

写真廃液処理技術の開発

The Development of Photo-Effluent Treatment System

五嶋伸隆

樽松雅行

湯沢 聡

画像システム機器事業部

開発設計部



Abstract:

In recent years there has been an increase in worldwide concern for minimizing the environmental impact of industrial waste products and conservation of resources. The terms of the London Dumping Convention require that dumping of industrial waste into the ocean be discontinued by the year 1995.

Therefore, methods for environmentally sound disposal of photo development effluent waste have been the subject of intensive new research. The present paper introduces a newly developed evaporation-condensation system which is safe, extremely compact, highly efficient, simple and economical to operate.

Goto, Nobutaka

Kurematsu, Masayuki

Yuzawa, Satoshi

Design Department

Imaging Systems Division

1

はじめに

地球環境保護という動きの中で再生資源利用促進法、廃掃法、製造物責任法（PL法）等々の各種の環境保全に

Table 1 Water-pollution control law and sewerage law

項目	水銀汚濁防止法 一律排水基準	下水道法 施行令第9条	
健康項目 (有害物質)	カドミウム	0.1	0.1
	シアン	1	1
	有機燐(りん)	1	1
	鉛	1	1
	六価クロム	0.5	0.5
	砒(ひ)素	0.5	0.5
	水銀・アルキル水銀 その他の水銀化合物	水銀につき検出さ れないこと	
健康項目 (有害物質)	アルキル水銀化合物 (総水銀)	検出されないこと	検出されないこと 検出されないこと
	水素イオン濃度 (pH)	海以外 5.8~8.6	5~9
生活環境 項目	生物学的酸素要求 量 (BOD)	160(日間平均120)	600
	化学的酸素要求量 (COD)	160(日間平均120)	—
	浮遊物質 (SS)	160(日間平均120)	600
	鉱油類含有量	5	5
	動物性油脂類含有量	30	30
	フェノール類含有量	5	5
	銅含有量	3	3
	亜鉛含有量	5	5
	鉄含有量	10	10
	マンガン含有量	10	10
	クロム含有量	2	2
	弗(ふっ)素含有量	15	15
	大腸菌群数 (個/cm ²)	3,000	—
	ヨウ素消費量	—	220
	温度	—	45°C(40°C)

関する政令や規則が立法化され、廃棄物の回収体制、減量、再資源化が求められている。

この様な状況下で写真現像事業に於いても各種の廃棄物（処理廃液、廃プラ、廃金属、紙類）を出しており、今後はこれら廃棄物の処理が製品販売と同様に重要な開発課題となると考えられる。特に液状廃棄物である現像廃液は、バーゼル条約、海洋投棄規制条約の締約国会議（ロンドンダンプ条約）に基き、最も安価・簡易に処理する方法であった海洋投棄が規制される方向にあり、我が国の現像廃液処理方法を大きく変えようとしている。

本書は、この現像廃液を陸上処理する技術である蒸発濃縮処理技術に関して、その特徴や仕様に就いて述べてみたい。

2

環境法規

国内的な公害防止対策、また、国際的な地球環境の保全を目的として、各種の法令、規則、条約等々が制定されている。その中で写真現像処理液が関係する規制として、水質汚濁防止法、廃棄物処理対策、悪臭対策、労働安全衛生法等々がある。

現像廃液を処理して下水に放流する場合には、Table 1の右側に示す規制値の下水道法により規制され、河川等に放流する場合には、Table 1の左側に示す規制値をもつ水質汚濁防止法により規制される。水質汚濁防止法の排水基準値は、地方自治体の条例等で更に厳しい上乘せ基準が設けられる例が多い。

