

凍結による廃液の希薄化処理

手塚 正博，白土 博康，浅野 孝幸
 戸羽 篤也，飯田 憲一，小林 裕一*
 石岡 充章*，田尻 耕一**，赤間 久興**
 佐藤 定美***

Dilution Treatment of Waste Solution by the Freeze Method

Masahiro TEZUKA, Hiroyasu SIRATO, Takayuki ASANO
 Atsuya TOBA, Kenichi IIDA, Yuuiti KOBAYASI*
 Mitsuaki ISIOKA*, Kooiti TAJIRI**, Hisaoki AKAMA**
 Sadami SATOU***

抄 録

本研究は、溶液の凍結による溶質濃度の希薄化により廃液および汚水（以下廃液）における排出、成分回収、または用水の高度処理を行おうとするものである。

本年度は、前年度に引き続き、海洋への投棄が禁止となり業界等において大きな問題となっている写真廃液の処理へ本提案の方法による装置の開発のための試験、検討を行い以下のこと等が知られた。

- a) この方法の装置化に必要な制約条件は、第一冷却温度が -30°C 以下、第二氷層量/原廃液量が0.5以上、第二氷層の濃度（ヨウ素消費量）が1,000ppm以下、遠心分離機の遠心効果が1,000以下と考えられる。
- b) 第二氷層量/原廃液量は、第二氷層量/融解液量よりも第一氷層量/混合廃液量が支配的であるが、上記第二氷層量/原廃液量を0.5以上とするためには第一氷層量/混合廃液量を0.6以上、第二氷層量/原廃液量を0.7以上とするためには第一氷層量/混合廃液量を0.8以上とする必要がある。
- c) 試験の結果、第一冷却温度： -30°C 、第二冷却温度： -10°C 、遠心効果：900において、第二氷層量/原廃液量が0.7以上、第二氷層の濃度（ヨウ素消費量）が1,000ppm以下が得られる。
- d) 分離機内の氷層の排出および排出後の氷層の融解に、分離機内での加温液による氷層の融解が考えられる。

1. はじめに

本研究は、溶液の凍結による溶質濃度の希薄化により廃液および汚水（以下廃液）における排出、成分回収、または用水の高度処理を行おうとするものである。

本年度は、前年度に引き続き廃液の排出の問題へ本方法の適用を試みる。近年、民生および産業廃液による環境汚染問題が深刻化し、世界的にその排出場所、物質、規制濃度基準

等の強化が進められている。それにつれ廃液の排出処理（以下廃液の処理）も高コスト化の方向にあり、低コストな廃液処理手段が早急に求められている。

従来、廃液の陸上処理は、最終処分としての全量焼却法、活性汚泥法等および中間処理としての廃液の希薄化技術である蒸発法等が用いられている。この内、廃液の希薄化は、（焼却等の）最終処分のエネルギーコストの低減、装置の小型化および廃液の輸送コストの低減等の利点をもつ。

また溶液の濃縮操作への凍結の利用は、液体食品において主に研究されてきているが、凍結法は蒸発法に比べ広範な普及技術とはなっていない。

*北海道電力株式会社

**田尻機械工業株式会社

***株式会社リプロワーク

しかし、廃液の希薄化の場合、廃液特有の問題が存在し凍結による廃液の処理は、他の方法に比べ有利な方法になり得ると考えられる。

1.1 従来の廃液の処理技術との比較

従来、廃液の陸上処理は、廃液を蒸発により希薄・濃縮化することにより得られる希薄液を2次処理した後放流または回収すると共に、希薄・濃縮化の際に得られる濃縮液を焼却または回収する等の方法（以下蒸発法）、廃液を全量直接焼却する方法（以下全量焼却法）および活性汚泥による生物的处理方法（以下活性汚泥法）等の方法が用いられていた。しかし、これらの方法は、蒸発法においては、廃液を処理する際に必要な熱量が蒸発潜熱であるためランニングコストが高いこと、多くの廃液において蒸発蒸気中に低沸点物質等の不成分が混入し、これらの物質を低減するために化学薬品を添加したり、または付属装置等を用いることによる化学的または生物的方法による2次処理が必要となること、蒸発缶にスケールが発生しやすいこと、装置材料が腐食しやすいこと等の問題点があり、また全量焼却法においては、廃液を全量処理する際に必要な熱量が蒸発潜熱であるためランニングコストが高いこと、装置が大型化することおよび廃液の輸送コストが増加する等の問題点がある。また活性汚泥法は、通常BOD3,000mg/l以上の高濃度廃液または汚泥活性の阻害物質が廃液に含まれている等の場合には使用できないという問題点がある。

本研究では廃液を処理するために、廃液を凍結する方法を用いる。従って、廃液を処理する際に必要な熱量が主に凝固潜熱であり、蒸発潜熱を必要とする処理に比べランニングコストが安くなる。また廃液はその溶質濃度に関係なく凍結が可能であり、BOD3,000ppm以上の廃液においてももちろん本研究の適用に十分な凍結溶液とすることができる。また溶液の凍結においては、基本的に溶質は水（単）結晶へ混入しない。このためほとんど廃液の種類に関係なく凍結による廃液の濃縮・希薄化が可能である。また水（単）結晶への溶質の不混入は、物理的方法（分離）により氷層の溶質濃度の低減が可能となり、特にこの研究の好ましい適用においては、化学的または生物的方法による希薄液の2次処理が不用となる。さらに、この研究は低温度で廃液を処理するため、加熱（蒸発）処理に比べスケールが発生しにくく、装置材料が腐食しにくいという利点をもつ。

1.2 従来の溶液の凍結濃縮技術との比較

溶液の凍結による処理は、欧米において主に液体食品の濃縮操作（凍結濃縮）において研究、装置化がなされてきた。溶液の凍結処理の場合、基本的に溶液の凍結操作と氷付着液の氷表面からの分離操作によって構成されている。

この基本操作において溶液の濃縮の場合は、得られる濃縮

液に凍結操作、分離操作を繰り返すことにより溶液の濃度を高めて行くという工程となる。

このとき溶液の凍結操作としては、冷却面からの氷結晶のデンドライト成長による層状凍結と溶液攪拌による氷結晶の粒状成長によるサスペンション凍結の2通りがあり、また分離操作としては、圧搾、遠心分離、洗浄等の方法がある¹⁾。

液体食品においては、分離操作のうち、圧搾法は付着液の分離が不十分であり、遠心分離法は濃縮液が多量の空気と接触するため、低沸点物質（芳香成分）が散逸し、液体食品の濃縮に凍結法を用いることの目的である濃縮液に低沸点物質を保持することが困難になる²⁾。長時間の遠心分離においては、特にこのことが問題となる。このため、近年においては液体食品等における凍結濃縮の付着液の分離は、濃縮液へ保持した低沸点物質がほとんど散逸しない洗浄法の方向にある¹⁾。

また溶液の濃縮においては、分離操作後の氷付着液（溶質）の損失を防ぐため、氷を融解しその後蒸発、膜分離する方法³⁾および凍結操作をサスペンション凍結とし結晶径の差を利用して大粒径の結晶を作り分離効率を高める方法がある。現在、この大粒径の方法が上記洗浄法と組み合わせられ最も進んだ方法として実用化されている。

ここでは、廃液の希薄化方法として、上記の基本操作において、得られる氷層を融解しふたたび凍結操作、分離操作を行い溶液の濃度を下げて行く、また分離操作を遠心分離とする方法を提案する。

この場合、上記の濃縮の場合と異なり、凍結、分離操作以外の蒸発および膜分離操作を必要とせず、また凍結操作においても大粒径の結晶を作る必要がない。このためイニシャルコストの安い、操作の簡単な溶液の凍結処理装置となる。

また廃液の場合、液体食品等の場合と異なり、多くの場合濃縮液側への低沸点物質（芳香成分）の保持の必要性はない。

このため、この提案では、氷層の分離の方法として遠心分離法を用いる。長時間の遠心分離も廃液の多くの場合、なら問題とならない。遠心分離法は、洗浄法に比べ分離工程が単純化され、操作も簡単となる。

本年度は、前年度に引き続き、海洋への投棄が禁止となり業界等において大きな問題となっている写真廃液の処理へ、上記提案の方法による装置の開発のための試験、検討を行った。

写真廃液は、日本においてはロンドンダンプング条約により1996年の1月から海洋への投棄が禁止された。

おもな記号

<フロー図記号>

F1：一回目の溶液の凍結部

S1：一回目の氷層の固液分離部

M：分離後の氷層の融解部

- F2：二回目の溶液の凍結部
- S2：二回目の氷層の固液分離部
- ①：原廃液 ②：混合廃液 ③：第一原氷層
- ④'：第一濃縮廃液 ④：第一冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の第一濃縮廃液
- ⑤：第一氷層 ⑥：融解液 ⑦：第二原氷層
- ⑧：第二濃縮廃液 ⑨：第二氷層

〈凍結部条件〉

- Tf1：第一冷却温度
- Tf2：第二冷却温度
- θf ：凍結部における溶液の滞留時間
- $\theta f\infty$ ：凍結部において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の溶液の滞留時間

〈分離部条件〉

- Z：分離機遠心効果
 $Z = Fc/G = (\pi r n^2) / (g \times 900)$
 Fc：遠心力 G：重力 r：回転体の半径 n：回転数
 g：重力加速度
- Ts：分離機の雰囲気温度
- Tsi：必要凍結割合、濃度を得るための理想的分離時間
- θs ：分離機の稼働時間
- θsi ：必要凍結割合、濃度を得るための理想的分離時間
 (Tsi と θsi は、関数関係にある)

〈凍結割合〉

- W：第二氷層量／原廃液量
- W1：第一氷層量／混合廃液量
- W2：第二氷層量／融解液量（第一氷層量）
- W1 ∞ ：第一冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の第一氷層量／混合廃液量
- W2 ∞ ：第二冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の第二氷層量／融解液量（第一氷層量）

〈溶液の溶質濃度〉

- I1：第一氷層（融解液）の溶質濃度
- I2：第二氷層の溶質濃度
- I1 ∞ ：第一冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の第一氷層（融解液）の溶質濃度
- I2 ∞ ：第二冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の第二氷層の溶質濃度
- C0：原廃液の溶質濃度

- C：混合廃液の溶質濃度
- C1：第一濃縮廃液の溶質濃度
- C2：第二濃縮廃液の溶質濃度
- C1 ∞ ：第一冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の第一濃縮廃液の溶質濃度

2. 提案の方法

溶液の凍結処理の場合、基本的に溶液の凍結操作と氷付着液の氷表面からの分離操作によって構成されている。

ここでは、廃液の希薄化方法として、上記の基本操作において得られる氷層を融解しふたたび凍結操作、分離操作を行い溶液の濃度を下げて行く、また分離操作を遠心分離とする方法を提案する。なお、以下においては、遠心分離機を分離機、遠心分離を分離と記す。

2.1 基本フロー

溶液の凍結と氷層の分離において、溶液の凍結における凍結の進行は、最終的($\theta f = \theta f\infty$)に濃縮液の溶質濃度（以下濃度）がその溶液の氷晶曲線によって示される濃度になるまで凍結が進む。

凍結部における $\theta f\infty$ までの溶液の凍結は、回分式の層状凍結によって可能である。

ある溶液および冷却温度における $\theta f\infty$ は、凍結部の（溶液容量に対する）冷却表面積および（冷媒の種類、相および冷却器材料等による）冷却速度によって異なるが、その $\theta f\infty$ の短時間化は、冷却時間、冷却表面積および冷却速度の増加によって可能となる。

