

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/129159 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/24 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
B01D 17/00 (2006.01) C02F 1/50 (2006.01)
B01D 17/035 (2006.01) C02F 1/52 (2006.01)
B01D 17/04 (2006.01) C02F 1/78 (2006.01)
B01D 21/01 (2006.01) C02F 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053855
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 18 日(18.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-043527 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012) JP
- (71) 出願人: 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 川村 和茂(KAWAMURA Kazushige); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 粟井 英司(AWAI Eiji); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2

号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 武田 大(TAKEDA Dai); 〒2208765 神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目 6 番 2 号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 辻川 典範(TSUJIKAWA Michinori); 〒1080014 東京都港区芝 5 丁目 1 4 番 1 6 号 大正堂ビル 6 階 Tokyo (JP).

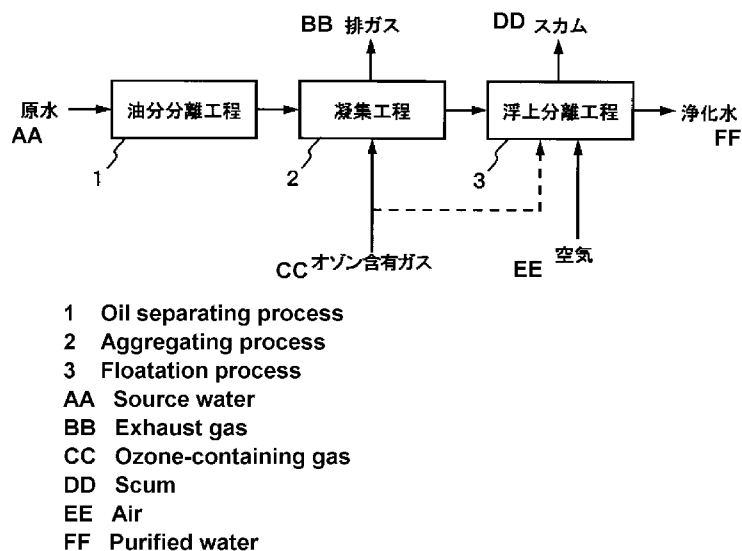
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: PRODUCED WATER TREATMENT METHOD AND TREATMENT DEVICE

(54) 発明の名称: 随伴水の処理方法及び処理装置



(57) Abstract: A method is provided in which a large volume of water used with chemicals and including waste produced during this use can be easily treated while also holding down costs. This produced water treatment method, in which the produced water is extracted from the production of oil or natural gas and contains at least an oily component that has to be treated, includes: an oil separating process (1) for removing free oil from the produced water if necessary; an aggregating process (2) for aggregating emulsified oil introduced to the produced water in order to obtain micronanobubbles of ozone-containing gas in a gas-liquid contact time of preferably 2 to 60 minutes, and a floatation process (3) for allowing the aggregated emulsified oil to float to the surface as scum and to obtain purified water.

(57) 要約:

[続葉有]



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

大量に取り出される随伴水を、薬剤の使用やそれに伴う廃棄物の発生によるコスト増を抑えながら簡便に処理する方法を提供する。原油又は天然ガスの産出に伴って取り出され、処理対象物質として少なくとも油分を含む随伴水の処理方法であって、随伴水からフリーオイルなどを除去するために必要に応じて行う油分分離工程 1 と、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを好適には 2 ～ 60 分の気液接触時間が得られるように随伴水に導入して乳化オイルを凝集させる凝集工程 2 と、凝集した乳化オイルをスカムとして浮上分離させて浄化水を得る浮上分離工程 3 とからなる。

明 細 書

発明の名称： 随伴水の処理方法及び処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、原油や天然ガスを産出する際に同伴して取り出される随伴水の処理方法及び処理装置に関する。

背景技術

[0002] 原油や天然ガス等の化石燃料を海洋海底や陸上において採取する際、これらに同伴して「随伴水」が取り出される。この随伴水は、海洋海底や陸上における随伴水の圧力バランスや随伴水の採取システムによって、その液量や液性状が異なるが、その量が多いことから灌漑用水などへの利用が検討されている。しかしながら、現段階では経済性を考慮してその多くが井戸元に注入されたり、海洋に放流されたりしている。

[0003] 但し、随伴水には「規制物質の投棄・排出の禁止、通報義務、その手続き等について規定するための国際条約とその議定書（正式名称は１９７３年の船舶による汚染の防止のための国際条約に関する１９７８年の議定書（海洋汚染防止条約若しくはマルポール７３／７８条約と呼ばれる））」に規定されている油分などの物質が含まれているため、取り出されたままの状態で海洋放流に供することはできない。

[0004] また、随伴水を井戸元へ注入する場合は、地下水汚染、井戸の閉塞、海洋海底や地下の環境変化が懸念されるため、そのまま井戸元へ注入することができないことも多い。更に、大量に発生する随伴水を処理して井戸元に注入したり海洋に放流したりする場合は、簡便且つ低コストに処理できなければ実用に供することができない。このような状況の下、各種の研究機関で随伴水の処理に関する開発が行われている。

[0005] 随伴水の処理では、一般的に随伴水に含まれる油分の含有状態に応じて異なる方法で処理することが行われている。具体的に説明すると、随伴水に含まれる油分は、目視確認できる程度に大きいサイズで液中や液上層に分散し

たり浮上したりしている状態（フリーオイル）、容易には目視確認できないサイズで液中に分散している状態（乳化オイル又はエマルジョンオイル）、水に溶解している状態（溶解オイル）の3つの含有状態に分類することができる。

[0006] これらのうち、フリーオイルは、比重差や相溶性の差を利用して物理的に分離する層分離法で概ね除去することができる。層分離法には、例えばA P I（American Petroleum Institute）オイルセパレータや、シェル社の技術で波型平行板の採用によりオイルを効率よく重力分離できるC P I（Corrugated Plate Interceptor）セパレータなどを挙げることができる。しかしながら、乳化オイルと溶解オイルは、層分離法で除去することができない。

[0007] 溶解オイルの場合は、酸化剤を添加することで分解除去することができるが、添加する酸化剤量が多くなる上、反応時間も長くなる。そこで、引用文献1に示すように、吸着法を単独あるいは他の処理法と併用して使用することが提案されている。この方法は、活性炭や無機素材を使って随伴水中の溶存有機物を吸着して脱着するものである。

[0008] 乳化オイルの場合は、溶解オイルと同様に酸化剤の添加で分解除去することができるが、不溶状態で分離していることから、分解に要する酸化剤の量は溶解オイルより大幅に多くなる上、反応に長時間を必要とし、完全に分解できないこともある。そこで、引用文献2に示す凝集法や、引用文献3に示す乳化オイル破壊法が提案されている。

[0009] 凝集法は、凝固剤や凝集剤を被処理水に添加して、遠心分離機等で油分と水分とを分離する方法であり、乳化オイル破壊法は油性の被処理水に乳化破壊剤を添加して油分を分離する方法である。更に、これら凝集法や乳化オイル破壊法に加えて、上記した吸着法が併用されることもある。

[0010] 乳化オイルや溶解オイルの除去法としては、上記のほか、加圧法やマイクロバブル法などに代表されるような、浮遊物質を含む被処理水にマイクロバブルやナノバブルを吹き込んで当該バブルに浮遊物質を付着させて浮遊物質

ーバブル複合体を形成し、これを分離する浮上分離法（特許文献４）が提案されている。

[0011] また、強い酸化力を有するオゾンを利用したオゾン酸化処理法も提案されている。オゾン酸化処理法には、例えば油濁水を凝集磁気分離して、水溶性有機物をオゾン分解処理し、更に太陽熱蒸留器で蒸留して再利用可能な浄化水を得る方法（特許文献５）や、溶解オイルやフリーオイルをオゾンとUVでCO₂まで分解する随伴水の浄化方法（特許文献６）などがある。

[0012] 更に、油分分離装置として、多孔質セラミック製の筒状フィルタ（最内層の孔径が0.1～1.8 μm）を用いてろ過を行うろ過法（特許文献７）、有機性汚濁物を含む被処理水中に酸化触媒を設置し、そこに空気やオゾンなどのマイクロバブルを供給して接触酸化させる触媒酸化処理法（特許文献８）などの油分分離除去方法が開発されている。

