

廃液の凍結希薄化処理

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***

Treatment of Waste — Solution with Freeze Dilution

Masahiro TEZUKA, Takayuki ASANO, Atuya TOBA
Yuuiti COBAYASI, Mitsuaki ISIOKA*, Kouiti TAJIRI*
Hisaoki AKAMA**, Sadami SATOU***

抄 録

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, 廃液の希薄化処理へ凍結による方法を用いようとするものである。

溶液の濃縮技術における凍結法は, 主に液体食品において研究されてきているが蒸発法に比べ広範な普及技術とはなっていない。しかし, 廃液の処理の場合, 食品とは異なる特有の問題が生じ, 凍結法は, 蒸発法に比べ有利な方法になり得ると思われる。

本報告は, ロンドンダンプング条約により1996年において海洋への投棄が禁止となり, 業界等において大きな問題となっている写真廃液の処理へ本方法の適用を試験, 検討した。

廃液の凍結時の冷却温度, 脱水機の遠心効果等の基礎試験および凍結, 脱水の2回処理の装置フローを提案し, 排出希薄液の実用量(割合)および溶質濃度(ヨウ素消費量)として0.66, 237mg/lの希薄液(氷層)を得ている。また, そのコストはランニングコスト等が2.9円/原液量lほど等となり優位な廃液処理手段と考えられる。

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, 廃液の希薄化処理へ凍結による方法を用いようとするものである。

廃液の希薄化処理は, 輸送コストおよびイニシャル, ランニングコスト等の低減が可能となる。

また, 廃液の希薄化への凍結による方法の適用は, 低コストな手段となり得ると考えられる。

多量溶液の凍結による濃縮技術は, 主に食品工業において

* 北海道電力株式会社 ** 田尻機械工業株式会社 *** 株式会社リブワーク

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に用いた例はあまり見られない。

溶液の濃縮・希薄化へ凍結法を用いることの長所は, 低沸点物質が希薄液側へ混入しないことである。蒸発法等の廃液の希薄化処理においては, 処理後の希薄液に(低沸点)有害物質が混入し有害物質の除去のための付属装置および化学薬品, または多量の水による希釈等の2次処理が必要となっている。凍結による廃液の処理は, 上記長所により希薄液(氷層)の2次処理が不用である。

凍結法は, その他必要熱量が凝固潜熱であることによるランニングコストの低減, 低温処理であるため装置材料が腐食しにくい等の利点を持つ。

凍結法は, 上記長所により食品工業では品質の高い濃縮物を期待できることになるが, 食品の濃縮においては蒸発法に

おける蒸発希薄液の2次処理が不用、また、その嗜好性のため（凍結法は）蒸発法に比べて広範な普及技術とはなっていない。

本年度は、前年度に引き続きロンドンダンプング条約により1996年において海洋への投棄が禁止となり、業界等において大きな問題となっている写真廃液の処理へ本方法の適用を試験、検討した。

前報において、写真廃液のデンドライト結晶凍結およびその氷層の遠心分離を2度繰り返すことによって排出に実用的量および溶質濃度の氷層が得られることを示した。本報告においては、写真廃液に関する調査、新たに付加したまたは整理し直された試験におけるその条件とその結果および本方法の経済性について検討する。

2. 写真廃液

2.1 写真廃液の発生源、発生量および海外の処理状況

写真廃液は国内においてはロンドンダンプング条約により1996年において海洋への投棄(図1, C 海域)が禁止となる。先進国においては、日本だけが海洋投棄の国である。

