

石油精製工場の廃水中に形成される スライムに関する研究— I. *

スライムの化学的性質および環境要因について

藤沢 浩明・村上 正忠

Studies on Slime-Like Substance Formed in Drainage System
of Refinery Plant— I.

Chemical Properties of Slime-Like Substance
and Environmental Factors Connected with its Formation

By

Hiroaki FUJISAWA and Masatada MURAKAMI

Slime-like substance (slime, for short) is formed frequently in the drainage system of refinery plant.

It is causative of disturbing filtering process in waste treatment, and will be a remote cause of oil pollution in the drainage district, owing to its rich oil. Accordingly, its formation will be a considerable problem from the standpoints of waste treatment and protection of the environment.

However, slime formed in the drainage system of refinery plant and its inhibition are very little known. Therefore, it appears of interest to investigate the slime, biologically and chemically, and to study the protection against it.

In the first instance of this series, the present investigation was undertaken to ascertain its chemical properties and environmental factors connected with its formation.

The results obtained are summarized as follows:

1. Slime was formed commonly at various stations in the drainage canal of a refinery plant for a whole year. Particularly, it was found abundantly, on the sides of drainage

*水産大学校研究業績 第698号, 1973年7月20日 受理.

Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 698.

Received July 20, 1973.

gallery, and on the surfaces of pipe and concrete weir.

Slime in down or pellicle had various tints of gray, brown, black, green, etc. and had bad smells like petroleum, gum, hydrogen sulfide, etc.

2. In the slime formed in the treated waste, the amount of total nitrogen and ignition loss, were larger than those in the untreated waste.

3. The industrial water was normal, apparently and chemically, but the waste water was abnormal. Namely, it had gray, brown, or black floating matter, or flock like fur, and had bad smells like petroleum, gum, hydrogen sulfide, etc. And then, in the waste untreated, or in course of treatment, sensuously, floating matter and flock were more, and bad smells were stronger, and analytically, COD value and the amount of suspended solids, were higher than those in the waste treated.

緒 言

石油精製工場の廃水中には、しばしばスライムが形成され、これが廃水の汙過工程を妨げ、廃水の処理に著しい障害となっている。また、スライム中に多量の油分を含むため、スライムの混入した廃水がそのまま海域に排出された場合には、排水海域の油濁の一因となると考えられる。

このように、スライムの形成は、石油工場廃水の処理上のみでなく、排水海域の環境保全の面からも重大な問題であって、早急にその対策が望まれている。

しかし、石油工場の廃水中に発生するスライムについては、今までに研究が少なく、わずかに、簡単な生物学的調査および化学的調査の結果^{1, 2)}が報告されているにすぎない。

したがって、著者らは、このスライムの実態および生成の要因を明らかにし、さらにスライムの生成抑制の条件を調べる一連の研究に着手した。

その手初めとして、本研究では、スライムの実態を明らかにする目的で、四季にわたって、石油工場の種類の廃水中に発生したスライムについて、その生成状態および外観を肉眼的に観察すると共に、化学的性質を調べ、さらにスライムの生成の重要な環境要因と考えられる用水および廃水についても、同じように検討した。これらの結果について報告する。

実 験 方 法

1. 試料の採取

岩国市付近のA石油精製工場の廃水系を研究対象に選んだ。この工場の原油処理能力は1日あたり150,000バレル(24,000Kl)で、1日あたり420,000トンの用水量があり、用水の95%が海水である。石油工場の廃水系における試料採取の定点を、第1図に示す。

1971年8月から1972年8月の間、四季にわたって5回、スライム(定点2, 3, 5および6の4定点)、用水(定点0および1の2定点)および廃水(定点2, 3, 4, 5および6の5定点)を採取して実験に供した。

2. 試料の観察および化学分析

採取定点におけるスライムの生成状態を、その都度肉眼的に観察すると共に、スライム、用水および廃水の各試料について、外観を観察し、さらに次の方法によって化学的性質を調べた。

すなわち、スライム試料については、pH、水分、全窒素、油分、強熱減量および硫化物を、また用水および廃水試料については、pH、COD、浮遊物質量および塩素量を、主として水質汚濁調査指針³⁾に基づく方法によって測定した。なお、油分については、*n*-ヘキサン抽出法によって測定し、*n*-ヘキサン可溶物質量として表わした。