[0013] 上記したマイクロバブルやナノバブル、更にはオゾンを含むマイクロバブルを用いる技術については、油分除去処理以外の様々な水処理の分野においても従来から提案がなされている。例えば、特許文献９には、水処理を含む広範囲な分野にナノバブルを利用する技術が開示されている。また、特許文献１０には、超音波振動により発生したナノバブルを用いて汚濁水を浄化する方法が開示されている。

[0014] 特許文献１１には、マイクロバブルとナノバブルの発生機を備え、処理性能を検知してそれぞれを稼動停止させる装置が示されており、ガスとしてオゾン含有ガスを用いることが記載されている。特許文献１２には、オゾンを含むマイクロバブルを用いた水処理装置が示されており、この水処理装置は加圧ポンプと調圧部材とオゾンを含む被処理水を加圧する加圧配管とからなることが記載されている。特許文献１３には、食品製造業などの有機含有廃水を酸化分解処理する処理槽と、この処理槽の下部にパイプ等を通じてオゾン含有マイクロバブルを供給する装置とが示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：国際公開第2006/049149号パンフレット
特許文献2：国際公開第2005/092469号パンフレット
特許文献3：国際公開第2007/002298号パンフレット
特許文献4：特開2008-296096号公報
特許文献5：特開2009-000656号公報
特許文献6：国際公開第03/091167号パンフレット
特許文献7：特開昭63-294915号公報
特許文献8：特開2007-268469号公報
特許文献9：特開2004-121962号公報
特許文献10：特許第4524406号公報
特許文献11：特開2009-262008号公報
特許文献12：特開2009-125684号公報
特許文献13：特開2004-321959号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 近年、環境意識の高まりに伴い、随伴水を未処理のまま井戸元に注入したり海洋に放流することがますます困難になってきており、排出基準に適合させながら低コストで随伴水を処理することが必須になりつつある。しかしながら、上記したような酸化剤や凝集剤を使用する従来の方法は、随伴水の処理量が膨大になると薬剤の使用量やそれに伴う廃棄物の発生量が多くなって処理費用が嵩むことが問題になっていた。
- [0017] 更に、随伴水の処理は、産油国や産ガス国などのいわゆるインフラ設備があまり整備されていない国で行われることがほとんどであり、しかも陸上に限らず、採掘が難しい井戸の出現などによって、船舶や海洋リグで処理することが求められることもある。これら船舶や海洋リグはスペースに制約があるので、薬剤の使用やそれに伴う廃棄物の取り扱いを要しない処理方法が求められていた。このように、種々の環境下において、大量に取り出される随伴水に対して低コスト且つ省スペースで簡便に処理できる方法が求められて

いた。

[0018] 加えて、近年は原油や天然ガスの単位産出量当たりに取り出される随伴水の量が増加する傾向にある上、前述したように海域放流では環境保全の観点から、井戸元への注入では水資源の確保難や地下水の水質保全への関心の高まりから、規制が強化される傾向にある。そのため、高い処理能力を有することに加えて、新たな規制物質やより厳しい水質基準に対応できる新規な処理方法が求められていた。

[0019] また、エネルギー源の多様化やよりクリーンなエネルギーの安定供給の面から、原油や天然ガスの産出には安定した操業の確保が命題となっており、随伴水の処理がネックとなって操業が不安定になる事態は避けなければならない。そのため、例えば随伴水を井戸元への注入する場合は、井戸配管の閉塞や地下地層での地層目詰まりが生じないように制御したり、海洋海底や地下の環境変化に対して制御したりすることが重要になっている。

[0020] 更に随伴水には、上記した油分のほか、硫化物、浮遊物（SS）、有害金属類、菌体微生物類が含まれている場合が考えられる。これら複数の処理対象物質を含む膨大な水量の随伴水を処理するためには、従来は複雑な処理システムが必要となる上、複数の薬剤の準備と大量の廃棄物の取り扱いが必要となり、設備費用や運転費用の増加が避けられなかった。そのため、やむを得ず原油や天然ガスの産出量を削減する国や地域が生じていた。

[0021] 以上説明したように、随伴水の処理には様々な課題が残されており、各種の研究機関で開発が継続して行われてはいるものの、船舶や海洋リグ等での処理に適した簡便な処理方法は未だ実現していなかった。本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、大量に取り出される随伴水に対して、薬剤の使用やそれに伴う廃棄物の発生を抑えながら簡便に処理する方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0022] 本発明者らは、被処理水に含まれる乳化（エマルジョン）オイルに対するオゾン処理の効果に着目し、上記目的を達成すべく鋭意研究を行ったところ

、オゾンは凝集及び固形化を促進する上、フォーミング層の安定な形成に寄与して長時間にわたりフォーミング状態を維持するという顕著な効果を奏することを見出した。

[0023] そこで、乳化オイルを含む随伴水にオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを導入して乳化オイルを凝集させると共に、凝集した乳化オイルをスカムとして浮上させることを試みたところ、極めて効果的に乳化オイルを随伴水から分離して浄化水を得ることができる上、浮上したスカムはスクレーパーなどで速やかに除去できることが分かった。

[0024] しかも、油分の分解処理に伴うオゾンの分解を大きく進行させずに浮上分離によって乳化オイルを分離できるため、随伴水の処理量に比べてオゾンの消費量は極めて少量で済むことが分かった。更に、一般的な空気からなるマイクロバブルやナノバブルでは、フォーミング層は安定して形成されることはなく、効率的にスカムを回収することは難しかったが、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルをオイルを含有する随伴水に気液接触させると、スカムからなるフォーミング層の形成が安定化し、そのフォーミング状態を60分程度維持させ得ることが分かった。このように、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルで大量の随伴水を簡便に処理できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0025] 即ち、本発明が提供する随伴水の処理方法は、原油又は天然ガスの産出に伴って取り出され、処理対象物質として少なくとも油分を含む随伴水の処理方法であって、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを随伴水に導入して乳化オイルを凝集させる凝集工程と、凝集した乳化オイルをスカムとして浮上分離させて浄化水を得る浮上分離工程とからなることを特徴としている。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、薬剤の使用やそれに伴う廃棄物の発生を抑えながら大量の随伴水を簡便に処理することが可能となる。よって、海洋地域での原油や天然ガスの採掘の際に取り出される随伴水を、船舶や海洋リグにおいて簡便

に処理することができる上、処理後の浄化水はそのまま海域放流や井戸に戻すことができるので、今後ますます求められる技術である。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の随伴水の処理方法の一具体例を示す概略のブロックフロー図である。

[図2]本発明の随伴水の処理装置の一具体例を示す概要図である。

[図3]本発明の随伴水の処理装置の他の具体例を示す概要図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明に係る随伴水の処理方法の一具体例について図面を参照しながら説明する。尚、本発明においてマイクロナノバブルとは、マイクロスケールのバブル径を有するいわゆるマイクロバブル及びナノスケールのバブル径を有するいわゆるナノバブルのうちのいずれか一方、又はそれら両方を含むバブルのことをいうものとする。

[0029] 本発明の一具体例の随伴水の処理方法は、海洋海底や陸上において原油や天然ガス等を採取する際に同伴して取り出される「随伴水」を処理する方法であり、図1に示すように、原水としての随伴水から砂やフリーオイルなどを除去するために必要に応じて行う油分分離工程1と、油分分離工程1で処理した随伴水にオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを導入して乳化オイルを凝集させる凝集工程2と、凝集した乳化オイルをスカムとして浮上分離させて浄化水を得る浮上分離工程3とからなる。浮上分離工程3で得た浄化水は、更に必要に応じて油分等の含有物が高除去率まで取り除かれた後、海域に放流されるか若しくは井戸に圧入される。

