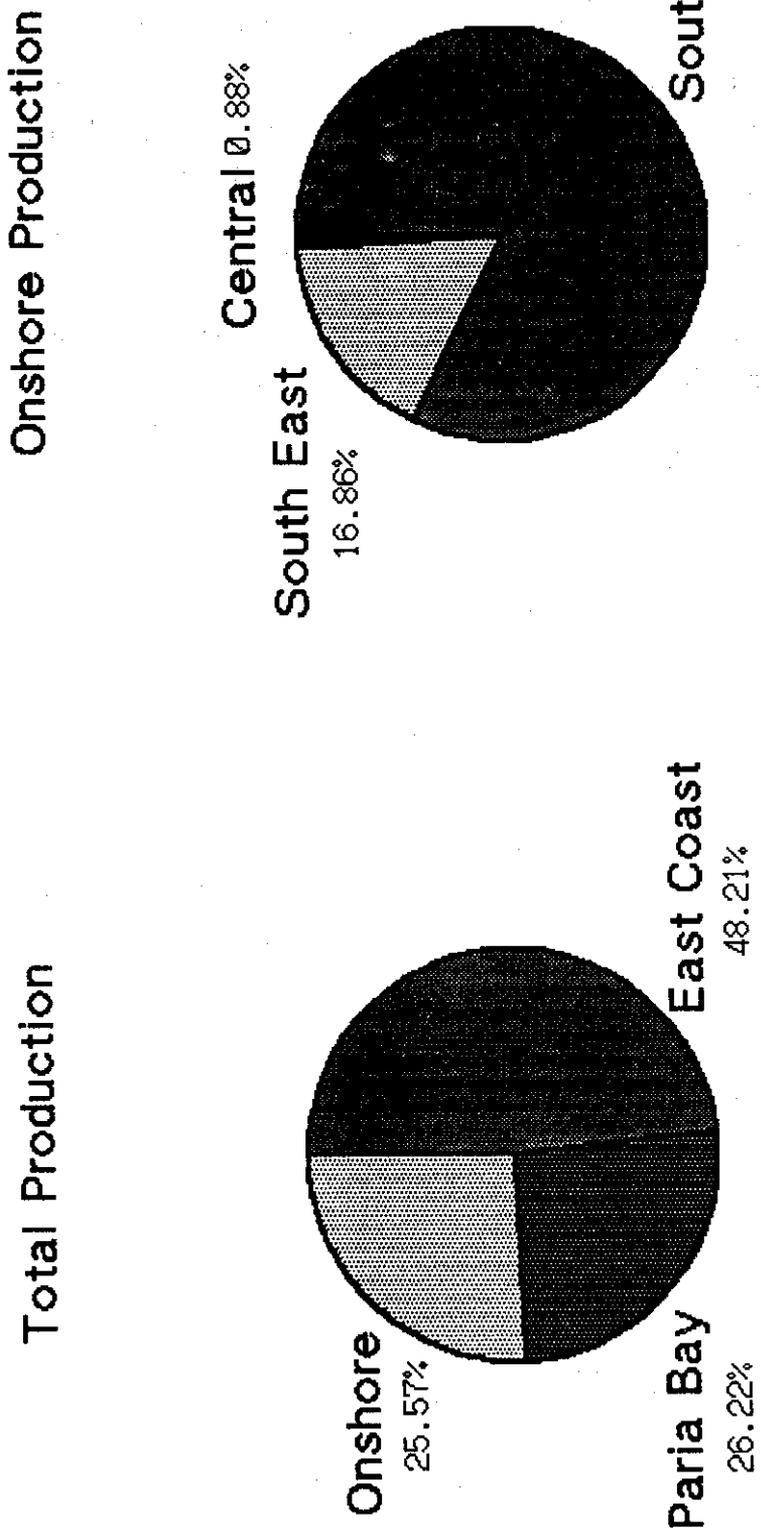


Figure 5-1 Crude Oil Production by Area

Table 5-3 Crude Oil Production by Fields (1/3)

(Unit: Barrels)

Operator	Field	Annual Production		Cum. Production (1'000 Barrels)
		1992	1993	
Offshore				
East Coast				
AMOCO				
	Teak	11,798,440	8,547,612	298,989
	Poui	6,697,380	6,488,880	191,616
	Samman	4,194,053	3,868,621	201,896
	Cassia	809,005	587,616	17,933
	Mora	53,665	21,089	945
	Flambouyant	0	599,937	600
	AMOCO Total	23,552,543	20,113,755	711,978
	Trintomar			
	Pelican	936,939	687,453	3,867
	Trintomar Total	936,939	687,453	3,867
	Trintopec			
	Galeota	670,566	611,978	19,600
	Trintopec Total	670,566	611,978	19,600
	ENRON			
	Kiskadee	0	35,870	36
	ENRON Total	0	35,870	36
	East-Coast Total	25,160,048	21,449,056	735,481
Gulf of Paria				
TRINMAR				
	Soldado	11,617,269	11,249,476	537,660
	Fortin Offshore	90,346	145,078	7,486
	TRINMAR Total	11,707,615	11,394,554	545,146
	Trintoc			
	Brighton	310,633	273,302	71,868
	Couva Marine	0	0	301
	Trintoc Total	310,633	273,302	72,169
	Gulf of Paria Total	12,018,248	11,667,856	617,315
	Offshore Total	37,178,296	33,116,912	1,352,796

Source: Ministry of Energy and Energy Industries

Table 5-3 Crude Oil Production by Fields (2/3)

(Unit: Barrels)

Operator	Field	Annual Production		Cum. Production (1'000 Barrels)
		1992	1993	
Onshore				
Caroni/Central Range				
	Trintoc			
	Oropouche	66,438	71,675	7,000
	Trintoc Total	66,438	71,675	7,000
	Trintopec			
	Oropouche	0	0	274
	Tabaquite	33,749	28,714	1,959
	Trintopec Total	33,749	28,714	2,233
	Caroni/Central Range Total	100,187	100,389	9,233
South-Eastern				
	Trintoc			
	Barrackpore	825,018	708,941	37,017
	Guayaguayare	543,948	516,769	90,429
	Penal	271,487	240,228	64,119
	Catshill	136,300	173,113	23,831
	Trinity	89,431	79,749	15,763
	Balata East & West	78,006	70,974	3,872
	Inniss	12,081	10,265	6,321
	Balata Central	0	0	371
	Rock Dome	0	0	16
	Trintoc Total	1,956,271	1,800,039	241,739
	Trintopec			
	Moruga West	41,154	33,634	9,419
	Moruga East	19,684	38,384	2,806
	Goudron	11,351	10,763	49
	Moruga North	7,021	4,440	1,085
	Barrackpore	0	0	129
	Trintopec Total	79,210	87,221	13,488
	PREMIER			
	Barrackpore	31,479	30,292	514
	PREMIER Total	31,479	30,292	514
	South-eastern Total	2,066,960	1,917,552	255,741

Note: Cumulative production includes production by Lease Operators and Defuncted Fields.

Source: Ministry of Energy and Energy Industries

Table 5-3 Crude Oil Production by Fields (3/3)

(Unit: Barrels)

Operator	Field	Annual Production		Cum. Production (1'000 Barrels)
		1992	1993	
South-Western				
Trintoc				
	Forest Reserve	1,429,958	1,324,223	267,116
	Pt. Fortin Central	545,260	492,104	23,219
	Area IV & Guapo	528,014	545,697	41,624
	Palo Seco	514,547	482,179	96,535
	Parrylands 1-5	353,883	367,240	42,796
	Grand Ravine	162,643	161,937	27,616
	Pt. Fortin West	145,552	143,961	21,350
	Pt. Ligoure	114,457	95,373	3,090
	Wilson	47,679	43,465	20,298
	Cruse	38,533	87,580	26,097
	Erin	10,612	0	2,380
	New Dome	6,156	7,068	3,163
	Siparia	3,461	3,638	7
	Morne Diablo	1,866	1,482	331
	San Francique	0	0	5,983
	Los Bajos	0	0	546
	Erin	0	11,050	710
	Trintoc Total	3,902,621	3,766,997	582,861
Trintopec				
	Palo Seco/Erin/Mc Kenzie	2,628,150	2,433,940	133,600
	Guapo/Boodoosingh	854,638	805,748	51,244
	Fyzabad/Apex Quarry	765,334	840,738	176,475
	Central Los Bajos	762,460	712,151	13,479
	Coora/Quarry	540,266	523,828	94,808
	Morne Diablo/Quinam	16,886	17,881	7,490
	Trintopec Total	5,567,734	5,334,286	477,096
PREMIER				
	San Francique	167,930	163,604	4,579
	Fyzabad/Roodal	79,989	80,093	13,847
	Icados	4,924	5,172	521
	Palo Seco	4,895	3,892	1,680
	Siparia	3,462	3,636	916
	PREMIER Total	261,200	256,397	21,543
	South-Western Total	9,731,555	9,357,680	1,081,500
	Onshore Total	11,898,702	11,375,621	1,346,474
	Grand Total	49,076,998	44,492,533	2,699,270

Note: Cumulative production includes production by Lease Operators and Defuncted Fields.

Source: Ministry of Energy and Energy Industries

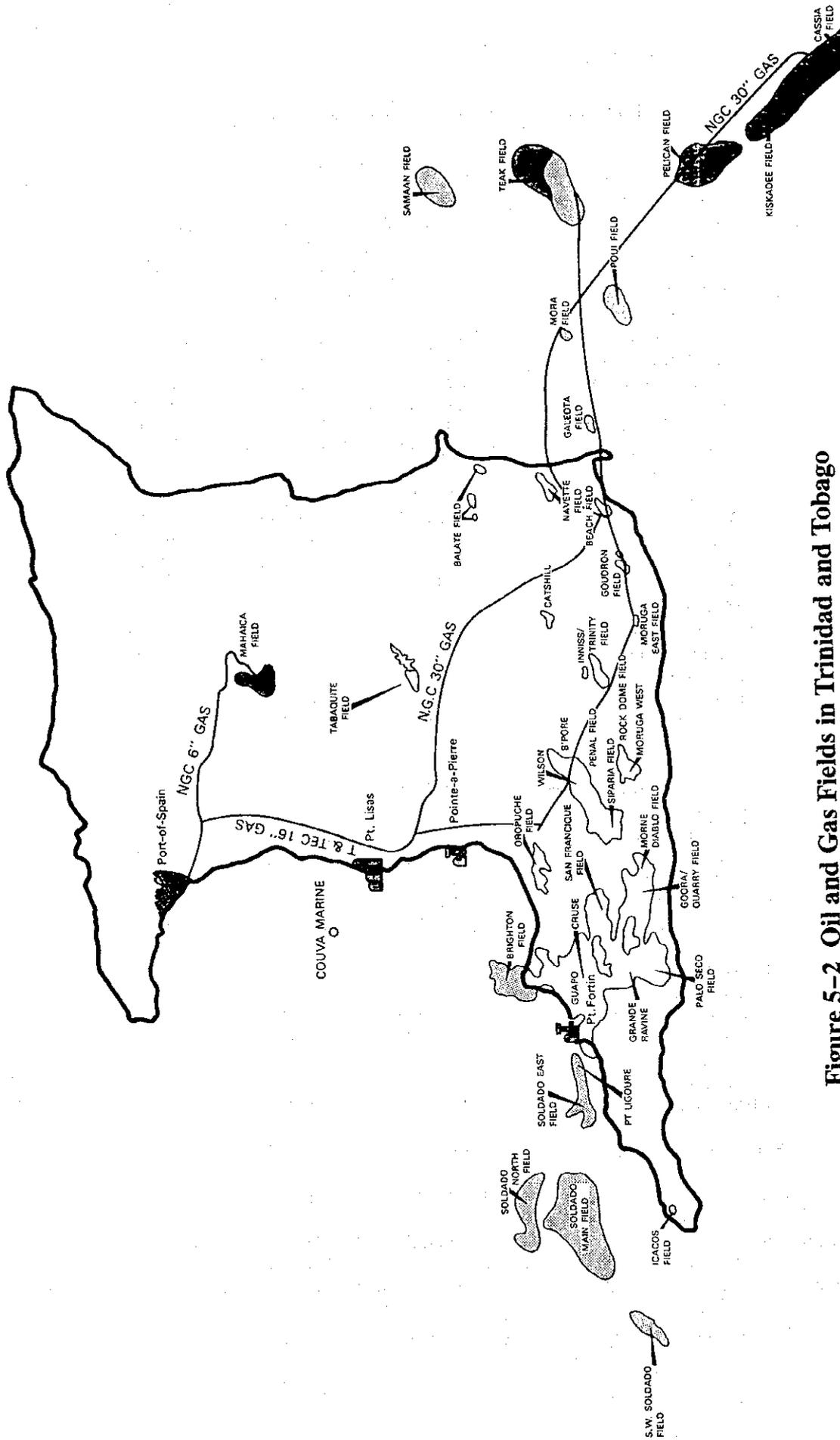


Figure 5-2 Oil and Gas Fields in Trinidad and Tobago

5-2-2 天然ガス

現在、トリニダッド・トバゴでは約7億立方フィート/日の天然ガスが生産されている。主要生産地は全てトリニダッド島の東方海域にあり、同地域の生産量は総生産量の約90%である。最大の天然ガス生産会社であるアモコは、同島東方海域のCassia、Teak、PouiおよびFlambouyant地区にて生産を行っている。同社が天然ガスの総生産に占める割合は約80%である。同社が生産するガスの内、約25%は原油の生産（Gas Lift）に使用され、残りは全てNGCに販売されている。1990年からは、国営会社のTRINTOMARがトリニダッド島の東方海域のPerican地区にてガスの生産を行っている。しかし、同地区におけるガスの埋蔵量が予想を下回るものであったこと等から、同社の生産量は、急激に減少している。陸上では、Trintoc（現 Petrotrin）がトリニダッド島中央部に位置するMahaicaにて少量のガスを生産している。また、同社は原油に随伴するガスの回収・利用を行っているが、随伴ガスの外販は行っていない。MahaicaおよびTRINTOMARのガスは全てNGCに販売されている。TRINMARはパリア湾にて少量のガスを生産している。このガスは全て原油の生産あるいは燃料として自家消費されている。また、1993年よりEnronが、東方海域のKiskadeeにて、原油と共にガスの生産を行っている。表5-4に、ガスの外販を行っている会社の、生産量およびNGCへの販売量をまとめる。

5-2-3 コンデンセート

同国では、トリニダッド島の東方海域にて、3社が天然ガスと共にコンデンセートの生産を行っている。コンデンセートの生産量は、原油と比較すると、極めて少ない。表5-5にコンデンセートの生産量をまとめる。

Table 5-4 Natural Gas Sales to NGC

(Unit: MMCFD)

Operator	1989	1990	1991	1992	1993
AMOCO					
Production					
Cassia	373.61	303.96	284.97	305.14	276.61
Teak	164.38	106.46	173.08	182.74	131.69
Samaan	0.00	68.83	56.99	60.06	64.10
Poui	41.46	40.18	39.45	41.94	45.89
Flambouyant	0.00	0.00	0.00	0.00	78.29
Total	579.45	519.43	554.49	589.88	596.58
Own Use	138.80	115.16	127.71	132.90	132.38
Sale to NGC	440.65	404.27	426.78	456.98	464.20
Trintomar	0.00	51.00	60.47	39.61	16.86
Enron	0.00	0.00	0.00	0.00	2.53
Petrotrin (Mahaica Only)*	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Total Sale to NGC	441.65	456.27	488.25	497.59	484.59

Note: * Rough estimation based on published data
Source: Ministry of Energy and Energy Industries

Table 5-5 Condensate Production

(Unit: BPD)

Operator	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
AMOCO	6,960	6,161	3,898	3,728	3,477	2,796	3,930
Trintomar	0	0	0	2,494	3,667	2,568	1,885
Enron	0	0	0	0	0	0	98
Total	6,960	6,161	3,898	6,222	7,144	5,364	5,913

Source: Ministry of Energy and Energy Industries

5-3 輸送

5-3-1 原油

同国で生産される原油は基本的にパイプラインにて輸送され、極一部がトラックにてタンクファーム迄輸送されている。以下に、本調査の対象である陸上油田を中心に、主要生産会社の原油輸送方式をまとめる。なお、精製用に輸入される原油は製油所に隣接する設備を通じて陸揚げされるため、輸入原油の長距離輸送は行われていない。

(1) アモコ

アモコは、トリニダッド島の東方海域にて原油および天然ガスの生産を行っている。同社の主力油田は、表5-3に示す様に、Teak、SamaanおよびPouiである。CassiaおよびMoraはガス田であり、コンデンセートを併産している。Cassiaにて生産されるコンデンセートは、Teak油田のプラットフォーム-Aに8インチのパイプラインにて輸送され、Teak-Aのコンデンセートと共に、Galeota Pointの陸上ターミナル施設に送られている。MoraのコンデンセートはPouiにパイプライン輸送されている。Samaanにて生産される原油は、Teak油田のプラットフォーム-Bに16インチのパイプラインにて輸送された後、Teakにて生産される原油と共にPouiに輸送されている。Samaan、Teak-B、MoraおよびPouiの原油あるいはコンデンセートは、全て24インチのパイプラインにてターミナル施設に輸送され、隣接する港から米国に輸出されている。図5-3にアモコの原油輸送方式をまとめる。

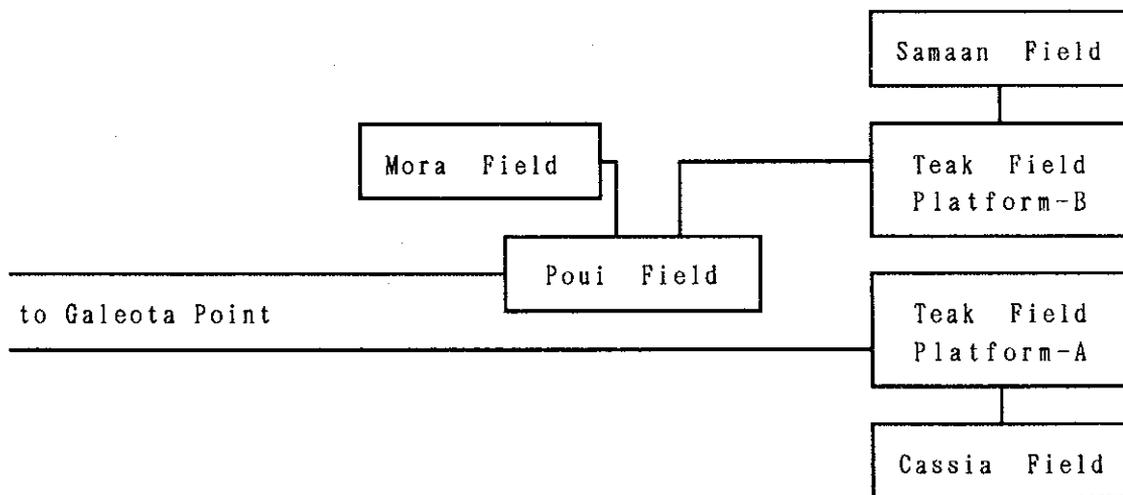


Figure 5-3 ATOC's Crude Oil Transportation System

(2) Petrotrin

トリニダッド・トバゴでは、TrintocおよびTrintopecが独自にパイプラインシステムを構築してきた。両社の合併により Petrotrinが設立された後は、統廃合を含むパイプラインの合理化計画が進められている。しかし、調査時点では既存のシステムをそのまま使用しており、Petrotrinの原油輸送システムは非常に複雑となっている。以下に、同社の原油輸送システムの概要をまとめる。

1) Trintoc

同社は、トリニダッド島東方海域、西海岸（パリア湾）および陸上で原油の生産を行っている。東方海域のGaleota 油田にて生産されている原油は8インチのパイプラインにて陸上（Galeota Point）に輸送されている。陸上に送られた原油は、製油所に輸送するためのパイプラインが敷設されているが、全量輸出されている。パリア湾洋上のBrighton油田にて生産される原油は、Pointe-a-Pierre製油所に輸送されている。

陸上油田については、南東部にて生産される原油は基本的に Barrackporeに、南西部の原油はBernsteinに集められている。Barrackporeを経て送られた原油は、Phillipineにて、Bernsteinからの原油と合流し、Pointe-a-Pierre製油所に送られている。なお、Point Fortin製油所は輸入原油のみを処理している。図5-4に、原油の流れをブロックフローにまとめる。

