

廃液の凍結希薄化処理

手塚 正博

Treatment of Waste — Solution with Freeze Dilution

Masahiro TEZUKA

抄 録

近年、民生および産業廃液による環境汚染問題が世界的にクローズアップされている。本研究は、溶液の凍結による希薄化を高コスト処理費の廃液に用いようとするものである。凍結による廃液の処理は、有毒気体の除去が不要等低コストな廃液処理手段となり得ると考えられる。

本年度は、ロンドンダンプング条約により1996年において海洋投棄の禁止が予定され、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方法の適用を試みる。

溶液の凍結後の固液の分離および試験条件による分離後の氷層の溶質濃度の違い等の基礎試験を行い、また、提案の装置フローの試験の結果、ヨウ素消費量125000mg/lの溶液の約6割がヨウ素消費量排出規制基準値以下の167mg/lとなった。

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世界的にクローズアップされている。本研究は、溶液の凍結による希薄化を高コスト処理費の廃液に用いようとするものである。溶液の凍結による濃縮、希薄化技術は主に食品工業において研究されてきているが、溶液の凍結による希薄化を廃液の処理へ利用した例はほとんど見られない。

凍結による廃液の処理は、他の廃液処理手段に比べ有害気体の除去のための付属装置、化学薬品および多量の水による希釈が不用、ランニングコストが低い、輸送コストが低減化できる、装置材料が腐食しにくい等全量処理ではないが低コストな廃液処理手段となり得ると考えられる。

本年度は、ロンドンダンプング条約により1996年において海洋投棄の禁止が予定され、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方法の適用を試みる。

2. 基礎試験

2.1 試験方法

溶液の凍結は、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¹⁾があるが、ここでは開発装置の単純化を考え層状凍結とし、試験は、冷凍室において表1の凍結容器を用い冷却温度 $-4\sim-40^{\circ}\text{C}$ 、風速 $0\sim 2\text{m/s}$ において行った。凍結容器は、I、II、II'、III、III'においては低

部に発泡ポリスチレン板(厚さ25mm)を敷き、上部にはI、II、II'においてはFRP板(厚さ6mm)、III、III'においては発泡ポリスチレン板(厚さ19mm)を乗せている。IV、IV'においてはゴム栓で上下を密閉し直立させている。

氷層(氷結晶と含液)の固液分離には表2のバスケット型遠心分離機を用いた。

溶液は、現像廃液、(銀回収後の)定着廃液、また、現像、定着廃液の1:1の混合廃液およびそれらの希釈液を原液としている。

写真廃液は、ヨウ素消費量(下水道排出規制基準:220mg/l以下)、BOD(同:600mg/l以下)、PH(同:5を超え9未満)において排出規制項目となるが、ここでは最も希薄化の困難なヨウ素消費量(以下溶質濃度)の分析値において本方法の希薄化を検討した。

表1 溶液の凍結容器

記号	材質, 型	寸法 (mm)
I	アルミニウム	140×140×50(深さ)×0.2(厚さ)
II	アルミニウム	290×210×40(深さ)×0.4(厚さ)
II'	ポリプロピレン	305×215×45(深さ)×0.8(厚さ)
III	アルミニウム(セル状)	185×69×29(深さ)×0.4(厚さ) (セル寸法33×24×29)
III'	ポリエチレン(セル状)	215×90×35(深さ)×1.2(厚さ) (セル寸法35×30×30)
IV	アクリル管 透明管壁	内径66×肉厚2×高さ185~385
IV'	” 黒色管壁	”

表2 遠心分離機 (バスケット型)

内 径	15cm
回 転 数	1100rpm
遠心効果	100
ろ 布	75~80メッシュ ポリエチレン

2.2 氷結晶と濃縮液の分離方法

溶液の凍結操作後、濃縮液の自重落液によって、氷層（氷結晶と含液）と濃縮液を分散したときの氷層の溶質濃度を図1（□印）に示した。氷層の溶質濃度の低下はあまり期待できない。氷層には、多結晶の結晶間、デンドライトの枝間を埋める濃縮液および結晶への付着液が存在する。

図1には同時に表2の遠心分離機により固液分離したときの氷層の溶質濃度を示した（○印）。上記の付着液等がかなり取り除かれ氷層の溶質濃度は、大幅に低下する。

しかし、試験では、原液の溶質濃度 100,000mg / l 以上の溶液に対して排出規制基準220mg / l 以下の溶質濃度の実用的量（割合）の希薄液は得られなかった。