この $\theta f\infty$ における溶液の凍結と、目的溶液（希薄液または濃縮液）を得るための理想的な氷層の固液分離条件($\theta s = \theta si$, $Ts = Tsi$)においては、図 2.1、2.2 のフローにおいて理想的な必要凍結割合（以下分離後の氷層量／初期溶液量を凍結割合と記す場合がある）および氷層濃度を得ることができる（必

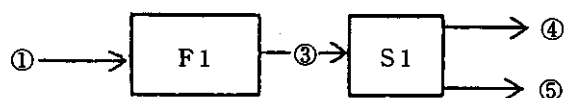


図 2.1 溶液の凍結と氷層の固液分離の一回処理

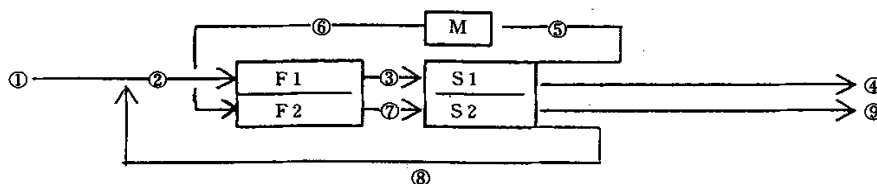


図 2.2 溶液の凍結と氷層の固液分離の二回処理

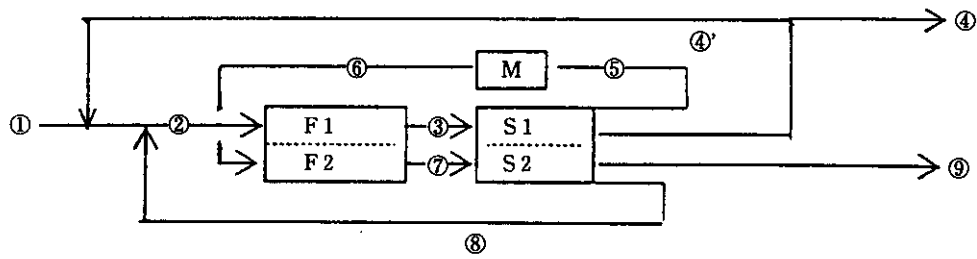


図 2.4 溶液の凍結と氷層の固液分離の二回処理

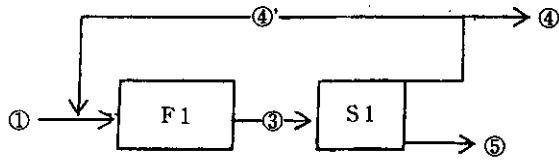


図 2.3 溶液の凍結と氷層の固液分離の一回処理

要氷層濃度において最も分離効率が高くなる)。

図 2.1 は、溶液の凍結と氷層の分離の一回処理であるが、このフローでは、原廃液①が凍結部 (F1) において第一冷却温度で冷却され第一原氷層③を得、第一原氷層は、固液分離部 (S1) において第一氷層⑤と第一濃縮廃液④とに分離される。

図 2.2 は、より氷層の濃度の低下を必要とする場合の、溶液の凍結と氷層の分離を二回行って処理するとした時のフローである (凍結割合は一回処理に比べ減少する)。

このフローでは、原廃液①と後述する第二濃縮廃液⑧を混合した混合廃液②が溶液凍結部 (F1) において第一冷却温度で冷却され第一原氷層③を得、第一原氷層は、固液分離部 (S1) へ導かれ第一氷層⑤と第一濃縮廃液④とに分離される。第一濃縮液は、排出される。第一氷層は、融解され、融解液⑥は、ふたたび溶液凍結部 (F2) において第二冷却温度で冷却され第二原氷層⑦を得る。第二原氷層は、固液分離部 (S2) へ導かれ第二氷層⑨と第二濃縮廃液⑧とに分離され、第二濃縮廃液は上記の原廃液と混合する。この一連の操作によって、廃液を連続的に処理する。

2.2 $\theta_f < \theta_{f\infty}$, $\theta_s \neq \theta_{si}$, $T_s \neq T_{si}$

溶液の凍結における方法および氷層の分離における外気温度等の条件により $\theta_f < \theta_{f\infty}$, $\theta_s \neq \theta_{si}$, $T_s \neq T_{si}$ の方法の装置が考えられる。

この場合の一回処理、二回処理のフローを図 2.3, 2.4 に示す。

図 2.3, 2.4 においては、(図 2.1, 2.2 と異なる点は) $\theta_f < \theta_{f\infty}$, $\theta_s \neq \theta_{si}$, $T_s \neq T_{si}$ であるため $C1 = C1\infty$ まで第一濃縮廃液④' を再度凍結部 (F1) へ戻すシステムとなる。

3. 写真廃液処理装置の開発

前報⁷⁾において廃液(写真廃液)の処理方法として溶液の凍結と固液の遠心分離を2度繰り返す方法を提案した。

以下にこの方法の装置開発のための運転および設計条件について試験, 検討した。

なお、以下の濃度とは、ヨウ素消費量を表す。

3.1 装置制約条件

分離後の氷層の濃度, 量は、初期溶液濃度, 溶液の凍結時における冷却温度および氷層分離時における分離機の遠心効果, 環境温度, 分離時間, 凍結の完了性, 機内の氷層の量に影響される。

最終的な排出氷層は、必要濃度以下で出来るだけ多量が望まれるが、この方法の装置化・実用化には、以下の制約条件が必要となると考えられる。

この方法の装置化に必要な制約条件 (以下制約条件) は、第一冷却温度, 第二氷層の量, 濃度および遠心分離機の遠心効果において $T_{f1} \leq 30^\circ\text{C}$, $W > 0.5$, $I_2 < 1,000\text{ppm}$, $Z < 1,000$ と思われる。

- 1) $T_{f1} \leq 30^\circ\text{C}$ は、冷凍機の使用において出来れば、コストの安い一段圧縮の冷凍機を用いたい、一段圧縮の冷凍機においては、 $T_{f1} \leq 30^\circ\text{C}$ がその能力であることによる。
- 2) $W > 0.5$ は、本研究においては廃液の希薄化を目的としていることをその理由とする。

表 3.1 は、 W と $W1\infty$, $W2\infty$ との関係である。 W と $W1\infty$, $W2\infty$ は、 $W = W1\infty \times W2\infty / \{1 - W1\infty \times (1 - W2\infty)\}$ の関係がある。

表 3.1 凍結割合

$W1\infty$ $W2\infty$	0.5	0.6	0.7	0.8
0.5	0.33	0.43	0.54	0.67
0.6	0.38	0.47	0.58	0.71
0.7	0.41	0.51	0.62	0.74
0.8	0.44	0.55	0.65	0.76
0.9	0.47	0.57	0.68	0.78

$W = W1\infty \times W2\infty / \{1 - W1\infty \times (1 - W2\infty)\}$

表から $W > 0.5$ であるためには、 $W1\infty > 0.6$ が必要となる。

3) $I2 < 1,000\text{ppm}$ は、写真廃液の場合、排出規制基準が

220ppm であるため第二氷層の地下水による希釈等のことを含め $I2 < 1,000\text{ppm}$ をめやすとしたい。

4) $Z < 1,000$ は、既存の大型遠心分離機の遠心効果が $1,000$ 以下であることによる。

表 3.2 溶液の凍結容器

記号	材 質	寸 法 (mm)
III'	ポリエチレン(セル状)	215×90×35×0.77(厚さ) (セル寸法 35×30×30)
V	ガラス管 黒色管壁	36(内径)×260(高さ)×2(肉厚)
VI	ポリプロピレン(セル状)	230×120×43×2(厚さ) (セル寸法 45×35×32)
VII	ステンレス	120×170×70×0.47(厚さ)

表 3.3 遠心分離機の仕様

	α	β	γ
バスケット寸法 (mm)	150 ϕ × 80	240 ϕ × 140	130 ϕ × 60
濾布(メッシュ/材質)	75-80/ポリエチレン	25.4/ステンレス	8/ステンレス

3.2 試験の溶液の凍結と分離機

以下の試験は、溶液の凍結を表 3.2 の容器を用い冷凍室において行い、分離機は表 3.3 の分離機を用いた。

3.3 層状凍結試験

凍結部における溶液の凍結を層状凍結とし、装置の運転および設計条件について試験、検討した。

3.3.1 凍結部における溶液と必要冷却温度

凍結部における溶液の初期濃度および冷却温度は、凍結割合および氷層の濃度に影響する。

溶液は、その初期濃度が低いほど、また、冷却温度が低いほど凍結割合が増加する(図 3.1, 3.3)。しかし、冷却温度は適正に調整しなければならない。冷却温度が低い程氷結晶の

