

オマーン国における石油随伴水のパイロットプラントを用いた連続処理試験

田崎 雅晴 小島 啓輔 岡村 和夫 Mark Sueyoshi

(技術研究所) (技術研究所) (技術研究所) (国際支店ドバイ営業所)

Pilot Treatment Trials for Different Oilfield Produced Waters in Oman

by Masaharu Tasaki, Keisuke Kojima, Kazuo Okamura and Mark Sueyoshi

Abstract

During the oil production process, oily waste water is coproduced at a rate several times that of oil. This water is known as produced water. Treatment levels and technologies are selected based on disposal method or reutilization objectives, environmental impacts, economics, and other such factors.

Polymer flooding is being used as an enhanced oil recovery (EOR) method in Oman. In polymer flooding, injection water of increased viscosity reduces mobility difference between water and oil, thereby improving sweep and oil recovery. The quality of polymer flood produced water (PFPW) is different from produced water (PW) without polymer, and various techniques are being studied for the effective treatment of PFPW.

A 50 m³/day capacity pilot plant was designed, fabricated, and utilized to conduct produced water treatment trials. Pilot treatment trials of produced water from three different oilfields in Oman were carried out by nitrogen microbubble flotation in conjunction with coagulation/flocculation. Filtration and adsorption treatment processes were tested as well.

概要

原油とともに生産される地下水である石油随伴水には、除去が困難な油分や金属が含まれる。その量は一般的に原油掘削量の 3～6 倍にもなり、産油国共通の最大の廃棄物である。特にオマーンでは随伴水の割合が高く、原油の 6～10 倍量になる。特に石油増進回収(EOR)技術の一つであるポリマー圧入法が適用された石油随伴水の水質は、従来の石油随伴水とは異なることが指摘されている。これら随伴水処理技術は、その処理目的、処理コスト、処理効率等を考慮した手法を選ぶ必要がある。

これら水質の異なる随伴水について、窒素ガスマイクロバブルを利用した凝集浮上処理をメインとし、アンスラサイト濾過、活性炭吸着を装備した、50m³/day 規模のパイロットプラントを用いて連続処理試験を行い、その除去性能を検討した。4 つのサイトの異なる水質の随伴水による試験を行った結果、どの随伴水においても良好な油分除去が確認された。

1.はじめに

石油随伴水は随伴水、石油同伴水と言われ、原油とともに生産される地下水を指す(図 - 1 参照)。その水量は膨大で一般に原油掘削量の 3～6 倍量と言われ、油田が古いほど水量は多くなっていく^{1), 2)}。そのため産油国共通の最大量の廃棄物と言われている。オマーンにおいては原油 1 に対して随伴水量が 8～10 と膨大な量の随伴水を排出している油井もある^{3), 4)}。現在、最大の随伴水を排出している油田においては、一日 20 万 m³ 以上の随伴水が排出されており、この量は首都マスカットの一日の上水使用量に匹敵する^{5), 6)}。その

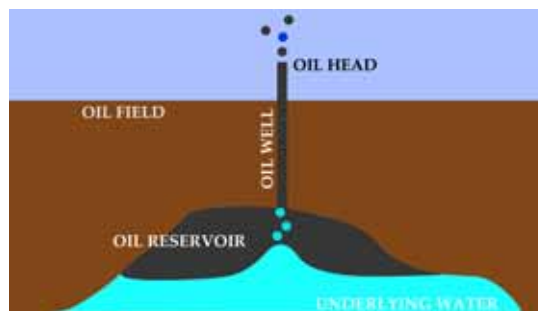


図 - 1 Schematic Diagram of Oilfield Produced Water

随伴水の中には非常に除去しにくい形態の油分や有害な重金属などが含まれている。

表 - 1 Properties of Oilfield Produced Water Samples

	salinity %	CODMn mg/L	CODCr mg/L	TOC mg/L	Oil mg/L	Ca mg/L
Site-1	0.42	23	81	36.9	28	40.0
Site-2	0.44	57	140	65.0	37	24.4
Site-3	0.70	7.2	69	3.9	10	116
Site-4	0.76	6.5	41	1.9	3	100
Site-5	0.98	8.5	48	9.8	19	126
Site-6	1.07	9.6	98	7.2	17	136
Site-7	2.03	13	220	16.0	16	481
Site-8	2.59	34	300	17.0	15	579
Site-9	15.6	18	1,300	2.4	41	11,000
Site-10	18.2	19	1,600	5.0	36	14,000
Site-11	23.4	57	1,500	77.0	18	17,000

オマーンにおける石油随伴水の多くは、一部外部処理会社へ委託してフローティングによる油分除去を行っている油田があるものの、多くは重力を利用して油水分離するだけの単純な処理システムで、排水の浄化というよりも油の回収を経済的に行なうという視点に立って構築された油水分離システムを用いている。ヒーターで暖められた原油は油水をスキミングし、更にそこからの排水が CPI Separator で経済的かつ単純な装置によって処理した後に、地下に返送されている²⁾。

オマーン北部の油田の場合、原油掘削に伴う帯油層の圧力低下の防止のために随伴水は全て帯油層に再注入されている。一方南部の場合は、こうした圧力低下がないため、帯油層より浅い地下水層に廃棄されてきた^{5), 6)}。

しかし生活用水を地下水に依存している同国では、これら地下水脈に油分が混入する危険性があるために、法令で浅層部への返送が禁止された。それを受けて各油田サイトは油層の上下に存在する深部の地下水層に注入するための水処理方法の確立を 1995 年からの五ヵ年計画で目指した。深部の地下水層は地下 1,200 ~ 1,500m に存在し、随伴水処理水を注入するためには高出力のポンプで水を押し込む必要がある。しかし、長期的には飽和圧力の上昇、油分による帯水層の閉塞等から注入に問題を生じる可能性が懸念され、処理レベルの向上が求められている。