3

現像廃液処理技術

現像廃液の処理方法には、Table 2に示す様な酸化剤によ

Table 2 Photo-effluent treating methods

	Treatment effect	Cost		Special technology		Toxic gas emission	Continuous unmanned operation		
		COD removal	Silver removal	Facilities cost	Operation cost			Operation and handling	Maintenance work
Oxidation treatment	Ozone	50	>10	No	Yes	Required	Required	large	Impossible
	H ₂ O ₂ , S ₂ O ₈ ²⁻ , ClO ⁻ etc.	70	>10	No	Yes	Required	Required	large	Impossible
	Aeration	0	~1,700	No	No	—	—	Trace	Impossible
	Irradiation of UV ray	0	~1,700	No	No	—	Required	None	Impossible
Electrolytic oxidation	80	>10	No	No	—	Required	large	Impossible	
Separation by a reverse osmosis membrane	30	~1	Yes	Yes	Required	Required	None	Possible	
Active carbon treatment	~30	~1,000	No	Yes	—	—	None	Possible	
Separation by precipitation	50	~5	No	Yes	Required	Required	None	Impossible	
Evaporation	80	~0	No	No	—	—	large	Impossible	

る酸化分解法、電解酸化法、逆浸透膜等の特殊膜による膜分離法、沈殿分離法、等々の諸法がある。

しかし写真現像所等で簡易に、安価に利用できる方法としては、蒸発濃縮法が最良と考えられる。写真廃液を加熱蒸発する場合には、現像廃液中の熱分解を阻止する機構や条件を設定しないと、亜硫酸・アンモニア・硫化水素等の有害ガスを多量に発生させる事になる。

本技術開発は、この蒸発濃縮法を写真現像所等の店舗内で利用可能な技術とする為に行われた。

現像廃液を蒸発濃縮するには、ヒーターで加熱する方法が一般的ですが、ヒーター外表面は処理液の温度以上に高温となり種々の熱分解反応をヒーター外表面上で生じる。また、減圧下で蒸発操作すると処理液温度は低下するので、処理液中では熱分解反応は生じないが、やはり熱源となる加熱部での内容成分の熱分解反応は進行す

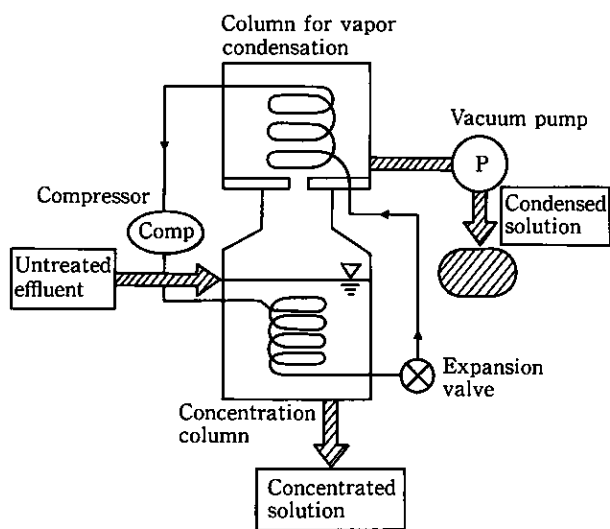


Fig.1 Heat pump type evaporator

ることになる。

本稿で紹介する蒸発濃縮システムはヒートポンプを熱源として使用する事で、熱源による内容物の熱分解や熱変成を防止し、更に減圧下で蒸発させる事で、処理液温度も低温に維持する事ができる。また、ヒートポンプにより熱利用効率を高め、低電力使用量で蒸発濃縮する事もできる。

ヒートポンプとはFig.1に示す様に熱媒体を圧縮・減圧して、圧縮時の高温を加熱蒸発に、減圧時の低温を冷却凝縮に利用するシステムであり、家庭用途として広くエア・コンディショナー・冷蔵庫等に利用されている。本システムの熱媒体には、フロン22を使用しているが、フロン22はオゾン層破壊防止のために使用が制限される特定フロンには属していない。

本濃縮システムの減圧状態は、凝縮した水蒸気(凝縮水)を貯槽内に溜めて、循環ポンプでそれを駆動源として真空エジェクターを作用させる事で得られる。その蒸発釜内運転圧力は通常30~50TORRになっている。沸騰温度は処理液の濃縮状態により異なるが、約40℃前後となっている。