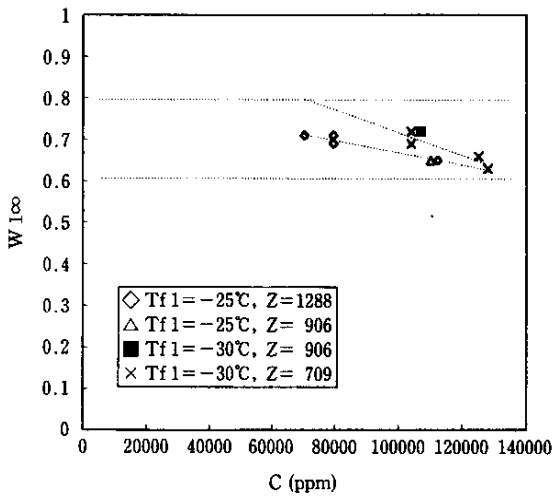


図 3.1 原廃液、混合廃液の凍結割合

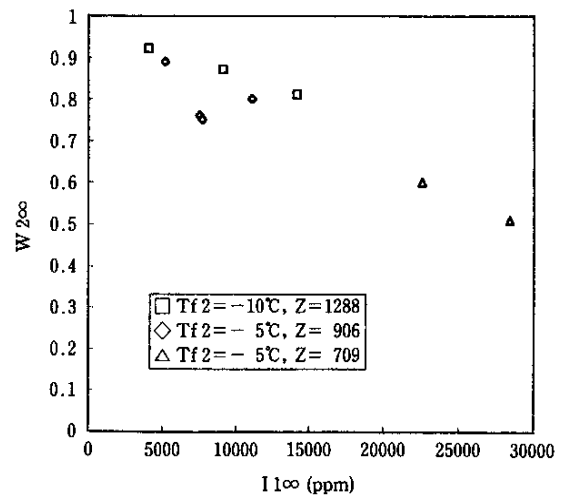


図 3.3 融解液の凍結割合

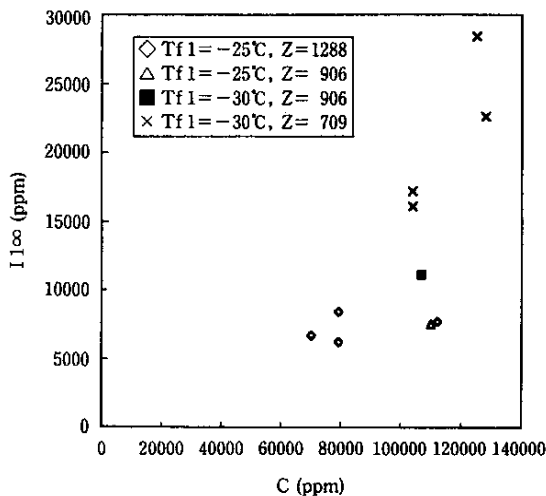


図 3.2 第一氷層の濃度

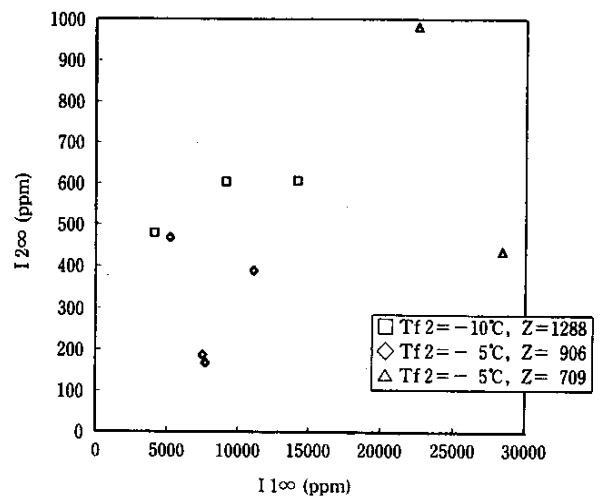


図 3.4 第二氷層の濃度

量が増えるが、適当な冷却温度以下になると水結晶の量(割合)が増えず、また、氷多結晶間の緻密さが増し固液の遠心分離が困難となる。

図 3.1, 3.2 および図 3.3, 3.4 は、凍結部における溶液の十分な冷却時間 ($\theta f = \theta f\infty$), また、分離部における分離温度 $\cdot Ts = 8^{\circ}\text{C}$ (札幌における年間の平均温度), 分離時間 $\cdot \theta s = 5\text{min}$ としたときの第一氷層, 第二氷層の凍結割合 ($W1\infty, W2\infty$) と濃度 ($I1\infty, I2\infty$) である。

$\theta f = \theta f\infty$ と $\theta f < \theta f\infty$ の装置凍結部では、冷却温度が同じで、他の条件が同じであれば同じ $C1\infty$ となり、また、得られる $I2\infty$ も大きな差は生じないと思われる。このことからこの $\theta f = \theta f\infty$ での必要第一冷却温度, 第二冷却温度は、 $\theta f = \theta f\infty$ 以外の $\theta f < \theta f\infty$ においても適用できるものと思われる(サスペンジョウ凍結においては、層状凍結に比べ $C1\infty$ は同じとなるが、同じ分離条件であっても $I2\infty$ が異なってくると思われる)。

1) 混合廃液と第一冷却温度

凍結部においては、初期溶液の濃度が低いほど凍結割合が増加する(図 3.1) が、試験の原廃液(①)の濃度は、最大で約 130,000ppm ほどであったが、原廃液は、3~6 カ月ほどで空気酸化により 70,000~80,000ppm まで濃度が下がり、また F1 の初期溶液である混合廃液(②)は、原廃液と原廃液より濃度の低い第二濃縮廃液(⑧)の混合液で原廃液に対して 10,000ppm 以上濃度が低下する。

表 3.1 から W は、第二冷却温度による $W2\infty$ より第一冷却温度による $W1\infty$ の影響が大きいことが知られる ($W2\infty$ より $W1\infty$ の変化により W が大きく変化する)。したがって、装置性能の大きな要素である W を $W1\infty$ が大きく左右することになり、出来るだけ大きい $W1\infty$ が必要となる。第一冷却温度は、このことと一段圧縮の冷凍機(制約条件)から $Tf1 = -30^{\circ}\text{C}$ が望まれる。

図 3.1, 3.2 は、第一冷却温度 $-25^{\circ}\text{C}, -30^{\circ}\text{C}$ における第一氷層の $W1\infty$ と $I1\infty$ である。

図 3.1 から凍結割合は、 $W1\infty > 0.6$ となり $W > 0.5$ (制約条件) が満足される。

表 3.1 から $W1\infty = 0.8$ ($W2\infty > 0.6$) において $W > 0.7$ が得られるが、(上記より原廃液濃度 < 混合廃液濃度であるが、) 図 3.1 から混合廃液濃度 80,000ppm 以下、第一冷却温度 -30°C において $W1\infty > 0.8$ となり、その結果 $W > 0.7$ となりそうである。

2) 融解液と第二冷却温度

融解液は、混合廃液よりも濃度が低い、したがって上記の固液の遠心分離が困難となることから第二冷却温度を第一冷却温度に比べ高温度としなければならない。

図 3.3, 3.4 は、第二冷却温度 $-5^{\circ}\text{C}, -10^{\circ}\text{C}$ における融解液(⑥)を冷却して得られた第二氷層の $W2\infty$ と $I2\infty$ である。

図 3.3 から融解液の濃度 ($I1\infty$) が 20,000ppm 以下において $W2\infty > 0.7$ が得られる。

-10°C における遠心効果が 1,288 ($> 1,000$) であるが、 $Z \approx 900$ ほどでも $I2\infty < 1,000\text{ppm}$ となるとと思われる(図 3.4)。図においては、初期溶液濃度 ($I1\infty$) の増加によっても氷層濃度 ($I2\infty$) の減少 (\diamond, \triangle), 一定値への漸近 (\square) 傾向が見られる。これは、 $W2\infty$ の氷層割合の減少による氷層のポラス性による濃度の低下ではないであろうか。

3) 凍結速度と氷層の濃度

図 3.5 は、空冷とエチレングリコール液冷却による溶液の凍結速度の違いである^{4),7)}。空冷の場合の氷層の濃度 ($I2\infty$) を図 3.4 に示したが、(エチレングリコール)液冷却での凍結速度が早まることにより得られる氷層の濃度 ($I2$) の試験結果を表 3.4 に示した。表の A は、図 3.5 の液冷却のときのものであるが、A の $I2$ が大きいのは Z と θs の問題であり、Z と θs を上記図 3.4 の空冷の場合とほぼ同じとした表の B においては、 $I2$ は小さい。凍結速度が早まることによる氷層の濃度が大きくなることの懸念はないと思われる。

3.3.2 分離部における分離温度(雰囲気温度)と分離時間

理想的な氷層の割合と濃度を得るためには、第一氷層と第一濃縮廃液および第二氷層と第二濃縮廃液を固液分離する際

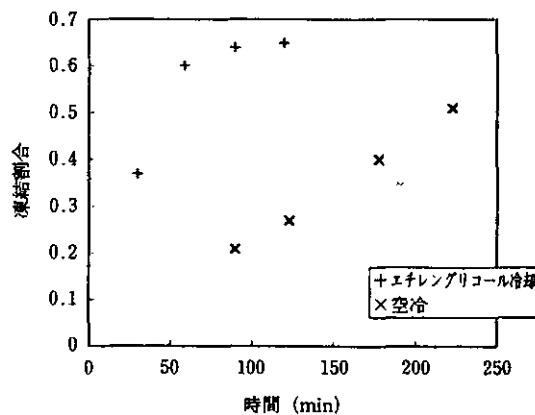


図 3.5 溶液の凍結速度

表 3.4 液冷媒冷却による氷層の濃度

試験	原液濃度 ppm	溶液の凍結				氷層の分離				分離後の氷層	
		凍結容器	液初期温度 $^{\circ}\text{C}$	冷却温度 $^{\circ}\text{C}$	冷却時間	分離機	分離温度 $^{\circ}\text{C}$	分離時間 min	遠心効果	凍結割合	濃度 ($I2$) ppm
A	6,680	V	1.6	-6	30分 < 2時間	α	1.6	1.5	100	0.37 < 0.65	1,590
B	9,200	#	22	-5	3時間 36分	β	8	5	906	0.44	184

の分離時間と分離温度を適正に調整しなければならない。
 分離機の分離温度は、外気温度の場合と作為（人工）的に

低温度にする場合が考えられる。

外気温度の場合を考えると、3.3.1の試験では、札幌における年間平均外気温度の8℃を用いたが、日本における外気温度は、地域、季節により常識的に-30℃～35℃の範囲で変化する。また、外気温度は、夜間においては一日の平均気温よりも低い気温で維持されるという特性もあり、この時間帯の積極的利用も考えられる。

分離機内では、分離温度が氷結晶付着濃縮液の氷晶点以上であれば氷結晶は融解する。

図3.6⁴⁾は、分離温度と氷層の割合 ($W_{1\infty}$)、濃度 ($I_{1\infty}$) の関係である。文献4)においても指摘したが、分離温度の上昇により氷層の量は減るが、氷層の濃度が減少する。分離温度が高いと融解液量が増えるが、その融解液が氷層の洗浄効果をもつことになる。

一方、分離時間は、その増加により氷層の濃度を低下させ

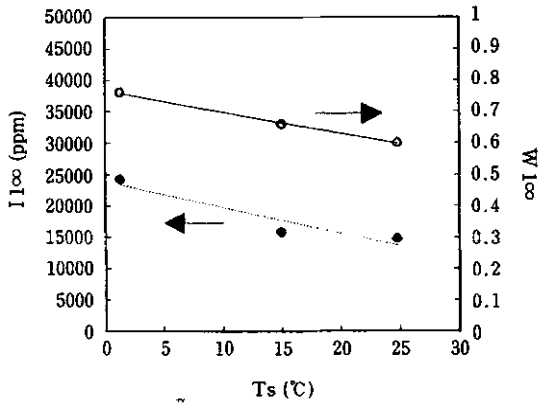


図3.6 分離温度と氷層の割合、濃度

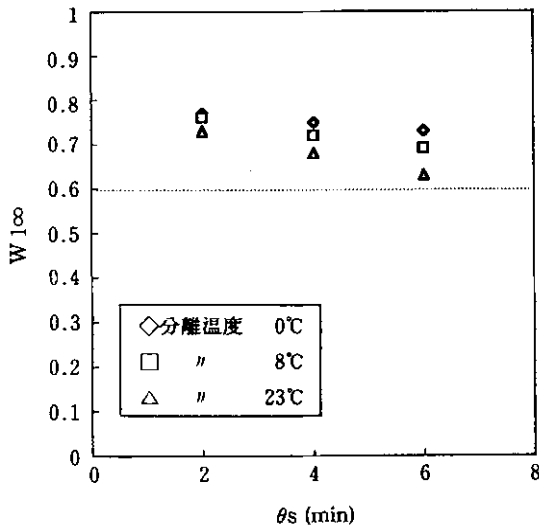


図3.7 分離温度、時間と凍結割合(1)

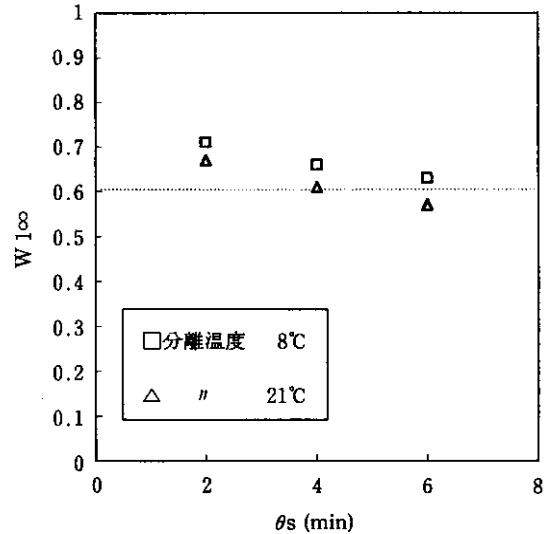


図3.9 分離温度、時間と凍結割合(2)

