



凍結排水処理のための層状晶析における清澄な氷結晶生成条件の検討と
その実用化装置の開発



九州工業大学附属図書館

脇坂 港



0010459428

要旨	…4
学位論文概要	…7
第1章 緒言	…8
1-1 研究の背景	
1-1-1 水環境問題	…8
1-1-2 凍結濃縮	…9
1-1-2-1 凍結濃縮原理	…9
1-1-2-2 凍結濃縮の排水処理への応用	…11
1-1-3 氷の晶析	…12
1-1-3-1 懸濁晶析法	…12
1-1-3-2 層状晶析法	…15
1-1-3-3 過冷却度	…17
1-1-4 氷蓄熱	…17
1-2 研究の目的	…18
第2章 実験方法	
2-1 エアレーション循環方式管状晶析装置実験方法	
2-1-1 試料	…19
2-1-2 装置	…19
2-1-3 検討事項	…22
2-1-4 実験手順	…24
2-1-5 分析	…24
2-2 アジテーション攪拌式平板型晶析装置実験方法	
2-2-1 試料	…25
2-2-2 装置	…25
2-2-3 検討事項	…28
2-2-4 実験手順	…29
2-2-5 分析	…30
2-3 パイロットプラント実験方法	
2-3-1 試料	…30
2-3-2 装置	…30
2-3-3 検討事項	…36
2-3-4 実験手順	…36
2-3-5 分析	…37
2-4 パイロットプラントユーザー実証実験方法	
2-4-1 試料	…37
2-4-2 装置	…37
2-4-3 検討事項	…37
2-4-4 実験手順	…40
2-4-5 分析	…40

第3章 実験結果および考察	
3-1 エアレーション循環方式管状晶析装置実験結果および考察	
3-1-1 実験結果	…41
3-1-2 考察	…44
3-2 アジテーション攪拌式平板型晶析装置実験結果および考察	
3-2-1 実験結果	
3-2-1-1.氷純度に及ぼす種晶の影響	…45
3-2-1-2.氷純度への冷媒温度の影響	…47
3-2-1-3.氷純度への初期液温の影響	…47
3-2-2 考察	…47
3-3 パイロットプラント実験結果および考察	
3-3-1 結果	
3-3-1-1 製氷量	…54
3-3-1-2 濃縮効果	…54
3-3-1-3 分離効果	
3-3-1-3-1 氷純度に及ぼす種晶の影響	…55
3-3-1-3-2 グルコース濃度の氷純度への影響	…55
3-3-1-3-3 製氷器内流速の氷純度への影響 (アジテーション攪拌の場合)	…56
3-3-1-3-4 製氷器内流速の氷純度への影響 (エアレーション攪拌の場合)	…56
3-3-2.考察	…59
3-4 パイロットプラントユーザー実証実験結果および考察	
3-4-1 結果	…61
3-4-2 考察	…63
第4章 結言	…64
参考文献	…66
謝辞	…72

要旨

昨今、深刻化の一途をたどる水不足・水環境汚染問題を同時連立的に解決し、水資源および排水処理に要するエネルギーの回収再利用を可能にする環境低負荷型の新規排水処理法の開発が希求されている。

そこで、本研究では、食品産業において、高品質な濃縮液が得られる濃縮技術として認知されている凍結濃縮技術に着目し、その排水処理への適用を試みた。凍結濃縮操作は、溶液を凍結させることにより、選択的に水分子のみが氷結晶となることを利用したものである。原理的に清澄な氷を取り出し得る上、生成した氷を氷蓄熱として利用出来るため、環境低負荷型の排水処理法としての応用開発が囑望されている。しかしながら、これまで凍結濃縮操作には、主に懸濁晶析法による氷の晶析とそれに引き続く濃縮液との分離という 2 つの工程に起因して装置構造および操作方法が複雑になり、分離工程において得られる氷結晶純度が低下する大きな欠点があった。

そこで、氷結晶と濃縮液との分離や製氷器構造のスケールアップの容易な層状晶析法による凍結排水処理法の開発を目指し、技術的検討を行った。これまで層状晶析法には、生成する氷層中に不純物が取り込まれ、純度が低下するという欠点があった。

そこでまず実験室規模で、処理水として清澄な氷結晶を生成するための条件について検討を行った。エアレーションにより溶液が装置内を循環する製氷器容積 $0.001[\text{m}^3]$ のラボスケールの管状晶析装置を製作した。擬似排水を用いて清澄な氷結晶を生成するための実験的検討を行った。その結果、種晶の添加による氷層形成時の初期過冷却の制御が、氷層中への不純物の取り込みを減少させるために極めて有効であることがわかった⁽¹⁾。特に、種晶として予め製氷管表面に清水から氷層を形成させることにより、清澄な氷結晶が得られたが、排水中の成分との接触による製氷器表面の腐食の防止という観点からも有効であると考える。

次に、攪拌機により流速の制御を可能にした製氷器容積 $0.003[\text{m}^3]$ の平板型晶析装置を製作し、擬似排水中から清澄な氷結晶を生成するための種々の操作条件の影響について検討した⁽²⁾。この場合も、種晶となる氷層の存在が効果的であった。また、溶液の流速が高くなるほど清澄な氷結晶が得られ、冷却面での冷媒温度は -5°C の場合でも -10°C の場合でも殆ど氷結晶の清澄度には影響しないことがわかった。

以上ラボスケールでの試験の結果、清澄な氷層を生成するための知見が得られた。そこで、排水中から処理水として清澄な氷結晶を取り出し、生成した氷結晶を氷蓄熱として利用する新しい概念の凍結排水処理装置の実用化に向け、製氷器容積を 100 倍にスケールアップした製氷器容積 $0.308[\text{m}^3]$ のパイロットスケールの凍結濃縮装置を製作した。ラボスケールで得られた操作条件に関する知見を基に運転を行い、排水処理としてその要求性能を達成可能かどうか確認を行った⁽³⁾。

パイロットプラントの製氷器は、縦 57 横 56 長さ 2000mm の角型の製氷管を 32 本内包した構造であり、各製氷管の 4 辺から内側に氷層の成長が進行し、筒状の氷層が生成する。グルコース溶液を用いた試験の結果、ラボスケールの装置で得られた結果と同様、種晶の添加と溶液の流速を上昇させることが氷層中からの溶質の除去に効果的であることがわかった。また、製氷器部の単位設置面積あたりの氷の生産性は、70 分間の 1 バッチ運転当たり 675[kg/m²]であった。晶析においては、希望の形状の結晶を生成することが、分離・洗浄の点から肝要である。本開発法では、種晶の添加で過冷却度を制御することにより晶癖の再現性が得られ、各製氷管表面に単一の氷層が生成した。

さらに、メッキ工場に上記と同規模のパイロット装置を設置し、実際に排出された含重金属メッキ廃液の凍結処理を行った。凍結処理後の氷融解液の含有重金属濃度は、基準値を下回り、有機系の廃水のみならず、無機系の廃水も処理可能であることがわかった。また、生成した氷を氷蓄熱として、事務所空調と工程の冷却に実際に利用可能であることを確認し、その負荷低減に寄与し得ることが示唆された。従って、今回開発した装置では、単一の装置で排水処理と氷蓄熱の機能を同時に達成可能である。パイロットスケールのプラント運転において、装置の構造上の機械トラブルの発生はなかった。

以上、ラボ装置で得られた層状晶析において清澄な氷結晶を生成する操作条件を基に、スケールアップを行ったパイロット装置でも清澄な氷結晶が再現性良く得られた。そこで、本研究で得られた操作条件・装置デザインを商品化に反映させ、株式会社関西電力と株式会社前川製作所が共同で、「氷蓄熱式排水処理装置」を開発したことは平成 10 年 8 月新聞紙上でも発表された。平成 12 年現在静岡県産の産業廃棄物処理業者に商用機の第 1 号が建設中である。

今後の展望として、氷層中への溶質の取り込みが観測された高濃度溶液処理への凍結排水処理の適用の検討が必要となる。晶析の多段化によって清澄化を図るのも検討に値するが、コストの点からも一段で晶析を行い清澄な氷結晶が取り出せる方が望ましい。従って今後、清澄な氷結晶生成のために、溶液性状と層状晶析における操作条件との詳細な定量的関係の把握が必要である。特に、排水は多成分不均一系であるため、対象系毎個別に物性、運転データの収集・整理体系化が必要となる。

また、今回の製氷では、通常の水蓄熱における氷結晶形状とは異なり、角型筒状の氷結晶が生成する。従って、氷蓄熱に関しても、その後の氷取り出しと氷貯蔵、氷輸送、利用側での採冷熱など、個別またシステム化して今後詳細に検討を要する課題は多い。

さらに、凍結排水処理法として単独に他法との比較を行うだけでなく、後段の濃縮液の付帯処理に関する検討も含め、氷蓄熱システムと組み合わせた排水処理システムの様々な業種におけるフィージビリティスタディーは産業界に有用な情報をもたらすと考える。

参考文献

- 1) Shirai, Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S.,
Effect of seed ice on formation of tube ice with high purity for a freeze
wastewater treatment system with a bubble-flow circulator ,
Water Research, Vol.33, No.5, pp.1325-1329, 1999
- 2) Shirai, Y., Wakisaka, M., Miyawaki, O., Sakashita, S.,
Conditions of producing an ice layer with high purity for freeze wastewater
treatment, Journal of Food Engineering, Vol.38, pp297-308, 1998
- 3) Wakisaka, M., Shirai, Y., Sakashita, S.,
Ice crystallization in a pilot-scale freeze wastewater treatment system
Chemical Engineering and Processing, in press

学位論文概要

凍結排水処理の実用化装置の開発に至る背景を第1章1-1節に記述した。まず、昨今の水環境事情と対策技術としての現行の排水処理法について述べた。水資源とエネルギーの回収を可能にする新しい処理法として凍結濃縮に着目し、その原理および排水処理への適用について解説した。凍結濃縮は、溶液を凍結させて氷結晶を濃縮液と分離することにより達成する。そこで、2通りの氷の晶析方法、懸濁晶析法と層状晶析法について解説した。層状晶析法における氷結晶中への溶質の取込みは、氷結晶形状に起因し、それは過冷却度が規定することを述べた。生成する氷結晶を氷蓄熱とすればエネルギーも回収可能であるため、氷蓄熱についても概説した。以上の背景を踏まえ、1-2節で、本研究の目的を述べた。

本研究は、清澄な氷結晶を生成するための操作条件の検討のみならず、ラボスケールからパイロットスケールまで装置構造の検討も含め、排水処理装置の開発として行った。そこで、第2章2-1~2-4節では、各スケールの装置を用いた実験についてそれぞれ、試料・装置構造・検討事項・実験手順・分析方法について詳細に記述した。2-1節には、エアレーション循環式管状晶析装置を用いて擬似排水中から清澄な氷結晶を生成するための実験方法について記した。2-2節には、アジテーション攪拌式平板型晶析装置を用いて擬似排水中から清澄な氷結晶を生成するためにより詳細に行った実験方法を記した。2-3節には、パイロットスケールの装置を用いて、清澄な氷結晶生成ための操作条件と処理性能を検討した試験方法を記した。2-4節には、パイロットスケールの装置を用いて、メッキ廃水中からの清澄な氷結晶生成ための操作条件と処理性能を検討した試験方法を記した。

第3章3-1節では、エアレーション循環式管状晶析装置を用いて擬似排水中から生成した氷結晶中への溶質の取込みを表すデータを示し、考察を行った。3-2節には、アジテーション攪拌式平板型晶析装置を用いて擬似排水中から生成した氷結晶中への溶質の取込みへの操作条件の影響を評価する結果を示し、考察を行った。3-3節には、パイロットスケールの装置を用いて、グルコース溶液中から生成した氷結晶中への溶質の取込みや処理性能を表すデータを示し、操作条件に関する考察を行った。3-4節には、パイロットスケールの装置を用いて、メッキ廃水中から生成した氷結晶中への含有重金属の取込みや氷蓄熱利用も含めた処理性能を表すデータを示し、考察を行った。

第4章に結言として、本研究において、各スケールの装置を用いて層状晶析により清澄な氷結晶を生成出来たことと、その生産性から実用化規模の装置の開発に成功したことを述べた。また、本研究で得られた操作条件を反映させ、商用機が開発されたことを述べた。さらに、高濃度溶液の処理や、氷蓄熱の機能に関する今後克服すべき技術的課題について述べた。

第1章 緒言

1-1. 研究の背景

1-1-1. 水環境問題

我々は、日々快適な生活を享受するために、環境中から大量の水を取水し、利用後の水を排水として再び環境中へ排出している。

排水は、生活排水（家庭や事務所ビル、学校、レストランなどから排出されるし尿や生活雑排水）と事業所排水（各種製造工場から排出される排水）に大別される⁽¹⁾。事業所排水に関しては、法的規制の拘束力が大きく、基準値の遵守への企業努力が払われているが、今後より小規模の事業所に対しても規制の強化拡大が図られる見通しである。一方、生活排水は、個別の排出量が小さく、水質汚濁防止法の規制対象外であるため、下水道の普及率の低さともあいまって、処理不十分のまま放流されることもあり、濃度としては希薄なものの、排水全体の汚濁負荷総量に占める割合は大きい⁽²⁾。

現行の排水処理法は、表1-1に示すように機械的に固形物を分離・除去する物理的処理法、微生物により汚濁物を分解・浄化する生物的処理法、薬品を加えて廃水を浄化する化学的処理法に大別される。

表 1-1. 排水処理法分類

活性汚泥法 接触酸化法 散水ろ床法 酸化池法 嫌気ろ床法	生物的処理法 (微生物により汚濁物を分解し、浄化する方法)
スクリーニング 沈殿分離法 油水分離法 ろ過分離法 イオン交換法 限外ろ過法 逆浸透法 電気透析法 遠心分離法 凍結法 蒸発法	物理的処理法 (機械的に固形物を分離する方法)
中和法 酸化還元法 塩素消毒法 凝集沈殿法	化学的処理法 (薬品を加えて排水を浄化する方法)

これらを単独もしくは組み合わせて排水処理は行われる。有機系の排水処理で広く一般的に用いられているのは、有機性汚濁物質の除去率が高く、ランニングコストの低い生物的処理法である。しかしながら、排水の質・量両方の時間的・季節的変動が大きく、浄化に参与する微生物の増殖や活性が大きく左右される他、毒物・難分解性物質の処理に限界がある等の問題点がある。また広大な処理面積を必要とする上、基本的に開放系での処理であるため周辺地域への脱臭対策等が必要となる⁽³⁾。無機系の排水は、化学処理の組み合わせによって処理されることが多いが、薬剤・消耗品等のコストが必要となる。また、物理的処理における焼却処理は、エネルギー多消費型の処理であり、燃料の使用によるCO₂放出の問題がある。この他、ロンドン条約により排水の海洋投棄が禁止され、陸上処理への転換が図られているのは記憶に新しい。

そこで、これら既存技術の処理方法の弱点を克服した新規排水処理法の開発が望まれている。また、社会的要請として、水資源・排水処理に要するエネルギーのリサイクルを可能にするタイプの環境低負荷型技術の開発が期待される。

1-1-2. 凍結濃縮

1-1-2-1. 凍結濃縮原理

凍結濃縮とは、水溶液を凍結させて、生成する氷結晶を未凍結の濃縮液と分離することにより濃縮を達成する技術である。図1-1に凍結濃縮法の原理の概念図を示す。

濃縮法は、大別して蒸発濃縮法、膜濃縮法、凍結濃縮法の3つが挙げられる⁽⁴⁾。一般に、消費エネルギーは、蒸発法>凍結濃縮法>膜濃縮法の順とされている⁽⁵⁾。特に、凍結濃縮法は、潜熱比較で、消費エネルギーが蒸発法の約1/7と省エネルギーな濃縮法である。

凍結濃縮において、氷結晶は、水分子のみから構成されるので、原理的に溶液中から選択的に水分のみを除去でき、濃縮液側には揮発成分を始め、全ての成分が保持され、原液成分の過不足を生じにくい⁽⁶⁾。また、氷点という低温での操作のため、ヒートダメージがなく、微生物汚染の恐れも無い。従って、他の濃縮法と比較して、品質面において、最も高品質な濃縮液が得られる濃縮法とされている⁽⁷⁾。そこで、古くは、希薄水溶液中の微量成分分析のための濃縮技術として研究されてきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。さらに、食品分野において、凍結濃縮法は、果汁⁽¹²⁾⁽¹³⁾・野菜ジュース⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾・ミルク⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾・ビール⁽²⁰⁾⁽²¹⁾やアルコール飲料・コーヒー⁽²²⁾など多種多様な品目の液状食品⁽²³⁾⁽²⁴⁾の濃縮に用いられてきた。消費者の嗜好変化に対応し、付加価値の高い製品を提供できるため、日本国内においても、液状食品の凍結濃縮用の晶析装置の開発⁽²⁵⁾や新たな特産物の開発⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾などにおいて、凍結濃縮に関する研究事例は多い。

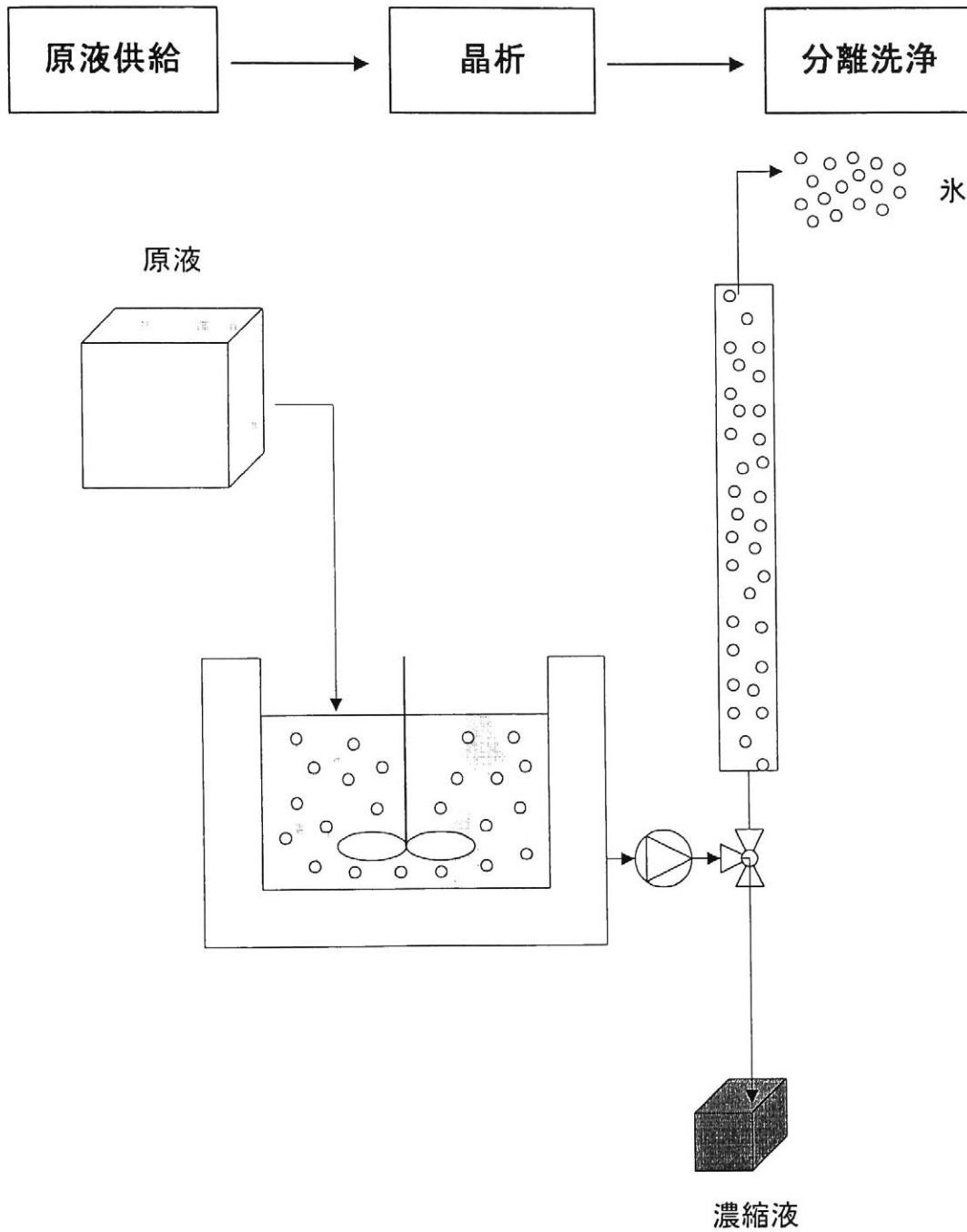


图1-1. 凍結濃縮 概念図

1-1-2-2. 凍結濃縮の排水処理への応用

液体清澄化技術とは、多成分系から特定の目的成分を取り出す操作であり⁽²⁹⁾、溶液中の水分を氷の形で取り除く凍結濃縮技術もその一つといえる。凍結濃縮により取り出した処理水としての氷側に着目する場合、被濃縮液が海水の場合には海水淡水化、排水の場合には凍結排水処理となる。これらの研究には、地域性が反映されており、海水の凍結淡水化は、砂漠地域が多いため、造水プロセスへの関心の高い中近東などでの研究事例が報告された⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。また、北欧⁽³²⁾や北米⁽³³⁾、そして日本国内では北海道⁽³⁴⁾で、冷凍機を用いず、寒冷な気候の外気による凍結融解現象を排水処理へ利用するという研究事例が報告された。

凍結排水処理では、排水中の不純物を氷結晶成長に伴い排除する⁽³⁵⁾という原理に基づき、排水中から氷結晶を分離することにより、処理水が得られ、排水が処理される⁽³⁶⁾。従って、排水の全量を一括で処理することは出来ないが、濃縮・減容化することにより、取り扱いが容易になり、後段処理の負担を低減することが出来る。さらに、焼却処理との組み合わせにより、濃縮液からの有価物回収を行うことも可能である⁽³⁷⁾。凍結排水処理法は、低温での処理のため、有害ガスや悪臭の発生がなく、運転時の安全性も高い。

排水を凍結させるという物理的操作であるため、毒物や金属を含み、生物的处理困難な排水も処理可能であるという点が凍結排水処理の大きな利点の一つである。なかでも寒冷地における主幹産業の一つであるパルプ産業のパルプ黒液処理に凍結濃縮を試みた研究事例が報告されてきたが、粘度の上昇などから生成する氷の純度が低下するため、装置構造の改善・操作方法の検討が更に必要なことが示唆された⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾。

また、日本国内においてもロンドン条約により海洋投棄が禁止された写真廃液を、新規ドラム型連続氷層生成機により凍結処理する方法が提案、研究が行われた⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾。ドラム型の製氷機の採用により、高い氷の生産性は得られるが、氷層中への溶質の取り込みが起るため、製氷条件の検討や遠心分離と組み合わせた後段処理による氷層の清澄化へ向けた取り組みが報告された。

この他、減圧下で、3重点効果によるフラッシュ凍結法により、処理水中の含有重金属レベルを0.01ppm以下にした結果も報告された⁽⁴⁴⁾。航空機内での排水の減量化、水の回収再利用を目指し、微小重力下で凍結濃縮を試みた事例についても報告された⁽⁴⁵⁾。また、凍結濃縮において原理的に共晶点まで濃縮が可能であるが、氷晶以外の溶質も析出し、分離が困難になるためそこまで濃縮が行われていない。しかし、プロセス廃水を模した塩溶液の精製を共晶点晶析により行い、氷と塩の密度差を利用して分離する方法の提案も行われた⁽⁴⁶⁾。

さらに、後述するが、懸濁晶析方式による現行唯一の凍結濃縮の実用化装置であるNIRO社のパイロットスケールの凍結濃縮装置を用いたアルカリ廃液など危険廃水処理への応用事例⁽⁴⁷⁾やスチレンモノマーと酸化プロピレン生成の際の廃液処理への商用プラントの納入事例⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾も報告された。