[0030] 各工程について、図2に示す本発明に係る随伴水の処理装置の一具体例の概要図をも参照しながら具体的に説明すると、先ず油分分離工程1では、比重差を利用した物理的分離方法等の油分分離手段により、随伴水に含まれる砂やフリーオイルなどを分離する。物理的分離方法の例としては、比重が水より小さいオイルなどは前述したAPIオイルセパレータ、CPIセパレータなどの層分離法を挙げることができる。

[0031] 図2では、CPIオイルセパレータ10を用いて随伴水からフリーオイルを分離する例が示されている。CPIオイルセパレータ10は上下方向に積み重ねられた複数の波型平行板からなり、隣接する2つの槽11、12を仕切る仕切り板13の開口部に傾斜して設けられている。かかる構成により、油分を含む随伴水が一方の槽11からCPIオイルセパレータ10を経て他方の槽12に流れ込む際、重力の作用を受けて水分より比重の軽い油分は随伴水の流れに逆行しながら波型平行板の下面に沿って上昇し、槽11側に戻る。これにより油分が水分から分離する。尚、槽11側に戻った油分は、槽11の液面部に設けられたオイルスキマー14を介して抜き取られる。

[0032] 油分分離工程1は、オゾンを利用して処理を行う凝集工程2の前に行うことが好ましい。その理由は、フリーオイルが含まれていることにより生じる後段の負荷を効果的に低減することができるからである。具体的には、フリーオイルを除去することによって、後段の凝縮工程2におけるオゾンの消費量を削減することができる。

[0033] 油分分離工程1で処理された随伴水は、次に凝集工程2に送られる。凝集工程2では、随伴水にオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを導入して乳化オイルを凝集する処理が行われる。このような凝集処理を行う凝集手段には、例えば図2に示すようなマイクロナノバブルを放散するノズル21と攪拌機22とを備えた凝集槽20を使用することができる。

[0034] この凝集槽20で随伴水とマイクロナノバブルとを気液接触させることにより乳化オイルの凝集及び固化が安定的に生じ、後述するようにオイリーでないドライなスカムを浮上分離することが可能となる。このような顕著な効果が得られる理由についてはよく分からないが、随伴水に含まれる乳化オイルの油滴（オイル滴とも称する）表面がオゾンにより酸化されて生じる、二重結合の開裂や、カルボニル基などの生成によるものと推測している。

[0035] 凝集工程2において、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを随伴水に気液接触させる際、接触時間は2～60分の範囲内にあることが好ましい。この範囲内であれば、乳化オイルを構成する微細なオイル滴の表面の酸

化と、それらオイル滴の凝集及び固化とを十分に進行させて、後述する浮上分離を完結させることが可能となる。

[0036] ここで、マイクロナノバブルを随伴水に気液接触させる際の接触時間とは、槽内での上記したオイル滴の酸化や凝集等の反応に必要な時間であって、これはマイクロナノバブルと随伴水の接触時間のことを意味する。随伴水の処理では、原水としての随伴水の油分濃度、ガス中のオゾン濃度、後述するマイクロナノバブルを含んだバブル含有水中のマイクロナノバブル濃度等の条件が、時間の経過とともに異なったり運転の影響を受けて変動したりすることがあるため、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルの供給量を調整して対処することが考えられる。

[0037] しかしながら、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルは、液中では合体や浮上が起こるので、マイクロナノバブルの槽内でのガス滞留時間は随伴水の槽内の液滞留時間に対して相対的に短時間である。更に、マイクロナノバブルを槽内に吹き込む位置の深さがほぼ同じであれば、供給量を変化させても上記接触時間はほぼ同じとなる。そこで、本発明では、上記接触時間は凝集工程2における随伴水の液滞留時間と定義する。尚、随伴水の処理を凝集工程2のような連続処理ではなく回分処理で行う場合は、槽内の液の外部装置との間の循環の有無にかかわらず、ガスの導入時間を反応時間と考えてこれを接触時間と定義する。

[0038] 乳化オイルの分解性能は、凝集槽における随伴水の液滞留時間、凝集槽に流入する随伴水の供給量とオゾン含有ガスの供給量との比、オゾン含有ガス中のオゾン濃度、マイクロナノバブルの気泡径の分布（ナノスケールからマイクロスケールまでの気泡径の分布）、凝集槽における液温度などによって決まるが、本発明においては、オイルの分解反応を考慮するのではなく、反応速度が十分に速い乳化オイルの凝集反応を考慮するので上記のような定義を行うことができる。

[0039] 尚、オゾン含有ガス中のオゾン濃度は乳化オイルの凝集反応を制御するうえで重要な因子であるため、被処理水である随伴水中のオイル濃度、オイル

性状などの諸条件に応じて適宜定めるのが望ましい。また、マイクロナノバブルの気泡径の分布はマイクロナノバブル発生器によっておおむね定まり、一般に1 nm～50 μ m程度である。

[0040] 凝集槽における液温度は常温であるか、変動する場合であってもおおむね数℃から60℃程度であって、この範囲では乳化オイルの凝集反応に対して特段の性能の差異は無く、加熱冷却を行う必要は特にない。しかしながら、氷点に近い温度や沸点に近い温度は避けるのが望ましいため、事前に温度調節することが必要となる場合がある。

[0041] このように、まず凝集槽の大きさを適切なサイズとするため液滞留時間を確定し、その上で随伴水の性状、採用するマイクロナノバブル発生器のタイプやそれに供給するガスの種類（空気か酸素か）、浄化水におけるCODの挙動、凝集槽から排出される排気ガス中のオゾン濃度等を考慮して、凝集槽に流入するオゾン含有ガスの供給量やそのオゾン濃度を適宜選定することになる。

[0042] 上記接触時間が2分未満ではオイルの酸化、凝集、及び固形化が十分に進行せず、乳化オイルを良好に分離できなくなる。一方、上記接触時間が60分を超える程度にオゾンと随伴水とを気液接触させた場合は、オイルの酸化、凝集、及び固形化は徐々に進行するものの、必要以上にオイルの分解が徐々に進むため、オゾンの消費量が増大すると共に、オイルが中途半端に分解及び溶解し、かえってCODが増加してしまう。このように中途半端に分解及び溶解したオイルを完全に分解させるには、数十時間以上を必要とするので随伴水の処理としては現実的でない。

[0043] 即ち、60分を超えてオゾンと随伴水とを気液接触させた場合、例えば90分程度ではCODは増加しないが更なる凝集が進まず、90分を超えるとオイル滴の内部まで酸化が進行して、オイルの低分子化や水溶化が進行する。そして、水溶化が進むとCOD値やn-ヘキサンの分析値が増加するので、これらの値を大幅に低下させるには更に長時間のオゾン導入が必要となる。このように、60分を超えた数時間程度の中途半端な時間で随伴水とオゾ

ンとを気液接触させた場合は、オゾン導入量に比例して分解率が高くならずに中途半端な処理となる。

[0044] これに対して、本発明の一具体例の処理方法では、2～60分程度の短時間の気液接触によりオイル滴の表面部分だけを酸化させるので、オゾンの消費量を抑えつつ効率的に随伴水を処理することができる。具体的には、同一条件で比較した場合、CO₂まではほぼ完全に酸化分解するには30時間以上が必要であるのに対して、本発明の一具体例の処理方法では2～60分程度の処理でよいので、数十分の1以下のオゾン消費量でよいことになる。

[0045] 凝集工程2で処理された随伴水は、次に浮上分離工程3に送られる。この浮上分離工程3では、浮上分離手段として、例えば図2に示すような浮上分離槽30を使用することができる。この浮上分離槽30は、槽の底部から散気管31などの散気手段を介して連続的にバブルを供給できるようになっており、上記した凝集工程2で凝集した乳化オイルがこのバブルに伴って浮上し、スカムとなる。

[0046] このスカムは、凝集した乳化オイルとバブルとからなるフォーミング層を形成して浮上分離槽の水面部分に浮遊するため、カキトリや上部液の抜き取りなどによって容易に水流と分離することができる。尚、カキトリは特に方式を問わないが、例えばスクレーパー式やスクープ式を採用することができる。図2では浮上分離槽30の水面上を回転してスカムをかき取るスクレーパ32が示されており、該スクレーパ32でかき取られたスカムは排出部33を介して排出される。

