

# 製油所の水質監視：リアルタイムデータが品質/ 法令順守/リユースに与える影響

## Technical Paper

### イントロダクション

製油所は操業の効率化のために、水質を監視して水の使用量を厳密に管理する必要があります。平均的な製油所では、原油を1バレルを生産するのにおよそ1.5バレルの水を消費します<sup>1</sup>。したがって、プロセス制御/効率/法令順守の観点から、取水から放流までの水質と水量を管理することが重要です。設備保護/プロセス最適化/法令順守のためには、リアルタイムデータを利用した迅速な意思決定が必要です。意思決定とプロセスの改善は、コストと時間の大幅な節約につながり、水のリユースとリサイクルの戦略にも貢献します。

### 製油所の水使用量

製油所や石油化学コンビナートで使用される水は、ブライン水/排水/ボイラー水など様々です。水の種類によって水質の要件や課題も異なります。例えば、冷却や加熱を必要とする多くのプロセスで水が使用されます。これには、冷却塔（密閉式/開放式）向け冷却水、ボイラー給水などが該当します<sup>1</sup>。ボイラー設備ではファウリングやスケールを最小限に抑えるため、非常に純度の高いボイラー給水が必要です。水質悪化を迅速に判断できれば、設備の損傷や予定外のダウンタイムを回避できます。迅速な意思決定をサポートするために、応答性に優れた水質を確実に監視できる計測器が必要とされています。

製油所における水の用途とモニタリングの目的と要件を示します。

- 冷却/加熱などで使われるプロセス水は、一般的に地表水や地下水が原水とされ、凝集やろ過で処理されますが、活性炭やイオン交換処理が加わる場合もあります。逆洗や再生などのプロセス管理には有機物の除去状況を監視することが重要です。
- ボイラー設備では、設備の損傷や計画外のダウンタイムを避けるため、超高純度なボイラー給水が要求されます。一般的にボイラー給水の最終処理プロセスでは、汚染物質を低レベルまで除去できる逆浸透膜が使用されます。優れた応答性と感度を持つ計測器がコスト管理に役立ちます。
- 製油所で使用される水には様々な不純物が含まれるためプロセス水の処理が非常に難しい場合があります。プロセス水の水質を確保するために、塩類/固形物/無機汚染物質を適切に処理できる分離プロセス（加圧浮上/蒸留/化学処理/物理ろ過など）を選択する必要があります。
- 製油所の排水は、厳しい排出基準を達成するために複雑な処理を必要とします。流入原水の変化を監視することが最適な水処理の鍵となります。生物処理をモニタリングすることは、適切に汚染物質を除去し、水処理システムを健全に維持するために重要です。最小限の設置面積で処理効率を最大化できる膜分離活性汚泥法（MBR）では、栄養塩と有機物負荷の調整が重要です。

### TOCによる水質モニタリング

製油所の水処理状況を知るためには全有機炭素（TOC）をモニタリングするのが効率的です。TOCはオフライン/オンラインのどちらでも測定できます。TOC計では有機化合物をCO<sub>2</sub>に酸化し、発生したCO<sub>2</sub>の量を測定します。アプリケーションに応じて、酸化方式と検出方式はいくつかの種類があります。TOCをモニタリングする大きなメリットは、連続モニタリングによってリアルタイムで意思決定ができることです。化学的酸素要求量（COD）や生物化学的酸素要求量（BOD）のような酸素要求量測定法は数時間～数日かかりますが、TOCは数分で測定結果を得られます。TOCは有機汚染の負荷/変化/除去を直接測定するため、トラブルシューティングに役立ちます。

製油所では以下の用途でTOCが役立ちます。

- 迅速にすべての汚染物質を測定
- 水処理による有機化合物の除去状況を直接監視
- 液漏れやその他のプロセス異常による変化を検知
- 正確な結果による工場全体の品質管理の徹底

