

## 廃液処理装置の開発に関する研究

手塚 正博, 白土 博康, 浅野 孝幸  
 飯田 憲一, 戸羽 篤也, 小林 裕一\*  
 磯田 和志\*

### Dilution Treatment of Waste Water by the Freeze Method

Masahiro TEZUKA, Hiroyasu SIRATO, Takayuki ASANO  
 Kenniti IIDA, Atuya TOBA, Yuuichi COBAYASI\*  
 Kazusi ISODA\*

#### 抄録

本研究は、廃液の希薄化処理に廃液を凍結する方法を用いる。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処理コストの低減等、有利な方法になり得ると考えられる。本年度は、前年度提案の非平衡2回処理の方法にドラム型凍結部を用いた装置の開発のための試験、検討、前年度提案の分離操作部において分離後の氷層の融解を行う方法の再整理、提案の方法の各種装置フローおよび試験の対象溶液とした写真廃液の調査等を行った。

#### a) 提案の第一凍結分離の試験

原液の濃度 76900 ~ 98300ppm (以下ヨウ素消費量)、第一冷却温度 -26 ~ -38℃、分離温度 12 ~ 18℃、単位凍結割合 0.32 ~ 0.59 において (漸近式からの) 漸近凍結割合が 0.62 ~ 0.68、氷層の濃度 (全平均) が 9500 ~ 16900ppm の結果が得られた。

#### b) 提案の第二凍結分離の試験

溶液の初期濃度 9700 ~ 16100ppm、第二冷却温度 -10℃、分離温度 10 ~ 18℃、単位凍結割合が 0.77 ~ 0.89 において氷層の濃度 (全平均) が 3160 ~ 3700ppm の結果が得られた。

#### c) 開発装置の検討

試験の結果、第一凍結部、第二凍結部ともドラムの回転速度を上げその単位凍結割合を 0.5 以下にすることにより第一凍結分離においての漸近凍結割合 0.7、氷層の濃度を約 10000ppm、第二凍結分離の氷層の濃度を 1000ppm 以下にすることが可能と思われる。

また、分離部においては、分離機内において氷層融解加温スプレー液等により氷層の融解を行う方法は分離機コストを格段に安くすることができさらに装置操作を簡単なものにと考えられる。

#### 1. はじめに

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。

本研究は、廃液の希薄化処理に廃液を凍結する方法を用いる。

\*北海道電力株式会社

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。

一方、溶液の濃縮操作への凍結の利用は、主に液体食品において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。しかし、廃液の希薄化の場合、廃液の希薄化特有の問題が存在し凍結による廃液の処理は処理コストの低減等、有効な方法になり得ると考えられる。

凍結による溶液の処理は、一般的に溶液の凍結を目的とした凍結操作およびその凍結操作によって得られる氷層(以下氷層とは、氷結晶と溶液が共存している状態を言う)の氷結晶と氷結晶付着液の分離を目的とした分離操作の2つの操作によって基本的に構成されている<sup>1)</sup>(以下この2つの操作を併せて基本操作とする)。本研究では、廃液の凍結による希薄化の方法として、上記凍結操作と分離操作によって構成されている基本操作を、その基本操作から得られる氷層(を融解し、その融解液)に凍結操作の冷却温度等を変えふたたび行う方法(以下2回処理の方法)を用いる。

本年度は、この2回処理の方法のうち前年度提案<sup>2)</sup>の  $\theta f < \theta f \infty$  ( $\theta f \ll \theta f \infty$ )の方法(以下非平衡の方法)の装置開発のための試験、検討、前年度提案の分離操作部において分離後の氷層の融解を行う方法の再整理、提案の方法の各種フローおよび試験の対象溶液とした写真廃液の調査等を行った。なお、写真廃液は、日本においてはロンドンダンプン条約により1996年の1月から海洋への投棄が禁止され業界等において大きな問題となっている。

おもな記号

<フロー図記号>

- 1: 原液
- 21: 第一  $\beta$  凍結前溶液      31: 第一  $\beta$  原氷層
- 41: 第一  $\beta$  濃縮液      41a = 通常第一  $\beta$  濃縮液
- 41b: 濃厚第一  $\beta$  濃縮液
- 51: 第一  $\beta$  氷層      61: 第一  $\beta$  氷層融解液、第二  $\beta$  凍結前溶液
- 71: 第二  $\beta$  原氷層      81: 第二  $\beta$  濃縮液
- 91: 第二  $\beta$  氷層      101: 第二  $\beta$  氷層融解液
- F11: 第一  $\beta$  溶液凍結部      S11: 第一  $\beta$  分離機
- F21: 第二  $\beta$  溶液凍結部      S21: 第二  $\beta$  分離機
- M11: 第一  $\beta$  融解槽      M21: 第二  $\beta$  融解槽
- T11: 第一  $\beta$  氷層融解液加温タンク
- T21: 第二  $\beta$  氷層融解液加温タンク
- L1: 原液を1とする溶液以外の溶液①

- 22: 第一  $\gamma$  凍結前溶液      32: 第一  $\gamma$  原氷層
- 42: 第一  $\gamma$  濃縮液      42a: 通常第一  $\gamma$  濃縮液
- 42b: 濃厚第一  $\gamma$  濃縮液
- 52: 第一  $\gamma$  氷層      62: 第一  $\gamma$  氷層融解液
- 62 a: 第二  $\gamma$  凍結前溶液
- 72: 第二  $\gamma$  原氷層      82: 第二  $\gamma$  濃縮液
- 92: 第二  $\gamma$  氷層      102: 第二  $\gamma$  氷層融解液

- F12: 第一  $\gamma$  溶液凍結部      S12: 第一  $\gamma$  分離機
- F22: 第二  $\gamma$  溶液凍結部      S22: 第二  $\gamma$  分離機
- M12: 第一  $\gamma$  融解槽      M22: 第二  $\gamma$  融解槽
- T12: 第一  $\gamma$  氷層融解液加温タンク
- T22: 第二  $\gamma$  氷層融解液加温タンク
- L2: 原液を1とする溶液以外の溶液②

<凍結部条件>

- tf11: 第一  $\beta$  冷却温度      tf21: 第二  $\beta$  冷却温度
- tf12: 第一  $\gamma$  冷却温度      tf22: 第二  $\gamma$  冷却温度
- $\theta f$ : 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: 分離凍結割合、濃度を得るための理想的分離温度
- $\theta s$ : 分離機の稼働時間
- $\theta si$ : 必要凍結割合、濃度を得るための理想的分離時間
- (Tsi と  $\theta si$  は、関数関係にある)

<装置条件>

- $\theta un$ : 非平衡装置の稼働時間
- $\theta u0$ : 非平衡装置稼働にける初期助走時間

<溶液容量>

- V1: 第一氷層融解液容量
- V2: 第二氷層融解液容量
- Dt: ドラム溶液槽の溶液容量
- V1n: 第一凍結分離非平衡試験単位凍結分離における n 回目の第一氷層融解液の容量
- V2n: 第二凍結分離非平衡試験単位凍結分離における n 回目の第二氷層融解液の容量
- $\Sigma V1n = (V11 + V12 + \dots + V1n-1 + V1n)$
- $\Sigma V2n = (V21 + V22 + \dots + V2n-1 + V2n)$

$\Sigma V1\infty$  : 第一凍結分離非平衡試験において溶液槽内の溶液が氷晶曲線まで凍結が進んだ時の  $\Sigma V1n$

$\Sigma V2\infty$  : 第二凍結分離非平衡試験において溶液槽内の溶液が氷晶曲線まで凍結が進んだ時の  $\Sigma V2n$

<凍結割合>

$W1 := V11 / (V11 + \text{第一濃縮液容量})$ 、第一凍結割合

$W2 := V21 / (V21 + \text{第二濃縮液容量})$ 、第二凍結割合

$W1\infty$  : 第一冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の  $W1$

$W2\infty$  : 第二冷却温度において氷晶曲線まで凍結が進んだ時の  $W2$

$W1n := V1n / (V1n + n \text{ 回目の第一濃縮液容量})$ 、第一凍結分離非平衡試験における単位凍結割合

$W2n := V2n / (V2n + n \text{ 回目の第二濃縮液容量})$ 、第二凍結分離非平衡試験における単位凍結割合

$\Sigma W1n := \Sigma V1n / (\Sigma V1n + Dt)$ 、第一凍結分離非平衡試験における積算凍結割合

$\Sigma W2n := \Sigma V2n / (\Sigma V2n + Dt)$ 、第二凍結分離非平衡試験における積算凍結割合

$\Sigma W1\infty$  : 第一凍結分離非平衡試験における漸近積算凍結割合。第一凍結分離非平衡試験において溶液槽内の溶液が氷晶曲線まで凍結が進んだ時の  $\Sigma W1n$

$\Sigma W2\infty$  : 第二凍結分離非平衡試験における漸近積算凍結割合。第二凍結分離非平衡試験において溶液槽内の溶液が氷晶曲線まで凍結が進んだ時の  $\Sigma W2n$

<溶液の溶質濃度>

11 : 第一氷層（融解液）の溶質濃度

12 : 第二氷層の溶質濃度

11 $\infty$  : 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

12 $\infty$  : 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

CO : 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 $\infty$  : 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 (2)

### 2.1 非平衡の方法

凍結による溶液の処理は、一般的に溶液の凍結を目的とした凍結操作およびその凍結操作によって得られる（原）氷層の水結晶と氷結晶付着液の分離を目的とした分離操作の2つ

の操作によって基本的に構成されている。左記の凍結操作による溶液の凍結は、最終的（ $\theta f = \theta f\infty$ ）に溶液の氷晶曲線（水結晶（固体）と液（濃縮液）との冷却温度における平衡状態）によって示される固液平衡まで凍結が進むことになるが、この固液平衡までの凍結時間がこの凍結による方法の溶液の処理時間に関係することになる。この凍結による方法の溶液の処理速度（時間）を早めるためには、溶液の凍結操作において冷却温度が一定のもとでは、溶液単位体積および単位時間あたりの冷却表面積が大きいほどよい。

このため凍結操作において、溶液の凍結が氷晶曲線によって示される固液平衡まで凍結が進む前、短時間（ $\theta f \ll \theta f\infty$ ）に出来た氷層を次工程である分離操作へ送り、分離操作によって得られた濃縮液をふたたび凍結操作へ戻すことを繰り返し溶液単位体積および単位時間あたりの冷却表面積を大きくする方法（非平衡の方法）が考えられる。

また、この非平衡の方法は、凍結操作の次工程である分離操作における氷結晶共存濃縮液の溶質濃度が、固液平衡まで凍結が進んだ場合の濃縮液の溶質濃度に比べ低い値となる。このため、この方法は分離操作における氷結晶共存濃縮液の粘度が低く、固液平衡まで凍結が進んだ場合に比べより分離後の氷層の溶質濃度を低下させることが出来ると思われる（一般に溶液は溶質濃度の増加により粘度が増加する。また、分離操作後の氷層の溶質濃度への氷結晶共存濃縮液の粘度の影響は、文献3参照）。