日本国内における写真廃液の発生量は年間約20万トン。このうち約16~19万トンが海洋投棄されているといわれている。

写真廃液の発生源は、ラボ（現像所）、病院が大規模な発生源であるが、再生処理の普及もあり、一箇所の排出量は通常

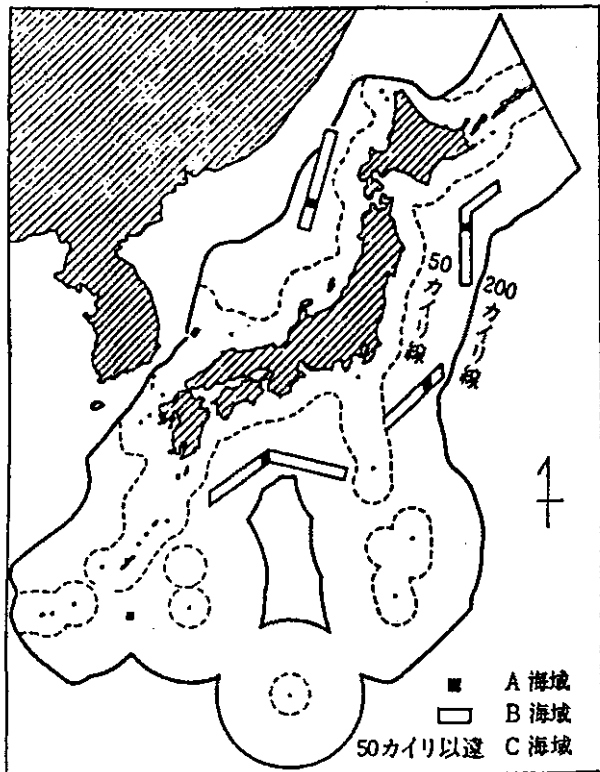


図1 廃棄物排出海域図

5m³以下と言われ、排出量が少ないため回収業者への委託処理が多い。

世界全体では、日本の発生量は約20%ほどである。日本以外の海外における処理状況(表1)は規制の緩いなかでの下水放流が多く、また、東南アジア等においては、河川および沿岸投棄も行われているようである。

表1 海外の処理状況

国	排出場所	排出規制項目
アメリカ カナダ	下水放流(90%以上) 原液埋め立て 濃縮液埋め立て 焼却(1%程度)	銀、鉄、アンモニア フェノール、PH
イギリス フランス スペイン ポルトガル	下水放流が主流	BOD、COD、SS シアン、アンモニア
シンガポール	下水放流(70%)	?
タイ インドネシア マレーシア	下水放流 河川放流	?
ブラジル オーストラリア ニュージーランド ハワイ	下水放流の割合が高い	?
ドイツ オーストラリア スイス	河川基準への焼却や生物 処理による完全対応	?

2.2 写真廃液の性状と排出規制

写真廃液は多くがカラー廃液、医用(レントゲン)廃液、印刷廃液であり、いずれも還元性の強い濃厚廃水で、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムに代表される無機化合物と、メトール、ハイドロキノン等の有機化合物とを多量に含有している。

各廃液の推定濃度は、カラー廃液がヨウ素消費量約45000mg/l、BOD7000mg/l、PH6ほど、モノクロ=医用廃液がカラー廃液よりも薬品濃度が高くヨウ素消費量約100000~135000mg/l(3カ月後約75000mg/lほどとなる)、BOD約30000~40000mg/lほど、印刷廃液は多量のアクリル樹脂成分を含有しBOD約40000mg/l(COD約40000mg/l)、ヨウ素消費量約10000mg/lほどと思われる。

写真廃液の排出規制は、下水道および河川等公共用水域への廃棄に対して、下水道の場合には“下水道法施行令”、公共用水域の場合には“排水基準を定める総理府令”によって規制をうける。

表2には、それらの規制項目とその排出基準値を示す。当然、下水道よりも公共用水域のほうが厳しい排出基準となって

いる。

表2 写真廃液の排出規制

項目	公共水域への排出基準	下水道の除害施設設置基準
PH	5.8~8.6	5~9
ヨウ素消費量(mg/l)	—	220
BOD (mg/l)	160	600
COD (mg/l)	160	—

業種、排水地域により多少異なる

3. 基礎試験

3.1 試験の溶液

試験の溶液は、写真廃液として収集されたもので現像廃液と定着廃液別にカラー廃液と医用廃液(50%弱)が混ぜられている。試験にはその現像廃液と(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用いている。

写真廃液は、ヨウ素消費量、BOD、COD、PHにおいて排出規制項目(それぞれの排出規制基準値(以下排出基準))は、表2を参照)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。

BOD、PHに関しては、3.6で記述する。

CODに関しては、排出先と思われる下水道においては排出規制項目とはならない。

3.2 溶液の凍結および氷結晶と濃縮液の分離方法

凍結濃縮においては、氷結晶への付着および氷多結晶間を埋める濃縮液が存在する。この付着液等の氷結晶表面からの分離方法としては、圧搾、遠心分離、洗浄等の方法がある。液体食品においては、圧搾法は分離が不十分となり、遠心分離法は濃縮液が多量の空気と接触するため(凍結法による液体食品濃縮の目的である)濃縮液へ保持した低沸点物質(芳香成分)が散逸する¹⁾。このため近年においては液体食品における凍結濃縮の固液の分離は洗浄法の方にある。