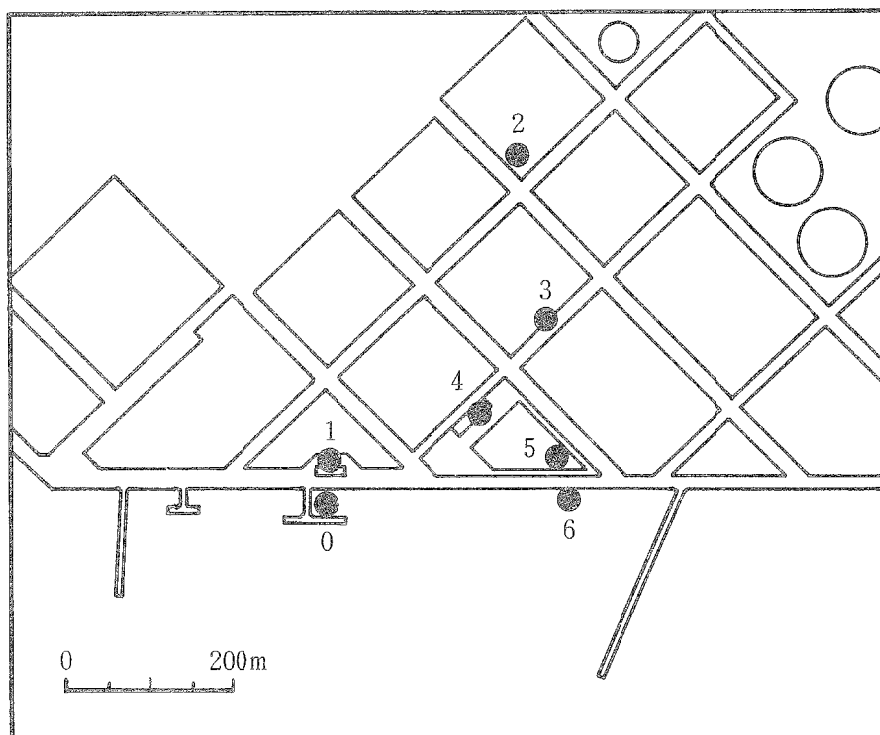


Fig. 1. The sampling stations set up in a refinery plant.

Station 0: Sea water intake.

Station 1: Pumping station.

Station 2: Drainage gallery by the distilling apparatus of crude oil.

Station 3: Oily drainage gallery.

Station 4: Oil separator.

Station 5: Catchment basin.

Station 6: Drainage sluice.

結果および考察

1. スライムの生成状態および外観

これらの観察結果の一例を、第1表、第2図および第3図に示す。

スライムの生成状態および外観は、定点あるいは季節によって幾分異なるが、一般に灰色、褐色、黒色、緑色などの種々の色調をもった綿毛状あるいは膜状のスライムが、廃水の流れている個所の暗渠壁、パイプの表面、コンクリート壁などに著しく着生していた。そして、スライムはいずれもやや粘稠性を帯びており、石油臭、ゴム臭、硫化水素臭などの異臭が強かった。

Table 1. Organooleptic appearance of slime-like substance formed in the drainage system of a refinery plant.

Number of station	Aug. 26, 1971	Nov. 9, 1971
2	Slime-like substance in down was found abundantly on the side of drainage gallery, and it had tints of brown and gray. Degree of abundance: (卅卅) The slime-like substance had bad smells like petroleum and gum. Degree of smell: (卅)	Shape: down. Tint: black, brown, green and gray. Degree of abundance: (卅卅) Smell: like petroleum. Degree of smell: (卅)
3	Slime-like substance in down was found abundantly on the side of drainage gallery, and it had tints of black and brown. Degree of abundance: (卅卅) The slime-like substance had bad smells like petroleum and hydrogen sulfide. Degree of smell: (卅)	
5	Slime-like substance in down or pellicle was found abundantly on the surface of pipe, and it had tints of black and green. Degree of abundance: (卅卅) The slime-like substance had bad smells like petroleum and hydrogen sulfide. Degree of smell: (卅)	Shape: down or pellicle. Tint: black, green and gray. Degree of abundance: (卅卅) Smell: like petroleum and hydrogen sulfide. Degree of smell: (卅)
6	Slime-like substance in down or pellicle was found abundantly on the surface of concrete weir, and it had tints of brown and gray. Degree of abundance: (卅卅) The slime-like substance had bad smells like petroleum and hydrogen sulfide. Degree of smell: (卅)	Shape: down or pellicle. Tint: black, brown, green and gray. Degree of abundance: (卅卅) Smell: like petroleum and hydrogen sulfide. Degree of smell: (+)