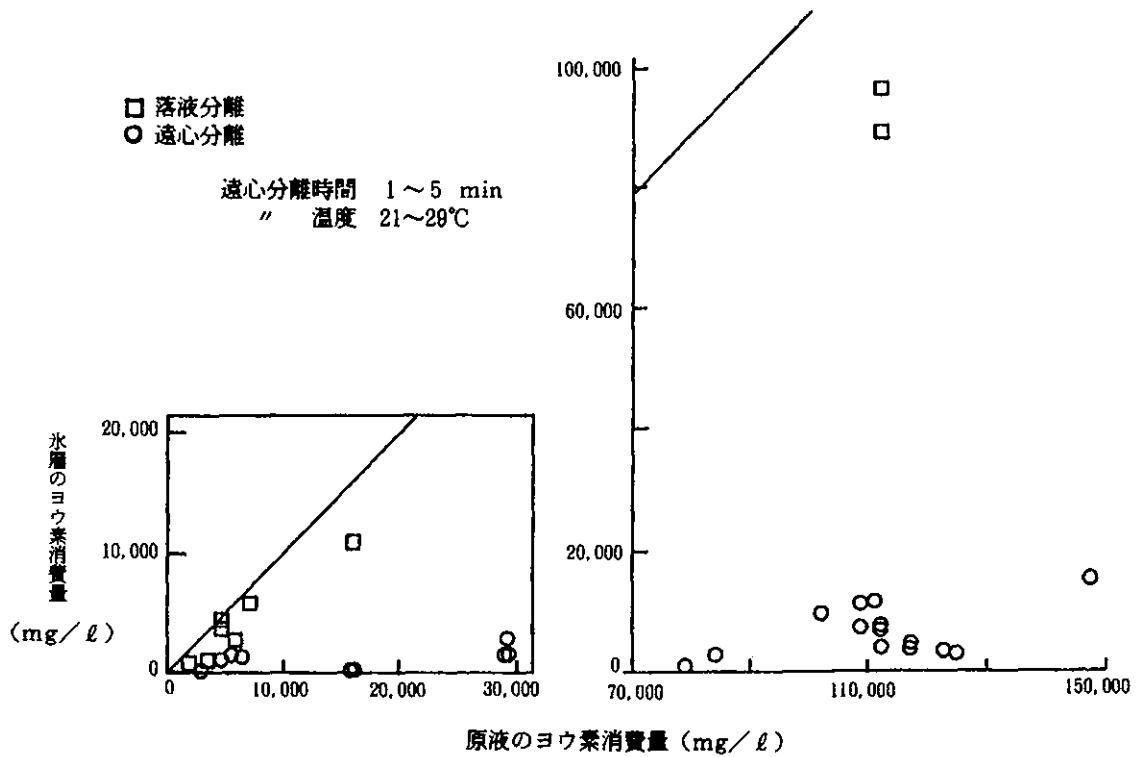


図1 氷層のヨウ素消費量

図2, 3は、遠心分離機から排出される濃縮液の溶質濃度の時間変化であり、また、図4には、排出量の時間変化の1例を示した。分離（以下遠心分離機による分離）時間5min、分離機雰囲気温度（以下分離温度）21~27°Cで行っている。

分離液量は、初期に多い（図4）。

分離液の溶質濃度は、分離の進行とともに低下しやがて原液の溶質濃度を下回ってくる（図2, 3）。分離時間が経過するにつれ氷層含液量は減少するが、分離温度のために氷結晶

が融解し、融解液の割合が増加してくるためだろう。

分離の進行とともに分離機内の氷層の溶質濃度が次第に低下することが、分離液の溶質濃度が最終の氷層の溶質濃度よりも高いことから知られる。氷層含液量の減少とともに氷結晶融解液による氷層の洗浄効果もあると思われる。