またその水質は油井サイトにより異なる。特に塩分濃度や硬度に差が大きく、高いところでは塩分濃度 20%以上、Ca 濃度 10,000mg/L 以上の随伴水を生産するサイトもある(表 - 1 参照)⁷⁾。さらに昨今、石油増進回収(EOR)技術の一つであるポリマー圧入法が適用されだし、その随伴水水質は、従来の石油随伴水とは異なる。そのため随伴水処理技術には様々な水質にも

対応できる様な汎用性のあるシステムが求められている。

石油随伴水はその水量が膨大であるために、一般的な工場廃水の処理技術よりも格段に簡易で低コストの処理技術が要求され、既存技術の適用は困難である。また厳しい気候条件や実質労働者の能力等の制限もあり複雑なシステムやデリケートな装置等を使用することに大きな制限が掛かっている。すなわち「簡易で汎用的な処理技術」を確立する必要がある。

このようなオマーン側のニーズを背景に我々は「簡易で汎用性のある高効率な処理システム」の開発を目指してきた。本報告は基礎試験のデータを元に構築したパイロットプラントを使用した各種実随伴水の処理試験について紹介する。

2.方法

2.1 パイロットプラント

開発した浄化システムの基本的処理方法は凝集浮上分離である。水中に分散して水と分離しないエマルジョン化した微細な油分粒子を効率よく除去する技術である。石油随伴水に凝集剤を添加して油分粒子を 5mm 大の塊に凝集させ、マイクロバブル技術によって塊を浮上させ、除去することを特徴とする。これは、マイクロバブルが水中の浮遊物質に付着し浮上させる特性を利用している。このシステムは、既存の凝集浮上分離システムにマイクロバブル技術を付加したものである。通常の浮上処理は加圧浮上装置等、圧力容器などの設備を用いるが、中東の気象条件、労働者の能力、及び随伴水の水質に対応するために改良したものである。また、基礎試験の結果、含油濃度を 250mg/L から 0.5mg/L 程度まで低減出来ることを確認している。このレベルの含油濃度であれば、地中に返送するだけではなく灌漑用水としても利用できる。

パイロットプラントの外観を図 - 2 に、フローを図 - 3 に示した。地域により水質の異なる随伴水の処理試験に対応できるように、本パイロットプラントはコ



図 - 2 The PP Installed on a Actual Site

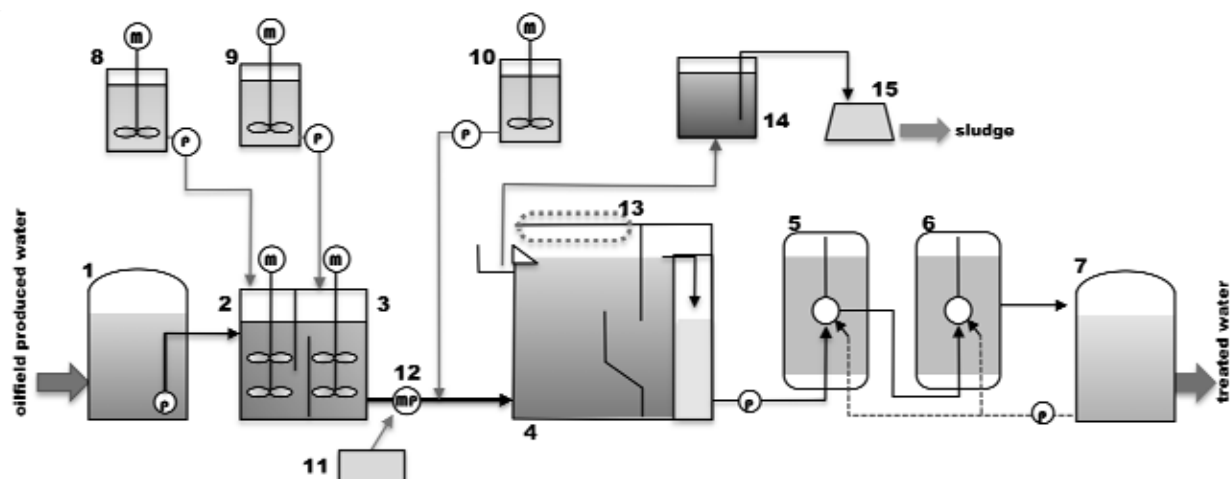


図 - 3 Pilot Plant Process Flow

1: Raw water tank (20m³), 2: Flocculation tank - 1 (0.4m³), 3: Flocculation tank - 2 (0.4m³), 4: Flotation tank (1.4m³), 5: Filtration tower (0.4m³), 6: Adsorption tower (0.4m³), 7: Treated water tank (4m³), 8: PAC tank (200L), 9: Spare chemical tank (200L), 10: Polymer tank (1m³), 11: PSA, 12: Microbubble pump, 13: Flotation rake, 14: Scum tank, 15: Scum dewatering press.

ンテナに納まるようにコンパクトな可搬型で製作している。パイロットプラントの運転は、砂漠地帯等、人気のない場所での運転や昼夜連続運転が多いと考えられたため、極力保守管理が低減されるシステムにする必要があり、特に日中の高温による制御回路、センサー、ポンプ等への影響を充分考慮した仕様として計画し、連続稼働に充分に耐えることを確認している。

原水(随伴水)は試験データ安定性を保つために一旦原水槽(図 - 3 の 1、以下図 - 3 を省略)に貯留される。そこから凝集槽(2)へ送られて PAC タンク(8)からのポリ塩化アルミニウム(polyaluminumchloride、以下 PAC)が添加される。その後、マイクロバブルポンプ(12)により浮上分離槽(13)へ送られるが、その間に高分子凝集剤がポリマータンク(10)より添加される。また実際のプラントにおいて、その後のライン等への影響(酸化や防爆等)を考慮して、マイクロバブルポンプへの送気は空気ではなく PSA(Pressure Swing Adsorption)方式の窒素ガス発生装置(以下、PSA)(11)により生成された窒素ガスを用いている。浮上分離槽でフロックとなり浮上分離された含油分は、レーキ(13)によりスカムとして掻き取られてスカムタンク(14)に貯留後、脱水機(15)により脱水されて廃棄される。浮上槽(4)にてスカムを除去された随伴水は、アンスラサイトが充填された濾過塔(5)にて濾過処理(最大 LV=5.2 m/hr)を行い懸濁物質(suspended solid、以下 SS)を除去している。さらに活性炭(クラレコール KW)が充填された吸着塔(6)にて高次処理が行われ(最大 SV=6.7 /hr)、最終処理水として処理水タンク(7)に送られる。なお実際の装置には浮上処理後及び濾過処理後にそれぞれ、各処理水を一時貯水できるタンクが設けられ、必要に応じてこの処理水により、分析、追加