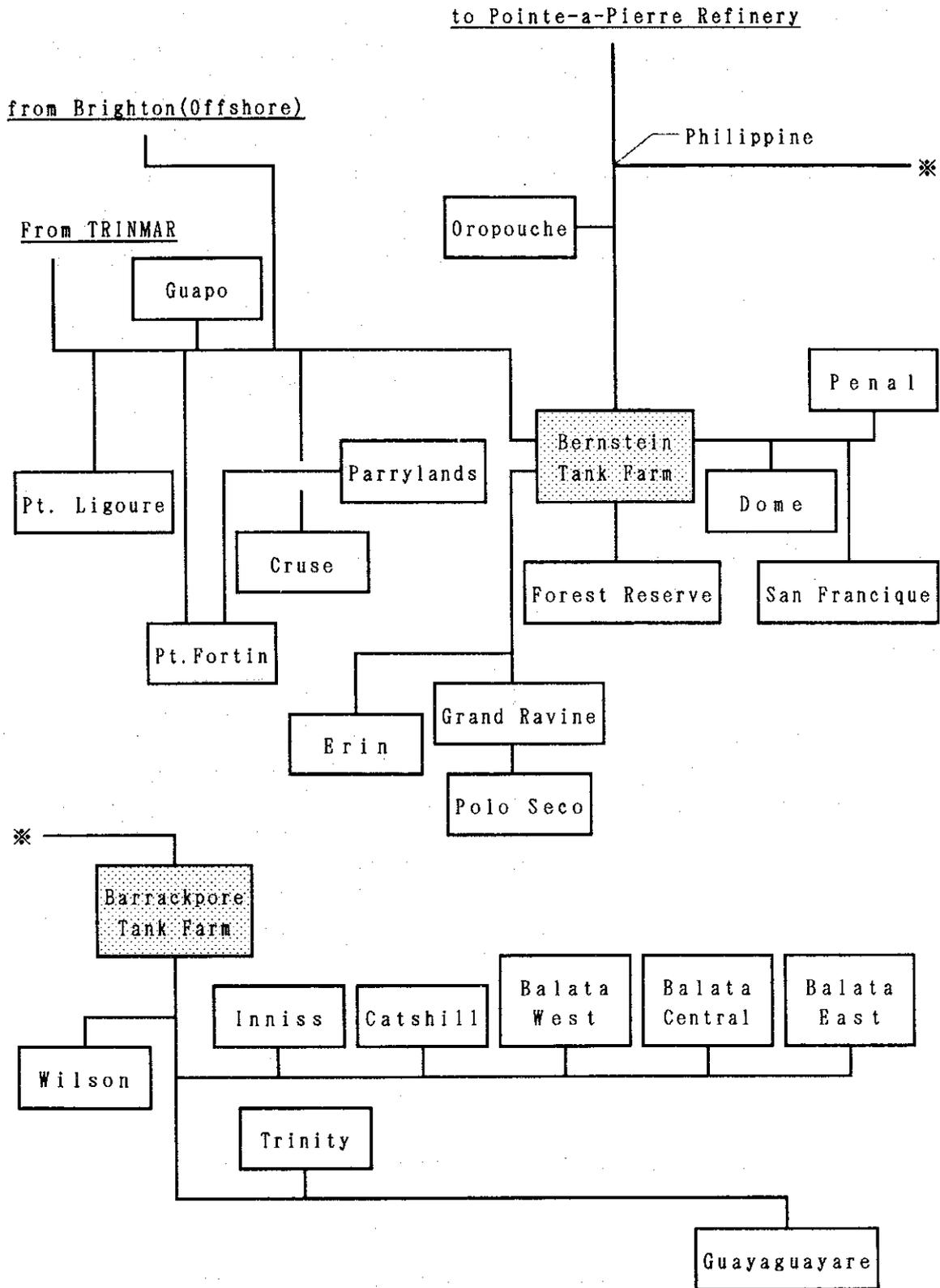


Figure 5-4 Trintoc's Crude Oil Transportation System

2) Trintotec

同社が所有していた主要油田はトリニダッド島南岸に位置する。これらの油田からの原油はLos Bajosのタンクファームに送られている。Los Bajosに集められた原油は、従来は、Point Fortin精油所に送られていた。しかし、同製油所が国産原油の処理を中止した後は、Fyzabadのメインストレイジを経て、Trintocの施設であるBernsteinタンクファームに送られている。将来的には、Fyzabadを経由せず、Los BajosとBernsteinを直結する計画がある。なお、下図の破線の部分はTrintocの施設である。

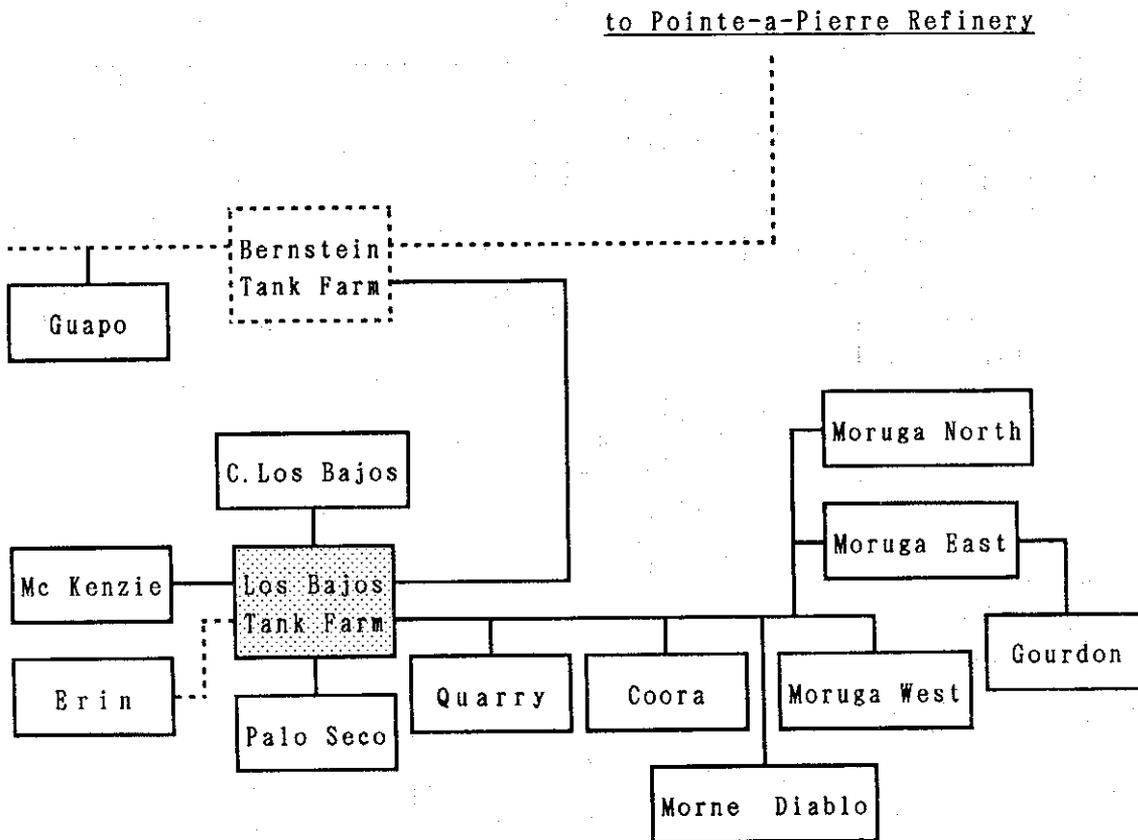


Figure 5-5 Trintotec's Crude Oil Transportation System

(3) TRINMAR

同社はパリア湾洋上のSoldadoおよびFortin Offshore油田にて原油の生産を行っている。Soldado油田はMain、North、EastおよびSouth Westからなる。原油は洋上のプラットフォームより16インチのパイプラインにてPoint Ligourのタンク

ファームに送られている。タンクファームにてガスおよび水分を除かれた原油は全量Petrotrinのパイプラインを経由して製油所に送られている（図5-4参照）。

(4) PCOL

同社はSan Francique、Fyzaba/Roodal、Icacos、Palo SecoおよびSiparia油田にて原油の生産を行っている。IcacosおよびPalo Secoにて生産される原油はトラックでFyzabadに輸送されている。Fyzabadに輸送された原油および他の油田からの原油は Petrotrinのパイプラインを経由して Pointe-a-Pierre製油所に送られている。

5-3-2 天然ガス

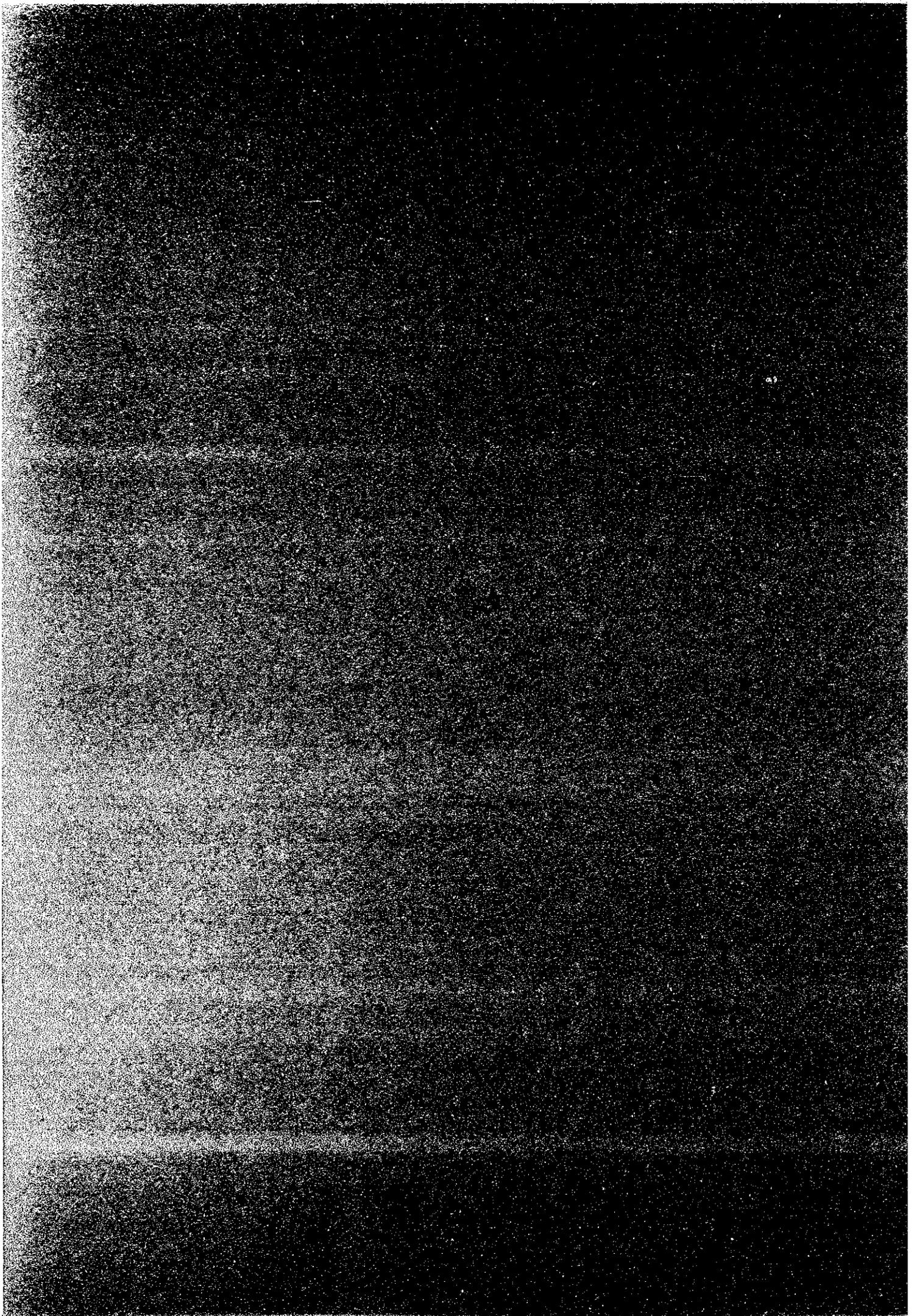
トリニダッド・トバゴにおけるガスパイプラインは、トリニダッド島東方海域のガス田のガスを消費地である Point Lisas工業団地および首都であるポートオブスペインに輸送することを目的に敷設されており、4ルートに大別される。一番目のパイプラインはトリニダッド島東方洋上に位置するアモコのCassiaガス田から、Pelicanガス田（TRINTOMAR）、Moraガス田、Navette油田南方およびBeach油田西方を経て、Point Lisas工業団地に至るNGCの30インチのパイプラインである。二番目は、アモコのTeak油田から、トリニダッド島の南東端に位置するGaleota Point を経て上記のパイプラインにつながるNGCの24インチのパイプラインである。三番目は、Point Lisas 工業団地からポートオブスペインを結ぶ電力公社（T&TEC）の16インチのパイプラインであり、ポートオブスペインの発電所にガスを供給している。また、NGCが6インチのパイプラインにて、トリニダッド島中央部に位置するPetrotrinのMahaicaガス田と上記のT&TECのパイプラインを結んでいる。ガスパイプラインの位置については、図5-2を参照のこと。

5-3-3 石油製品

Pointe-a-Pierreおよび Point Fortin製油所にて生産される各種の石油製品の大部分は、両製油所に隣接する出荷設備を通じ輸出されている。国内での販売は、潤滑油を除き、National Petroleum Marketing Company（NP）が一手に行っている。輸送方法は全てローリーとなっており、石油製品を需要家に運ぶためのパイプラインは無い。同国で最も需要の多いガソリンは、212ヶ所のガソリンスタンドを通じて消費者に販売されている。ガソリンスタンドにはNPの直営と民営

のものがあり、NPの直営スタンドは86ヶ所ある。地域的には、トリニダード島203箇所、トバゴ島9箇所となっている。同国のガソリンスタンドの数は自動車の数に比較して非常に多く、政府はスタンドの統廃合を進める方針を採っている。

第6章 エマルジョン



第6章 エマルジョン

6-1 エマルジョンの由来と生成

6-1-1 エマルジョンおよびその処理

エマルジョンとは、液体の小滴が、それを溶かさない他の液体中に分散した系のことであり、牛乳、クリーム、マヨネーズなどがその典型である。水と油の様に互いに溶解し合わない液体をふり混ぜるとエマルジョンを生成するが、これは一般に不安定で、静置するとやがて2液相に分離する。安定で濃いエマルジョンをつくるためには、一般に第三の物質を加える必要がある。この物質は乳化剤と云われるものであり、セッケンの様な界面活性剤がその代表である。また、これらの乳化剤の他、スス、粘土その他の固体微粉末が乳化剤として役立つこともある。

水と油から成るエマルジョンには、油滴が水中に分散したO/W型エマルジョンと、水滴が油の中に分散したW/O型エマルジョンとの二つの型がある。

油井から原油を産出する場合、一般に、貯留岩の孔隙内には原油・ガス及び海水の変化した地層水が存在しているため、地層水が産出して地上ではエマルジョンを形成する事が多い。また、トリニダッド・トバゴ国の油田のように重質高粘度原油で新生代特有の低塩分地層水の場合、油の易動度が低くなるため、水/油の比率が必然的に高くなる。また油と水の比重差が小さいため、エマルジョンが生成し易い条件となっている。その他、原油の生産レートを高め過ぎると水ゾーンからのコーニングやチャンネリングにより水/油比が高くなることもしばしばである。更に生産が始まった後、減少する地層内圧力を維持するための水攻法や、スチームによる強制的な熱攻法などの二次回収を採用すると原油の易動度が低いため、水のブレイクスルーが先に起こって産出水が増加し、その結果、含油エマルジョンが生成し易くなる。

トリニダッド・トバゴ国の油汚染の最大の問題は、上述の様に、生成した原油エマルジョンの一部が、処理されないまま環境中に放出されていることであり、この解決のためには、エマルジョンを破壊し清澄な水と油に分離する必要がある。エマルジョンを解消して二つの液層に分離させるには、乳化剤を化学的に破壊したり、加熱や凍結や遠心分離を行ったり、凝集により分離したりすることが行われる。このためには、対象となるエマルジョンの性質を十分に把握しておくことが必要である。

本章では、現在トリニダッド・トバゴ国において油汚染の原因となっているエマルジョンについて注目し、エマルジョン処理による油汚染対策について検討を行う。このため、対象となるエマルジョンを様々な角度より調査し、エマルジョンの性状、特性を明らかにすると共に、実際のエマルジョンを用いた様々な処理試験を行い、エマルジョン処理に関する知見を得ると同時にその可能性について検討を行った。

6-1-2 発生源によるエマルジョン

現在トリニダッド・トバゴ国における油汚染の原因となっているエマルジョンは、原油の生産活動に伴い発生している。油井より産出する流体（原油と水の混ざった流体。原油エマルジョン。本章では以下「原油エマルジョン」をこの意味で使用する。）は、ギャザリングステーションに集められた後、タンクファームへ移送され、ここで油水分離が行われ、原油と水に分離される。原油は規格で定める水分含有量以下にされて製油所へパイプラインにより送油される。分離水は油分を含んだO/W型のエマルジョンを形成しており、油分を除去する目的のAPIセパレーターまたはピットを経て、公共の水域へ放流されている。

現在、トリニダッド・トバゴ国における原油生産は、豊富な地下水を用いた水攻法、ガスリフトを多数の油井で実施しており、更に、増産のためスチームインジェクションが積極的に導入されている。これらの中で、スチームインジェクション（以後サーマルと記述）の場合の原油エマルジョン中の含水率は70%～85%

と異常に高く、実際、Bernstein のサーマル油井では原油の収率は15%程度である。また、このサーマルの場合、産出した原油エマルジョンを油水分離した後の分離水は、泥水のような外観を示す強固な安定したエマルジョンを形成しており、数カ月以上静置しても変化はみられない。

W/O型の間層エマルジョンは極めて安定しており、主としてAPIセパレータの浮上油に含まれる。このタイプのエマルジョンは、容易に破壊され難く、また変化も受けにくいいため、環境中に拡散し、油汚染の原因となっている。

以下に、発生現別にみたエマルジョンのタイプ、特性等について記す。

(1) 油田、タンクファーム、製油所から発生するエマルジョン

油井からギャザリングステーション、タンクファーム（油水分離処理・貯留場）に至る過程で発生する石油汚染は、輸送パイプラインの老朽化等の設備的なトラブルによるものと、タンクファーム等における人為的な水切り作業に起因する。エマルジョンとしては前者はその油井の原油エマルジョンそのものであり、後者は油分を含む分離水である。

石油生産におけるタンクファームの役割は、油井から送られてきた原油エマルジョンから様々な夾雑物を取り除き、パイプライン規格に適合する石油を精製することにある。油水分離もその目的の一つであり、原油エマルジョン中に含まれるシルト、クレー等の鉱物質、スラッジ等の有機成分の除去が今一つの眼目である。従って、タンクファームから出る地層水、鉱物質及びスラッジ等を含有する含油性排出物は次の3点に大別される。

1) ウォッシングタンクからの分離水

油井から集められた原油エマルジョン（地層水を含む）に解乳化剤を添加し、油水分離を行った時に発生する分離水であり、原油エマルジョンの性質、含水量によって発生量、原油汚染の程度等が異なる。

Bernstein サーマルの例では次の様な性質の分離水が排出されている。

エマルジョンのタイプ	O/W型
OIL & GREASE (mg/l)	10,000 以上
pH	7~8

1%以上の微細な油滴が水中へ分散し、安定したエマルジョンを形成している。このエマルジョンの安定化には、界面活性物質の働きをする何らかの物質が寄与していると予想されるが、これに関しては後述する。外観は泥水状の液体で、連続相が水であることより流動性は良い。このO/W型エマルジョンはこのままでは数カ月間放置しても油滴の浮上分離は見られない。

このエマルジョンは、発生量も多く、油分の含有量も多い。また、最終的に公共の水域へ放流されるため、油汚染に関しては、最も大きな影響を持つエマルジョンと云える。

2) ウォッシュタンクの底部に沈降分離する含水・含油スラッジ

本質的にはアーサンピットおよびAPIセパレーター底部に堆積する含水・含油スラッジも同類である。組成は鉱物質、不溶性の有機物、樹脂類および原油エマルジョンからなり、それらは相互に複雑に絡み合って強固に安定化した複合体となっているものと推察される。油田、発生個所、環境要因によって異なるが一般的には次の性状を有する。

外観	粘調液体からペースト状
含水率	40%以上
エマルジョンのタイプ	W/O型、O/W型の混合

3) APIセパレーターで回収されるスキムオイル

上記1)の多量の油分を含む分離水、および生産活動で人為的に発生する流失油がAPIセパレーターに導入され、ここで浮上する油分がスキミングされてピットに集められ、静置分離される。このスキムオイルは次のような性状を有する。

外観	液状~クリーム状
含水率	30%~50%
エマルジョンのタイプ	W/O型

(2) 製油所のAPIセパレーターに浮上するオイル

Pointe-a-Pierreの製油所を例にとると、各生産ユニットから排出される含油排水は、4基のAPIセパレーターに導入され、浮上油分だけがスキムオイルとして回収される。導入される油分組成によって異なるが、一般的には次の性状を有する。

外観	液状～クリーム状
含水率	30%～50%
エマルジョンのタイプ	W/O型

表6-1に第一次現地調査時に採取のいくつかのO/W型エマルジョン試料の外見上の特徴を示す。

Table 6-1. Appearance of Emulsion Samples

Sample Name	Appearance
BERNSTEIN TANK FARM	
Wash Tank Bleed Water (Secondary Production)	Brown, opaque, stable suspen.
Fisicalisation Tank Bleed Water (Secondary Production)	Brown, opaque, stable suspen.
Fisicalisation Tank Bleed Water (Primary Production)	Light brown, turbid
API Inlet Water	Brown, turbid
API Outlet Water	Brown, turbid
Earthen Pit Outlet Water	Brown, turbid
No. 5 tank Bleed Water (Primary Production)	Light Brown, turbid
POINT-A-PIERRE REFINERY	
No. 1 API Outlet Water	Light yellow, trans.
No. 2 API Outlet Water	Light yellow, trans.
No. 3 API Outlet Water No. 4 API Outlet Water	Light yellow, trans. Nearly colorless, trans.
PENAL EARTHEN CATCHMENT PIT	
Oily Water in the Pit	Light yellow, trans.