### 2.2 分離機内での氷層の融解

提案の2回処理の方法では、分離操作における遠心分離（以下においては、遠心分離機を分離機または分離部、遠心分離を分離と記す）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ず、また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、分離後の氷層の排出に、自動的に氷層を掻き取る全自動式のものがあるが、分離機イニシャルコストが高価となる。本研究では、上記の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等の溶液による氷層の融解を提案する。この方法では、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。

## 3. 試験

### 3.1 非平衡の方法

上記非平衡の方法について試験を行った。

#### 3.1.1 試験の装置

凍結部に用いた装置を図3.1に示した。この凍結部は、基本的に回転式のステンレスドラム、ドラムの下部が被希薄化

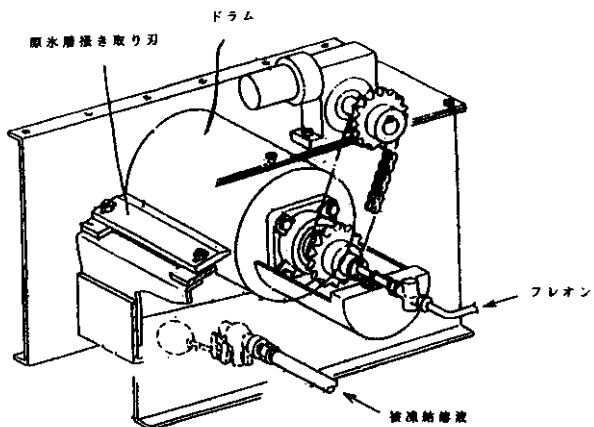


図3.1 ドラム凍結部

溶液に浸るように設けられたドラム溶液槽（以下溶液槽）、ドラム円周内表面を冷媒（フレオン）により冷却する冷凍機により構成されている。溶液の凍結は、回転する冷却されたドラムの円周外表面（以下冷却面）において行われる。ドラムは、寸法が外径 300φmm、幅 350mm、肉厚 7～8mm、溶液液面と溶液に浸っている冷却面との最深距離（溶液槽液量12ℓで）50mmであり（図 3.2）、冷却面は原水層の冷却面上での滑りを考慮し回転方向への凹凸（深さ 0.2mm ほど）の溝構造面としてある。

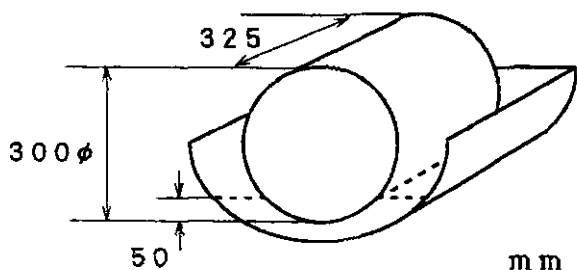


図3.2 凍結部寸法図

回転する冷却面が溶液槽内の溶液に浸されいるときに冷却面上にデンドライト結晶が発生、成長し、ドラムの回転に伴いその冷却面と付着原水層が溶液槽の溶液中から離れ、溶液を含んだ原水層のデンドライト氷結晶が成長する。そして、冷却面に付着した原水層は（原水層の付着した液面の）円周上の反対方向に位置している掻き取り刃によりドラム表面から剥離されるという仕組みとなっている。

分離部は、表 3.1 のバスケット型遠心分離機を用いた。S I の遠心効果が 700～900、SII の遠心効果が 1060 である。

表3.1 円心分離機の仕様

	S I	S II
バスケット寸法 (mm)	130φ×60	240φ×140
濾布 (メッシュ/材質)	8/ステンレス	25.4/ステンレス
遠心効果	700～900	1060

3.1.2 試験の方法

図 3.3 に試験の概略図を示す。

試験は、被処理廃液を写真廃液（以下溶液と記述する場合がある）として以下の手順で行った。①：冷凍機を稼働させ、冷媒ドラム入り口圧力調節弁を調節しドラム冷却面を必要冷却温度以下に冷却する。②：溶液槽に写真廃液を入れドラムを稼働させドラムの回転速度をインバータにより調整する。③：上記冷媒圧力調節弁によりドラム冷却面を必要冷却温度に調節する。④：ドラム凍結部から連続的に排出される原水層をプラスチックパンに受け蓄積させ、秤量後、分離機に投入する。⑤：分離機を稼働させ、分離中の分離機からの濃縮液をプラスチック容器に捕集する。⑥：分離終了後、分離機内の水層をプラスチック容器に捕集し、プラスチック容器の濃縮液を秤量する（なお、以下においては④⑤⑥一回の操作を単位凍結分離と記述する）。⑦：④⑤⑥の操作を繰り返し、または目的の④⑤⑥の操作を得た後、冷凍機およびドラムを停止させ溶液槽内の溶液をプラスチック容器に捕集する。⑧：捕集された水層の融解液および濃縮液等のヨウ素消費量を分析する。

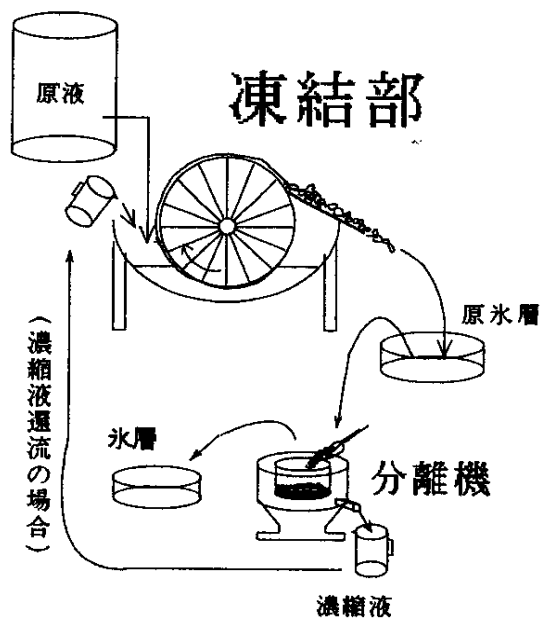


図3.3 概略図

ここで、②の溶液槽内の溶液の初期温度は、室温である。

原氷層は、最初に溶液槽に写真廃液を入れると同時に溶液中のドラム冷却面にデンドライト結晶が生成するがその時の冷却面上の原氷層の厚みは薄く、溶液槽内の溶液温度が冷却により室温から急速に低下するに従い原氷層の厚みが増し、やがて（試験の冷却温度において6～20minほど）あまり厚みに変動の少ない原氷層が継続して排出される。

④の、凍結部においてドラム冷却面が溶液槽の溶液に浸り、氷結晶が生成し、原氷層が掻き取り刃によってドラム冷却面から剥離されるまでの時間は、溶液液位と掻き取り刃との円周上の位置関係から表3.2、3.3、3.7、3.8のドラム1回転に要する時間の3/4ほどである。

溶液の溶質濃度（以下濃度）はヨウ素消費量とした。なお、ヨウ素消費量の分析方法は厚生省および建設省令に定められた方法（滴定法）を用いたが、この分析方法は分析室温度等の影響を受け分析値に厳密な精度を要求することは出来な

い。

温度の測定は、銅-コンスタンタン熱電対を用い、冷媒ドラム入り口、出口銅管外表面温度、ドラム溶液槽内溶液温度、室温を測定し、以下の（ドラム）冷却温度とは、この冷媒ドラム入り口、出口銅管外表面温度の平均値としている。なお、この冷媒ドラム入り口、出口銅管外表面温度は、熱電対をアルミのテープにより圧着し放射率により外気等の外部環境の影響を受けにくくしてある。

3.1.3 第一凍結分離非平衡試験

上記の装置および方法を用いて凍結部の温度を第一冷却温度とした非平衡の試験（以下第一凍結分離非平衡試験）を行った。試験の条件を表3.2、3.3に、結果を表3.4、3.5に示す（試験のNOは時系列としている）。なお、以下においては、単位凍結分離における凍結割合を単位凍結割合（W1n）とする。

表3.2 第一凍結分離非平衡試験の条件（1）

NO	原液濃度 ppm	凍結部			分離部				外気温度 ℃
		冷却温度 ℃	ドラム回転速度	溶液槽内 溶液量ℓ	分離機	一回の分離機 投入原氷層量kg	一回の分離機 稼働時間 min	分離開始時間 の間隔 min	
1	120000	-30	一回転/1min40s*	12→3.5	S I	0.2	3	-	12
2	120000	-31.5	一回転/3min45s*	12→3.5	S I	0.2	3	-	14
3	90200	-33	10min間停止(氷)		S I	0.2	3	-	6
4	90200	-34.5	一回転/5min		S I	0.2	2	-	5

\*参考値：不正確であったり全体を表していない場合

表3.3 第一凍結分離非平衡試験の条件（2）

NO	原液濃度 ppm	凍結部			分離部				外気温度 ℃
		冷却温度 ℃	ドラム回転速度	溶液槽内 溶液量ℓ	分離機	一回の分離機 投入原氷層量kg	一回の分離機 稼働時間 min	分離開始時間 の間隔 min	
10	76900	-26	一回転/8min	12	S II	1.8～2.0	5	8～11	18
11	98300	-36.5	一回転/8min	12	S II	1.9～2.1	5	8～11	11.5～13
12	98300	-38	一回転/10min52s	9.3	S II	1.9～2.0	5	8～12	15～18



表3.4 第一凍結分離非平衡試験の結果 (1)

NO	原液濃度 (試験開始時の 溶液槽内液の濃度) ppm	原水層の厚み mm	単位凍結割合	氷層濃度 ppm	試験終了時の溶液 槽内液の濃度 ppm*
1	120000		0.47		198000
2	120000	5	0.48		
3	90200	9~14	0.50		
4	90200	10	0分後 0.87 30分後 0.84	56700 60700	

表3.5 第一凍結分離非平衡試験の結果 (2)

NO	原液濃度 (試験開始時の 溶液槽内液の濃度) ppm	原水層の厚み mm	単位凍結割合	氷層濃度 ppm	試験終了時の溶液 槽内液の濃度 ppm*
10	76900	5	前半0.45~0.54 後半0.32~0.43 全平均 0.43	平均 8000 平均 11400 9500	145000
11	98300	7弱~7.2	前半0.43~0.59 後半0.43~0.59 全平均 0.51	平均 11000 平均 15900 13300	150000
12	98300	7~7.8	前半0.53~0.57 後半0.45~0.52 全平均 0.51	平均 16400 平均 17400 16900	152000

効果が小さいため非常に高い値となっている (表 3.4、図 3.9 比較参照)。



図3.4 基本フロー図 (1)



図3.5 基本フロー図 (2)

NO1~4の試験は、単位凍結割合を増加させることを目的としている (ドラムの回転速度を順に遅くしている。NO3においてはドラムの回転を停止させている)。NO4においては、分離機の分離時間を3minから2minへおよび外気温度 (分離温度) の低下により単位凍結割合が0.84、0.87が得られている。しかしNO4の氷層の濃度 (I1) は、前年度の平衡試験 (溶液の凍結に十分な冷却時間をとり水晶曲線によって示される固液平衡まで凍結を進ませた試験) の氷層の濃度 (I1∞) に比べ分離機の分離時間が短いまた遠心