[0047] 上記した浮上分離工程3の散気手段に導入するガスは、図2に示すようにブロア34で昇圧された空気を用いてもよいし、酸素やオゾンを含むガスを用いてもよい。また、後述するように、上記散気手段からのバブルに代えて、あるいは散気手段からのバブルに加えて凝集工程2に導入するバブル含有水の一部を図2の点線Aのライン及びノズル34を介して浮上分離槽30に導入してもよい。このように、浮上分離槽30にバブル含有水を導入することによって、凝集工程2の役割の一部を浮上分離工程3で担わせることが可

能となる。

[0048] 例えば、凝集槽 20 と浮上分離槽 30 とを隣接して配置し、凝集槽 20 の処理液をオーバーフローにより浮上分離槽 30 に液移送するような場合は、凝集槽 20 に導入したガスを一部処理液中に残存させた状態で、該処理液を浮上分離槽 30 に供給することが可能となる。よって、この残存したガスに浮上分離槽 30 における浮上分離の役割を担わせることが可能となる。

[0049] すなわち、凝集槽 20 に導入したオゾン含有ガスのマイクロナノバブルを有効に利用することによって、浮上分離槽 30 における散気管 31 やノズル 34 からのガスの導入を省くか、もしくはガス量を低減させることが可能となる。尚、浮上分離工程 3 にオゾン含有のマイクロナノバブルを導入したり、マイクロナノバブルの一部がオーバーフローして浮上分離工程 3 に持ち込まれた場合には、接触時間は前述の範囲を超えて長くなることになるが、副次的なものであり基本思想は同じである。

[0050] 以上説明した処理方法により、乳化オイルをスカムとして除去できると共に、乳化オイルをほとんど含まない浄化水を得ることができる。この浄化水は、必要に応じて油分を高除去率まで除去する高度除去工程で処理された後、海域に放流されるか若しくは井戸に圧入される。また、浄化水を灌漑用水として使用する場合は、逆浸透膜などによる脱塩処理が施される。これら高度除去工程による処理や脱塩処理については後に詳細に説明する。

[0051] 上記にて説明したオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルで随伴水を処理することにより得られるスカムは、比較的ベトツキの少ないいわゆるドライなスカムであることを特徴としている。そのため、従来の API オイルセパレータや CPI セパレータなどの層分離法を用いて回収したオイルや、一般的な浮上分離法で得られるスカムに比べて取り扱いが容易になる上、再分散が減って捕集効率が極めて高くなる。また、このドライスカムは固形物の含有率が高いので、後段の脱水コストを低減することができる上、固体燃料として取り扱う際の輸送や燃焼が容易となる。

[0052] 本発明の一具体例の処理方法では、凝集工程 2 に導入するオゾン含有ガス

は、主にマイクロナノバブルの形態を有していることが好ましい。一方、浮上分離工程 3 に空気又は酸素若しくはオゾン含有ガスを導入する場合は、当該空気等はマイクロナノバブル及びこれより大きなバブル径のバブルの形態を有しているのが好ましい。

[0053] すなわち、凝集工程 2 に導入するオゾン含有ガスは、そのほとんどがバブル径 $1\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、より好適にはバブル径 $1\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内のマイクロナノバブルの形態を有しているのが好ましいのに対して、浮上分離工程 3 に上記凝集工程 2 とは別に準備した空気等を導入する場合にはその導入する空気等は、ミリメートルスケールのバブル径を有するバブルの形態を有しているのが好ましい。この場合、浮上分離工程 3 においては、導入するガスのバブル（気泡）全体に占めるマイクロナノバブルの割合については特に限定がない。

[0054] このように、導入するバブルの好適な要件が凝集工程 2 と浮上分離工程 3 とで異なる理由は、油分の酸化処理や凝集処理の処理速度を高めるためには反応面積が広いマイクロナノバブルが有利である一方、浮上分離において処理能力を高めるには、 $1 \sim 5\text{ mm}$ 程度のバブル径を有する気泡を含ませることによりバブルの浮上速度をより高めることができるからである。また、バブル径が大きい方が発生させる消費動力も小さくて済む。

[0055] 尚、マイクロナノバブルにもミリメートルスケールのバブルと同様にフリーオイルや浮遊物などの浮遊物質に付着する特性がある。また、マイクロナノバブルにはマイクロナノバブルと同時に又は別々に発生した $1 \sim 5\text{ mm}$ 程度の径を有する気泡や、マイクロナノバブル同士が融合してできた気泡に付着して浮遊物質等を速やかに浮上分離させるという特徴がある。

[0056] 前述したように、酸化効果及び凝集効果を有するオゾンの有効利用のため、凝集工程 2 に導入するオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルの一部を分岐して浮上分離工程 3 に導入する場合、浮上分離工程 3 にはオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルと、空気からなるマイクロナノバブル及び $1 \sim 5\text{ mm}$ 程度の径を有する気泡が導入されることが好ましい。これは、オ

ゾンと空気を使い分けるのが効果的だからである。

[0057] 上記説明では凝集工程 2 と浮上分離工程 3 とを別々の工程で処理する場合について説明したが、凝集工程 2 と浮上分離工程 3 とを単一の工程で処理してもよい。単一の工程の処理は、例えば図 3 に示すような凝集工程 2 と浮上分離工程 3 とを同時並行的に処理できる 1 つの凝集分離槽 40 を使用することで随伴水の凝集処理と浮上分離処理とを行なうことができる。

[0058] 図 3 の凝集分離槽 40 は縦長の槽で構成されており、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルと、ブローア 45 からの空気からなるマイクロナノバブル及びバブル径 1 ～ 5 mm 程度のバブルとを 1 つの凝集分離槽 40 の下部から同時に導入することによって、槽の下部で凝集処理を行うと共に、槽の上部でスカム分離を行うことができる。

[0059] 尚、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルはノズル 44 を介して凝集分離槽 40 の底部中央付近に供給し、空気からなるマイクロナノバブル及びバブル径 1 ～ 5 mm 程度のバブルはリングスパージャー 41 を介して凝集分離槽 40 の底部周辺に導入することが好ましい。また、上記凝集分離槽を横長の槽で構成し、その長手方向の一方の側で凝集処理を行うと共に他方の側でスカム分離を行ってもよい。

[0060] オゾン含有ガスの導入方法は上記方法に限定されるものではなく、例えばノズル 44 からの導入に代えて、前段の油分分離工程 1 の槽 12 から凝集分離槽 40 に移送される随伴水の供給ラインの途中に、図 3 の点線 C のラインを介してオゾン含有ガスからなるマイクロバブルを集中的に導入してもよい。これによりオゾンの有効利用率が向上すると共に、浮上分離効果の向上が期待できる。

[0061] 尚、図 3 のように凝集工程 2 と浮上分離工程 3 とを単一の凝集分離槽 40 で同時並行的に行う場合は、フォーミング層の維持効果がより一層向上する。また、オゾン処理によって浮上分離したスカムは、凝集工程 2 と浮上分離工程 3 とを単一の装置で同時並行的に行う場合でも、別々の装置で行う場合と同様に、ドライなスカムが得られる。従って、凝集分離槽 40 の水面部分

に形成されたフォーミング層のカキトリや液上部の抜き取りについては、図 2 の浮上分離槽 30 と同様に行うことにより、容易にスカムを水流から分離回収して浄化水を得ることができる。図 3 では、図 2 と同様にスクレーパ 42 でスカムをかき取って排出部 43 を介して抜き取る構成が示されている。

[0062] 本発明ではマイクロナノバブルを発生させて随伴水と接触させる方式については特に限定はないが、マイクロナノバブルを高濃度に発生させて、随伴水中のマイクロナノバブル濃度を高濃度で随伴水と接触させることができるものが好ましい。例えば、図 2 や図 3 に示すように、凝集槽 20（または浮上分離槽 30）や凝集分離槽 40 からポンプ 51 で液の一部を抜き出してマイクロナノバブル含有水製造装置 52 に供給し、この装置の容器内で液中にオゾン含有のガスに圧力をかけて噴出させる方法が好ましい。