6-1-3 エマルジョンの性質

エマルジョンの処理を適切に行うためにはその性質、性状を充分理解しておくことが必要である。そこで、本調査の対象となっている地域から排出され、且つ油汚染に影響を持つと考えられるいくつかのO/W型エマルジョンについて、含油濃度、顕微鏡観察、粒度分布および機器による成分分析を行った。以下にその結果について記す。

(1) 油分濃度

表6-2に第1次現地調査時に採取した代表的なO/W型エマルジョン試料の油分分析結果を示す。分析方法は、現在日本で通常採用されているJIS K0102のN-ヘキサン抽出法および四塩化炭素抽出法に拠った。トリニダッド・トバゴ国においては排水中の油分分析はASTM D-4281によるフレオン抽出法が公的に採用されており、本表の分析方法との分析方法の差異による分析値の違いを考慮する必要があるが、これに関しては、第19章にて述べる。

本表から、サーマルの油田の分離水のエマルジョンの含油濃度は10,000-20,000 mg/lと高濃度であり、これは、牛乳中の脂肪濃度が3.0-3.5%であることを考慮すれば、極めて高濃度の含油濃度であることが理解できる。一次回収に伴い排出されるエマルジョン（排水）の油分濃度は、分析値のばらつきはあるものの、100-300 mg/lであり、サーマルの場合の分離水エマルジョンに比べれば低い値である。Bernstein タンクファームのAPIセパレーター入り口油分濃度は、1,000 mg/l近い数字を示しており、サーマルの分離水エマルジョンの混入の影響と考えられる。

(2) 顕微鏡観察

上述の様に、エマルジョンは原油の生産に伴い生成されるが、この中でも特に、サーマルの油田の原油エマルジョンの分離水であるO/W型エマルジョンは、油分濃度も高く安定している。高濃度の油分でエマルジョンが安定であるためには何らかの原因があるものと考えられるが、当初、この理由として、液中に懸濁し

Table 6-2 Analysis of Oil & Grease in Emulsions

Sample Name	Oil & Grease CTC Method(*) N-Hexane		pH
(milligrams/liter)			
BERNSTEIN TANK FARM			
Wash Tank Bleed Water (Secondary Production)	10,833	11,000	-
Fiscal. Tank Bleed Water (Secondary Production)	9,900	17,000	7.95
No. 5 tank Bleed Water (Primary Production)	49.2	150	8.01
Fiscal. Tank Bleed Water (Primary Production)	251	220	7.93
Earthen Pit Outlet Water	113	220	8.16
API Inlet Water	933	600	-
API Outlet Water(1)	269	140	8.11
API Outlet Water(2)	900	836	-
POINT-A-PIERRE REFINERY			
No. 1 API Outlet Water	132	120	7.10
No. 2 API Outlet Water	372	400	7.39
No. 3 API Outlet Water	4.25	13	7.02
No. 4 API Outlet Water	4.30	4.80	6.69
PENAL EARTHEN CATCHMENT PIT			
Oily Water in the Pit	4.75	12	7.04

(*): Carbon Tetrachloride Method

ているシルトによりエマルジョンが安定化されているのではないかと疑われた。化学大辞典によると、通常シルトの粒子径は、 $1/16\text{mm} \sim 1/265\text{mm}$ と云われており、光学顕微鏡で簡単に識別可能である。そこで、このような、見地からエマルジョ

ンの性質を明らかにすべく、顕微鏡による観察を行った。

図6-1(1)～図6-1(3)に顕微鏡写真を示す。

最も高濃度で安定なエマルジョン、すなわち、これの代表的な例として、サーマル油田の分離水であるBernstein タンクファームのウォッシュタンクあるいはフィシカリゼーションタンクのブリード水、に関して云えば、試料全体に球状の物質が分散していることが観察される。シルト等の無機質の微細粒子の場合、その形状は不定形と考えられ、また液体であれば表面張力により、その形状は球形になるものと考えられる。従って、観察される球状物質はシルト等の無機質の微細物質ではなく、原油の微細粒子が水中に分散しているものと考えられる。観察される微細な油滴の径は大部分が1ないし10ミクロンである。当初予想されたように、水中に懸濁しているシルト等の無機質の微細粒子の表面に油が吸着されエマルジョンが安定化している様子は見られない。

また、一次回収時の分離水については、サーマル油田の同伴水同様、微細な油滴が観察されるものの、その粒径はサーマル時の分離水のそれに比べやや大きい。また、サーマル油田の分離水では、微小な油滴が試料全体にほぼ均一に分散しているのに比べ、一次回収時の分離水では微小な油滴がいくつか会合して5ないし50ミクロン程度のやや大きい粒子を形成していることが特徴的である。サーマル油田の分離水のエマルジョン中の油分濃度は、一次回収時のそれに比べると数十倍の濃度であるにも拘らず安定している。このことと、顕微鏡観察で得られた上述の結果から考察すると、サーマル油田の高濃度エマルジョンの場合、油滴の表面張力を弱める様ななんらかの物質の力が働いていることが推察出来る。これに関しては、「(4)成分分析」の項で述べる。

(3) 油滴粒径および粒度分布測定

上述の顕微鏡観察の結果より、O/W型エマルジョンを形成している水中の油は、油滴の形で存在していることが明かとなった。そこで、更に油滴の粒径および粒度分布の測定を行った。測定は電気抵抗法による Coulter Counterを用いた。

表6-3(1)～表6-3(5)に測定結果を示す。また、図6-2(1)～図6-2(5)に、これらの結果を基に描いた粒度分布曲線を示す。これらの曲線は、頻度曲線およびふるい上曲線と呼ばれるものであり、各々、粒子の個数基準および体積基準にて示している。ここで、粒子は真球と見なして計算を行った。頻度曲線は、各々の粒子径における粒子数および粒子体積を示している。また、ふるい上曲線は、各々の粒子径における粒子数の粒子総数に対する割合および粒子体積の粒子総体積に対する割合を粒径の大きいほうから累計で示したものである。

サーマル油田の分離水のエマルジョンの油滴の中位径(*注)は、約2.5ミクロンと小さく、また、一次回収のそのの中位径はサーマル油田のそれよりもやや大きく、8ないし10ミクロンである。これは、顕微鏡観察の結果ともよく一致する。重力式オイルセパレーターのAPIセパレーター、CPI等では、油滴径が30ないし70ミクロンが処理限界であり、粒度分布測定の結果は、重力式オイルセパレーターが適用対象外であることを示している。また、油滴体積の総計値は、前記の油分濃度測定結果と良い相関を示している。

表6-4に各サンプルの中位径を示す。

(*注) 平均粒径としては種々の表現法があるが、通常、中位径(体積基準のふるい上曲線上の50%相当の径) D_{50} が最もよく使用される。

Table 6-4 Median Diameter of Oil Drops in Emulsion

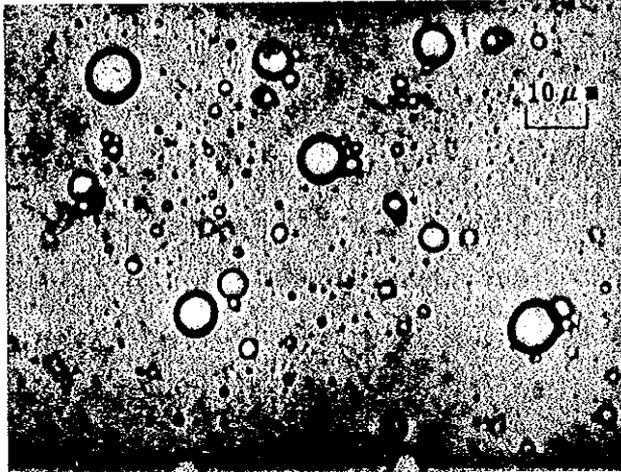
(Unit: Micron)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Med. Dia.	2.7	2.3	8.1	11.0	5.2	9.1	2.7

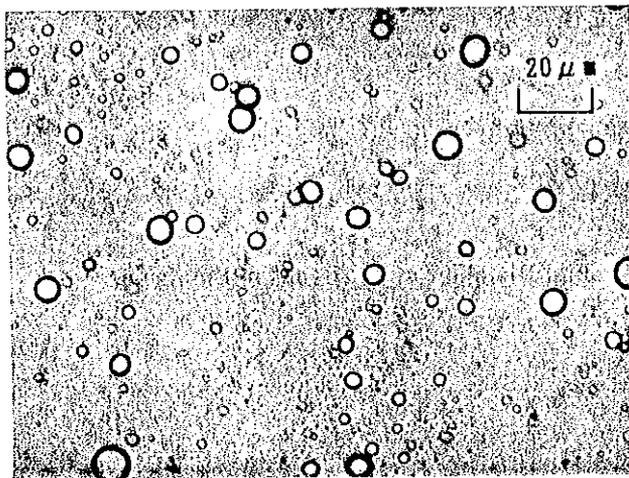
Sample No.

- 1 Wash tank bled water (Thermal)
- 2 Fisicalisation tank bled water (Thermal)
- 3 Fisicalisation tank bled water (Non-thermal)
- 4 API separator skimmer inlet water
- 5 API separator skimmer outlet water
- 6 Earthen pit outlet water
- 7 No. 5 Tank bled water (Non-thermal)

The samples tested were all collected from Bernstein Main Storage.

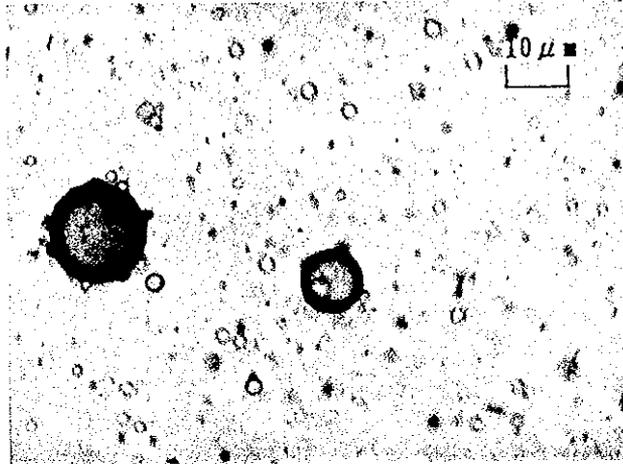


Wash Tank (Thermal) Bleed Water
(Bernstein Main Storage)

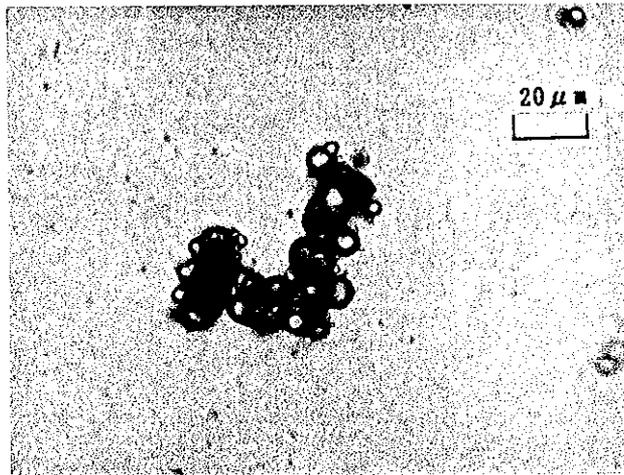


Wash Tank (Thermal) Bleed Water
(Bernstein Main Storage)

Figure 6-1(1) Microphotograph of O/W Type Emulsion



**Fiscalisation Tank (Thermal) Bleed Water
(Bernstein Main Storage)**

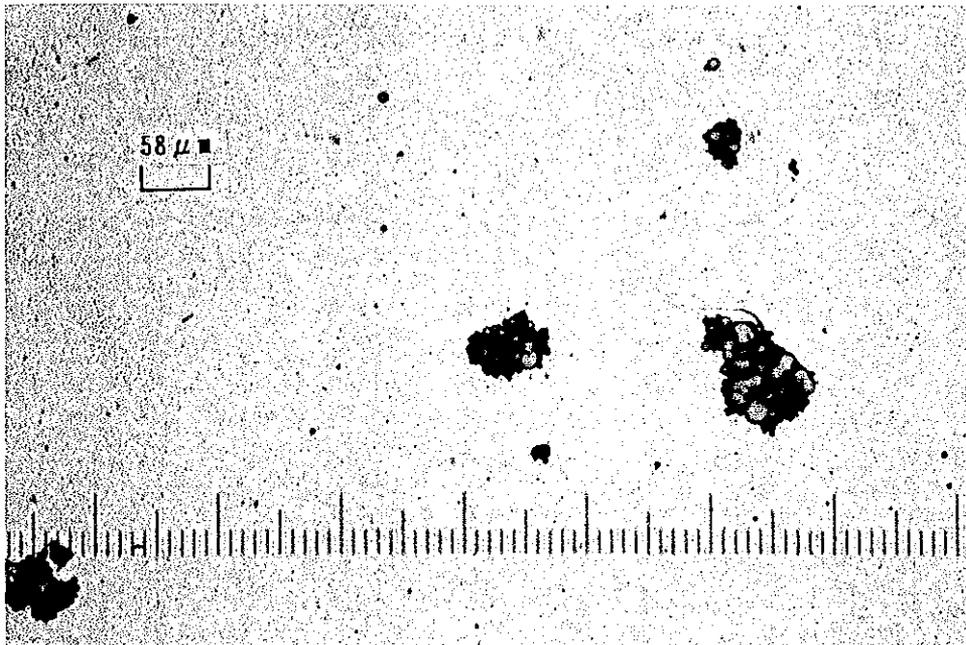


**API Skimmer Outlet Water
(Bernstein Main Storage)**

Figure 6-1(2) Microphotograph of O/W Type Emulsion

145 μ ■
└───┘

API Separator Outlet Water
(Bernstein Main Storage)



API Separator Outlet Water
(Bernstein Main Storage)

Figure 6-1(3) Microphotograph of O/W Type Emulsion

Table 6-3(1) Particle Size Distribution

SAMPLE NAME: BERNSTEIN MAIN STORAGE FISCALIZATION TANK BLEED WATER/THERMAL

CHANNEL #	Diameter (μm)	No. of Particle (/ml)	No. Accum. (/ml)	fn %	Rn %	Vol. of Particle (ml/ml)	Vol. Accum. (ml/ml)	fv %	Rv %
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
1	1.03 - 1.15	5.713E+08	2.680E+09	21.31	100.00	3.873E-04	9.745E-03	3.97	100.00
2	1.15 - 1.29	4.848E+08	2.109E+09	18.09	78.69	4.610E-04	9.357E-03	4.73	96.03
3	1.29 - 1.44	4.147E+08	1.624E+09	15.47	60.60	5.522E-04	8.896E-03	5.67	91.29
4	1.44 - 1.61	3.421E+08	1.209E+09	12.76	45.12	6.352E-04	8.344E-03	6.52	85.63
5	1.61 - 1.80	2.668E+08	8.674E+08	9.96	32.36	6.925E-04	7.709E-03	7.11	79.11
6	1.80 - 2.01	2.077E+08	6.005E+08	7.75	22.41	7.520E-04	7.016E-03	7.72	72.00
7	2.01 - 2.25	1.523E+08	3.928E+08	5.68	14.66	7.704E-04	6.264E-03	7.91	64.29
8	2.25 - 2.51	1.066E+08	2.405E+08	3.98	8.97	7.526E-04	5.494E-03	7.72	56.38
9	2.51 - 2.81	6.286E+07	1.339E+08	2.35	5.00	6.194E-04	4.741E-03	6.36	48.66
10	2.81 - 3.14	3.266E+07	7.106E+07	1.22	2.65	4.503E-04	4.122E-03	4.62	42.30
11	3.14 - 3.51	1.644E+07	3.840E+07	0.61	1.43	3.164E-04	3.672E-03	3.25	37.68
12	3.51 - 3.92	9.240E+06	2.196E+07	0.34	0.82	2.480E-04	3.355E-03	2.55	34.43
13	3.92 - 4.38	4.340E+06	1.272E+07	0.16	0.47	1.624E-04	3.107E-03	1.67	31.89
14	4.38 - 4.90	2.460E+06	8.380E+06	0.09	0.31	1.287E-04	2.945E-03	1.32	30.22
15	4.90 - 5.47	1.460E+06	5.920E+06	0.05	0.22	1.066E-04	2.816E-03	1.09	28.90
16	5.47 - 6.11	1.240E+06	4.460E+06	0.05	0.17	1.260E-04	2.710E-03	1.29	27.81
17	6.11 - 6.83	7.800E+05	3.220E+06	0.03	0.12	1.106E-04	2.584E-03	1.14	26.51
18	6.83 - 7.63	6.800E+05	2.440E+06	0.03	0.09	1.346E-04	2.473E-03	1.38	25.38
19	7.63 - 8.53	4.200E+05	1.760E+06	0.02	0.07	1.160E-04	2.338E-03	1.19	24.00
20	8.53 - 9.53	2.800E+05	1.340E+06	0.01	0.05	1.079E-04	2.222E-03	1.11	22.81
21	9.53 - 10.6	3.200E+05	1.060E+06	0.01	0.04	1.708E-04	2.114E-03	1.75	21.70
22	10.6 - 11.9	1.200E+05	7.400E+05	0.00	0.03	8.946E-05	1.944E-03	0.92	19.95
23	11.9 - 13.3	1.800E+05	6.200E+05	0.01	0.02	1.885E-04	1.854E-03	1.93	19.03
24	13.3 - 14.8	1.000E+05	4.400E+05	0.00	0.02	1.452E-04	1.666E-03	1.49	17.09
25	14.8 - 16.6	1.000E+05	3.400E+05	0.00	0.01	2.026E-04	1.520E-03	2.08	15.60
26	16.6 - 18.5	6.000E+04	2.400E+05	0.00	0.01	1.698E-04	1.318E-03	1.74	13.52
27	18.5 - 20.7	6.000E+04	1.800E+05	0.00	0.01	2.365E-04	1.148E-03	2.43	11.78
28	20.7 - 23.1	6.000E+04	1.200E+05	0.00	0.00	3.300E-04	9.115E-04	3.39	9.35
29	23.1 - 25.8	2.000E+04	6.000E+04	0.00	0.00	1.531E-04	5.815E-04	1.57	5.97
30	25.8 - 28.9	4.000E+04	4.000E+04	0.00	0.00	4.285E-04	4.285E-04	4.40	4.40
31	28.9 - 32.2	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00

fn: Rate of Particle Number=(A)/Total Number of Particles=(A)/2.680E+09.

Rn: Accumulation of fn.

fv: Rate of Particle Volume=(E)/Total Volume of Particles=(E)/9.74E-03.

Rv: Accumulation of fv.

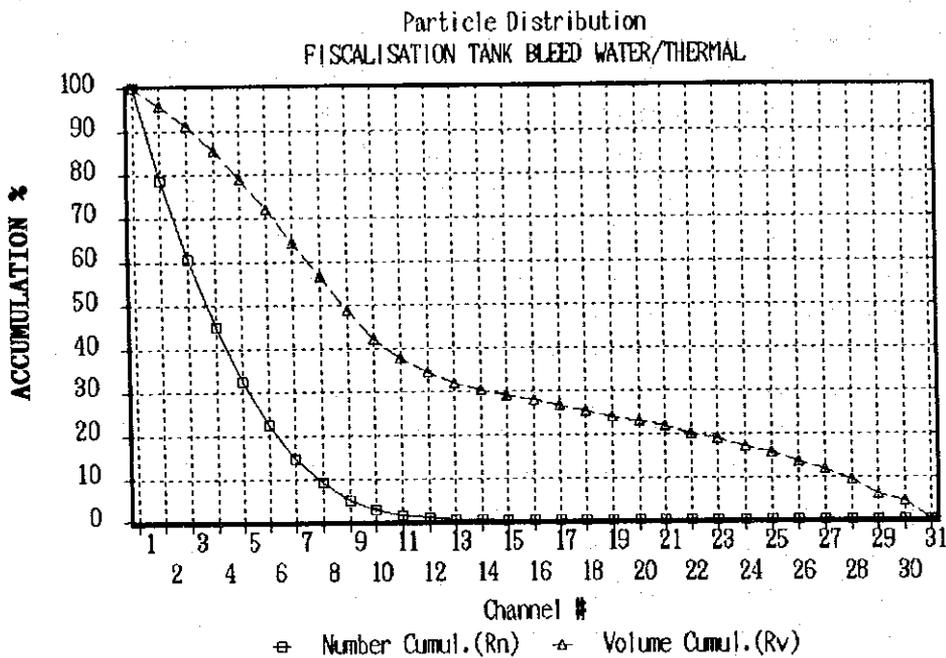
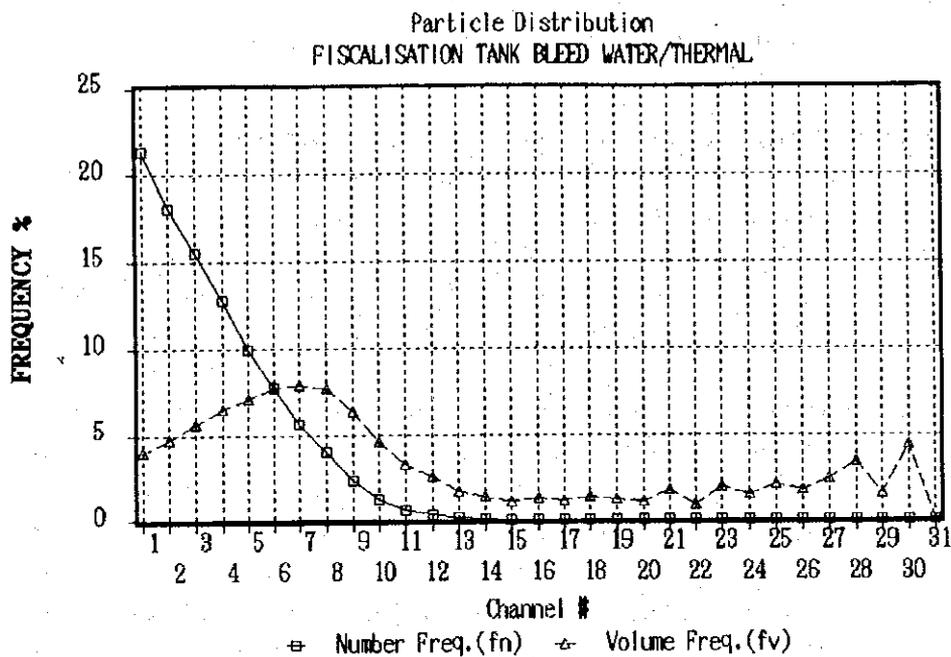


Figure 6-2(1) Particle Size Distribution

Table 6-3(2) Particle Size Distribution

SAMPLE NAME: BERNSTEIN MAIN STORAGE WASH TANK BLEED WATER/THERMAL

CHANNEL #	Diameter [μm]	No. of Particle [/ml]	No. Accum. [/ml]	fn %	Rn %	Vol. of Particle [ml/ml]	Vol. Accum. [ml/ml]	fv %	Rv %
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
1	1.03 - 1.15	4.779E+08	2.195E+09	21.77	100.00	3.241E-04	8.982E-03	3.61	100.00
2	1.15 - 1.29	4.032E+08	1.717E+09	18.37	78.23	3.833E-04	8.658E-03	4.27	96.39
3	1.29 - 1.44	3.309E+08	1.314E+09	15.08	59.86	4.407E-04	8.275E-03	4.91	92.12
4	1.44 - 1.61	2.633E+08	9.831E+08	11.99	44.79	4.889E-04	7.834E-03	5.44	87.22
5	1.61 - 1.80	2.134E+08	7.198E+08	9.72	32.79	5.538E-04	7.345E-03	6.17	81.78
6	1.80 - 2.01	1.640E+08	5.064E+08	7.47	23.07	5.935E-04	6.792E-03	6.61	75.61
7	2.01 - 2.25	1.194E+08	3.425E+08	5.44	15.60	6.041E-04	6.198E-03	6.73	69.00
8	2.25 - 2.51	8.696E+07	2.231E+08	3.96	10.16	6.138E-04	5.594E-03	6.83	62.28
9	2.51 - 2.81	5.578E+07	1.361E+08	2.54	6.20	5.497E-04	4.980E-03	6.12	55.44
10	2.81 - 3.14	3.222E+07	8.034E+07	1.47	3.66	4.442E-04	4.430E-03	4.95	49.32
11	3.14 - 3.51	1.850E+07	4.812E+07	0.84	2.19	3.561E-04	3.986E-03	3.96	44.38
12	3.51 - 3.92	1.060E+07	2.962E+07	0.48	1.35	2.846E-04	3.630E-03	3.17	40.42
13	3.92 - 4.38	6.300E+06	1.902E+07	0.29	0.87	2.358E-04	3.346E-03	2.62	37.25
14	4.38 - 4.90	3.460E+06	1.272E+07	0.16	0.58	1.810E-04	3.110E-03	2.01	34.62
15	4.90 - 5.47	2.600E+06	9.260E+06	0.12	0.42	1.898E-04	2.929E-03	2.11	32.61
16	5.47 - 6.11	1.680E+06	6.660E+06	0.08	0.30	1.707E-04	2.739E-03	1.90	30.50
17	6.11 - 6.83	1.380E+06	4.980E+06	0.06	0.23	1.957E-04	2.568E-03	2.18	28.59
18	6.83 - 7.63	1.140E+06	3.600E+06	0.05	0.16	2.256E-04	2.373E-03	2.51	26.42
19	7.63 - 8.53	7.400E+05	2.460E+06	0.03	0.11	2.044E-04	2.147E-03	2.28	23.90
20	8.53 - 9.53	4.400E+05	1.720E+06	0.02	0.08	1.696E-04	1.943E-03	1.89	21.63
21	9.53 - 10.6	3.400E+05	1.280E+06	0.02	0.06	1.815E-04	1.773E-03	2.02	19.74
22	10.6 - 11.9	3.000E+05	9.400E+05	0.01	0.04	2.236E-04	1.592E-03	2.49	17.72
23	11.9 - 13.3	1.600E+05	6.400E+05	0.01	0.03	1.676E-04	1.368E-03	1.87	15.23
24	13.3 - 14.8	8.000E+04	4.800E+05	0.00	0.02	1.162E-04	1.200E-03	1.29	13.36
25	14.8 - 16.6	2.200E+05	4.000E+05	0.01	0.02	4.458E-04	1.084E-03	4.96	12.07
26	16.6 - 18.5	1.200E+05	1.800E+05	0.01	0.01	3.396E-04	6.384E-04	3.78	7.11
27	18.5 - 20.7	2.000E+04	6.000E+04	0.00	0.00	7.885E-05	2.988E-04	0.88	3.33
28	20.7 - 23.1	4.000E+04	4.000E+04	0.00	0.00	2.200E-04	2.200E-04	2.45	2.45
29	23.1 - 25.8	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00
30	25.8 - 28.9	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00
31	28.9 - 32.2	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00

fn: Rate of Particle Number=(A)/Total Number of Particles=(A)/2.195E+09

Rn: Accumulation of fn.

fv: Rate of Particle Volume=(E)/Total Volume of Particles=(E)/8.982E-03

Rv: Accumulation of fv.