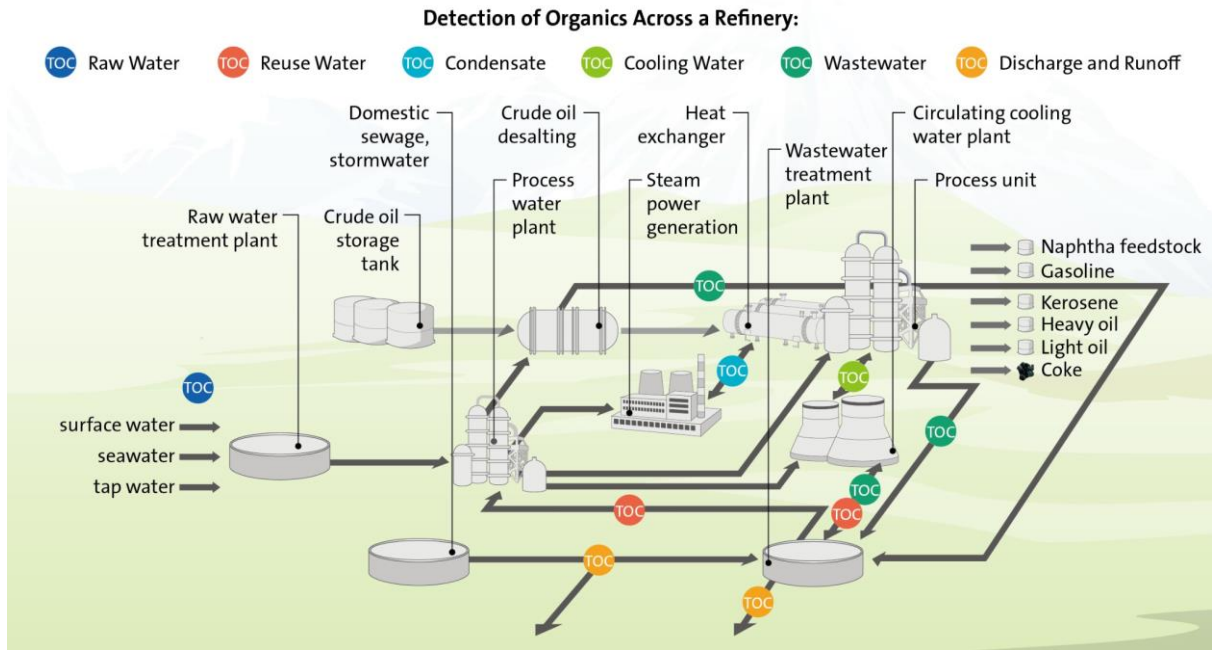


図1. 製油所全体の有機物モニタリング

## 原水の水質

原水の水質は、すべての下流プロセスにおいて重要な役割を果たします。有機物をモニタリングして水質の変化を追跡することで、最適な水処理方法を選択できます。原水には環境水を使用する場合もあれば、ボイラー凝縮水を使用する場合があります。環境水は季節や天候によって水質が変化しますし、凝縮水は水量によって水質が変化することがあります。



## ボイラー給水と設備保護

効率的に蒸気を発生させつつ、ボイラーやタービンなどの設備を保護するためには、高純度なボイラー給水が必要です。ボイラー設備内の高温高圧下で有機物が酸や他のイオンに分解されるのを避けるためには、高感度の測定が不可欠です。多くの製油所では、設備の健全性を確保するためにボイラー給水のTOCを1ppm未満や100ppb未満に抑えています。有機物を監視するためには、汚染を確実に検出できる低濃度域の安定性/応答性/精度に加えて、サンプルのpHや導電率が変化してもすべての有機物を測定できる堅牢性が要求されます。特に凝縮水に含まれる共存イオンは偽陽性/偽陰性の原因となるため、有機物のみを分離して検出することが大切です。ガス透過膜式導電率測定方式のTOC計は共存イオンの干渉を受けない正確なTOC監視が可能です。熱性能の低下は短期間でも数百万ドルの損失を招く可能性があります。

テキサス州の製油所は、ボイラー凝縮水の汚染による設備の損傷と予定外の稼働停止に悩まされていました。当初、現場から高温の凝縮水をラボに持ち帰り評価を行っていましたが、水処理に必要な情報を得られませんでした。そこで、リアルタイムに高温の凝縮水を監視することで、ボイラー設備を適切に保護し、生産効率を高めることができました。凝縮水のTOCを監視することで、有機物の漏れを正確に検出できます。通常のTOCは約2mg/Lですが、小規模な汚染時には20~40mg/Lに上昇し、大規模な汚染時には400mg/Lにまで上昇することが判明しました。

## プロセス水

製油所では多くの処理工程でプロセス水が使用されます。原油を脱塩した際に発生する水は、下流の設備を損傷しないよう適切に管理する必要があります。油水分離は固形物や塩類を除去するために有効です。現場のもう一つの課題はサワーウォーターです。サワーウォーターは下流の処理工程で発生する濃厚廃液で $H_2S$ と $NH_3$ を多く含むため、サワーウォーターストリッパーで処理されますが、さらなる汚染物質が汚損/腐食/発泡の原因となることがあります。その他、脱水素/洗浄/触媒再生などの工程でもプロセス水が使用されます<sup>2</sup>。