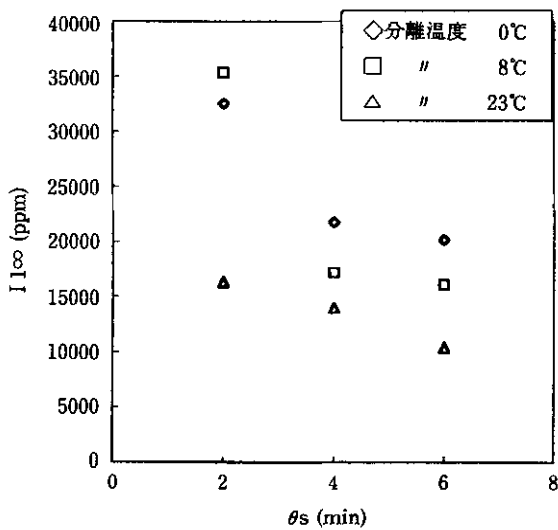


図3.8 分離温度、時間と氷層濃度(1)

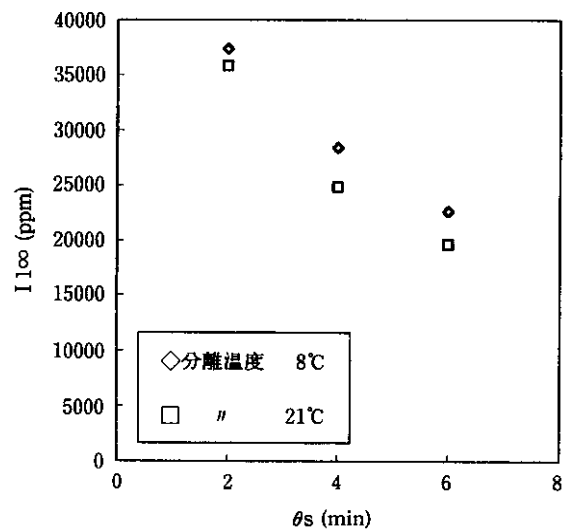


図3.10 分離温度、時間と氷層濃度(2)

るが、氷層の量は減る。

これらのことから、理想的な氷層の割合と濃度を得るための分離温度(θ_{si})と分離時間(T_{si})の関係は、関数関係となり、分離温度の高い時には分離時間を短くし、分離温度の低い時には分離時間を長くする必要がある。

ここでは、F1では $\theta_f = \theta_{f\infty}$ で、S1における θ_s, T_s を変化させ θ_{si}, T_{si} について検討した。

図3.7, 3.8, 3.9, 3.10には、分離温度(0~23℃)と分離時間(2~6min)の関係を示した。図3.7, 3.8が、溶液初期濃度98,300~104,000ppm, 図3.9, 3.10が121,000~128,000ppmの水層固液分離時の分離温度と分離時間による氷層の割合と濃度である。凍結部冷却温度は-30℃, 分離部遠心効果は709である。なお、分離機の稼働において遠心効果709の回転数までの起動時および回転数0までの停止減速時にそれぞれ約30sの時間を要している。

F1への混合廃液の濃度は、3.3.1 1) で記したことから図3.7, 3.8の溶液初期濃度98,300~104,000ppmのほうが、図3.9, 3.10の121,000~128,000ppmより現実的である。

図3.8の θ_s, T_s の条件では、全試験の $W1\infty$ とも制約条件の $W1\infty > 0.6$ を満足している。

図においては、 $\theta_s = 2\text{min}, T_s = 23^\circ\text{C}$ と $\theta_s = 6\text{min}, T_s = 0^\circ\text{C}$ がほぼ同じ $W1\infty (= 0.72 \sim 0.73)$ であるが、そのときの $I1\infty$ は16,000ppmと20,000ppmと $\theta_s = 2\text{min}, T_s = 23^\circ\text{C}$ のほうが低い濃度が得られている。

3.3.3 凍結部冷却面材料と凍結速度

凍結部における溶液の凍結速度は、冷却温度、冷媒相(気、液)、溶液の溶質濃度⁴⁾および凍結部冷却面材料の影響を受けるが、以下に凍結速度の遅れが懸念される二回目凍結部(F2)についての冷却面材料の影響について検討した。冷却温度は、-5~-6℃, 溶液初期濃度は7,000~10,000ppmとし、冷媒相は、エチレングリコール冷媒(攪拌)による液冷却と

表 3.5 試験材料

	熱伝導率 λ (kcal/m·h·℃)	比熱 c (kcal/kg·℃)	比重 ρ (kg/m ³)	温度拡散率 $\lambda/c\rho$ (m ² /h)
ステンレス皿	14	0.118	7,820	16×10^{-3}
ポリエチレン皿'	0.29	0.55	920	0.57×10^{-3}
ガラスV (黒色壁)	0.65	0.20	2,600	1.5×10^{-3}
水	0.49	1.01	1,000	0.49×10^{-3}
氷	1.9	0.49	920	4.2×10^{-3}

した。

試験の冷却面材料・容器は、写真廃液による腐食の心配のないステンレス、ポリエチレン、ガラスである(表3.5)。

各容器での氷層の発達状況を表3.6に示した。なお、ガラスシリンダにおいては、緻密氷の5mm成長において凍結割合が0.47となる。

ステンレス容器が最も氷の成長速度が早かった。ステンレスは他の容器に比べ温度拡散率が高く、また、強度を保てるため材料厚みも薄くてすむ。

ステンレス容器上での溶液の温度降下および氷層の発達状況は以下の様に解釈できると思われる。

溶液の初期温度は、7~1.6℃であるが、溶液(希薄液)の温度降下において4℃以上においては、対流作用により溶液内が同一温度の温度降下をする。溶液が均一の4℃となりそれ以降の4℃以下の温度降下では、(密度差が逆転し)対流が停止し、溶液内に温度勾配が生じる温度拡散率による熱移動となる。

ステンレスは他の容器に比べ温度拡散率が高く、また、材料厚みも薄くてすむが、ステンレス接廃液表面では、水の温度拡散率の低さにあまり影響されず、短時間に氷が生成する。しかし、氷が成長し始めると氷の温度拡散率がステンレスに比べ小さく氷の厚みの増加とともに氷の成長速度は急速に低

表 3.6 試験条件および結果

	冷却温度	溶液初期温度 原液濃度	経過時間 (min)			
			0	30	60	120
ステンレスパン VII	-5℃	+7.3℃ 約1万ppm	7 min 底面に氷層が見られる。 溶液攪拌温度+3℃。	30 min 氷約5mmに発達。	67 min 氷の厚さが5mm以降針状氷となり10mmとなる。	
ポリエチレンセル III'	-5℃	+4.5℃ 約1万ppm		30 min 薄い氷片が少し出来ただけ。	83 min 水箱が液中にできた	
ガラスシリンダ (黒色壁) V	-6℃	+1.6℃ 約7千ppm	凍結割合*	30 min 0.37	59 min 0.60	90 min 0.64
					120 min 0.65	

* 遠心分離後の氷層量/原液量

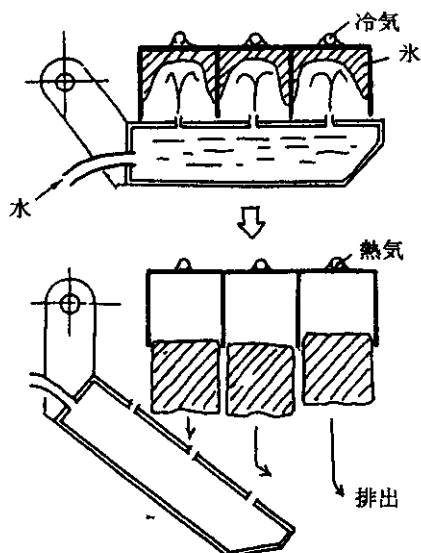


図 3.11(a) 改良前の製氷機

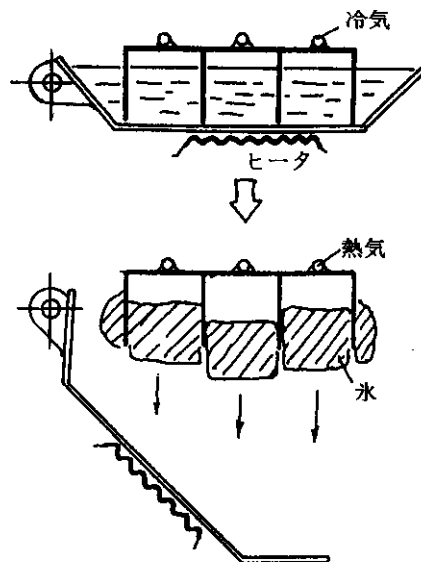


図 3.11(b) 改良後の製氷器

下する。

3.3.1 2) から第二冷却温度は、 -10°C でも $1200 < 1,000$ ppm とすることができ、 -10°C における氷の成長速度は試験の約 -5°C よりもっと速いものとなる。

3.3.4 凍結部セル構造の試験, 検討

凍結部において、溶液の凍結を層状凍結とし、かつ、凍結後の分離部での分離を用意にする小型原氷層を生成するためセル状の凍結部が考えられる。

セル状の氷を製造するセルに噴水する方式の製氷機を 3.7.1 2) b) に記したが、本方法の凍結部に適用の可能なセルに液を浸す方式のセル構造の凍結部について以下に試験, 検討した。

1) セル構造凍結部の試作

溶液を層状に凍結させる方法の一つとして、凍結物形状が立方体になるように、セル状に組み立てられた冷却板を使用して凍結を行う機構の試作を行った。

試験装置の製作は、製氷機(三洋電機製 SIM-E26 型)を用意し、そのなかの製氷機構の一部を作り直す方向で作業を進めた。改良前のこの製氷機の製氷プロセスは、図 3.11(a)に示すように、噴水機構をもつ水受け皿の噴水口から、冷媒配管により冷却された製氷用セル板に向かって水を噴出させ、セル板面から徐々に氷が成長して、立方体状の氷を得る。氷ができあがった後、水を噴出していた受け皿は、開閉機構により、下方へ移動するとともに、バルブを切り替えてそれまで冷媒を通していた配管にホットガスを流すことにより、セル板面の氷が融解させ、氷を下に落下させる。氷が全部落下すると、再び受け皿の開閉機構を動作させて、受け皿を上方に移動させ、水を噴出させると同時に、配管に冷媒を通し、製氷の過程に入る。これらを繰り返しながら、氷が自動的に作られていく仕組みとなっている。製氷機の製氷プロセスの制

御は、リレーによるシーケンス制御系で行われており、タイミングの検知には、温度センサやリミットスイッチなどが使用されている。

試験装置の試作にあたり、付属の製氷用セル板、冷媒圧縮用コンプレッサ、冷媒用配管等はそのまま利用した。装置の改変は、図 3.11(b)に示すように、水を噴出する皿の代わりに溶液を受けるためのステンレス製トレーを製作して組み込むことと、リレー回路による制御シーケンスをマニュアルスイッチの接断で動作するように変更することの2つを中心に行った。