Note: (卅) means that abundance of the slime-like substance, or the degree of its smell is most.

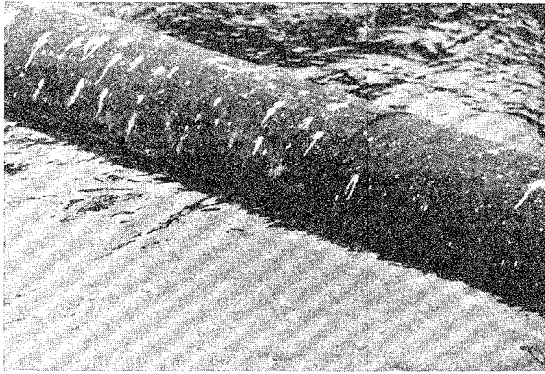
2. スライムの化学的性質

これについての測定結果を、第2表に示す。

第2表から、スライムの化学的性質は試料ごとに異なるが、おおむね次のことが言える。

pHは定点6の試料で微酸性域にあるが、他の試料では中性ないし微アルカリ性域にある。水分量は、定点3の試料で約60%の低い値を示したが、他の試料ではいずれも90%付近であった。

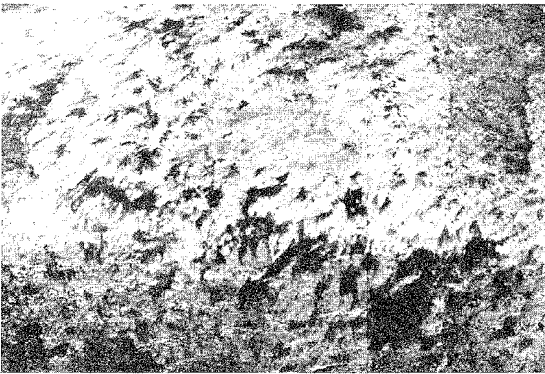
また定点5および6の試料では、定点2および3の試料に比べて、全窒素量および強熱減量がはるかに多く、さらに定点5の試料では、他の試料に比べて、油分および硫化物量の高いものが多かった。



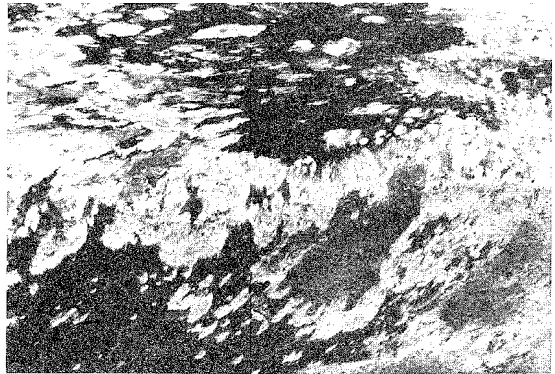
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Slime-like substance found at a few stations in the drainage system of a refinery plant on Nov. 9, 1971.

- (a): Slime-like substance found on the surface of pipe at Station 5.
- (b): Slime-like substance found on the surface of concrete tetrapod at Station 6.
- (c): Slime-like substance found on the surface of concrete weir at Station 6.
- (d): Slime-like substance found on the same place.