廃液の処理においては、濃縮液への低沸点物質の保持が目的ではなく、また、圧搾は分離が不十分(廃液の種類にもよると思われる)であることから固液の分離は、装置の操作性からも遠心分離法が良い方法と思われる。

一方、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はんによる氷結晶の粒状成長によるサスペンション凍結の2通りがある²⁾。液体食品においては、上記の固液分離における洗浄効果を高めるためサスペンション凍結が一般的であるが、廃液においては、上記の固

液分離が洗浄によらないことおよび開発装置の単純化を考慮層状凍結が適していると思われる。

以上のことから本試験においては、溶液の凍結法は層状凍結、固液の分離方法は遠心分離とした。

試験条件は、溶液の凍結が冷凍室において表3の凍結容器を用いて冷却温度-4~-40℃、風速0~2m/Sにおいて行い、固液の分離は表4のバスケット型遠心分離を用いた。

表3 溶液の凍結容器

記号	材質	寸法	
		(mm) (幅×奥行×高さ)	(mm) (幅×奥行×高さ)
I	アルミニウム	140×140×50×0.2	—
II	アルミニウム	290×210×40×0.4	—
II'	ポリプロピレン	305×215×45×0.8	—
III	アルミニウム(セル状)	185×88×29×0.4	33×24×28
III'	ポリエチレン(セル状)	215×90×35×1.2	35×30×30
IV	アクリル(管状、透明)	φ65×185~385×2 ^{*1}	—
IV'	アクリル(管状、黒色)	φ36×260×2 ^{*1}	—
V	ガラス(管状、黒色)	φ36×260×2 ^{*1}	—
VI	ポリプロピレン(セル状)	230×120×43×2	45×35×32

*1 管状容器は、(内径×高さ×厚さ)の寸法を示す。

表4 遠心分離機の仕様

	Type α	Type β
内径 (cm)	15.0	24.0
回転数 (rpm)	1,100	3,100
遠心効果	100	1,290
濾布(メッシュ/材質)	75~80/ポリエチレン	25.4/ステンレス

以下の試験においては、氷層および濃縮液の溶質濃度はすべて固液分離(以下脱水)後のものとする。

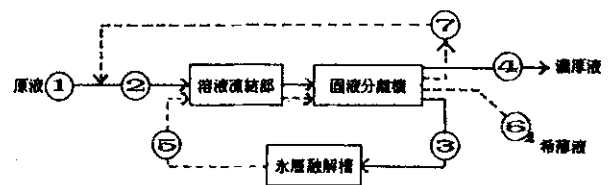


図2 装置フロー

3.3 提案の装置フロー

前報において図2の装置フローを提案した。

図の装置フローは、原液(と⑦液)が溶液凍結部において凍結され、凍結液は、遠心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、遠心分離機で氷層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