〈写真 1〉に、製氷機凍結部(上部)の外観写真を示す。上部が冷却装置に接続されたセル状製氷板であり、下向きに開いた姿勢で配置されている。その下部に水の噴出機構を持った受け皿が配置され、モータの動作によって、製氷セル板の開閉機構を閉じたり、できた氷を排出するために開いたりさせている。溶液の凍結に際して、予備試験により液の攪拌がない状態が望ましいことから、噴出機構ではなく、容器に溜め

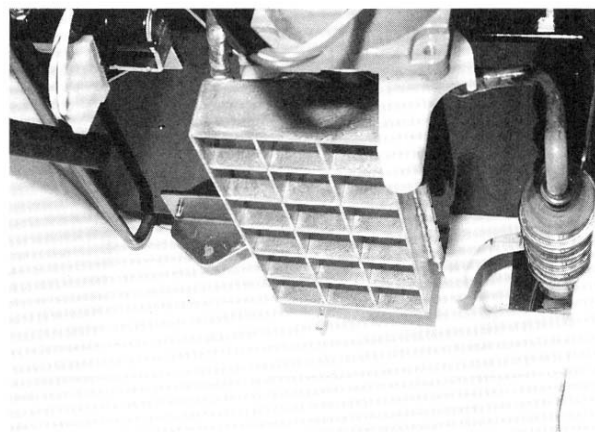


写真 1 製氷機の製氷セル板の概観

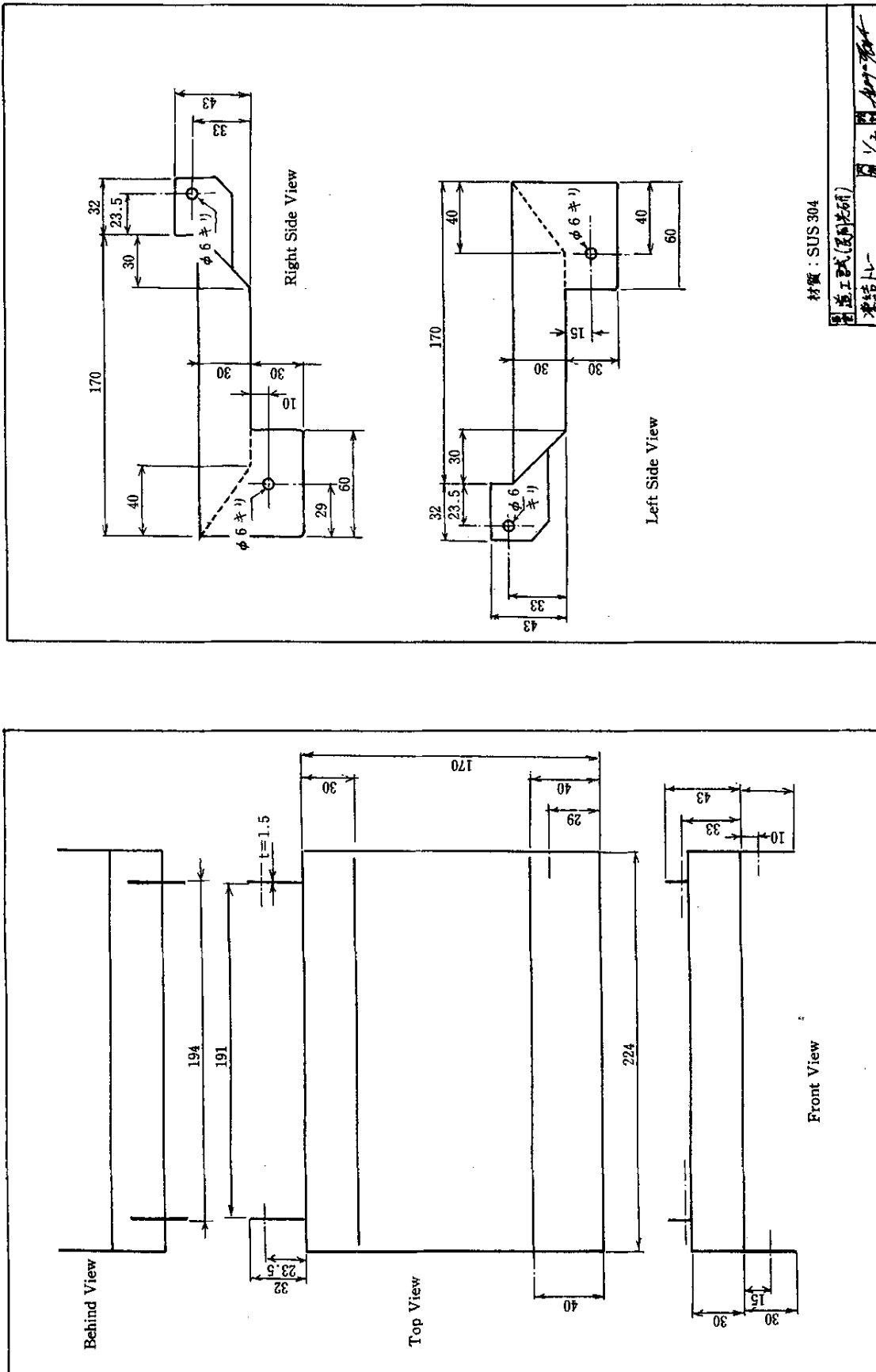


図 3.12 ステンレス製液受けトレーの製作図

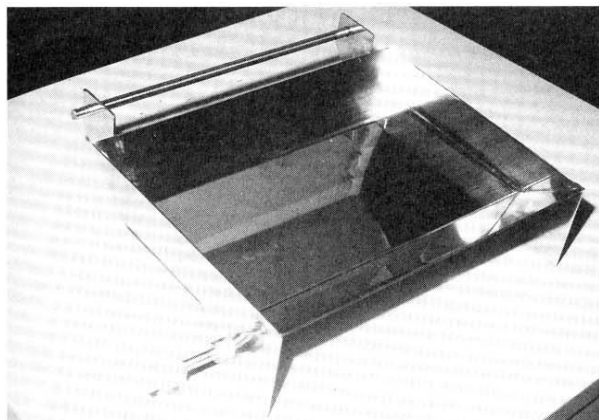


写真2 試作した液受けトレーの概観



写真4 凍結試験中の様子

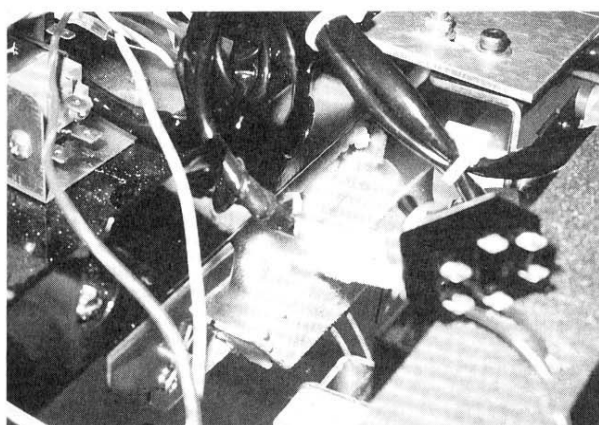


写真3 液受けトレーを取り付け後の様子（開いた状態）



写真5 作られた氷

て凍結させるために、これをステンレス製のトレーに置き換えることとした。

製作した液受けステンレス製トレーの製作図と試作したトレーの概観を図3.12,〈写真2〉にそれぞれ示す。トレーの開閉動作に既設のモータをそのまま用いることができるよう、部材の取り付け位置を決めた。〈写真3〉は、製作したトレーを取り付けたところの写真である。ステンレス製トレーの底部裏側には、できた氷を排出する際にトレーを暖めて凍結した氷の表面を融解するための電熱線入りヒータを貼り付けた。

製氷機の動作は、いくつかのリミットスイッチおよび温度センサにより状態を判断して、専用の電子回路によってリレーのオン・オフを行って制御している。試験では、一部の温度センサとリミットスイッチを取り外すことになるため、シーケンス制御に支障が生じる。このため、センサやスイッチに連動して接断するスイッチの代わりに、別なスイッチ回路にバイパスし、手動で動作させることとした。

〈写真4〉は、水道水を使用して、凍結を行っているところの写真である。周囲に囲いがないため、冷却回路の管のまわりに霜がついているのがわかる。約30分で全体が凍結した。その後

ヒータに通電するとともに、冷却管にホットガスを通して液受けトレーと製氷セル板の表面を融解し、できた氷を自然落下させる。〈写真5〉に、落下後セル状に砕けた氷の写真を示す。

2) 上部セルの空隙

上記の構造の製氷機では、上部のセルと下部の受け皿によって構成されているが上部をセル構造とした場合、図3.11(b)に示すようにセル内に空隙が生じ、冷却速度の遅れ、処理量の減少等の問題が派生すると思われる。

この問題の解決のため、以下の試験を行った。

a) セルを下部とする構造

図3.13に示す様なセル(VI容器)を下部、平板を上部とし、溶液凍結後下部セルを加温(温水)離氷し、上部平板に着氷保持が可能かどうかの試験を行った(加温下部が離氷する以前に上部平板が離氷してしまうかどうか材料別に確かめた)。

試験の溶液は、100,000ppmの写真廃液および水道水であ

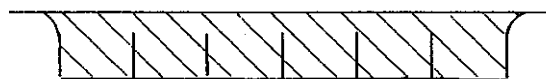


図3.13 セルを下部とする

表 3.7 下部セルの離氷

上部平板材料	水	写真廃液 10万 ppm
プラスチック	×	
アルミ	○	×
ステンレス		×

○下部セル離氷 ×上部平板離氷

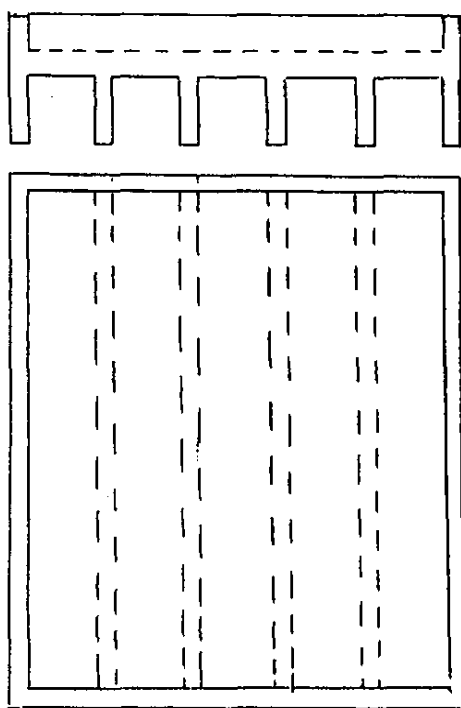


図 3.14 上部みぞ構造体

る。

結果を表 3.7 に示すが、○印が上部平板離氷前に下部セルが離氷したものであり、×印が下部セルの離氷前に上部平板が離氷したものである。

材料により氷への付着力が異なり、また写真廃液の場合デンドライト氷結晶であるため付着力が非常に弱い。

セルを下部とし、溶液凍結後下部セルを加温（温水）離氷し上部平板に着氷保持とすることは困難に思われる。

b) セルを上部とする構造

図 3.14 に示す上部みぞ構造（みぞ両端から air がぬける）の構造体により棒状の氷層を作り、スクリーフィダーにより氷層棒を分断し分離機に送る方法が考えられる。