分離は、分離後の氷層の量、溶質濃度へ分離温度、分離時間が関係する。

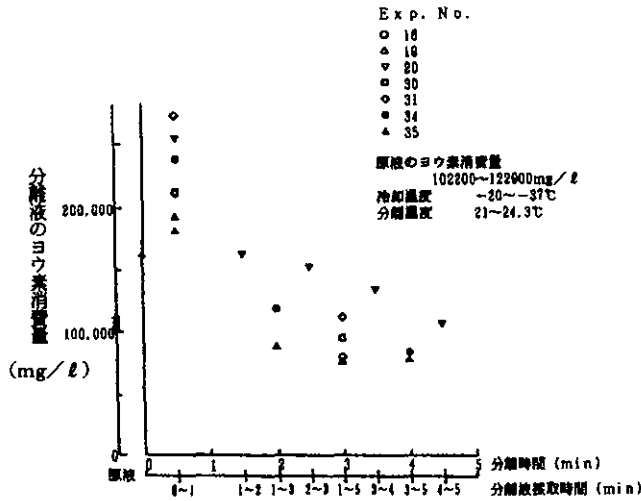


図2 遠心分離時間と分離液のヨウ素消費量

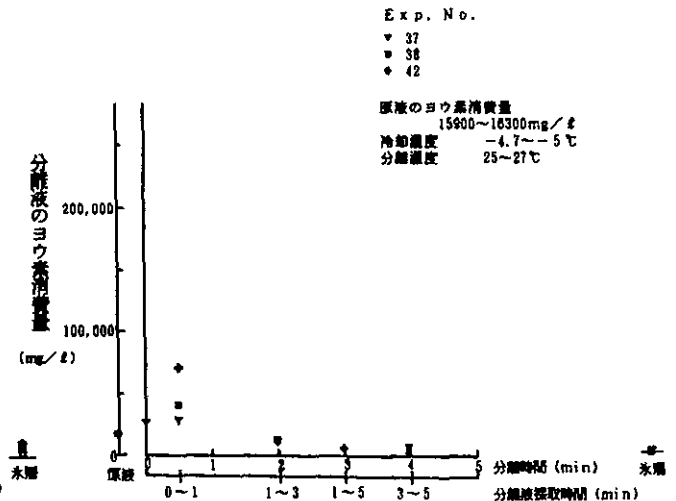


図3 遠心分離時間と分離液のヨウ素消費量

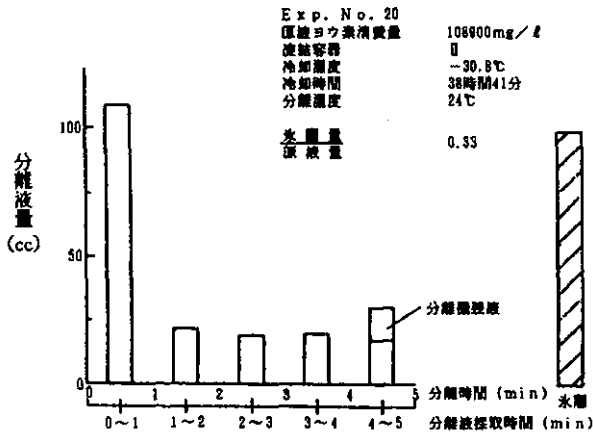


図4 遠心分離時間と分離液量

2.3 冷却条件と分離氷層

溶液の冷却条件によっても氷層と濃縮液の分離の結果が異なる。

冷却時間 凍結温度において溶液は、冷却時間が経過するにつれ氷結晶が増加し凍結割合が増加する。

図5に冷却時間の経過における凍結割合の増加と氷層の溶質濃度の関係を示した。試験条件においては、原液の種類(現像, 定着, 混合)によって成分組成および冷却条件が異なるが同一原液においては時間経過だけを変えている。図においては、凍結割合が増加するにつれて氷層の溶質濃度が増加する。これは、凍結の進行のための氷結晶量の増加およびデンドライト氷結晶の発達からの氷層空隙の細小化による氷層の固液分離抵抗の増大、また、氷層含液の溶質濃度が高くなることによる粘度の増加が上げられる。なお、氷層含液は、氷層外の濃縮液よりも溶質濃度が高い。表3に同一試験における溶液の凍結操作後の分離機による分離前の自重落液による濃縮液の溶質濃度と氷層含液(分離機による氷層からの排出