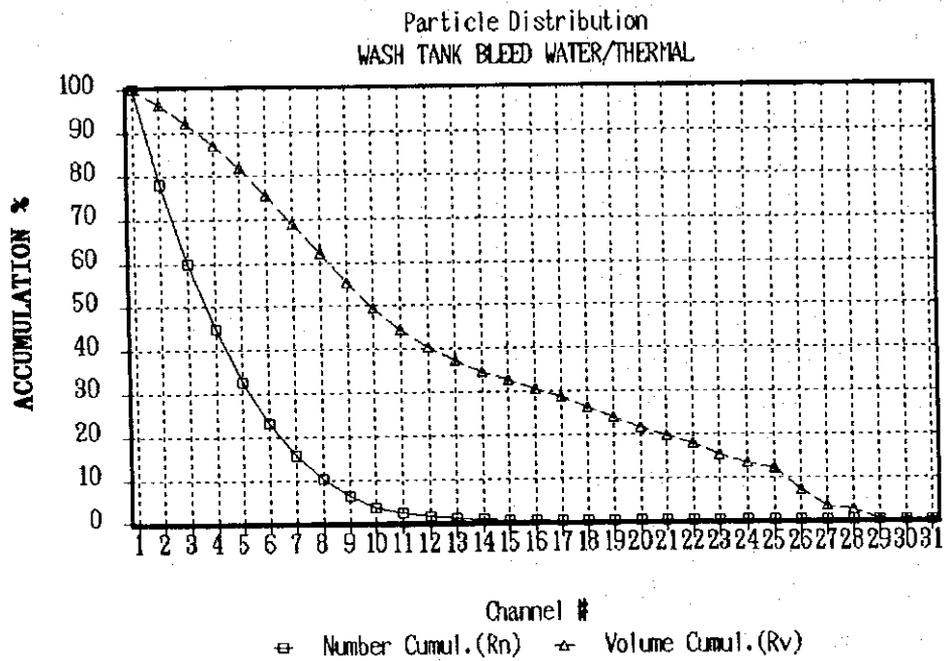
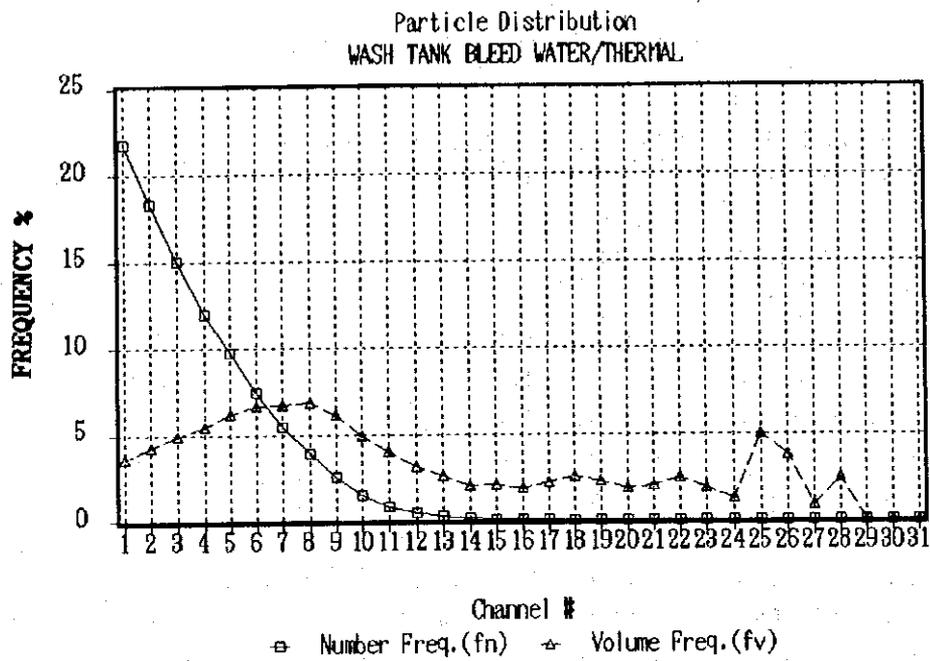


Figure 6-2(2) Particle Size Distribution

Table 6-3(3) Particle Size Distribution

SAMPLE NAME: BERNSTEIN MAIN STORAGE PISCALIZATION TANK BLEED WATER/NON-THERMAL

CHANNEL #	Diameter [μm]	No. of Particle [/ml]	No. Accum. [/ml]	fn %	Rn %	Vol. of Particle [ml/ml]	Vol. Accum. [ml/ml]	fv %	Rv %
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
1	1.03 - 1.15	1.814E+07	3.891E+07	46.62	100.00	1.230E-05	2.531E-04	4.86	100.00
2	1.15 - 1.29	8.909E+06	2.077E+07	22.90	53.38	8.470E-06	2.408E-04	3.35	95.14
3	1.29 - 1.44	4.478E+06	1.186E+07	11.51	30.48	5.963E-06	2.323E-04	2.36	91.79
4	1.44 - 1.61	2.265E+06	7.383E+06	5.82	18.97	4.206E-06	2.264E-04	1.66	89.44
5	1.61 - 1.80	1.372E+06	5.118E+06	3.53	13.15	3.561E-06	2.221E-04	1.41	87.78
6	1.80 - 2.01	8.370E+05	3.746E+06	2.15	9.63	3.030E-06	2.186E-04	1.20	86.37
7	2.01 - 2.25	6.160E+05	2.909E+06	1.58	7.48	3.117E-06	2.156E-04	1.23	85.17
8	2.25 - 2.51	4.290E+05	2.293E+06	1.10	5.89	3.028E-06	2.124E-04	1.20	83.94
9	2.51 - 2.81	3.790E+05	1.864E+06	0.97	4.79	3.735E-06	2.094E-04	1.48	82.74
10	2.81 - 3.14	2.830E+05	1.485E+06	0.73	3.82	3.902E-06	2.057E-04	1.54	81.27
11	3.14 - 3.51	2.290E+05	1.202E+06	0.59	3.09	4.408E-06	2.018E-04	1.74	79.73
12	3.51 - 3.92	1.850E+05	9.730E+05	0.48	2.50	4.966E-06	1.974E-04	1.96	77.98
13	3.92 - 4.38	1.530E+05	7.880E+05	0.39	2.03	5.726E-06	1.924E-04	2.26	76.02
14	4.38 - 4.90	1.200E+05	6.350E+05	0.31	1.63	6.277E-06	1.867E-04	2.48	73.76
15	4.90 - 5.47	1.070E+05	5.150E+05	0.27	1.32	7.809E-06	1.804E-04	3.09	71.28
16	5.47 - 6.11	8.900E+04	4.080E+05	0.23	1.05	9.045E-06	1.726E-04	3.57	68.19
17	6.11 - 6.83	7.900E+04	3.190E+05	0.20	0.82	1.120E-05	1.635E-04	4.43	64.62
18	6.83 - 7.63	5.400E+04	2.400E+05	0.14	0.62	1.069E-05	1.523E-04	4.22	60.19
19	7.63 - 8.53	3.700E+04	1.860E+05	0.10	0.48	1.022E-05	1.417E-04	4.04	55.97
20	8.53 - 9.53	4.100E+04	1.490E+05	0.11	0.38	1.581E-05	1.314E-04	6.25	51.93
21	9.53 - 10.6	3.500E+04	1.080E+05	0.09	0.28	1.869E-05	1.156E-04	7.38	45.69
22	10.6 - 11.9	2.900E+04	7.300E+04	0.07	0.19	2.162E-05	9.695E-05	8.54	38.31
23	11.9 - 13.3	1.700E+04	4.400E+04	0.04	0.11	1.781E-05	7.533E-05	7.04	29.76
24	13.3 - 14.8	1.000E+04	2.700E+04	0.03	0.07	1.452E-05	5.752E-05	5.74	22.73
25	14.8 - 16.6	1.300E+04	1.700E+04	0.03	0.04	2.634E-05	4.300E-05	10.41	16.99
26	16.6 - 18.5	2.000E+03	4.000E+03	0.01	0.01	5.660E-06	1.666E-05	2.24	6.58
27	18.5 - 20.7	0.000E+00	2.000E+03	0.00	0.01	0.000E+00	1.100E-05	0.00	4.35
28	20.7 - 23.1	2.000E+03	2.000E+03	0.01	0.01	1.100E-05	1.100E-05	4.35	4.35
29	23.1 - 25.8	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00
30	25.8 - 28.9	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00
31	28.9 - 32.2	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00	0.000E+00	0.000E+00	0.00	0.00

fn: Rate of Particle Number=(A)/Total Number of Particles=(A)/3.891E+07
Rn: Accumulation of fn.
fv: Rate of Particle Volume=(E)/Total Volume of Particles=(E)/2.531E-04
Rv: Accumulation of fv.

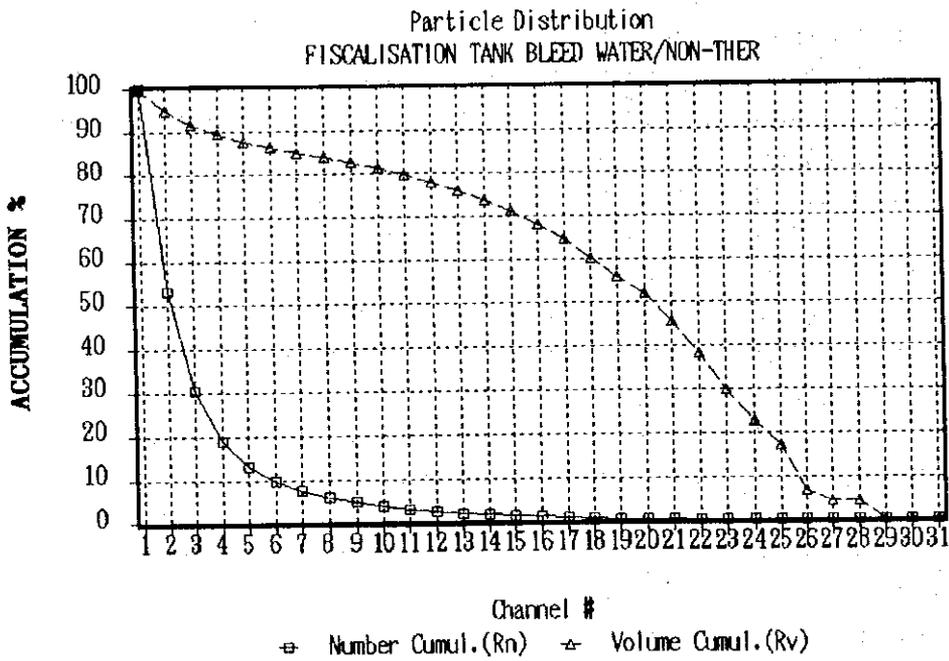
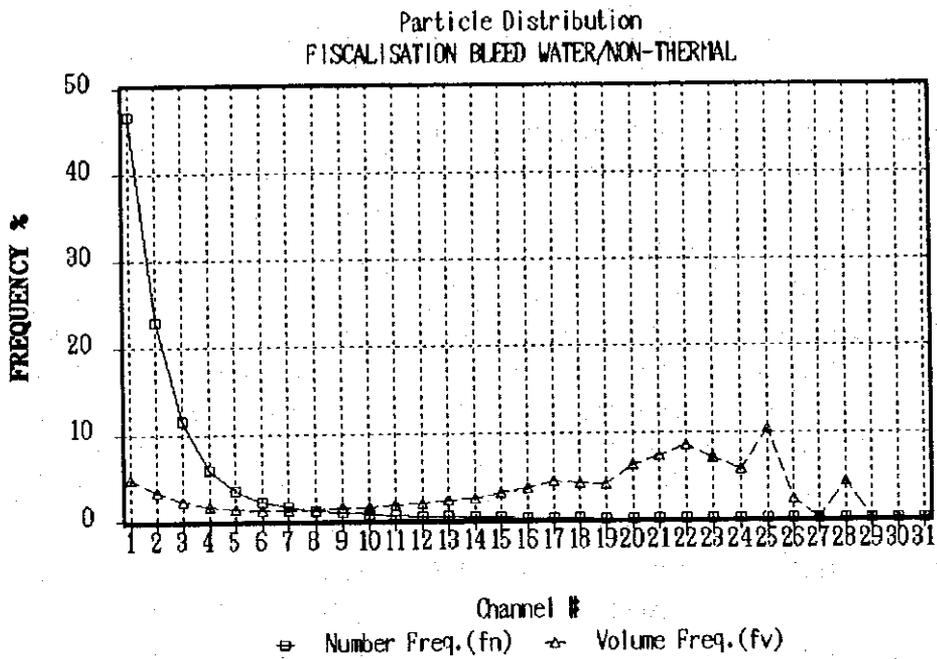


Figure 6-2(3) Particle Size Distribution

Table 6-3(4) Particle Size Distribution

SAMPLE NAME: BERNSTEIN MAIN STORAGE API SKIMMER INLET WATER

CHANNEL #	Diameter [μm]	No. of Particle (/ml)	No. Accum. (/ml)	fn %	Rn %	Vol. of Particle (ml/ml)	Vol. Accum. (ml/ml)	fv %	Rv %
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
1	1.03 - 1.15	2.905E+07	8.534E+07	34.05	100.00	1.970E-05	8.900E-04	2.21	100.00
2	1.15 - 1.29	1.829E+07	5.628E+07	21.44	65.95	1.739E-05	8.703E-04	1.95	97.79
3	1.29 - 1.44	1.175E+07	3.799E+07	13.77	44.52	1.564E-05	8.529E-04	1.76	95.83
4	1.44 - 1.61	7.820E+06	2.624E+07	9.16	30.75	1.452E-05	8.372E-04	1.63	94.07
5	1.61 - 1.80	5.326E+06	1.842E+07	6.24	21.59	1.382E-05	8.227E-04	1.55	92.44
6	1.80 - 2.01	3.400E+06	1.310E+07	3.98	15.35	1.231E-05	8.089E-04	1.38	90.89
7	2.01 - 2.25	2.134E+06	9.696E+06	2.50	11.36	1.080E-05	7.966E-04	1.21	89.51
8	2.25 - 2.51	1.608E+06	7.562E+06	1.88	8.86	1.135E-05	7.858E-04	1.28	88.29
9	2.51 - 2.81	1.166E+06	5.954E+06	1.37	6.98	1.149E-05	7.745E-04	1.29	87.02
10	2.81 - 3.14	8.840E+05	4.788E+06	1.04	5.61	1.219E-05	7.630E-04	1.37	85.73
11	3.14 - 3.51	6.820E+05	3.904E+06	0.80	4.57	1.313E-05	7.508E-04	1.47	84.36
12	3.51 - 3.92	6.680E+05	3.222E+06	0.78	3.78	1.793E-05	7.376E-04	2.01	82.88
13	3.92 - 4.38	5.060E+05	2.554E+06	0.59	2.99	1.894E-05	7.197E-04	2.13	80.87
14	4.38 - 4.90	4.480E+05	2.048E+06	0.52	2.40	2.343E-05	7.008E-04	2.63	78.74
15	4.90 - 5.47	3.840E+05	1.600E+06	0.45	1.87	2.803E-05	6.773E-04	3.15	76.11
16	5.47 - 6.11	2.940E+05	1.216E+06	0.34	1.42	2.988E-05	6.493E-04	3.36	72.96
17	6.11 - 6.83	2.220E+05	9.220E+05	0.26	1.08	3.148E-05	6.194E-04	3.54	69.60
18	6.83 - 7.63	1.220E+05	7.000E+05	0.14	0.82	2.414E-05	5.880E-04	2.71	66.06
19	7.63 - 8.53	1.480E+05	5.780E+05	0.17	0.68	4.088E-05	5.638E-04	4.59	63.35
20	8.53 - 9.53	1.180E+05	4.300E+05	0.14	0.50	4.549E-05	5.229E-04	5.11	58.76
21	9.53 - 10.6	9.400E+04	3.120E+05	0.11	0.37	5.018E-05	4.774E-04	5.64	53.65
22	10.6 - 11.9	5.800E+04	2.180E+05	0.07	0.26	4.324E-05	4.273E-04	4.86	48.01
23	11.9 - 13.3	4.400E+04	1.600E+05	0.05	0.19	4.608E-05	3.840E-04	5.18	43.15
24	13.3 - 14.8	4.000E+04	1.160E+05	0.05	0.14	5.809E-05	3.379E-04	6.53	37.97
25	14.8 - 16.6	4.000E+04	7.600E+04	0.05	0.09	8.105E-05	2.799E-04	9.11	31.45
26	16.6 - 18.5	1.200E+04	3.600E+04	0.01	0.04	3.396E-05	1.988E-04	3.82	22.34
27	18.5 - 20.7	6.000E+03	2.400E+04	0.01	0.03	2.365E-05	1.648E-04	2.66	18.52
28	20.7 - 23.1	8.000E+03	1.800E+04	0.01	0.02	4.400E-05	1.412E-04	4.94	15.86
29	23.1 - 25.8	6.000E+03	1.000E+04	0.01	0.01	4.592E-05	9.720E-05	5.16	10.92
30	25.8 - 28.9	2.000E+03	4.000E+03	0.00	0.00	2.142E-05	5.128E-05	2.41	5.76
31	28.9 - 32.2	2.000E+03	2.000E+03	0.00	0.00	2.986E-05	2.986E-05	3.35	3.35

fn: Rate of Particle Number=(A)/Total Number of Particles=(A)/8.534E+07

Rn: Accumulation of fn.

fv: Rate of Particle Volume=(E)/Total Volume of Particles=(E)/8.900E-04

Rv: Accumulation of fv.