試験用検水および洗浄水として利用できるようにしている。

処理システム全体での設計処理水量は最高 2m³/hrs(48m³/day)、PAC の供給は 10~100mg/L、高分子凝集剤は 0.2~5mg/L を供給できるポンプをそれぞれ設置している。

2.2 試験に供した石油随伴水と分析方法

処理試験には実際の油井由来の随伴水 4 種類を用いた。オマーンの随伴水はその塩分濃度が 0.5% から 20% 以上とサイトにより異なるが、今回は随伴水生産量の多いサイト中心に試験を行ったため、比較的塩分濃度の低いサイトの随伴水となった。サイト A はこのパイロットプラントを設計する際に前提とした随伴水であり、サイト B は濁度が高く、サイト C は SS が高いことが特徴である。またサイト D 随伴水は EOR 技術が適用されたサイトからの随伴水で、増粘剤の影響で他よりも約二倍の粘性を示した。表 - 2 に今回使用した随伴水の主な水質を示す。

表中に示した油分は、油分測定装置 TD-500 (Turner Designs Hydrocarbon Instruments 製)を使用し、抽出溶媒をノルマルヘキサンで行った時の値と、JIS K0102 - 24 にしたがったヘキサン抽出物質質量を併記した。また TPH は TPH_C6-9、TPH_C10-14、TPH_C15-28 および TPH_C29-36 をそれぞれ測定してその総量、BTEX はトルエン、ベンゼン、o- & p-キシレンおよび m-キシレンをそれぞれ測定してその総量として記した。濁度はデジタル濁度計(HI 93703; ハンナ インスツルメンツ・ジャパン社製)を用いた。M アルカリ度は簡易測定キット(WAD-9AL-M; 共立理化学研究所社製)を、

表 - 2 Properties of Tested Oilfield Produced Waters

		site - A	site - B	site - C	site - D
salinity	%	0.76	0.42	0.98	0.36
pH		7.60	7.98	7.57	7.49
conductivity	S/m	1.144	0.752	1.563	0.658
turbidity	FTU	24	115	38	355
viscosity	cP	-	0.74	-	1.4
M alkalinity	mg/L	550	850	415	1,040
SS	mg/L	5.4	6.8	21	190
CODMn	mg/L	8	23	8.5	200
CODCr	mg/L	33	81	48	190
Oil_TD500***	mg/L	14.5	85.5	68.9	210
Oil_nHex****	mg/L	3	28	19	180
TPH****	mg/L	0.67	20.20	16.99	-
BTEX*****	mg/L	nd**	0.79	0.44	-
anion					
Cl ⁻	mg/L	3,760	1,980	7,230	1,468
NO ₃ ⁻	mg/L	nd	nd	nd	nd
PO ₄ ³⁻	mg/L	nd	nd	nd	nd
SO ₄ ²⁻	mg/L	357	98.2	862	95
cation					
Na ⁺	mg/L	2,820	1,800	3,700	1,467
NH ₄ ⁺	mg/L	8.11	13.5	19.0	26
K ⁺	mg/L	46.1	55.9	86.5	27
Mg ²⁺	mg/L	36.9	19.5	46.9	15
Ca ²⁺	mg/L	87.6	40.0	126	43
Total N	mg/L	1.3	7.8	3.9	83
Total P	mg/L	0.033	0.050	0.097	0.290
phenols	mg/L	nd	0.50	0.016	0.045
B	mg/L	4.9	4.4	6.0	4.2
F	mg/L	2.6	2.5	2.6	2.0
Al	mg/L	nd	nd	0.86	0.17

*not tested, **not detected, **measured by TD - 500 (TURNER DESGNS, USA) extracted in n - hexane, ***weight of n - hexane extracts, ****total of TPH C6 - 9(NGCMS_1121), TPH C10 - 14 (NGCMC_1112), TPH C15 - 28 (NGCMC_1112), and TPH C29 - 36 (NGCMC_1112), *****total of benzene (NGCMC_1121), toluene (NGCMC_1121), methyl benzene (NGCMC_1121), o - , p - xylene (NGCMC_1121), and m - xylene (NGCMC_1121).

pH はポ - タブル pH 計(ロング ToupH 電極 9680-10D ; 堀場製作所製)を用いた。なお本報告において事前に M アルカリ度簡易測定キットの測定値と公定法の測定値がほぼ一致していることを確認している。

3.結果及び考察

3.1 随伴水に含まれる油分について

試験に使用した随伴水のうちサイト A、B および C は、CPI 等の簡易な油分分離を行った後の水を使用している。そのためその油分濃度は実際に生産される随伴水そのものの油分より低い値となっている(表 - 1 参照)。またサイト D の随伴水は簡易一次処理が行われておらず、他の 3 サイトに比較して水質が悪く、油分濃度も高い。

図 - 4 に各随伴水に含まれる油分の炭素数組成(各炭素数の存在比(%))を示した。参考に C 重油の各存在率を併せて表示した。この図から解るように、サイト A の油分は C 重油の油質に近く、サイト B および C には炭素数 7(C7)と C15 付近の二つにピークを持つ、サイト A に比較して低分子の油種であることが確認さ