[0063] あるいは、液中でオゾン含有のガスに剪断力をかけるなどによって、ガスを微細化してマイクロナノバブルを含むバブル含有水を製造し、このバブル含有水を凝集槽 20 や凝集分離槽 40 に戻すことによって、それぞれの槽内でマイクロナノバブルと随伴水を接触させてもよい。もしくは、処理前の随伴水とオゾン含有のガスを強制混合させて、処理前の随伴水中にガスを微細化してマイクロナノバブルを製造させて、凝集槽 20 や凝集分離槽 40 で接触時間を確保して凝集を進行させることもできる。

[0064] 上記のようなオゾンを含むマイクロナノバブルを用いることによって、凝集工程から排出される排ガス中に含まれるオゾンの量を削減することができ、オゾンロス的大幅削減が可能となる。さらに排ガス中の残留オゾンの処理を簡素化もしくは削除することが可能となる。尚、上記したマイクロナノバブル含有水製造装置 52 で用いるガスは、酸素又は空気を原料として一般的なオゾン発生機 53 を用いてオゾン含有ガスを製造し、このガスを一般的な圧縮機（図示せず）で圧縮したものを随伴水に導入すればよい。

[0065] 上記バブル含有水製造器 52 における上記ガスの噴出先の液に、前述したように凝集槽 20 内や凝集分離槽 40 内の液を抜き出して使用する場合、当該抜き出される液の流量は、限定するものではないが、その供給元の凝集槽

20や凝集分離槽40に滞留している液容量を該抜き出される液流量で割った滞留時間が随伴水の処理滞留時間の数分の1から数十分の1程度となるように定めるのが好ましい。

[0066] この時間が極端に短くなると、バブル含有水が凝集槽20や凝集分離槽40に導入される際に液混合が激しくなって、安定した凝集処理や浮上分離処理を行うことが難しくなるからである。尚、かかる液混合による乱れを緩和するため、マイクロナノバブルを含んだ当該バブル含有水を、凝集槽20や凝集分離槽40の下方において槽の円周方向に吹き出させたり、複数の小孔から吹き出させたりするのが好ましい。

[0067] このように、凝集槽20や凝集分離槽40から液を一部抜出してバブル含有水として循環させる場合は、図2のように凝集工程2と浮上分離工程3とを別々に処理する場合であっても、図3のように一体化して処理する場合であっても、凝集等の処理を安定させるために槽の容積をある程度大きくする必要がある。そこで、槽の容積に制約がある場合は、槽内の液を抜き出す代わりに、浮上分離後の浄化水を図2の点線Bや図3の点線Dで示すラインを介して抜き取るのが好ましい。この場合、浮上分離後の浄化水はオイルやSS等が除去された清澄な液であるため、マイクロナノバブルの発生を安定化させることができるという効果も得られる。

[0068] 以上説明したように、本発明の一具体例の随伴水の処理方法は、随伴水に含まれる乳化オイルを効率的に除去することを主たる目的としている。随伴水に含まれる油分のうちの溶解オイルについては、基本的には環境汚染や安定な操業に支障をきたすことがあまりないので意図的には分解除去を行わない。このように、乳化オイルの油滴表面を酸化する段階までのオゾン作用にとどめることによって、従来のようなCO₂まで酸化分解していた方法に比べてオゾン消費量を大幅に削減することができる。

[0069] また、オゾン処理におけるオゾン源は空気若しくは酸素であり、固体や液体の薬剤を使用しないため、薬剤の調達、輸送、保管等が不要となり、砂漠や海洋などの辺地なところが多い井戸であっても低コストで適用できる。更

に、薬剤に起因するスラッジ廃棄物が発生しないので環境に対する二次汚染の懸念がない。これは、膨大な量の随伴水を処理する際に特に効果的であるといえる。

[0070] 更に、本発明の処理方法では、オゾン処理することによって、乳化オイルの処理だけでなく、随伴水に油分に加えて含まれ得る硫化物、浮遊物（SS）、有害金属類、菌体微生物類等を処理することができる。具体的には、硫化物はオゾンによる酸化によって硫化イオンに分解して無害化される。有害金属類は、オゾンによる酸化によって金属酸化物となることで不溶化し、乳化オイルの凝集固化物や浮遊物と共にドライスカムとして回収される。菌体微生物類はオゾンの殺菌滅菌効果により死滅除去される。

[0071] これら硫化物等の処理は、乳化オイルの凝集及び固化処理よりも緩慢な条件で進行させることができ、いずれの処理も気液接触時間等の処理条件に関して、乳化オイルの凝集及び固化処理と同一の条件下において実験したところ、1時間以内で良好に処理できることを確認した。従って、これら硫化物等の除去が必要となる場合においても、含有する硫化物等は油分に比べて相対的に低濃度であることから、オゾン供給量や気液接触時間等の処理条件は、乳化オイルの凝集及び固化処理に基づいて決定すればよい。

[0072] 随伴水の性状は油田やガス田の場所、産出物の種類、産出する時間帯等によって大きく異なるといわれているが、本発明においては、随伴水の原水性状や処理状況を検出しながら、オゾンの供給量（即ち、オゾン含有ガス中のオゾン濃度やオゾン含有ガスの供給量）を適宜調整することで、効率的且つ速やかに随伴水の処理を制御することが可能になる。具体的には、例えば処理後の浄化水のCOD、TOC、及び油分濃度のうちの少なくとも1つを検出（連続モニターが好適）し、この検出値に基づいてオゾン濃度を制御したり、オゾン含有ガスの供給量を調整して気液接触時間を制御したりすることで効率よく処理することが可能となる。

[0073] 以上、本発明の随伴水の処理方法を具体例を挙げて説明したが、本発明はかかる具体例に限定されるものではなく、本発明の主旨から逸脱しない範囲

内で種々の代替例や変形例を考えることができる。例えば、油分が低濃度の随伴水の場合や、油分分離工程 1 によって油分を十分に低減させることができるような場合は、凝集工程 2 の前に薬剤を添加しない凝集促進工程を設け、凝集工程 2 で凝集処理を行う前にある程度凝集させておくのが好ましい。これにより、凝集工程 2 の処理を簡便化することができる。ここで、薬剤を添加しない凝集促進とは、例えば、繊維や活性炭、無機材の粒子を充填したタンクに随伴水を送液して事前に凝集させたり、油滴の電位を利用して凝集させるべく電場内を通液させたりする処理のことをいう。繊維としては炭素からなるものが好ましい。

[0074] 更に、鉄若しくはアルミニウムの化合物、又はゼオライトや活性炭粉など、吸着作用や凝集作用のある薬剤を凝集剤として凝集工程 2 及び／又は浮上分離工程 3 に投入してもよい。凝集剤を添加することによって、油分だけでなく浮遊物（SS）の除去性能を向上させることができるからである。また、浮上分離効果を促進するため、発泡作用のある薬剤を補助的に浮上分離工程 3 に投入してもよい。

[0075] このように、凝集工程 2 や浮上分離工程 3 に凝集剤を添加することによって、乳化オイル等の油分をより高除去率まで除去することが可能となる。上記化合物としては、例えば価数が 2 若しくは 3 の鉄の酸化物、塩化物、硫酸塩、水酸化物、又はその組み合わせ、価数が 2 若しくは 3 のアルミニウムの酸化物、塩化物、硫酸塩、水酸化物、又はその組み合わせを挙げることができる。

[0076] 尚、凝集剤の添加は、薬剤の使用量を抑えるという本発明の目的に若干逆行することになるが、随伴水に含まれる除去対象物質を高除去率まで除去することができるので、総合的に判断すれば有利になることがある。凝集剤の投入量は、オゾンとの併用であるので比較的少なくて済む。具体的には、凝集剤の投入量は 20～1000mg/l 程度が好ましく、20～100mg/l 程度がより好ましく、効果の発現度合ではより低濃度の投入にすることもできる。尚、この投入量は、オゾン処理がない場合に比べると 1/10 程