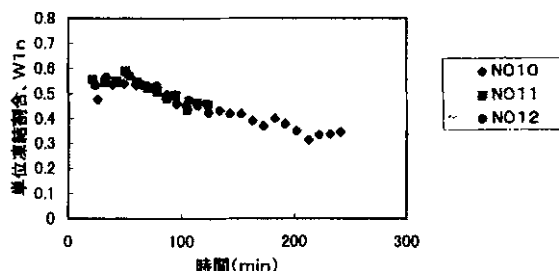


図3.6 第一凍結分離単位凍結割合

(a) 提案の第一凍結分離

NO10~12の試験は、単位凍結分離における分離機からの濃縮液を凍結部に戻す図3.5に示すフローの試験を行ったものである。これは、提案の第一溶液凍結部 (前年度提案、図4.1参照) においては、原液の供給とともに次行程の第一分離部および第二分離部からの濃縮液が戻ってくることに

よる。試験は、上記試験方法の④⑤⑥の単位凍結分離を繰り返し、

単位凍結分離における分離機からの濃縮液をそのつどドラム溶液槽に戻すことになる。原液の濃度を76900～98300ppm、第一冷却温度を-26～-38℃、分離機の遠心効果を1060、分離時間を5minとし、単位凍結分離における分離機への凍結部からの原水層（蓄積時間約10min）を約2kg弱、また溶液槽の液位は、フロートにより一定に保たれ溶液槽に戻る分離機からの濃縮液の他に原液が常時溶液槽に供給される。

NO10～12の試験の単位凍結割合を表3.5および図3.6に示した。NO10～12の試験は、NO4の試験に比べ単位凍結割合が小さい。これは、分離機の見離時間が長い（5min）、分離雰囲気（外気）温度が高い（12～18℃）、遠心効果が大きい（1060）ためと考えられる。

図3.6のNO10～12の試験の時間経過による単位凍結割合は、NO10～12ともほぼ同じ単位凍結割合で、かつ試験時間の経過と共に単位凍結割合が減少する同じ傾向を示した。試験時間の経過による単位凍結割合の減少傾向は、溶液槽内の溶液の濃度が分離後の濃縮液の還流のために次第に増加することによる。さらに、試験時間の経過と共に溶液槽内の溶液の濃度が次第に高くなっていくことにより原水層の硬さは、試験の経過時間が短いほど硬く試験時間の経過とともに柔らかくなる。

単位凍結分離を繰り返す（第一凍結分離）非平衡試験の積算の凍結割合（ $\sum W1n$ 、以下積算凍結割合）は、単位凍結分離n回までに得られた水層融解液積算容量（ $\sum V1n$ ）と溶液槽内の溶液容量（Dt）により（1）式によって示される値となる。

$$\sum W1n = \sum V1n / (Dt + \sum V1n) \quad \dots (1)$$

$$\therefore \sum V1n = (V11 + V12 + \dots + V1n-1 + V1n)$$

NO10～12の試験における試験時間の経過と $\sum W1n$ の関係を図3.7に示す。

図3.5のフローは、試験時間が経過するにつれ溶液槽の溶液の濃度が増加し最終的には溶液槽の溶液の濃度がその冷却温度における氷晶曲線で示される平衡濃度となるまで進むと考えられるが、そのときの積算凍結割合（以下漸近積算凍結割合）は、（1）式から

$$\sum W1\infty = \sum V1\infty / (Dt + \sum V1\infty) \quad \dots (2)$$

で表され、この $\sum W1\infty$ の値は、平衡試験の見離温度を氷晶点とした $W1\infty$ に近似すると考えられる。

式（3）は、試験時間の経過による $\sum W1n$ の増加（ $\delta(\sum W1n) / \delta(\theta un)$ ）が初期に大きく、しだいに小さくなり、 $\sum W1n$ がある一定値（ $\sum W1\infty$ ）に漸近する傾向を数式化（積算凍結割合の漸近式）したものである。

$$\sum W1n = \sum W1\infty \times [1 - \text{EXP}\{-b \times (\theta un - \theta u0)\}] \quad \dots (3)$$

$\sum W1\infty$ ：第一凍結分離非平衡試験における漸近積算凍結割合

$\theta u0$ ：非平衡装置稼働における初期助走時間（溶液槽内溶液温度および冷却面温度において装置の稼働開始を非定常値で稼働したときの定常値で稼働したときとの稼働時間差）

$\theta un$ ：非平衡装置の稼働時間

b：係数

試験の結果および（1）式から（2）式また $\sum W1\infty$ が推定できる（表3.6）。（なお、表3.6の推定式の算出にあたっては、上記の装置稼働の初期助走時間（ $\theta u0$ ）内にあると思われる $\sum W11$ のデータを除いた。）

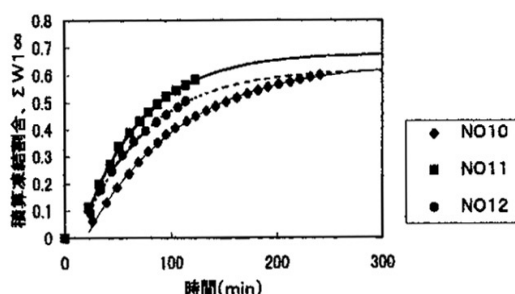


図3.7 第一凍結分離積算凍結割合

表3.6 第一凍結分離漸近式

	NO10	NO11	NO12
$\sum W1\infty$	0.645	0.679	0.621
$\theta u_0$ (min)	19	13	13
b	$1.15 \times 10^{-1}$	$1.77 \times 10^{-1}$	$1.62 \times 10^{-1}$
試験値と(2)式との誤差(R <sup>2</sup> )	0.999	0.999	0.999

図3.8に上記第一凍結分離における非平衡試験の漸近積算凍結割合（ $\sum W1\infty$ ）と前年度報告の平衡試験の凍結割合（ $W1\infty$ ）の比較を示した。

試験条件が異なるが非平衡試験の漸近積算凍結割合の値は、平衡試験の凍結割合に比べ小さめの値となっているように思われる。非平衡試験における計測値の精度、また凍結部の溶液の冷却温度が表3.3の冷却温度よりも高い温度となる（凍結部の溶液の冷却温度が、溶液槽内の溶液に接するドラムの外表面温度となり、この外表面温度はステンレドラムの厚みによる熱抵抗、流動溶液の熱伝達により表3.3の冷却温度よりも高い温度となる）であろう等がその原因として考えられる。

積算凍結割合の漸近式（(3)式）から装置（第一凍結分離）の必要、かつ最適な稼働時間を知ることが出来る。

装置稼働時間（試験時間の経過）による $\sum W1n$ の増加は

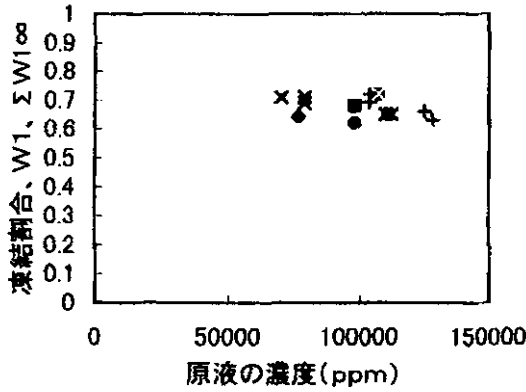


図3.8 第一凍結分離凍結割合の比較

	冷却温度 ℃	遠心効果	分離温度 ℃	単位凍結割合 W1n	漸近凍結割合 ΣW1∞
◆ 非平衡試験 NO10	-26	1060	18	0.49	0.645
■ 非平衡試験 NO11	-36.5	1060	12~13	0.51	0.679
● 非平衡試験 NO12	-26	1060	15~18	0.51	0.621
× 平衡試験	-25	1280	5	0.65~0.71	
* 平衡試験	-25	910	8	0.65	
◇ 平衡試験	-30	910	8	0.72	
+ 平衡試験	-30	710	8	0.63~0.72	

初期ほど大きく、時間の経過と共に小さくなり、 $\Sigma W1n$ は次第に $\Sigma W1\infty$ に漸近して行く( $\Sigma W1n$ は、試験時間の経過によっては $\Sigma W1\infty$ を上回ることはできない)。参考に非平衡試験のNO11を例にとると、この試験条件においては、 $\Sigma W1n = 0.6$ を得るには135minの試験時間で済むが、 $\Sigma W1n = 0.65$ を得るにはそれから約60min後の191minかかり、 $\Sigma W1n = 0.7$ は試験時間の経過によっては得ることができない。試験においては、凍結部から排出される原氷層の蓄積時間(8~12min)と分離機の稼働時間(5min)の差の時間(3~7min)において原氷層、氷層、濃縮液の移動、秤量等を行っているが、実際の装置においてはこれらの試験のための測定行為は、分離機の稼働時間と同時並行または必要ない。これらのことから実際の装置の稼働時間は、上記の試験の経過時間よりも短くなると思われる。

しかし、提案の非平衡第一凍結分離においてこの漸近式を求めるという手段は、実際の装置においてどのような稼働時間が必要、かつ最適なのかを知る手段となる。

表3.5にNO10~12の試験の(分離後の)氷層の濃度(I1:第一氷層濃度)を示した。提案の方法では、この第一氷層の融解液が第二凍結部への供給凍結前溶液となるが図3.11、3.12に示すようにこの第一氷層の濃度が低いほど第二凍結分離における第二凍結割合が大きくなり、また第二氷

層の濃度も低くなる。NO10~12の試験では、氷層の濃度20000ppm以下が得られている。NO4の氷層の濃度60000ppmに比べ小さな値となっている。これは、上記した試験の条件によりNO10~12の試験の単位凍結割合が小さくなったことが原因と言える。

図3.9にNO10~12の非平衡試験の氷層の濃度(全平均)と前年度報告の第一凍結分離における平衡試験の氷層の濃度との比較を示す。

非平衡試験と平衡試験の氷層の濃度の違いは、凍結条件および分離条件(冷却温度、遠心効果、分離温度、凍結割合)が異なり濃度の違いが試験条件の違いによるのか、他の要因によるのかを分析することは困難であった。

NO10~12の試験の氷層の濃度は、試験時間の前半に低く、後半に高くなっている。上記したようにこの試験では、試験時間の経過と共に溶液槽内の溶液の濃度が次第に高くなる。このため試験時間前半の単位凍結分離は、分離前の原氷層の濃縮液の粘性が小さく(濃度が低い)固液分離がし易いため分離後の氷層の濃度が低く、試験時間が経過するにつれ単位凍結分離の原氷層の濃縮液の粘性が大きくなり(濃度が高い)なるため固液分離しにくくなり分離後の氷層の濃度が増加することになると考えられる。