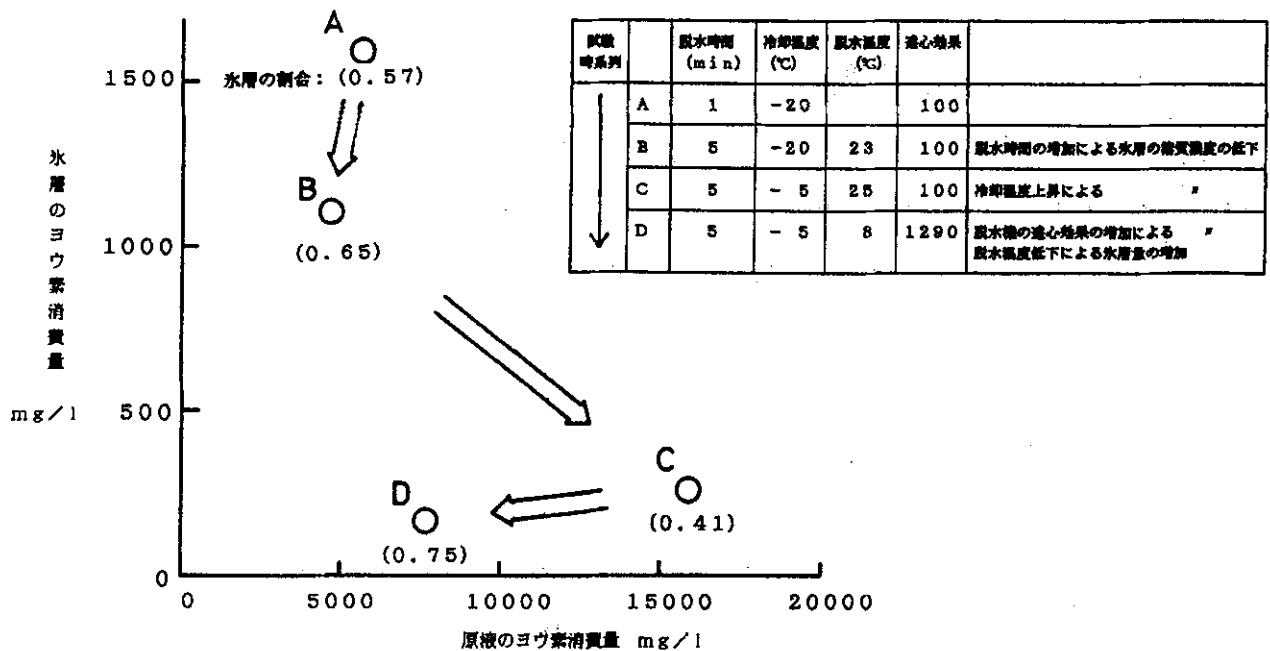


図3 2回目氷層の溶質濃度と量

として排出される。

3.4 2回目の凍結, 脱水

写真廃液の原液は、1回の凍結, 脱水で6~8割の氷層を得たとき、その時の氷層の溶質濃度は、5000~20000mg/l程となる。図3は、この約5000~20000mg/l液を凍結, 脱水し(原液から2回の凍結, 脱水で)実用的氷層の溶質濃度, 量となるよう氷層の溶質濃度の低下および氷層の量の増加を模索した(図の矢印は試験の時系列を表している)試験条件とその結果の代表例である。試験の経過の中で、脱水時間を変え(A→B)、溶液の冷却温度を変え(B→C)、脱水機の遠心効果および脱水機雰囲気温度(以下脱水温度)を変え(C→D)ることによってDにおいて氷層の溶質濃度が167mg/l(実用的濃度)、凍結前溶液に対する氷層の量割合が約8割(0.78)の結果が得られた。提案の装置フロー(図2)のD試験の原液①に対する氷層(希薄液)⑥の量割合は0.59(実用的量)となる。

3.4.1 溶液の冷却温度

図4は、溶質濃度4000~15000mg/lの液について冷却温度を-10, -5°Cとして得られた氷層について示したものである。上記の図3のB→Cに見られるように冷却温度を上げたことによる氷層の溶質濃度の低下、また、氷層量の減少が見られる。この場合の氷層の溶質濃度の低下は、凍結終了時の濃縮液の溶質濃度の低下、氷結晶成長速度が遅くなることによる氷結晶表面からの溶質の相対的後退速度の増加および氷層量の減少による脱水抵抗の低下(3.5.1)が上げられる。

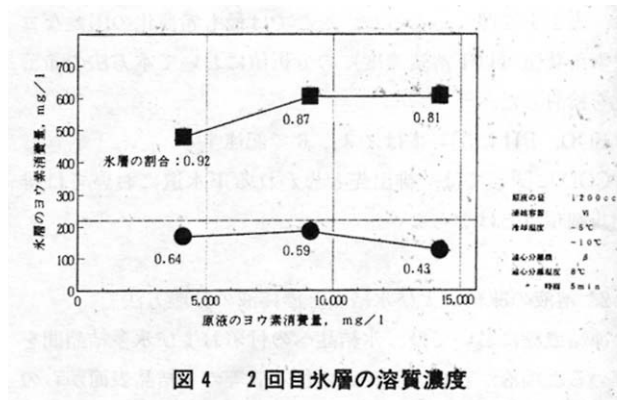


図4 2回目氷層の溶質濃度

同じ冷却温度では、凍結前の溶液の溶質濃度の高い液ほど得られる氷層の割合(量)は少ない。

3.4.2 溶液の凍結速度

提案のフロー(図2)によって写真廃液を処理するとき、上記の図3, 4に示されるように2回目の溶液の凍結における冷却温度は、高温度である。現在までのところこの温度は、約-5°Cであるが、この冷却温度では溶液の凍結速度を遅らせ装置の処理量を制約することが懸念される。