これまで凍結濃縮法には、氷の晶析とそれに引き続く濃縮液との分離という 2 工程が存在するために装置構造および操作方法が複雑となる点、また分離工程において得られる氷結晶純度が低いという欠点があった。液状食品の濃縮など付加価値の高い高品質な濃縮液が得られる場合には、コストよりも品質が優先される場合があるが、海水の凍結淡水化や凍結排水処理など、氷を目的とする場合には、氷の清澄度と同時に、低コストであることが求められる。そのために現在、凍結濃縮技術の適用分野は、食品産業における液状食品の濃縮に大きく限定されている。

1-1-3. 氷の晶析

凍結濃縮操作においては、氷の「晶析」と氷と濃縮液の「分離・洗浄」という 2 工程が必須に存在する。高い純度および回収率で目的物を得るためには、分離・洗浄の容易な氷結晶を生成する事が重要である。

氷の晶析方法には、図 1-2 に示す様に、晶析槽内に粒状の氷結晶を生成する懸濁晶析法と冷却面上に層状の氷結晶を成長させる層状晶析法の 2 通りがある。

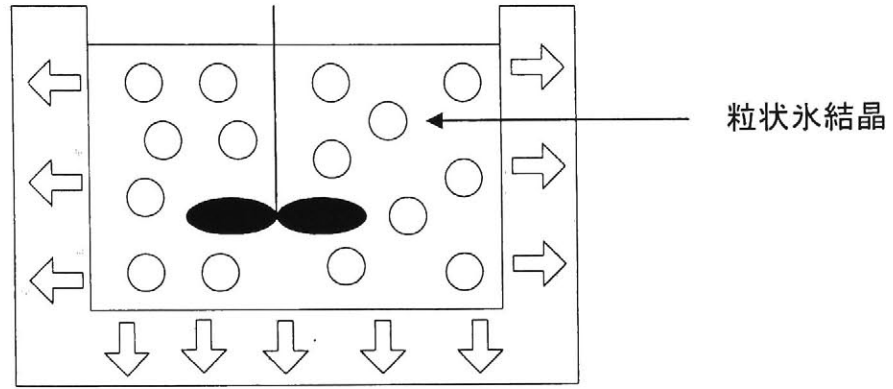
1-1-3-1. 懸濁晶析法

懸濁晶析法では、母液中に微細な氷結晶を生成することにより高い氷の生産性が得られるが、固液分離が困難となる。従って、氷と濃縮液との分離を容易にするために氷結晶を大きく成長させることが必要となる。

図 1-3 は、Thijssen らによって開発された懸濁晶析方式の凍結濃縮装置のフローである⁽⁵⁰⁾。この方式では、まず壁面掻き取り式晶析装置において、微細な氷結晶を生成し、次の熟成タンクで、Ostwald Ripening 効果を利用⁽⁵¹⁾して、分離の容易な大粒径結晶に成長させ、洗浄塔操作により母液と氷結晶を分離する。後に、NIRO 社が NIRO プロセスとしてスケールアップして実用化し、種々の対象系に対して適用可能であることを示した⁽⁵²⁾。NIRO プロセスが現行、唯一商用化された凍結濃縮装置である。

国内でも独自に、氷結晶の加圧・融解を利用して濃縮液との分離を図る方法⁽⁵³⁾およびその装置化⁽⁵⁴⁾、溶液と冷媒の温度差制御により分離の容易な大粒径結晶を生成させる方法や⁽⁵⁵⁾、洗浄塔操作方法の検討事例⁽⁵⁶⁾が報告されたが、懸濁晶析法によって生成する微細な氷結晶と濃縮液の分離を、高圧等のシビアな操作条件に因らず達成するのは困難であった。

a) 懸濁晶析法



冷却面

b) 層状晶析法

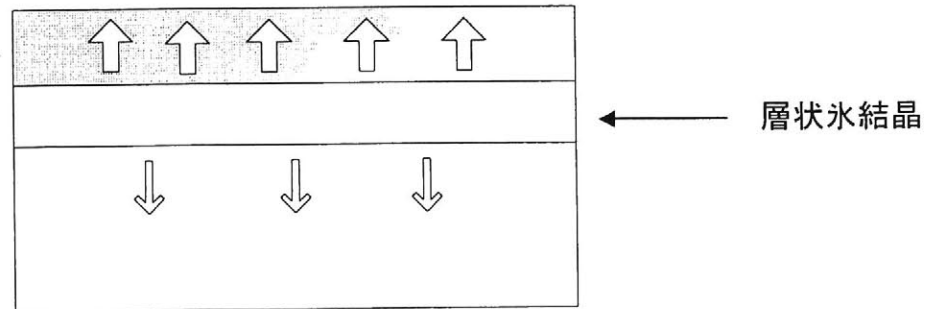


図1-2. 凍結濃縮法における2種類の晶析方法概念図

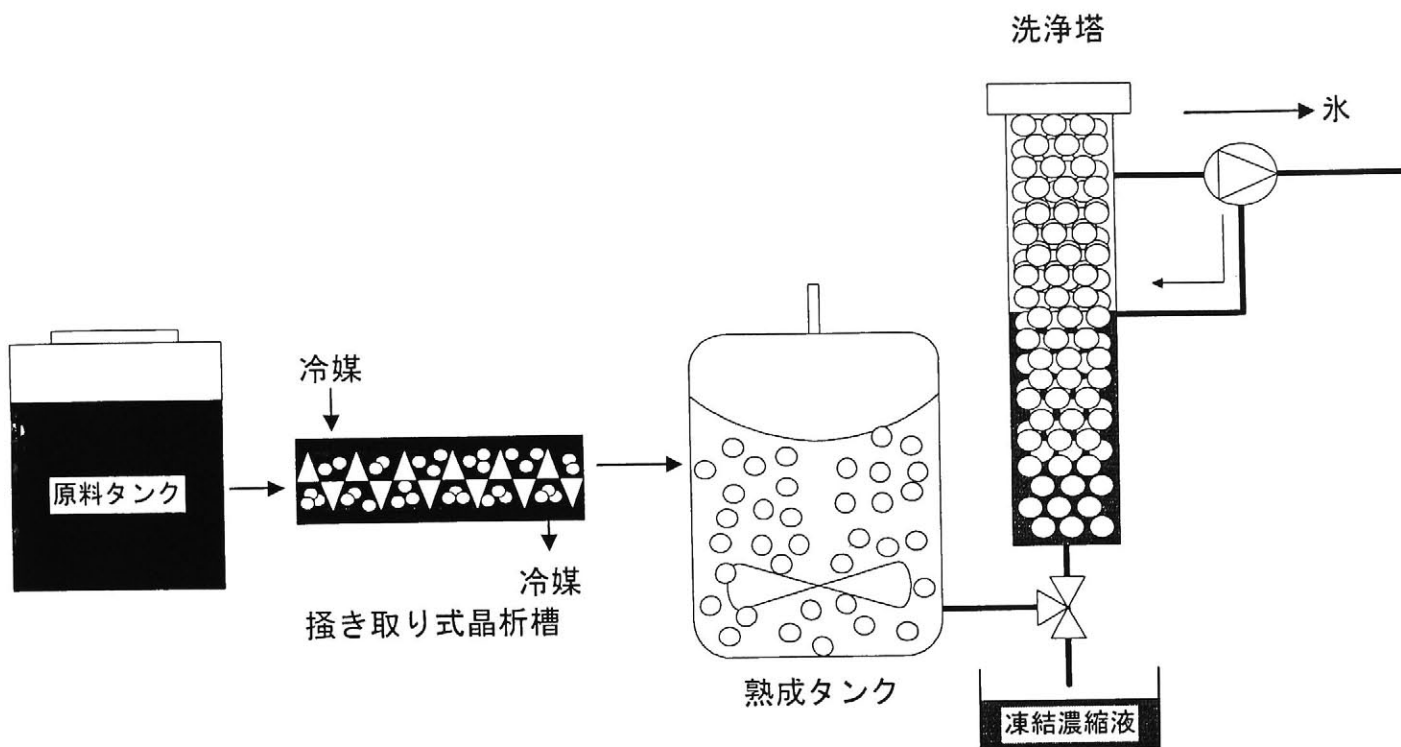


図1-3. オスワルド ライプニング効果を応用した凍結濃縮装置

1-1-3-2. 層状晶析法

一方、層状晶析法では、冷却面から伝熱方向とは垂直逆方向に単一の氷結晶が一元的に成長することにより凍結濃縮が進行する。そのため、層状晶析法は、凍結界面前進法とも呼ばれる。また、晶析と分離・洗浄を同一の装置内で容易に行うことが出来る。従って、装置構造の簡素化が望め、ひいては、装置コストの削減も期待出来る。しかし、層状晶析による凍結濃縮操作の実用化に向けては、氷層中への溶質の取り込みという大きな欠点を克服する必要がある。

図1-4は、Müllerらによる攪拌槽の側面を冷却伝熱面として、その冷却面に流下液膜を形成して、氷晶を生成させる方式の実験装置模式図である⁽⁵⁷⁾。この装置を用いて、下水排水処理を試み、TOC、COD、 $\text{NH}_4\text{-N}$ などを指標とする排水成分除去率に対する攪拌速度や濃縮倍率の影響について検討し、攪拌の重要性、および濃縮倍率の上昇に伴い、成分除去率は低下すること、また二段階処理により、高い除去率が達成できることを示した。Fleslandも、流下液膜式の晶析装置を用いて、ショ糖5-40%溶液の凍結濃縮を行い、高濃度となるほどショ糖の濃縮効率は低下すること、またショ糖の固液間見かけ分配係数に氷結晶成長速度と流下液膜内の物質移動係数が強く影響することを示した⁽⁵⁸⁾。

図1-5は、宮脇らの凍結界面前進法の実験装置図である⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾。長円筒状の試料容器を一定速度で冷媒中に降下させることにより、容器底面より一定速度で氷結晶を生成させ、また固液界面における物質移動をプロペラの攪拌により制御する。まず、界面前進濃縮法において、氷結晶成長界面の構造が濃縮倍率に影響を及ぼし、界面成長速度などの制御が重要であることが示唆された⁽⁵⁹⁾。宮脇らは、凍結界面前進法における溶質の固液間見かけ分配係数に対する凍結界面付近での攪拌条件および凍結界面進行速度の影響を濃度分極理論を用いて解析し、実験結果を良好に説明できることを示した⁽⁶¹⁾。すなわち、凍結界面進行速度を遅くすると同時に、凍結界面近傍での物質移動速度を大きくすることにより、良好な凍結濃縮が可能であることを示唆した。また、同方式により、トマト果汁の濃縮を行った所、4.4倍濃縮が可能であり、濃縮前後において品質に差がないことが確認された⁽⁶²⁾。

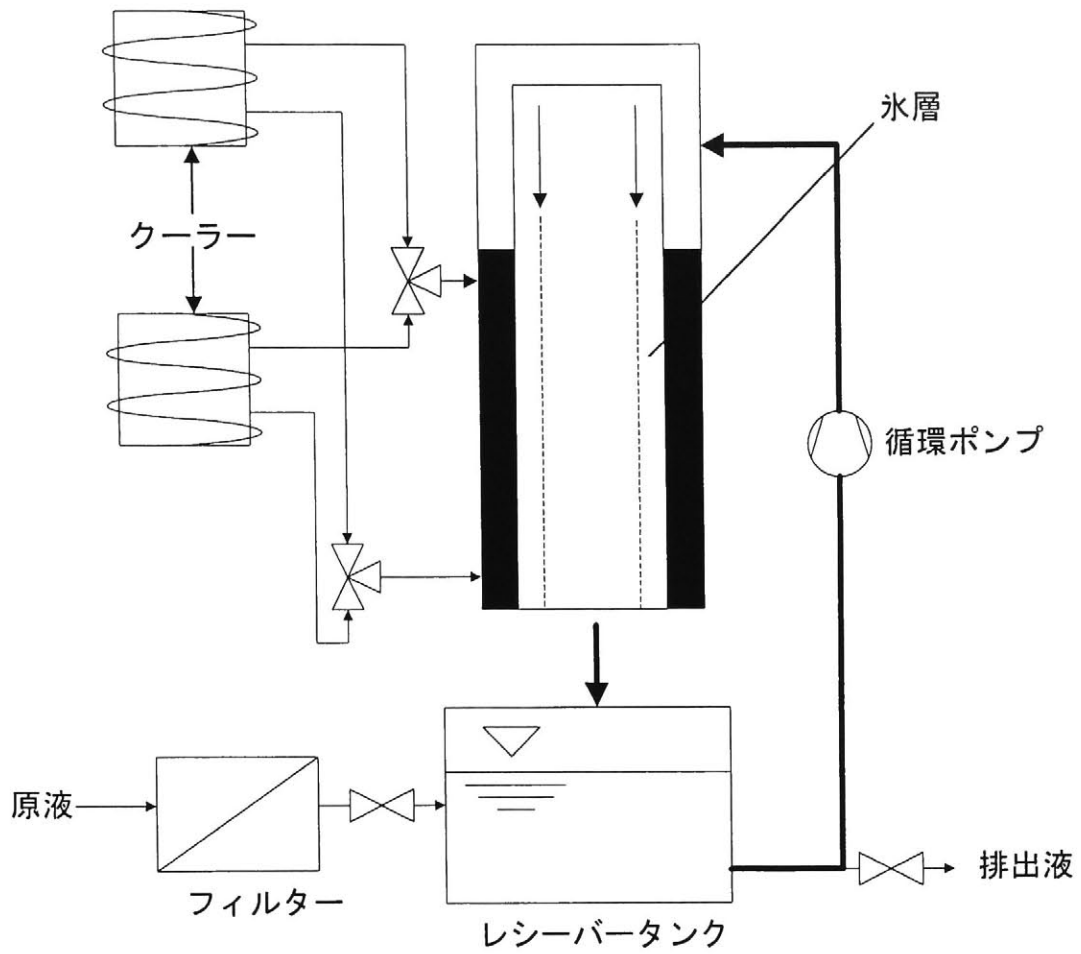


図1-4. Muellerらによる液膜流下式晶析装置

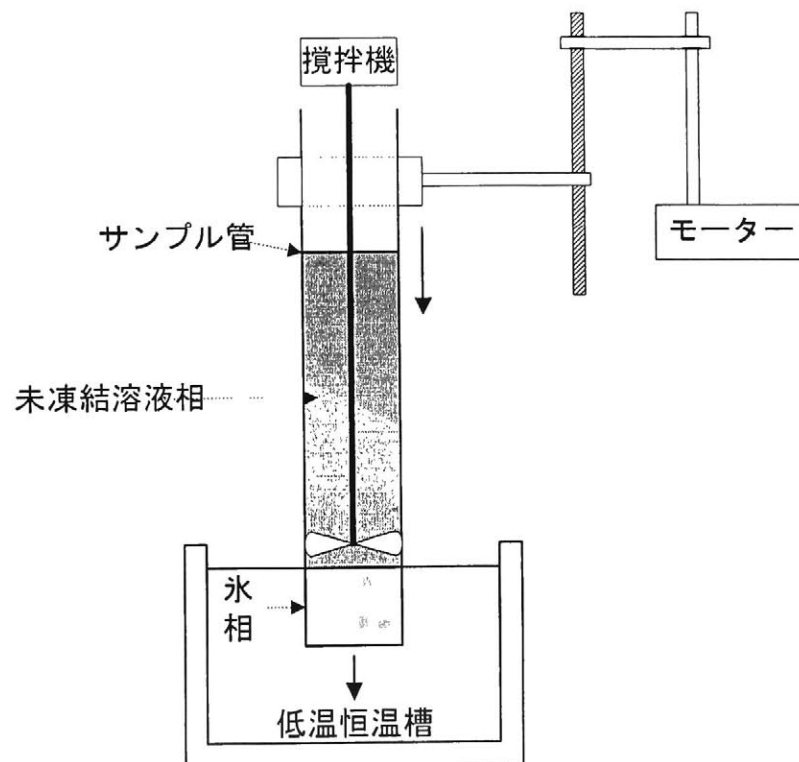


図1-5. 宮脇らによる凍結前進濃縮法 実験装置

1-1-3-3. 過冷却度

氷層中への溶質の取り込みについては、冷却伝熱面上での氷層発生初期の初期過冷却度が大きく関与していると考えられる。一般に、溶液がその凝固点以下になっても、凍結せずに液相状態を維持する現象を過冷却現象と呼び⁽⁶³⁾、冷却により到達する最低点と凝固点の温度差を初期過冷却度と呼ぶ。氷結晶形状は、過冷却度により大きな影響を受ける。Williamson と Chalmers は過冷却度 0.2°C から 6.0°C の範囲の過冷却水中で生成する氷結晶の形状に関する研究を行い、過冷却度が大きい場合には、針状氷結晶に成長し、過冷却度が小さい場合には、平板状の氷結晶が成長することを発見した⁽⁶⁴⁾。Fujioka は、過冷却度 0.18K 以上の場合には、針状氷結晶が成長し、それ以下の場合には、平板状の氷結晶が成長することを確認した⁽⁶⁵⁾。針状氷結晶が生成すると、その氷結晶間隙に溶質が取り込まれ、生成する氷層の純度が低下すると考える。そこで、清澄な氷層を生成するためには、初期過冷却度の抑制が重要である。

懸濁晶析法の凍結濃縮の研究において、Shirai ら⁽⁶⁶⁾は、外部冷却式の回分型晶析槽内に、微細な氷結晶を凝集させて、大きな凝集氷結晶を生成することに成功した。Kobayashi ら⁽⁶⁷⁾は、より簡便な装置で、糖溶液中から直径 2mm 以上の凝集氷結晶を生成し、その条件として、初期過冷却度を 0.2K 以下にすること、そのために溶液温度が凝固点に達する直前に、溶液体積の約 5% の氷結晶を種晶として投入することが必要であることを明らかにした。さらに、Shirai ら⁽⁶⁸⁾は、この操作条件に基づき晶析開始時に種晶を添加することにより、焼酎廃液中にも、直径 3mm 以上の凝集氷結晶が得られることを示した。

そこで、本研究では、懸濁晶析において種晶の添加により大きな初期過冷却度発生を防止するという知見を、清澄な氷結晶生成のために層状晶析へ適用を試みた。

1-1-4. 氷蓄熱

凍結濃縮操作において、生成する氷側に再び着目すると、氷蓄熱としての用途も考えられる。昨今夏の冷房需要は年々増加傾向にあり、冷房需要による昼夜間もしくは季節間の消費電力の格差が大きな問題となっている。ピーク需要に対応するためには、発電設備を増設する必要があるが、電力需要の少ない季節や夜間に設備過剰を生み、電力負荷率が低下する。それが、発電コストなど産業の高コスト構造を生む原因となる。従って、ピーク時の需要を電力需要の少ない夜間にシフトさせる電力負荷の平準化が求められている。氷蓄熱システムとは、発電時に化石燃料使用比率の低い夜間の安価な電力で、熱源機を運転して熱エネルギー（氷）を蓄熱槽に蓄え、それを昼間利用することにより、昼間の空調用電力消費を削減し、電力負荷の平準化に貢献するシステムである⁽⁶⁹⁾。蓄熱システムのメリットは、利用側の負荷変動の影響を直接受けず、一定の出力で効率良く安定した運転が行えるという点である。また、空調等の熱源機利用時の立ち上がりが早いという利点もある。

さらに、蓄熱しないシステムで必要な設備容量を削減できる上、蓄熱材として、氷を利用する場合、氷の融解熱を利用するため、氷蓄熱システムに比較して装置構造を小型化できる。

氷蓄熱システムを構成する要素技術は大別して、製氷・氷貯蔵と取り出し・輸送・採冷熱に分けられる⁽⁷⁰⁾。製氷方式には、スタティック方式とダイナミック方式がある。冷却面上に適当な厚さの氷層を形成するスタティック製氷方式では、流下液膜方式の採用により、熱伝達性能を向上させる製氷方式のシミュレーション結果⁽⁷¹⁾や装置開発事例が報告されている⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾⁽⁷⁴⁾。しかしながら、製氷方式の主流は、過冷却水中から流動性に富むスラリー状の氷結晶を連続的に生成するダイナミック製氷方式に移行しつつある⁽⁷⁵⁾。一方、製氷に比べ氷蓄熱槽内での融解⁽⁷⁶⁾およびその他要素技術やシステム化に関して工学的な系での検討は立遅れているのが現状である。

蓄熱システムの導入は、公的助成制度によるイニシャルコストの削減、また電力会社などの普及支援制度の活用によるランニングコストの削減などにより、社会的に促進されている。そのため、チーズ製造工程⁽⁷⁷⁾や食品工場⁽⁷⁸⁾など製造工程に冷熱需要の多いプロセスに対して氷蓄熱の導入に関するFSを行った事例が報告されている。

それにも関わらず、氷蓄熱システム単独でのユーザー側への導入は、未だ積極的に図られていない。冬季の熱源対策が必要なことや氷蓄熱システムを構成する個別の要素技術が未だ完成していないことなどが原因に挙げられる。

1-2. 研究の目的

凍結濃縮法は、溶液を凍結させることにより原理的に水分子のみが氷結晶となるため、処理水として清澄な氷結晶を取り出し得る上、生成した氷結晶を氷蓄熱として利用出来る。そこで、凍結濃縮法の排水処理への適用を試み、水資源とエネルギーの回収を可能にする排水処理装置の開発を目指した。

本研究の目的は、ラボ装置と実用化装置の開発のために製氷器容積を100倍にスケールアップしたパイロットプラントにおいて、層状晶析により排水中から清澄な氷結晶を生成するための操作条件を検討することである。

層状晶析において、氷結晶中への溶質の取込みを克服して清澄な氷結晶を生成出来れば、氷と濃縮液との固液分離が容易である上、装置コストの削減が見込める。そのため、液状食品の凍結濃縮はもちろん、低コストが要求されるためこれまでその普及が阻まれてきた排水処理や海水淡水化へ凍結濃縮の適用範囲の拡大が望める点で意義深い。

第 2 章 実験方法

2-1.エアレーション循環方式管状晶析装置での試験

2-1-1.試料

実験には生活排水の擬似排水としてペプチド系人工基質を使用した。擬似排水の組成の詳細は表 2-1 に示す。

表 2-1. ペプチド系人工基質組成一覧表 (ポリペプトン濃度 : 10[g/l])

薬品名	重量
(ポリ) ペプトン	10.0g
尿素	1.0g
NaCl	0.3g
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.1g
K ₂ HPO ₄	1.0g
KCl	0.14g
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0.14g
純水	1000ml

実験では、ポリペプトン量を変えて、全有機物濃度を 5[g/l]と 10[g/l]に調製した 2 種類の擬似排水を用いた。それぞれの COD (化学的酸素要求量) は、1820ppm と 3800ppm であった。

2-1-2.実験装置

図 2-1 に、エアレーション循環方式の管状晶析装置の概観写真を示す。

図 2-2 に、実験装置の構造図を示す。円管型製氷器内容積 1.18×10^{-3} (m³) のラボスケールの晶析装置を製作した。同図に装置サイズも記載する。構成機器は、大別して、アルミ製の管状製氷器、ブラインクーラー (CA-1200, EYELA, Japan) および熱交換器などの冷媒ユニット、エアーポンプ (APN215NE-1, IWAKI CO.LTD, Japan) である。製氷管を含む 2 本の熱交換器を連結した垂直方向の塩ビ管を水平方向 2 本の塩ビ管で連結した管路内で、エアーポンプを用いて、製氷管側底部から上向きにエアレーションを行い、試液を循環させた。使用したエアーポンプの容量により、装置内の溶液の線速度は、3cm/s であった。熱交換器側の管上部には、下降流をスムーズにするための円筒型の容器を設置した。種晶の投入および試液の供給は円筒型容器上部より行った。製氷管上部にはバルブを取り付け、製氷終了後バルブを開いて氷を取り出した。