また、現像廃液(NPSシステム総合廃液)を蒸発濃縮処理する場合の沸騰温度、有害ガス(SO₂, H₂S, NH₃)の発生量の関係は、Fig.2,3,4に示す様な状態にある。

・現像廃液pH値によるNH₃、SO₂発生量

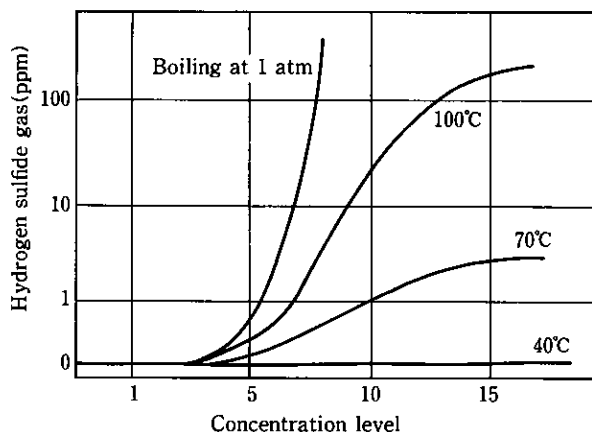


Fig.3 H₂S volume by photo-effluent concentration

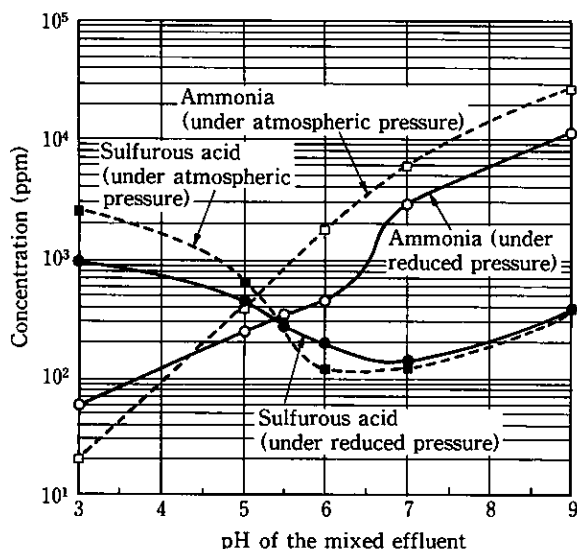


Fig.2 NH₃, SO₂ volume by photo-effluent pH

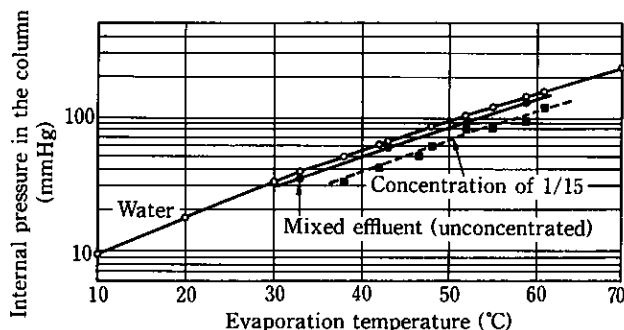


Fig.4 Evaporating temperature on pressure

高pH域でNH₃、低pH域でSO₂が多量に発生する。従って、pH5~6の範囲で蒸発濃縮する事が好ましい。

・現像廃液濃縮度によるH₂S発生量

蒸発温度が高い程、濃縮度に対するH₂Sの発生量が著しく多くなる。

・現像廃液の沸騰温度

蒸発釜内圧力100TORR時に沸騰温度は約50℃となり、濃縮度の増加に伴い、沸騰温度も高くなる。

4 ヒートポンプ式蒸発濃縮システム

Fig.5に示す様に、この濃縮システムは半連続式に処理液を蒸発釜に液面計で調整しながら自動供給して加熱蒸発・蒸気凝縮を行う。蒸発カラムと凝縮カラムは二重円筒式になっており、外側カラムが凝縮部になっている。両カラム内には熱媒体（フロン22）が循環する為のコイル状の熱交換パイプが内蔵され、パイプ材質はチタン材/加熱部とSUS304/凝縮部からなり、酸系・アルカリ系処理液に対して十分な耐性を持っている。