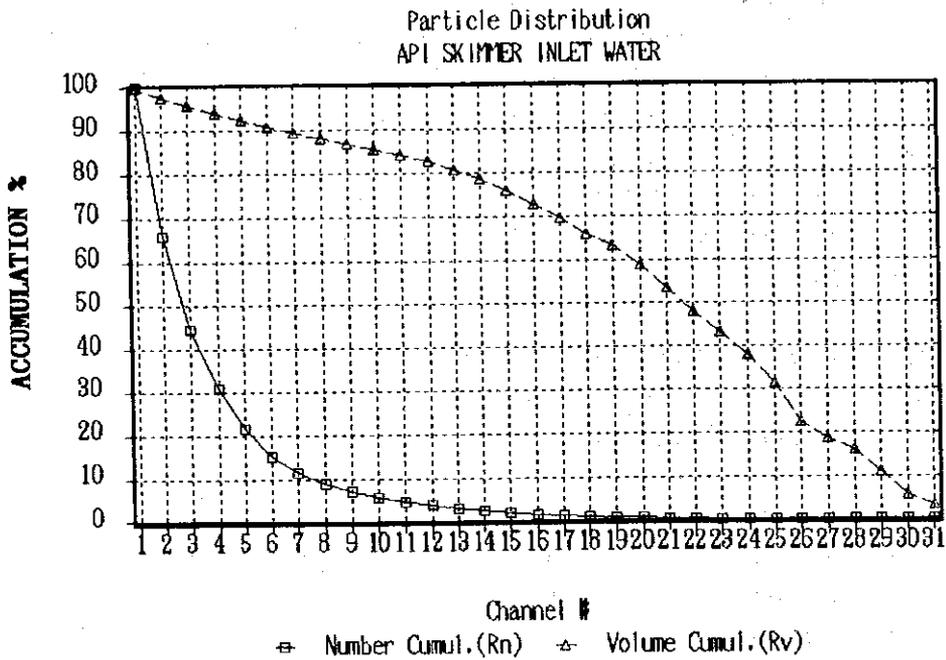
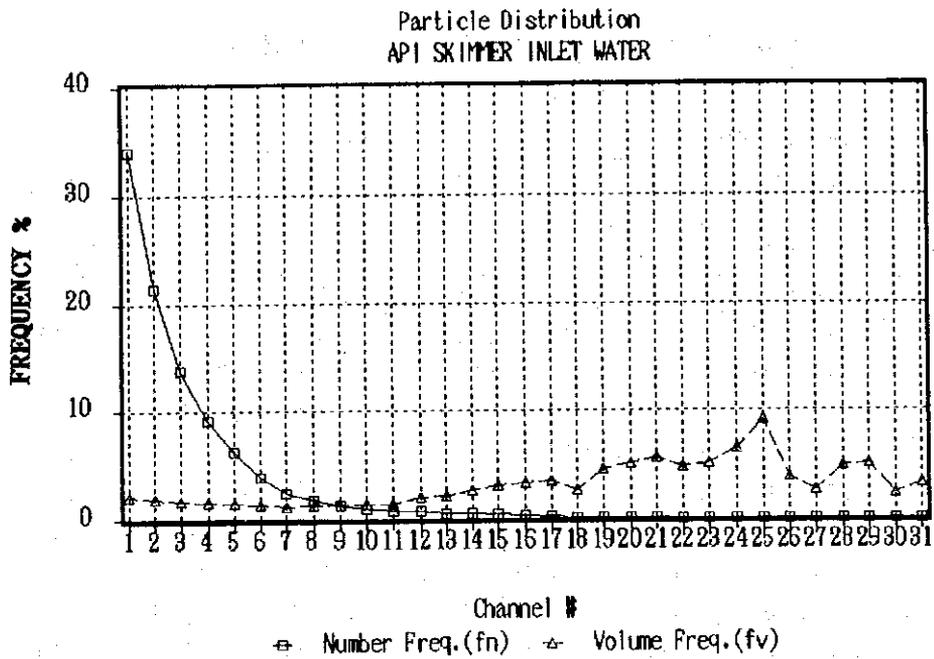


Figure 6-2(4) Particle Size Distribution

Table 6-3(5) Particle Size Distribution

SAMPLE NAME: BERNSTEIN MAIN STORAGE API SKIMMER OUTLET WATER/2ND SURVEY

CHANNEL #	Diameter (μm)	No. of Particle (/ml)	No. Accum. (/ml)	fn %	Rn %	Vol. of Particle (ml/ml)	Vol. Accum. (ml/ml)	fv %	Rv %
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
1	0.44 - 0.49	2.461E+08	1.121E+09	21.95	100.00	1.295E-05	4.627E-04	2.80	100.00
2	0.49 - 0.55	2.375E+08	8.750E+08	21.18	78.05	1.748E-05	4.498E-04	3.78	97.20
3	0.55 - 0.62	1.729E+08	6.375E+08	15.42	56.87	1.812E-05	4.323E-04	3.92	93.42
4	0.62 - 0.69	1.285E+08	4.646E+08	11.46	41.45	1.891E-05	4.142E-04	4.09	89.51
5	0.69 - 0.77	9.878E+07	3.361E+08	8.81	29.98	2.012E-05	3.952E-04	4.35	85.42
6	0.77 - 0.86	7.888E+07	2.373E+08	7.04	21.17	2.236E-05	3.751E-04	4.83	81.07
7	0.86 - 0.96	5.704E+07	1.585E+08	5.09	14.14	2.251E-05	3.528E-04	4.86	76.24
8	0.96 - 1.08	3.850E+07	1.014E+08	3.43	9.05	2.139E-05	3.303E-04	4.62	71.38
9	1.08 - 1.20	2.458E+07	6.292E+07	2.19	5.61	1.907E-05	3.089E-04	4.12	66.75
10	1.20 - 1.34	1.426E+07	3.834E+07	1.27	3.42	1.529E-05	2.898E-04	3.31	62.63
11	1.34 - 1.50	8.860E+06	2.408E+07	0.79	2.15	1.328E-05	2.745E-04	2.87	59.33
12	1.50 - 1.68	4.720E+06	1.522E+07	0.42	1.36	9.934E-06	2.612E-04	2.15	56.46
13	1.68 - 1.88	3.180E+06	1.050E+07	0.28	0.94	9.390E-06	2.513E-04	2.03	54.31
14	1.88 - 2.10	2.000E+06	7.320E+06	0.18	0.65	8.252E-06	2.419E-04	1.78	52.28
15	2.10 - 2.34	1.000E+06	5.320E+06	0.09	0.47	5.729E-06	2.336E-04	1.24	50.50
16	2.34 - 2.62	8.800E+05	4.320E+06	0.08	0.39	7.028E-06	2.279E-04	1.52	49.26
17	2.62 - 2.93	8.200E+05	3.440E+06	0.07	0.31	9.175E-06	2.209E-04	1.98	47.74
18	2.93 - 3.27	5.000E+05	2.620E+06	0.04	0.23	7.799E-06	2.117E-04	1.69	45.76
19	3.27 - 3.66	6.000E+05	2.120E+06	0.05	0.19	1.307E-05	2.039E-04	2.82	44.07
20	3.66 - 4.09	4.200E+05	1.520E+06	0.04	0.14	1.280E-05	1.908E-04	2.77	41.25
21	4.09 - 4.57	2.000E+05	1.100E+06	0.02	0.10	8.501E-06	1.781E-04	1.84	38.48
22	4.57 - 5.10	1.200E+05	9.000E+05	0.01	0.08	7.102E-06	1.696E-04	1.53	36.64
23	5.10 - 5.70	1.200E+05	7.800E+05	0.01	0.07	9.893E-06	1.625E-04	2.14	35.11
24	5.70 - 6.37	2.000E+05	6.600E+05	0.02	0.06	2.302E-05	1.526E-04	4.97	32.97
25	6.37 - 7.12	1.600E+05	4.600E+05	0.01	0.04	2.571E-05	1.295E-04	5.56	28.00
26	7.12 - 7.95	1.000E+05	3.000E+05	0.01	0.03	2.240E-05	1.038E-04	4.84	22.44
27	7.95 - 8.89	1.000E+05	2.000E+05	0.01	0.02	3.126E-05	8.143E-05	6.75	17.60
28	8.89 - 9.93	6.000E+04	1.000E+05	0.01	0.01	2.618E-05	5.018E-05	5.66	10.84
29	9.93 - 11.0	4.000E+04	4.000E+04	0.00	0.00	2.400E-05	2.400E-05	5.19	5.19

fn: Rate of Particle Number=(A)/Total Number of Particles=(A)/1.121E+09

Rn: Accumulation of fn.

fv: Rate of Particle Volume=(E)/Total Volume of Particles=(E)/4.627E-4

Rv: Accumulation of fv.

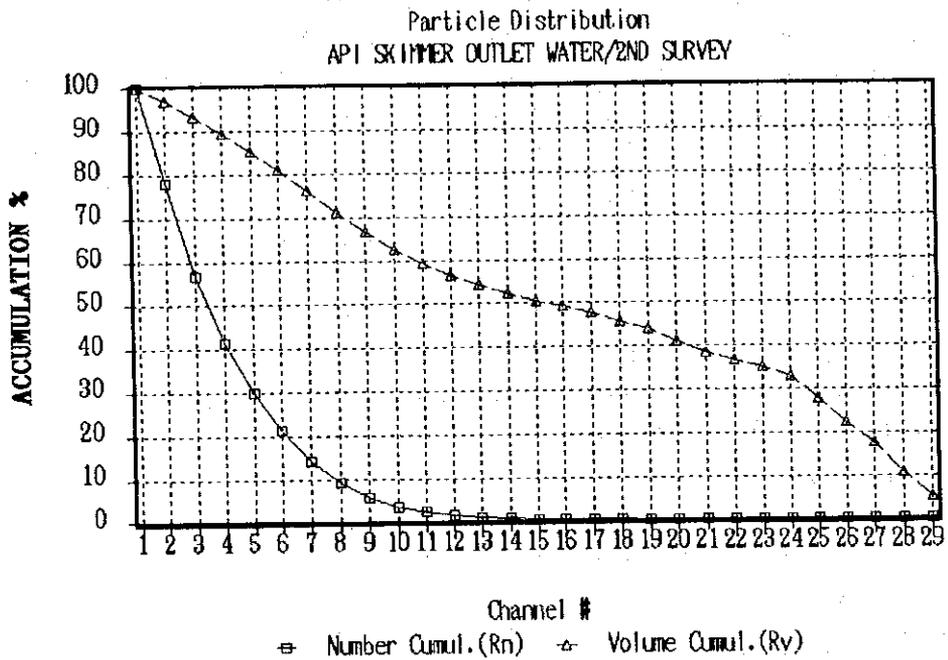
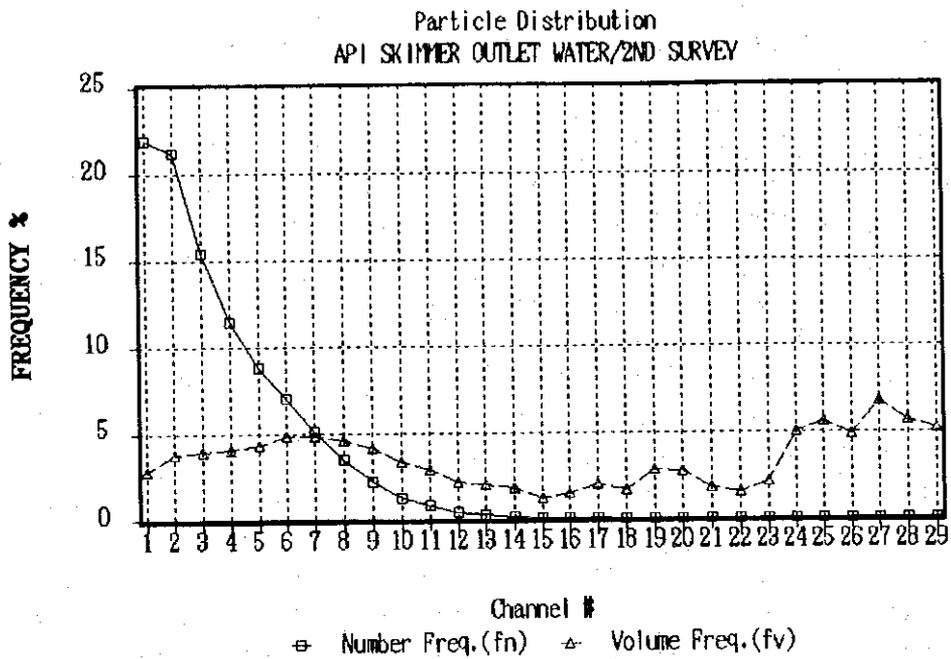


Figure 6-2(5) Particle Size Distribution

(4) 成分分析

排水処理を効率的に行うためには、その排水の性状を十分に把握し、処理目標に合った適正な処理方法を組み合わせる必要がある。上述の顕微鏡観察および粒径分布測定により、サーマル油田の分離水のO/W型エマルジョンの油滴径は、平均で約2.5ミクロンと小さく、前処理を行わないままでは重力式オイルセパレーターでは十分な処理効果を上げ得ないことが明かとなった。このようなエマルジョンに対しては、先ず凝集処理を行い、さらに加圧浮上法による処理を行えば、油分の分離が行われ、清澄な水が得られるものと予想される。第二次現地調査時には、現地にて採取したいくつかのエマルジョンに対し、加圧浮上処理を行いその効果の確認を行った。しかしながら、これらの試料の内いくつかは、処理後清澄水が得られたにも拘らず、その油分濃度は処理後の目標値である50mg/lを上回った。1ミクロン程度の微細な油滴が水中に分散している場合、その濃度が50mg/l程度であれば、その液は肉眼で多少の濁りとなって観察される。従って、この場合、油分として50mg/lを越える濃度で検出された物質は、水中に溶解している成分によるものと考えられる。加圧浮上法では、通常溶解性物質の処理は行えず、溶解性物質の濃度次第では、加圧浮上の後段にさらに生物処理法、活性炭吸着法等の適用を考慮する必要の可能性も生じる。また、既に述べたごとく、本エマルジョンは、高い油分濃度で安定しており、この安定化には何らかの溶解物質が寄与していることも予想される。

排水中の油分濃度の分析は通常重量法あるいは赤外線吸収法によって行われる。重量法はヘキサンあるいはフレオン等の溶剤により試料中の油分を抽出後、一定の温度で溶剤を揮散させた後の残留物質を油分とみなし、その重量により定量を行う。また、赤外線吸収法は四塩化炭素あるいはクロロホルム等により試料中の油分物質を抽出後、その抽出液の示す特定波長の赤外線の吸収を測定し定量を行う。従って、上述の溶媒によって抽出され、揮散後残留する物質、あるいは、特定波長に吸収を有する物質は全て油分と見なされる。

以上のことより、エマルジョンを処理し、処理後の水中の油分濃度を目標値以下とするためには、エマルジョンの性状を十分に把握すると共に、溶解物質があ

る場合、この溶解物質の成分と濃度についての知見を得ておくことは、エマルジョン処理の技術を確立するために不可欠であると考えられる。そこで、本項では、加圧浮上処理後の清澄水に含まれる溶解物質に注目し、その成分の究明を行うこととした。

試料は、第二次現地調査時に採取し、日本に持ち帰った、Bernstein タンクファームのAPIセパレーター出口水を用いた。この試料水に無機凝集剤、高分子凝集剤を添加し凝集処理を行った後、加圧浮上法により処理し、清澄な処理水を得た。この様にして得られた5試料の内、2試料については更に活性炭処理を行った。以上により得られた水を分析に供した。分析には、ガスクロマトグラフ質量分析機(GC/MS)を用いた。使用したGC/MSは、JEOL DX-303HF(GC部：Hewlette Pakkard5890)である。表6-5に試料水の処理条件を示す。

Table 6-5 Condition of Treated Water

Sample No.	Additive Chemicals						Treated Water		
	1		2		3		pH	Oil & Grease (mg/l)	
	Name	ppm	Name	ppm	Name	ppm		CTC(*)	N-hex(*)
1	Al ₂ SO ₄	3,500	PA322 CP948	5 20	A.C.	500	7.4	75	127
2	Al ₂ SO ₄	3,500	PA322 CP948	5 20	A.C.	2,000	7.4	36	-
3	Al ₂ SO ₄	3,000	PA322 CP948	5 20	-	-	7.6	139	70
4	Al ₂ SO ₄	10,000	PA322 CP948	10 40	-	-	5.9	60	-
5	PAC	10,000	A322 CP948	10 40	-	-	7.5	95	37

(*) CTC: Carbon Tetrachloride extraction-Infrared rays Method
N-HEX: Normal-Hexane extraction-Gravitational Method

1) T I Cによる分析

すでに述べたごとく、今回の調査対象としているエマルジョンの由来は、油井からくみ出された原油エマルジョンである。従って、そのエマルジョンを破壊し、油と水に分離させた場合、分離後の水中に何らかの成分が溶解しているならば、その成分は原油成分であると考えられる。原油は炭化水素を主成分としており、原油の炭化水素成分やこれから導かれる炭化水素は石油炭化水素と呼ばれている。石油炭化水素は一般に、パラフィン系、オレフィン系、ナフテン系（シクロパラフィン系）、および芳香族系に大別される。このうち、原油中には一般にオレフィン系は存在しないとされているため、成分分析はパラフィン系、ナフテン系および芳香族系について行えばよいことになる。

石油成分の分析においてはガスクロマトグラフィー質量分析機（GC/M S）が一般的によく使用されている。この場合、未知成分の定性には、Total Ion Current Chromatogram（T I C）法によって、分離したピークそれぞれのマススペクトルを調べる事によって行われる。また、各成分の定量には、注目成分に高い選択性と感度を有す Selected Ion Monitoring（S I M）法が有効である。今回の分析ではまずT I C法により未知成分の確認を行った。

図6-3にサンプル4のT I Cのクロマトグラムおよびマススペクトルを示す。パラフィン系、芳香族系物質については、分離後特有のマススペクトルが得られ、これにより定性が可能である。図6-4には日本にて入手したナフテン酸の標準のマススペクトルを示す。ナフテン酸は炭素数が特定な単一成分の物質ではなく、様々な炭素数より成る混合物である。このため、そのクロマトグラムは一定の保持時間にシャープなピークとしては現れず、幅を持った保持時間の間になだらかなピークとして現れる。また、そのマススペクトルも、単一成分物質の様に少数のマスフラグメントによって特徴付けられると云ったものではなく、比較的特徴の少ない多くのマスフラグメントを有するものである。しかしながら、このマススペクトルでは、81、95、109のマスフラグメントの強度が大きく、このマスフラグメントは他の有機化合物には見られないものである。従って、この3つの質量数のフラグメントはナフテン酸に特徴的なものと見なすことができ、ナフテン酸の定性に用いる事ができる。尚、本分析に用いたナフテン酸は、中和価がC a

換算で 220である。

サンプル1～5のクロマトグラムおよびマススペクトルより次の事が言える。

- ・単一成分物質で際立って高濃度の物質は見いだされない。
- ・クロマトグラムではなだらかなピークが現れており、ピークの保持時間はサンプル1～5共にほぼ同じである。
- ・ピークのパターンはナフテン酸の標準のパターンに類似しているが、保持時間がやや異なる。
- ・パラフィン類、芳香族類の存在を示すマススペクトルは、本分析の感度では得られなかった。
- ・上述のピークに関し、ナフテン酸の特徴を示すマススペクトルが観察された。
- ・ナフテン酸は様々な炭素数よりなる混合物であることを考慮すると、その標準物質がクロマトグラム上で示すピークの保持時間は必ずしも絶対的なものでは無いと云える。
- ・以上より、サンプル1～5のピークを示す物質は、ナフテン酸あるいはナフテン酸の誘導体と考えられる。

2) SIMによる分析

上記のTIC法により、サンプル1～5についてナフテン系炭化水素とみられる物質の存在が確認された。このTICは、多成分の物質を定性するには適しているが、大きなピークが存在する場合、小さなピークはこの大きなピークに隠れて顕在化しないことがある。そこで、個々の物質あるいは物質群に高い感度と選択性を有するGC/MS-SIM法を用いて、前述のサンプル1～5中のパラフィン系、ナフテン系、芳香族系および脂肪酸系物質の定量を行った。この場合、パラフィン系炭化水素としては、C₁₀～C₂₅を、また、ナフテン系炭化水素に関しては、前述の、日本で入手したナフテン酸の標準を用い、定量を行った。芳香族物質としては、フェノール類（フェノール、クレゾール、ジメチルクレゾール）の定量を行った。

モニタリングには、各々の物質群に特徴的なつぎの質量数を用いた。

	パラフィン系	ナフテン系	フェノール類	脂肪酸類
質量数	99.0	95.0	94.0、108.0、122.0	60.0

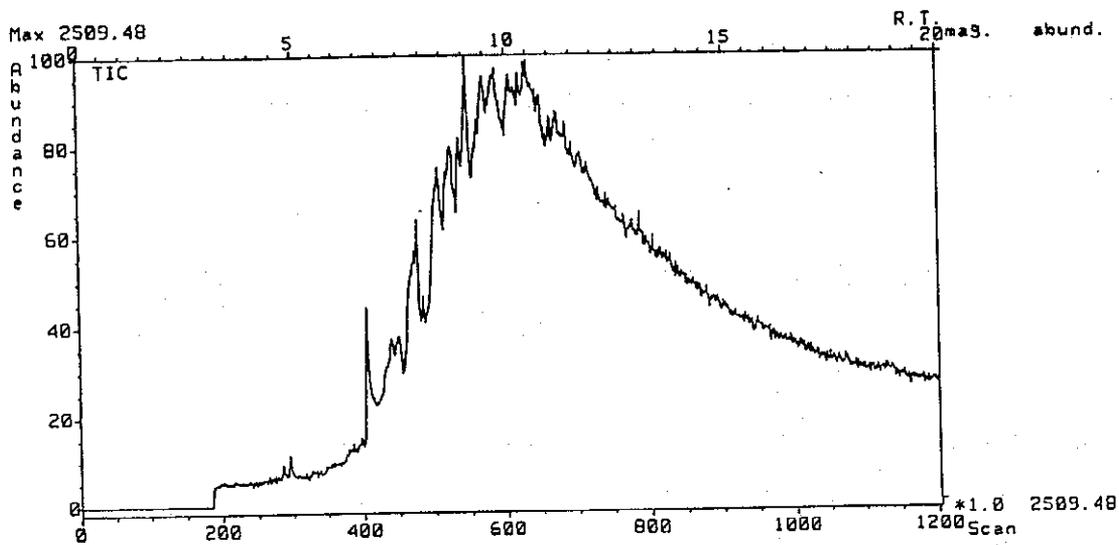
図6-5(1)～図6-5(4)にSIMのクロマトグラムを示す。また、図6-6に定量の結果を示す。

Table 6-6 Analysis of Water by GC/MS

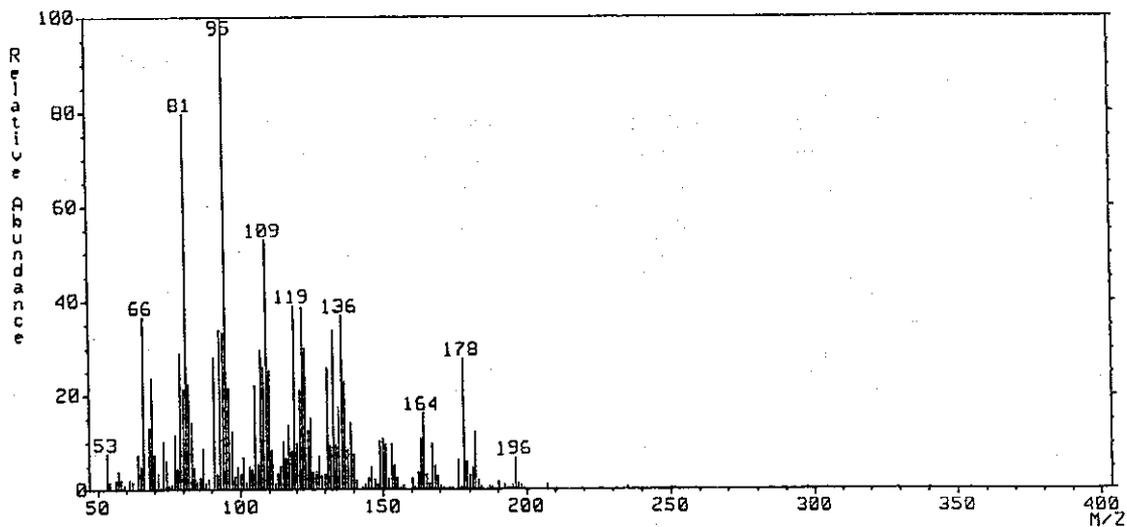
(Unit: mg/liter)