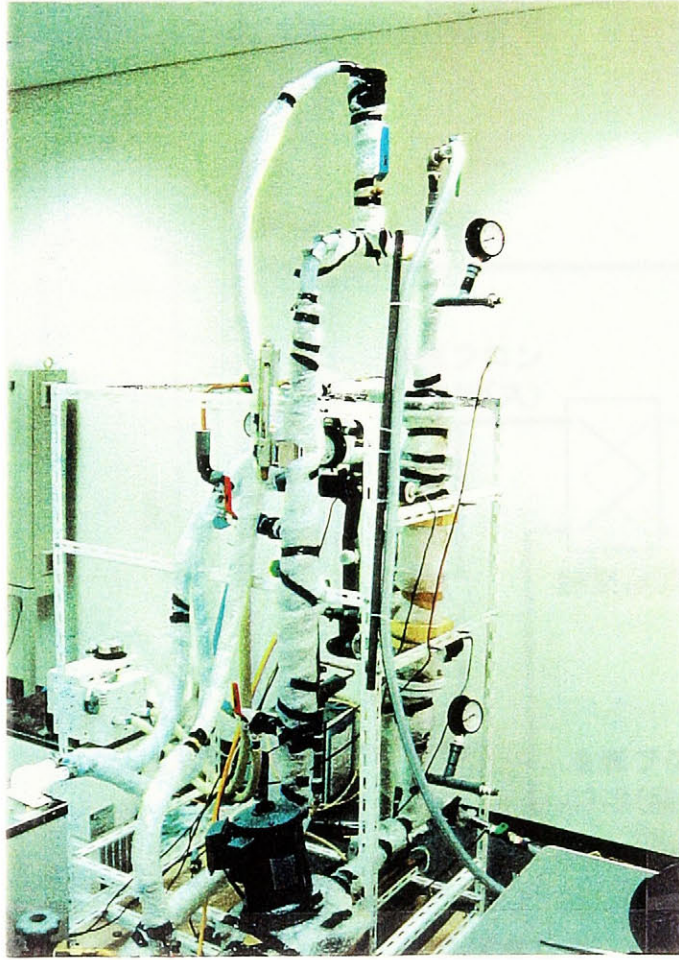


図 2-1. エアレーション循環方式管状晶析装置外観写真

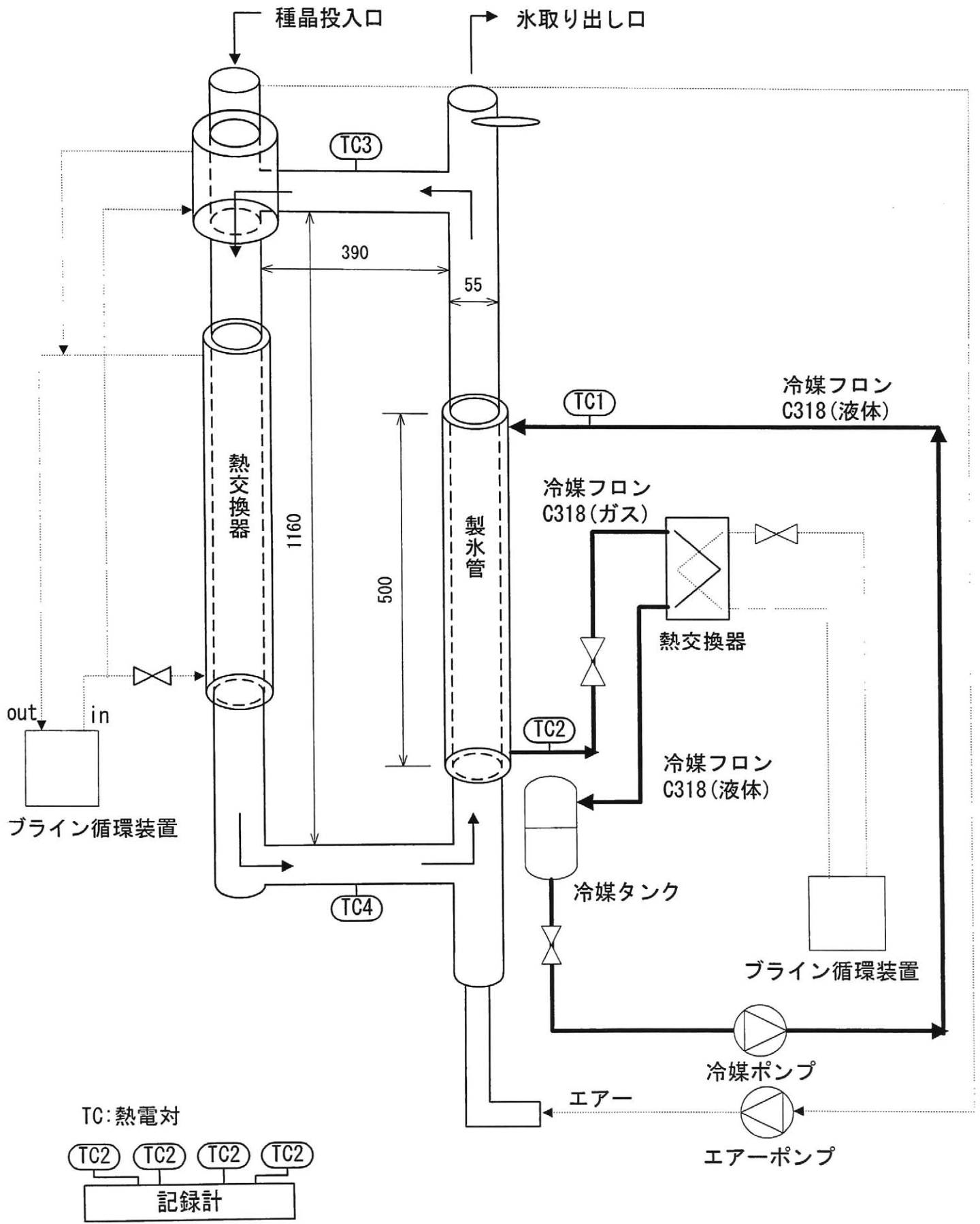


図2-2. エアレーション循環方式管状晶析装置

製氷管は、二重管構造であり、内側の管内部を試液が循環し、二重管内部を冷媒フロン C318(C₄F₈)が循環することにより製氷管内部に凍結が進行する。冷媒タンクから液化した冷媒がポンプ送液により製氷管上部に供給され、気化しながら下降し、その気化熱により試液を凍結させる。気化した冷媒は、熱交換器において、ブラインクーラーにより冷却されたブラインとの熱交換を行い、再び液化して冷媒タンクに戻る。試液は、一方の垂直管上部より供給される。試液と冷媒の温度変化は熱電対により測定し、レコーダー(μ R1800, YOKOGAWA, Japan)に記録した。

2-1-3.検討事項

1. 種晶添加の有無の影響

生成する氷結晶への有機物の取込みに及ぼす種晶添加の有無の影響について検討するため、製氷方法の異なる3種類の実験を行った。図2-3は、各方法を図示している。

図2-3(a)は、種晶の添加なしに管状氷結晶を生成させる方法Aを示す。試液を徐々に冷却して、製氷管上に自然発生的に氷結晶を成長させる方法である。この場合、試液は過冷却状態に到達するが、突如急激に氷結晶が発生すると過冷却が解除され、氷点に上昇し、凍結が進行する。

図2-3(b)は、種晶を添加して管状氷結晶を生成させる方法Bを示す。実験手順は、種晶添加以外は、図2-3(a)と同様である。平均径1mmの種晶2gを擬似排水が氷点に達する直前に円筒状容器上部より添加する。この手順では過冷却は発生しない。図2-3(b)に溶液温度の低下が氷点で停止する典型的な温度変化傾向も示す。

図2-3(c)は、予め清水から製氷した管状氷結晶を種晶として、更に試液中から管状氷結晶を成長させる方法Cを示す。清水による凍結以外の手順は、方法A並びにBと同様である。この場合の一般的な温度変化傾向は示していないが、図2-3(b)で示した場合と同様である。

2.有機物濃度の影響

生成する氷結晶への有機物の取込みに及ぼす有機物濃度の影響について検討するため、試液の有機物濃度を変化させて試験を行った。

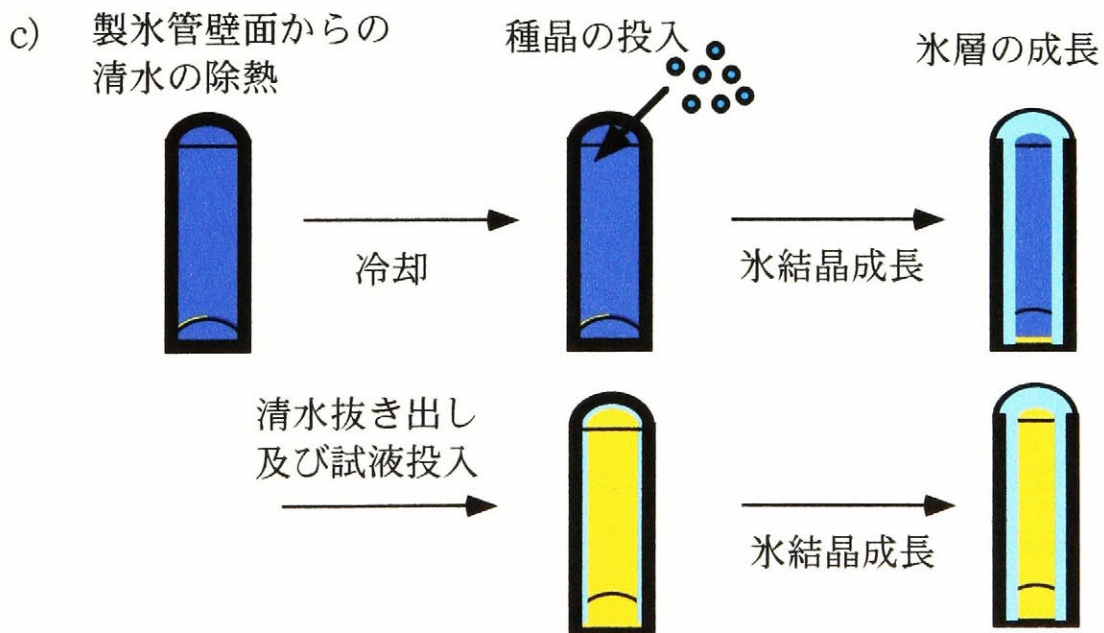
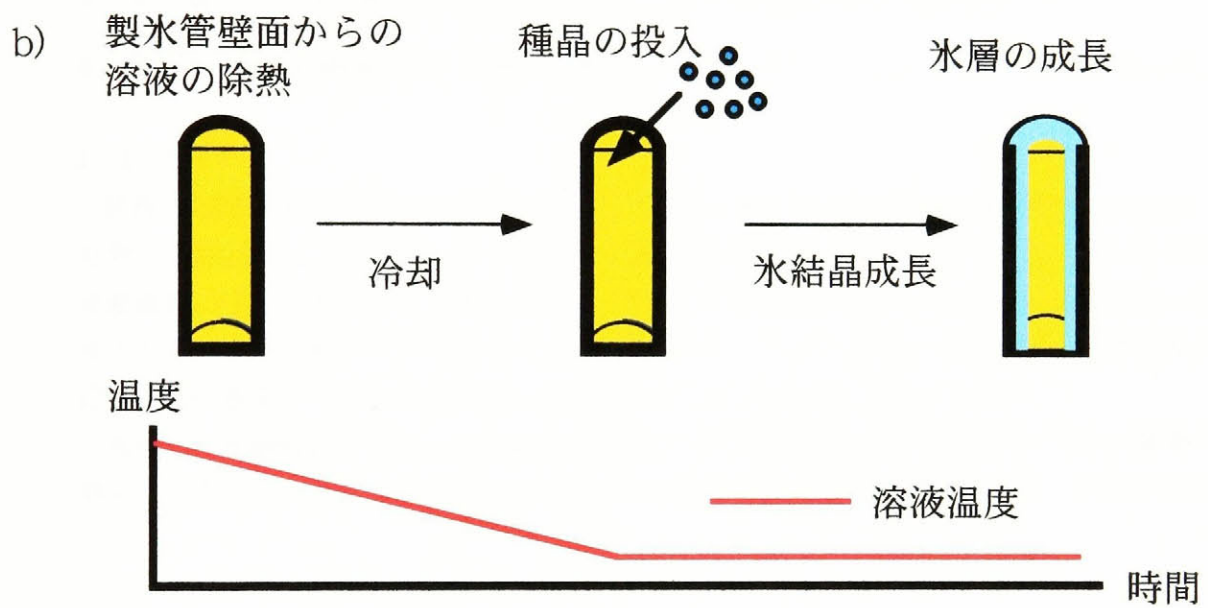
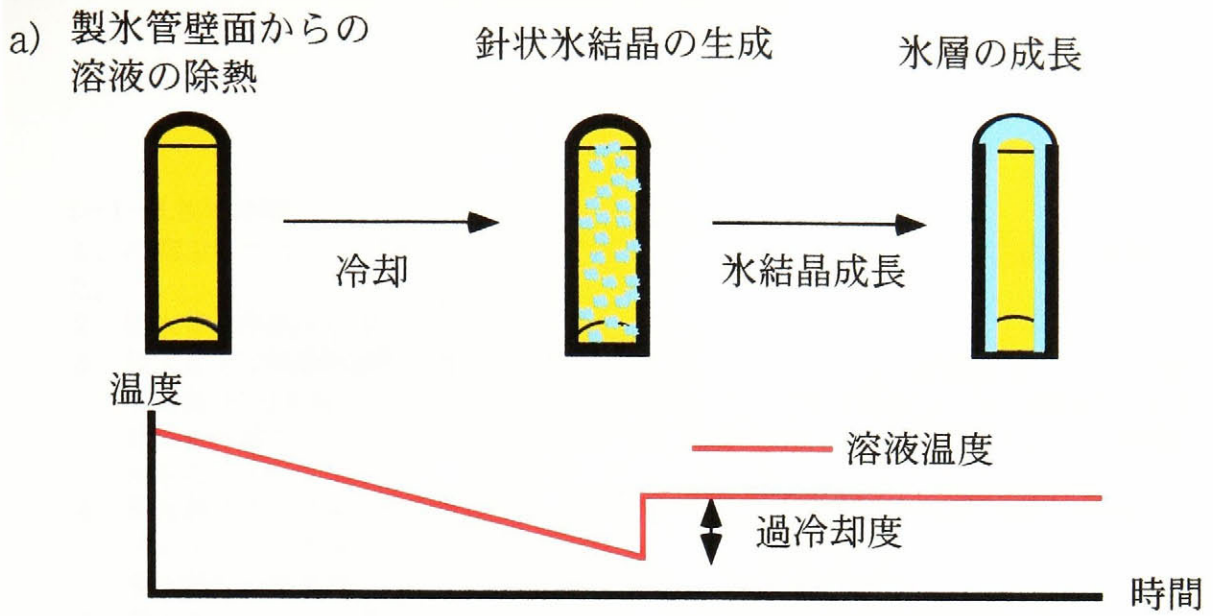


図 2-3.エアレーション循環方式管状晶析装置における製氷方法
(a:方法A, b:方法B, c:方法C)

2-1-4.実験手順

1. 冷蔵庫にて5℃に予冷した試液を供給し、エアレーションにより装置内で循環させた。
2. 製氷管へ冷媒を供給し、試液を冷却した。
3. 製氷管上に試液を直接凍結させる場合（方法 A, B）には、過冷却解除により氷点に達した後 30 分間製氷を行った。また、予め蒸留水を 10 分間凍結させて、製氷管上に氷結晶を生成させた後、試液を凍結させる場合（方法 C）には、試液投入後 30 分間製氷を行った。
4. 製氷終了後、冷媒の供給を停止し、製氷管の冷媒温度が凝固点以上に達した時点でエアレーションを停止した。
製氷管の冷媒温度の上昇に伴い、剥離・浮上した氷を回収する。
5. 取り出した氷は、適当な大きさに分割後、0℃の蒸留水中に 10 秒間浸して、氷表面を洗浄した。
6. 融解後、電気伝導度計により電気伝導度、COD メーターにより COD の測定を行った。

2-1-5.分析

試液と氷融解液の COD は、COD メーター（HC-407, Central Kagaku Corp., Japan）を用いて測定した。COD メーターによる COD 測定原理は、次の通りである。あらかじめ定量過剰に加えた過マンガン酸カリウムと試液中の有機物を十分に加熱反応させた後、残存する過マンガン酸カリウムを滴定により定量する。また、試液と氷融解液の電気伝導度は、電気伝導度計（CM-14P, TOA Electronics Ltd, Japan）を用いて測定した。

生成した氷融解液の COD の測定値は、種晶となる管状氷結晶の融解に伴い希釈の影響を明らかに受ける。従って、方法 C の場合の COD 値は、種晶の氷厚を考慮して補正した。

2-2.アジテーション攪拌式平板型晶析装置

2-2-1.試料

エアレーション攪拌式管状晶析装置の場合と同様に、擬似排水としてペプチド系人工基質を用いた。擬似廃水の詳細な組成は表 2-1 に示している。

2-2-2.実験装置

図 2-4 に実験装置の概観写真を示す。

図 2-5 は、実験装置の構造図である。平板型の製氷器を含む装置容積 $3.66 \times 10^{-3}(\text{m}^3)$ の装置を製作した。装置サイズも同図に記載する。構成機器は、アルミ製の平板型熱交換器、ブラインクーラー、攪拌機であり、測定機器として、測温抵抗体、熱電対、氷厚目盛り、レコーダーを使用した。装置への霜の付着と外部からの熱の侵入を最小限にするために、装置底部と側面は厚さ 30mm のアクリル板で製作した。サンプル注入口は、装置上部に一ヶ所設け、サンプル供給時以外は、シリコン栓で蓋をした。

装置天井面には、アルミ製の平板型熱交換器を取り付けた。氷層は、この平板型熱交換器上に生成した。平板型熱交換器には、異なる温度の冷媒（30%エチレングリコール溶液）を供給するため、温度制御装置付きの 2 機のブライン循環装置を取り付けた。

一つは、製氷用 (RTE-210, M&S Instruments Trading Inc., Japan) で、もう一つ (RTE-100, M&S Instruments Trading Inc., Japan) は、平板型熱交換器上に生成した氷結晶を融解して剥離するために使用した。製氷用のブライン循環装置のブライン温度を、平板型熱交換器での所望設定温度よりも 2°C 低く設定した。予備実験により 2°C 低くすれば、平板型熱交換器で所望の冷媒温度を達成できることを確認したためである。氷剥離用のブライン循環装置のブライン温度は、 0.5°C に設定した。両者は、使用時にバルブ（三方弁）操作により切り替えた。

攪拌モーター (SCR-110, Iuchi, Japan) にスクリュウタイプの攪拌羽根を取り付け、溶液の攪拌を行った。試液は、邪魔板で上下に区切られた矩形の装置内部を一定の流速で循環させた。

冷却板出入口のブライン温度は測温抵抗体により、また槽内の溶液温度は熱電対によりそれぞれ各 1 箇所ずつ測定し、レコーダー (μ R1800, YOKOGAWA, Japan) に電圧値の変化として受信させ、温度表示および記録を行った。生成した氷結晶の厚みは、冷却板表面を基準として、mm 単位の日盛りで目測した。

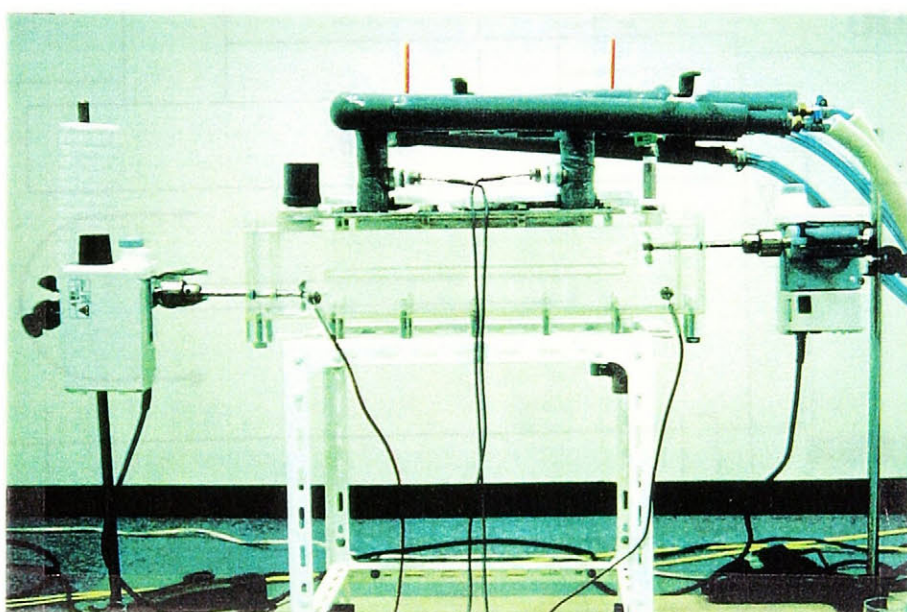


図 2 - 4. アジテーション攪拌式平板型晶析装置外観写真

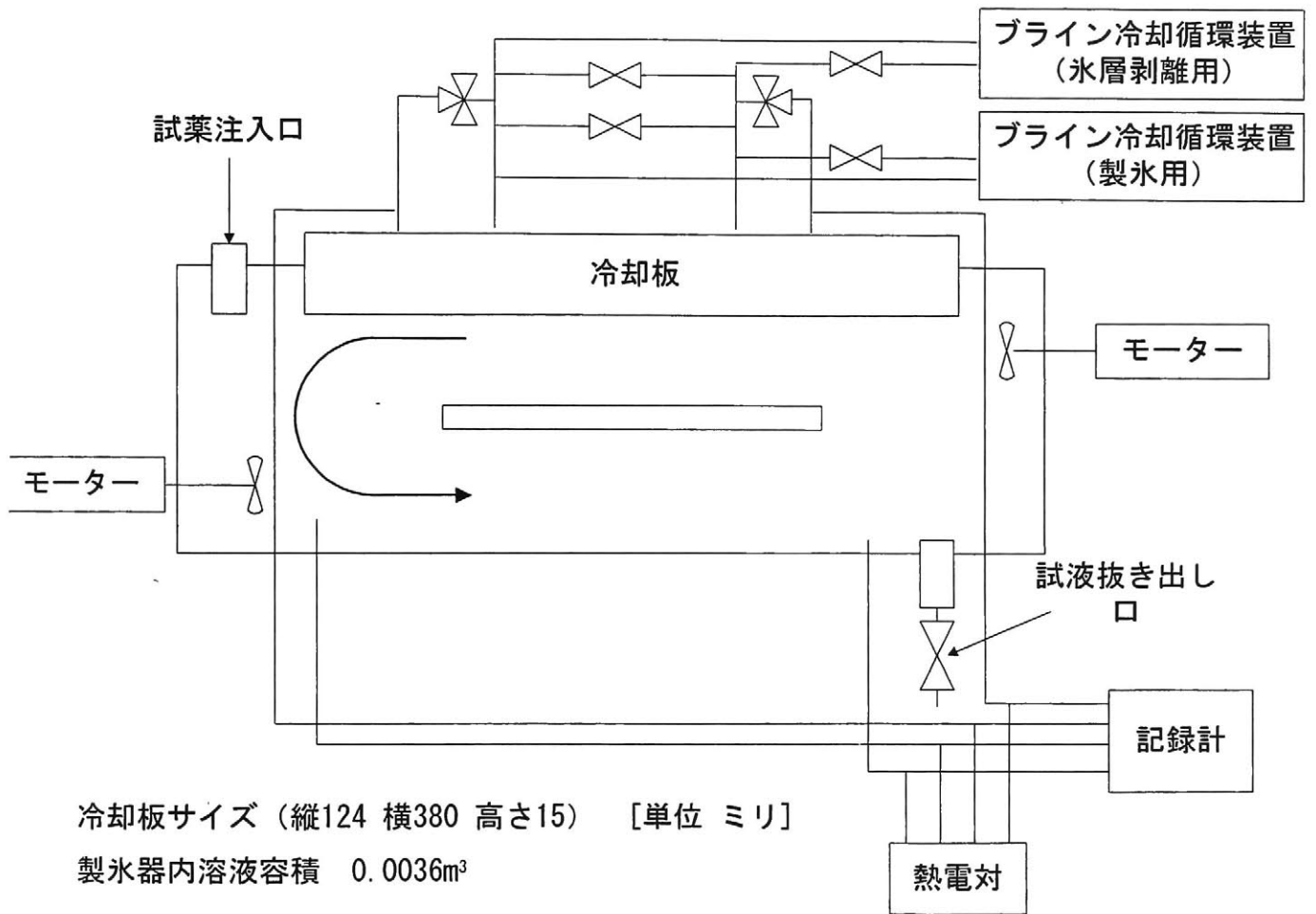


図2-5. アジテーション攪拌式平板型晶析装置

2-2-3. 検討事項

生成する氷結晶への有機物取込みに及ぼす影響について以下の項目を検討した。

1. 種晶の有無

冷却板上に予め氷結晶を生成し（以下断りなき場合、これを種晶とする）、凍結開始時の初期過冷却度の発生を抑制する場合と、種晶なしで過冷却状態解除後、冷却板上に直に氷結晶を成長させる場合とについて生成する氷結晶中への有機物の取り込みへの影響を検討した。