図5は、冷却温度(-6°C)における溶液の凍結速度を検討したものである。○印が水を冷空気(-6°C)によって冷却したもの(約22分周期で約2分2m/S, 約20分0m/Sが繰り返される)、□印が溶質濃度6680mg/lの写真廃液の希薄液をエチレングリコール冷媒(-6°C, 攪拌)によって冷

却したものである。なお、試験に用いた写真廃液の希薄液（2回目液）の□印の溶質濃度 6680mg/l と○印の 0mg/l（水）における溶質濃度差による凍結速度のちがいはほとんどないものと考えられる。

□印から -6℃ であっても短時間で溶液の凍結が完了することが知られる。このことから装置設計（液液の冷却）にあたっては、-5℃ 付近での凍結速度の遅れの危惧はないものと思われる。

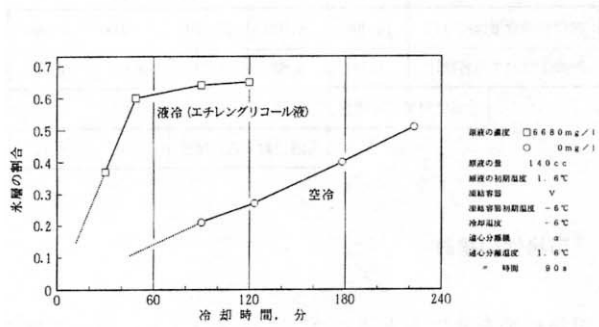


図5 凍結速度

質濃度は増加する。図3のC→Dには、脱水温度を下げたことによる氷層の量の増加が示されている。

（氷晶点以上の）脱水機の温度は、稼働中の脱水機において機内の氷層を融解する。脱水温度を下げると氷層の融解液が減少し、氷層の量は増える。一方、融解液による氷層の洗浄効果の減少および（融解液量の減少した）氷層量の増加による脱水抵抗の増大により氷層の溶質濃度は増加することになる。

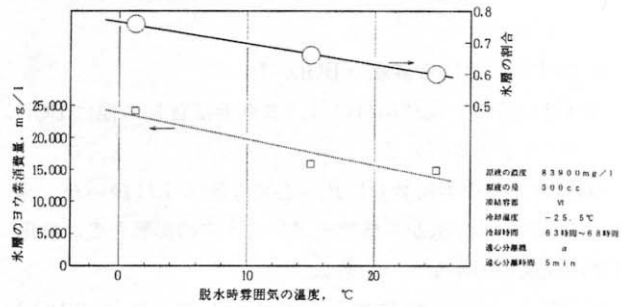


図7 脱水濃度

3.5 氷層の脱水

3.5.1 脱水機内の氷層の量

得られる氷層の溶質濃度と量は互いに独立した結果ではなく、脱水機に入れられた氷層は、その量が脱水後の氷層の溶質濃度に影響を与える。図6は、脱水機内の氷層の量が得られる氷層の溶質濃度に影響を与えていることを示したものである。脱水機内の氷層の量が増えると脱水抵抗が増加しより固液の分離が不完全となる。この脱水機内の氷層の量の影響は、上記の溶液の冷却温度を上げることによる氷層の溶質濃度の低下にも影響を与えている。

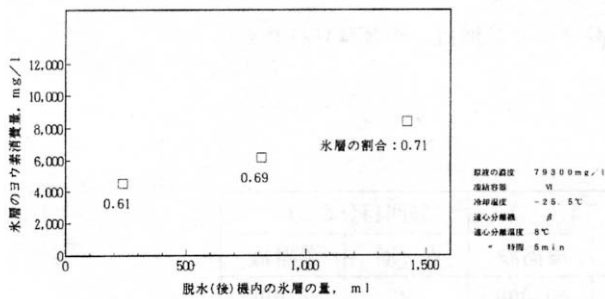


図6 脱水機内の氷層の量

3.5.3 脱水機の遠心効果

表5、図8は、脱水機の遠心効果を変え、2回の凍結、脱水を行った氷層の溶質濃度である。遠心効果906、1288は、552に比べ氷層の溶質濃度を大きく低下させている。遠心効果906と1288の氷層の溶質濃度は、あまり変わらない。文献(1)には、雪に溶液を含ませ遠心分離を行った試験において遠心効果が1から1000の範囲では、遠心効果の増大に伴って残留液が大きく減少し、1000から2000の範囲では一定量の溶液が残ったという報告がなされている。