度もしくはそれ以下である。

[0077] オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルの導入による乳化オイルの凝集固化と浮上分離によって生成したスカムは、随伴水に含まれる鉄などの金属類に対して凝集作用を有しており、更にこのオイル類のスカムは、ドライであることにより再溶解や再分散が起こりにくいため、凝集核の働きも有する。従って、浮上分離工程3で浮上分離したスカムの少なくとも一部を凝集工程2に循環することによって、オイル分離がより一層効率化される。もちろん、凝集剤を添加した場合には、その効果は更に大きくなる。

[0078] 浮上分離工程3で得た浄化水は、更に例えば小さな目開きのフィルターによるろ過処理、及び／又は活性炭等による吸着処理を施してより高い除去率まで含有物を除去してもよい。このようなろ過処理や吸着処理からなる高度除去工程で浄化水を処理することは、単に高い除去率を得るというだけでなく、浄化水の水質を常に安定させるという効果も得られる。尚、この高度除去工程はオゾン処理が行われる凝集工程2の下流に位置するので、フィルターの汚れ等の問題は起こりにくいという利点を有している。

[0079] 更に、浮上分離工程3で得た浄化水に対して、逆浸透膜法や太陽熱を利用した蒸発法等による脱塩処理を行ってもよい。随伴水は一般に塩分を含んでいるので、灌漑用水などに利用するためには、脱塩が必要となるからである。また、将来的に地下水の塩分汚染が指摘される可能性がある、そのための脱塩処理を副次的に設けてもよい。この脱塩処理も上記高度除去工程と同様にオゾン処理が行われる凝集工程2の下流に位置するので、逆浸透膜の汚れ等の問題は起こりにくいという利点を有している。また、地下環境の変動を防止するため、浮上分離工程3の浄化水に対して、脱酸素、脱オゾン処理を行ってもよい。処理は薬剤添加でも、減圧脱気、無酸素ガスのバッキでもよい。

実施例

[0080] [実施例1]

ガスポンベの酸素ガスを流量0.7 L/minでオゾン発生器（エコデザイ

ン株式会社製E D－O G－S 1型)に供給し、オゾン含有ガス(オゾン濃度2400mg/L)を発生させた。一方、予め凝集槽及び浮上分離槽としての凝集分離槽に張り込んでおいた液量40Lの模擬随伴水を循環流量7L/minでマイクロバブル製造機(株式会社アスプ製A S－K 3型)に循環させながら、このマイクロバブル製造機に上記ガスを導入することによって模擬随伴水の循環液中にマイクロナノバブルを発生させた。

[0081] このマイクロナノバブルを含む循環液は、全量が凝集分離槽の液深さ25cmのところに戻るよう循環させた。このようにして、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルによってバッチ処理で模擬随伴水を処理する試験を行った。尚、模擬随伴水には油分としてA重油とB重油の混合油を油分濃度が所定値になるよう添加し、更に、NaCl、試薬Na₂S、試薬SiO₂、試薬Fe(OH)₃、及び菌体をそれぞれ所定の濃度となるように添加した。調製した模擬随伴水は、事前にポンプ循環により6時間攪拌した。更に、試験前にも同様にポンプ循環により1時間攪拌した。このようにして調製した模擬随伴水の組成を下記表1に示す。

[0082] [表1]

模擬随伴水中の含有物	調製濃度	備考
COD	2,100 mg/L	COD-Cr
油分	50 mg/L	n-ヘキサン抽出物
NaCl	25,000 mg/L	TDS
硫化物(Na ₂ S)	50 mgS ²⁻ /L	メチレンブルー吸光光度計
SiO ₂	10 mg/L	SS中の塩酸不溶分
Fe(OH) ₃	10 mg/L	秤量による添加
菌体	有り	細胞膜染色法(蛍光色素)

[0083] 発砲剤、凝集剤を添加しない条件で、ガス導入直後から20分後の間、凝集分離槽の液面に浮上したスカムがフォーミング相を生成した。このフォーミング相が生成している時間帯に、浮上したスカムの分離除去を3回行った。このスカムの分離除去は、フォーミング相の上部を液溜まり付き板状スクレーパーで掻き取るにより行った。分離除去した液量は、合計1L以下であった。フォーミング相はガス導入から30分程度後にはかなり減少した

。よって、フォーミング相の生成のないそれ以降の時間帯には掻き取りによる分離除去を行わなかった。そして、ガスを導入してから20分後、45分後、及び90分後に凝集分離槽の中段深さの液をサンプリングして組成分析を行った。この分析結果を、下記表2に示す。

[0084] [表2]

分析項目	単位	分析結果		
		20 分後	45 分後	90 分後
COD	mg/L	1800	1650	1600
油分	mg/L	14	12	11
硫化物	mgS ²⁻ /L	<0.1	<0.1	<0.1
SiO ₂	mg/L	<1	<1	<1
菌体	-	極小	無	無
排ガス中のオゾン濃度	mg/L	ND	2	6

[0085] 上記表2から分かるように、20～90分の接触時間でCODを増加させることなく油分を大幅に低減させることができた。また、硫化物、SiO₂、菌体の濃度も大幅に低減させることができた。更に、排ガスに含まれるオゾン濃度を極めて低い値に抑えることができた。その一方で、45分と90分ではオイルの除去性能はほぼ同じであり、90分以上の接触時間で処理しても処理効率が低下するので、接触時間としては最大90分がよく、より好適には2～60分が好ましい。

[0086] [比較例1]

酸素ガスを導入してオゾン発生器から発生させたオゾン含有ガスを用いる代わりに空気を用いた以外は実施例1と同様にして試験を行った。つまり、空気からなるマイクロナノバブルによって模擬随伴水を処理する試験を行った。この処理ではフォーミング相がほとんど生成されなかったので、表面水を数百mLだけ取り除き、それ以降は表面水を取り除きを行わずに実験を継続した。そして、実施例1と同様にサンプリングして組成分析を行った。その結果を下記表3に示す。

[0087]

[表3]

分析項目	単位	分析結果		
		20 分後	45 分後	90 分後
COD	mg/L	2050	2000	2000
油分	mg/L	45	40	40
硫化物	mgS ²⁻ /L	40	35	30
SiO ₂	mg/L	6	6	6

[0088] この実験ではマイクロナノバブルにオゾンを含まなかったため酸化凝集がほとんど進行せず、前述したようにフォーミング相がほとんど生成しなかった。そのため、油分の浮上が不十分となり、上記表3から分かるように、20～90分の接触時間では油分除去率が極めて小さかった。また、オゾンを含まなかったため、COD、硫化物及びSiO₂の除去も十分に進まなかった。

[0089] [比較例2]

マイクロナノバブルを発生させずに、オゾン含有ガスと凝集分離槽から抜き出される循環液を孔径2mmの孔から凝集分離槽に戻すようにして凝集分離槽中の模擬随伴水にオゾン含有ガスを導入すること以外は実施例1と同様にして試験を行った。この処理ではフォーミング相は生成されたが、その生成量（深さ）は小さく、生成した時間も短かったので、1回の掻き取り分離しできなかった。2回目は比較例1と同様に表面水を取り除いた。そして、実施例1と同様にサンプリングして組成分析を行った。その結果を下記表4に示す。

[0090] [表4]

分析項目	単位	分析結果		
		20 分後	45 分後	90 分後
COD	mg/L	1950	1800	1800
油分	mg/L	25	20	22
硫化物	mgS ²⁻ /L	5.0	2.0	0.5
SiO ₂	mg/L	4	3	3
菌体	—	極小	極小	無
排ガス中のオゾン濃度	mg/L	800	1400	2100

[0091] オゾンを含んでいるガスを模擬随伴水に導入したため酸化凝集が進行し、

前述したようにフォーミング相が多少生成した。その結果、上記表4に示すように、20～90分の接触時間で油分の分離除去が多少進んだ。しかし、導入したガスはマイクロナノバブルではなかったため、フォーミング相の生成や酸化速度が不十分となり、油分の分離は十分ではなかった。