SAMPLE No.	Paraffinic Compounds	Naphthenic Compounds	Aromatic Compounds	Aliphatic Compounds	Total
1	1.9	31.3	0.56	-	33.8
2	1.3	12.8	0.07	-	14.2
3	1.6	55.7	1.27	-	58.6
4	1.9	14.5	1.93	-	18.3
5	1.9	42.7	2.71	-	47.3

Source: Courtesy of Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University



TIC



Mass Spectrum

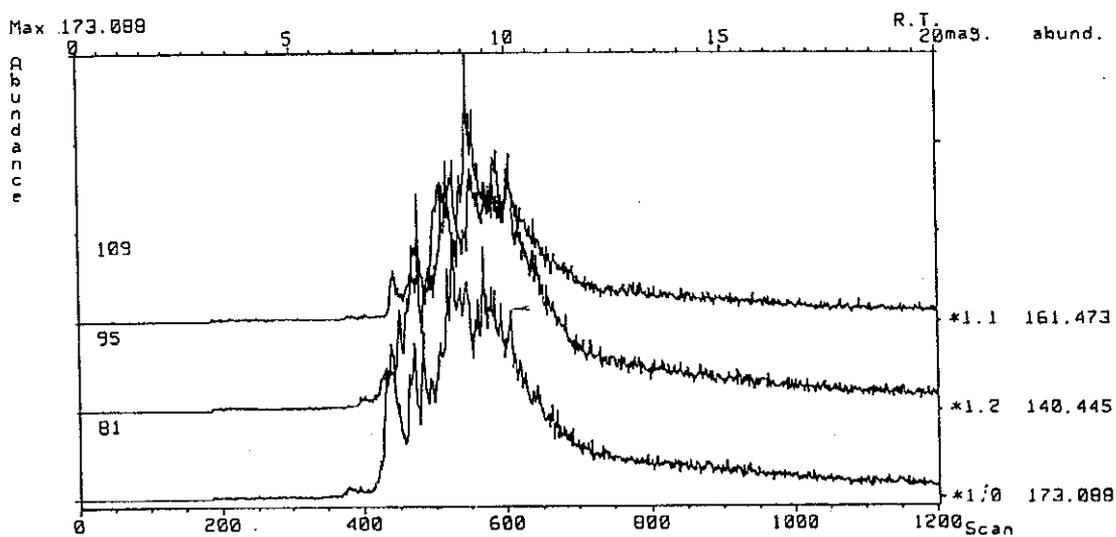


Figure 6-3 Chromatograms of Sample No. 4 by GC/MS.

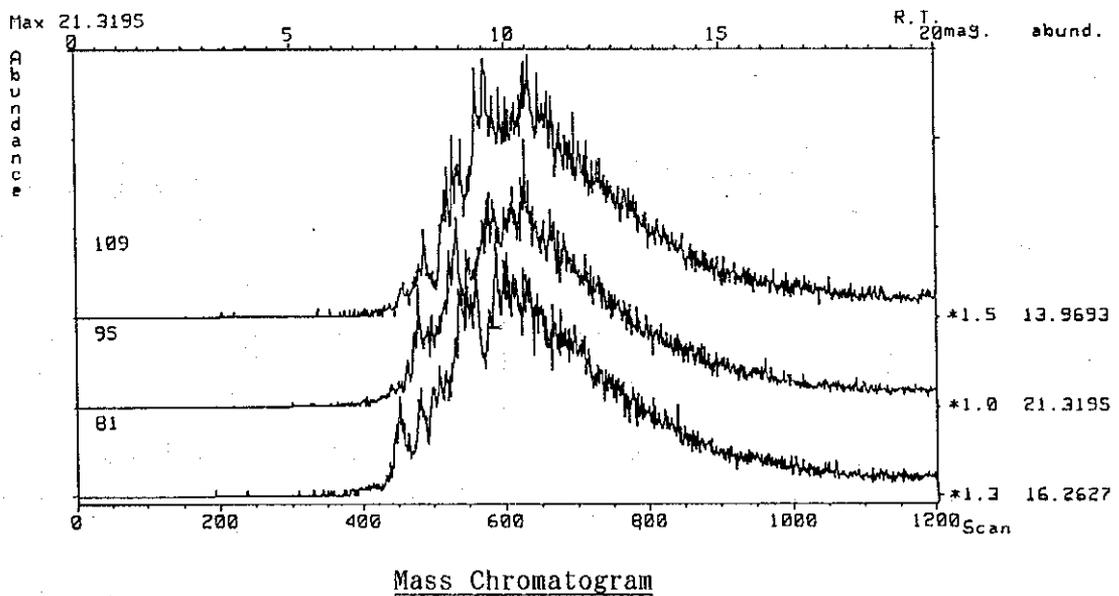
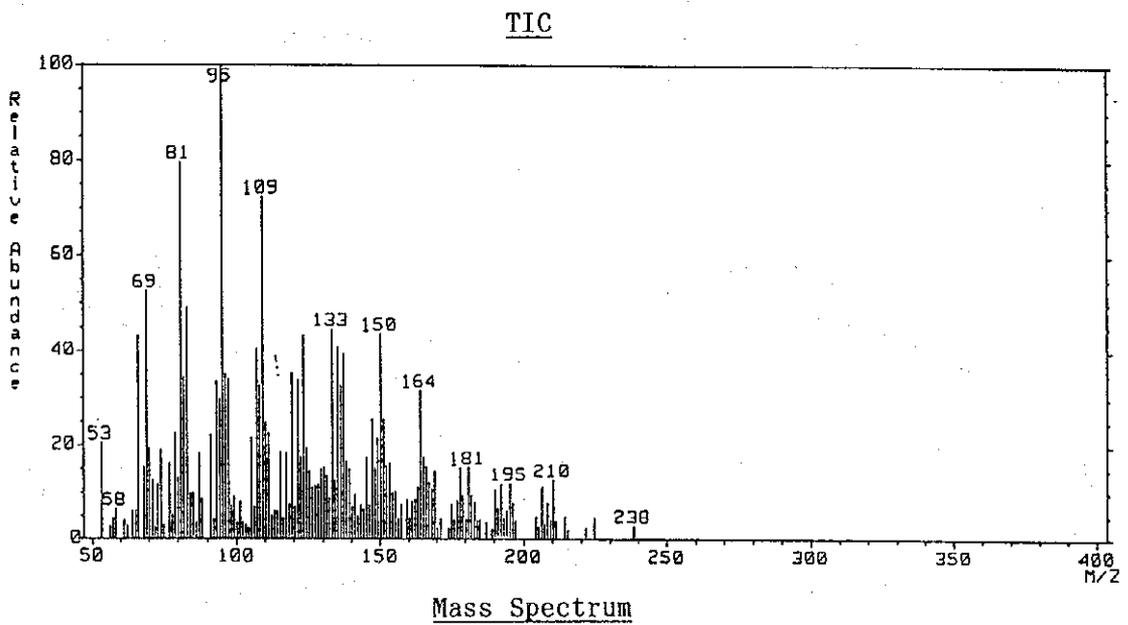
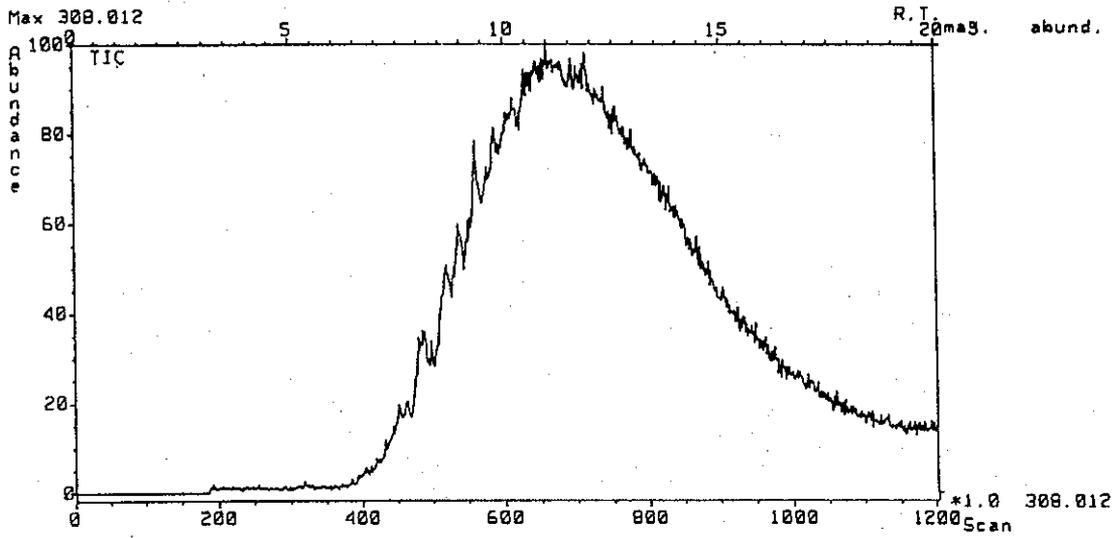
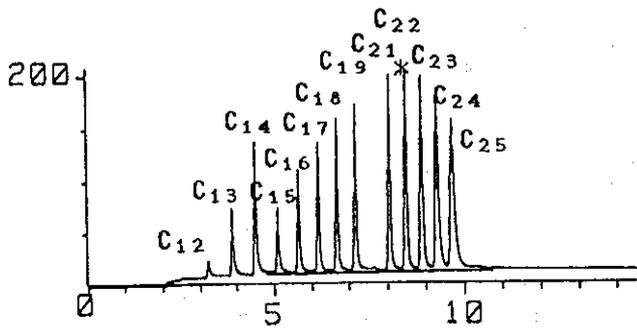
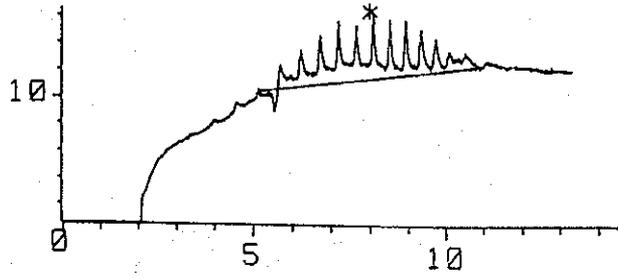


Figure 6-4 Chromatograms of Standard Sample by GC/MS.

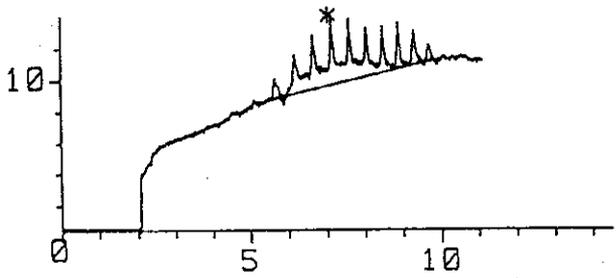
Sample m/z : 99.00



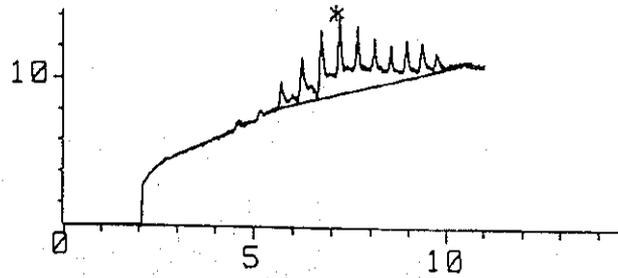
Standard : 40 ppm



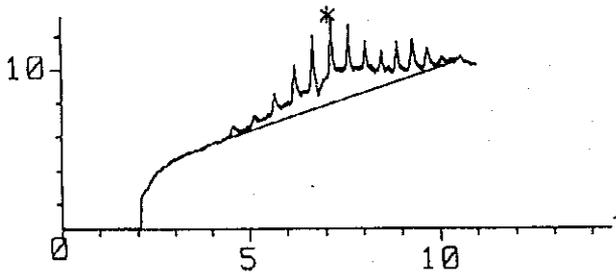
Sample #1 : 1.9 ppm



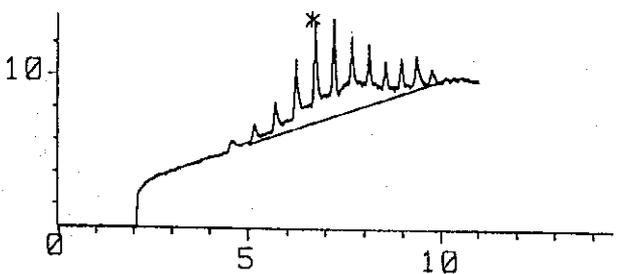
Sample #2 : 1.3 ppm



Sample #3 : 1.6 ppm



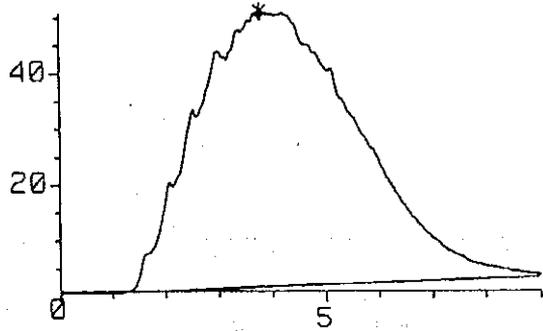
Sample #4 : 1.9 ppm



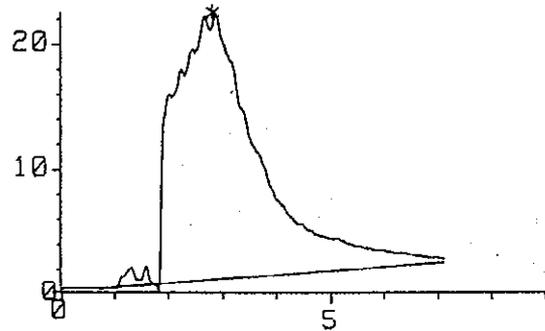
Sample #5 : 1.9 ppm

Figure 6-5(1) Quantitation of Paraffinic Compounds by SIM.

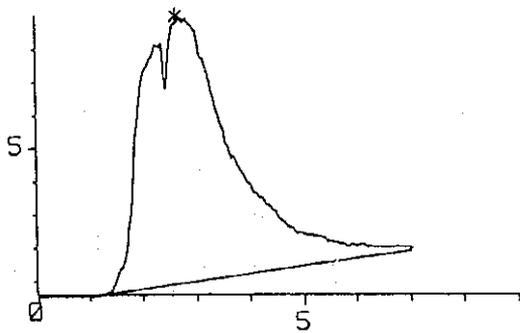
Sample m/z : 95.0



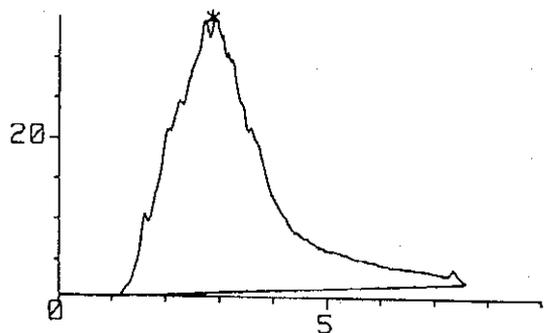
Standard : 140.0 ppm



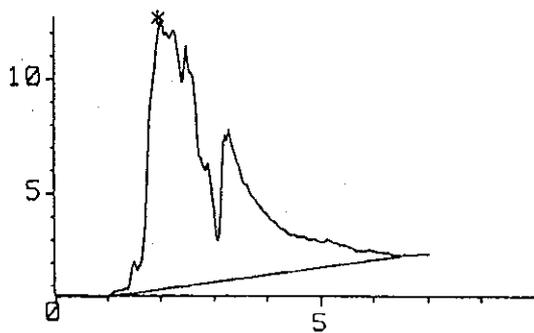
Sample #1 : 31.3 ppm



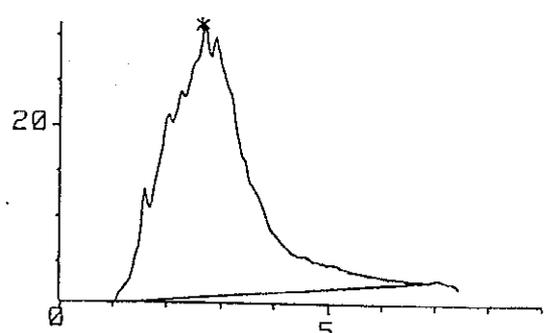
Sample #2 : 12.8 ppm



sample #3 : 55.7 ppm



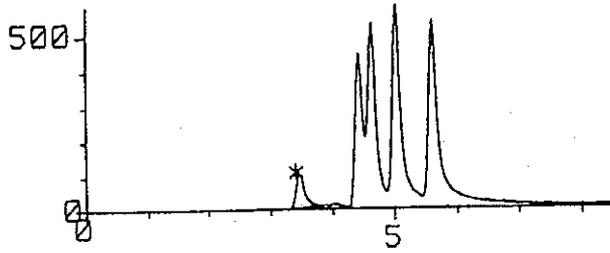
Sample #4 : 14.5 ppm



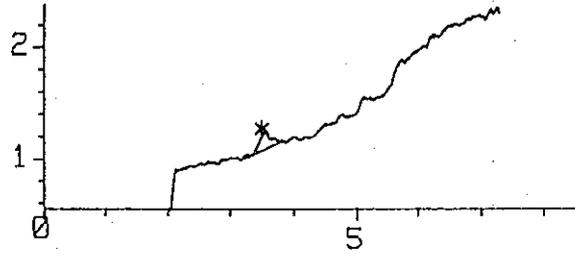
Sample #5 : 42.7 ppm

Figure 6-5(2) Quantitation of Naphthenic Acids by SIM.

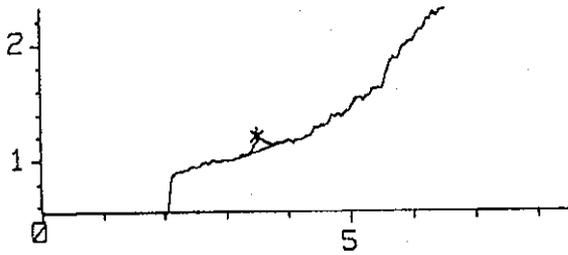
Sample m/z : 60.00



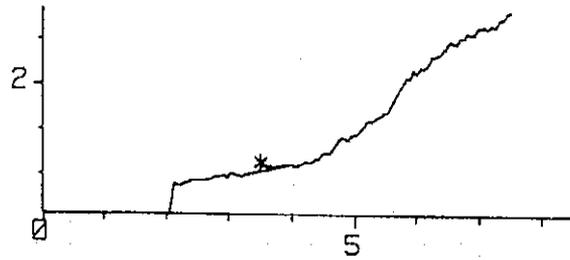
Standard : 102.9 ppm



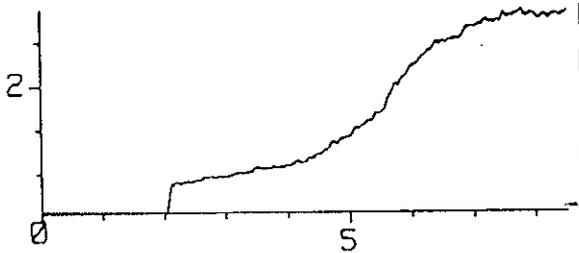
Sample #1 : ND
(ND : Less than 0.01 ppm)



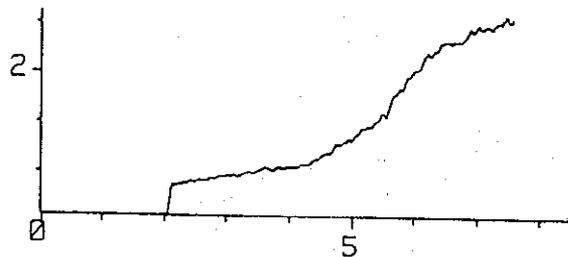
Sample #2 : ND



Sample #3 : ND



Sample #4 : ND



Sample #5 : ND

Figure 6-5(3) Quantitation of Aliphatic Compounds by SIM.