図3のC→Dにおいては脱水温度の影響により氷層の割合

表5

遠心効果	原液の濃度 mg/l	1回目氷層 濃度mg/l (凍結割合)	2回目氷層 濃度mg/l (凍結割合)
552	88,500	12,600 (0.73)	423 (0.70)
906	110,000	7,520 (0.65)	187 (0.76)
1,288	112,200	7,700 (0.65)	167 (0.78)

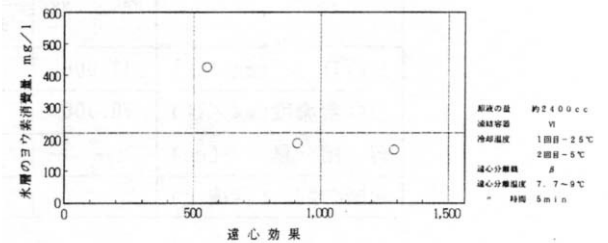


図8 遠心効果

3.5.2 脱水機の温度

図7は、脱水温度の生成氷層の量、溶質濃度への影響である。脱水温度を下げると氷層の量が増える、しかし、その溶

が増加しているが、遠心効果により氷層の溶質濃度は低下している。

遠心効果（1000 以下）は、得られる氷層の溶質濃度に大きく関係する（氷層の量にはそれほど影響を与えない）。

なお、遠心効果約 900 の（大型）脱水機は既存のものとして普及している。

$$Z = F_c / G = \frac{\pi^2 \cdot r \cdot n^2}{g \cdot 900}$$

Z: 遠心効果（重力倍数）, F_c:遠心力 [kg]

G: 重力 [kg], r:回転体の半径 [m]

n: 回転数 [r.p.m] , g:重力加速度 [m/S]

3.6 本方法における溶液の BOD, PH

写真廃液の排出規制項目には、ヨウ素消費量の他に BOD および PH がある（表 2）。

BOD は、ヨウ素消費量に比べ必要な除去率は緩いが、蒸発法においては蒸気が有機物やアンモニアの影響を受け排出基準の達成の困難なものである。

本方法による試験結果を表 6 に示した。原液の BOD は、13000mg/l であるが、2 回の凍結、脱水により 47mg/l の氷層（希薄液）が得られ、BOD の最も厳しい排出基準 160 mg/l も本方法により容易にクリアーできることが知られる。

PH は、現像廃液がアルカリ性、定着廃液が酸性であることから、現像、定着廃液を混合することによって表 2 の排出基準をクリアーできるが、このことは、すでに現在の写真廃液処理の常用手段として行われている。

3.7 処理能力

表 7 は表 6 の試験結果を図 2 のフローに当てはめたものである。表 7（表 6）の試験原液は、図 2 のフローの②液に相

当する。フローの原液①の溶質濃度は、物質収支から 89200 mg/l（ヨウ素消費量を物質収支計算出来るとしている）となり、フローの原液①の約 2/3（0.66）が溶質濃度 235mg/l の希薄液として得られることになる。

なお、試験における脱水温度 8℃は、札幌における年間平均外気温度である。

表 7

	②液	③、⑤液	④液	⑥液	⑦液
ヨウ素消費量(mg/l)	70,300	6,680	22,400	237	33,600
原液①に対する容積比	1.16	0.82	0.34	0.66	0.16
	②液に対する容積比	0.71	0.29		
		⑤液に対する容積比		0.81	0.19

4. 市場性の検討

試験結果を基に本方法のランニングコストについて検討し、同時に主な処理方法との比較も行った。

4.1 ランニングコスト

ここでランニングコストとは、原液量 1 当たりの最終（全量排出可能溶質濃度）処理にまで必要な費用とする。希薄化処理においては、希薄化に要する費用の他に得られた濃縮液の焼却等の費用も含まれることになる。

原液のヨウ素消費量は、約 10 万 mg/l ほどの液とする。

4.1.1 各方法の濃縮に必要な処理費用

a) 本方法

表 7 の試験結果を基に、氷缶式製氷装置と同じ構造の - 25.5

表 6

試験条件； 凍結容器 VI
 原液量 1 回目 約 4000cc、2 回目 約 2000cc
 遠心分離機 β
 遠心分離温度 8℃
 " 時間 5min

試験結果； 表 6

	原液	1 回目(-25.2℃)		2 回目(-6℃)	
		氷層	濃縮液	氷層	濃縮液
BOD (mg/l)	13,000	1,300	40,000	47	6,000
ヨウ素濃度(mg/l)	70,300	6,680	224,000	237	33,600
容 積 量 (cc)	-	2,800	1,160	1,560	375
氷層の割合(容積比)	-	0.71		0.81	