液, 分離時間 1min)の溶質濃度を示したが、氷層含液の溶質濃度の方が高い。

図5には下記の(総合)分離効率も示した。分離効率は、凍結が進むにつれ上がる。

$$\text{総合分離効率} : \eta = \gamma - \omega$$

$$\gamma : \text{着目液の回収率} = p(1-b) / f(1-a),$$

$$\omega : \text{不用成分の混入率} = pb / fa$$

f: 原液量, p: 希薄液量, a: 原液量中の不用成分の含有率,

b: 希薄液量中の不用成分の含有率

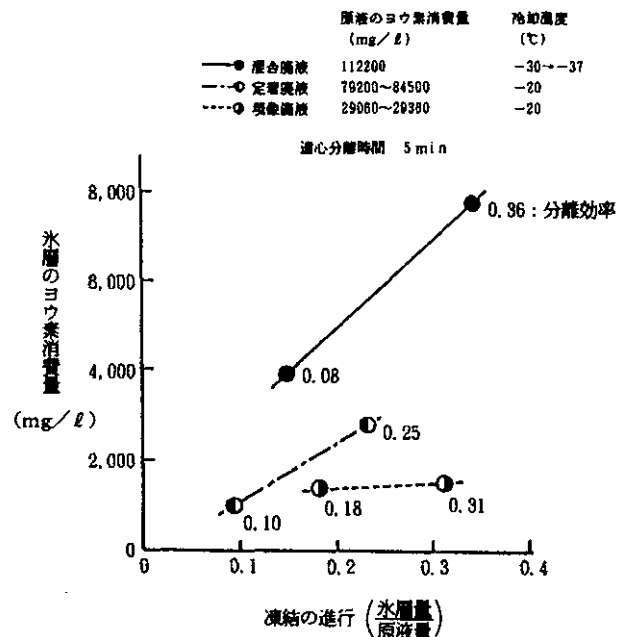


図5 凍結の進行と氷層

表3 氷層含液の溶質濃度

Exp. No.	原液の濃度 (mg/l)	冷却温度 (°C)	分離温度 (°C)	自重溶液の濃度 (mg/l)	分離1分の濃縮液の濃度 (mg/l)
35	112200	-30	29	162500	181700
37	15970	-20	26	25070	27020

冷却温度 溶液の凍結における氷晶曲線に示されるように、溶液は、冷却温度が高すぎると凍結しない。例えば、写真廃液においても溶質濃度 110600mg/l の廃液(混合)は、冷却温度 -7.2°C では凍結しない。溶液は、濃度に見合ったある

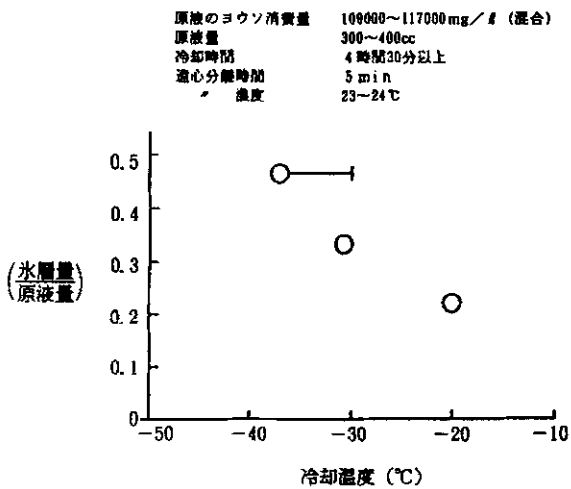


図6 冷却温度と凍結割合

凍結容器材料 凍結容器材料(およびその材料厚さ)の違いによって氷の成長速度に差が生じる。この成長速度の差は、数回の試験によっても確認されたが、表4は、凍結容器材料をアルミニウム(厚さ0.4mm)とプラスチック(厚さ0.8mm)とし凍結、分離条件を同じとしたときの氷層の溶質濃度である。プラスチック(Exp.No.15)での氷層は、アルミニウム(Exp.No.14)での氷層より(試験時間が長いにも関わらず)溶質濃度が低下している。材料の熱伝導率、比熱、比重の熱物性値およびその厚さによるデンドライト氷結晶の成長速度の違いから、上記の溶質の後退速度および後退抵抗が異なることによる氷層の溶質濃度の違いと思われる。