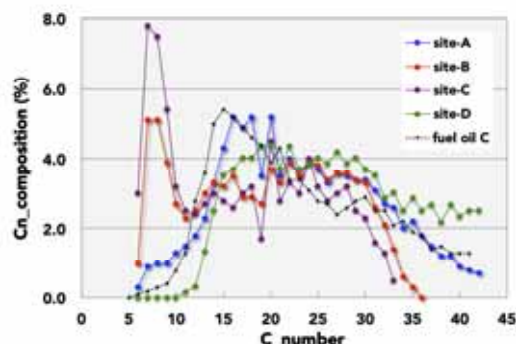


図 - 4 Carbon Number Composition of Oil Contained in Oilfield Produced Waters (individual percentages)

れた。

一方、サイト D はほぼ原油成分が油分として来ているために、他と比べて炭素数が大きな重質油分が高く、C40 を超える炭化水素も存在していると推測される。

表 - 1 から各サイトにより油分濃度や BTEX 濃度が異なっていることが解るが、サイトによるこれら油分の違いは、その油井からの原油成分の差と、パイロットプラントへ導入される前の簡易一次処理の違いによるものと推測される。開発したこのパイロットプラントのシステムでの、水質の異なるこれら随伴水が良好な処理は、このシステムの汎用性を実証するものと考えられる。

3.2 パイロットプラントによる各随伴水の処理

3.2.1 サイト A 随伴水の処理試験

パイロットプラントによる試験を行うに当たり、事前にピーカー試験により PAC および高分子凝集剤の添加量を決定した。高分子凝集剤 1mg/L での試験の様子を図 - 5 に示した。高分子凝集剤の濃度を変えた同様の実験を行った結果、PAC、高分子凝集剤(アニオン系高分子凝集剤 A-103T ; 多木化学社製、以下同様)2mg/L での添加量が最適であると判断され、この条件でパイロットプラントによる連続処理試験を実施した。

パイロットプラントでの連続処理試験は処理水量を 1.2m³/hrs に設定して実施した。上記の薬剤添加条件で良好な浮上処理が確認された(図 - 6 参照)。浮上処理された随伴水はその後、アンスラサイトにて LV 4m/hr での濾過処理、SV10/hr での吸着処理を行った。一連の処理工程における各水質を表 - 3 に示した。凝集分離処理、濾過処理および活性炭吸着処理での一連のシステムのため、各イオンにはほとんど変動を与えていない。なお PAC 由来のアルミニウムが浮上処理水中に検出されるが、濾過により微細フロックが除去されることによりその濃度も 1mg/L 程度に低下した。

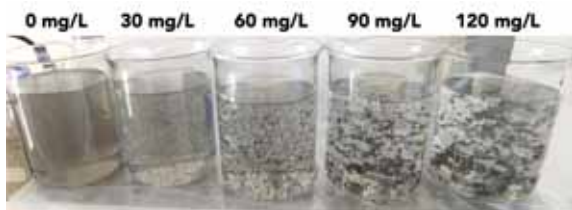


図 - 5 Coagulation Beaker Tests of Different PAC Addition Rates



図 - 6 Microbubble Flotation

図 - 7 に主な処理性能をグラフで示した。この結果からも明らかなように、マイクロバブルによる凝集分離処理により随伴水に含まれていた油分はほぼ除去され、同時に濁度も除去された。凝集分離後の SS は凝集効果により若干上昇するが、アンスラサイト濾過処理により完全に除去された。

油分が浮上分離処理により除去されると同時にその分の油分由来の COD 値が低下しているが、それ以外の COD 成分は濾過処理後もほとんど変わらない。これは溶解性の COD であることを示唆していると考えられた。この溶解性 COD 成分は活性炭吸着処理により除去された。

オマーン国における水質基準のうち、灌漑等への再利用水の基準に定められた油分濃度は 0.5mg/L である⁸⁾。そのためサイト A の随伴水については、凝集浮上処理まででこの基準値をクリアできており、低コストでの随伴水処理および再利用の可能性が示唆されたと思われる。

3.2.2 サイト B およびサイト C 随伴水の処理試験

サイト B および C 随伴水のパイロットプラント処理試験を行うに当たり、サイト A 同様に事前に最適薬剤添加量試験を実施した。その結果、PAC の添加濃度をサイト B の随伴水については 150mg/L、サイト C については 60mg/L とし、高分子凝集剤はどちらも 1mg/L としパイロットプラントによる処理試験を実施した。

また、両随伴水にはサイト A の水質とは異なる硫化水素臭があることが認められた。随伴水に硫黄化合物

が混じることはその油井の特徴から多々見られる。両者の硫黄化合物を分析した結果をサイト A の随伴水とともに表 - 4 に示した。随伴水に含まれていた硫化水素やメチルメルカプタンはその臭気のみならず、処理

表 - 3 Properties of Site-A Water through Each Stage of Treatment

		RW*	NF**	AF***	AC****
salinity	%	0.76	0.73	0.73	0.71
pH		7.60	7.52	7.97	7.82
conductivity	S/m	1.144	1.060	1.092	1.065
turbidity	FTU	24	0.7	nd	nd
M alkalinity	mg/L	550	500	500	500
SS	mg/L	5.4	9	nd	1
COD _{Mn}	mg/L	8	5.7	5.3	nd
COD _C	mg/L	33	28	24	10
Oil _{TD500}	mg/L	14.5	0.6	0.1	nd
Oil _{nHex}	mg/L	3	nd	nd	nd
TPH	mg/L	0.67	nd	nd	nd
BTEX	mg/L	nd	nd	nd	nd
anion					
Cl ⁻	mg/L	3,760	3,240	3,300	3,390
NO ₃ ⁻	mg/L	nd	nd	nd	nd
PO ₄ ³⁻	mg/L	nd	nd	nd	nd
SO ₄ ²⁻	mg/L	357	324	328	337
cation					
Na ⁺	mg/L	2,820	2,560	2,590	2,650
NH ₄ ⁺	mg/L	8.11	7.35	7.26	7.46
K ⁺	mg/L	46.1	42.8	42.9	43.7
Mg ²⁺	mg/L	36.9	33.8	34.3	35.0
Ca ²⁺	mg/L	87.6	62.5	75.8	77.9
Fe	mg/L	nd	nd	nd	nd
Mn	mg/L	0.20	0.03	0.17	0.19
Si	mg/L	11.9	7.2	6.8	6.7
B	mg/L	4.9	4.7	4.6	4.6
F	mg/L	2.6	1.9	1.5	1.6
Li	mg/L	0.16	0.16	0.15	0.15
Al	mg/L	nd	1.9	0.17	0.19