表 8 必要冷熱量 (原液処理量=100 t/月)

必要冷熱量の内訳	1 回目凍結	2 回目凍結
(1) 8℃での原液を凍結温度まで冷却 (8-0)×10 ³ Kcal/t	8×10 ³ Kcal/t × 100t = 800×10 ³ Kcal ①	
(2) 凍結温度の溶液から氷をつくる 潜熱 = 79,800 Kcal/t	79,800 Kcal/t × 82t = 6,530×10 ³ Kcal ②	79,800 Kcal/t × 66t = 5,250×10 ³ Kcal ③
(3) 氷の温度降下(T) (0-T)×10 ³ Kcal/t	25.5×10 ³ Kcal/t × 82t = 2,090×10 ³ Kcal ④	5×10 ³ Kcal/t × 66t = 330×10 ³ Kcal ⑤
(4) 冷凍機に外部から導入 (1)+(2)+(3) × 0.3 [*] or 0.1 ^{**}	(①+②+④)×0.3 = 2,030×10 ³ Kcal	(③+⑤)×0.1 = 560×10 ³ Kcal
冷熱量合計 [(1)+(2)+(3)+(4)]	(800+6,530+2,090+2,030) × 10 ³ = 11,450×10 ³ Kcal = 21,390 kWh	(5,250+330+560) × 10 ³ = 6,140×10 ³ Kcal = 11,710 kWh

*1 札幌市の年間平均気温。
*2 溶液の凍結温度を 0℃。比熱を 1 Kcal/Kg・℃とした。
*3 冷却温度と溶液の温度が等しいになるまで凍結を進めるものとする。
*4 製氷機の熱損失を、-25.5℃凍結時は30%、-5℃凍結時は10%としている。

℃、-5℃の2つの製氷槽を設けることを想定し、100トン原液/月、処理に必要な冷熱量を表8に予想した。

1日に20時間、1月に25日の稼働でこの冷熱量の能力を持つ冷凍機を選定すると、

$$\begin{aligned}
 & 1839 \times 10^4 \text{ kcal/月} \\
 & = 1839 \times 10^4 \text{ kcal}/25\text{day}/20\text{h} \\
 & = 36.8 \times 10^3 \text{ kcal/h} \\
 & \quad (\text{ただし } 1839 \times 10^4 \text{ kcal}/30\text{day}/20\text{h} \\
 & \quad = 31 \times 10^3 \text{ kcal/h} \\
 & \quad 1839 \times 10^4 \text{ kcal}/20\text{day}/20\text{h} \\
 & \quad = 46 \times 10^3 \text{ kcal/h})
 \end{aligned}$$

冷凍能力 37×10³kcal/h (43kw) :
消費電力 19kw, COP = 2.26のプラインクーラーが選定される。

脱水機は、全自動遠心分離機(バスケット有効容量110l, 遠心効果930)を想定する。この脱水機の消費電力量は、脱水(高速回転)時で7.5kw, 原料供給(低速回転)時で1.5kwであり、脱水, 原料供給時間が同じと考えられることから、

$$(7.5\text{kw} + 1.5\text{kw}) / 2 = 4.5\text{kw}$$

ポンプ等の補機動力は、10kw(ポンプ約2.5kw×2台等)を想定する。

したがって冷凍機, 脱水機および補機動力に使われる, この方法の消費電力量は、

$$\begin{aligned}
 & (19+4.5+10) \times 25 \times 20 / (100 \times 10^3) \\
 & = 0.17\text{kwh/原液量}1
 \end{aligned}$$