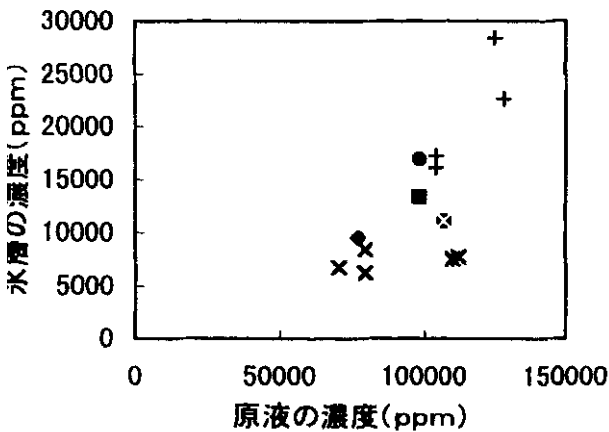


図3.9 第一凍結分離氷層濃度の比較

### 3.1.4 第二凍結分離非平衡試験

上記の装置および方法を用いて凍結部の温度を第二冷却温度とした非平衡の試験(以下第二凍結分離非平衡試験)を行った。試験の条件を表3.7、3.8に、結果を表3.9、3.10に示す。



表3.7 第二凍結分離非平衡試験の条件 (1)

NO	凍結部				分離部				外気温度 ℃
	原液濃度 ppm	冷却温度 ℃	ドラム回転速度	溶液槽内 溶液量ℓ	分離機	一回の分離機 投入原水層量kg	一回の分離機 稼働時間 min	分離開始時間 の間隔 min	
5	5580	-12.5	一回転/5min		S I	0.2	2	-	10
6	5580	-12.5	一回転/52s		S I	0.2	2	-	10
7	5580	-6~-4.5	一回転/5min		S I	0.15	2	-	8.5
8	7610	-11~-8	一回転/5min		S I	0.15	2	-	12
9	7610	-7	一回転/5min		S I	0.15	2	-	12

表3.8 第二凍結分離非平衡試験の条件 (2)

NO	凍結部				分離部				外気温度 ℃
	原液濃度 ppm	冷却温度 ℃	ドラム回転速度	溶液槽内 溶液量ℓ	分離機	一回の分離機 投入原水層量kg	一回の分離機 稼働時間 min	分離開始時間 の間隔 min	
13	17400	-15	一回転/3min59s	12	S II	1.8~ 2.0	2	8~12	16~17
14	36800	-15	一回転/3min59s	12	S II	1.8~ 2.0	2	8~18	18~19
15	9700	-10	一回転/3min44s	12	S II	1.8~ 1.9	5	11~15	12
16	16100	-10	一回転/3min44s		S II	1.8~ 2.0	5	12 ~17	10~18

表3.9 第二凍結分離非平衡試験の結果 (1)

NO	原液濃度 (試験開始時の 溶液槽内液の濃度) ppm	原水層の厚み mm	単位凍結割合	氷層濃度 ppm	試験終了時の溶液 槽内液の濃度ppm
5	5580	3.5	0.86		
6	5580	2			
7	5580	4.3	最初氷 0.82 0.72	1600 630	
8	7610	6.4	最初氷 0.75	1640	
9	7610		0.44	150	

表3.10 第二凍結分離非平衡試験の結果 (2)

NO	原液濃度 (試験開始時の溶液槽内液の濃度) ppm	原氷層の厚み mm	単位凍結割合	氷層濃度 ppm	試験終了時の溶液槽内液の濃度 ppm*
13	17400	3	前半0.68~0.74 後半0.68~0.72 全平均 0.70	平均 1950 平均 1900 1920	33000
14	36800	2.5	前半0.58~0.61 後半0.51~0.59 全平均 0.57	平均 3490 平均 3800 3670	63000
15	9700	1.8~2.2	前半0.87~0.89 後半0.88~0.89 全平均 0.88	平均 2070 平均 4220 3160	8570
16	16100	-	前半0.77~0.80 後半0.77~0.80 全平均 0.78	平均 3590 平均 3810 3700	16100

(a) 提案の第二凍結分離

提案の第二溶液凍結部 (前年度提案、図 4.1 参照) は、次工程の分離部からの濃縮液がそのまま第二溶液凍結部へは戻らず第一溶液凍結部へ戻る。従って NO15、16 の試験においては、分離機からの濃縮液を溶液槽へは戻さない図 3.4 に示すフローの試験を行った。なお、溶液槽へは常にフロートにより試験開始時と同じ濃度の溶液が供給され溶液槽の液位が一定に保たれている。

溶液の初期濃度を 9700、16100ppm、第二冷却温度を -10℃、分離機の遠心効果を 1060、分離時間を 5min としている。

NO15、16 の試験の単位凍結割合 (W2n) を図 3.10 に示した。

NO15、16 とともに試験時間の経過による単位凍結割合はほぼ一定の値を示し、時間経過による減少の傾向はない。

この試験の単位凍結割合 (全平均) の値は、前年度報告の第二凍結分離での平衡試験の凍結割合 (W2n∞) の値とほぼ同じとなっている (図 3.11)。

図 3.12 に NO15、16 の氷層の濃度 (全平均) と前年度報告の第二凍結分離における平衡試験の氷層の濃度との比較を示した。NO15、16 の非平衡試験の氷層の濃度が前年度の平衡試験の氷層の濃度に比べ非常に高い。

これは非平衡試験と、平衡試験を同じ単位凍結割合とした場合、以下の理由が考えられる。

前年度までの凍結部を静止トレイ等とした平衡試験の場合、凍結部での原氷層生成過程において成長氷結晶表面にお

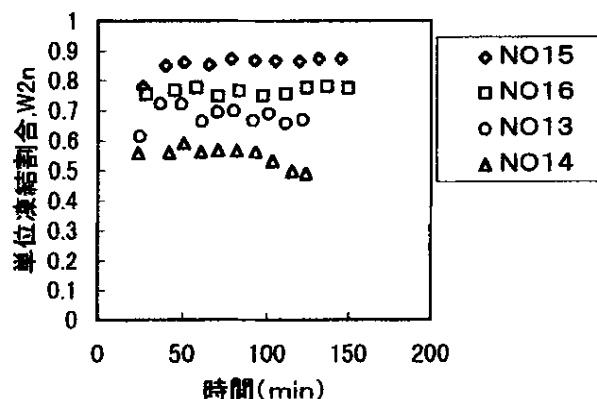


図3.10 第二凍結分離単位凍結割合

いては、氷結晶の存在しない溶液中への溶質の拡散が行われるが、本試験の凍結部にドラムを用いた非平衡試験の場合、凍結部回転ドラムでの原氷層はデンドライト結晶の発達につれ結晶間の小空間に濃縮液を包み込み、その後の固液分離の分離効率を低下させると考えられる。

NO16 の試験と試験開始時の溶液の濃度が近い NO13 の試験は、濃縮液を溶液槽に循環させた図 3.5 のフローの試験で溶液槽の濃度が次第に増加し、また凍結部の冷却温度が -15℃ (NO16 :-10℃) であるが、NO16 に比べ単位凍結割合が小さいことにより氷槽の濃度が格段に低く押さえられている (表 3.10、図 3.12 参照)。このことから、本試験の非平衡装置では、分離後の氷層の濃度を低下させるために単位凍結割合を低下させた装置運転が必要であると考えられる。

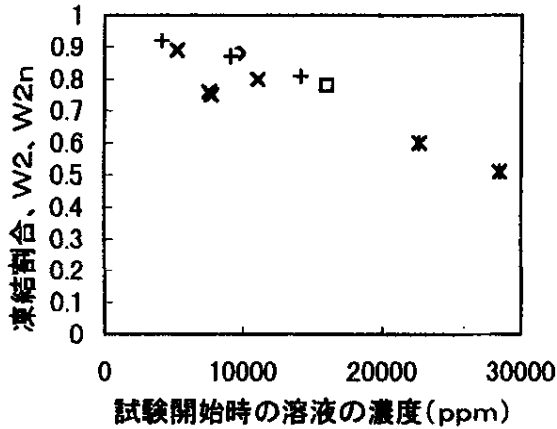


図3.11 第二凍結分離単位凍結割合の比較

	冷却温度 ℃	遠心効果	分離温度 ℃	単位凍結割合 W1n	漸近凍結割合 EW1∞
◇ 非平衡試験 NO15	-10	1060	12	0.88	
□ 非平衡試験 NO16	-10	1060	10~18	0.78	
○ 非平衡試験 NO18	-15	1060	16~17	0.70	0.757
+ 平衡試験	-10	1290	8	0.81~0.92	
× 平衡試験	-5	910	8	0.75~0.89	
* 平衡試験	-5	710	8	0.51~0.60	

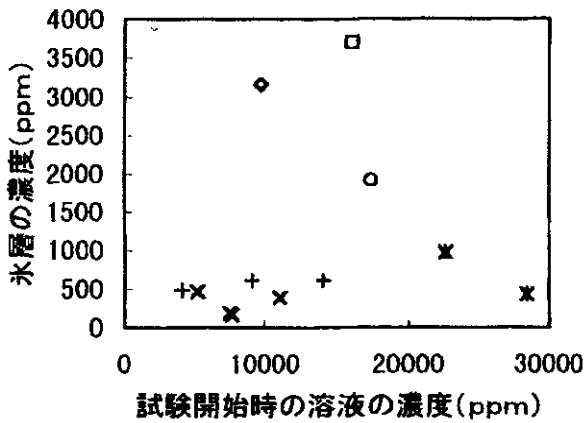


図3.12 第二凍結分離氷層濃度の比較

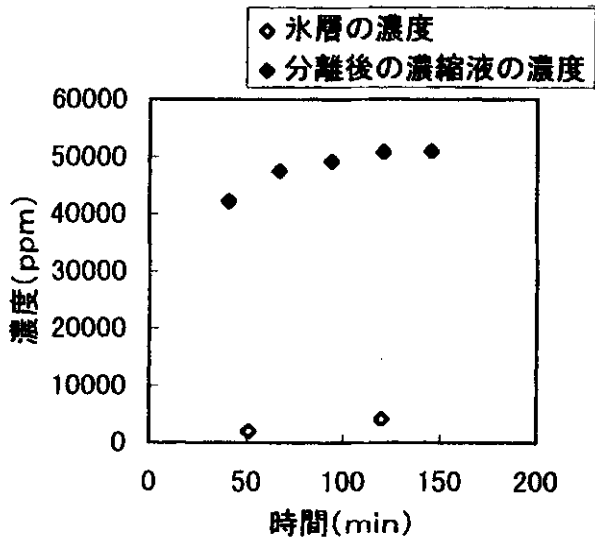


図3.13 分離後の濃縮液の濃度

本試験の場合、単位凍結割合の低下は、ドラムの回転速度を上げるにより容易に実施できる。

図 3.13 に NO15 の試験の水層および単位凍結分離における分離後の濃縮液の濃度を示した。分離後の濃縮液の濃度が時間とともに次第に高くなっている。これは、溶液槽内の溶