*raw water, **after nitrogen flotation, ***after anthracite filtration, ****after activated carbon adsorption

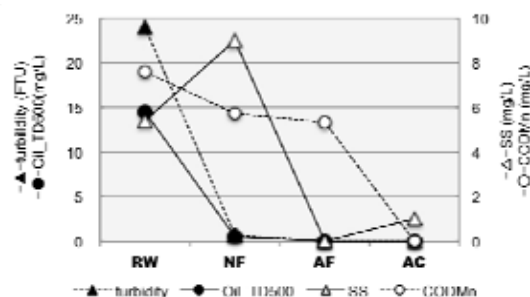


図 - 7 Pilot Plant Trial Results of Site-A Oilfield Produced Water

表 - 4 Sulfur Compounds in tested Oilfield Produced Waters

	site-A	site-B	site-C
methyl sulfaite	nd	nd	nd
methyl disulfaite	nd	nd	nd
methyl mercaptan	nd	0.025	0.038
sulfide	nd	12	15

表 - 5 Properties Site-B Water through Each Stage of Treatment

		RW	NF	AR*	AF	AC
salinity	%	0.42	0.44	0.45	0.44	0.45
pH		7.98	6.27	7.37	7.49	8.12
turbidity	FTU	115	79.0	73.0	6.0	nd
SS	mg/L	6.8	16	31	11	nd
COD _{Mn}	mg/L	23	11	9.9	8.1	1.1
COD _{Cr}	mg/L	81	34	37	32	nd
Oil _{TD500}	mg/L	85.5	3.8	3.3	0.9	nd
Oil _{nHex}	mg/L	28	5.1	2.0	nd	nd
TPH	mg/L	20.2	2.45	nd	nd	nd
BTEX	mg/L	0.788	0.977	nd	nd	nd
Fe	mg/L	0.34	0.35	nd	nd	nd
Al	mg/L	nd	2.9	4.2	1.4	nd
MS**	mg/L	0.076	0.030	nd	nd	nd
MDS***	mg/L	nd	nd	nd	nd	nd
MMC****	mg/L	0.25	0.053	nd	nd	nd
sulfide	mg/L	12	7.5	nd	nd	nd

*after aerated treatment, **methyl sulfide, ***methyl disulfide, ****methyl mercaptan

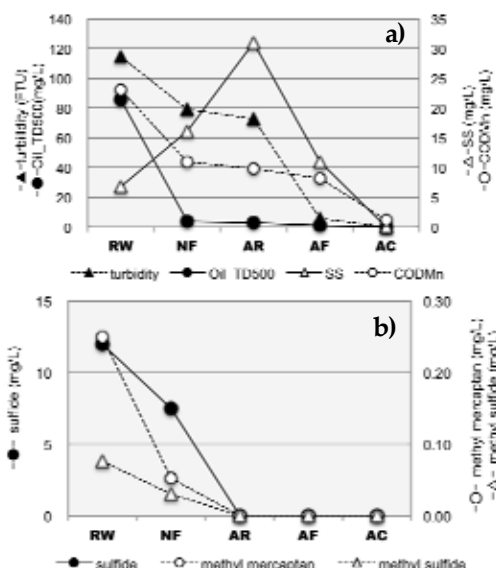


図 - 8 Pilot Plant Trial Results of Site-B Oilfield Produced Water. a) turbidity, oil, SS and COD_{Mn}, b) sulfur compounds

後における腐食性や酸化物による濁度の上昇等の障害を生じさせる可能性が懸念された。ピーカー試験により曝気による硫化水素の減少が簡易測定(液体用硫化水素検知管)で確認できたことから、この二種類の随伴水の処理においては、凝集浮上処理後に曝気処理を実施し、水中からの揮発除去および強制的に酸化物を生成させて、後段の濾過処理での除去を試みた。なお、曝気は本システムに専用の曝気槽を設けていなかったため、浮上処理水を一時貯水しているタンク内にエアレーション装置(タンク容量 4m³、送気量 50L/min)を設けて対応した。

エアレーション処理を付加したシステムでの各処理における主な水質を表 - 5 および表 - 6 に示し、そのうちの処理指標となる項目を図 - 8 および図 - 9 に図

表 - 6 Properties Site-C Water through Each Stage of Treatment

		RW	NF	AR	AF	AC
salinity	%	0.98	0.98	0.96	0.96	0.95
pH		7.57	7.34	7.83	7.83	8.22
turbidity	FTU	38.0	36.4	52.0	7.2	nd
SS	mg/L	21	14	5	1.8	nd
COD _{Mn}	mg/L	9	5	4.1	3.5	nd
COD _{Cr}	mg/L	48	32	28	22	38
Oil _{TD500}	mg/L	68.9	2.9	1.0	0.5	nd
Oil _{nHex}	mg/L	19	2.9	nd	nd	nd
TPH	mg/L	16.99	0.055	nd	nd	nd
BTEX	mg/L	0.422	0.026	nd	nd	nd
Fe	mg/L	0.38	0.04	0.04	0.04	0.05
Al	mg/L	0.86	1.8	0.61	0.23	nd
MS	mg/L	nd	nd	nd	nd	nd
MDS	mg/L	nd	nd	nd	nd	nd
MMC	mg/L	0.038	0.08	0.046	nd	nd
sulfide	mg/L	15	7.5	nd	nd	nd