加熱部で生じる突沸やミスト飛散により、凝縮液が濃縮液で汚染される事を防止するために、加熱部上部に防止機構を設置している。処理液の性状によっては加熱部で、フォーミングを生じる事があるが、この装置の機構で、それを防止する事は出来ず、フォーミング現象防止には処理液中に極微量の消泡剤を事前添加する必要がある。

蒸発濃縮の完了検出要領としては、濃縮釜内圧力の急激な低下を検出する方法と、熱媒体の温度上昇を検出する方法が考えられる。これらの現象は、処理液の濃縮により処理液沸騰温度が上昇し、その結果、沸騰速度が低下する為に生じる。濃縮可能倍率は処理液の原液濃度や内容成分によって異なるので、完了検出の設定前に予備試験で決定する必要がある。

濃縮された濃縮液（スラリー溶液）は蒸発釜内部に設けられた流動化機構により、流動化状態に維持されなが

ら、蒸発釜下部ノズルから自重で適切なボトル内に排出される。濃縮液を完全に蒸発釜から流し去る事は出来ないで、蒸発釜内部の壁面に濃縮液が若干残留するが、この残留物は次の濃縮操作時に希釈状態の処理液（原液）で洗われるので、普通は問題とならない。

ヒートポンプを構成する熱媒体は、圧縮機で加圧され高温状態で蒸発工程に供給され熱エネルギーを失い、キャピラリーチューブで減圧されて低温状態となり、凝縮工程に循環し発生する蒸気を凝縮する。圧縮機の圧縮仕事エネルギー過多状態となるとヒートポンプ熱バランスが安定しないので、熱媒体経路に放熱器を設けている。

凝縮部で凝縮した蒸気（低沸点蒸気）は、真空エジェクターで凝縮部内部の気体と一緒に吸引され、系外に排出される。真空エジェクターは蒸発釜・凝縮釜内部を減圧状態に維持する真空ポンプ的な役割を果たしている。

(1) ヒートポンプ式蒸発濃縮システムの性能確認処理液として次の概略組成からなる現像廃液を本システムにて蒸発濃縮処理したので、その結果を以下に示す。

	(処理液 概略組成)	(濃縮液 概略組成)
pH値：	pH=7.5	pH=6.5
比重：	Sp.gr=1.05	Sp.gr=1.60
スラリー&粘度：	0.5vol%以下	10-40vol%
	粘度；水相当	SLURRY
チオ硫酸アンモニウム：	約40g/l	約400g/l
EDTA-Fe-NH ₄ ：	約25g/l	約250g/l
亜硫酸アンモニウム：	約5g/l	約50g/l
炭酸カリウム：	約15g/l	約150g/l
有機高分子：	約5g/l	約50g/l
貴金属：	約2g/l	約20g/l

10倍
濃縮

この濃縮処理を行って生成した凝縮水の組成は、Table 3に示す。尚、アンモニウム成分と僅かの有機物がそのままでは検出されたので、後段処理として、凝縮液を混床イオン交換樹脂で再処理した結果も併記した。

(2) ヒートポンプ式蒸発濃縮システムの運転Fig.6,7,8,9は本システムの運転をNPS-システム総合廃液にて実施した時の、凝縮液溜出液・蒸発釜内温度・蒸発釜内圧力・消費電力等の変化の状況を濃縮度合に応じて示している。処理液の濃縮につれて処理液の内容物濃度が高くなり沸騰温度が上昇する為に、各種の運転条件も連続的に変化している。NPSシステムの総合廃液を蒸発濃縮する場合には、濃縮倍率が10倍（濃縮液中の塩濃度が800g/lを越える）を過ぎる状態から沸騰温度が急上昇する。その結果、蒸発速度が低下したり、蒸発釜内圧力が低下する。