2. 攪拌速度による違い

攪拌機の攪拌速度を以下の設定し、生成した氷結晶への有機物の取り込みに対する攪拌速度（液流速）の及ぼす影響を検討した。

攪拌速度設定値 0、100、300、600、1000rpm

ここで、流れの状態を規定する無次元数レイノルズ数（以下 Re 数）を以下の式より各攪拌速度について計算した。

$$Re = D_e \rho u / \mu \quad \dots (3-1)$$

$$D_e = 4 S / l_p \quad \dots (3-2)$$

D_e は代表長さ、 ρ は流体密度、 u は平均流速、 μ は流体粘度、 S は流れの断面積、 l_p は、流体が接触している固体壁周辺の長さすなわち浸辺長である。

ペプチド系人工排水の流体密度、流体粘度は、水と近似できると考え、文献から引用した数値を用いた。平均流速は、超音波流量計を用いて測定し、代表長さは、装置寸法から計算した。その結果、各攪拌速度に対する Re 数は 0(0rpm)、1083(100rpm)、3703(300rpm)、7838(600rpm)、13460(1000rpm) と計算された。装置内流れを、円管内流れと近似して、Re 数 < 2100 を層流、2100 < Re 数 < 4000 を遷移域、4000 < Re 数を乱流とすると、攪拌速度 100rpm 以下では層流、300rpm は遷移域、600rpm 以上の場合には乱流となる。溶液の流速と氷結晶成長の関係の評価に、粘度を考慮した無次元数レイノルズ数の導入は、溶液の種類に因らない上、スケールアップの際の各スケール間の比較検討に有効であると考えられる。

3. 有機物濃度による違い

擬似排水のポリペプトン濃度を 2[g/l]、5[g/l]、10[g/l] と変えて凍結実験を行い、生成氷結晶への有機物の取り込みに対する有機物濃度の及ぼす影響について検討した。

4. 溶液温度による違い

凍結実験開始時の試液投入温度を 0℃、2℃、5℃ と変えた場合に生成した氷結晶への有機物の取り込みに初期液温度の及ぼす影響を検討した。

5. 冷却板温度による違い

冷却板における冷媒温度が (1) -5℃ (2) -10℃ の二通りの場合に生成した氷結晶への有機物の取り込みに冷却板温度の及ぼす影響を検討した。但し、冷却板温度-5℃での実験は、5℃のポリペプトン濃度 5[g/l]の擬似排水を用いて種晶なしの場合についてのみ行った。

6. 氷表面への有機物付着確認試験

実験で生成した氷融解液の COD が、氷結晶中に取り込まれた有機物に由来するものかそれとも洗浄後、氷表面に残留・付着した有機物に由来するかを確認するために以下の手順で実験を行った。

- (1) 清水により熱交換器表面に氷結晶を生成した。ここで、氷結晶中に溶質は含まれない。
- (2) 冷媒温度をサンプルの凍結が進行しない 0.5℃に変更した。
- (3) 清水を擬似排水と置換し、擬似排水中に氷結晶を 30 秒間浸漬させた。
- (4) 氷を取り出し、0℃の氷水中で 10 秒間洗浄した。
- (5) 氷を小片に破碎し、氷融解液の COD を測定した。

2[g/l]、5[g/l]、10[g/l]の各ポリペプトン濃度の溶液に対して、洗浄後、氷表面に残留する有機物量について検討した。

2-2-4. 実験手順

実験手順は以下の通りである。

1. 試液は、各試験前にそれぞれ 0℃、2℃、5℃となるように冷蔵庫で予冷した。その後、試液を装置内部に供給した。
2. 攪拌機による試液の攪拌と同時に、熱交換器に製氷用のブラインを循環させ、製氷を行った。
3. 製氷は、種晶なしの場合には、氷厚が 5mm に達するまで行った。氷厚は、定規を用いて目視により測定した。
4. 製氷終了後、生成した氷結晶を剥離するため、冷媒の循環経路を変更した。
5. 冷却板温度が氷点以上になった時点で攪拌を止め、剥離した氷を取り出した。
6. 取り出した氷結晶の表面を 0℃の氷水中で 10 秒間洗浄した。
7. 氷層をいくつかの小片に破碎し、氷融解液の COD と電気伝導度を測定した。

種晶製氷を行うときは、まず清水中から厚さ 5mm の氷層を生成した後、剥離用ブライン循環に切り替え、冷却板温度が氷点以上になった時点で試液を供給し、再度製氷用ブライン循環に戻し、氷厚 10mm に達するまで製氷を行った。試液から生成される氷結晶の純度を計算する際に、清水より生成される清澄な種晶の割合を考慮し補正した。

2-2-5.分析

試液と氷融解液のCODを、CODメーター（HC-407, Central Kagaku Corp., Japan）を用いて測定した。また、試液と氷融解液の電気伝導度を、電気伝導度計（CM-14P, TOA Electronics Ltd, Japan）を用いて測定した。

2-3.パイロットプラント試験

2-3-1.試料

パイロットプラント試験は、実際の排水の代替としてグルコース溶液を用いて行った。COD2600～5800ppmのグルコース溶液を試験に用いた。和光純薬から購入した市販のグルコースを本実験を通じて試験に用いた。

2-3-2.装置構成

パイロットプラントの概観写真を図2-6に示す。

製氷器容積をラボスケールの100倍にスケールアップしたパイロットスケールの晶析装置を前川製作所守谷工場内に製作した。

図2-7は、凍結排水処理パイロットプラントのフロー図である。製氷器及び各タンクの容積も同図に記載する。システムは大別して、排水を凍結させる製氷器ユニット、冷媒を冷却するためのコンプレッサーユニット、氷と各種溶液の貯留のためのタンク、そしてポンプ・配管等補機類から成る。

図2-8に示す様に、製氷器部も、3つのパートから構成される。最上部が、砕氷機を収納している部分、その下が、32本の角型の製氷管（縦57横56高さ2000）を井戸の井桁の様に8行4列に配置した製氷部分、最下部が、製氷器内の溶液の攪拌装置を収納した部分である。図2-8に製氷器の構造と氷のサンプリングのための製氷管部位を模式的に示している。製氷器の単位設置面積当たりの製氷管の収納数を最大にするため製氷管の形状は角型を採用した。

図2-9に、製氷管内での氷厚の成長と濃縮度の関係の概念図を示す。角型の製氷管内4辺方向から内側に凍結が進行する。生成する氷層中に溶質を含まないとすると、凍結の進行に伴い、体積比濃縮率が指数的に増大可能な製氷器構造とした。但し、実際には、濃度上昇に伴い攪拌が困難になること及び氷厚抵抗の増大による製氷時間の延長などとの兼ね合いから所望の濃縮度合いが決定される。

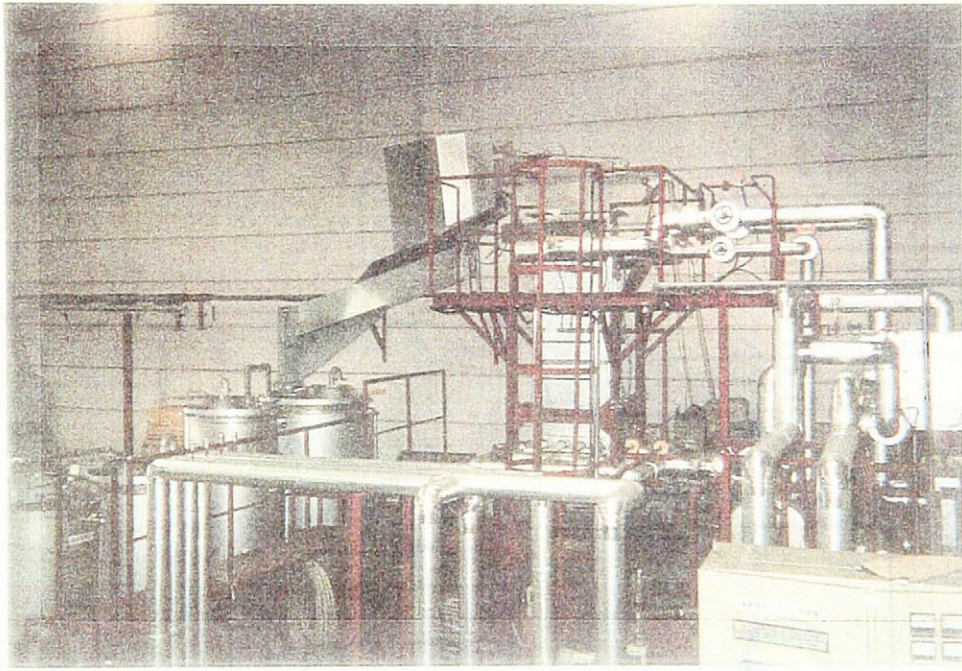


図 2 - 6. パイロットプラント外観写真

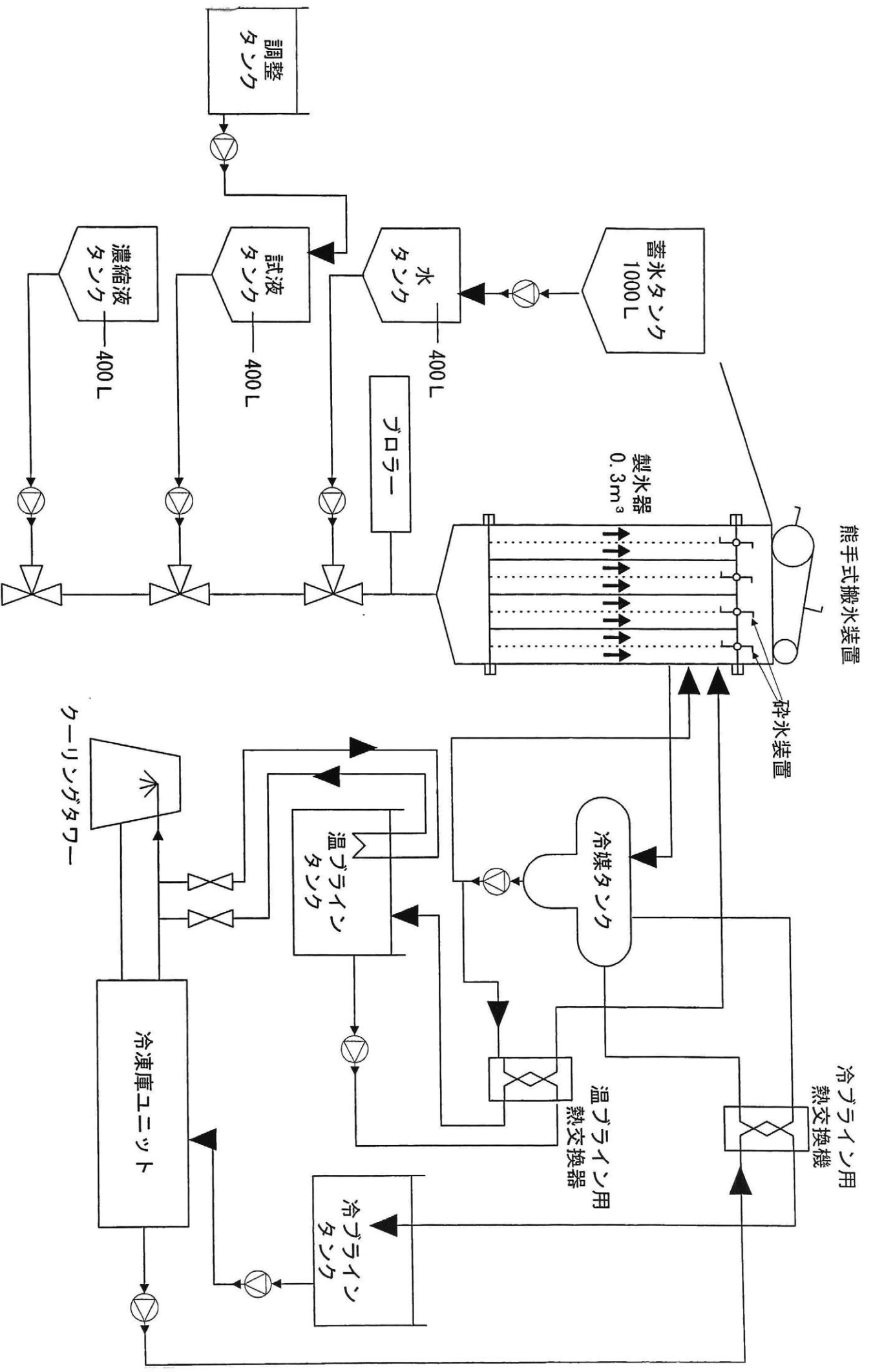


図2-7. 凍結濃縮パイロットプラント フロー図

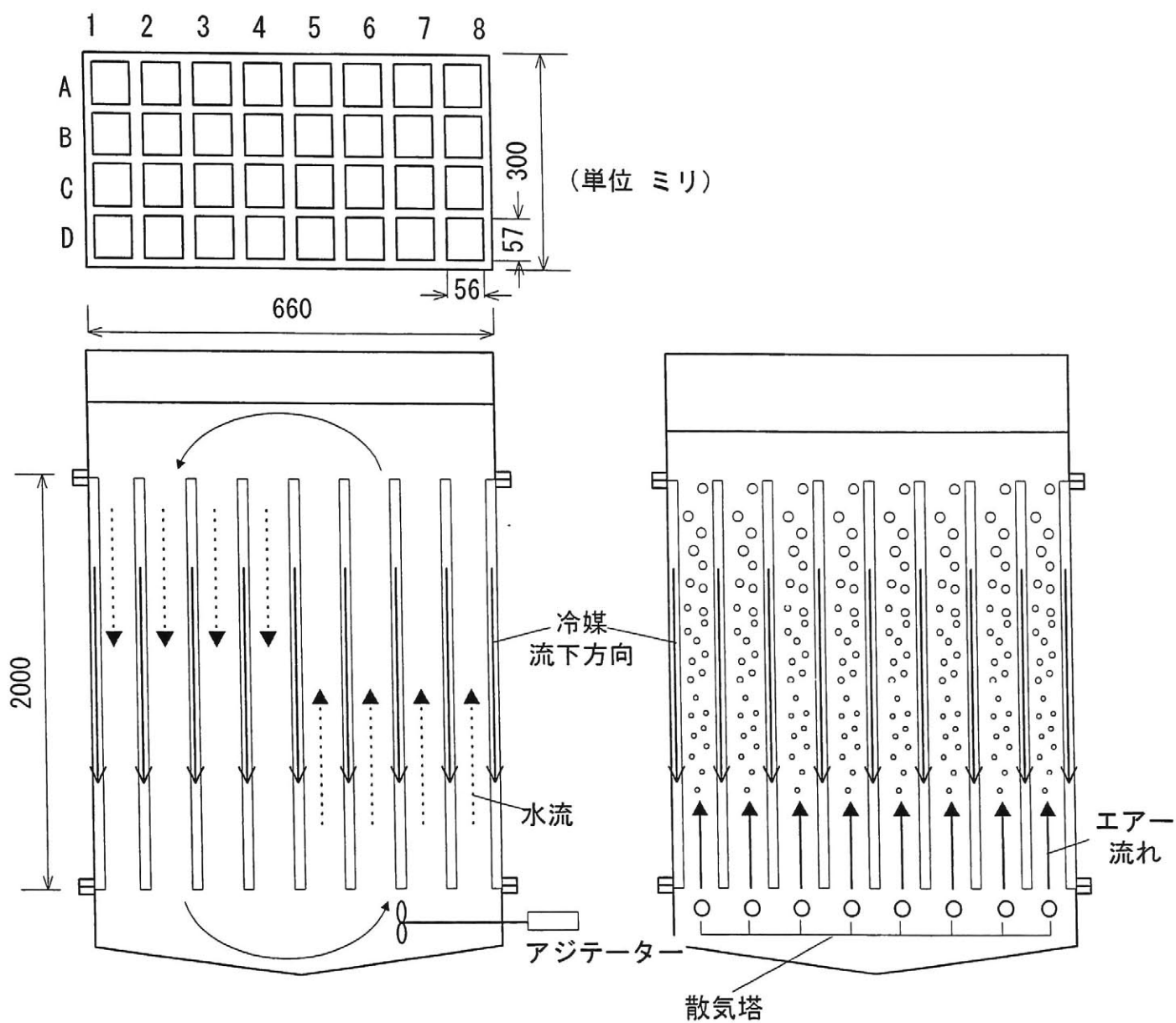
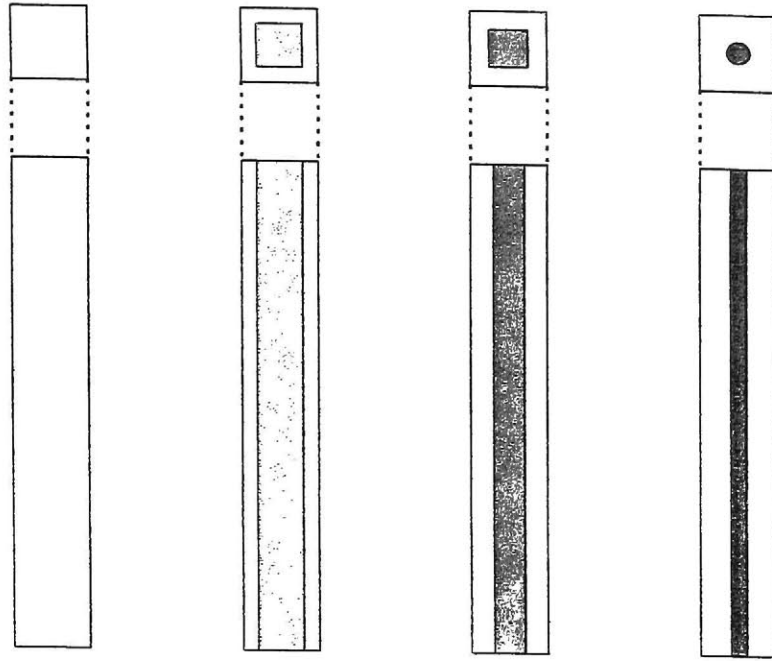


図 2 - 8. 製水器構造模式図

上 : 製水管配置

下左 : アジテーション攪拌の場合

下右 : エアレーション攪拌の場合



製氷管内の凍結進行模式図

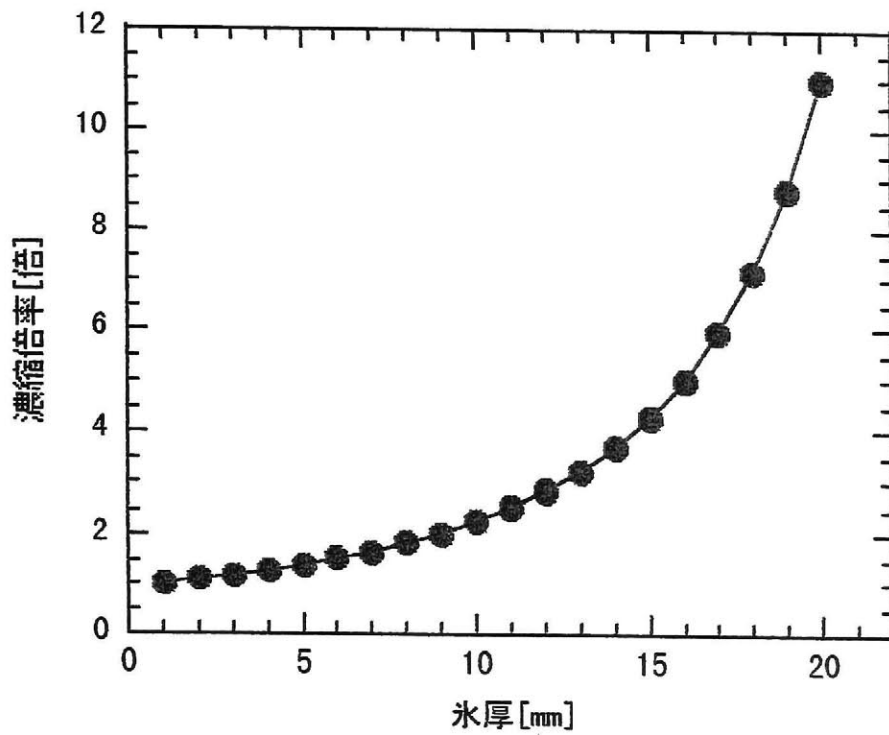


図 2 - 9. パイロットスケールの製氷管での氷厚と濃縮倍率の関係

製氷中、溶液は製氷器内で攪拌した。比較のため、2種類の攪拌方式を検討した；1つは、プロペラによる攪拌であり、もう1つは、エアレーションである。図2-8の左側に示した通り、製氷器最下部に格納したアジテーターによるプロペラ攪拌では、製氷管部位1~4で下向き、5~8で上向きに溶液が循環した。エアレーションの場合には、ブロワーに連結した製氷器最下部の散気塔からの散気により、各製氷管上向きの流れを達成した。製氷器内の溶液の総容積は、アジテーターと散気塔を格納するための容積が異なるため、アジテーションの場合には0.382m³、エアレーションでは0.308m³に減少した。エアレーションの場合には3A,3D,6A,6D部位から、アジテーターによる攪拌の場合には1A,4A,5A,8A部位からサンプリングした。サンプリング部位は、エアレーションの場合には、製氷管内の流速が各製氷管ほぼ同一と考えて決定した。一方、アジテーターによる攪拌の場合には、流速の測定結果より、今回のアジテーターの収納部位と製氷器の構造的関係から製氷管毎の流速のばらつきが観測されたため、最も流速の速い部位と遅い部位を含む様に選択した。

アルミ製の製氷器及び冷媒配管は、外部からの熱侵入を最小にするために断熱剤で防熱した。凍結は、各製氷管外部を下降する冷媒と溶液との熱交換により製氷管内部に進行する。冷媒と被凍結流体との熱交換は向流方向に行った。製氷中、液状の冷媒フロン C318 (C₄F₈) が冷媒受槽から製氷器上部へポンプで供給される。冷媒が、製氷器上部から分配されると、各製氷管外部の冷媒流路を下向きに流れる。冷媒の流速の設計値は、80l/minとした。製氷管内部の溶液との熱交換の結果、冷媒の気化が起こる。ガス化した冷媒は、コンプレッサーにより冷却された冷ブライン（エチレングリコール）との熱交換により再び液化し、冷媒受槽に戻るといったサイクルを繰り返す。

製氷終了後、濃縮液は濃縮液タンクに回収した。氷を取り出す際には、氷表面洗浄のため、清水を清水タンクから製氷器下部から供給した。洗浄終了後、ガス化した冷媒を製氷管外部に供給し、製氷管表面からの氷の剥離と上部への浮上を行った。

コンプレッサーの冷却のためのクーリングタワーの循環水により温められた温ブラインとの熱交換により冷媒のガス化を行った。剥離後浮上した氷は、製氷管上部で各製氷管に跨る様に設置した楕円型の羽根付き棒の回転により砕いた。その後、製氷器上部へ浮上した氷は、搬送装置の熊手の回転によってシュートを通して蓄水タンクへ排出した。製氷器と各種タンク間の送液は、バルブの開閉のコントロールにより汚染なく行った。