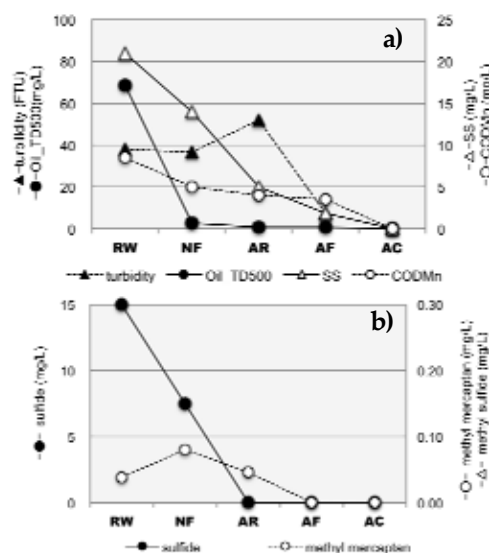


図 - 9 Pilot Plant Trial Results of Site-C Oilfield Produced Water. a) turbidity, oil, SS and COD_{Mn}, b) sulfur compounds.

示した。サイト B の随伴水は、油分および濁度がサイト A および C に比較して高く、またそれに反して SS はそれほど高くなかった。このサイト B の随伴水は凝集浮上処理により油分はほとんど除去された。SS が凝集浮上処理およびエアレーションにより上昇しているが、これは随伴水中の油分および油分以外の濁度成分となっている溶解性物質が凝集操作とエアレーションによる酸化作用により析出しフロックとして生じたためと推測される。濁度は濾過処理により完全に除去され、濾過で除去できない溶解性の COD 成分は活性炭による吸着処理により除去された。硫黄化合物は凝集浮上処理では完全に除去しきれていなかった。浮上槽内で窒素ガスマイクロバブルによる揮発促進が期待されていたが、現状での気泡では随伴水中の全ての硫

黄化合物が除去することが出来ないことが明らかになった。その後のエアレーションにより全ての硫黄化合物が除去されたことより、エアレーション処理の有効性が確認された。

サイト C の随伴水はサイト A および B と比較して SS が高いのが特徴であった。油分除去目的とした処理条件であるため、随伴水中の油分は凝集浮上処理によりほぼ除去された。次段のエアレーション処理後に SS が低下し濁度が若干上昇しているが、これは浮上処理により除去しきれなかったフロック分がエアレーション作用により細分化および一部再溶解しているのではないかと推測された。油分はほぼ除去されているために、それ以外の溶解性物質であると考えられる。この時 COD および他の金属やイオン成分に大きな変動がなかったことから、減少した SS 成分はそのほとんどがエアレーションにより微細化されたとフロックであると推測される。

サイト C に含まれていた硫化水素もサイト B の試験と同様にエアレーション処理により完全に除去された。特に硫化水素はエアレーション処理までで完全に除去された。凝集浮上処理の際に窒素ガスマイクロバブルによる曝気効果で、ある程度の硫化水素が随伴水より放出され、その後のエアレーション処理により酸化および気散が起こり随伴水中より除去されたものと推測された。

サイト B および C の油分濃度は、サイト A の油分濃度よりも高かったために、凝集浮上処理のみではオマーン国の再利用水基準の油分濃度はクリアできなかった。しかし、海洋投棄基準である 15mg/L を下回っているために⁹⁾、ここまでの処理により、莫大なエネルギーをかけて地下へ返送する必要はなくなる。また濾過処理および吸着処理をおこなうことにより再利用水の基準は下回っている。

3.2.3 サイト D 随伴水の処理試験

1) 凝集浮上処理における薬剤条件の設定

サイト D 随伴水は EOR 技術が適用されており、そのため増粘剤 (Flopaam 3630S¹⁰⁾, ¹¹⁾ ; SNF s.a.s company) が含有している。この増粘剤が含有した随伴水 (Polymer Flood Produced Water : 以下 PFPW と記す) での凝集剤は、PAC よりも硫酸バンド (aluminum sulfate : 以下 AS と記す) が効果的であることが、我々の検討から見出されている¹²⁾。今回のサイト D 随伴水においても、図 - 10 に示すように、PAC よりも AS のほうが、低濃度で凝集効果が高いことが示された。



図 - 10 PFPW Trial Jar Tests: AS vs. PAC addition

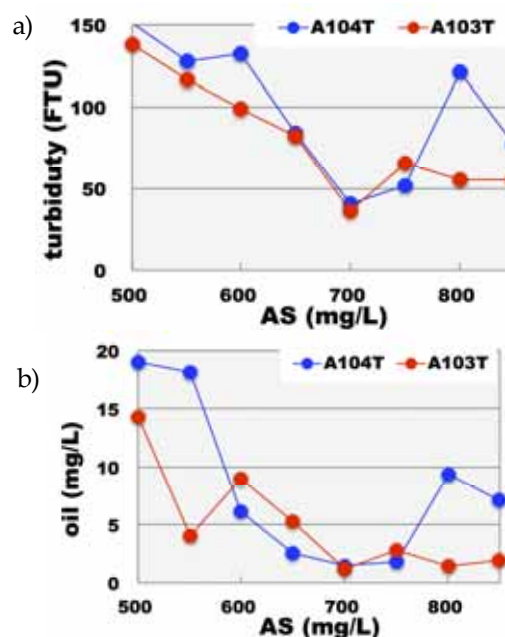


図 - 11 PFPW Trial Jar Tests: Water Quality vs. Polymer Type & AS addition.
a) turbidity, b) oil by TD - 500.