液の濃度が時間とともに少しずつ増加するのが原因のように思われる。溶液槽内の溶液へは、回転ドラム冷却面上の原氷層が溶液槽の溶液中にある間、氷結晶表面からの溶質の拡散が行われる。

(b) 分離後の濃縮液の循環

NO13、14 の試験は、単位凍結分離における分離機からの濃縮液を凍結部（第二冷却温度）に戻す図 3.5 に示すフローの試験を行ったものである。

第一凍結分離での NO5 ~ 7 の試験と同じに、溶液槽内の溶液の濃度が分離後の濃縮液の還流のために次第に増加する。このため、試験時間の経過と共に単位凍結割合が減少する傾向を示す（図 3.10）が、溶液の初期濃度の低い NO13 の試験ではその減少は僅かであるが溶液の初期濃度のより高い NO14 の試験ではそのことが顕著である。

NO13、14 の（ドラム凍結部から排出される）原氷層の硬さは、溶液の初期濃度が異なるため NO13 の原氷層は、NO14 の原氷層に比べ柔らかであった。

NO13、14 の試験の積算凍結割合（ $\sum W2n$ ）、漸近積算凍結割合（ $\sum W2n\infty$ ）および積算凍結割合の漸近式は上記の第一凍結分離における分離後の濃縮液の循環試験と同じように以下の様に定義されるが、その結果を図 3.14 および表 3.11 に示した。

$$\sum W2n = \sum V2n / (Dt + \sum V1n) \quad \dots (4)$$

$$\therefore \sum V2n = (V21 + V22 + \dots + V2n-1 + V2n)$$

$$\sum W2\infty = \sum V2\infty / (Dt + \sum V2\infty) \quad \dots (5)$$

積算凍結割合の漸近式：

$$\sum W2n = \sum W2\infty \times [1 - \text{EXP} \{-b \times (\theta un - \theta u0)\}] \quad \dots (6)$$

$\sum W2\infty$ ：第二凍結分離非平衡試験における漸近積算凍結割合

$\theta u0$ ：非平衡装置稼働にける初期助走時間

$\theta un$ ：非平衡装置の稼働時間

b：係数

（なお、表 3.11 の推定式の算出にあたっては、上記の装

置稼働の初期助走時間 ( $\theta u_0$ ) 内にあると思われる  $\Sigma W_2$  1 のデータを除いた。

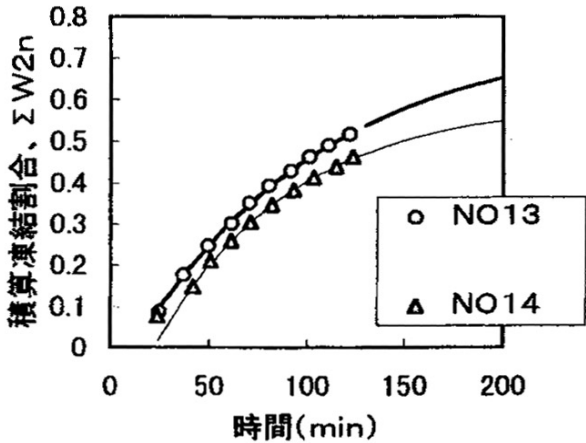


図3.14 第二凍結分離積算凍結割合

3.1.5 考察

ドラム型凍結部を用いた非平衡の方法は、溶液の処理速度を早め装置の小型化（設置スペースの削減）、少量処理に適し、かつ蒸発法に比べ装置の完全自動化を行うことが出来る等の利点を持つと考えられる。

溶液の凍結分離（非平衡、平衡とも）では、（単位）凍結割合を下げるにより氷層の濃度を下げることが出来る。しかし、平衡型の装置の場合は、凍結部の冷却温度を高くすることにより凍結割合を小さくすることが出来るが、処理時間がかかりすぎ、なによりも凍結割合が小さければ溶液の稀薄化の装置目的を達しない。また、非平衡型装置であっても回分式の場合は、凍結割合を溶液の濃度と冷却時間の管理によって制御しなければならず非常な困難を伴い、処理結果が不安定化する。本試験のドラム型の凍結部の場合は、ドラムの回転数を上げるにより、容易に単位凍結割合を下げる事が出来、そのことにより氷層の濃度の低い、かつ凍結割合（漸近積算凍結割合）の大きい結果が期待される。

一方、凍結回転ドラムでの原氷層はデンドライト結晶の発達につれ結晶間の小空間に濃縮液を包み込み、その後の固液分離の分離効率を低下させると考えられる。

試験の結果、第一凍結部、第二凍結部ともドラムの回転速度を上げその単位凍結割合を0.5以下にすることにより第一凍結分離における漸近凍結割合を0.7、氷層の濃度を約10000ppm、第二凍結分離の氷層の濃度を1000ppm以下にすることが可能と思われる。さらに、ドラムの回転速度を上げ単位凍結割合をより低下させた装置運転においては、上記以上の漸近凍結割合および氷層の濃度への期待も存在する。

表3.11 第二凍結分離漸近式

	NO13	NO14
$\Sigma W_1 \infty$	0.757	0.595
$\theta u_0$ (min)	12	22
b	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.46 \times 10^{-2}$
試験値と(2)式との誤差(R <sup>2</sup> )	0.999	0.999

3.2 分離機内での氷層の融解

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ず、また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、分離後の氷層の排出に、自動的に氷層を掻き取る全自動式のものがあるが、分離機インシャルコストが高価となる。

分離機内の氷層の排出および排出後の氷層の融解に、加温液等による分離機内での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。

以下にスプレー液（0℃以上）による分離機内での氷層融解のためのスプレー液の必要液量、必要スプレー時間およびスプレー液の必要加温温度について試験を行った。

以下の試験においては、溶液にヨウ素消費量約100,000ppmの写真廃液を用い、溶液の凍結においては、冷却温度-20℃、-30℃において凍結容器に製氷用トレイ（容積：400cc）を用い、分離機には、SIのH<sup>+</sup>スクット型遠心分離機を用い、分離温度（室温）を20～21℃、分離後の分離機内の氷層を200～275g、スプレー液流量を240cc/minとした。

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スプレー液の噴射方向は残氷層に向けている。また、以下の液量、氷層量における量とは、重量を表す。さらに、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、試験時間の経過とともに室温の影響を受ける温度である。また、スプレー前のスプレー液の貯留タンクは、約3000ccである。

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℃のスプレー液があるとした場合、80℃の温水を0℃まで氷の融解に使い、また氷の初期温度（分離後の氷層温度）を0℃と

したら氷を100%融解するのに必要なスプレー液量は融解前の氷の量と同じでありスプレー液量/融解前の氷量=1である。同じく40℃のスプレー液ではスプレー液量/融解前の氷量=2である。

しかし、加温スプレー液は、スプレーノズルからの初期流速と分離機による遠心力のために0℃になる前に氷層を通過するであろう。また、濃縮液と氷層の分離直後のスプレー前の氷層の平均温度が0℃以下であるならば、スプレー液の熱量は、氷層の融解だけではなく氷層の0℃までの温度上昇(顕熱)にも使われることになる。

図3.15は、分離機内の氷層を100%溶かすのに要したスプレー液量(スプレー液量/融解前の氷層量)をスプレー液の温度別に示した試験の結果である。

スプレー液温度7℃では、融解前の氷層量に対して約9倍のスプレー液量を必要とするが、スプレー液温の上昇とともに必要スプレー液量は急速に減少し、やがて液温による必要液量にそれほど差が見られなくなる。スプレー液温度40℃以上では融解前の氷層量に対して2~3倍ほどのスプレー液量である。

図3.15には上記の理論値も同時に記入したが、試験の実際の必要液量は、理論値に対してそれほど大きな差は見られなかった。

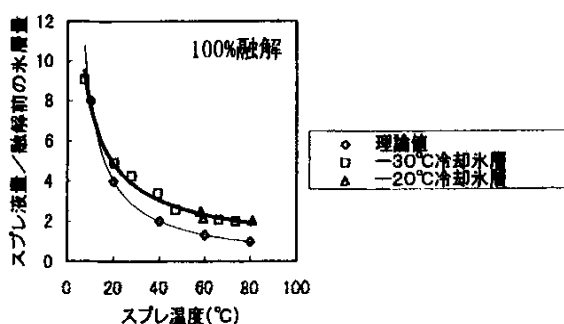


図3.15 氷層の100%融解時間

図3.16は、スプレー液による氷層の融解時間と氷層の融解割合(融解された氷層量/融解前の氷層量)をスプレー液の温度別に示した試験の結果である。

氷層の融解時間は、100%融解でスプレー液温度7℃では8.4min、スプレー液温度39~81℃では3.1~2.2minである。スプレー液温40℃以上ではスプレー液温度別の融解時間にそれほど差がなく、また短時間での融解が可能である。短時間での融解は、この分離機内での氷層の融解操作の装置可動時間律速の懸念が除かれることになる。

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。氷層80%の融解時間は、スプレー液温40℃以上では2minほど

である。また、その際の分離機内の残氷層は、装置運転の結果に大きな問題を起こさなく思われる。

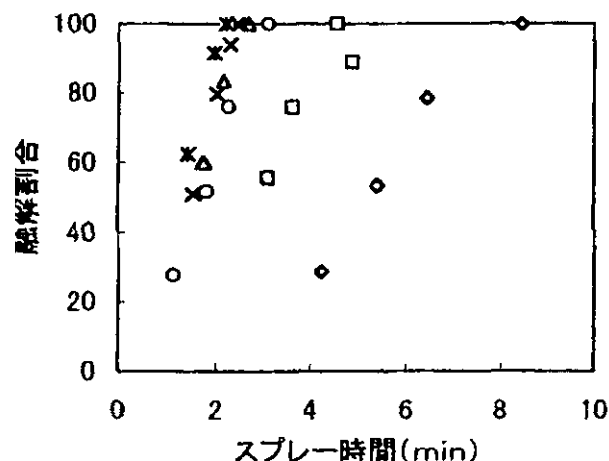


図3.16 スプレー時間

図3.17は、スプレー液量による氷層の融解割合をスプレー液温度別に示した試験結果である。

スプレー液量は、上記80%ほどの氷層の融解でスプレー液温40℃以下では7℃のスプレー液が[スプレー液量/融解前の氷層量] ≒ 6.5、20℃のスプレー液で同約3.5であるが、40℃(近傍)以上の39℃、59℃、81℃ではスプレー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/融解前の氷層量]が2ほどである。