[0092] COD、硫化物、及び SiO_2 の除去も導入したガスがオゾンを含んでいたため多少除去できたが、導入したガスがマイクロナノバブルではなかったため、除去速度が遅かった。また、排ガス中のオゾン濃度が高くなり、オゾンの使用効率が著しく低下した上、廃オゾン処理のために分解触媒を設けることが必要になった。

[0093] [実施例2]

実施例1と同様の試験で20分間のオゾン含有ガスの導入後、スカムの浮上分離の様子を試験するためオゾン含有ガスの供給及び循環液の循環を停止してスカムを浮上分離させた。その後、凝集分離槽内の液をサンプリングして組成分析を行った。その結果、除去性能は実施例1と同等であった。

[0094] [実施例3]

凝集剤の添加効果を確認するため、実施例1と同様の模擬随伴水を6つ作製し、それぞれに試薬硫酸第一鉄(FeSO_4)、試薬硫酸第二鉄($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、試薬水酸化第二鉄($\text{Fe}(\text{OH})_3$)、試薬硫酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)、試薬塩化アルミニウム(AlCl_3)、及び回収スカム(試験で回収したもの)を各々50mg/L相当の濃度となるように添加した。このようにして得た各模擬随伴水に対して、以降は実施例1と同様にして試験を行った。ガスを導入してから45分後に凝集分離槽の中段深さの液をサンプリングして組成分析を行った。その分析結果を下記表5に示す。

[0095] [表5]

分析項目	COD(mg/L)	油分(mg/L)
硫酸第一鉄	1500	9
硫酸第二鉄	1450	8
水酸化第二鉄	1450	8
硫酸アルミニウム	1600	9
塩化アルミニウム	1650	10
回収スカム	1450	8

[0096] 上記表 5 から分かるように、油分については全ての場合において、COD については塩化アルミニウムを除く全ての場合において、実施例 1 の結果よりも低減しており、凝集剤を添加することが有効であることが分かった。

[0097] [実施例 4]

実施例 1 の試験 4 5 分間後の模擬随伴水 1 L に吸着剤として活性炭（クラレケミカル製水処理用粒状活性炭）30 g を添加して 30 分間ゆっくり攪拌して静置させた。この静置により分離した上澄み清澄液を採取して分析した結果、処理後の随伴水は COD 1250 mg/L、油分 5 mg/L になった。実施例 1 の結果よりも大幅に低減しており、活性炭が吸着剤として有効であることが分かった。

符号の説明

- [0098]
- 1 油分分離工程
 - 2 凝集工程
 - 3 浮上分離工程
 - 10 C P I オイルセパレータ
 - 20 凝集槽
 - 30 浮上分離槽
 - 40 凝集分離槽
 - 52 バブル含有水製造装置
 - 53 オゾン発生器

請求の範囲

- [請求項1] 原油又は天然ガスの産出に伴って取り出され、処理対象物質として少なくとも油分を含む随伴水の処理方法であって、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを随伴水に導入して乳化オイルを凝集させる凝集工程と、凝集した乳化オイルをスカムとして浮上分離させて浄化水を得る浮上分離工程とからなることを特徴とする随伴水の処理方法。
- [請求項2] 前記凝集工程は、随伴水に油分に加えて含まれ得る硫化物、有害金属類、菌体微生物類、及び浮遊物のうちの少なくとも1つを除去することを特徴とする、請求項1に記載の随伴水の処理方法。
- [請求項3] 比重差を利用して前記随伴水から前記油分を除去する油分分離工程が前記凝集工程の前段に設けられていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の随伴水の処理方法。
- [請求項4] 前記凝集工程の前段に、薬剤を用いずに凝集を促進させる凝集促進工程が設けられていることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の随伴水の処理方法。
- [請求項5] 前記凝集促進工程が、繊維状もしくは粒状の充填剤に随伴水を通液して凝集させる処理であることを特徴とする、請求項4に記載の随伴水の処理方法。
- [請求項6] 前記凝集工程と前記浮上分離工程とを単一の工程で行うことを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の随伴水の処理方法。
- [請求項7] 前記凝集工程におけるオゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルと随伴水との接触時間が2～60分の範囲内であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の随伴水の処理方法。
- [請求項8] 鉄若しくはアルミニウムの化合物又は活性炭粉からなる凝集剤を前記凝集工程及び／又は前記浮上分離工程に投入することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の随伴水の処理方法。
- [請求項9] 前記化合物が、価数が2若しくは3の鉄若しくはアルミニウムの酸

化物、塩化物、硫酸塩、及び水酸化物のうちの少なくとも１種であることを特徴とする、請求項８に記載の随伴水の処理方法。

[請求項10] 前記浮上分離工程で分離したスカムの少なくとも一部を前記凝集工程に循環することを特徴とする、請求項１～９のいずれかに記載の随伴水の処理方法。

[請求項11] 前記随伴水及び／又は前記浄化水に対して、COD、TOC、及び油分濃度のうちの少なくとも１つを検出して前記凝集工程で導入するオゾン含有ガスの供給量及び／又はオゾン濃度を制御し、随伴水中の少なくとも油分を除去することを特徴とする、請求項１～１０のいずれかに記載の随伴水の処理方法。

[請求項12] 前記浮上分離工程で得た浄化水の少なくとも一部に対して、フィルターによるろ過処理、又はゼオライトもしくは活性炭による吸着処理を施して除去対象物質をより高い除去率まで安定的に除去することを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載の随伴水の処理方法。

[請求項13] 原油又は天然ガスの産出に伴って取り出され、処理対象物質として少なくとも油分を含む随伴水の処理装置であって、オゾン含有ガスからなるマイクロナノバブルを随伴水に導入して乳化オイルを凝集させる凝集手段と、凝集した乳化オイルをスカムとして浮上分離させて浄化水を得る浮上分離手段とからなることを特徴とする随伴水の処理装置。

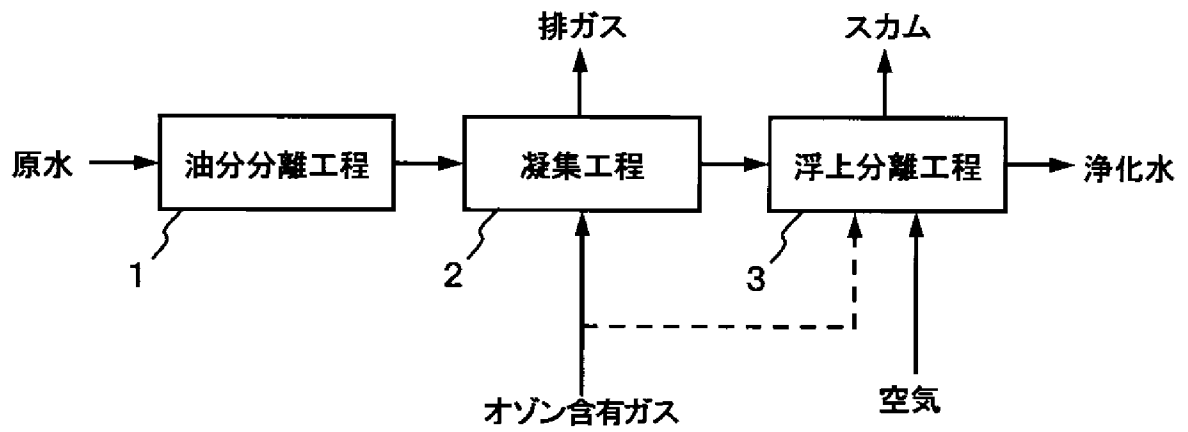
[請求項14] 前記随伴水に前記油分に加えて含まれ得る硫化物、有害金属類、菌体微生物類、及び浮遊物のうちの少なくとも１つを除去する除去手段を更に含んでいることを特徴とする、請求項１３に記載の随伴水の処理装置。

[請求項15] 比重差を利用して前記随伴水から前記油分を除去する油分分離手段が前記凝集手段の前段に設けられていることを特徴とする、請求項１３又は１４に記載の随伴水の処理装置。