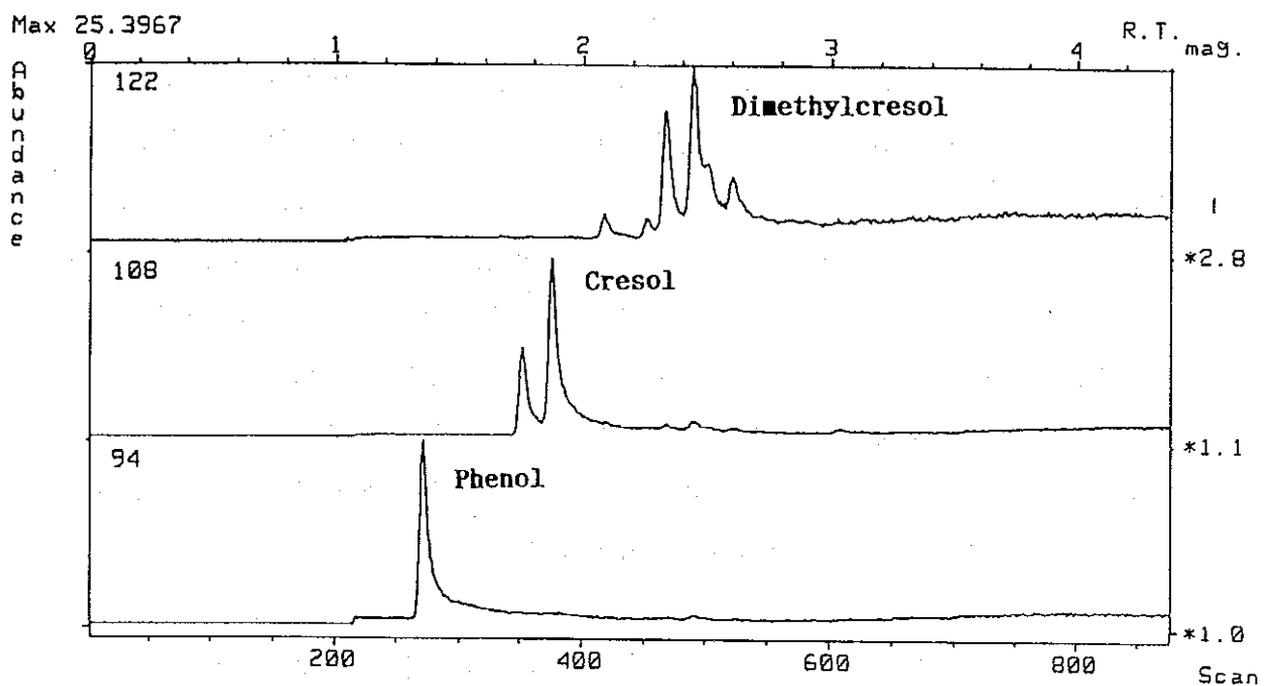


Figure 6-5(4) SIM Chromatogram of Phenols

6-2 石油汚染におけるエマルジョン

O/W型およびW/O型の2種類のエマルジョンにより、様々な形態の慢性的な石油汚染が引き起こされている。前者のO/W型エマルジョンは、水を連続相としているため、水と類似の挙動を示す。このため、重力式の分離装置では油水分離が行われないうまま河川へ流出する。この結果、河川の沿岸を汚染しつつParia湾へと流入し、湾の汚染を引き起こしている。後者のW/O型エマルジョンは、水から分離された後に形成されたものであるが、容易に油水分離しない強固なエマルジョンを形成している。Point Ligoure 近辺の海岸線に沿ったダムおよびキャッチで、粘着性のあるこのエマルジョンを観察する事が出来る。これらのエマルジョンは、上流の石油施設から流出したものと考えられる。

O/W型エマルジョンは水と混ざり合う性質を有している。原油生産時の分離水のエマルジョンは、この様に水と任意に混じり合う性質を有しているため、調査対象地域の油汚染対策を深刻かつ困難なものとしている。すなわち、河や海と云った公共水域へいったん放出されると、油を回収することはほとんど不可能となる。表面に浮上している油と異なり、その被害は表層部に留まらず、河や海の底部にまで及ぶ。このタイプのエマルジョンによって引き起こされる油汚染は、その汚染がめざましく、目につき易いものではあるが、単に表面的なものに留まらないことを、留意しておく必要がある。このエマルジョンは泥水状の外観をしており、河川や海のこのエマルジョンが流入する場所ではこの泥水状の水の色を観察する事が出来る。このエマルジョンは、調査地域のあらゆるタンクファームから流出している。このため、このエマルジョンは、この地域のいたるところで見いだす事が出来、また水域での汚染を引き起こしている。また、このエマルジョンは水と混じり易いことより、土壌から地下水面まで浸透し、種々の汚染と共に地下水の汚染を引き起こしていることが推察できる。

W/O型エマルジョンに関する問題が、O/W型エマルジョンの問題に比べより簡単と云うわけではない。ダム、キャッチ、河あるいは海といった環境中でこのタイプのエマルジョンが見いだされる事実は、このエマルジョンが石油施設か

ら流出してきたことを示唆している。O/W型エマルジョンと異なり、このW/O型エマルジョンはそれと接触するものに付着し保持される。このエマルジョンは水と油に破壊分離され難いため、油水分離器に蓄積され、最終的には環境中へと放出される。このため、川岸や海岸は特に汚染を受けている。

表6-7に代表的油田の原油生産量および同伴水（エマルジョン）の量を示す。

Table 6-7 Production of Emulsions

(Unit: barrels per day)

Oilfield	Oil	Water	Oil/Water Ratio
Forest Reserve (Thermal)	920	8,000	23/200
Forest Reserve (Non Thermal)	3,000	2,000	3/2
Forest Reserve (T & NT)	3,920	10,000	39.2/100
Point Fortin (Non Thermal)	3,300	800	33/8
Guapo (Thermal)	1,400	7,400	7/37
Guapo (Non Thermal)	700	50	70/5
Guapo (T & NT)	2,100	7,450	21/74.5
Central Los Bajos (Thermal)	1,600	6,400	1/8
Central Los Bajos (Non Thermal)	350	200	7/4
Central Los Bajos (T & NT)	1,950	6,600	13/44
Fyzabad (Thermal)	400	3,000	2/15
Fyzabad (Non Thermal)	1,600	1,100	16/11
Fyzabad	2,000	4,100	20/41

Note: *Thermal Fields are those fields where enhanced oil recovery by steam injection is practiced.
 *T- refers to Thermal Fields.
 *NT- refers to Non Thermal Fields.

6-3 エマルジョンの破壊

エマルジョンを解消して二つの液層に分離するには、様々な方法があるが、一般的には乳化剤を化学的に破壊したり、加温したり、また何らかの方法により分散質を会合粗粒化させ分離を行う方法が採られる。W/O型エマルジョンとO/W型エマルジョンではその処理方法が異なる。本調査の対象としているエマルジョンの内、W/O型エマルジョンは、油井から産出する原油エマルジョンがその代表である。このエマルジョンはタンクファームにて油水分離が行われ、現在水分規格2.0%以下でパイプラインにて製油所へ送油されている。このタイプのエマルジョンでは、水滴の粒径が0.01ミクロンから数10ミクロンまでが安定であり、これ以上の粒径では、不安定とされている。また、エマルジョン中の含水比率は、最大30%~40%であって、これ以上の水相は、フリーウォーターとして自然状態で分離してくる。トリニダッド・トバゴ国の油田の場合、Forest Reserveの一次回収の原油エマルジョンは、含水率が約30%強の、原油を連続層としたW/O型の均質なエマルジョンであるに対し、Bernsteinのサーマルの原油エマルジョンでは含水比率が85%と高いために、W/O型の原油層と、O/W型のフリーウォーターに分離している。

一方、W/O型原油エマルジョンを油水分離した後の水相は、O/W型エマルジョンを形成している。このエマルジョンは微細な油滴が水相中に分散しており、粒径は0.1ミクロン以下から数10ミクロンが安定である。油分濃度は数100ppmから数%までである。石油汚染の主たる問題点は、このエマルジョンが十分に処理されないまま環境中に放出されることにある。

以上より、油汚染防止のためエマルジョンを破壊し、油層と水層に分離するためには、W/O型の原油エマルジョンを破壊し清澄な分離水を得る方法と、O/W型エマルジョンである分離水をエマルジョン破壊して清澄水を得る、二つの方法があると云える。以下では、これらを考慮して、エマルジョン破壊技術のいくつかについて述べる。

6-3-1 W/O型エマルジョンの破壊

現在トリニダッド・トバゴ国の南部油田地域で使用されている設備は、主として、下記を組み合わせたものであり、各油田の状況に応じてその操作条件が最適化されている。ほとんどの場合W/O型エマルジョンブレイカー（EB）を使用する。トリニダッド・トバゴ南部油田地域では、油田の規模、原油の性状などから、下記の内、タンクセパレーションおよびヒータートリーターを中心とするのが妥当と考えられる。

3相セパレーター

ガス／原油／水を同時に分離する。通常は、2相セパレーターを直列2～3基設置し、ガスと液体を分離したのち次の処理プロセスに送る。

タンクセパレーション

ガスを分離した原油エマルジョンをそのまま貯油タンクに送り、静置して水を分離する。原油エマルジョンの性質にもよるが解乳化剤の添加量の多いプロセスである。バッチトリートメントであり下層の水を排出したのち上層を商品原油とする。

ヒータートリーター

海上油田や高流動点原油処理に多く用いられる。加熱によりエマルジョン破壊のスピードを上げるもので、同時に分離を行う場合と貯油タンクに送り静置分離する場合とがある。

電気デハイドレータ デソルター

生産量が大きく、地層水の塩分濃度と泥分が多い油田で使用される。石油精製の第一段階で装置腐食を防ぐために、原油を処理するのに多用されている方法でもある。フレッシュウォーターを添加して塩分や泥分を水相に移行させエマルジョンを連続的に破壊する。

原油エマルジョン中の水滴粒子の表面には天然の安定剤が、複合して吸着して

皮膜を形成し、物理化学的に平衡な状態を保っている。W/O型EBの作用機構は、油中に分散する水滴に作用し、天然の乳化剤や微細な鉱物質により安定化した安定状態を破壊する事によって、水滴を融合し、ついには水層と油層に分離する事である。従って、一般的にEBは油層に溶解した後、水滴表面に移行する性質を持っている。

6-3-2 O/W型エマルジョンの破壊

一般にO/W型エマルジョンの破壊には、リバースエマルジョンブレイカー(REB)が有効であるとされている。水中でコロイド状に分散している油滴粒子の表面はマイナスに帯電しており、粒子同士が相互に反発し合って安定した分散状態にある。酸あるいはプラス(カチオン)の電荷を持った無機凝集剤や有機凝集剤を添加すると、粒子表面が荷電中和され微小なフロックを形成する。さらに高分子凝集剤を添加すると架橋作用によって粗大化したフロックが形成され、油水分離が容易に行えるようになる。また、エマルジョンを安定化させている界面活性剤が存在し、その界面活性剤がアニオン性である場合、酸の添加は界面活性剤の解離を抑制し、エマルジョンの破壊に有効である。

以下にO/W型エマルジョン(含油排水)の処理およびO/W型解乳化剤の特徴について記した。

(1) 含油排水の処理

原油エマルジョンから分離された水には、多かれ少なかれ原油や懸濁物質が含まれているため、原油汚染防止の必要性に従って、次のような段階で処理設備が導入されるのが一般的である。

ピット、オイルスキマー

最もシンプルで上層の油を回収し、下層の水を排出する。薬剤の使用は一般的でない設備である。

A P I、P P I、C P I

横流式の浮上装置で、油滴を浮上させ懸濁物質を沈降させる。油分の回収も目的である。

凝集沈殿装置

無機及び有機高分子凝集剤を用いてフロックを形成させ沈降分離させる。処理廃水の清澄化が目的で、フロックは廃棄物となり、大量の場合その処理が次の問題となる。

凝集加圧浮上装置

処理水の一部を加圧して空気を溶解させ、常圧に戻すと溶け込んでいた空気が微細気泡となって遊離する。この微細気泡をフロック表面に付着させ浮上分離する。

砂ろ過法 活性炭吸着法 微生物処理法

上記までの処理法でまだ不十分な場合使用される。

(2) O/W型エマルジョンの凝集破壊

1) 特徴

産出原油エマルジョンから分離された地層水中に、O/W型エマルジョンとして残存する原油の油滴および懸濁物質を浮上分離、あるいは凝集沈殿させて除去するために添加する。概念的には、帯電して安定化している原油および懸濁粒子に対し、電解質溶液を添加して電氣的に中和して平衡を崩し、凝集合一させてオイル相を浮上させるか、あるいはフロックとして沈降/浮上させる。

2) 使用方法

有機高分子電解質水溶液は、高粘度であるため、0.1~0.5%に希釈して添加する。添加量は、処理水に対して、有効成分として10ppm以下が一般的である。大量に使用すると逆にエマルジョンが安定化する事がある。REBの選択もEBの場合と同じくフィールドでのジャーテストにより、その効果および添加量の確認

を行う。凝集沈殿、あるいは凝集浮上法のようにフロックを形成させるとそのフロックの廃棄処理が必要である。オイル／水相に分離する事が望ましいが、基本的には、環境汚染を引き越さない排水にまで処理しなければならない。

6-3-3 現在トリニダッド・トバゴ国で実施している油水分離の現状

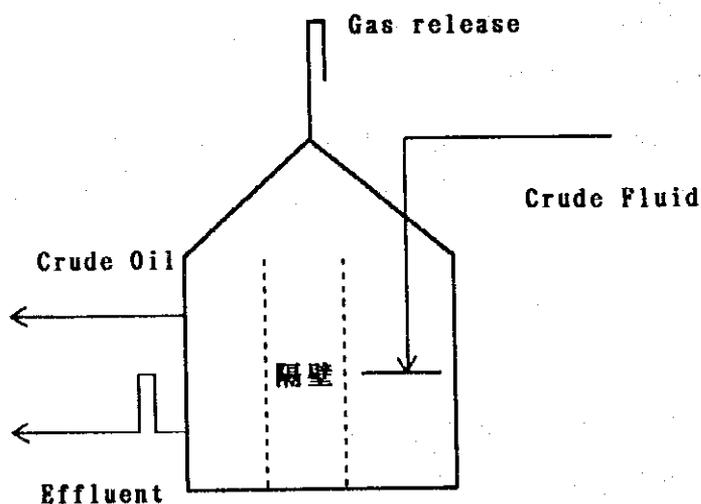
(1) 設備と油水分離プロセス

トリニダッド・トバゴ国の南部油田地域にて実施されている油水分離と、分離水からの油分回収のプロセスは以下の通りである。

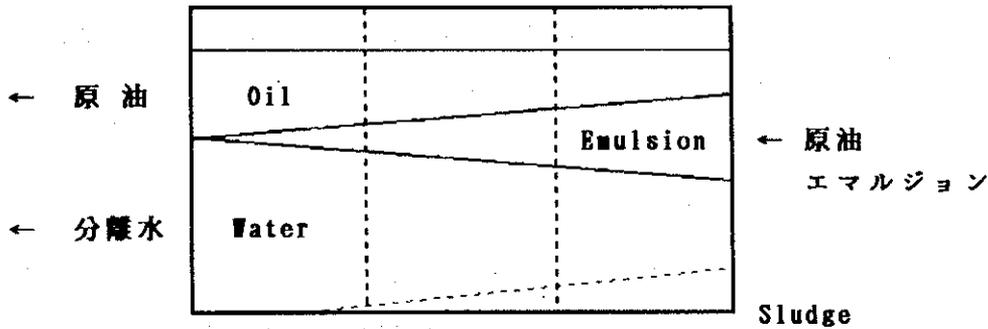
いくつかの例外はあるものの、基本的には、各ギャザリングステーションからタンクファームに送られてくる含水原油エマルジョンは直接ウオシュタンクに導入され、ここで一定の温度、滞留時間で連続的に油水分離が行われる。(エマルジョンブレイカーの添加は後述する)

以下に、ウオシュタンクおよびウオシュタンク内の分離の状態を概念的に示す。

(WTの構造)



(WT内の分離想定図)



この滞留時間の中にトップオイルと分離水に分離される。通常のタンクセパレーション型油水分離設備である。この地域の重質油の性格からして、タンクファーム毎の油水分挙動に大きな差異は無いと考えられる。以下にBernstein タンクファームの油水分離の特徴を記す。

- ・原油エマルジョンの油水分離によって得られた分離水はかなりの油分を含んでいる。特にサーマル油田の分離水は10,000ppm あるいはそれ以上に達する。
- ・分離水は極めて安定なO/W型のエマルジョンで、そのままでは数カ月放置してもオイルの分離浮上は起こらない。従って若干のリバースエマルジョンブレイカーを添加してAPIセパレーターに導入し、浮上するオイルをスキマーで集め、ピットに蓄える。ピットのトップオイルを間欠的にウオシユータンクに返し、原油エマルジョンと共に油水分離を行う。
- ・フィスカリゼーションタンクに貯留された原油は更に静置分離によって、ドレン水を切ってパイプラインスペックに合格させて製油所に送られる。この際のドレン水は上記のAPIセパレーター分離器に戻される。

(2) 油水分離における薬剤の使用

何れの油田でも原油エマルジョン (W/O) に対しては解乳化剤 (EB) を、

分離水（O/W）に対してはリバースエマルジョンブレイカー（REB）を使用している。

Appendix 6-1、Appendix 6-2に本項および次項の「エマルジョン破壊試験」に記載のEB、REBの特徴についてまとめた。

1) 原油エマルジョンの油水分離

原油エマルジョンの油水分離は、第一義的に、分離のトップオイルの含水率をパイプラインスベックに合格する水準に下げられるために行われる。このため、解乳化剤の注入点はアップストリームのギャザリングステーションで行われており、Central Los Bajos 場合、40ヶ所以上あるTBの内、産出量の多い4～6ヶ所で添加している。他のギャザリングステーションでは無添加である。解乳化剤を添加した原油と未添加の原油はパイプラインで混合されタンクファーム到達するまでに混合されて効果を発揮する。

このような方法は通常どこの油田でも行われている方法であり、EBの選択が正確であれば問題はない。表6-8にいくつかの油田で使用されている解乳化剤およびその使用量を示す。

Table 6-8 Emulsion Breakers Used in the Study Area

Oil Field	Production Method	Emulsion Breaker	Dosage (Gallons/day)
Bernstein	Primary	Petrolite V-3	5
		PCD 101B	2
	Thermal	So-Chem D-503	4
		Witco JM-29	4
Pt. Fortin	Prim. & Therm.	So-Chem D-503	-
Central Los Bajos	Prim. & Therm.	Petrolite RP-881	46
Pt. Fortin	Primary	PCD 110	85

このように各油田ごとに銘柄の異なるケミカルスを使用しているが、添加量は低レベルで所定の性能を発揮している。

2) 含油分離水の清浄化

ウオッシュタンクでの滞留時間は10ないし20時間程度であるにもかかわらず、サーマル油田の分離水は多量の油分を、オイルインウォーターの形で含んでいる。Bernstein サーマルを例にとると、10,000 ppmあるいはそれ以上の油分が残存し、公共水域への排水に至る処理設備に大きな負荷をかけている。

分離水にはWTの出口でREB（ポリマー）を添加し、油滴を凝集して、APIセパレーターでの浮上分離を促進しているが、APIセパレーターを観察したところではオイルの回収はさほど効率良く行われているようには見受けられなかった。例えばBernsteinのAPIセパレーター出口の油分は通常値で約600ppm、最大では1,000ppmを越えるため、公共河川に多大な石油汚染を引き起こしている。

現在使用中の凝集剤を表6-9に示す。安価で取扱いの良い低分子量のカチオン系凝集剤が選ばれている。Bernstein サーマルの分離水では15ppm程度添加しているが、前述の様に、油水分離は不十分である。

Table 6-9 Reverse Emulsion Breakers Used in the Study Area

Oil Field	Prod. Method	R-Emulsion Breaker	Dosage (Gallons/day)
Bernstein	Thermal	Witco C-5553 Amer. flocc 42	4
Pt. Fortin	Prim. & Therm.	WE-93	4
Central Los Bajos	Prim. & Therm.	Drew 425-EP	17
Pt. Fortin	Primary	Brexit 8072	24

3) APIセパレーターのスキムオイルの処理

Bernstein サーマルの場合、REBを添加した分離水はAPIセパレーターに導入され、その浮上油分は3段のスキマーで回収されてオイルピットに集められる。

オイルピットのトップオイルは貯まり次第、間欠的にポンプでWTに戻され原油エマルジョンと共に油水分離にかけられる。このトップオイルには約35%の水分を含み、且つ様々な夾雑物を含んでいるため、WTにおける原油エマルジョン本来の油水分離に影響を与えている可能性がある。

6-4 エマルジョン破壊試験

6-4-1 現在使用中のエマルジョンブレイカーの効果確認試験

ギャザリングステーションで解乳化剤が添加される前に採取された原油エマルジョンは、その時点で既に22%の原油層と78%の泥水の様な色の含油水層に分離している。原油層の水分量は34%であり、含油水層は約1.5%の原油を含むO/Wエマルジョンである。

このような原油エマルジョンにあっては、分離する分離原油の量が少ないため、実験室レベルで通常行われているボトルテストによる解乳化剤の性能を評価するための油水分離後の分離原油のBS/Wの測定は出来ない。従って、解乳化剤の評価としては、分離水の量と分離速度および分離水の清澄性を判断の規準とするのが妥当と考えられる。恒温水層と100mlのボトルを用いた国際的に採用されているボトルテスト法に従って、現在Bernsteinで使用している解乳化剤と、重質原油に効果的と考えられる各種の解乳化剤との比較試験を実施した。以下に、BernsteinサーマルおよびForest Reserveプライマリーの原油エマルジョンを用いた効果の確認試験の結果について記す。

(1) Bernstein サーマル

表6-10にテストを行ったエマルジョンブレイカーとテスト条件を示す。テスト結果を要約すると以下の様である。

Table 6-10 Performance of Emulsion Breakers (1)

(Sample: Bernstein/Thermal)

Run No.	1	2	3
Emulsion Breaker	D-503 RP-881 E-1 F-924	D-503 M-228D D-154 254 F-771 F-661	D-503 P-50 F-919 G-1 M-114
Temp. degree C	60	50	60
Dosage (ppm)	20, 50	50	100

- ・ 現在使用中の D - 5 0 3 が最も効果的であり、この油田に適応した選択と判断出来る。
- ・ 分離された水は解乳化剤添加の前の含油分離水とほとんど差がない。分離水の改善を意図して各種の解乳化剤によるテストを行ったが、含油分離水の改善を促すような解乳化剤は見いだせなかった。
- ・ 含油分離水の油分は容器への付着、若干の油分浮上等の経時変化があるため測定時の時期によって変わるが、およそ10,000ppmから15,000ppmである。

(2) Forest Reserveプライマリー

表 6 - 11 にテストを行ったエマルジョンブレイカーとテスト条件を示す。テスト結果を要約すると以下の様である。

- ・ 油水分離の状況は、サーマル原油エマルジョンと同様、分離速度が速い。
D-503、PCD-101D 共に国際水準に達した、かなり水準の高い解乳化剤といえる。特にPCD-101Dは分離速度が特に速い事から、低添加量での解乳化が可能で経済性の点では優れていると見なせる。しかしながら、分離水の濁りがやや強い傾