冷媒温度、ブライン温度は熱電対を用いて、製氷器内およびタンク内の液温は測温抵抗体を用いて測定した。データは全てオンラインで計測し、レコーダー（LE3000、CHINO）に記録した。

2-3-3.検討事項

パイロットプラントでは、製氷器容積に関してラボプラントの約 100 倍のスケールアップを果たした。パイロットプラントでは、ラボプラントで得られた清澄な氷結晶を生成するための操作条件の再現性について以下の事項について検討した。

1. 氷結晶中への不純物取込みに及ぼす種晶の有無の影響
2. 氷結晶中への不純物取込みに及ぼす攪拌方式の違いによる流速の影響
3. 氷結晶中への不純物取込みに及ぼす溶液濃度の影響

さらに、実機規模で実用化を検討するためには、氷の生産性が重要な因子となるため、製氷量、濃縮効果についても検討した。

2-3-4.操作手順

運転の前に、ラインを冷却し、タンクジャケットに循環させることにより、試液の液温を 5℃に冷却した。これは、ラボ試験の結果から清澄な氷結晶を取り出すために、通常の水蓄熱システムとは異なり、必ずしも氷点付近まで予冷する必要はないことがわかったためである。5℃以上では種晶が融解してしまうし、冷却・製氷に要する時間が延びる。また、これより低くすると溶液の予冷のために余分に熱交換動力が必要となる。

1. 製氷器に清水を供給し、冷媒の温度を -11℃に設定して 5 分間種晶の製氷を行った。
種晶製氷中、清水を攪拌した。
2. 種晶製氷終了後、清水は抜き出し、試液を供給した。
3. 40 分間試液の製氷を行った。最初の 10 分間は、-2.5℃の冷媒を供給し、その後 30 分間は、-11℃の冷媒を供給した。冷媒温度は、ラボ実験の結果に基づき決定した。
この冷媒温度経過を再現することにより、生産性を損なうことなく、清澄度の高い氷結晶を得ることが出来た。
4. 製氷運転終了後、製氷器内の冷媒をレシーバーに回収した。攪拌を停止し、濃縮液を排出した。
5. 再び製氷器内に清水を供給し、攪拌により 30 秒間氷表面を洗浄した。
6. 氷剥離のためガス化した冷媒を供給した。
7. 氷剥離後、分析のサンプルとしていくつかの部位の氷をサンプリングした。その後、浮上した氷は、氷搬送装置により掻き出され、蓄氷タンクへ排出される。
8. 次の種晶製氷に必要な水量となるように、清水を注入し、一バッチの運転を完了する。
1~8 までの操作は全自動運転で行われる。

2-3-5.分析

ラボ試験との比較のため、試液および氷融解液のグルコース濃度は、CODメーター(HC-407、セントラル科学)によりCODを測定することによって評価した。

アジテーターによるプロペラ攪拌の場合には、流速はピトー管を用いて測定した。エアレーションの場合には、流速は、製氷器内を溶液で満たした時と空の時のブロワーの吐出圧の差から計算した。サンプル溶液の流速は、製氷管構造を考慮し、(3-1)式で定義されるレイノルズ数を導入して評価した。

製氷量は、製氷器内の水位上昇分から計算した。

2-4.パイロットプラントユーザー実証試験

2-4-1.試料

試験には、株式会社日本アーム滋賀工場より排出された亜鉛めっき廃水を使用した。

2-4-2.実験装置

パイロットプラント装置の概観写真を図2-10に示す。パイロットプラント装置は、株式会社日本アーム滋賀工場内の既設の廃水処理設備に隣接して設置した。装置の設計・施工は株式会社前川製作所が行った。

図2-11は、パイロットプラントにおける亜鉛めっき廃水処理フローである。製氷器内の溶液の攪拌には、エアレーション方式を採用した。そのため、製氷時の溶液容積は、 0.308m^3 であった。メッキアームの冷却槽のオーバーフローとして排出された亜鉛めっき廃水を、廃水受槽から凍結廃水処理パイロットプラントへ取水した。廃水は、試験に供する前に一旦廃水タンクに受け入れるが、凍結廃水処理パイロットプラント運転の結果得られた氷融解液との熱交換によって、 5°C に冷却した。また、生成した氷融解液の冷熱は、メッキアーム冷却のための工業用水の冷却にも使用した。さらに、隣接した事務所に水冷式のエアコンを設置し、氷融解液を実際の事務所空調に利用した。また、凍結処理後の濃縮廃水は、廃水受槽に戻し、既存の薬剤投入による凝集とイオン交換の組み合わせによる廃水処理によって処理した。

2-4-3.検討事項

メッキ工場に設置したパイロットプラントと同規模の装置で、実際の無機系のメッキ廃液の凍結処理試験を行い、パイロットプラントで有機系のグルコース溶液を用いて良好な製氷量・分離性能が得られた操作条件の再現性の確認を行った。また、取り出した氷を氷蓄熱として、工程の冷却・事務所空調に利用し、その負荷低減効果について検討した。

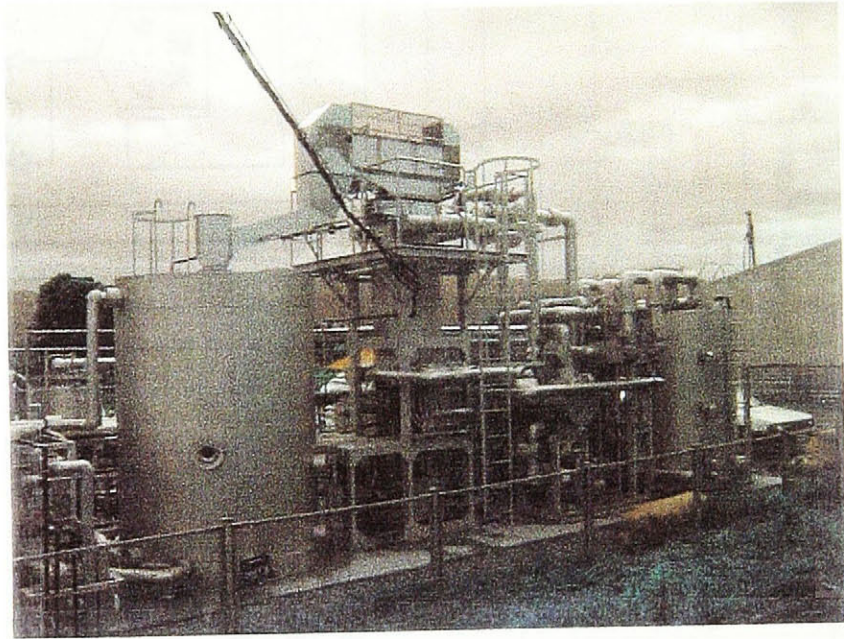


図 2 - 10. パイロットスケールユーザー試験プラント外観写真

2-4-4.操作手順

操作手順も 2-3-4.の手順と同様である。

2-4-5.分析

廃水原水・濃縮液・氷融解液の亜鉛濃度等の含有金属は測定業者に依頼し、JIS 法に基づき測定した。

製氷終了時の製氷器内の着氷量は、製氷時の製氷器内の水位上昇分より算出し、実際に蓄氷タンクに取り出した氷量は、氷融解時の蓄氷タンク内の水位上昇分から算出した。この差が、水分離時の融解ロスとなる。氷融解液の空調・冷却工程への利用負荷は、冷熱供給側・利用側の温度・流量変化をパソコンでオンラインモニタリングして算出した。

第3章 結果と考察

3-1 エアレーション循環方式管状晶析装置実験結果および考察

3-1-1 実験結果

図3-1(a)は、A,B,Cの各方法によりポリペプトン濃度5g/l (COD1820ppm)の排水中に生成した管状氷結晶の氷融解液のCODを示す。

表3-1.氷融解液のCODとCOD除去率

	方法A	方法B	方法C
COD[ppm]	570±25	45±4.3	16±2.5
除去率R[%]	69	98	99

表3-1は、各方法によりポリペプトン濃度5g/l (COD1820ppm)の排水中から生成した氷融解液のCODの測定値と、COD除去率を示す。

COD除去率R[%]は、原液CODから氷融解液CODを差し引いたものを原液CODで除したものである。この数値が高い程排水処理として良好な分離性能を持つことを意味する。

種晶添加を行わない方法Aにおいて、管状氷結晶中に30%以上のCOD源が残存しており、排水処理としての性能が低い結果となった。5g/lの擬似排水中では、粒状の氷結晶の添加(方法B)や製水管表面への氷結晶形成(方法C)と、いずれも種晶の添加は、排水中から生成する氷結晶の清澄化に有効であった。

図3-1(b)は、管状氷結晶を融解して得られた処理水の電気伝導度を示す。擬似排水の初期の電気伝導度は、 11.1×10^{-4} S/cmであった。図3-1(b)上に引いた直線は、日本の水道水の電気伝導度を示す。図3-1(b)からもやはり種晶添加の無い場合には、排水処理としての性能が明らかに低いことを示している。一方、方法Bと方法Cの場合、氷融解液の電気伝導度は、種晶添加を行わない場合よりも大きく減少し、水道水のそれよりも十分低いことを確認した。

図3-2(a)は、A,B,Cの各方法によりポリペプトン濃度10g/l (COD3800ppm)の擬似排水中に生成した管状氷結晶の氷融解液のCODを示している。表3-2は、各方法によりポリペプトン濃度10g/l (COD3800ppm)の排水中から生成した氷融解液のCODの測定値と、COD除去率を示す。

表3-2.氷融解液のCODとCOD除去率

	方法A	方法B	方法C
COD[ppm]	920±62	81±6.5	29±1.5
除去率R[%]	76	98	99

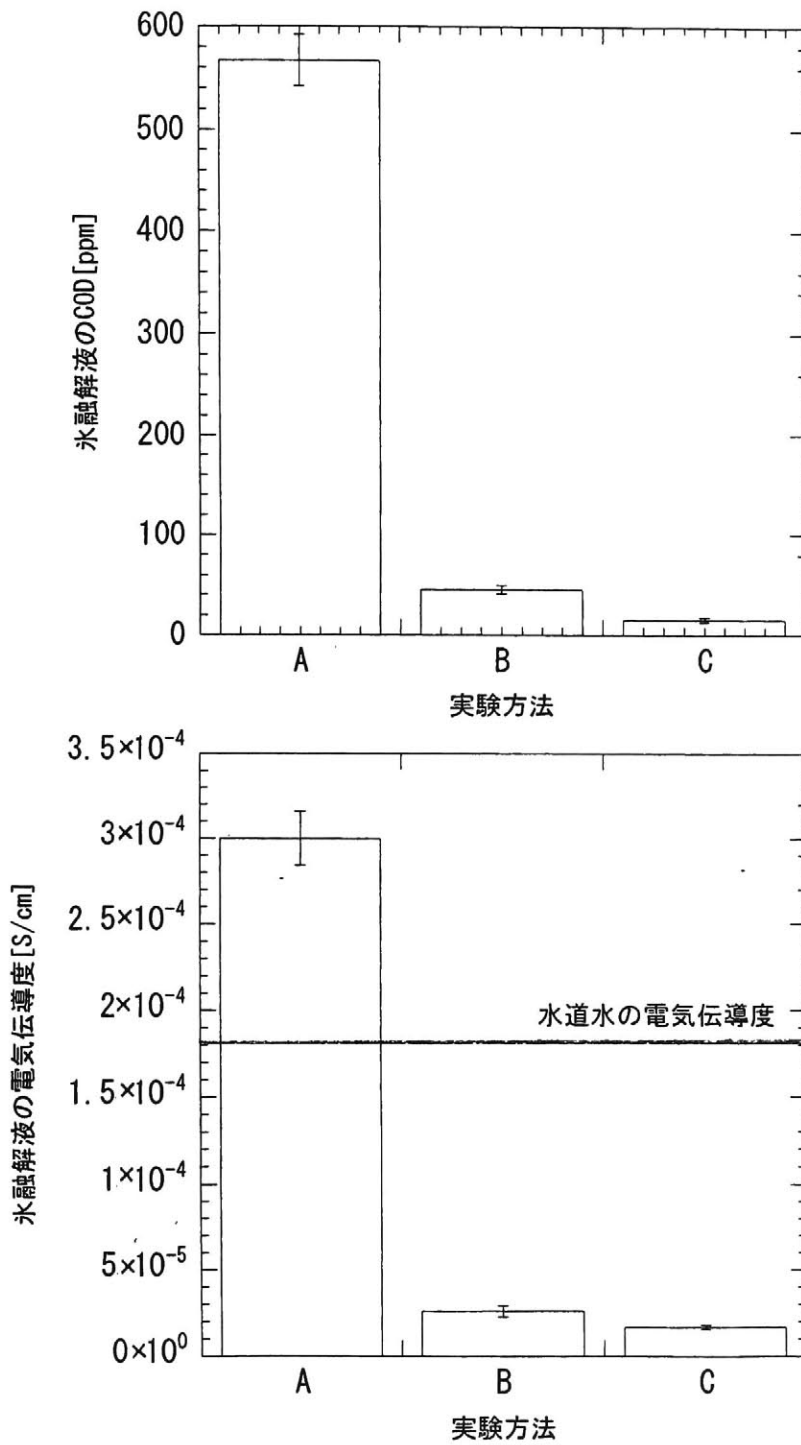


図3-1. 氷融解液のCOD及び電気伝導度
 (ポリペプトン濃度5[g/l]の場合)
 (原液COD1820ppm、原液電気伝導度 11.1×10^{-4} [S/cm])

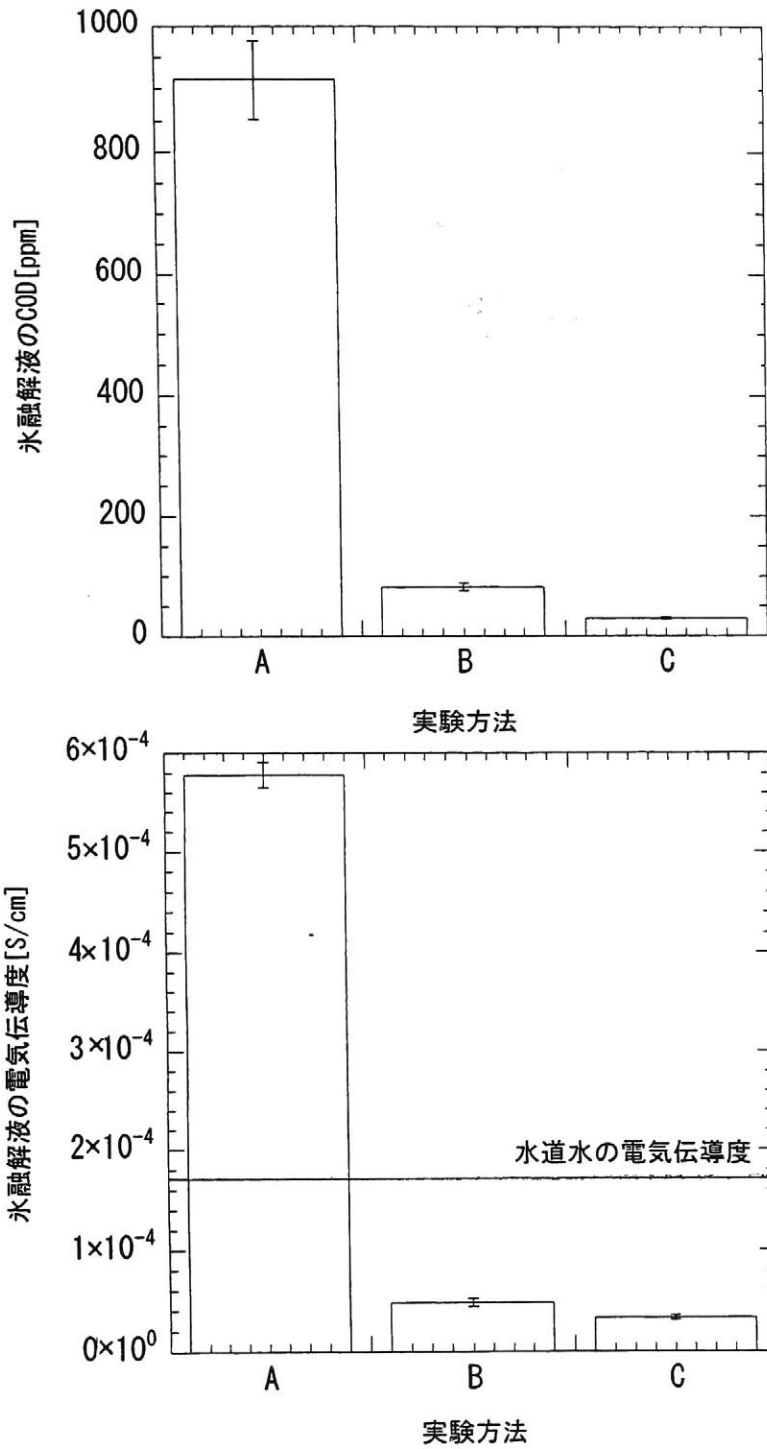


図3 - 2. 氷融解液のCOD及び電気伝導度
 (ポリペプトン濃度10[g/l]の場合)
 (原液COD3800ppm、原液電気伝導度 18.1×10^{-4} [S/cm])

ポリペプトン濃度を 10g/l と上昇させた場合にも、種晶の添加により、有機物の取込みを大きく減少出来ることがわかった。

図 3-2(b)は、管状氷結晶を融解して得られた処理水の電気伝導度を示す。擬似排水の初期の電気伝導度は、 18.1×10^{-4} S/cm であった。図 3-2(b)上にも、日本の水道水の電気伝導度を示す。電気伝導度に関しても、ポリペプトン濃度を 10g/l と上昇させた場合でも、種晶の添加により、塩類の取込みを大きく減少出来ることがわかった。

2 通りの種晶の添加方法を比較して、ポリペプトン濃度に関わらず、COD および電気伝導度いずれの結果からも、粒状の氷結晶を種晶とする場合（方法 B）よりも、製氷管表面へ生成した氷結晶を種晶とする場合（方法 C）の方が、清澄な氷結晶が得られることがわかった。これらの結果は、種晶添加特に種晶として予め管状氷結晶を製氷管表面に生成させる方式が、清澄な氷結晶を生成するのに極めて効果的であることを示唆している。

3-1-2 考察

溶液の過冷却凝固において、生成する氷結晶は、その過冷却度に応じて平滑、針状、樹枝状、六方晶形状など様々な形態を示す。一般的に、 0.5°C 以上の過冷却状態は、針状氷結晶成長を促進する。過冷却解除に伴い、微細な針状もしくは樹枝状氷結晶が生成すると、その間隙に COD 源となる有機物や無機塩類が取り込まれ、その後氷結晶成長と共にそれらが封入されてしまい、結果生成する氷層純度が低下すると考えられる。

今回、装置内を循環する溶液の温度変化を観測したところ、種晶の添加を行う実験方法 B,C においては、過冷却状態は発生しないことが確認された。しかしながら、種晶添加を行わない実験方法 A の場合には、約 1°C の過冷却度が発生した。

溶液本体が、凝固点に達する直前に粒状の氷結晶を種晶として添加する方法 B では、凝固点に達した時点で、既に系内に氷結晶が存在するため、溶液本体に大きな過冷却状態が発生することはない。但し、製氷管の冷却面表面で局所的に過冷却状態が発生し、それに伴う針状氷結晶の生成を完全に防止することは出来ない。

一方、製氷管表面に予め生成した管状氷結晶を種晶とする方法 C では、製氷管内部の冷却面を均一に覆うので、局所的な過冷却状態の発生を回避することが出来る。

このように、種晶添加を行う場合には、過冷却状態を発生しないため、樹枝状氷結晶が成長せず、製氷管内に平滑な表面の氷結晶成長が進行する。この氷結晶表面構造では、溶質の取り込まれる間隙が殆どないため、清澄な氷結晶が得られるものとする。

種晶として管状氷結晶を事前に形成することは、工程数も増え、さらにその形成に余分のエネルギーが必要となり非効率的に思われるかもしれない。製氷器伝熱面表面を多孔板構造として、その凹面に先に氷結晶が生成することを利用して過冷却度を防止する方法も提案されている⁽⁷⁹⁾。しかし、今回、清水による種晶の添加のみで、過冷却度の発生を抑え、氷層中への不純物の取込みを激減させることが出来た。また、種晶の融解潜熱の一部は、いずれ氷点まで冷却される試液との熱交換にも用いられる。

製氷器の材質には、値段と熱伝導度の高さ、加工の容易さなどからアルミニウムが適すると考える。アルミニウムに対して影響を及ぼさない清水から生成した氷結晶で製氷管表面を覆うことにより、排水中の成分の接触による製氷管表面の腐食も防止出来ると考える。

3-2 アジテーション攪拌式平板型晶析装置実験結果および考察

3-2-1 結果

3-2-1-1.氷純度に及ぼす種晶の影響

図 3-3(a)-(c)は、各ポリペプトン濃度における氷結晶中への有機物の取込みに及ぼす種晶の有無と流速の影響を示す。横軸は、Re 数、縦軸は、氷融解液の COD を原液 COD で割った無次元化したもので、氷結晶中への有機物の取込みの割合を表す。図 3-3(a)-(c)は、それぞれ擬似排水中のポリペプトン濃度 2g/l (670ppm)、5g/l(1820ppm)、10g/l(3800ppm) (括弧内は、各ポリペプトン濃度の COD に相当する) の結果を示す。図には、種晶があるときと、ないときの両方の結果を示している。晶析開始時の各サンプル液の温度は、5℃であった。熱交換器上に氷層が観察され始めるとき、試液本体の液温は依然氷点以上であり、特に Re 数が高いときに顕著であった。

これらの図から明らかに、Re 数すなわち流速が高くなるほど、氷融解液の COD が減少することがわかる。表 3-3 は、Re 数 3700 と 13500 のときの各ポリペプトン濃度における氷融解液の実際の COD 値を示している。

表 3-3. 各 Re 数における氷融解液の COD 一覧表

ポリペプトン濃度[g/l]	COD[ppm]	種晶	Re 数[-]	
			3700	13500
2	670	有	24±14	30±18
2	670	無	73±23	8.6±2.3

ポリペプトン濃度[g/l]	COD[ppm]	種晶	Re 数[-]	
			3700	13500
5	1820	有	15±3.2	16±5.6
5	1820	無	120±11	12±1.3

ポリペプトン濃度[g/l]	COD[ppm]	種晶	Re 数[-]	
			3700	13500
10	3800	有	210±67	29±7.2
10	3800	無	1200±360	36±2.4