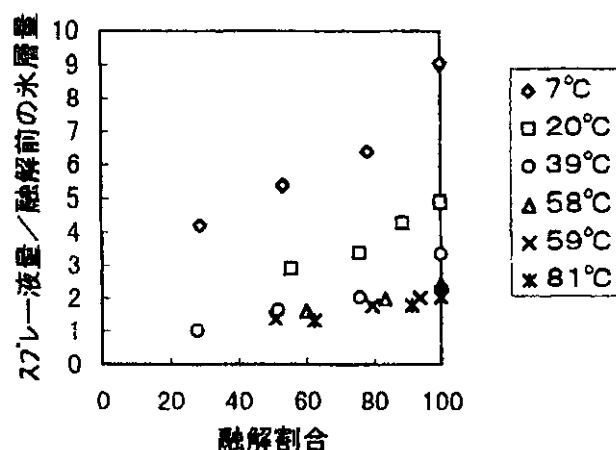


図3.17 必要スプレー液量

#### 4. 装置フロー

以下に非平衡2回処理の方法の各種装置フローを記述する。

##### 4.1 分離機外の融解槽での氷層の融解

非平衡2回処理の方法のうち分離機外の融解槽で氷層の融解を行うフローを図4.1に示す。



このフローは、次の構成となる。

第一β冷却温度 (tf11) が第二β冷却温度 (tf21) より低温度である第一β冷却温度 (tf11) の第一β溶液凍結部 (F11) と第二β冷却温度 (tf21) の第二β溶液凍結部 (F21) があり、

第一β溶液凍結部 (F11) から得られる第一β原氷層 (31) を第一β分離機 (S11) により第一β氷層 (51) と第一β濃縮液 (41) とに分離し、

第二β溶液凍結部 (F21) から得られる第二β原氷層 (71) を第二β分離機 (S21) により第二β氷層 (91) と第二β濃縮液 (81) とに分離し、

上記の第一β濃縮液 (41) が規定の溶質濃度以上になったとき濃厚第一β濃縮液 (41b) として系外に排出し、規定の溶質濃度以下のとき通常第一β濃縮液 (41a) とし、その通常第一β濃縮液 (41a) を原液 (1) および上記の第二β濃縮液 (81) と混合し第一β溶液凍結部 (F11) へ供給する第一β凍結前溶液 (21) とし、

上記の第一β氷層 (51) を第一β融解槽 (M11) により

融解し第一β氷層融解液 (61) とし、その第一β氷層融解液 (61) を第二β溶液凍結部 (F21) へ供給する第二β凍結前溶液とし、上記の第二β氷層 (91) を溶質濃度希薄氷層として系外に排出する。

上記により溶液を連続的に処理する。

なお、第一β溶液凍結部 (F11) と第二β溶液凍結部 (F21) を同一の機器、また第一β分離機 (S11) と第二β分離機 (S21) を同一の機器としてもよい。また、上記の第二β氷層 (91) の融解に第二β融解槽 (M21)) を用い第二β氷層融解液 (101) を得た後、その第二β氷層融解液 (101) を溶質濃度希薄液として系外に排出してもよい。

さらに、濃厚第一β濃縮液 (41b) は、系外に排出され本技術とは関係しない焼却または回収等の処理へ送られ、また第二β濃縮液 (81) の原液 (1) との混合は、第一β氷層 (51)、第二β氷層 (91) の容積の増加および溶質濃度の低下を目的としている。

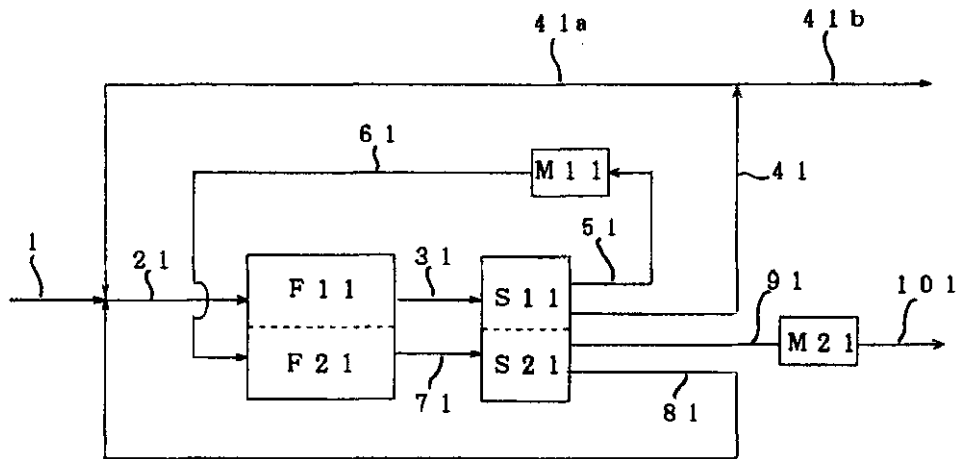


図4.1 フロー図 (1)

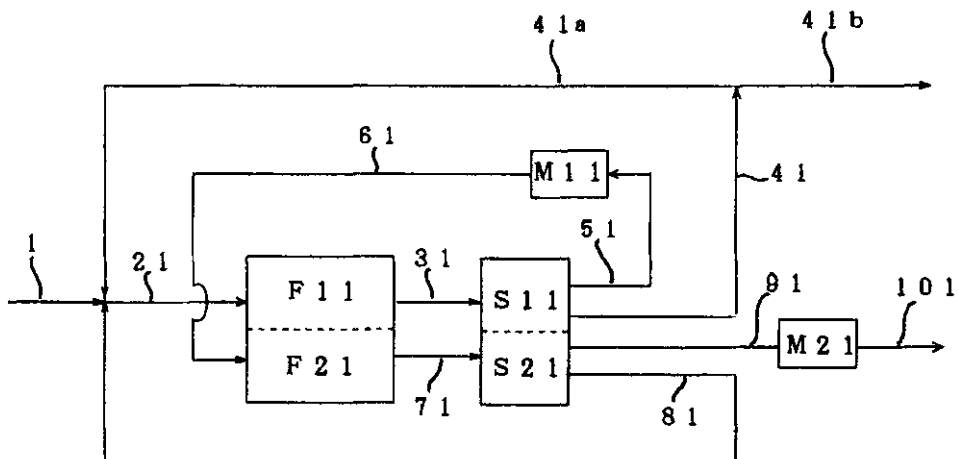


図4.2 フロー図 (2)

また、溶液の溶質濃度等の条件により、原液を冷却温度の異なる2つの凍結部のうち高温度の冷却温度の凍結部へ供給する図4.2に示すフローの方法がある。

図4.2の方法は、次の構成となる。

第一  $\gamma$  冷却温度 (tf12) が第二  $\gamma$  冷却温度 (tf22) より低温度である第一  $\gamma$  冷却温度 (tf12) の第一  $\gamma$  溶液凍結部 (F12) と第二  $\gamma$  冷却温度 (tf22) の第二  $\gamma$  溶液凍結部 (F22) があり、

第一  $\gamma$  溶液凍結部 (F12) から得られる第一  $\gamma$  原氷層 (32) を第一  $\gamma$  分離機 (S12) により第一  $\gamma$  氷層 (52) と第一  $\gamma$  濃縮液 (42) とに分離し、

第二  $\gamma$  溶液凍結部 (F22) から得られる第二  $\gamma$  原氷層 (72) を第二  $\gamma$  分離機 (S22) により第二  $\gamma$  氷層 (92) と第二  $\gamma$  濃縮液 (82) とに分離し、

上記の第一  $\gamma$  濃縮液 (42) が規定の溶質濃度以上になったとき濃厚第一  $\gamma$  濃縮液 (42b) として系外に排出し、規定の溶質濃度以下のとき通常第一濃縮液 (42a) として上記の第二  $\gamma$  濃縮液 (82) と混合し第一  $\gamma$  溶液凍結部 (F12) へ供給する第一  $\gamma$  凍結前溶液 (22) とし、

上記の第一  $\gamma$  氷層 (52) を第一  $\gamma$  融解槽 (M12) により融解し第一  $\gamma$  氷層融解液 (62) とし、その第一  $\gamma$  氷層融解液 (62) を原液 (1) と混合し第二  $\gamma$  溶液凍結部 (F22) へ供給する第二  $\gamma$  凍結前溶液 (62A) とし、

上記の第二  $\gamma$  氷層 (92) を溶質濃度希薄氷層として系外に排出する。

上記により溶液を連続的に処理する。

なお、第一  $\gamma$  溶液凍結部 (F12) と第二  $\gamma$  溶液凍結部 (F22) を同一の機器、また第一  $\gamma$  分離機 (S12) と第二  $\gamma$  分離機 (S22) を同一の機器としてもよい。また、上記の第二  $\gamma$  氷層 (92) の融解に第二  $\gamma$  融解槽 (M22) を

用い第二  $\gamma$  氷層融解液 (102) を得た後、その第二  $\gamma$  氷層融解液 (102) を溶質濃度希薄液として系外に排出してもよい。

#### 4.2 分離機内での氷層の融解

上記の分離機外の融解槽での氷層の融解ではなく分離機内での加温液等を用いた氷層の融解 (3.2 参照) の非平衡2回処理の方法のフローを図4.3～4.8に示す。

図4.3～4.8のフローは、第一  $\beta$  分離機 (S11) と第一  $\beta$  融解槽 (M11) を単体の機器、また第一  $\gamma$  分離機 (S12) と第一  $\gamma$  融解槽 (M12) を単体の機器とし第一原氷層 (31、32) の分離後の第一氷層 (51、52) をその分離機内において後述の第一融解用溶液によるスプレー法等による混合により融解を行うとよい (図4.3、4.4、4.7、4.8)。

さらに、第二  $\beta$  分離機 (S21) と第  $\beta$  二融解槽 (M21) を単体の機器、また第二  $\gamma$  分離機 (S22) と第  $\gamma$  二融解槽 (M22) を単体の機器とし第二原氷層 (71、72) の分離後の第二氷層 (71、72) をその分離機内において後述の第二融解用溶液によるスプレー法等による混合により融解を行うとよい (図4.5、4.6、4.7、4.8)。なお、第一融解用溶液には、加温された第一氷層融解液 (61、62)、または1を原液とする溶液以外の溶液 (L1) があり、また、第二融解用溶液には、1を原液とする溶液以外の溶液 (L2: 例えば地下水、水道水等) および第二氷層融解液 (101、102) がある。なおこの第二融解用溶液は加温してもよい。また、氷層の融解が行われる第一  $\beta$  分離機 (S11) と第二  $\beta$  分離機 (S21) は同一の機器であってもよく、また氷層の融解が行われる第一  $\gamma$  分離機 (S12) と第二  $\gamma$  分離機 (S22) も同一の機器であってもよい。

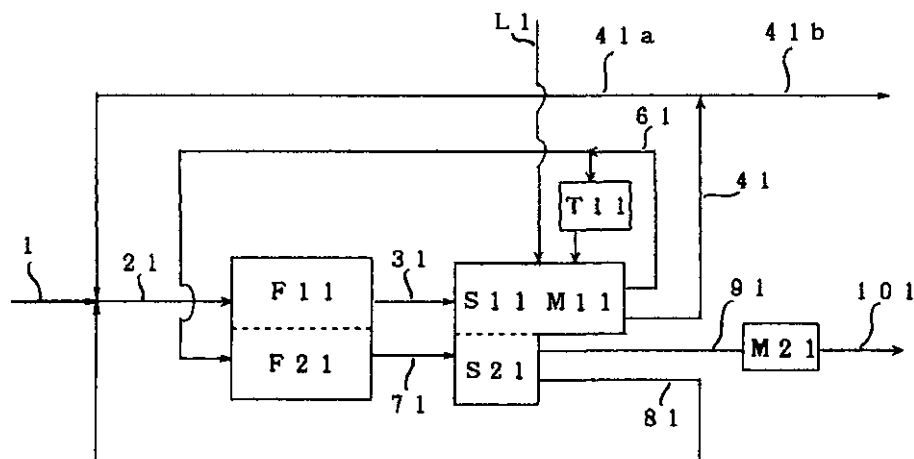


図4.3 フロー図 (3)