さらにパイロットプラントでの試験においての随伴水処理精度を極力上げることを目的に、AS を「500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850 mg/L」となる試験を実施した。また、高分子凝集剤も A103T 以外に A104T を用いた試験も行い凝集効果を比較した。

図 - 11a に AS 濃度と各高分子凝集剤における濁度の推移を、図 - 11b に油分濃度の推移を示した。AS 濃度と濁度の推移を見ると、どちらの高分子凝集剤を使った場合も、700mg/L まで濁度が低下して行き、750mg/L を越えると若干濁度が上昇することが確認された。油分濃度の推移も同様に 700mg/L まで油分濃度が低下し、それ以上だと若干油分濃度が上昇した。このことより濁度及び油分濃度の除去が最高であった AS 濃度を 700mg/L と判断した。その際の高分子凝集剤は比較的 AS700mg/L 以上の上昇が少なかった A103T をパイロットプラントでの試験に使用することとした。



図 - 12 PFPW Trial Jar Tests: 2nd AS addition

2) 二次凝集(2F)処理のための最適 AS 濃度選定

凝集浮上処理後の処理水(NF)を確認したところ、処理水が事前のピーカー試験の処理水と比較して濁度が高いことが明らかになった。原因を検討した結果、今回の随伴水は CPI を通っていない未処理の随伴水であるため、非常に油分濃度が高いために、凝集除去しきれていないためと考えられた。

未除去の油分は、次段階のアンスラサイト濾過処理により除去することは可能であるが、濾過処理への負担を軽減するために、二次凝集処理を行うこととし、その際の凝集剤の選択(条件設定)をピーカー試験にて実施した。その結果を図 - 12 に示した。この結果から明らかなように AS 濃度を 90mg/L 以上添加すると、上清部の濁度が顕著に除去されることが確認された。この結果から、二次凝集(2F)には AS 90mg/L、高分子凝集剤 A103T 1mg/L とすることとした。

図 - 13 に、実際に 1m³ タンクにて実施した二次凝集処理の様子を示した。規定濃度になるように凝集剤を添加して攪拌(図左)、凝集物を沈殿させる(図中)。上清部は透明度が高く(図中、四角枠内)、凝集処理が確実に行われたことが確認できた。十分に沈殿後、沈殿物(図左)を含まないように採取した上澄みを二次凝集処理水とした。

3) パイロットプラントでの処理試験結果

前記した事前検討の結果より、一連の処理フローは「原水(RW) - 窒素ガス凝集浮上処理(NF) - 二次凝集処理(2F) - アンスラサイト濾過処理(AF) - 活性炭吸着処理(AC)」とした。各処理段階での水質を表 - 7 に、また濁度、COD、及び油分の推移を図 - 14 に示した。

原水(RW)中の油分は、窒素ガス凝集浮上分離処理(NF)及び二次凝集処理(2F)によりほぼ全て除去され

た。また濁度もこの最初の 2 つの処理により 90% が除去された。これに対して COD は最初の NF により 40% が除去されたものの、アンスラサイト濾過処理(AF)後までその値は変化がなかった。活性炭吸着処理(AC)に

表 - 7 Properties Site-D Water through Each Stage of Treatment

		RW	NF	2F	AF	AC
salinity	%	0.36	0.36	0.35	0.36	0.35
pH		7.49	6.78	6.83	6.87	7.13
turbidity	FTU	355	105	36	26	25
viscosity	cP	1.4	0.9	1.0	0.9	0.9
SS	mg/L	190	220	92	38	42
COD _{Mn}	mg/L	200	120	120	120	5
COD _{Cr}	mg/L	190	280	140	120	88
TOC	mg/L	215	54	34	38	27
IC	mg/L	197	140	127	127	126
Oil _{TD500}	mg/L	210	36	1.0	0.6	0.2
Oil _{nHex}	mg/L	180	31	2.8	2.8	<1.0
anion						
Cl ⁻	mg/L	1,468	1,757	2,206	1,871	1,824
NO ₃ ⁻	mg/L	nd	nd	nd	nd	nd
PO ₄ ³⁻	mg/L	nd	nd	nd	nd	nd
SO ₄ ²⁻	mg/L	95	568	605	608	593
cation						
Na ⁺	mg/L	1,467	1,770	2,186	1,845	1,817
NH ₄ ⁺	mg/L	26	33	32	32	33
K ⁺	mg/L	27	34	34	34	33
Mg ²⁺	mg/L	15	19	18	19	18
Ca ²⁺	mg/L	43	57	57	59	58
Total N*	mg/L	83	40	29	28	26
Total P**	mg/L	0.290	0.120	0.029	0.081	0.077
phenols	mg/L	0.045	0.019	0.020	0.010	<0.005
B	mg/L	4.2	4.2	4.1	4.2	4.2
F	mg/L	2.0	0.97	0.61	0.51	0.54
Al	mg/L	0.17	18	11	10	9.7

* Total nitrogen, ** Total phosphate

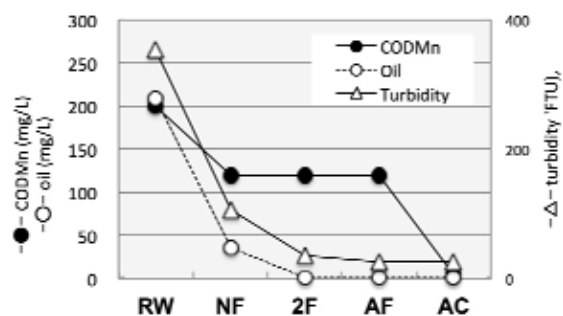


図 - 14 Pilot Plant Trial Results of Site-D Oilfield Produced Water



図 - 13 PFPW Trial Jar Tests: 2nd AS addition for 1m³ Tank. Test



図 - 15 Dewatering of Scum by Screw Press

表 - 8 Properties of Sludge from Each Produced Water

		PW*	scum	DW**	SDC***
Site - A					
volume	m ³	20	0.2	0.009	0.001
incidence****	%	100	1.0	0.045	0.005
Site - B					
volume	m ³	15	0.27	0.015	0.0017
incidence	%	100	1.8	0.100	0.011
Site - C					
volume	m ³	23	0.20	0.013	0.0014
incidence	%	100	0.87	0.056	0.006

*oilfield produced water, **dewatered cake, ***sundried dewatered cake, ****assume quantity of PW 100