道内におけるステンレス加工メーカにこの構造体の制作見積もりをお願いしたところ、冷却面のステンレス（scs13）厚みを 10mm 以下への加工は困難との回答をいただいた。ステンレス薄板の加工は、ロストワックス製法によって可能であるが、上記構造体への加工可能性および価格を検討しなければならない。

その他 3.7.1 2) b) のセル噴水方式においては、セル上板に孔を開けたもの（air がぬける）が一部用いられている。この場合、構造材料がアルミへのメッキであり、腐食性の強い写真廃液の場合、水道水とは異なり、アルミのメッキについての検討が必要である。

3.4 攪拌凍結試験

凍結部の攪拌凍結は、濃縮液と氷結晶がサスペンションとなり、氷結晶は粒状となる。粒状の氷結晶は、分離部の固液分離における分離効率を高めることになる。

攪拌凍結の場合、サスペンションの粘度が次第に増加し（氷結晶の割合が多くなる） $\theta f < \theta f_{\infty}$ において攪拌が困難となる。したがって、その装置フローは、図 2.4 のフローとなる。

攪拌凍結は、3.7.2 に示した内部冷却型と外部冷却型とがあるが、内部冷却型のうち攪拌槽をジャケット型とした攪拌凍結について以下に記す。

攪拌槽内面冷却面へは、常に層状凍結のデンドライト結晶が成長する。したがってこのデンドライト結晶を常に掻き取ることが必要となる。

F2 においては、初期溶液の濃度が低く冷却面に硬い（空隙率の低い）層状凍結氷層が成長するが、刃先の鋭い攪拌羽根による層状凍結氷層の掻き取り試験を初期溶液濃度 9,000～20,000ppm について空冷、エチレングリコール冷媒冷却によって刃先の種類、方向・角度を変えて行った。その結果、どの試験においても攪拌羽根の回転が層状凍結氷層の発達により停止してしまった。この試験の改良も考えられるが、冷却面から硬く氷層が発達する前に冷却面へバネにより接している攪拌羽根で掻き取る方式のものが報告⁵⁾されている。

3.5 流水凍結試験

この方式による製氷機を 3.7.1 に示したが、その可能性を試験、検討した。

アルミ板を各種角度に傾斜させ傾斜上部から水およびアルコール液（約 12vol%）をリサイクル流下させた。

その結果、水の場合には、氷がアルミ板上に強く付着し容易に離れなく、かつ厚く成長した。アルコール液の場合には、水よりも柔らかく、また、アルミ板から剥がれやすい氷（層）となった。

溶液の凍結においては、初期溶液の溶質濃度が高いほど氷層の空隙率が大きくなる。このため初期溶液の溶質濃度の高い氷層は柔らかく、冷却面への付着力が弱く剥がれやすい。また、流下凍結においては、氷層表面の成長が維持されず氷層厚が薄くなると考えられる。

3.6 氷層の融解試験

分離後の分離機内の氷層は、逐次（次工程へ）排出しなければならない。第一氷層は融解し融解液としなければならない。分離機では、氷層の排出に、自動的に分離後の氷層

を掻き取る全自動式のものがあがるが、分離機イニシャルコストが2～3倍となる。

分離機内の氷層の排出および排出後の氷層の融解に、分離機内での加温液、または温風による氷層の融解が考えられる。

この方式では、分離後の氷層を掻き取る必要がないため分離機コストを格段に安くすることが出来、また氷層の融解槽を必要とせず、かつ分離後の氷層が液としての取り扱いとなるため装置操作が簡単（3方弁の切り替えだけ）となる。

このため、温風および加温スプレー液による試験を行った。

以下の試験においては、溶液の凍結容器には表3.2のVI（400cc）、分離機には表3.3のγを用いている。なお、氷層の融解時には分離機は回転しており、また分離機内の氷層が残り少なくなった時には温風、スプレー液ともその噴射方向は残氷層に向けている。

3.6.1 温風による氷層の融解

加温風による分離機内での氷層の融解試験を行った。

温風には、300Wのドライヤを用い温風温度が110℃であった。

この温風による45×35×32mmの方形氷1ヶの融解には、約4minの時間を要した。また、分離機内の400ccの氷層の融解には、約7minの時間を要し、融解後分離機内のバスケットの高温度化が見られた。

温風は、液に比べ熱容量が小さく、また熱伝達率が低い。このため空気の高温度への加温を必要とし、新たに装置に空気加温ヒータ工程が必要となる。

3.6.2 スプレー液による氷層の融解

上記温風試験に続き、スプレー液による分離機内での氷層の融解について試験、検討した。

スプレー液は、第一氷層の融解には、第一氷層の融解液の加温液、第二氷層の融解には、地下水をそのまま加温せずに用いるとよいと思われる。

第二氷層融解スプレー液の地下水においては、低温度のためのスプレー（地下水）量の増加が考えられるが、第二氷層の希薄化をより容易にする利点があり、また、地下水が低コストであることから問題はないと思われる。

スプレー液の必要量は、理論的には以下のような推測ができる。氷の潜熱は80kcal/kg・℃である。このため80℃の温水を0℃まで氷の融解に使えたとしたら融解液量/水量=1であり、同じく40℃の温水では融解液量/水量=2となる。

以下にスプレー液の（加温）温度と必要液量について試験を行った。

試験においては、凍結前の写真廃液の濃度が約100,000ppm、冷却温度-20℃、-30℃、凍結後の分離温度（室温）20～21℃、分離後の分離機内の氷層が200～275g、スプレー液流量240cc/minである。

なお、ここでのスプレー液温度とは、スプレー開始直前の液温度であり、試験の経過とともに室温の影響を受ける温度

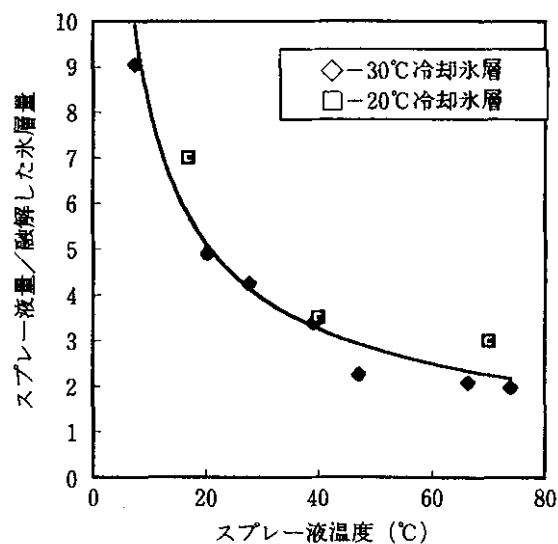


図 3.15 100%融解

である。

図3.15は、スプレー液の温度と上記の分離機内の氷層を100%溶かすのに要したスプレー液量の氷層量に対する割合の試験結果である。

スプレー液温度7.4℃では、氷層量に対して約9倍のスプレー液量を必要とするが、液温の上昇とともに液温による必要液量にそれほど差が見られなくなる。

この時、融解時間の測定は行わなかったが、スプレー液量はスプレー時間にまったく比例しているため融解時間=スプレー液量/スプレー液流量から推定すると、スプレー液温度7.4℃では、8.4min、スプレー液温度40～75℃では、3.1～1.8minとなる。液温40℃以上では短時間での融解が可能となり、この操作による装置可動律速の懸念が除かれる。

図3.16は、スプレー液温度別のスプレー液量による氷層の融解割合の試験結果を示したものである。

スプレー液は、氷層の量が減ってくると融解に使われない液量が増え、かつ融解時間が増加する。したがって氷層を80%ほど融解したら、次の新しい氷層が入ってくる分離機操作がよいと思われる。その際の分離機内の残氷層は、装置運転結果に大きな問題を起さなく思われる。

80%ほどの氷層の融解では、40℃以下では7℃のスプレー液がスプレー液量/氷層量≒8、同20℃で約4.5であるが、約40℃以上の39℃、59℃、81℃では、液温による必要スプレー液量にあまり変化がなくスプレー液量/氷層量=2～3となる。

このことからスプレー液の温度は、温度上昇のための熱量が少なくすみ、かつスプレー液の加温熱源を必要としない凍結部冷凍機の圧縮フロン冷却液として用いることができる（出来るだけ低温度であったほうがよい）40℃ほどが適当と思われる。このとき冷凍機の冷却液（スプレー液）への

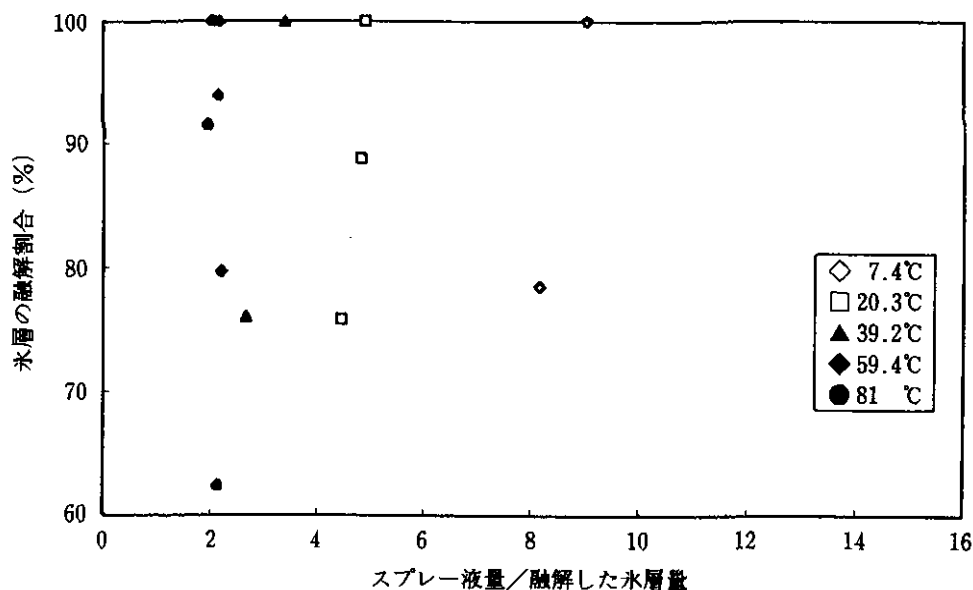


図 3.16 融解割合と必要融解液量

加温能力は、溶液の凍結に潜熱が約 80kcal/kg・℃必要であるから、分離機を出てきた融解液を仮に 0℃とすると、氷層量に対して 2 倍の融解液を 40℃とすることが出来る。かつ、二回目の分離機内の氷層の融解を地下水で行うとすると、二回目凍結部の冷凍機にこのスプレー液を冷却液に使うとすると、第一氷層量に対して約 4 倍の融解液を 40℃とすることが出来ることになり、上記の必要スプレー液量であるスプレー液量 / 氷層量 = 2 ~ 3 が、冷凍機の熱によって賄えることになる。

3.7 溶液凍結部の構造選定

本方法の溶液凍結部の構造を主に各種製氷機を基に検討した。

なお、本方法においては、凍結工程の次工程が分離工程となるため、凍結終了後は分離機に投入の可能な寸法（ある寸法以下）の氷層としなければならない。

3.7.1 層状凍結

層状凍結は、サスペンション凍結に比べ溶液の攪拌条件等を考慮する必要がなく、(第一および第二)冷却工程が単純化され、操作も簡単となる。

溶液の凍結を層状凍結とするときの凍結部としては、各種の方法が考えられる。以下には、主な大容量(約 0.5 ~ 100t/day)の製氷機(表 3.8⁶⁾)および小容量(約 0.01t/day 以下)の製氷機の中から本方法に適用の可能性のある方法について記す。