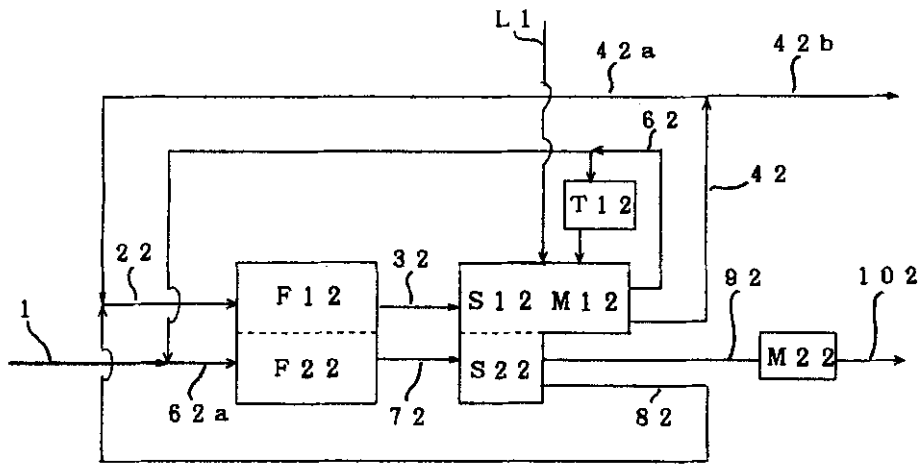


図4.4 フロー図 (4)

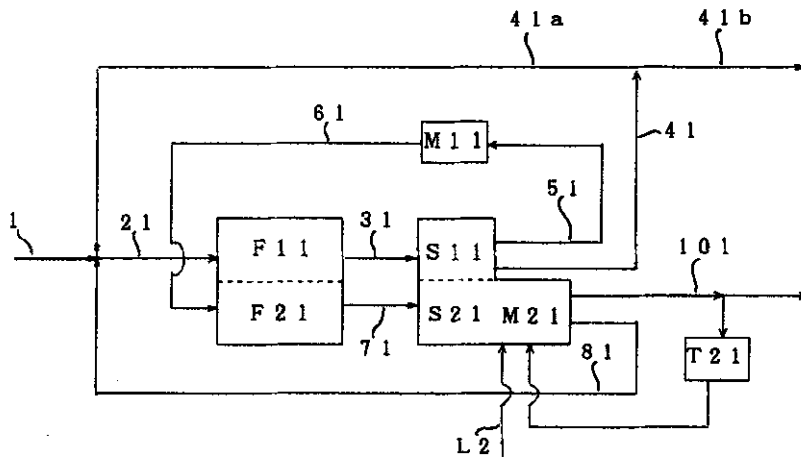


図4.5 フロー図 (5)

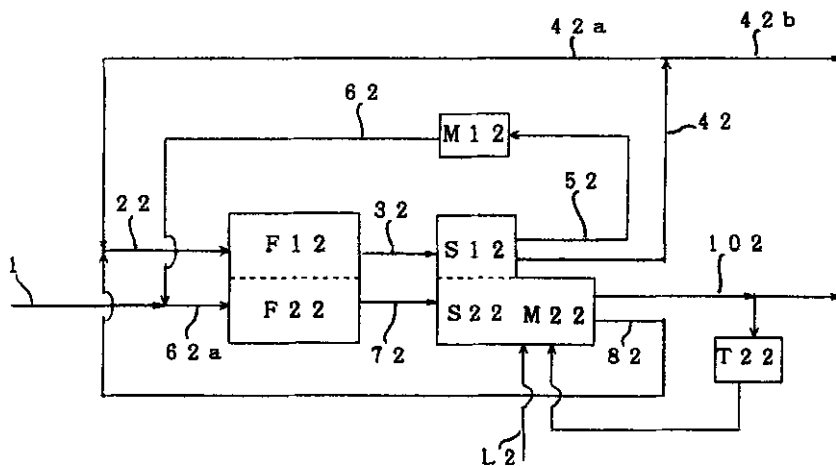


図4.6 フロー図 (6)

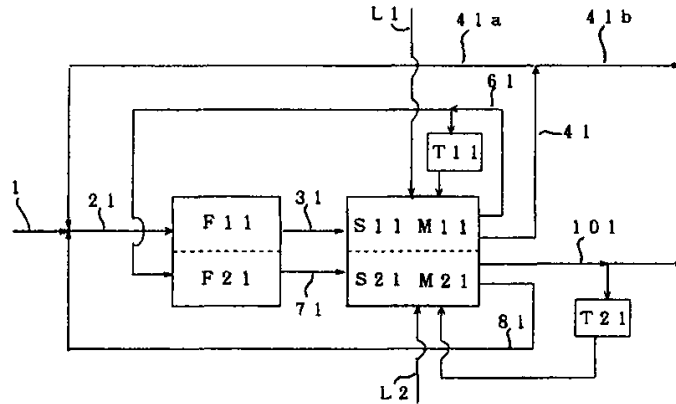


図4.7 フロー図 (7)

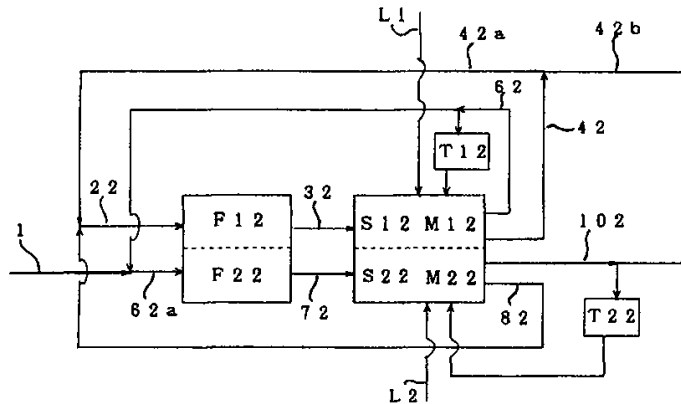


図4.8 フロー図 (8)

5. 開発装置

図5.1は、図4.7のフローをより具体化した開発装置のシステム図である。

第一β凍結前溶液(21)が、第一β溶液凍結部に送られ凍結される(第一β溶液凍結部の第一β冷却温度は、その溶液の氷晶曲線において50%以上の氷結晶割合が得られる冷却温度とする)。得られた第一β原氷層(31)を第一β分離機(S11)に送る。この第一β分離機により第一β原氷層が第一β氷層(51)と第一β濃縮液(41)に(固液)分離される。第一β分離機から最初に排出される第一β濃縮液は、三方弁によりタンクCへ送られ、第一β濃縮液の排出後、第一分離機内の第一β氷層が、加温スプレー液により融解される(この場合加温スプレー液として第一β氷層の融解液(61)を用いているが、スプレー液として用いる第一β氷層の融解液が不足する初動期の段階では、スプレー液として加温地下水等を用いる)。融解された第一β氷層の融解液と加温スプレー液の混合液は、三方弁により流路を変えられ

タンクDへ送られる。タンクDにおいて第二β溶液凍結部へ送られる液(第二凍結前溶液)と第一β氷層の融解に用いるスプレー液に分けられる(運転開始とともに融解される第一β氷層とスプレー液の積算容量が次第に増加しタンクDにおける第二溶液凍結部へ送られる液と第一氷層の融解に用いるスプレー液の容量が一定となり定常運転となる)。

一方、タンクCの溶液は、規定の溶質濃度未満の運転の間は通常第一β濃縮液(41a)としてタンクBへ送られ、規定の溶質濃度になった時、濃厚第一β濃縮液(41b)として系外に排出される(例えば写真廃液の場合は、この41b液は焼却へ回される)。

タンクDから出たスプレー液は、タンクEにおいて加温される。このタンクEにおけるスプレー液の加温のための熱源としては、温水管等の他に第一β溶液凍結部および第二β溶液凍結部の冷却用冷凍機のフロン等冷媒の冷却液としてスプレー液を用いることがあり、この場合系外からの熱エネルギーを必要とせずランニングコストのより安いシステムとなる。

タンクEにおいて加温されたスプレー液は、第一β分離

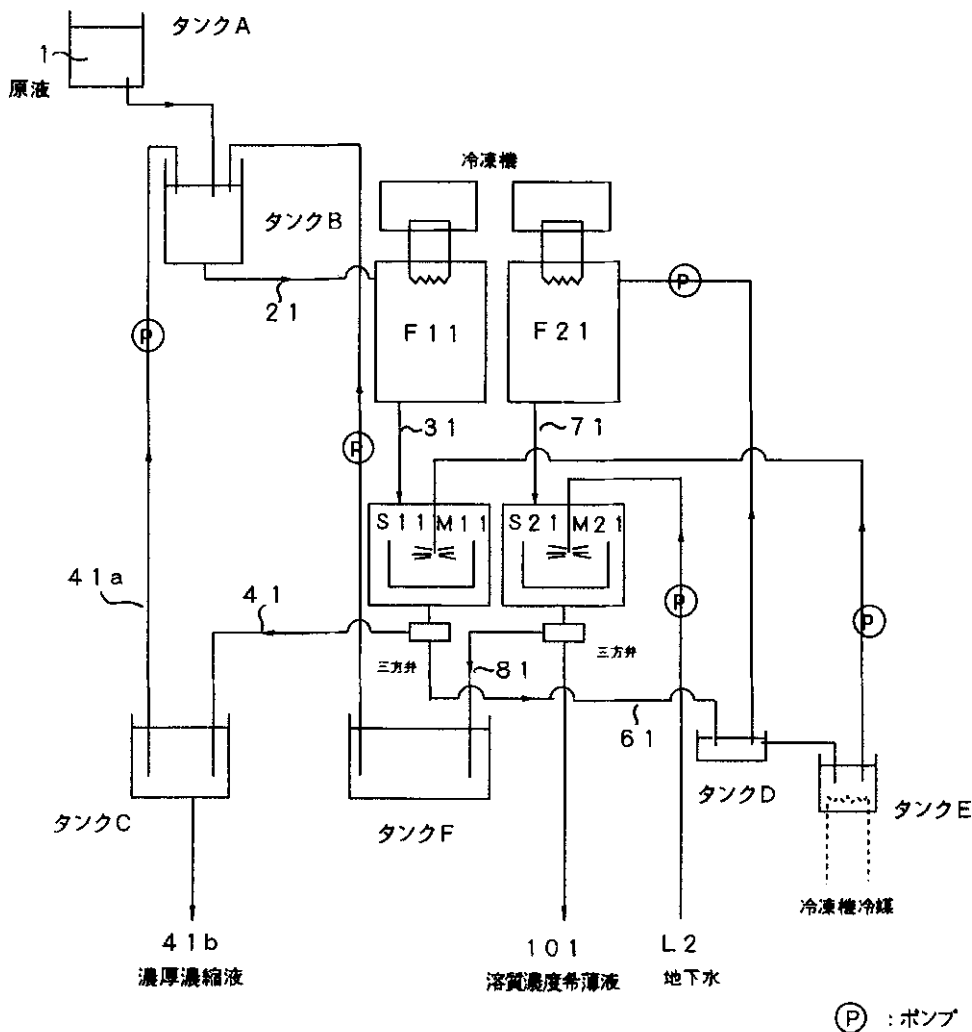


図5.1 開発装置

機内の第一β氷層を融解するための加温スプレー液として第一β分離機へ送られる。

一方、タンクDから出て第二β溶液凍結部(F21)へ送られた第二β凍結前溶液(61)は、第二β溶液凍結部において凍結される(第二β溶液凍結部の第二β冷却温度は、第一β冷却温度よりも高温とする)。得られた第二β原氷層(71)を第二β分離機(S21)に送る。