表4 材料による氷の成長速度の遅れ

Exp. No.	原液の濃度 (mg/l)	原液量 (cc)	冷却温度 (°C)	冷却時間 (時間:分)	分離時間 (min)	分離温度 °C	氷層量 (cc)	溶液凍結容器	氷層の濃度 (mg/l)
14	117250	350	-20	4:24	5	23	87	II	4720
15	"	"	"	6:08	"	"	"	II'	3690

凍結容器表面積 溶液単位量あたりの冷却面積の増加は、氷の成長速度が同じであっても氷の生成量速度を早めることから凍結部の装置設計にあたっては必要な事柄になる

一定温度から凍結が始まるが、このことは、冷却温度に見合った濃縮液の溶質濃度まで凍結が進むことになる。図6は、十分に時間経過させた試験の冷却温度と凍結割合(凍結量)の関係である。冷却温度が低いほど凍結量は増える。

このとき、氷層の溶質濃度は冷却温度が低いほど高くなる(図7)。これは、上記の氷層の固液分離抵抗および氷層含液粘度の増大、また、デンドライト氷結晶の成長速度が早まることによる溶質の後退の遅れおよび氷層による後退抵抗の増大からの氷層含液の溶質濃度のいっそうの増加が考えられる。

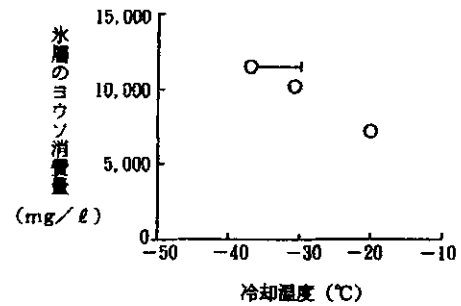


図7 冷却温度と氷層のヨウ素消費

と思われる。

また、凍結容器表面積の増加は、凍結割合に対する氷結晶表面からの溶質の後退距離を短くし氷層の溶質濃度を低くすることが考えられる。表5は、セル状とパン状凍結器による溶液の凍結後の分離機から排出(0~1min)された濃縮液の比較である(氷層の溶質濃度の比較は、得られなかった)。セル状容器(Exp.No.41)の冷却温度は-20°Cであるが排出液の溶質濃度はパン状容器(Exp.No.20,31)の冷却温度-30°C以下における排出液の溶質濃度とほぼ同じとなっている。このことは、上記のことがその1因となっていることが考えられる。

表5 凍結容器表面積

Exp. No.	原液の濃度 (mg/l)	冷却温度 (°C)	分離温度 °C	溶液凍結容器	分離1分の濃縮液の濃度 (mg/l)	分離液量 (cc)	分離液量 原液量
20	108900	-31	24	II	254900	108	0.36
31	110600	-37	24	II'	273900	101	0.25
41	110600	-20	24	III'	256000	90	0.36

2.4 原液の溶質濃度と氷層の空隙

溶液の凍結による生成氷層は、溶液の溶質濃度が低いほど

硬い氷層ができる。

表 6 の上段 (Exp.No.4, 24) の溶液の氷層は石のような硬い氷層であるが、その氷層は下段 (Exp.No.37, 38, 42) のより原液の溶質強度の高い氷層よりも溶質濃度が高い。上段の溶液 (の溶質濃度) は、空隙の少ない緻密な氷層を作り、固液の分離を難しく希薄液の作成を困難にしている。目的の希薄な溶質濃度の氷層を得るためには、適度な原液の溶質濃度 (氷層の空隙) も関係してくると思われる。

表 6 原液の溶質濃度と氷層

Exp. No.	原液の濃度 (mg/l)	冷却温度 (°C)	分離温度 min	氷層量 原液量	氷層量 (cc)	氷層の濃度 (mg/l)
4	5630	-20	1	0.57	170	1590
24	4690	-20	5	0.65	111	1110
37	15970	-20	5	0.25	49	800
38	13210	-5	5	0.43	86	230
42	15910	-5	5	0.41	102	260

2.5 氷層の洗浄

氷層を低濃度液で洗い強度の高い付着液等と置換することにより氷層の濃度を低下させる試験を行った。洗浄液は、0°C 以下の蒸留水、低濃度液、原液、洗浄方法は、氷層の分離中にスプレーにより洗浄および氷層を洗浄液に浸すことにより行った。データにおいて洗浄の有無の優劣の厳密な比較は困難であったが、比較参考値を表 7 に示す。