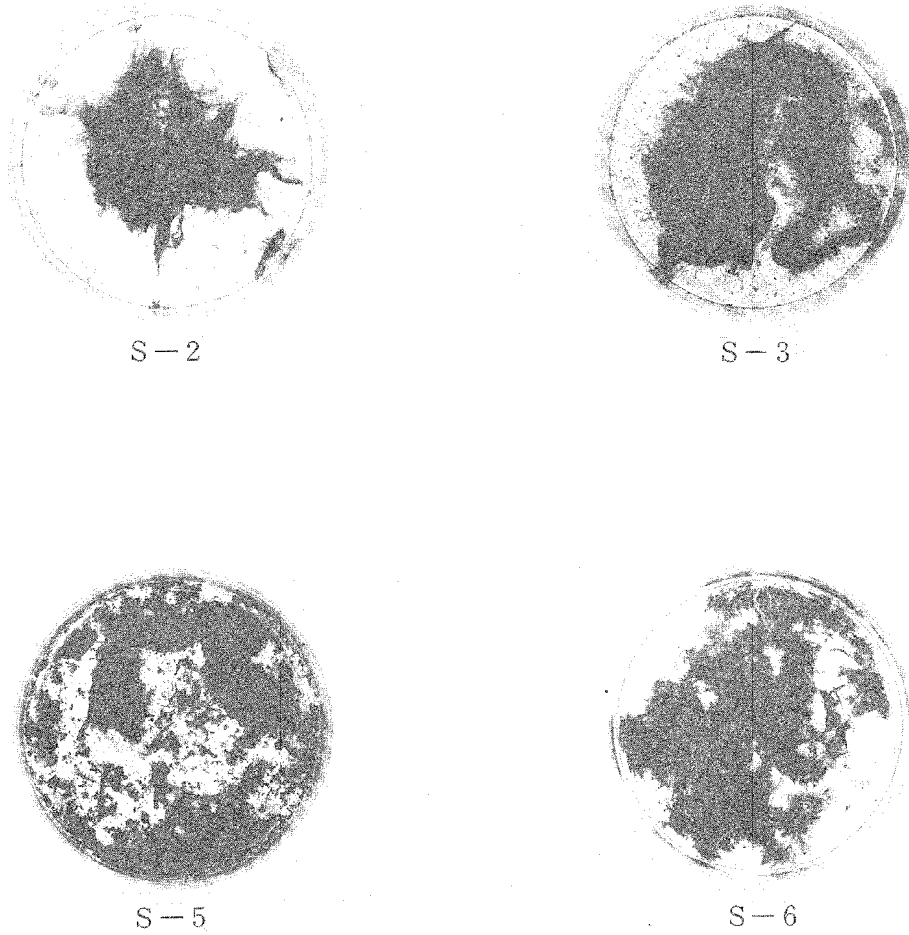


Fig. 3. Slime-like substance collected at various stations in the drainage system of a refinery plant on Aug. 26, 1971.
S-2: Specimen collected at Station 2.
S-3: Specimen collected at Station 3.
S-5: Specimen collected at Station 5.
S-6: Specimen collected at Station 6.

Table 2. Chemical properties of slime-like substance formed in the drainage system of a refinery plant.

Number of station	Date	pH	Moisture (%)	Total Nitrogen (N mg/g)	<i>n</i> -Hexane-extractive substance (%)	Ignition loss (%)	Sulfide (S mg/g dry sediment)
2	Aug. 26, '71	6.80	91.69	0.38 (4.57)	0.30 (3.65)	19.92	—
	Nov. 9, '71	7.68	91.64	0.53 (6.37)	0.92 (11.01)	27.66	5.54
	Feb. 28, '72	8.10	94.77	0.50 (9.52)	—	27.04	4.37
3	Aug. 26, '71	7.29	63.34	0.61 (1.67)	2.72 (7.43)	16.92	—
5	Aug. 26, '71	7.72	90.84	2.11 (22.93)	1.05 (11.45)	46.58	—
	Nov. 9, '71	7.00	88.91	2.25 (20.30)	0.20 (1.76)	45.03	6.38
	Feb. 28, '72	7.32	92.70	1.11 (15.25)	1.79 (24.49)	38.29	6.63
	May 29, '72	6.85	88.49	3.21 (27.91)	2.41 (20.92)	43.70	5.93
	Aug. 28, '72	7.81	89.69	1.99 (19.26)	1.01 (9.84)	44.42	4.15
6	Aug. 26, '71	—	90.79	4.52 (49.08)	1.91 (20.77)	48.34	—
	Nov. 9, '71	6.47	86.54	2.56 (19.03)	0.14 (1.10)	43.76	3.75
	Aug. 28, '72	6.80	86.96	4.22 (32.35)	0.12 (0.97)	48.31	3.65

Notes: Figures shown in parentheses mean the values calculated in dry basis.