1) 大容量製氷機

a) 氷缶式：本方法への適用においては、冷媒槽に溶液の入った缶をクレーン等によって出し入れすることになるが、次工程の分離工程のため氷缶から取り出された氷層の

塊をクラッシャ等により小塊、または、氷缶をセル構造にする等のことを行わなければならない。

冷却槽上部からの熱損失は、ゴムカバー等によりある程度防げられると思われるが、本方法の 1 段目における溶液の凍結温度 - 30℃における冷却槽からの熱損失、また、氷缶の取り出し時の氷缶外表面へのエチレングリコール等の冷媒の付着も気になる。

b) ラビットアイス：製氷用の装置は、フランスのメーカーによって制作されている。自作においては、円筒底蓋を漏れない構造にしなければならない。

円筒内表面を冷却し、円筒内に水を入れる方式で底蓋のない流水式がチューブアイス機であり、底蓋を有する貯水式がラビットアイスである。3.5 に記したが濃度の高い溶液の場合、流水によって氷層は冷却面に付着成長せず流れてしまう。したがってこの方式の場合、底蓋を有するラビットアイスが検討対象となった。

c) グラソーアイス：氷塊と異なり溶液の溶質濃度の高いための硬度の柔らかい氷層塊の場合、槽からの揚氷がどの程度可能なか問題となる。

この方法は、別に氷塊のクラッシャが必要となる。

d) ドラム(フレークアイス機)：ドラム(回転冷却器)内面の冷却として冷媒(フロン等)かブライン(エチレングリコール等)の両方の使用が考えられる。

2) 小容量製氷機

a) 傾斜板流水方式：傾斜冷却平面へ流水することに結氷させ、その後傾斜平面にホットガスを流し離水させ電熱線により方形氷とするものである。本方法における溶液の場合傾斜面への流液による氷層の形成は、3.5 の試験から困難と思われる。傾斜面ではなく水平面で氷層を形成し、

表 3.8 大容量の製氷機

水の大きさ	製氷型式	製氷装置または氷の名称	氷の形状	結氷方式	脱氷方式	単位装置当り日産製氷能力、トン	
塊	間欠	氷缶水 (カンアイス)	テーバを有する直立体状	冷却したブライン槽に挿入した氷缶中で結氷させる。	クレーンで氷缶ごと揚氷し、水で氷缶を加熱し傾けて脱氷する。	1~100	
		板氷 (プレートアイス)	板状 最大 (0.3×3.6×6m)	水槽中に設けたブラインまたは冷媒直膨の冷却板の両面に結氷させる。	水、温ブラインまたは、ホットガスで冷却板を加熱しクレーンで揚氷する。	数 10	
		"	板状氷中に蒸発器の孔を残す。	水槽中に設けた蒸発器 (縦中仕切管) を構状に配列し周 DH に氷を成長させ一体の板状にする。	ホットガスで蒸発器を加熱、クレーンで揚氷する。	"	
	氷	製	グラスオーアイス (Grasso)	表面凹凸ある直方体で蒸発器の孔を残す。	水槽中に底から多数の二重管蒸発器突出させ、成長した氷が一体の塊氷に結氷する。	ホットガスで蒸発器を加熱し、氷の浮力で水槽面に浮上させ、チェーンコンベアで揚氷する。	10~
		水	ロケットアイス	テーバを有する中空円筒状	水槽下部に設けた円筒型の氷型蒸発器の内側に結氷させる。	ホットガスで氷型を加熱し、氷の浮力で水槽面に浮上させる。	7.5~
			ラビットアイス	テーバを有する直方体状で蒸発器の孔を残す。	可動底の氷型蒸発器の中に多数の二重管蒸発器を千鳥状に挿入、成長した氷が一体の塊氷に結氷する。	ホットガスで氷型および内部蒸発器を加熱し重力により底を押し下げ脱氷する。	1~120
		連続製氷	押出水または増量水	直方体状または円筒形状	主として冷却直膨の漏斗状氷型内面に生じた薄い氷層を押し出し、氷層と氷型間に水を導入して結氷させる方法を繰り返して塊氷に成長させる。	ブランジャまたは液圧で氷層の圧力はく離を繰り返して空中に押し出し所定寸法で切断。	3~
小	連続製氷	フラックアイス機 (Fiak Ice)	リボン状の水層が落下して不整のフレーク状になる。	ブラインで冷却する薄い金属製のドラム型冷却器を水槽中で回転させ、その外面に薄い氷層をつくる。	氷層を上部のローラによって金属面を歪曲させ連続的にはく離脱氷する。	5~10	
		バックアイス機 (Pak Ice)	整形な豆炭状	内部に回転刃を有する円筒蒸発器で水-氷混合物を製造し、余分の水を分離して圧縮成型する。	蒸発器のV字状溝に生じた薄い氷層を連続的回転刃で削りはく離脱氷する。	5~30	
		バキュームアイス機	不整な円筒状	蒸発噴射装置で真空にした容器内の金属ベルトコンベア上に水を注ぎ水の蒸発によって薄い氷層をつくりはく離してスクリュープレスで成型しながら押し出す。	金属ベルトの変曲によって連続的にはく離され、スクリュープレスで容器外に脱氷する。	数 10	
		スケールアイス機またはフレークアイス機	不整な鱗片状またはフレーク状	立て型二重円筒蒸発器内部の回転する桶から水を内面に沿って流下させて薄い氷層をつくる。また氷層内で回転するドラム型蒸発器の外側に薄い氷層をつくる方法のものがある。	回転桶の欠円部で氷層が過冷却して亀裂を生じ、欠円部位置に設け同一速度で回転する刃型で連続的にはく離する。回転式蒸発器は水面上に露出した位置で氷層に亀裂が生じ、上部に設けた衝撃装置によって衝撃はく離する。	10~35	
	水	間欠製氷	チューブアイス機	整形な中空円筒状	外部から冷却される内径50φ程度チューブ上部より水を流しチューブ内面に氷を同心状に成長させる。	ホットガスでチューブを加熱し、重力脱氷させ、下部に設けた回転カッターで所要寸法に切断する。	2~60
			シェルアイス機 (Shell Ice)	不整な殻状	外径100φのステンレス製蒸発器の上端から外周に水を流下させて氷層を成長させる。	ホットガスで蒸発器を加熱し亀裂の入った氷層を重力脱氷する。	2~30
			プレートアイス機	不整な板状	片面平滑な板状蒸発器の平面に沿って水を流して氷層を成長させる。	結氷面と反対側から原料水を流して加熱し、重力脱氷させる。	0.5~150

その後可動傾斜させ、ホットガスを流し離氷する方法が考えられる。

b) セル噴水方式：セル構造の上部と受け皿の下部によって構成され、透明氷を生成するため受け皿に開けられた穴から常時噴水状に水がセルへ供給されている。セルには、方形に透明氷が形成され、氷の形成後は、下部の受け皿がモータにより開くと同時にセル上面の冷媒管にホットガスが流れ方形氷がセルから離氷するというものである。しかし、本研究においては、透明氷である必要もなく、また、このセル冷却面への流水による氷層の形成は、上記の3.5の流水試験においても指摘したが溶質濃度の高い溶液の場合、氷層の空隙率が大きく、氷層表面の成長が維持されず方形の氷層とならない。

しかし、小型原氷層は、凍結後の分離部での分離を用意にする。このため、セル状の凍結部において、セルに噴水する方式ではなくセルに液を浸す方式を3.3.4で試験、検討した。

3.7.2 攪拌凍結

攪拌凍結は、攪拌槽そのものに冷却面をもつ内部冷却型と外部の冷却掻き取り熱交換器から溶液と氷結晶(以下混合氷)が入ってくる外部冷却型とがある⁴⁾。ここでは、内部冷却型のうち本方法に適用が検討されるスクリュウ法について記す。スクリュウ法は、連続式の製氷機で2重管(塔)の外塔と内塔の間に冷媒を流し、内塔内壁へ氷を析出させ、螺旋状スクリュウによって内壁の氷の掻き取り、氷の輸送、攪拌を行う形式のものである。製氷機としてフレークアイス方式、凍結濃縮装置としてスクリュウコンベアー法がある。

a) フレークアイス方式：上部で混合氷の圧搾が行われる。既存のこの製氷機(冷却面約-10℃、ステンレス製)にお

いて5vol%エチルアルコール溶液で試験を行ったが、上部の2種類の絞りのうち絞りのきつい方では混合氷が詰まり排出されず、絞りの緩い方において混合氷が排出された。本方法への適用の場合軸受けの耐薬品性、軸の最適回転速度等の検討が必要となると思われる。

b) スクリュウコンベアー法：スクリュウは、混合氷の圧搾も兼ねている。有機物の濃縮に用いられているとのことであるが、その能力は不明である。

3.8 開発装置

開発装置は、装置の操作性、価格(市場性)から図3.17のシステムとなると思われる。

4. 印刷廃液

印刷廃液(PS)は、多量の樹脂成分(アクリル樹脂)を含有しCOD濃度が高い高アルカリの廃液である。印刷廃液には、ポジタイプとネガタイプがありその廃液比率は、8:2程で今後さらにポジタイプの量が増える傾向にある。ポジタイプは、pH12~12.5であるがpH11以下においてプリン状に開化するため処理を難しくしている。

蒸発希薄化処理においては、蒸発液に多量の有機物が混入し(下水放流出来ない)、またその際の濃縮液には、沈殿物が生じ、焼却処理会社での(焼却時におけるトラブルのため)引き取りを拒否されている。

このため現在、印刷廃液は、希薄化処理出来ず原液のままの全量焼却の処理方法をとっている。

北海道における発生量は、約50t/月ほどと思われる。

以下に凍結希薄化処理について試験、検討した。

試験の印刷廃液は、COD:36,000ppm, BOD:40,000ppm, I₂消費量:9,350ppm, pH:11.4である。

分離機は、α分離機で遠心効果が約100である。

4.1 溶液の凍結と氷層の分離

印刷廃液を凍結処理するための条件および問題点を知るための基礎試験を行った(表4.1)。

長時間の冷却時間を確保したI1∞の試験(No.1,3,4)においては、冷却温度-25℃、-9.6℃においては濃縮液の割合の非常に少ない硬い原氷層となり、-5℃のNo.4の試験においてW1∞:0.72, I1∞(I₂):1,140ppmが得られた。原液の氷晶点は以外に高く、I1∞の処理では-5~0℃の間で溶液を凍結させなければならない。またこのNo.4の試験では、氷層融解液(pH10.3)には沈殿物、浮遊物を発生しないが、濃縮液(pH:11.2, I₂:19,900ppm)にゼリー状の沈殿物が発生した。