設備の損傷や稼働停止を避けるためには、汚染物質を検出/分離/除去することが重要です。TOCはプロセス水中の有機物を迅速かつ容易に検出できます。このようなプロセス水をモニタリングするには、広範囲の有機物、多量の塩類、さまざまなサンプルのpHと導電率に対応し、メンテナンスサイクルを延長するためにリンスや希釈ができる堅牢な技術を備えたツールが必要です。高濃度の塩を含むサンプルを、頻繁な部品交換が不要で高精度に測定できる有機物モニタリング技術はほとんどありません。しかし、超臨界水酸化方式は、高濃度の塩に優れた耐性を持ちます。この技術では、塩が酸化を妨害したり影響を与えたりすることはありません。TOCのベースラインを確立してプロセス監視をすることで、漏れを特定し、是正措置を取るのに役立ちます。

## 排水：流入原水/プロセス制御/放流水

様々なプロセスで使用された排水は、一次沈殿/活性汚泥/二次生物処理をされてから最終放流されます。流入原水の特性をモニタリングすることは、生物処理による処理状況を確認して、プロセスを制御するのに役立ちます。最近では、物理処理と生物処理を組み合わせた膜分離活性汚泥法（MBR）などの高度処理技術を使用する傾向が強まっています。さらに、嫌気処理では、熱生成性能を最適化して敷地内の熱需要を満たすために安定した水質が要求されます。下流の処理では、過剰な塩分を除去するために逆浸透膜処理や晶析処理が行われることもあります。

放流水のみを監視する代わりに、プラント全体からの流入水の変化、どこからスパイクや高負荷が発生しているのか、それらが下流処理にどのような影響を及ぼすのかを知るために原水も監視する施設が増えています。原水負荷が増加した場合、調圧水槽を使用して、負荷が低い時間帯にゆっくりとプロセスに戻すことができます。多くの排水基準値はCODで規定されていますが、CODはプロセスの意思決定や濃度変化への迅速な対応には使いにくいです。CODは測定時間が長く、危険な化学薬品を使用します。CODはサンプルが薬品によって酸化する際の酸素消費量を測定するため、有機化合物も無機化合物も多くの異なる種がCODに影響し、亜硝酸塩/第一鉄/塩化物のような干渉を引き起こすものもあります。有機化合物はCODに不均等に寄与し、ベンゼンのように化学酸化に耐性のあるものもあります。その代わりに、TOCを使用することで、数分で結果を得られるリアルタイムの意思決定が可能になり、有機物の負荷/分離/除去を直接測定できます。

## 水の再利用とリサイクル

工場内で水をリサイクルすることにより、製油所は全体的な水の使用量を大幅に削減できます。また、水処理コストの節約/排水量の削減/法令順守の側面でもメリットがあります。

製油所ではプロセス水をリサイクルするか排水として処理するかを決定するために、迅速な水質情報が必要とされています。以前は、測定時間がかかったり、信頼できるデータが得られなかったりしたため、有機物濃度をリアルタイムに検出することは困難でした。現在、TOCは装置/プロセス/製品に影響を与える可能性のある有機物の逸脱を検出するための、迅速かつ定量的なデータを提供します。

## まとめ

製油所では、主に冷却と加熱のために大量の水を使用しますが、その他のプロセスでも大量の水を使用します。水の使用量を管理して最小化すると同時に、規制要件を遵守するために、再生/排水/プロセスの決定を促進するのに水質モニタリングが役立ちます。流入する汚染物質の大半が天然有機物に由来し、主要製品が有機物であり、主要な排水基準が有機物濃度である場合、TOCモニタリングによってリアルタイムに意思決定を行い、プロセス制御を改善できます。河川取水から河川放流まで、製油所全体で有機物を直接モニタリングすることは、操業効率/コスト管理/プラントの持続可能性に役立ちます。

## 参考文献

1. Blieszner, John; Henderson, Rob; Weaver, Laura E. "Potential Vulnerability of US Petroleum Refineries to Increasing Water Temperature and/or Reduced Water Availability, Executive Summary of Final Report." January 2016. Jacobs Consultancy Inc. for the US Department of Energy. <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/03/f30/US%20DOE%20Refinery%20Water%20Study.pdf>
2. "Managing Water Usage in Petroleum Refineries." 25 July 2022. Sensorex. <https://sensorex.com/managing-water-usage-petroleum-refineries/#:~:text=These%20processes%20are%20known%20to,for%20every%20gallon%20of%20gasoline>

(翻訳：セントラル科学株式会社)