定点5および6の試料で、全窒素量および強熱減量が著しく大きいことは、次報⁴⁾で述べる生物学的調査の結果、これらのスライムには細菌や珪藻類、藍藻類などの微小生物が多数存在することを合わせて考察すれば、これらの生物体由来する有機物質が、かなりの割合を占めているためであろうと推察できる。

さらに、油分の多い廃水系の定点2および3の試料のみでなく、処理廃水が流れている定点5および6の試料にも油分の高いものが見られることから、一般にスライムは油分を含有しやすいと考えられる。

3. 用水および廃水の外観

これらの観察結果の一例を、第3表に示す。

これらの観察結果から、用水（定点0および1）には、肉眼的にほとんど異常が認められなかったが、廃水（定点2、3、4、5および6）には、いずれも灰色、褐色、黒色などの微細な浮遊物や水あか状のフロックがみられ、また石油臭、ゴム臭、硫化水素臭などの異臭が認められた。

さらに、廃水系のうちで、未処理あるいは処理の途中にある定点2、3および4の廃水には、処理工程の終わりである定点5および6の廃水に比べて、いずれも微細な浮遊物や水あか状のフロックが多く、また異臭も強かった。

4. 用水および廃水の化学的性質

これらについての測定結果を、第4表に示す。

第4表から、用水（定点0および1）は、CODが20mg/l以下、塩素量が17‰レベルで、肉眼的観察結果と共に、おおむね正常な海水であることがわかる。

Table 3. Orgnoleptic appearance of industrial water and waste water in a refinery plant.

Number of station	Aug. 26, 1971	Nov. 9, 1971
0 (water)	_____	Industrial water was transparent. The water did not contain floating matter. (—) It had not a bad smell. (—)
1 (water)	Transparent. Gray floating matter: (+) Smell: (—)	Transparent. Floating matter: (—) Smell like chlorine: (+)
2 (waste)	Waste water was transparent, and oily. The waste contained grayish black filamentous floating matter. (++) It had a bad smell like petroleum. (++)	Blackly turbid, and oily. Black floating matter: (+++) Smell like petroleum: (+++)
3 (waste)	Transparent, and oily. Grayish black flock like fur: (++) Smells like petroleum and hydrogen sulfide: (++)	_____
4 (waste)	Transparent. Black floating matter: (+++) Smell like petroleum: (++)	Blackly turbid. Black floating matter: (+++) Smell like petroleum: (++)
5 (waste)	Transparent. Grayish black flock like fur: (++) Smells like petroleum and hydrogen sulfide: (+)	Transparent. Grayish black flock like fur: (+) Smells like petroleum and hydrogen sulfide: (+)
6 (waste)	Transparent. Grayish black flock like fur: (+) Smells like petroleum and hydrogen sulfide: (+)	Transparent. Grayish black flock like fur: (+) Smells like petroleum and hydrogen sulfide: (+)

Note: (+++) means that the amount of floating matter or flock, and the degree of smell are most.

また廃水（定点2、3、4、5および6）は、定点によって化学的性質が著しく異なる。すなわち、廃水系の途中にある定点2、3および4の試料では、一般にCODが高く、浮遊物質量が多い傾向が見られたが、その終わりにある定点5および6の試料では、これらの値が低かった。そして、廃水のCODおよび浮遊物質量の大小は、肉眼的観察結果とよく一致した。さらに塩素量から、用水を100%海水とすれば、定点2、5および6の廃水は約90%海水で、定点3および4の廃水は約70%海水であった。

要 約

石油精製工場の廃水中に形成されるスライムの実態を明らかにする目的で、四季にわたってスライムについて、生成状態および外観を肉眼的に観察し、化学的性質を調べると共に、スライム生成の環境要因である

Table 4. Chemical properties of industrial water and waste water in a refinery plant.