電力料金は、低圧電力とすると、

基本料金 : 1170円/kw・月

電力量料金 : 14.52円/kwh

$$(14.52 \times 25 \times 20 + 1170) / (25 \times 20) = 16.9 \text{ 円/kwh}$$

処理原液量1当たりの処理費は、

$$0.17 \times 16.9 = 2.87 \text{ 円/原液量}1 \text{ となる。}$$

b) 電気式小型減圧蒸発法

処理原液量1当たりの消費電力量

$$: 0.4\text{kwh/原液量}1 \text{ (メーカー表示)}$$

電力料金(従来電灯) : 26円/kwh

処理原液量1当たりの処理費

$$: 0.4 \times 26 = 10.4 \text{ 円/原液量}1$$

c) 常圧蒸発法

重油発熱量 : 8000kcal/重油1

重油価格 : 50円/重油1

廃液蒸発潜熱 : 560kcal/廃液1

廃液20℃から100℃までの顕熱

$$: 80\text{kcal/廃液}1$$

蒸発缶からの熱損失 : 30%

処理原液量1当たりの処理費 :

$$\begin{aligned}
 & \frac{80 + 560 \times 0.8}{8000 \times (1 - 0.3)} \times 50 \\
 & = 5.9 \text{ 円/原液量}1
 \end{aligned}$$

4.1.2 最終処分までの費用

最終処分までの費用は、上記の試算結果を基に表9のように示される。

ここで、表の X₁, X₂ を 30円/液1(一般的処理費用である)とすると、本方法の最終処分までの費用は、12.9円/原液量1となる(なお、補機動力15kwでは13.2円/原液量1となる)。

表 9 最終処分までの費用

処理方法	濃縮倍率	最終処分までの費用 円/原液量1
本方法	1/3	2.87 + X ₁ × (1/3)
減圧蒸発法	1/5	10.4 + X ₁ × (1/5) + Y ₁ × (4/5)
常圧蒸発法	1/5	Z + 5.9 + Y ₂ × (4/5) + Y ₃ × (1/5)
海洋投棄		10以下
全量重油焼却		約40

X₁, X₂ : 濃縮液量1当たりの輸送費+高炉等焼却費
Y₁ : 希薄液量1当たりの水質基準化のための化学薬品等費
Y₂ : 希薄液量1当たりの有害ガス除去のための焼却費
Y₃ : 濃縮液量1当たりの焼却費
Z : 原液量1当たりの原液の輸送費

5. まとめ

本研究は、廃液の希薄化処理へ凍結による方法を用いようとするものである。

溶液の濃縮技術における凍結法は、主に液体食品において研究されてきているが蒸発法に比べ広範な普及技術とはなっていない。しかし、廃液の処理の場合、食品とは異なる特有の問題が生じ、凍結法は、蒸発法に比べ有利な方法になり得ると思われる。

本年度は、前年度に引き続きロンドンダンピング条約により 1996 年において海洋への投棄が禁止となり、業界等において大きな問題となっている写真廃液の処理へ本方法の通用を試験、検討した。

1. 写真廃液に関する調査

日本国内における写真廃液の発生量は年間約 20 万トン。そのうち約 16~19 万トンが海洋投棄されているといわれている。世界全体では、日本の発生量は約 20%ほどである。日本以外の海外における処理状況は規制の緩いなかでの下水放流が多く、また、東南アジア等においては、河川および沿岸投棄も行われているようである。

2. 基礎試験

1) 2 回の凍結、脱水で実用量、溶質濃度の排出希薄液（氷層）が得られるが、2 回目の溶液の冷却温度は -5℃程の高温度になる。また、このとき披希薄化溶液の冷却にエチレングリコール等の液一液の冷却を用いることによって凍結速度の遅れによる装置処理量の制限の問題が解決される。

2) 氷層の脱水においては、脱水機の温度、遠心効果および機内の氷層の量等が、得られる氷層の溶質濃度および量に関係するが氷層の溶質濃度の低下には脱水機の遠心効果の増加が有効であり、また、氷層の量の増大には、脱水機の温度の低下が効果的である。

3) 写真廃液の排出規制項目には、ヨウ素消費量の他に BOD がある。BOD は、ヨウ素消費量に比べ必要除去率は緩いが、蒸発法においては蒸気が有機物やアンモニアの影響を受け排出基準の達成の困難なものである。本方法による試験の結果、BOD の最も厳しい排出基準 160mg/l を容易にクリアーできることが知られた。

4) 提案の装置フローにおける（本年度の）基礎試験からの処理能力は、溶質濃度 89200mg/l の原液の約 2/3 (0.66) が溶質濃度 237mg/l の希薄液として得られる。

3. 市場性の検討

試験結果を基に本方法のランニングコストについて検討し、同時に主な処理方法との比較も行った。

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
- 2) 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