表 8 には、アルコール溶液における試験結果を示した。アルコール溶液における分離機は表 2 と同じものを用いている。

洗浄の効果は、ある程度得られるように思われる。

表 7 氷層の洗浄

Exp. No.	原液の濃度 (mg/l)	冷却温度 (°C)	溶液凍結容器	氷層量 原液量	氷層量 (cc)	洗浄液の濃度 (mg/l)	洗浄と分離の条件	氷層の濃度 (mg/l)
30	102200	-20	III'	0.51	102	-	洗浄なし。分離 5 分	9450
41	110600	"	"	0.30	76	110600	分離 1 分後 -5°C 洗浄液に浸し、その後 5 分分離	3620

表 8 氷層の洗浄 (アルコール溶液)

Exp. No.	原液の濃度 (VOL%)	冷却温度 (°C)	溶液凍結容器	氷層量 原液量	氷層量 (cc)	洗浄液の濃度 (VOL%)	洗浄と分離の条件	氷層の濃度 (VOL%)
a	16.6	-20	IV	0.27	135	-	洗浄なし。分離 1 分	3.8
b	16.6	"	"	0.20	98	6.0	分離 90 秒、初期 30 秒に -2°C で洗浄液スプレー	1.6
c	16.3	"	"	0.44	174	6.4	分離 1 分後 -2°C 洗浄液に浸し、その後 1 分分離	1.0

3. 装置フロー例

上記の基礎試験結果を基に溶液の凍結と固液の遠心分離を 2 度繰り返す装置フロー (図 8) を考案し、また、装置化のための試験を行った。

図 8 の装置フローは、原液 (と⑦液) が溶液凍結部において凍結され、凍結液は、分離機へ導かれ氷層③と濃縮液④とに分離される。濃縮液④は排出される。次に、氷層は、氷層融解槽へ送られる。氷層融解槽の融解液⑤は、ふたたび溶液凍結部で凍結され、分離機で氷層⑥と濃縮液⑦とに分離される。濃縮液⑦は、原液①と混ぜられ、氷層⑥は希薄液として排出される。

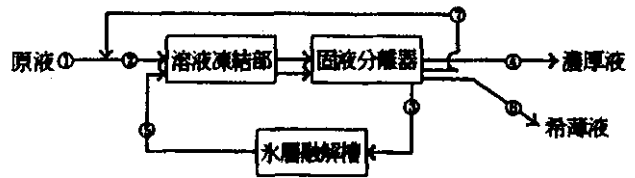


図 8 装置フロー

試験は、図 9、表 9、10 の条件のもとに行った。試験では、札幌における年間平均外気温度での氷層の分離、氷層量を増やすための十分な冷却時間および冷却温度、氷結晶の成長速度を遅らし氷層の溶質濃度を下げること、氷層の溶質濃度を下げ凍結量速度を早めるための凍結容器表面積の増加、氷層の分離性を高める適度な (2 段階目) 溶液溶質濃度、実用規模に近い溶液量および分離機を考慮した。

試験結果を表 11 に示す。試験原液は、溶質濃度 112200mg/l、体積 2000cc (物質収支から 1912cc) であるが、これはフローの②液に相当する。②液は、1 段階目の凍結、分離によって溶質濃度 7700mg/l、体積 1285cc (物質収支より 1240cc)、②液に対する体積割合 0.65 の氷層③と溶質濃度 284700mg/l、体積 672cc、②液に対する体積割合 0.35 の濃縮液④に分けられた。氷層③は融解し⑤液として 2 段階目の凍結、分離にかけ溶質濃度 167mg/l、体積 962cc、⑤液に対する体積割合 0.78 の氷層⑥と溶質濃度 35000mg/l、体積 278cc、⑤液に対する体積割合 0.22 の濃縮液⑦に分けられた。

試験の結果、物質収支から溶質濃度 125000mg/l (ヨウ素消費量を物質収支計算出来るとしている)、体積 1634cc の溶液①の約 6 割 (0.59) が溶質濃度 167mg/l (ヨウ素消費量排出規制基準値以下) の希薄液として得られることになる。