Number of station	Date	Temperature (°C)	pH	COD (O ₂ mg/l)	Suspended solids (mg/l)	Chlorinity (‰)
0 (water)	Nov. 9, '71	—	8.31	0.85	8	17.64
	Feb. 28, '72	—	8.47	1.02	6	17.93
	May 29, '72	16.1	8.11	1.17	10	17.69
	Aug. 28, '72	24.1	8.08	1.19	10	16.65
1 (water)	Aug. 26, '71	26.0	7.70	1.72	—	17.14
	Nov. 9, '71	19.6	8.33	1.09	13	17.67
	Feb. 28, '72	10.9	8.51	1.17	15	17.89
	May 29, '72	16.0	8.08	1.08	4	17.50
	Aug. 28, '72	24.3	8.01	1.28	4	16.75
2 (waste)	Aug. 26, '71	30.8	7.01	2.28	—	14.62
	Nov. 9, '71	24.0	9.08	11.36	12	15.45
	Feb. 28, '72	16.1	9.00	3.37	9	17.15
	May 29, '72	23.6	12.53	48.05	13	—
	Aug. 28, '72	31.7	11.10	48.29	9	—
3 (waste)	Aug. 26, '71	34.8	8.50	6.67	—	12.60
	Aug. 28, '72	34.6	10.25	44.51	415	—
4 (waste)	Aug. 26, '71	35.8	8.67	9.94	—	11.42
	Nov. 9, '71	27.6	9.20	11.61	69	12.35
	Feb. 28, '72	20.8	9.98	40.75	41	13.27
	May 29, '72	26.2	9.79	30.46	14	9.83
	Aug. 28, '72	33.4	9.57	48.94	51	—
5 (waste)	Aug. 26, '71	34.0	7.15	1.76	—	15.73
	Nov. 9, '71	26.2	8.03	1.78	12	15.99
	Feb. 28, '72	18.7	8.90	4.95	—	16.51
	May 29, '72	25.6	8.20	—	6	15.65
	Aug. 28, '72	33.4	8.61	3.48	13	15.08
6 (waste)	Aug. 26, '71	—	6.91	2.28	—	16.05
	Nov. 9, '71	26.2	8.08	1.20	6	16.26
	Aug. 28, '72	32.6	8.26	2.90	6	15.45

用水および廃水についても同じように検討し、次の結果を得た。

1. スライムの生成状態および外観は、試料採取の定点あるいは季節によって幾分異なるが、一般に灰色、褐色、黒色、緑色などの種種の色調をもった綿毛状あるいは膜状のスライムが、廃水の流れている個所の暗渠壁、パイプの表面、コンクリート壁などに著しく着生していた。そして、スライムはいずれもやや粘稠性を帯びており、石油臭、ゴム臭、硫化水素臭などの異臭が強かった。

2. スライムの化学的性質は試料ごとに異なるが、一般に処理廃水中に形成されるスライムでは、未処理の廃水中のスライムに比べて、全窒素量および強熱減量が著しく多かった。

3. 用水は肉眼的にも、また化学的にも、おおむね正常な海水と考えられるが、廃水にはいずれも灰色、褐色、黒色などの微細な浮遊物や水あか状のフロックが見られ、また石油臭、ゴム臭、硫化水素臭などの異臭が感じられた。

そして、未処理あるいは処理工程の中途の廃水は、処理廃水に比べて、一般に浮遊物やフロックが多く、異臭が強く、またCODおよび浮遊物質量が高かった。

終わりに、本研究を始めるにあたり、研究対象工場の斡旋についてご高配をいただいた本校赤築敬一郎教授に、厚くお礼申し上げます。また本実験に協力された本校水産微生物学研究室卒論学生吉井正幸、清水克実の両氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 藤山虎也, 1962: 未発表.
- 2) 栗田工業株式会社, 1968: オイルセパレータースライムコントロール試験報告書.
- 3) 松江吉行編, 1965: 水質汚濁調査指針, 468pp., 恒星社厚生閣, 東京.
- 4) 藤沢浩明・村上正忠, 1973: 本報告, 22, 39~48.