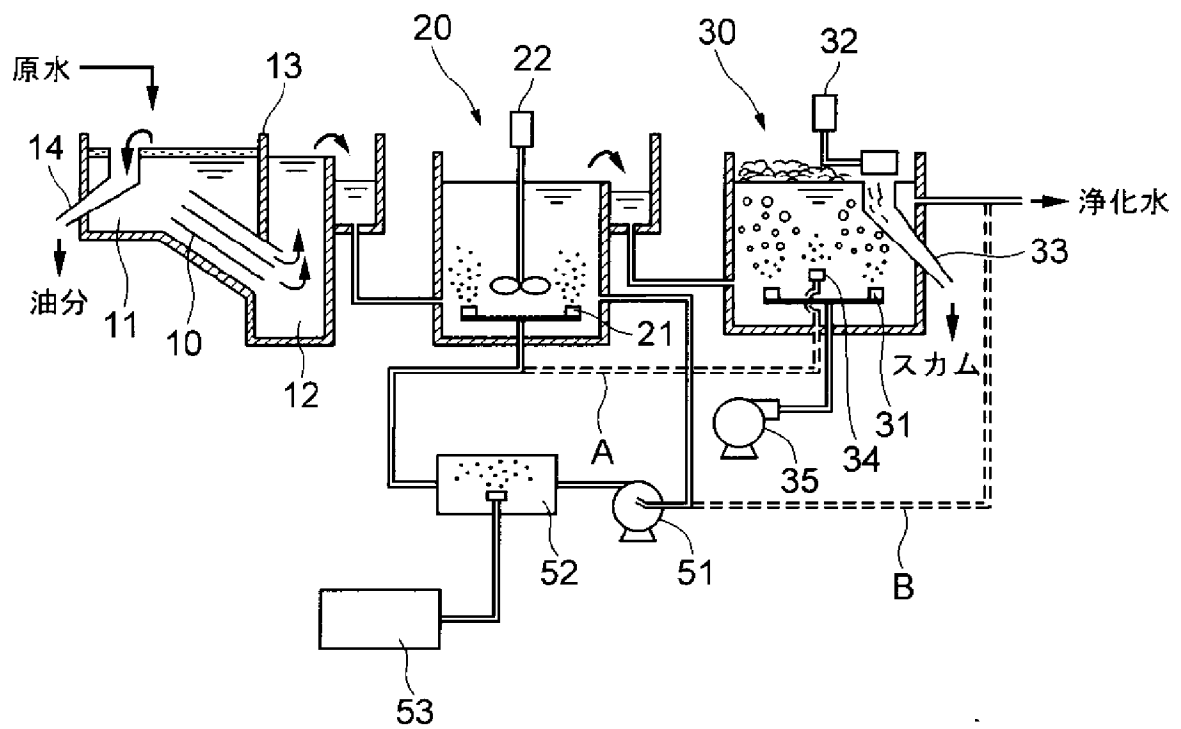
[請求項16] 前記凝集手段と前記浮上分離手段とを１つの処理槽内で並行して行

うことを特徴とする、請求項 13～15 のいずれかに記載の随伴水の
処理装置。

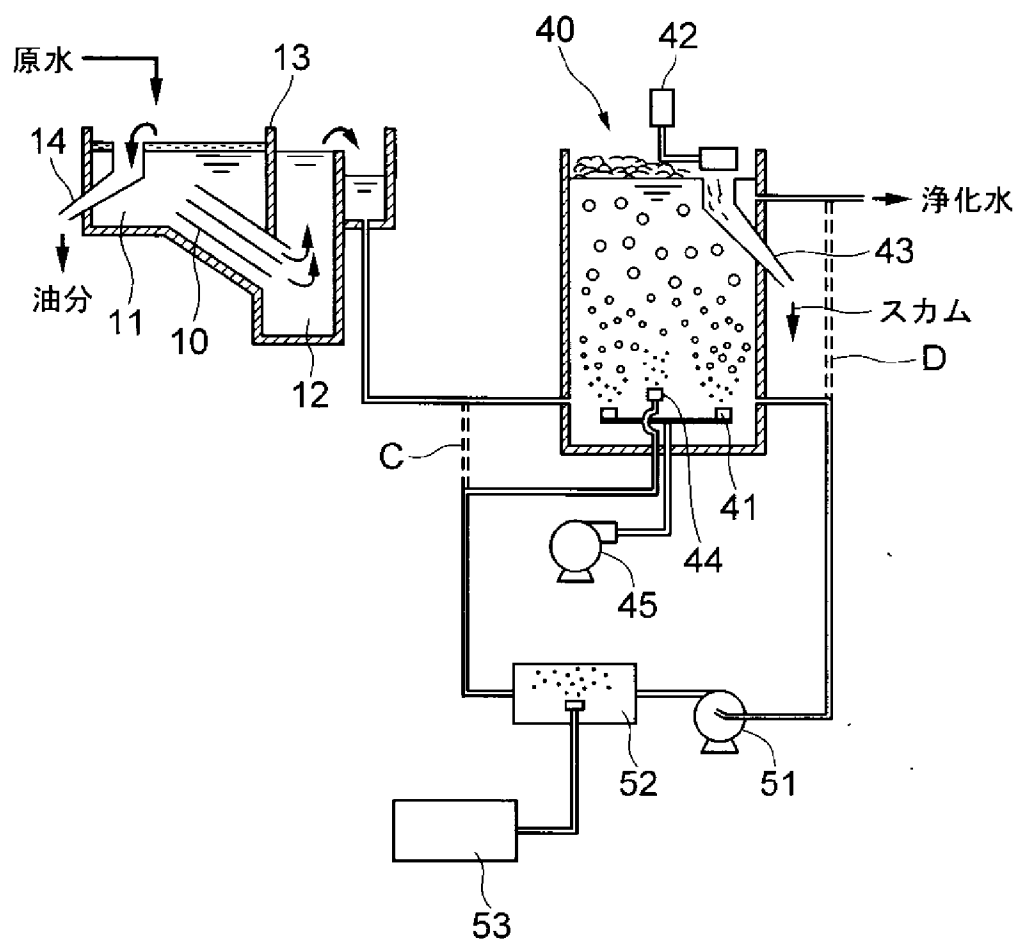
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/24(2006.01)i, B01D17/00(2006.01)i, B01D17/035(2006.01)i, B01D17/04(2006.01)i, B01D21/01(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/00-78, 9/00, B01D17/00-12, 21/01, E21B1/00-49/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-118612 A (Hitachi, Ltd.), 12 May 2005 (12.05.2005), paragraphs [0024], [0025], [0029], [0035] to [0038]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-16
Y	JP 9-290280 A (Meidensha Corp.), 11 November 1997 (11.11.1997), paragraphs [0033], [0048] to [0054]; fig. 5 (Family: none)	1-16
Y	JP 8-309336 A (Nakamura Electric Mfg. Co., Ltd.), 26 November 1996 (26.11.1996), paragraphs [0001], [0027], [0032] to [0034]; fig. 1 (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 April, 2013 (10.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/133881 A1 (Ube Material Industries, Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0027], [0028] & US 2011/0042297 A1 & CN 102076608 A & KR 2011-0018322 A	4-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/24(2006.01)i, B01D17/00(2006.01)i, B01D17/035(2006.01)i, B01D17/04(2006.01)i, B01D21/01(2006.01)i, C02F1/28(2006.01)i, C02F1/50(2006.01)i, C02F1/52(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i, C02F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C02F1/00-78, 9/00, B01D17/00-12, 21/01, E21B1/00-49/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-118612 A (株式会社日立製作所) 2005.05.12, 【0024】、【0025】、【0029】、【0035】-【0038】、図1、2 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 9-290280 A (株式会社明電舎) 1997.11.11, 【0033】、【0048】-【0054】、図5 (ファミリーなし)	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

片山 真紀

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

4 D

4 5 0 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-309336 A (株式会社中村電機製作所) 1996. 11. 26, 【0001】、 【0027】、【0032】－【0034】、図1 (ファミリーなし)	1-16
Y	WO 2009/133881 A1 (宇部マテリアルズ株式会社) 2009. 11. 05, 【0 0 2 7】、【0 0 2 8】 & US 2011/0042297 A1 & CN 102076608 A & KR 2011-0018322 A	4-12