この第二β分離機により第二β原氷層が第二β氷層(91)と第二β濃縮液(81)に(固液)分離される。第二β分離機から最初に排出される第二β濃縮液は、三方弁によりタンクFへ送られ、第二β濃縮液の排出後、第二β分離機内の第二β氷層が、地下水(L2)等により融解される。融解された第二β氷層の融解液と地下水の混合液は、三方弁により流路を変えられ溶質濃度希薄液(101)として系外へ排出される(例えば写真廃液の場合は、この101液は下水道等へ放出される)。一方、タンクFの溶液は、タンクBへ送られ原液(1)と混ぜられる。

なお、図4.7のフロー以外の図4.1～4.8のフローの開発装置は、上記の各要素の組み合わせを変えることにより、また

分離機と融解槽が同一の機器ではなく別々の機器となっている部分を含むフローの場合においては、その分離機と融解槽が同一の機器ではない部分の分離後の氷層の分離機内からの排出は、かき取り等によって行われ、排出された氷層は融解槽において温水管、ヒーター、温水等によって融解することにより可能となる。

さらに、上記の加温スプレー液を、1を原液とする氷層の融解液ではなく、1を原液としない他の溶液(L1、L2)であってもよい。また、各フローにおける第一溶液凍結部と第二溶液凍結部は同一の機器であってもよく、また第一分離機と第二分離機も同一の機器であってもよい。

6. 写真廃液の調査

6.1 廃棄物の海洋投棄を取り巻く環境

1996年10月、ロンドンで開かれていた廃棄物投棄による海洋汚染の防止を目指すロンドンダンプング条約(廃棄物その他の物の投棄による海洋汚染の防止に関する条約)の締約上焼却などに対する規制を国特別会合で、海洋投棄や洋大幅



に強化する改正議定書が採択され、1975年の同条約発効以来の抜本的改正となった。

議定書には、海洋投棄を禁止する有害物質を個別にリストアップしていた従来方式を改め、投棄を原則禁止としたうえで一部の物質だけを逆に「投棄が考慮されるもの」として列挙する「リバース（逆転）リスト」方式を採用した。また、個別の廃棄物ごとに海洋環境保全への影響を評価し、投棄の許可を発給する制度（WAF = Waste Assessment Framework）が盛り込まれ、洋上での廃棄物焼却も禁止するなど、海洋環境保全の立場が一層明確になった。

リバースリストに列挙される廃棄物は、

しゅんせつ物

下水汚泥

魚類残さ、または魚類の産業上の加工作業によって生じる物質

船舶、プラットフォームその他の人工海洋構築物

不活性な無機物の地質学的物質

天然由来の有機物質

海洋投棄以外の処分が物理的に困難な地域（小島など）で発生する鉄、コンクリートなどから構成される物質

これらの廃棄物のうち、産業廃棄物については「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律（海防法）」の例外規定で規制されているが、一般廃棄物については対応が必要なものもでてくる可能性が残った。

また、現行条約で適用除外されていた内水への議定書の適用については、議定書の規定をそのまま適用するか、他の効果的な規制措置を採用するかのいずれかを選択できるものとし、国ごとに一定の裁量が認められた内容となっている。

今回の条約改正を受けて環境庁では、WAF制度の導入について、海洋生物への影響把握手法の確立、事業者が実施すべき試験分析事項の特定など制度の運用に必要な検討を行い、議定書を踏まえた国内制度の整備を準備中。

## 6.2 写真廃液処理の現状

世界の写真廃液の発生量は、アジアを中心に年率5%以上の増加が予想されている。

以下には、日本国内における状況を記述する。

日本国内における写真廃液の発生量は年間20万トン、このうち約16万トンが委託処理、4万トンが自家処理とされ、委託処理のうち約13万トン（関東における海洋投棄量が7万トン）が海洋投棄されてきた。1996年1月から写真廃液は条約の改定に係わりなく、海洋投棄が全面禁止となっており、現在、写真廃液発生量すべてが陸上処理となった。

写真廃液には、写真フィルムなどのカラー廃液、医用（レントゲン）廃液および印刷廃液が含まれ、排出量としてそれぞれ約30%を占めている。北海道地区の写真廃液処理会社

2社における聞き取り調査の結果、カラー廃液が減少傾向を、医用廃液が増加傾向を、印刷廃液は変化なく、全体量として横這いの傾向を見せている。

写真廃液の処理能力としては、1994年全国で22万トンあり国内の廃液処理能力としては充分であったが、地域別に廃液発生量と処理能力を比較すると、関東地区だけが廃液発生量の50%程度の処理能力しかないことがわかってきた。しかし、96年の海洋投棄全面禁止を受けて、関東地区で大きな焼却処理施設が稼働し、関東地区の需要を満たしている。現在、全国に処理能力として26万3千トンの施設が存在している。

写真廃液の処理は、中間処理（銀の抽出、中和および液の濃縮）を行い最終処理である焼却施設等（焼却による物理処理が主流）に持ち込む2段階処理がほとんどであった。しかし、最近の施設には焼却炉も併設した一貫処理システムも稼働している。

日本感材銀工業組合によると、写真廃液処理費用は表6.1の通りである。ただし、本金額は一般的な処理価格であり、同一地区でも処理数量、濃縮度および運搬費の関係でかなり差がある。需要家の多くが100kg程度の小口需要家で占められており、処理費用より運搬費用が高くなっている。大口需要家で輸送距離の短い場合、20～30円/kgの費用で処理可能などところもある。また、北海道や東北が関東等よりも処理費用が高い理由は、需要密度、寒冷地対策によるものである。

関東地区の写真廃液処理会社によると、処理費用に含まれている中間処理原価は約3～4円/kg、最終処理原価は8～9円/kg、処理費用原価として12円/kgが目標数値となっている。従って、表6.1から運搬費と利益が約80%を占めていることになっている。

また、関東地区での海洋投棄費用が約3円/kgであったことを考えると、陸上処理に変わったことによる費用増加分は約9～10円/kgとなる。

表6.1 写真廃液処理費用

地区	最終処理までの費用	
	最低	最高
北海道	90	100
東北	80	90
関東	70	80
中部	70	80
近畿	70	80
中・四国	70	80
九州	70	80

単位：円/kg

## 7. まとめ

本研究は、廃液の希薄化処理に廃液を凍結する方法を用いる。

廃液の凍結による希薄化は、処理エネルギーが凝固潜熱であること、氷結晶と氷結晶付着液の分離に遠心分離法を複数回、また長時間使用することができること、排出溶質濃度希薄液に2次処理が必要なくなる等により処理コストの低減等有利な方法となり得ると考えられる。

本年度は、前年度提案の非平衡2回処理の方法の装置開発のための試験、検討、前年度提案の分離操作部において分離後の氷層の融解を行う方法の再整理、提案の方法の各種装置フローおよび試験の対象溶液とした写真廃液の調査等を行った。

以下にその結果をまとめる。

### 1) ドラム凍結部による凍結分離試験

溶液の処理速度を早めるために溶液単位体積および単位時間あたりの冷却面積を大きくする非平衡の方法を前年度提案した。本年度は、凍結部にドラム型の装置（ドラム冷却表面に連続的に原氷層を生成させる）を用いた上記非平衡の方法の試験を行った。なお、試験における分離機は、遠心効果が1060、分離時間を5minとしている。また、以下における濃度とはCOD値である。

#### a) 提案の第一凍結分離の試験

原液の濃度76900~98300ppm、第一冷却温度-26~-38℃、分離温度12~18℃、単位凍結割合0.32~0.59において（漸近式からの）漸近凍結割合が0.62~0.68、氷層の濃度（全平均）が9500~16900ppmの結果が得られた。

#### b) 提案の第二凍結分離の試験

溶液の初期濃度9700~16100ppm、第二冷却温度-10℃、分離温度10~18℃、単位凍結割合が0.77~0.89において氷層の濃度（全平均）が3160~3700ppmの結果が得られた。

### 2) 開発装置

ドラム型凍結部を用いた非平衡の方法は、溶液の処理速度を早め装置の小型化（設置スペースの削減）、少量処理に適し、かつ蒸発法に比べ装置の完全自動化を行うことが出来る等の利点を持つと考えられる。

試験の結果、第一凍結部、第二凍結部ともドラムの回転速度を上げその単位凍結割合を0.5以下にすることにより第一凍結分離においての漸近凍結割合を0.7、氷層の濃度を約10000ppm、第二凍結分離の氷層の濃度を1000ppm以下にすることが可能と思われる。

また、分離部においては、分離機内において氷層融解加温スプレー液等により氷層の融解を行う方法は分離機コストを

格段に安くすることができさらに装置操作を簡単なものにすると考えられる。

### 3) 提案の方法の各種フロー

非平衡2回処理の方法において処理溶液を第一凍結部へ供給する場合、処理溶液を第二凍結部へ供給する場合、第一分離部において分離機と融解槽を同一の機器とした場合、第二分離部において分離機と融解槽を同一の機器とした場合、第一、第二分離部とも分離機と融解槽を同一の機器とした場合、氷層を融解する溶液を原液と関係しない溶液とした場合のそれぞれについての装置フローを示した。

### 4) 写真廃液の調査

日本における写真廃液は、今回、海洋への投棄が全面的に禁止となった。写真廃液の発生量の60%を占める関東においては新たな処理装置の稼働によりシェア確保の過当競争が行われている。

一方、世界の写真廃液の発生量は、アジアを中心に年率5%以上の増加が予想されている。

最後に、本試験を進めるに際し、松田アイスマシン社 松田宏氏（社長）および社員各氏からドラム型凍結試験装置の貸与、改良また試験への協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) 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
- 2) 手塚正博ほか、廃液処理装置の開発、平成7年度共同研究報告書、1996、5~12
- 3) H.V.C.Thijssen 著・保坂秀明他訳、凍結濃縮（その2）、食品工業 5下、1978、41