No.2の冷却時間の短いI1∞>I1の試験において得られた氷層は、W1:0.24, I1(I₂):77ppm, I1(COD):1,680

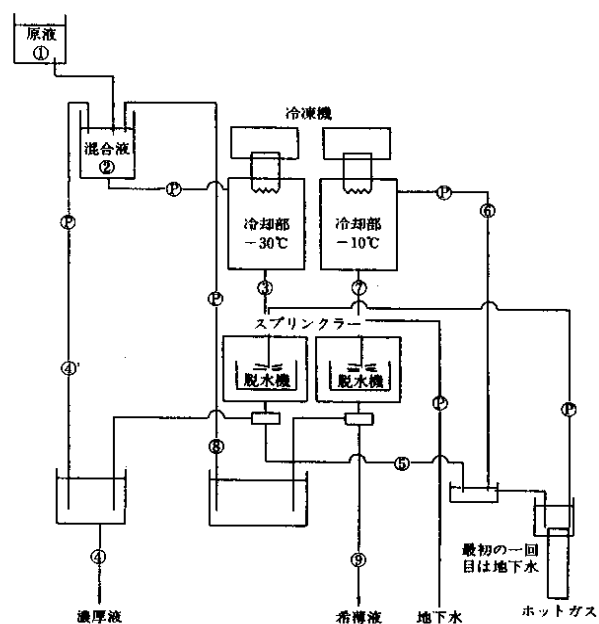


図3.17 システム

表 4.1 印刷廃液の凍結、分離

	液容量 cc	溶 液 の 凍 結				水 層 の 分 離			分 離 後 の 水 層			
		凍 結 容 器	液初期温度 ℃	冷却温度 ℃	冷却時間	分 離 機	分離温度 ℃	分離時間 min	凍結割合	pH	濃度 (ppm)	
										I ₂	COD	
no.1	400	プラスチックビーカ	1.3	-25		非常に硬く分離不可能						
no.2	#	#	#	-10	3時間36分	α	8	5	0.24	8.0	77	1,680
no.3		#	#	-9.6	2日22時間	#	非常に硬い原水層				1,940	
no.4	300	#		-5	2日198分	#	8	5	0.72	10.3	1,140	

ppm, pH: 8.0であった。下水道における排出基準は, ヨウ素消費量が 220ppm 以下, CODと近い値となると思われる BOD が 600ppm 以下, pHが 5 を超え 9 未満である。印刷廃液の希薄液(氷層)の下水道への放流においては, ヨウ素消費量ではなく BOD が問題となるようである。しかし, 印刷廃液試験に用いた分離機の遠心効果が約 100 であることから, 市販遠心分離機の遠心効果約 900 においては, BOD (COD) は試験の値よりもかなり低下する。

4.2 濃縮液の処理

上記の No.4 の試験において, 蒸発濃縮液と同じに凍結濃縮液にも沈殿物が発生することが知られる。

沈殿物のある濃縮液は, 焼却処理会社の引き取りを拒否される。

以下にこの沈殿物の発生のない方法について検討, 試験を行った。

4.2.1 現像廃液, 定着廃液との混合処理

印刷廃液の原液は, PH が 11 以下になるとプリン状の固まりが生じるが, 濃縮液の pH を 11 以上に維持する処理方法について検討した。

写真廃液の現像廃液は, pH が 11 ~ 12 である。この現像廃液を印刷廃液と混合し凍結, 分離処理を行った。

印刷廃液に現像廃液を 1 対 3 の割合で混合すると, この混合液にはゼリー状の沈殿物が発生した(表 4.3)。

この混合液を表 4.2 の条件で凍結し, 氷層の分離を行った。すると, その濃縮液には, 沈殿物も浮遊物も発生しなかった。

このとき, 原液の沈殿物が氷層に補足された(分離機内において分離時に氷層がフィルタの役割)感じが観察された。しかし, この氷層を融解すると(原液の)沈殿物は消えた。この氷層融解液の pH は, 11.0 であり, この融解液の下水道への放流のためには上記のように pH を 9 未満としなければならない。このためこの融解液への酸の添加および水による希釈を行ったところ融解液の水による希釈では, そのまま沈殿物も浮遊物も発生しなかったが, 融解液への硫酸の添加では, 細かい浮遊物が発生し, またその硫酸添加液を水により希釈しても浮遊物はなくならなかった。

印刷廃液に定着廃液(pH5 ~ 6)の混合も行ったが, 混合液には, 現像混合液の氷層融解液への硫酸添加と同じ感じのこまかい浮遊物が多量に発生した。

なお, ここでの印刷廃液と現像廃液の量比 1 対 3 は, 印刷

表 4.4 混合液における氷層融解液の処理

処理	水による希釈	硫酸の添加	硫酸添加液の水による希釈
状況	沈殿物, 浮遊物なし	こまかい浮遊物	浮遊物はなくなる

表 4.2 混合試験の条件

	液容量 cc	溶 液 の 凍 結				水 層 の 分 離		
		凍 結 容 器	液初期温度 ℃	冷却温度 ℃	冷却時間	分 離 機	分離温度 ℃	分離時間 min
no.5	300	VI		-26	17時間18分	α	21.8	3
no.6	#	#		#	#			

表 4.3 混合試験の結果

				pH	濃度 (ppm)	
					I ₂	COD
no.5	現像: PS=3:1 (凍結割合 0.49)	原液	ゼリー状沈殿物が発生	11.5	50,900	48,100
		濃縮液	沈殿物, 浮遊物なし	11.6	86,100	84,600
		氷層	沈殿物, 浮遊物なし	11.0	11,100	13,300
no.6	定着: PS=3:1	原液	こまかい浮遊物が多量発生			

混合原液の分析値は, 沈殿物を除いたわずみ液のものである

表 4.5 凍結割合試験の条件

	液容量 cc	溶 液 の 凍 結			氷 層 の 分 離			
		凍 結 容 器	液初期温度 °C	冷却温度 °C	冷却時間	分離機	分離温度 °C	分離時間 min
no.7	300	VI		-5.5 ↓ -15	2時間 50分	α	1.6	2.5
no.8	//	//			3時間 25分	//	//	//
no.9	//	//			4時間 8分	//	//	//

表 4.6 凍結割合試験の結果

	分離後の濃縮液			分離後の氷層			
	pH	濃度(ppm) I ₂	浮遊物、沈殿物	凍結割合	pH	濃 度 (ppm)	
						I ₂	BOD
no.7	11.5	10,5000	なし	0.42	10.6	924	>2,800
no.8	11.6	12,3000	ゼリー状沈殿物	0.54	10.9	1,050	//
no.9	11.7	13,5000	ゼリー状沈殿物	0.72		1,570	//

廃液に対して現像廃液を増やし、溶液の凍結時の冷却温度を下げ、 $\theta f \infty$ 処理の短時間化（凍結速度を速める処理）を狙ったものである。現像廃液は、溶液の凍結時の冷却温度 -30°C での $\theta f \infty$ 凍結、分離処理が可能であるが、上記したように、印刷廃液の $\theta f \infty$ 処理の場合 $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の冷却温度であり、 $\theta f \infty$ が長時間化してしまう。

4.2.2 凍結割合による処理

原液には沈殿物がない、しかし濃縮液には沈殿物が発生する(No.4)。

このため、凍結割合を変え、どの凍結割合の濃縮液から沈殿物が発生し始めるのか試験を行った。

表 4.6 はその結果である。凍結割合 0.42 (No.7) の濃縮液では沈殿物はなく、凍結割合 0.54 以上 (No.8, 9) の濃縮液において沈殿物が発生する。pH は、濃縮液、氷層とも凍結割合が大きくなるにしたがって大きくなる。

この結果から、濃縮液に沈殿物が発生しない凍結割合約 40 ~ 50% での印刷廃液の処理の可能性が明らかとなった。

5. まとめ

本研究は、溶液の凍結による溶質濃度の希薄化により廃液および汚水（以下廃液）における排出、成分回収、または用水の高度処理を行おうとするものである。

凍結による溶液の希薄化は濃縮を目的とするのとは異なり、また廃液には食品等とは異なる特有の問題が存在する。このため廃液の希薄化処理に凍結を用いることは、他の方法に比べ有利な方法になり得ると考えられる。

本年度は、前年度に引き続き、海洋への投棄が禁止となり業界等において大きな問題となっている写真廃液の処理へ、本提案の方法による装置の開発のための試験、検討を行い、同時に海洋投棄禁止のための業界等における対策動向および写真廃液以外の廃液の調査等を行った。

1) 写真廃液処理装置の開発

a) この方法の装置化に必要な制約条件は、第一冷却温度が -30°C 以下、第二氷層量/原廃液量が 0.5 以上、第二氷層の濃度（ヨウ素消費量）が 1,000ppm 以下、遠心分離機の遠心効果が 1,000 以下と考えられる。

b) 第二氷層量/原廃液量は、第二氷層量/融解液量よりも第一氷層量/混合廃液量が支配的であるが、上記第二氷層量/原廃液量を 0.5 以上とするためには第一氷層量/混合廃液量を 0.6 以上、第二氷層量/原廃液量を 0.7 以上とするためには第一氷層量/混合廃液量を 0.8 以上とする必要がある。

c) 試験の結果、第一冷却温度： -30°C 、第二冷却温度： -10°C 、遠心効果：900 において、第二氷層量/原廃液量が 0.7 以上、第二氷層の濃度（ヨウ素消費量）が 1,000ppm 以下が得られる。

d) 分離機内の氷層の排出および排出後の氷層の融解に、分離機内での加温液による氷層の融解が考えられる。この方式では、分離後の氷層を掻き取る必要がないため分離機コストを格段に安くすることが出来、また氷層の融解槽を必要とせず、かつ分離後の氷層が液としての取り扱いとなるため装置操作が簡単（3 方弁の切り替えだけ）となる。このため加温融解液をスプレー液とし、液温を $7 \sim 80^{\circ}\text{C}$ とした試験を行った。その結果、スプレー液の温度は、融解液量が氷層量に対して 2 ~ 3 倍ですみ、また温度上昇のための熱量が少なく、かつ液の加温熱源を必要としない凍結部冷凍機の圧縮フ里昂の冷却液として用いることができることから 40°C ほどが適当と思われた。

2) 印刷廃液

印刷廃液は、蒸発希薄化処理においては、蒸発液に多量の有機物が混入し（下水放流出来ない）、またその際の濃縮液には、沈殿物が生じ、焼却処理会社での（焼却時におけるトラ

ブルのため) 引き取りを拒否されている。このため現在、印刷廃液は、希薄化処理出来ず原液のまま全量焼却の処理方法をとっている。

ここでは、印刷廃液の濃縮液に沈殿物が発生しない処理方法として、写真現像廃液との混合および凍結割合を調整する処理方法の試験を行った。この結果、濃縮液に沈殿物が発生しない凍結割合約40～50%での印刷廃液の処理の可能性を明らかにした。

参考文献

- 1) 保坂秀明, 食品工業における工学的技術の進歩 2. 食品工業の単位操作技術, 日本食品工業学会第24回大会シンポジウム講演集, (1977), 21
- 2) H. V. C. Thijssen 著・保坂秀明他訳, 凍結濃縮(その1), 食品工業 4下, (1978), 38
- 3) 野村男次, 福谷敬三, 濃縮果汁または濃縮野菜汁の製造方法, 特許広告昭57-59750
- 4) 手塚正博ほか, 廃液処理装置の開発, 平成6年度共同研究報告書, (1995)
- 5) 松井 修, 果汁の凍結濃縮について, 食品工業 8下, (1969), 23
- 6) 内田秀雄ほか, 冷凍機械工学ハンドブック, 朝倉書店, 864-865
- 7) 手塚正博ほか, 廃液の凍結希薄化処理, 北海道立工業試験場, No.294, (1995)