よりほぼ除去されていたことより、この COD 成分は SS 由来ではなく溶解性の物質であると推測された。

溶解性の COD 成分は活性炭による処理までは除去されなかったものの、油分及び濁度は二段階の凝集処理により非常に良好に除去された。このことから EOR 技術が適用され増粘剤が混在している随伴水の、CPI 処理を行っていない油分濃度が高い随伴水でも、効果的な処理工程を組み合わせることにより、良好な処理を行えることが確認された。

3.2.4 浮上分離処理による発生スカムについて

凝集分離処理により浮上してレーキにより掻き取られたスカムは、多重円板外胴型スクリーブプレス方式の脱水機(ヴァールト MS、アムコン株式会社製)にて脱水処理した(図 - 15 参照)。その後、この脱水ケーキを天日乾燥により更に減容化を図った。その各随伴水別の結果を表 - 8 に示した。

凝集浮上処理により処理総水量の約 1~2%相当のスカムが発生した。脱水処理によりその体積は 0.05~0.1%まで濃縮され、更に天日乾燥により最終的には 0.005~0.01%まで減容化できた。

4. 結論

オマーン国において生産される石油随伴水の処理を、マイクロバブルを利用した凝集浮上処理を中心としたパイロットプラントを用いて連続処理試験を行った。その結果、試験を行った 4 サイトの随伴水は一連のシステムにより良好に処理が可能であることが確認された。特にサイト A の随伴水は、凝集浮上処理だけでオマーン国が規定する再利用水の濃度基準 0.5mg/L を下回ることが可能であった。またサイト B および C の随伴水については、凝集浮上処理では海洋投棄油分基準値の 15mg/L をクリアすることが出来た。更にアンスラサイト濾過処理および活性炭吸着処理を行うことにより再利用水としての基準もクリアすることが出来た。

サイト B および C の随伴水は硫化水素などの硫黄化合物が含まれ、その処理にエアレーションを用いることにより除去が可能であった。今回はテンポラリーな処理装置として凝集浮上処理水タンクを用いて行った。しかしもし処理水の地下返送等を行う場合には、処理水中の溶存酸素を低く抑える必要がある。そのためには、凝集浮上処理前にエアレーション処理を行い、その後窒素ガスマイクロバブルによる浮上処理を経緯することで、エアレーションにより溶解した酸素を窒素ガスに置換することも可能と考えられる。

EOR 増粘剤が混入しているサイト D の随伴水では、凝集剤を PAC から AS に変えることで通常の随伴水同様に良好な処理を示すことが出来た。またこの随伴水は簡易一次処理が施されていないため、油分濃度が高く水質の悪かったが、最終的には二次凝集処理により浄化が可能であった。今回はテスト用に仕様が固定されたパイロットプラントであったが、このような随伴水を対象した実際のプラントを考える際には、最初の浮上処理速度(浮上槽容量)や薬剤添加条件を改良することにより、二次凝集工程を省略できる可能性はあると考える。

一連の試験により、ユーザーのニーズである「操作の容易な処理工程」を組み合わせた処理システムによっても、水質の多様な随伴水を効果的に処理できることが示された。今後はこのパイロットプラントからのデータを基に、高塩分濃度随伴水での検証および、実機レベルへのスケールアップ等を検討する予定である。

謝辞

本研究の一部は、(一財)国際石油交流センターが実施した産油国石油産業基盤整備事業「油田随伴水の処理とその利用に関する技術開発(オマーン)フェーズ」の一環として、カウンターパートであるオマーン王立

大学(Sultan Qaboos University)の Dr. Rashid S. Al - Maamari をはじめ、オマーン国石油ガス省、オマーン石油開発(Petroleum Development Oman)、在オマーン日本大使館等の協力を得て実施された。

<参考文献>

- 1) Fakhru'sl - Razi A, Pendashteh A, Abdullah LC, Biak DR, Madaeni SS, Abidin ZZ, "Review of technologies for oil and gas produced water treatment", Journal of Hazardous Materials, 170, 530 - 551(2009)
- 2) Ebenezer T. Igunnu, Geogr Z. Chen, "Produced water treatment technologies", International Journal of Low - Carbon Technologies, 9 (3), 157 - 177 (2012)
- 3) Al - Bemani, A., Proc. of International Symposia on ESAA & DG, Abu Dhabi, UAE, (2001)
- 4) Asada, M. Hirayama, A., Sueyoshi, M., Kawaguchi, M., Ishikawa, A., Maegaito, M., Okamura, K., Al - Maamari, R., Al - Bemani, A., Al - Mazrui, S., Proc. of Environment Symposium on Sustainable Development and Climate Change, Doha, Qatar, (2007)
- 5) 岡村和夫, 田崎雅晴, 幾島賢治, "マイクロバブルを用いた油田随伴水の低コスト処理", PETROTECH, 34, (11), 787 - 790 (2011)
- 6) 田崎雅晴, 岡村和夫, "オマーンにおける石油随伴水処理 - 産油国における環境対策 - ", 土木施工, 53 (8), 44 - 47 (2012)
- 7) Tasaki, M., Kojima, K., Okamura, " Valuation of COD Analysis Methods for Oilfield Produced Waters", J. the Japan Petroleum Institute, 56 (4), 244 - 248 (2013)
- 8) Ministry of Regional Municipalities and Environment, Regulation for Wastewater Re - use and Discharge (1993)
- 9) Ministry of Regional Municipalities, Promulgating the bylaws to discharge liquid waste in the marine environment (2005)
- 10) SNF s.a.s company Homepage
([http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures_in_English/Oil 30%20Years%20of%20EOR.pdf](http://www.snf-group.com/images/pdf/Brochures_in_English/Oil%20Years%20of%20EOR.pdf))
- 11) SNF (Australia) Pty Ltd. Homepage
(http://snf.com.au/downloads/Flopaam_EOR_E.pdf)
- 12) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, Sueyoshi, M. and Al - Maamari, R. S., "Examination and Pilot Trial of Effective Coagulant for Polymer Flood Produced Water Treatment in Oman", J. the Japan Petroleum Institute, 56 impress (2014)