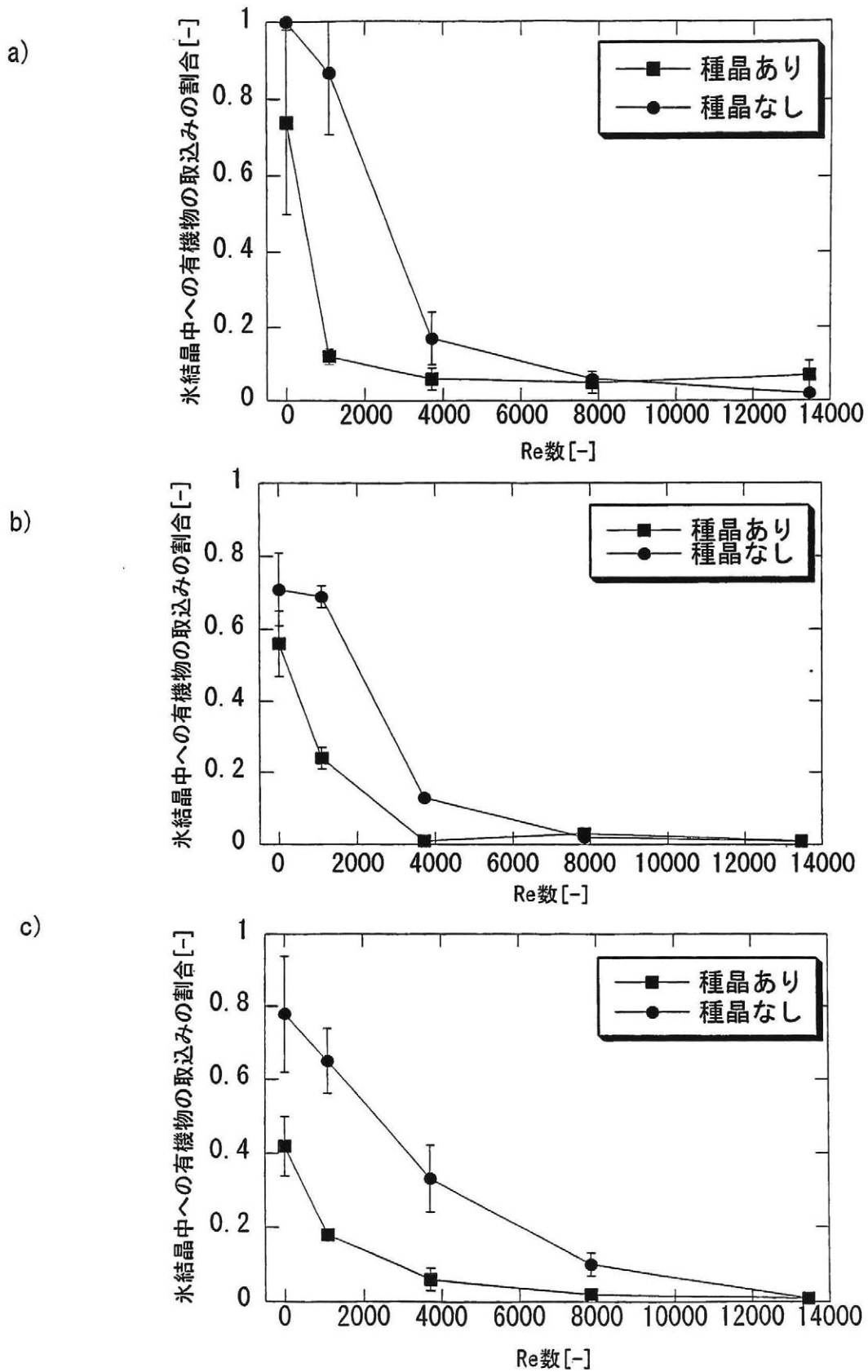


図 3-3. 氷結晶中への有機物取込みに及ぼす種晶の有無と流速の影響

(a: ポリペプトン濃度 2[g/l]

b: ポリペプトン濃度 5[g/l]

c: ポリペプトン濃度 10[g/l])

種晶の添加は、特に Re 数の低い領域で氷結晶中への有機物の取り込みの低減に効果的であることがわかった。また、Re 数の高い領域では、種晶を添加しない場合でも有機物の取り込みの少ない清澄な氷結晶が得られることがわかった。

図 3-4(a)と(b)は、各ポリペプトン濃度における氷結晶中への塩類の取込みに及ぼす流速の影響を示す。横軸は、Re 数、縦軸は、氷融解液の電気伝導度を原液の電気伝導度で割った無次元化したもので、氷結晶中への塩類の取込みの割合を表す。図 3-4(a)と(b)のポリペプトン濃度は、それぞれ 2、10g/l である。この実験シリーズでは、種晶は用いていない。

図 3-3 と同様、Re 数即ち流速が高くなるほど、塩類の氷層中への取り込みが減少する傾向が観測された。図 3-4 から、Re 数の高い領域では、各ポリペプトン濃度において、擬似排水中から生成した氷融解液中にほとんど塩濃度が検出されないことがわかった。

3-2-1-2.氷純度への冷媒温度の影響

冷媒温度の氷純度への影響は、種晶なし・初期の液温 5°C の条件下、ポリペプトン濃度 5g/l の擬似排水を用いて検討した。平板型熱交換器での冷媒温度は、-5°C と -10°C に制御された。擬似排水の氷点の測定値は -0.7°C であった。図 3-5 は、冷媒温度をパラメータとした場合の、Re 数と氷結晶中への有機物の取込みとの関係を示す。図 3-5 より、氷結晶中への有機物の取り込みに冷媒温度は影響しないことがわかった。

3-2-1-3.氷純度への初期液温の影響

各ポリペプトン濃度の擬似排水において、液温を 0°C、2°C、5°C と変化させて、生成する氷結晶中への有機物の取込みに及ぼす初期液温の影響について検討した。ポリペプトン濃度 2、5、10g/l の擬似排水を用い、冷媒温度 -10°C、流速 0.3m/s (Re 数 14300 相当) の条件下で試験を行った。図 3-6(a)-(c)は、各ポリペプトン濃度において、氷結晶中への有機物の取込みに及ぼす初期溶液温度の影響を示す。同じ氷厚に達するまでの製氷時間は、初期液温により異なり、初期液温が低くなるほど、一定の氷厚に達する時間は短い、氷結晶中への有機物の取込みも増加した。

3-2-2 考察

擬似排水中に層状晶析により清澄な氷結晶を生成するための条件を明らかにした。この際、高い純度の氷層を生成するために、種晶の添加は必ずしも必要ではなかった。製氷器内へ投入時の液温を氷点以上の高い温度にしておくこと、レイノルズ数が 10000 以上となるように熱交換器表面の液流速を高くすることが高く保つことが、今回試験に使用した排水中から清澄な氷結晶を生成するために必要であった。3-1-1 に示したエアレーション循環方式管状晶析装置での試験では、エアレーション循環方式により達成される液流速が、今回の研究で清澄な氷結晶を生成するのに必要とされる流速に比して遅いため、種晶添加の無い場合には、清澄度の低い氷結晶が生成された。

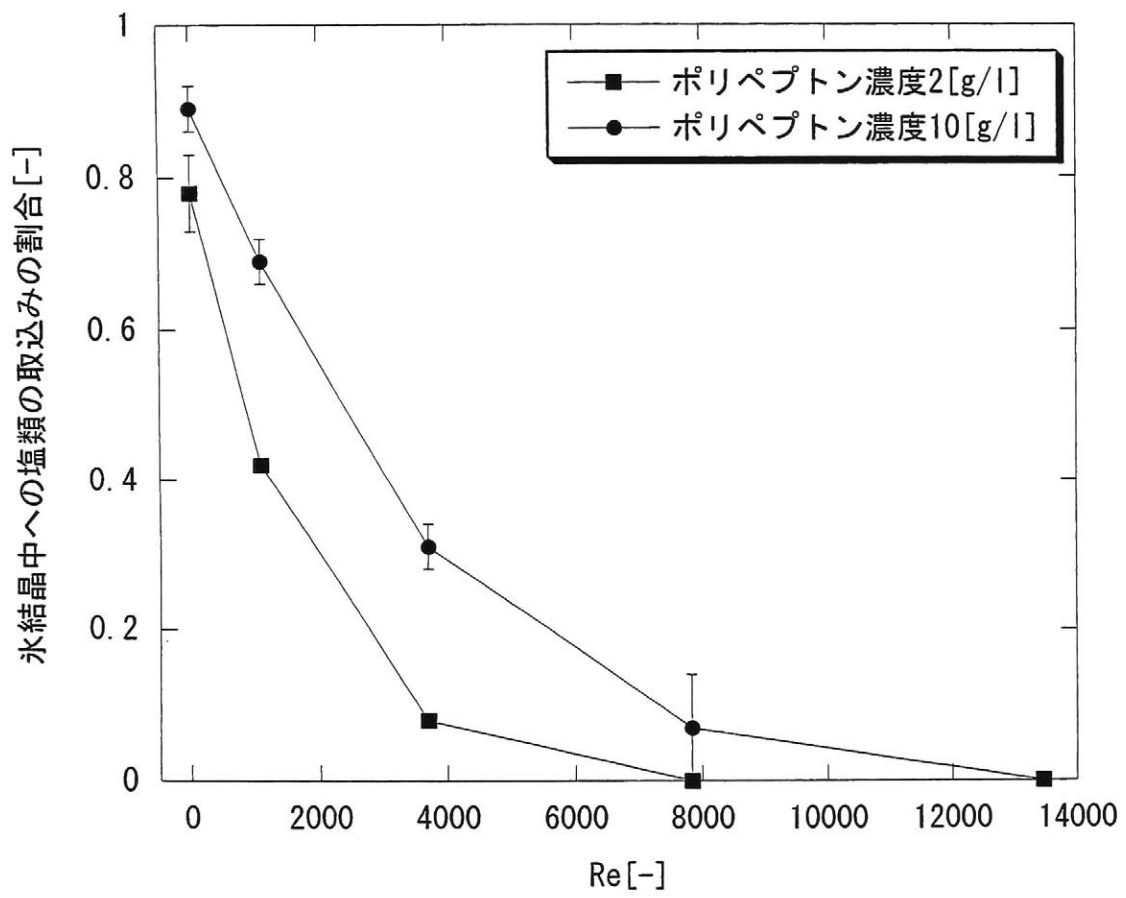


図3 - 4. 氷結晶中への塩類の取込みに及ぼす溶質濃度と流速の影響

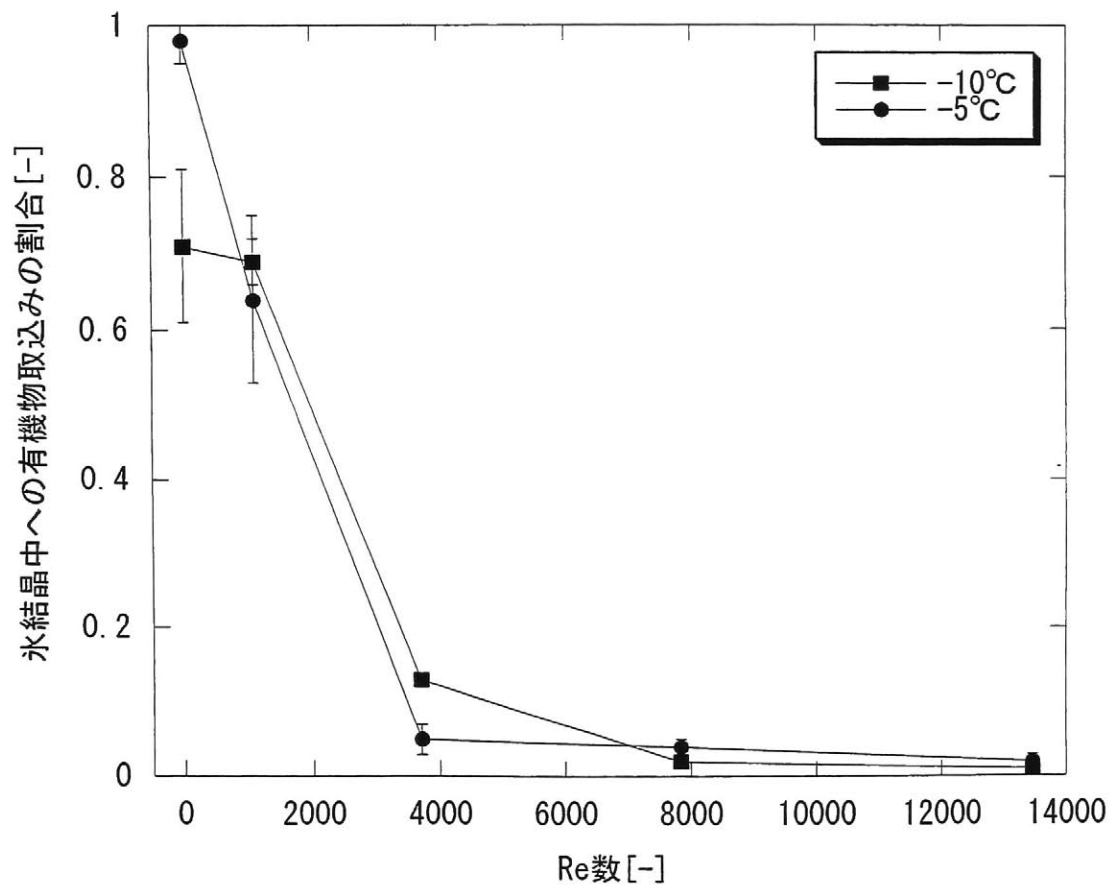


図 3 - 5. 氷結晶中への有機物の取込みに及ぼす冷却板温度の影響

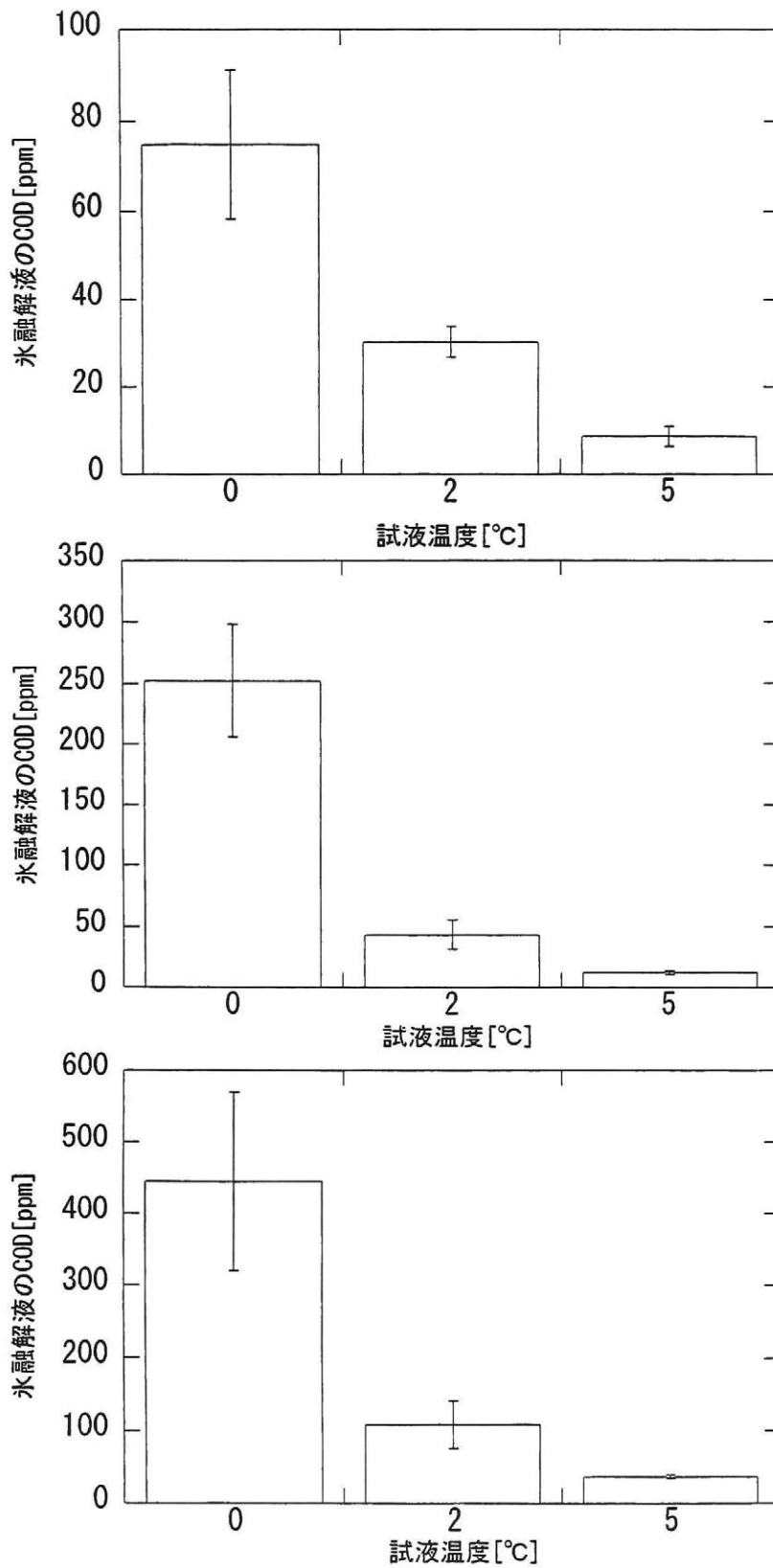
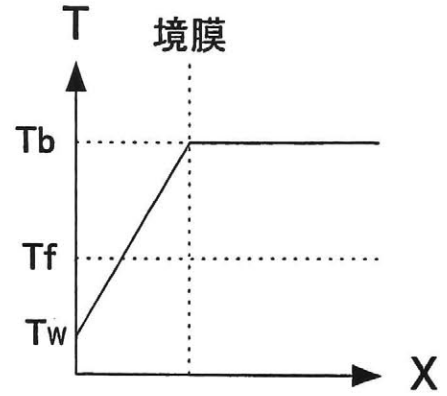
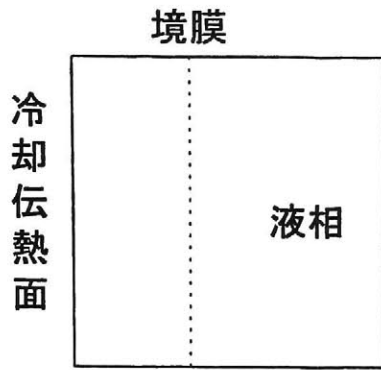


図 3 - 6. 氷結晶中への有機物の取込みに及ぼす初期溶液温度の影響
 (a:ポリペプトン濃度 2[g/l]
 b:ポリペプトン濃度 5[g/l]
 c:ポリペプトン濃度 10[g/l])

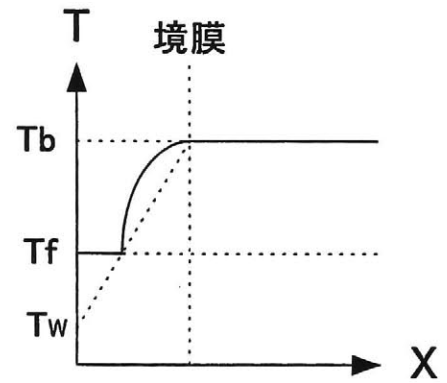
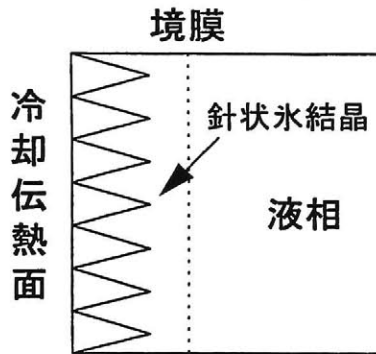
今回、種晶添加なしで、熱交換器の冷媒温度 -5°C でも -10°C でも清澄な氷結晶を生成出来た。種晶添加の無い場合には、熱交換器近傍の温度は、氷点以下に急激に低下するため、過冷却状態に達する。大きな過冷却状態では、潜熱を放出して過冷却状態を解除するために、針状氷結晶が生成される。この瞬間、排水中の成分は針状氷結晶間に閉じ込められ、結果として生成する氷層の純度が低下する。従って、レイノルズ数の低い領域では、純度の低い氷結晶が生成した。しかしながら、レイノルズ数の高い領域では、冷却面近傍の温度はやはり低いにも関わらず、清澄な氷結晶が生成出来た。

この場合の氷結晶成長を説明するために、齊藤らの提唱した非定常凝固過程とその温度分布についてのモデル⁽⁸⁰⁾を参考に、溶液が流動することにより冷却面近傍に形成する境界膜の概念を導入して、図3-7に示す以下の機構を考えた；冷却面表面を溶液が流動することにより、溶液本体と冷却面の間に境界膜が形成される。乱流域での熱交換器表面流速が速くなればなるほど、薄膜層は、より薄くなる。液流速が十分に速い場合、液本体に温度分布はないが、境界膜では、冷却面に対して、垂直方向に線形の温度分布が形成される。突如、何らかの刺激により過冷却が解除されると、熱交換器表面に多数の微細な針状氷結晶が発生する。針状氷結晶が占有している領域の温度は、氷点であろうと考えられる。熱交換器表面近傍以外の溶液の温度は氷点以上であるため、溶液側からの熱流入により、針状氷結晶は、その先端から融解する。しかしながら、冷媒により氷結晶成長方向とは逆方向に除熱されるため、針状氷結晶の根元部分から凍結が進行し、熱交換器上に平滑な氷層が形成される。この仮定の妥当性は、熱交換器上に氷結晶が形成された時点でもサンプル液温が氷点よりも高いという観測結果および初期液温が高いほど生成する氷結晶の清澄度が高いことを示す図3-6の結果からも裏付けられる。すなわち、初期液温が高い程、境界膜と冷却面との温度分布の勾配が大きく、液側からの入熱が大きいため、稠密な氷層が短時間に生成するのに対して、初期液温が低い場合には、境界膜と冷却面との温度分布の勾配が小さく、液側からの入熱が少ないため、冷却面方向からの凍結の進行により不純物を取り込んだ氷層が形成されると考えている。また、 -10°C という低い冷媒温度においても、清澄な氷結晶を生成出来るというのは、高い氷の生産性が期待できることから、工業的観点からも有利である。

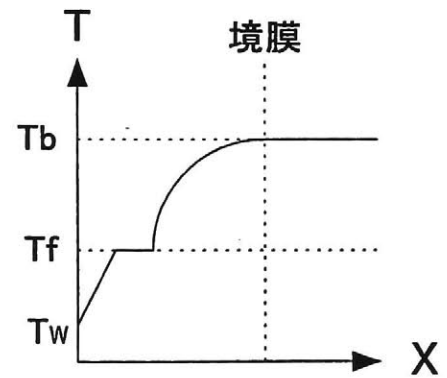
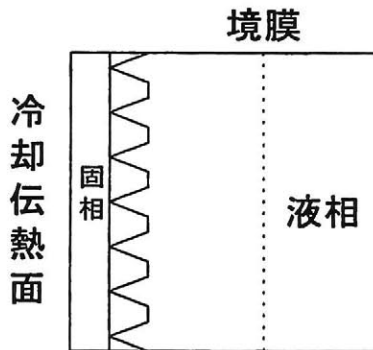
a) 溶液の冷却



b) 過冷却解除に伴う針状氷結晶の生成



c) 針状氷結晶先端の融解と底部からの凝固の進行



d) 稠密な氷層の成長

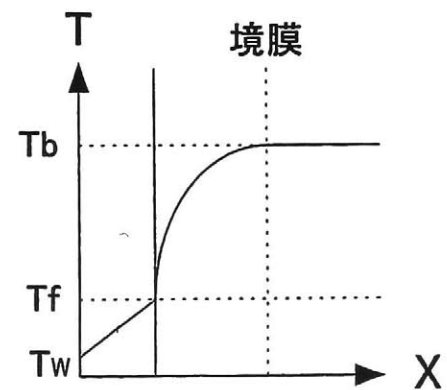


図 3 - 7. 層状晶析における氷結晶成長と温度変化概念図
 (T_b : 溶液温度, T_f : 凝固点温度, T_w : 冷却面温度)

図 3-6 から、レイノルズ数の高い領域において、電気伝導度は検出されない、すなわち塩分が氷中に取り込まれていないにも関わらず、図 3-5 及び表 3-3 から、同領域において、氷融解液中に依然 30ppm 程度の COD が検出された。もしポリペプトンが氷中に取り込まれているのであれば、それよりも分子量の小さな塩も取り込まれて然るべきである。表 3-4 は、清水中から生成して溶質を含まない氷を各ポリペプトン濃度の擬似排水中に浸積させ、氷表面洗浄後の氷融解液の COD 測定結果である。

表 3-4. 氷表面に付着した有機物の COD 測定結果

ポリペプトン濃度[g/l]	氷表面に付着した有機物 COD[ppm]
2	15.5±8.0
5	14.6±8.7
10	10.5±1.9

この実験においては、氷層を清水から生成し、凍結が進行しない条件下で排水中に浸積させたため、氷層内部には排水成分の取込みは起こらないはずである。氷表面に付着した有機物の COD は、ポリペプトン濃度に因らず、10-20ppm であった。従って、氷融解液の COD の大部分は氷表面に付着した成分に由来するものと考えられる。