表 12 には、試験結果から 100 トン/月の写真廃液の処理に要する電力量を示した。

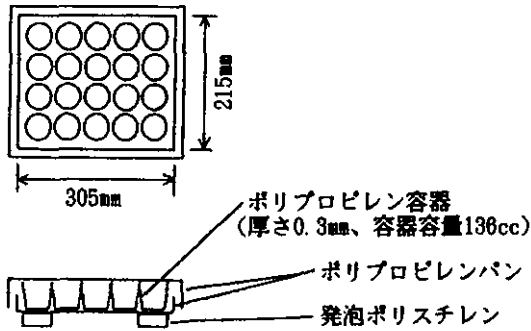


図9 溶液の凍結試験

表9 溶液の凍結条件

	1 段目凍結	2 段目凍結
冷却方法	空冷 (風速 0 ~ 2 m/s)	
冷却温度	-25℃	-5℃
溶液初期温度	30℃	29℃
冷却時間	15時間11分	29時間34分

表10 遠心分離機 (バスケット型)

内径	24cm
回転数	3100rpm
遠心効果	1290
ろ布	25.4メッシュステンレス
分離温度	8℃

表11 試験結果

	②液	③、⑤液	④液	⑥液	⑦液
ヨウ素消費量 (mg/l)	112200	7700	284700	167	35000
体積 (cc)	2000 (1912) ¹⁾	1285 (1240) ¹⁾	672	962	278
原液①に対する体積割合 ²⁾	1.17	0.76	0.41	0.59	0.17
②液に対する体積割合 ³⁾		0.65	0.35		
③、⑤液に対する体積割合 ³⁾				0.78	0.22

- 1) 試験中に溶液の減量があるが、最終液からの物質収支 (②=④+⑥+⑦)
- 2) ③、⑤=⑥+⑦
- 3) 原液①の体積: 1645cc=1912cc-278cc

表12 消費電力

	1 段目溶液	2 段目溶液
溶液凍結電力	Ts℃の原液を凍結温度 ¹⁾ まで冷却するのに必要な冷凍量(1) : (Ts-0)×10 ³ kcal/t 100トン, Ts=8℃ 8×10 ³ ×100 =80×10 ⁴ kcal	
	凍結温度の溶液から氷を作るのに必要な冷凍量(2) : 79600kcal/t 76トン 79600×76 =605×10 ⁴ kcal	59トン 79600×59 =470×10 ⁴ kcal
	氷の温度降下 (Ti) による必要冷凍量(3) : (0-Ti)×500kcal/t Ti=-25℃ 25×500×76 =95×10 ⁴ kcal	Ti=-5℃ 5×500×59 =15×10 ⁴ kcal
	冷凍機に外部より侵入する熱量(4): [(1)+(2)+(3)] の20% (80+605+95)×10 ⁴ ×0.2 =156×10 ⁴ kcal	(470+15)×10 ⁴ ×0.2 =97×10 ⁴ kcal
計: [(1)+(2)+(3)+(4)]	936×10 ⁴ kcal 10880kwh	582×10 ⁴ kcal 6770kwh
分離電力	遠心分離機 ²⁾ の消費電力 (7.5kw+1.5kw) / 2 = 4.5kw	

- 1) 溶液の凍結温度を0℃, 比熱を1kcal/kg・℃としている。
- 2) バスケット容量110ℓ, 遠心効果930の全自動のものとしている。

4. まとめ

写真廃液の処理に溶液の凍結による希薄化を用いる試験を行った。

(1) 基礎試験: 溶液の凍結は, 開発装置の単純化を考え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した。

氷結晶と濃縮液の分離に遠心分離機を用いることにより氷層の溶質濃度を大幅に低下させることが出来る。

溶液の冷却時間, 冷却温度, 凍結容器材料, 凍結容器表面積によっても分離後の氷層量および氷層の溶質濃度が異なる。

原液の溶質濃度の違いにより生成氷層の緻密さ(空隙)が異なり, 目的の希薄な溶質濃度の分離氷層を得るためには, 適度な原液の溶質濃度が必要と思われる。

(2) 装置フロー例: 上記の基礎試験結果を基に溶液の凍結と固液の遠心分離を2度繰り返す装置フローを考案し, また, 装置化のための試験を行った。

試験の結果, 溶質濃度125000mg/lの溶液の約6割が溶質濃度167mg/l(ヨウ素消費量排出規制基準値以下)の希薄液として得られることが知られた。

文献

- 1) H.V.C.Thijssen, Advance in Preconcentration and Dehydration of Food, (1974)