向がみられたため、実際の使用に際しては、この点の確認が必要と考えられる。

- ・ 解乳化の分離水はサーマルと異なり、淡い半透明で油滴、鉱物質等分散物質は無い。油水分離した界面はかなりハッキリしているが、界面下の分離水にフロック状のスラッジが発生し、ボトムに沈殿する。分離水部分の油分は約400ppmであった。
- ・ 分離原油のBS/Wは静置時間90分の時点で2.6%と高いがタンクファームでの静置時間が14時間30分であることを考慮すると、問題はない。

Table 6-11 Performance of Emulsion Breakers (2)

(Sample: Forest Reserve/Primary)

Run No.	4	5	6	7
Emulsion Breaker	D-503	D-503 M-109 F-154 M-228D	PCD-101D D-154	PCD-101D D-503 RP-881 V-3 2W-116 R-443 NO.254
Temp. degree C	45	45	45	45
Dosage (ppm)	20-110	20	20	100

6-4-2 凝集剤の効果確認試験（有機系凝集剤）

種々の凝集剤をエマルジョンブレイカとして使用し、O/W型エマルジョンの破壊試験を行った。試料水はBernstein タンクファームにて採取した排水を用いた。試験を行った凝集剤は、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性系の高分子凝集剤およびポリアミン系オリゴマータイプの凝集剤である。試験はボトルテストで行い、添加量は最高100ppmとした。添加後の凝集効果、フロックの状態、液の透明度等を観察し、その効果を観察した。

(1) 凝集剤のタイプ別の評価

表6-12にテストを行った凝集剤およびテスト条件を示す。

最も効果にあったのは試作品の2品目とKP-1200Bであった。この条件では分離水中の油分の融合浮上は極めて速く、十数分で顕著な油分の浮上と水層の清澄化が見られた。タンクファームの滞留時間に合わせて10時間経過した時の水層の油分は、試作品Aの場合408ppmであった。

Table 6-12 Evaluation of Coagulant by Type

1.	Polyacrylamides	Nonions:	NP-800
		Cations:	KP-108 ^(*1) , KA-005 ^(*2) , KP-1200B ^(*3)
2.	Special Cations:		K-405, HC-100
3.	Polyamines:		Trial A, Trial S-0.1
Condition of Treatment		Dosage:	100ppm, Temp.: 50 deg. C

Note: (*1): Weak, (*2): Medium, (*3): Strong

(2) 凝集剤のグレード別の評価

表6-13にテストを行った凝集剤およびテスト条件を示す。

ポリアミン系凝集剤はいずれも効果的であり、優劣の差は若干あるが大差ない結果が得られた。

高分子凝集剤のなかでは KP-1200 B、KP-1200 S、KP-204 B、KP-1227 Bに同程度の効果がみられた。

オイル性状の観察では、全体的に高分子凝集剤によって浮上合体したオイルはポリアミン系と比較して流動性が悪くなる傾向がみられた。

Table 6-13 Evaluation of Coagulant by Grade

Polyacrylamides	Strong Cations: Medium Cation: Neutral: Weak	KP-201 G, KP-1200 B, KP1200 S KP-204 B, KP-206, BH KP-1127 B, KA-003, KA-205 Cation: KP-1207
Polyamines:	Trial A, B(1), (2), (3) S-0.1, S-0.3, S-0.6	
Condition of Treatment	Dosage: 100ppm, Temp.: a50 deg. C	

(3) 良好な清澄性を示す凝集剤の最低有効添加量の検討

ポリアミン系凝集剤の試作品 A、S-0.1および(1)の3種類と、参考のため高分子凝集剤のなかで比較的效果のあった KP-1227 Bについて添加量 100ppm～20ppmの範囲で最低有効添加量を試験した。

その結果、ポリアミン系凝集剤はいずれも 100ppm～35ppmの範囲で所定の効果を発揮した。特に試作品(1)は添加量20ppmで清澄化を示し、処理水の残存油分は306ppmであった。

6-4-3 無機系凝集剤および酸による効果確認試験

前述「6-4-2 凝集剤の効果確認試験」と共に、エマルジョンの前処理の可能性を探るため、無機凝集剤および酸を用いたいくつかの試験を行った。試験に供したエマルジョンは、Bernstein タンクファームのサーマルのウオシュタンク (#16) のブリード水であり、実施した試験項目は、

- ・ケロシンによるエマルジョン中の油分の抽出
- ・無機塩類によるエマルジョンの破壊と油分の凝集、分離
- ・酸によるエマルジョンの破壊

の3項目である。以下にこれらの結果について記す。

(1) ケロシンによるエマルジョン中の油分の抽出

試料エマルジョンに対するケロシンの添加量の比率（ケロシン／試料エマルジョン）を0から1の範囲で変化させ試験を行った。試料はケロシンを添加後、手で激しく振盪し、その後の抽出の状態を観察した。また、いくつかの試料については、エマルジョン中の油分濃度の測定を行った。

表6-14に結果を示す。原油成分はケロシンと任意の割合で溶解し合うと考えられるので、エマルジョン中の油分がケロシン中へ抽出されるか否かは、エマルジョン中の油分とケロシンの物理的な接触効率の良否にかかっていると考えられる。振盪後、ケロシンは茶色に着色し、エマルジョン中の油分の一部が抽出されている事が確認されたものの、エマルジョン側の外見はほとんど変化は無かった。また、エマルジョン中の油分測定結果でも、ケロシンによる抽出を行った場合と行わなかった場合の、有意な差は得られなかった。これは、既に述べたごとく、エマルジョン中の油滴が1ないし10ミクロンと極めて小さいため、通常の機械的な振盪ではケロシンと油滴が十分な接触が行えず、このため抽出が行われないものと考えられる。

Table 6-14 Extraction of Dispersed Oil Particles by Kerosene

Kerosene/Sample (mg/l)	Oil & Grease in Water Phase	Appearance/ Effect
0	8,910	(Original Sample)
0.2	-	No effect Brown colored(*)
0.3	-	No effect Brown colored(*)
0.4	7,500	No effect Brown colored(*)
0.5	9,040	No effect Brown colored(*)

0.5	7,500	No effect Brown colored(*)
0.7	-	No effect Brown colored(*)
0.8	-	No effect Brown colored(*)
1.0	-	No effect Pale brown colored

(*): Color of kerosene phase

(2) 無機塩類によるエマルジョンの破壊と油分の凝集、分離

塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カルシウム (CaCl₂) および塩化第二鉄 (FeCl₃) の3種類の無機塩類を用いて試験を行った。試験は、各々の塩を試料のエマルジョンに添加し、手で振盪した後静置し、エマルジョンの破壊の状態、分離液の清澄度等を観察した。塩類の添加量は、0.1wt%から5wt%を目安とした。

表6-15に結果を示す。これら3種類の塩類は全てエマルジョン破壊作用があることが確認されたが、その効果には塩類の種類による差がある。添加量による効果は、塩化第二鉄が最も大きく、次いで塩化カルシウム、塩化ナトリウムの順となる。エマルジョンが破壊され凝集が起こるための最少の添加量は、エマルジョンの分散質すなわち油分の濃度、粒径、pH、温度等により変化するが、今回の試験では次の数値が得られた。

	NaCl	CaCl ₂	FeCl ₃
添加量 (wt%)	3.0	0.6	0.05

これは、エマルジョン中の粒子の凝集が、帯電したその粒子表面の中和により起こることを考えれば、電荷の大きい塩の順に効果の大きいことが理解できる。塩化第二鉄は少量の添加でエマルジョン破壊の効果を得られるものの、生成したフロックが水と分離し難いこと、塩化第二鉄そのものの腐食性が高いこと、処理水が酸性化する等の問題がある。塩化ナトリウムはエマルジョン破壊の効果は認

められたものの、添加量が多いため、実際に使用するには、経済性および処理水の塩濃度が高くなることが問題である。塩化カルシウムは、添加量による効果は塩化第二鉄に劣るものの、生成したフロックの水との分離がよく、また、塩化第二鉄に比べると腐食性が少ないため、この三種類の塩の中では最も優れていると云える。以上の結果より、今回試験を行った三種類の無機塩以外の塩、例えば、硫酸アルミニウム（硫酸バン土）、硫酸鉄等でもエマルジョン破壊効果を上げ得ると予想される。

Table 6-15 Breaking of Emulsion by Inorganic Salts

Salts (wt %)	Content of Salts (*)	Appearance/Effect	Oil & Grease in Water Phase (mg/l)
NaCl	0.309	No effect	-
NaCl	0.686	No effect	-
NaCl	1.046	No effect	-
NaCl	2.994	Small effect	-
NaCl	5.130	Slightly light brown Effective	-
NaCl	7.010	Light brown Effective Yellow, Opaque	-
-	0	(Original Sample)	6,466
CaCl ₂	1.103	Small effect	1,006
CaCl ₂	2.030	Pale brown Small effect	1,148
CaCl ₂	3.088	Pale brown Small effect	958
CaCl ₂	4.996	Pale brown Effective	209
CaCl ₂	10.041	Pale brown Effective Pale yellow	215
FeCl ₃	0.0234	No effect	-
FeCl ₃	0.0380	Small effect	-
FeCl ₃	0.0497	Brown Effective	-
FeCl ₃	0.0730	Yellow Effective	-
FeCl ₃	0.0964	Pale yellow Effective Pale yellow	-

Note: (*) Color of the water phase

(3) 酸によるエマルジョンの破壊

試料のエマルジョンに塩酸 (HCl) を添加し、種々の pH におけるエマルジョンの破壊状態、凝集の状態を観察した。

表 6-16 に結果を示す。エマルジョンには乳化剤が含まれていることが多いが、この乳化剤がアニオン性の界面活性剤である場合、このエマルジョンに酸を添加すると、界面活性剤の解離が抑えられ、エマルジョンの破壊が起こることがある。今回の試験では、pH が約 4.5 以下でエマルジョンの破壊が起こり、油分の凝集が観察された。これは、このエマルジョンの安定化にアニオン性の物質が関与している事を暗示している。

Table 6-16 Breaking of Emulsion by Acid

Acid	pH	Appearance/Effect
HCl	7.0	No effect
HCl	6.0	Color unchanged, Scum upper layer
HCl	5.5	Brown, Scum upper layer
HCl	5.0	Light brown, Scum upper layer
HCl	4.5	Light brown, Scum upper layer
HCl	4.0	Pale yellow, Scum upper layer
HCl	3.5	Clear yellow, Scum upper layer

6-4-4 スキムオイルの油水分離

既に述べた様に、API セパレーター分離器から得られるスキムオイルは、水分 30% ないし 40% を含む強固なエマルジョンを形成している。現在このスキムオイルはピットへ集められた後、ウォッシュタンクへ戻されている。このスキムオイルのエマルジョンを破壊し、油層と水層に分離する可能性を探るため、以下のテストを実施した。テスト用の試料は、第 1 次現地調査にて採取した Bernstein タンクファームのスキムオイルを用いた。表 6-17 にスキムオイルの分析値を示す。

Table 6-17 Properties of Skimmed Oil

Specific gravity	0.972	Pycnometer
Water content, wt%	34.6	Xylene method
BS&W, wt%	36.0	Centrifuge method

Source: study team

テストは、いくつかのEBをスキムオイルに添加し、その分離状態を見る第一段処理法と、第1のEBを添加後、その上層油を抜き取り、これに第2のEBを添加してその分離状態を見る二段処理法を行った。表6-18にこれらのテストの条件を示す。

Table 6-18 Test on Skimmed Oil.

	One-Stage Treatment			Two-Stage Treatment	
Demulsifiers	D-503 M-12M M-198 M-228D RP-881			M-198/M-12M M-198/DBSN M-228D/M-12M	
Dosage, ppm	1,000	1,500	2,000	500 - 1,000	500 - 2,000

Source: Study team

第一段処理、第二段処理共に、スロップオイルの油水分離に実績を持つEBを用い、通常の添加量を大きく越える濃度で使用したにも拘らず、効果を有するEBは見いだされなかった。また、第二段処理では、第一段処理に比べ、分離水は幾分増えたものの、水分の分離は含有水分の30%程度が最大であり、実用的な油水分離を行い得るEBを見いだす事は出来なかった。

結局、これらのスキムオイルの処理は、EBを用いる油水分離では不可能であり、焼却処理に依るしかないものと考えられる。

6-5 エマルジョンに関する問題と結論

以上、トリニダッド・トバゴ国の南西部油田地域において、油汚染の原因となっていると考えられるエマルジョンについて、様々な観点より、観察、試験等を実施した。これらより得られた知見、事実等をまとめると次のようである。

1. 油田から産出する流体は、原油と水の混ざった原油エマルジョンを形成して

いる。通常このエマルジョンの含水比率は最大30~40%である。一例として、Forest Reserveプライマリーの原油エマルジョンの場合、含水率が約30%強の、原油を連続相としたW/O型の均質なエマルジョンである。しかしながら、サーマルの油田からの含水原油は含水比率が高く、地表に産出される時点でW/O型の原油相と、O/W型のフリーウォーターに分離している。Bernstein サーマルの場合、この原油エマルジョンの含水比率は約85%である。

2. 含水原油を油水分離した後の水相は、O/W型エマルジョンを形成している。このエマルジョンは微細な油滴が水相中に分散しており、粒径は0.1ミクロン以下から数十ミクロンであり、油分濃度は数100mg/lから数万mg/lである。特に、サーマル油田のこのタイプのエマルジョンは、泥水状の外観で、油分濃度が10,000mg/l以上で、かつ極めて安定している。
3. トリニダッド・トバゴ国の油汚染の大きな原因の一つは、上述のO/W型エマルジョンの一部が、そのまま公共の水域へ放出されていることにある。
4. このO/W型エマルジョンの油滴は、油滴径が0.1以下から10ミクロンの間に分布しており、平均粒径は約2.5 ミクロンである。顕微鏡観察では、油滴はきれいな球形を保って水中に均一に分散しており、シルト等の微細な無機物質表面に吸着して安定化している様子は見られなかった。何らかの天然の安定剤によりエマルジョンが安定化されていると考えられる。
5. 従って、このままの状態では、油滴粒径が小さすぎるため、APIセパレーター、CPI等の重力式油水分離装置では油水分離は行えない。油水分離を行うためには、エマルジョンを破壊し、油滴を会合粗粒化させる必要がある。
6. O/W型エマルジョンを破壊して、油層と清澄な水層に分離する方法の一つとして、含水原油を油水分離した後の分離水である、O/W型エマルジョン

に、適当なリバースエマルジョンブレイカー（REB）を添加し、これによりエマルジョンを破壊し、清澄な水層を得る方法がある。

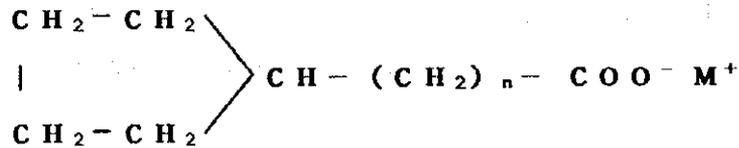
7. いくつかのREBでエマルジョン破壊効果が確認された。この内、有機系凝集剤では、カチオン系高分子凝集剤およびポリアミン系凝集剤の高い効果が確認された。無機系凝集剤では、試験を実施した塩化ナトリウム、塩化カルシウムおよび塩化第二鉄の全てに効果が確認された。
8. 以上より、油分を含んだ分離水、すなわちO/W型のエマルジョンにREBを作用させ、エマルジョン破壊による油水分離を行うことは十分に有効であると考えられる。
9. 一般に油分を分散質とするO/W型エマルジョンの破壊には、凝集処理が有効とされている。この様なO/W型エマルジョンに、REBの添加、加圧浮上と云った一連の操作をほどこした場合、水中の微細な油滴は、ほぼ完全に分離され、分離後の水中の油分濃度は10mg/l以下になるのが普通である。

上記では、油分を含んだ分離水であるO/W型エマルジョンの破壊に、いくつかのREBが有効であることが確認された。実際の試料水を用い、REBを添加しエマルジョンを破壊後、加圧浮上による油水分離試験を行ったところ、目視上は極めて清澄な水が得られた。これは水中に分散していた微細な油滴が、ほぼ完全に分離されていることを示している。しかしながら、これらの清澄水中の油分濃度をN-ヘキサン抽出による重量法、あるいは四塩化炭素抽出-赤外線吸収法により分析を行ったところ、処理目標値の50mg/lを越える60mg/lないし139mg/lの値となった。これは、処理後の清澄水中に溶解性の物質が存在しており、この物質がN-ヘキサンあるいは四塩化炭素に抽出されて油分として検出されたものと考えられる。目標値の50mg/l以下を達成するためには、この溶解物質に関する知見が必要であり、このため、GC/MSを用いて、溶解物質の成分分析を行った。

10. GC/MS分析では、まずTIC法により有機物質の定性を行った。本法では、分子量が約1,000程度以下の全ての有機物質に感度を有するため、数10ppm程度の有機物質が存在すれば、定性が可能である。本分析では、高濃度の単一の特定物質の存在は認められなかったが、ベースラインを押し上げている何らかの有機物質の存在が確認された。これらを、日本にて入手したナフテン酸の標準を同一の方法で分析した結果と比較したところ、保持時間は若干異なるものの、類似のマスペクトルが得られた。また、ピークのパターンも類似のものが得られた。また、SIM法により、パラフィン類、ナフテン酸類、フェノール類および脂肪酸類について定量を行ったところ、パラフィン類、フェノール類および脂肪酸類については、1mg/lあるいはそれ以下の濃度の存在が認められたのみであった。これに対し、ナフテン酸類は約15ないし60mg/lの存在が認められた。

11. 上記の同一試料について、N-ヘキサン抽出法による重量法、あるいは四塩化炭素抽出-赤外線吸収法による油分分析結果とGC/MS法による分析結果を比較すると、N-ヘキサン抽出法、赤外線吸収法がやや高い値を示す傾向はあるものの、同一オーダーの値を示している。これらの分析では、分析方法が異なること、ナフテン酸の標準が絶対的なものではないこと、GC/MS法では大きなピークを一つのピークと見なしていること等を考慮すれば、以上の結果はそれほど大きな差ではないと言える。従って、N-ヘキサン抽出法、赤外線吸収法で定量された物質の大部分はナフテン酸あるいはナフテン酸の誘導体であると考えられる。

12. ナフテン酸の誘導体は、原油の二次回収時に油井へ圧入した高温のスチームにより、原油中のナフテン酸と地層水中のナトリウム、カリウム等の塩類が結びついて生成したものと考えられる。シクロペンタンの場合について示すと次の様である。



(M⁺: Na⁺, K⁺ 等)

- 1 3. このナフテン酸の誘導体は水溶性であり、また、界面活性剤の性質を有しているため、原油エマルジョンを油水分離した後の水相のO/W型エマルジョンを安定化させる原因となっているものと考えられる。サーマル油田の分離水のO/W型エマルジョンが高油分濃度であるにも拘らず、極めて安定である原因は、このナフテン酸の誘導体によるものと考えられる。また、このO/W型エマルジョンが酸の添加によりエマルジョンが破壊されることは、酸の添加により界面活性剤すなわち、ナフテン酸誘導体の解離が抑制されるためと考えられる。ナフテン酸の誘導体は水溶性であるため、加圧浮上法では除去できず、加圧浮上処理後も油分として検出されることとなる。従って、このような成分を含む水の処理には、加圧浮上後、更に活性炭処理等の高度処理を行う必要がある。

- 1 4. 以上を要約すると以下の様である。

- ・含水原油の油水分離後の分離水であるO/W型エマルジョンを破壊するためのREBは、いくつかの無機および有機の凝集剤でかなりの効果が確認された。本計画では、硫酸アルミニウム（明礬）を無機凝集剤として、有機凝集剤としては高分子凝集剤を使用する。
- ・サーマルの油田では、圧入したスチームにより、原油中のナフテン酸と地層中のナトリウム、カリウム等の塩が反応し、ナフテン酸の塩が生成しているものと推察できる。このナフテン酸の塩は、界面活性剤としてエマルジョンの安定化を助けている。また、水溶性であるために、加圧浮上法では完全に除去は出来ないが、フレオン、N-ヘキサン等の溶剤に抽出されて油分として検出される。従って、このエマルジョンを処理し、処理後の

油分濃度を目標値の50 mg/l以下とするためには、加圧浮上処理のみでは不十分であり、さらに活性炭処理等の高度処理が必要である。

- ・水と油の比率が30対70程度のW/O型エマルジョンは、薬剤使用によっても、通常環境では水と油に分離しない。これらはスロップ、境界エマルジョンあるいは中間層エマルジョンと呼ばれており、処理、廃棄の困難なエマルジョンである。これらの中のある部分は未処理のまま放出され、最終的に環境汚染を引き起こしている。このエマルジョンの処理法としては、焼却以外は無いと考えられる。

Appendix 6-1 Types and Components of Emulsion Breakers

Component(*1)	POAG	POAGE	POANAPE	LMS
Type(*2)	N or C	Weak A	N	Weak A
Name(*3)				
D-503	MA	SU		
RP-881	MA		SU	
PCD-101D		SU	MA	MI
E-1		MA		MI
F-924	MA			
M-228D	SU	SU	SU	MI
D-154		MA	SU	MI
NO254			MA	MI
F-771		SU	MA	MI
F-661		SU	MA	MI
P-50	MA			
P-51	MA			
F-919			MA	MI
G-1			MA	MI
M-114			MA	MI
M-109			MA	MI
2W-116			MA	MI
R-443	MA	SU	SU	MI

- (*1): POAG: Polyoxalkyleneglycol, POAGE; Polyoxyalkylene glycol ester, POANAPE; Polyoxalkylenenovolak type alkylephenol ether, LMS; Low molecular surfactant
 (*2): N: Nonionic, C; Cationic, A; Anionic
 (*3): MA: Major component, SU; Sub component, MI; Minor component

Appendix 6-2 Type of Reverse Emulsion Breakers

Type(*)		Molecular Weight	Name
Polyacrylamide	N	1,300	NP-800
	Strong C	300	KP-201 G, KP-1200 B, KP-1200 S
High Molecular	Medium C	400 - 600	KP-204 B, KP-206 BH, KA-005
	Medium AM	400	KP-1227 B, KA-003, KA-205
	Weak C	600 - 700	KP-1207, KP-108
Polyamine	Medium C		Trial A, B Trial (1), (2), (3) Trial S-0.1, S-0.3, S-0.6
Special Cation			K-405, HC-100

(*): A; Anionic, C; Cationic, N; Nonionic, AM; Amphoteric