3-3 パイロットプラント実験結果および考察

3-3-1 結果

3-3-1-1.製氷量

氷層は、製氷管内上部から下部まで均一に生成した。生成した氷層は、硬く、濃縮液との分離が容易に達成できた。水位測定結果より、70 分間の一バッチ運転から生成する氷量は、平均して 135kg であった。グルコース溶液は、除去された氷の体積から計算すると平均 1.78 倍濃縮されたことになるが、実際の COD 測定結果では平均 1.42 倍濃縮を達成した。図 2-8 に示した製氷器のサイズより、製氷器の設置に必要な床面積は 0.2m²であった。従って、製氷器の単位設置面積当たりの氷の生産性は、一バッチ当たり 675kg/m²(578.6kg/m²h)であった。

3-3-1-2.濃縮効果

表 3-5 に、アジテーション攪拌の場合とエアレーションによる攪拌それぞれの場合の、原液と濃縮液の COD 値と濃縮倍率をまとめて示す。

表 3-5. 2 種の攪拌方法の濃縮度への影響

攪拌方式	原液 COD[ppm]	濃縮液 COD[ppm]	濃縮度[倍]
エアレーション	2980±70	4190±160	1.41±0.05
	5270±130	7970±70	1.53±0.04
アジテーション	3090±180	4080±400	1.33±0.09

表 3-5 から、今回の凍結排水処理の結果、平均 1.4 倍濃縮を達成した。

3-3-1-3.分離効果

3-3-1-3-1 氷純度に及ぼす種晶の影響

この実験シリーズは、エアレーション攪拌方式により行った。次ページの表 3-6 に、種晶の生成を行う場合と行わない場合の氷融解液の COD 測定結果の比較を示す。

表 3-6.エアレーション方式における氷層 COD に対する種晶添加の影響

種晶添加	原液 COD[ppm]	氷融解液の COD[ppm]			
		3A	3D	6A	6D
有	2950	8.7	11.6	6.7	8.4
無	2980	60	80	130	125

種晶の生成を行わない場合には、2-3-4 で示した操作手順(1)を省略した。種晶の存在により、氷結晶成長中に 99%以上のグルコースが除去されるのに対して、種晶の生成を行わない場合には、氷中へのグルコースの取込みが生じた。さらに種晶の生成を行わない場合には、サンプリング部位によって COD 値のバラツキを生じた。

3-3-1-3-2 グルコース濃度の氷純度への影響

この実験シリーズも、エアレーション攪拌方式により行った。表 3-7 に、グルコース初期濃度を変化させた場合に得られる氷融解液の COD 測定結果を示す。

表 3-7. エアレーション方式における氷層 COD に対する溶液濃度の影響

原液 COD[ppm]	氷融解液の COD[ppm]			
	3A	3D	6A	6D
2950	8.7	11.6	6.7	8.4
5400	150	375	285	105

グルコース溶液の COD 初期値が 2950ppm の場合には、99%以上のグルコースが氷中から排除されたのに対して、COD 初期値が 5400ppm の場合には、平均して 230ppm のグルコースが氷中へ取り込まれた。

3-3-1-3-3 製氷器内流速の氷純度への影響（アジテーション攪拌の場合）

この実験シリーズは、アジテーション攪拌方式により実施した。

図 3-8 は、流速と氷中へのグルコース取込みの関係を示す。■と◆はそれぞれ図 2-8 に示す 5A、8A 部位での、ある攪拌速度での原液 COD2600、3090ppm の場合の氷融解液中への取込みの平均値である。同様に、□と◇は、それぞれ 5A、8A 部位での、それよりも速い攪拌速度で、原液 COD2950~5800ppm と変化させて 4 回運転した場合の氷融解液中への取込みの平均値±誤差である。横軸はレイノルズ数、縦軸は、氷中へのグルコースの取込みを示し、異なる原液濃度の結果を比較出来るように、氷融解液の COD を原液の COD で除して無次元化したものである。図 3-8 は、流速を増すことにより、氷中へのグルコースの取込みが明らかに減少する傾向を示している。グルコース溶液の COD を 2600~5800ppm まで上昇させても、8A 部位で液流速が 1m/s まで上昇すると清澄な氷結晶が得られた。

しかしながら、サンプリングを行った氷融解液全体の純度は低下した。図 3-9 は、8A 部位で 1m/s の流速が観測された時の各部位での氷中へのグルコースの取込みを示す。8A で、最も清澄な氷結晶が得られているが、他の 1A,4A,5A 部位ではより多くのグルコースの取込みが起こった。製氷器内で観測される流速のばらつきが、全体の氷の純度を低下させたと考える。

3-3-1-3-4.製氷器内流速の氷純度への影響（エアレーション攪拌の場合）

次に本シリーズは、エアレーション攪拌方式により実施した。エアレーションの場合、攪拌は各製氷管均一に行われた。従って、製氷管部位毎の氷中へのグルコースの取込みのバラツキを減少出来た。

図 3-10 は、原液 COD5400ppm の場合の氷中へのグルコース取込みに及ぼす流速の影響を示す。各プロットは、4 回の氷融解液サンプルの平均を示す。5400ppm と高い原液濃度で実験を行ったにも関わらず、流速を 0.20m/s~0.28m/s に上昇させると、グルコースの取込みは減少した。

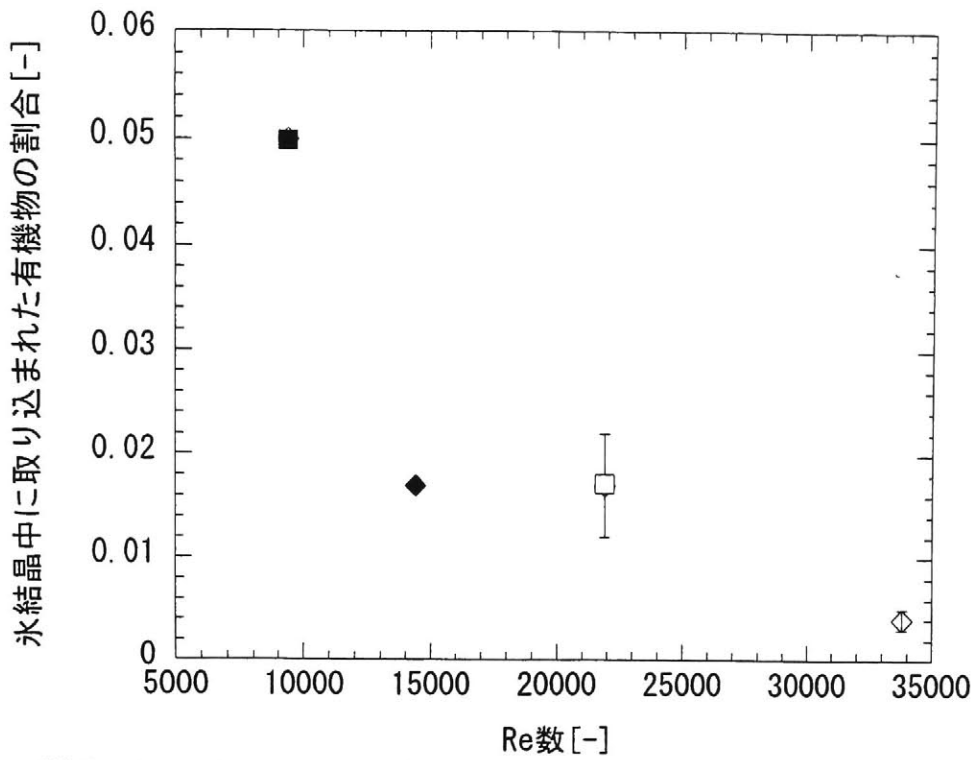


図 3 - 8. アジテーション攪拌において生成する氷結晶へのグルコース取込みに及ぼす流速の影響
 (エラーバーなしのプロットはある攪拌速度で、
 ■5A, ◆8A 部位において、2600ppm と 3090ppm のグルコース溶液を用いた場合の平均値、
 □5A, ◇8A は、2950~5800ppm のグルコース溶液を用いて 4 回試験した結果)

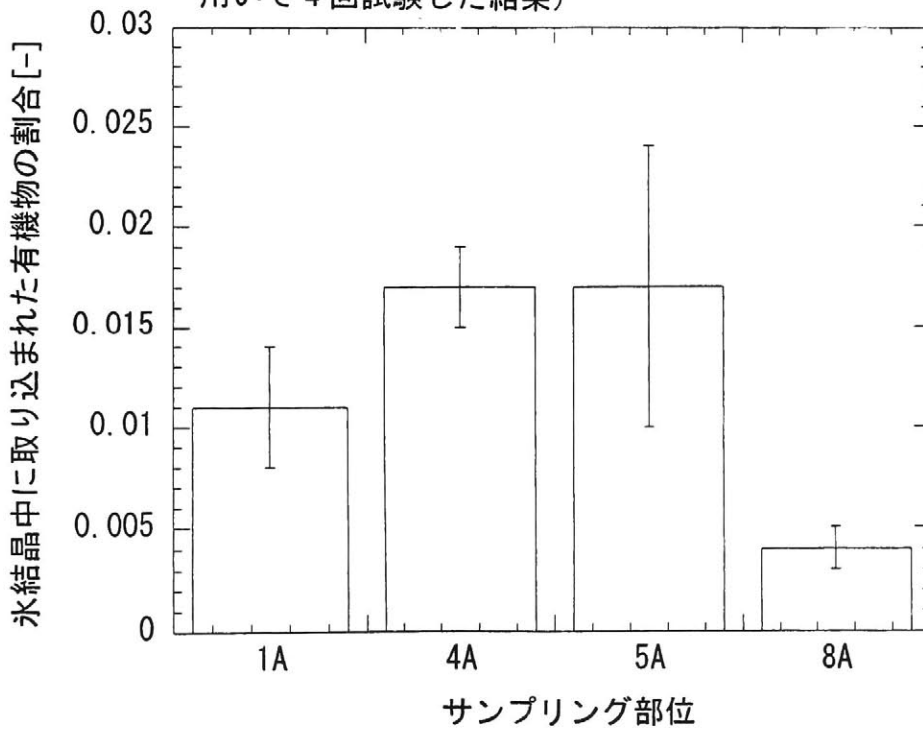


図 3 - 9. アジテーション攪拌時の製氷管部位毎の生成する氷結晶へのグルコース取込みの違い

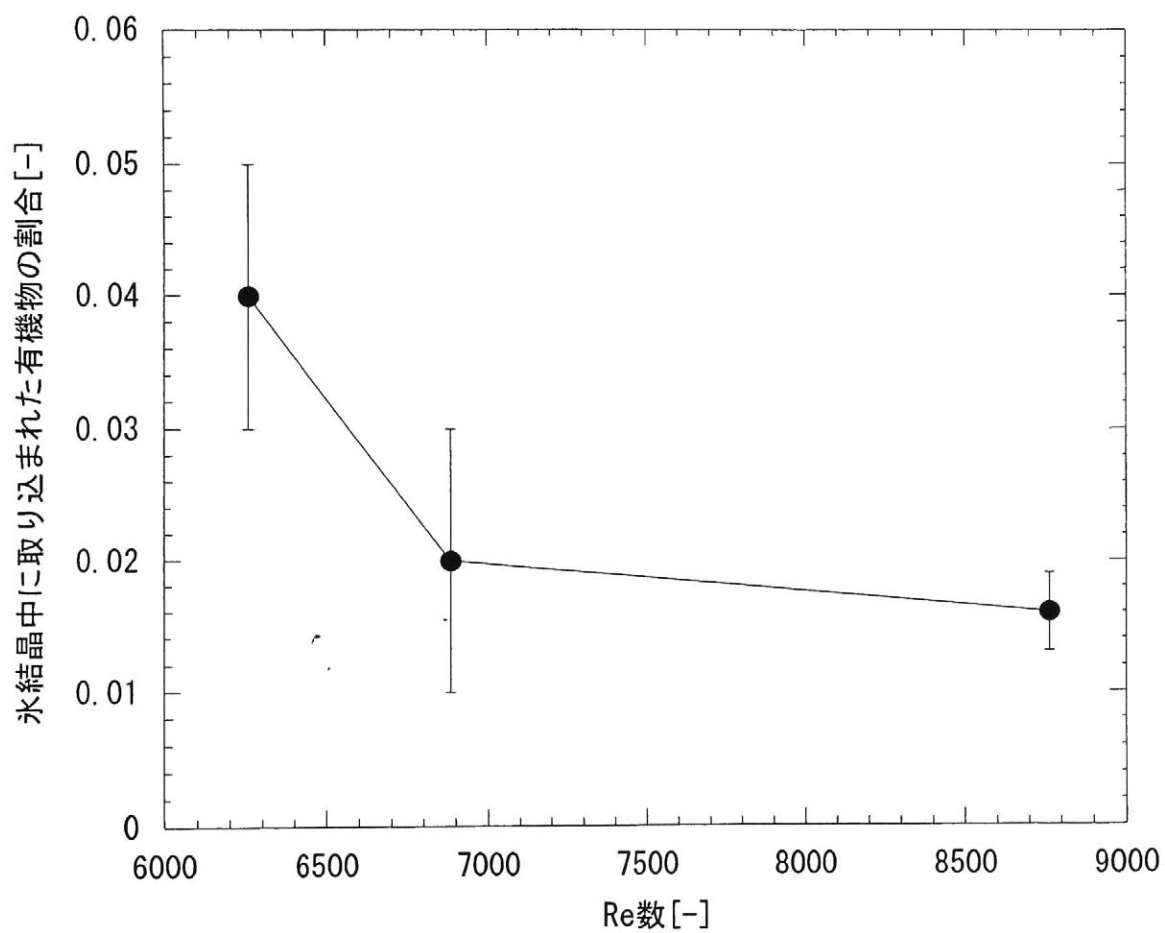


図 3-10. エアレーション攪拌において生成する氷結晶へのグルコース取込みに及ぼす流速の影響

3-3-2. 考察

パイロットプラントの製氷器内では、角型の製氷管内の4辺方向から内側に凍結が進行した。製氷管内表面上に氷層が成長し、剥離後、浮上分離により容易に氷を取り出せるため、氷取り出しのためスクレーパーなどの装置を必要としなかった。製氷管内部に凍結が進行することにより伝熱面積が減少するので、氷厚の増大による伝熱抵抗にも関わらず、氷の生産性が損なわれることはないと考えている。また、濃縮液と接触する表面積が減少するため、洗浄も容易になると考えている。

この凍結排水処理パイロットプラントでの $578.6\text{kg/m}^2\text{h}$ という氷の生産性は十分魅力的である。濃縮倍率に関して、今回の凍結排水処理後、平均して1.4倍濃縮を達成した。表3-5に示した様に、アジテーターによる攪拌の場合よりもエアレーションによる攪拌の場合の方がより高度に濃縮された液が得られた。これは、製氷器内に占める攪拌部分の容積の違いによるものである。製氷器内に占める製氷に関わる部分以外の容積を減少させる方向に製氷器構造を改善することにより、より高度に濃縮された液が得られる見込みである。

凍結排水処理において、処理水とは氷融解水であるため、実用化へ向け最大の関心は、ラボスケールで得られた清澄な氷結晶を生成させるための操作条件のパイロットスケールにおける再現性の実証であった。表3-6に示した通り、氷中への溶質の取込みを防止するために、排水中での製氷を行う前に予め種晶となる氷結晶を生成することの有効性を、本パイロット試験でも確認した。この結果は、円筒型の製氷管を用いたラボスケールでの結果とも合致した。種晶を予め製氷することは、溶質の取込みを防止する以外にも製氷器表面の排水成分の接触による腐食からの防止・保護を行えるという利点がある。

図3-8及び3-10は、今回試験したグルコース溶液において、流速を高くするほど、氷中からのグルコースの良好な分離が達成出来ることを示している。また、高い純度の氷結晶を生成するためには、製氷管内の液流速を高くすると共に製氷管毎に均一な流速となるように溶液を攪拌することが必要である。

表3-7は、同一の操作条件時に処理可能な濃度の限界値の存在を示唆している。溶質濃度は、本方法による排水の適用範囲を限定する因子となり得る。しかしながら、希薄な排水中から再利用可能なレベルの処理水を取り出す技術こそ現在求められている。

特に、生活排水は、本開発法による凍結排水処理の対象として適していると考えられる。それは、今回試験した濃度レベルよりも溶質濃度がいつも低いと、生活排水が排出されるエリアからの大きな空調需要を氷蓄熱により対応可能と考えるからである。

図3-8及び3-10に示されている様に、溶液の流速を増加させることによって、氷中への溶質の取込みが減少した。この傾向は、液流速、液濃度、そして氷結晶の成長速度に反映する冷媒温度に焦点を当て、スクロース溶液から生成される氷結晶中への溶質の取込みに関して、溶液の流速を制御した晶析器⁽⁶¹⁾と液膜流れ方式の晶析器⁽⁶²⁾を用いた一連の研究結果の報告とも合致した。

この現象は、図 3-7 に仮定した氷結晶成長機構により説明出来ると考える。すなわち、溶液の流速を上げることにより、溶液と氷結晶先端との熱伝達が促進され、きょう雑物が固液界面で排除されながら、冷却面から板状の氷結晶が成長する。流速を上げると、同時に氷の成長速度は減少するが、本研究の操作条件下では、十分満足いく高い氷の生産性を得た。流速の氷純度への影響を研究した我々のラボスケールのアジテーション攪拌式晶析装置でも、同様の傾向は観察された。我々のラボスケールの試験では、初期の原液 COD に関わらず、液流速 0.3m/s のとき、氷層の COD は、10~30ppm であった。しかしながら、パイロット試験において、エアレーション攪拌方式では、氷層の COD はそこまで減少しなかった。この原因としてまず、ラボ試験での原液 COD が 3800ppm であったのに対して、パイロット試験では 5000ppm とより高い原液 COD であったことが挙げられる。さらに、下部からの上向きエアレーションでは、製氷器内の流速が 0.3m/s に達しなかったことも一因と考える。製氷管内のエアレーションにより生じる空気泡が流れの乱れを引き起こし、これが COD の変動の一因とも考えられる。一方、アジテーター攪拌により 1m/s 以上の流速を達成した場合に、COD30ppm 以下の氷層が得られた。しかしながら、製氷器内の流速のバラツキが製氷器内全体の氷結晶純度を低下させる。これらの知見はまた、清澄な氷結晶を生成させるためには、高い流速と均一な攪拌が必要であることを示唆している。製氷器内の溶液は、冷却伝熱面との熱交換の促進と氷結晶成長界面からの溶質の除去のために攪拌される。氷層中への溶質の取り込みは、氷結晶表面構造に依存し、攪拌条件が大きく影響を与えることが報告された⁽⁸³⁾。攪拌方式としては、プロペラ攪拌、エアレーションが一般的だが、超音波照射による方法も検討されている^{(84) (85) (86)}。そして、前述の問題点は、各製氷管内の溶液をポンプ送液により循環させるというアイデアを採用することにより解決され得る。溶液攪拌を、ポンプ送液により行うというアイデアは、製氷器内に占める攪拌装置部の容積を減少させ、ひいては濃縮倍率の増大に貢献する。従って、氷純度に対する溶液濃度、流速、そして冷媒温度との関係の定量化のための詳細検討が今後必要になる。

今回示した凍結排水処理法を用いれば、敷設に広大な面積を必要とせず、大量の排水を処理することが可能になる。例えば、日量 100m³ の排水処理を考えると、18.5m² が製氷器の設置に必要となる。これは、1 バッチの製氷器の設置面積当たりの氷の生産性 675kg/m² と、安価な電力を使用できる夜間 10 時間に 8 バッチ運転を行うという仮定に基づいて算出した。この面積は、現行の 3 倍の高さの製氷管を持つ商用機を運転することにより三分之一 (6.2m²) に削減出来る。今回のパイロット試験と同様の操作条件を再現することにより、現在進行中の商用機の試験において、3 倍の氷の生産性が得られた。これは、商用機においては、各製氷管の長さが伸長されただけで、断面の縦・横のサイズは同一だからである。製氷器はモジュール構造であるので、排水処理量の増大には製氷管モジュールの並列化により対応でき、広大な設置面積を必要としない。敷設面積の削減など、凍結排水処理はその他の処理法と比較しても魅力有る選択肢の一つとなり得る。

3-4 パイロットプラントユーザー実証実験結果および考察

3-4-1. 結果

図 3-11 に、メッキ廃水の凍結処理により生成した氷結晶の写真を示す。メッキ廃水中から透明で、均一な厚みの氷結晶が生成した事がわかる。水位測定結果から、70 分間の 1 バッチ運転から生成する氷量は、平均して 140kg であった。実際の廃水を用いる場合にも、パイロットスケールでグルコース溶液を試液として得られた氷の生産性が損なわれないことがわかった。さらに、剥離・搬送工程を経て、実際に蓄氷タンクへ取り出した氷量は、蓄氷タンクでの融解後の水位上昇分から算出した結果、平均 124kg であった。このとき、着氷量に対して、16kg すなわち、11%の融解ロスが生じることになる。

表 3-8 に、メッキ廃水と凍結処理後の濃縮液、氷融解液それぞれの含有重金属分析結果と各重金属の排出基準値を示す。

表 3-8.メッキ廃水凍結処理における含有重金属分析結果一覧表

	メッキ廃水	濃縮廃水	氷融解液	基準値
Zn	14.5	21.5	0.1	1
Mn	0.93	1.55	<0.02	10
Cd	0.13	0.21	<0.01	0.01
Pb	0.07	0.11	<0.01	0.1

表より、凍結処理後の氷融解液中の重金属濃度は、いずれも基準値を下回り、放流可能な清澄な処理水が得られた。これまでのラボ試験からパイロット試験まで、有機溶液による試験が主であったが、本ユーザー試験の実施により、重金属を含む無機廃液も処理可能であることがわかった。

凍結処理により生成した氷を氷蓄熱として、凍結廃水処理プラントに隣接した事務所の空調に利用した。20℃設定の空調熱量を測定したところ、平均 4700[kcal/h]であった。昼間 8 時間空調を利用すると、37600[kcal]必要で、これは、470[kg]の氷量に相当する。製氷量測定結果から、今回の装置 4 バッチ分の運転で賄える。蓄熱調整契約により割り引き電力を利用して夜間 8 時間運転すると、1 バッチ 70 分の運転では、8 バッチ可能となる。従って、空調の能力を低下させることなく運転可能と考える。



図 3-11. メッキ廃水中から生成した氷結晶写真

本試験で使用したメッキ廃水は、工業用水によるメッキ冷却槽のオーバーフローである。従って、メッキ冷却に、氷融解液との熱交換により冷却した工業用水を使用すれば、その使用量の削減が期待出来る。実際の試験では、工業用水の取水操作を温度に因らず作業員が勘で行ったため、数値上の削減効果は得られなかった。そこで、メッキ工場の季節毎の平均の工業用水温度と使用量から、氷融解水によって工業用水の冷却を行った場合の予測使用量を計算した結果を表 3-9 に示す。

表 3-9.氷融解水により工水冷却を行う場合の使用量予測一覧表

	工水温度[°C]	使用量[m ³]	氷融解水により工水冷却を行う場合の 予測使用量[m ³]
1 3月	7.5	3.0	(2.8)
4 6月	17	3.5	3.0 (3.2)
7 9月	27	4.1	3.4 (3.7)
10 - 12月	16.4	3.2	2.8 (3.0)

表中の予測使用量は、冷却により温度差を 10°C 与えた場合、括弧内は、温度差 5°C の場合である。氷融解水の顕熱分をメッキ冷却に利用することによる削減効果の他、氷融解水自体をメッキ冷却水として再利用することによって更に使用量を削減することが期待できる。

3-4-2. 考察

現状のメッキ工場では、中和凝集沈殿法の排水処理装置が普及しているが、負荷変動も大きく、処理困難な物質も排出されるため、運転管理は単純ではないという問題がある⁽⁸⁷⁾。

今回開発した凍結排水処理法は、滞留時間の短い回分処理である。また、含重金属排水も処理可能であることを示した。

ただし、今後は着氷量から実際の取り出し氷量までの融解ロスを削減するための検討を行わなければならない。まず、氷表面の洗浄と剥離・浮上分離のために供給される清水の温度を、氷の融解が促進されない程度の低温で行うべきである。その他、製氷器内での氷の浮上分離、搬送がスムーズに行われるように製氷器構造をデザインする必要がある。

今回の製氷では、通常の水蓄熱におけるスラリーアイスなどとは異なり、角型筒状の水結晶が生成する。従って、その後の氷取り出しと氷貯蔵、氷輸送、利用側での採冷熱など、個別またシステム化して今後詳細に検討を要する課題は多い。まず、氷貯蔵に関して、今回の水結晶形状における IPF (蓄氷タンク内の氷充填率) の検討が必要である。さらに、スラリーアイスとは異なり、氷融解液しか輸送出来ないのも、顕熱分しか利用出来ない。また、蓄氷タンク内では、冷熱利用側の需要に応じて、残存氷が無いように、解氷する必要がある。

第5章 結言

昨今の水不足・水環境汚染問題に対処すべく、水資源および排水処理に要するエネルギーの回収再利用を可能にする環境低負荷型の新規排水処理法の開発が希求されている。

本研究では、凍結濃縮技術の排水処理への適用を試みた。現在、唯一実用に供されている凍結濃縮装置での氷の晶析は、懸濁晶析法により行われている。これに比して、氷結晶と濃縮液との分離や製氷器構造のスケールアップの容易な層状晶析法による凍結排水処理法の開発を目指し、技術的検討を行った。しかし、これまで層状晶析法には、生成する氷層中に不純物を取り込まれ、純度が低下するという欠点があった。そのため、処理水として清澄な氷結晶を生成するための条件について、まず実験室規模で検討を行った。

そこで、エアレーションにより溶液が装置内を循環する製氷器容積 $0.001[\text{m}^3]$ のラボスケールの管状晶析装置を製作した。擬似排水を用いて清澄な氷結晶を生成するための実験的検討を行った。その結果、種晶の添加すなわち氷層形成時の初期過冷却の制御が、氷層中への不純物の取り込みを減少させるために極めて有効であることがわかった。特に、種晶として予め製氷管表面に氷層を形成することは、清澄な氷結晶が得られるだけでなく排水中の成分との接触による製氷器表面の腐食の防止という観点からも有効である。

次に、溶液の攪拌を流速の制御可能なアジテーターにより行う製氷器容積 $0.003[\text{m}^3]$ の平板型晶析装置を製作し、擬似廃水中から清澄な氷結晶を生成するための種々の操作条件の影響について検討した。この場合にもやはり、種晶となる氷層の存在が効果的であった。また、溶液の流速が高くなるほど清澄な氷結晶が得られ、冷却板温度は -5°C の場合でも -10°C の場合でも殆ど氷結晶の清澄度には影響しないことがわかった。

以上ラボスケールでの試験の結果、清澄な氷層を生成するための知見が得られた。そこで、排水中から処理水として清澄な氷結晶を取り出し、生成した氷結晶を氷蓄熱として利用する新しい概念の凍結排水処理装置の実用化に向け、製氷器容積を 100 倍にスケールアップした製氷器容積 $0.308[\text{m}^3]$ のパイロットスケールの凍結濃縮装置を製作した。ラボスケールで得られた操作条件に関する知見を基に試験を行い、排水処理としてその要求性能を達成可能かどうか試験を行った。パイロットプラントの製氷器は、縦 57 横 56 長さ 2000mm の角型の製氷管を 32 本内包した構造であり、各製氷管の 4 辺から内側に氷層の成長が進行し、筒状の氷層が生成する。グルコース溶液を用いた試験の結果、ラボスケールの装置で得られた結果と同様、種晶の添加と溶液の流速を上昇させることが氷層中からの溶質の除去に効果的であることがわかった。また、製氷器部の単位設置面積あたりの氷の生産性は、70 分間の 1 バッチ運転当たり $578.6[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$ であった。晶析においては、希望の形状の結晶を生成することが、分離・洗浄の点から肝要であるが、これまでの製氷機と異なり、種晶の添加で過冷却度を制御することにより晶癖の再現性が得られた。

さらに、メッキ工場に上記と同規模のパイロット装置を設置し、実際に排出された含重金属メッキ廃液の凍結処理を行った。凍結処理後の氷融解液の含有重金属濃度は、基準値を下回り、有機系の廃水のみならず、無機系の廃水も処理可能であることがわかった。また、生成した氷を氷蓄熱として、事務所空調と工程の冷却に実際に利用可能であることを確認し、その負荷低減に寄与し得ることが示唆された。従って、今回開発した装置では、単一の装置で排水処理と氷蓄熱の機能を同時に達成可能である。パイロットスケールのプラント運転において、装置の構造上の機械トラブルの発生はなかった。

以上、ラボ装置で得られた層状晶析において清澄な氷結晶を生成する操作条件を基に、スケールアップを行ったパイロット装置でも清澄な氷結晶が再現性良く得られたため、実用化規模での凍結排水処理装置の開発に成功したと考える。排水処理法としての本開発法のメリットは、メッキ廃液のように生物処理困難な廃水も処理可能である点、また短い滞留時間の晶析とその後の分離により清澄な処理水が得られる点などである。氷蓄熱システムとしてのメリットは、蓄熱材としてコストの必要な水やエチレングリコールではなく、排水を用いる点である。本研究開発の成果を受け、関西電力と前川製作所が共同で、「氷蓄熱式排水処理装置」として商品化した⁽⁸⁸⁾⁽⁸⁹⁾⁽⁹⁰⁾⁽⁹¹⁾ことは平成10年8月新聞紙上でも発表された。平成12年現在静岡県の産業廃棄物処理業者に商用機の第1号が建設中である。

今後の展望として、氷層中への溶質の取り込みが観測された高濃度溶液処理への凍結排水処理の適用の検討が必要となる。晶析の多段化によって清澄化を図るのも検討に値するが、コストの点からも一段で晶析を行い清澄な氷結晶が取り出せる方が望ましい。従って、測定等の困難さは伴うが、清澄な氷結晶生成のために、溶液性状と層状晶析における操作条件との詳細な定量的関係の把握が必要である。溶液の凍結は身近な現象であるにも関わらず、熱と物質が同時に移動する操作であり、また氷を取り扱うことに関する実験的な困難さも伴うため、未だその詳細な理論が十分に確立されたとは言い難い。特に、排水は多成分不均一系であるため、対象系毎個別に物性、運転データの収集・整理体系化が必要となる。

また、今回の製氷では、通常の水蓄熱における氷結晶形状とは異なり、角型筒状の氷結晶が生成する。従って、その後の氷取り出しと氷貯蔵、氷輸送、利用側での採冷熱など、個別またシステム化して今後詳細に検討を要する課題は多い。

ナイロン製造廃水を模した擬似排水中からの吉草酸の回収に、凍結排水処理法と逆浸透法を比較した検討事例が報告されている⁽⁹²⁾。

さらに、凍結排水処理法として単独に他法との比較を行うだけでなく、後段の濃縮液の付帯処理に関する検討も含め、氷蓄熱システムと組み合わせた排水処理システムの種々異なる業種におけるフィージビリティスタディーは産業界に有用な情報をもたらすと考える。

参考文献

1 章

1-1-1

- 1.岡田誠之編著：水とごみの環境問題－環境工学入門編,TOTO 出版,pp140－141,1995
- 2.環境保全対策協会編：新訂・水質汚濁対策の基礎知識,社団法人産業環境管理協会, pp15,1995
- 3.高原義昌編著：廃水の生物処理,地球社,pp2－3

1-1-2

4. 松野隆一, 中村厚三, 古田武, 田門肇: 食品工学基礎講座 6 濃縮と乾燥, pp6, 1988
5. Ramteke, R. S. , Singh, N. I. , Rekha, M. N. , Eipeson, W. E, Methods for Concentration of Fruit juice: A critical Evaluation ,J.Food Sci Technol.,30,6,pp391-402,1993
- 6.H.A.C.Thijssen,Concentration process for liquid foods containing volatile flavours and aromas, J. Food Technology. 5. pp211-229, 1970
7. Deshpande, S. S. , Bulin, H. R. , Salunke, D. K. , Freeze concentration of fruit juices, Food Technol.,36,pp68-82,1982
8. 米原範伸, 鎌田政明：希薄水溶液の凍結濃縮－基礎的検討, 分析化学, 26, pp129-131, 1977
9. 米原範伸, 鎌田政明, 福永和雄: 蒸留水中の塩化物イオンの含有量と大気からの汚染－冷凍濃縮法の応用, 分析化学, 30, pp617-619, 1981
10. 米原範伸, 鎌田政明: 微量成分の冷凍濃縮における溶存物質の全濃度の影響, 分析化学, 30, pp620-622, 1981
11. 米原範伸, 鎌田政明, 下野次男, 山田健児: 希薄水銀溶液の冷凍濃縮, 日本化学会誌, 1, pp166-168, 1981
12. 山沢新吾, 吉崎繁, 前川孝明, 丹信吾, 佐俣純: 温州みかん果汁の凍結濃縮における氷結晶成長, 日本食品工業学会誌 22, 7, pp331-336, 1975
13. 福谷敬三, 果汁の凍結濃縮, 冷凍 58, 674, pp1137-1143, 1983
14. Van Pelt, W. H. J. M, Freeze concentration of vegetable juices, Freeze Drying and Advanced Technology, Academic Press, pp549-564, 1975
15. Patil, A. G. , Freeze concentration: an attractive alternative, Int. Sugar. JNL. , 95, 1137, pp349-355, 1993
16. Hartel, R. W. , Espinel, L. A. , Freeze Concentration of Skim Milk, J. Food Eng, 20, pp101-120, 1993
17. Hartel, R. W. , Chung, M. S. , Contact nucleation of ice in Fluid dairy products, J. Food Eng, 18, pp281-296, 1993
18. Zhang, Z. , Hartel, R. W, A, Multilayer Freezer for Freeze Concentration of Liquid Milk , J. Food Eng, 29, pp23-38, 1996

19. Chang, Y. H., Hartel, R. W., Flow Properties of Freeze-concentrated Skim Milk, J. Food Eng, 31, pp375-386, 1997
20. Van Nistelrooij, M., Slush freezing technology for ice beer freeze concentration, Cerevisia, 22, 1, pp39-44
21. 高島英也, 村上隆男:氷結製法によるビール, 冷凍 71, 822, pp298-305, 1996
22. Van Pelt, W. H. J. M., Bassoli, D. G., Freeze concentration: coffee-product and economic analysis, resume of 13th international conference on coffee science ASIC89, pp1-9, 1989
23. Thijssen, H. A. C., Advance in preconcentration and dehydration of foods, edited by A. Spicer, pp115, Applied Science Publishers, 1974
24. Thijssen, H. A. C., Current developments in the freeze concentration of liquid foods, Freeze Drying and Advanced Technology, Academic Press, pp481-501, 1975
25. 柴田正人, 木村興司雄, 布施恒明, 田島和成, 小早川和也, 愛知県食品工業試験所 昭和 60 年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会, 第 4 章食品の凍結濃縮用氷晶製造技術の開発に関する研究, 1985
26. 対崎岩夫, 小野寺隆, 一石昌作, 宍戸郁郎, 凍結濃縮法による食品素材の開発 食品の試験と研究, 30, pp49-50, 1995
27. 九曜英雄:海洋深層水の有効利用に関する研究-海洋深層水の凍結による濃縮海水の製造-, 富山県工業技術センター研究報告, 12, pp19-22, 1998
28. 九曜英雄尾間忠則佐伯和光海洋深層水の有効利用に関する研究-海洋深層水の凍結による濃縮海水の製造 (II) - 富山県工業技術センター研究報告, 13, pp10-12, 1999

1-1-2-2

29. 松本幹治:液体清澄化技術概論 (1) 分離技術の基礎, クリーンテクノロジー, 9, 4, pp4-9, 1999
30. Weiss, P. A., Desalination by freezing, Practice of desalination, pp261-270, 1973
31. Rice, W., Chau, D. S. C., Freeze Desalination using hydraulic refrigerant compressor, Desalination, Vol. 109., No. 2., pp157-164, 1997
32. Sego, D., Use of Natural Freeze-Thaw Process to separate and treat mine wastewater, Off Proc Int Wat Conf 1996, pp713-727, 1996
33. Martel. C. I, Cold-Weather clean. How freezing temperatures can be used for wastewater treatment, Water Environment & Technology, 10, 8, pp50-53, 1998
34. 内田博康, 白土博康, 手塚正博, 松田従三, 樋元淳一:寒冷外気利用による凍結濃縮・希薄化に関する研究 (第一報) 搾乳廃水の希薄化, 農業施設, 27, 4, pp225-230, 1997

35. Halde, R. , Concentration of impurities by progressive freezing,
Water Research, 14, pp575-580, 1979
36. Heist, J. A. , Freeze Crystallization applications for wastewater recycle
and reuse, AIChE symposium series, 77, 209, pp259-272, 1981
37. Iammartino, N. R. , Freeze Crystallization : New Water Processing Tool,
Chemical Engineering, 23, pp92-93, 1975
38. Rousseau, R. W. , Sharpe, E. E. , Freeze Concentration of Black Liquor :
Characteristics and Limitations, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. , 19, pp201-204, 1980
39. Sunavala, P. D. , Alternatives to the multiple effect evaporator for
concentrating Black liquor, J. Sci Ind Res, Vol. 45., No. 3. , pp142-146
40. Kenny, R. , Gorgol, R. G. , Prahacs, S. , Freeze crystallization of Temcell's
BCTMP effluent, Pulp & Paper Canada, 93, 10, pp55-58, 1992
41. 手塚正博, 浅野孝幸, 戸羽篤也, 小林裕一, 石岡充章, 田尻耕一, 赤間久興, 佐藤定美:
廃液の凍結希薄化处理, 北海道立工業試験所報告, 294, 1995
42. 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:
廃液処理装置の開発に関する研究, 北海道立工業試験所報告, 296, pp83-102, 1997
43. 手塚正博, 白土博康, 小林裕一, 田尻耕一, 赤間久興, 左文字正之, 磯田和志:
廃液の凍結による希薄化处理—写真廃液の処理その3—,
日本機械学会全国大会講演論文集 76, 3, pp5-6, 1998
44. Partyka , V. , Freezing for Wastewater Recovery , Metal Finishing, 84, 11,
pp55-57, 1986
45. Alexandre, K. L. , Microgravity Freeze Separation, SAE TECHNICAL PAPER SERIES,
SAE-972269, pp1-9, 1997
46. F. van der Ham, G. J. Witkamp, J. de Graauw, G. M. van Rosmalen,
Eutectic freeze crystallization: Application to process streams and waste
water purification, Chemical Engineering and Processing, 37, 2,
pp207-213, 1998
47. Ruemekorf, R. , Freeze concentration: Its application in hazardous
wastewater treatment, Environmental Science And pollution Control Ser. , 7,
pp513-524, 1994
48. 宮沢保雄 : ニロ社の凍結濃縮技術による危険廃水の処理,
クリーンテクノロジー, 9, 4, pp76-78, 1999
49. Holt, S. , The role of freeze concentration in wastewater disposal,
Filtration & Separation, Dec, pp34-35, 1999

1-1-3-1

50. Huige, N. J. J., Thijssen, H. A. C., Production of large crystals by continuous ripening in a stirred tank, *J. crystal Growth*, 13/14, pp483-487, 1972
51. Smith, C. E., Schwartzberg, H. G., Ice Crystal Size Changes During Ripening in Freeze Concentration, *Biotechnology Process*, 1, 2, pp111-119, 1985
52. M. van Nistelrooij, Freeze concentration and its applications in the industry, *NIRO PROCESS TECHNOLOGY*, pp1-8, 1999
53. 小林登史夫, 氷晶の加圧・融解特性の測定, *ケミカルエンジニアリング* 29, 8, pp34-56, 1984
54. 大田隆, 加圧式連続凍結濃縮装置, *食品工業*, 32, 18, pp41-47, 1989
55. 下山田真, 柴田正人, 石川敬一, 浅沼孝治, 渡辺乾二, 凍結濃縮系における溶液と冷媒の温度差制御による大粒径氷晶の調製, *日本食品工学会誌* 44, 1, pp59-61, 1997
56. 山崎浩, 篠崎勝彦, 平田雄志, 柱状氷晶ケーキの生成を伴う凍結濃縮法による効率的な濃縮液の回収, *化学工学論文集* 25, 5, pp683-688, 1999

1-1-3-2

57. Müller, M., Sekoulov, I., Wastewater reuse by freeze concentration with a falling film reactor, *Wat. Sci. Tech.*, 26, 7-8, pp1475-1482, 1992
58. Flesland, O., Freeze concentration by layer crystallization, *Drying Technology*, 13(8&9), pp1713-1739, 1995
59. Bae, S. K., Miyawaki, O., Arai, S., Control of freezing structure and its effect on the concentration efficiency in the progressive freeze concentration, *Cryobiol Cryotechnol.*, 40, pp29-32, 1994
60. Liu, L., Miyawaki, O., Nakamura, K., Progressive freeze concentration of model liquid food, *Food Sci Technol Intern Tokyo*, 3, pp348-352, 1997
61. Miyawaki, O., Liu, L., Nakamura, K., Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration, *J. Food Sci*, 63, pp1-3, 1998
62. Liu, L., Miyawaki, O., Hayakawa, K., Progressive Freeze-Concentration of Tomato juice, *Food Sci Technol. Res.*, 5, 1, pp108-112, 1999

1-1-3-3

63. 斉藤彬夫, 過冷却水の凝固現象, *エネルギーレビュー*, 18, 7, pp20-22, 1998
64. R. B. Williamson and B. Chalmers, *Crystal Growth*, Proc. ICCG-1., pp739, Ed. H. S. Peiser (Pergamon, Oxford, 1987), 1966
65. T. Fujioka, Ph D Thesis, Carnegie-Mellon Univ., Pittsburgh, PA, 1980

66. Shirai, Y., Sugimoto, T., Hashimoto, M., Nakanishi, K., Matsuno, R.,
Mechanism of ice growth in a batch crystallization in a batch crystallization
with an external cooler for freeze concentration, *Agric. Biol. Chem.*, 51.,
pp2359-2366, 1987
67. Kobayashi, A., Shirai, Y., Nakanishi, K., Matsuno, R., A method for making
large agglomerated ice crystals for freeze concentration, *J. Food Eng.*, 27,
pp1-15, 1996
68. 白井義人, 坂下茂, 柳生淳二:平成7年度日本生物工学会講演要旨集, pp237, 1997

1-1-4

69. 電力空調研究会編, ヒートポンプ空調システム, pp121-122, オーム社, 1992
70. 稲葉英男:氷蓄熱システムの現状とその新展開, *冷凍* 71, 830, pp1346-1358, 1996
71. Stewart, Jr. W. E., Kaupang, R. I., Tharp, C. G., An approximate numerical model
of falling-film ice crystal growth for cool thermal energy storage,
ASHRAE Transactions Research, Vol. 99, Part1., pp347-354, 1993
72. 黒田尚紀, 流下液膜式氷蓄熱システムの研究, *新日本空調技術研究所技報*, 3,
pp21-23, 1996
73. T. Fujita, Ice thermal storage system of a falling film type,
東京商船大学 研究報告 自然科学, Vol. 47., pp63-70, 1997
74. 吉村賢二, 平田敬一郎, 中村裕幸, 蓄冷熱に関する研究-流化液膜の凝固に関する研究,
福岡県工業技術センター研究報告, 7, pp39-43, 1997
75. Inaba, H., Takeya, K., Nozu, S., Fundamental study on continuous ice making
using flowing supercooled water, *JSME International journal*, Ser B, 37, 2,
pp385-393, 1994
76. 梁取美智雄, 坪田祐二, 小堀一, 蓄熱層内に蓄えた砕氷の融解に関する基礎的研究,
J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94, 3., pp411-417, 1998
77. Gladis, S. P., Slurry Ice Thermal Energy Storage for Cheese Process Cooling,
ASHRAE Transactions, 103, 2, pp725-729, 1997
78. 古川博一, 藤枝克美, 宮本明彦, 食品工場における氷蓄熱の応用例-原料の加熱・
冷却処理工程におけるアイスバンクの応用, *生産と電気* 48, 8, pp24-30, 1996

3 章

79. Liu, L., Fujii, T., Hayakawa, K., Miyawaki, O., Prevention of initial supercooling
in progressive freeze concentration, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62, 12,
pp2467-2469, 1998
80. 斉藤彬夫ら, 過冷却をともなう凝固過程の実験的研究, *冷凍* 56, 643, pp7, 1981

81. Chen, P., Chen, X. D., Free, K. W., Solute inclusion in ice formed from sucrose solutions on a sub-cooled surface-an experimental study, *J. Food. Eng.*, 38, pp1-13, 1998
82. Chen, P., Chen, X. D., Free, K. W., An experimental study on the spatial uniformity of solute inclusion in ice formed from falling film flows on a sub-cooled surface, *J. Food. Eng.*, 39, pp101-105, 1999
83. 山崎浩, 篠崎勝彦, 平田雄志, アイスライニング凍結濃縮法における氷晶中への溶質取り込みに関する研究, *化学工学論文集*, 24, 4, pp704-707, 1998
84. 松田晃, 川崎健二, 超音波照射による液中不純物の凍結濃縮分離, *ケミカルエンジニアリング*, 40, 7, pp545-550, 1995
85. Haq, E. U., White, D. A., Freeze decontamination Process: Modelling in a Simplified case of completely mixed aqueous phase and observations with ultrasonic agitation in the liquid during freezing, *Sep Sci Technol*, 30, 5, pp719-730, 1995
86. Haq, E. U., Freeze purification of water utilizing a cold plastic surface and ice liquid separation with a centrifuge, *Sep Sci Technol*, 30, 5, pp719-730, 1995
87. 小坂幸夫, めっき廃水の処理, *表面技術*, 48, 3, pp242-245, 1997

4 章

88. 坂下茂: 蓄熱式凍結濃縮装置を用いた環境調和型ユーティリティーシステム - 蓄熱・水リサイクル・省エネルギー, *化学装置*, 3, pp60-64, 1999
89. 坂下茂, 吉村巧治: 夜間氷蓄熱システムによる排水凍結濃縮システムの開発, *New Food Industry*, 41, 1, pp39-47, 1999
90. 佐藤浩: 凍結分離法による水再生技術, *冷凍*, 74, 357, pp32-36, 1999
91. 吉村巧治: 夜間電力利用による凍結排水処理システムの開発, *R&DNewsKansai*, 377, pp25-26, 1999
92. Rodriguez, M., Luque, S., Alvarez, J. R., Coca, J., A comparative study of reverse osmosis and freeze concentration for the removal of valeric acid from wastewaters, *desalination*, 127, pp1-11, 2000

謝辞

本研究を行うにあたり、以下の方々に貴重なご指導、ご助言、ご協力を賜りました。
ここに記して御礼申し上げます。

九州工業大学情報工学部生物化学システム工学科の白井義人助教授には、適宜懇切丁寧に御指導頂きました。また、博士後期課程在学中には、社会により深く関わった形で研究テーマを実現する為に、株式会社前川製作所の契約社員として研究に従事する環境の整備にご尽力頂きました。

株式会社前川製作所殿には、博士課程の学生を契約社員として受け入れてくださり、研究開発の現場に立会う貴重な体験をさせて頂きました。また、TEMS グループの皆様ならびに技術研究所の皆様には、契約社員期間を含む本研究期間中、装置の製作をはじめ広範に渡り実験のサポートにご協力頂きました。

株式会社日本アーム殿には、パイロットプラントのユーザー試験に立ち合わせて頂きました。

また、東京大学大学院農学生命化学研究科宮脇長人助教授には、凍結濃縮に関する貴重な御助言を賜りました。

本論文作成にあたって、九州工業大学情報工学部生物化学システム工学科の東條角治教授、児玉孝雄教授、同制御システム工学科の緒方純俊教授に、ご指導、ご助言を頂きました。

さらに、本研究の補助に協力してくれた白井研究室の学生諸氏に感謝します。

最後に、物心両面において私を支えてくれた両親に心より感謝します。

ありがとうございました。

脇坂 港