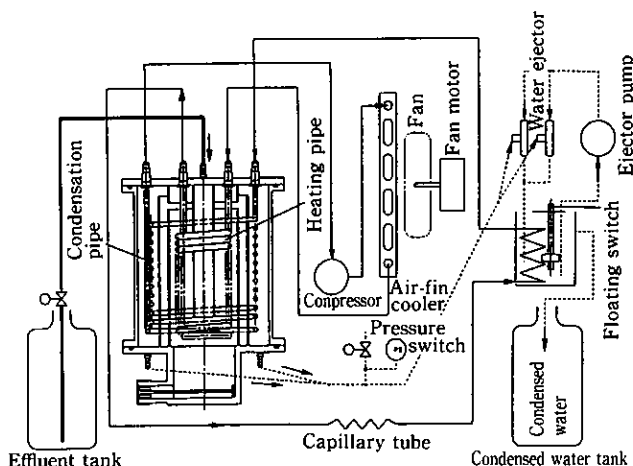


Fig.5 Flow diagram of system

Table 3 Analysis data of condensate

Item	Untreated effluent	Distillate from present apparatus	Distillate after being subjected to option processing (IEXR)
Appearance	Black-brown	Colorless and transparent	Colorless and transparent
Specific gravity	1.041	1.000	1.000
pH	6.20	7.50	7.43
BOD	7,100 ppm	1,700	25
COD	40,000 ppm	170	16
Consumed amount of iodine	45,300 ppm	22	1
Silver	1,500 ppm	<1	<1
Iron	800 ppm	<2	<2
Sulfate ion	3,520 ppm	91	<1
Sulfide	3,450 ppm	<0.5	<0.5
Ammonium ion	11,200 ppm	1,080	0.86
Phenol	2.28 ppm	0.37	0.04

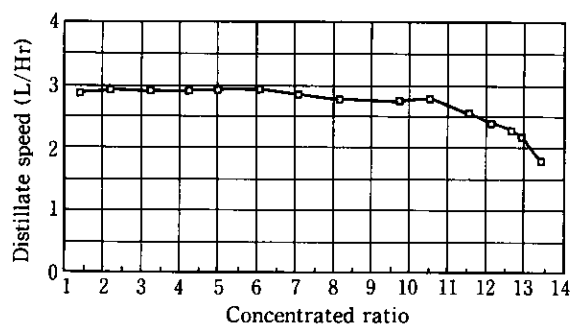


Fig. 6 Condensate volume

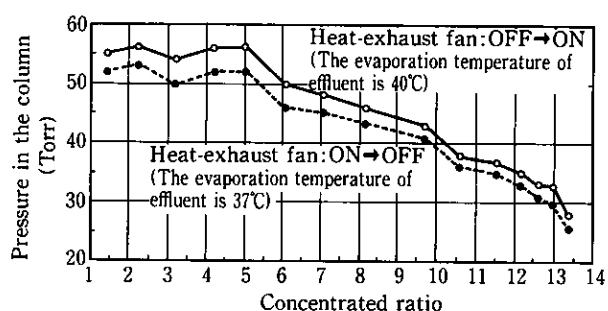


Fig. 7 Pressure in evaporator

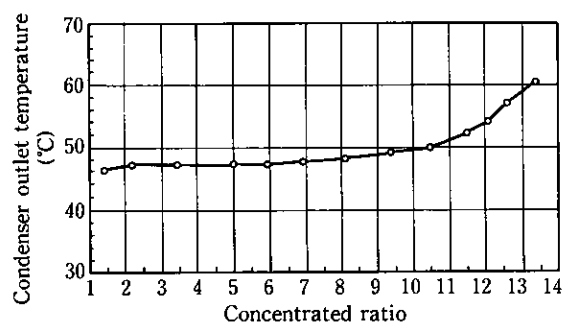


Fig. 8 Temperature of thermo-medium

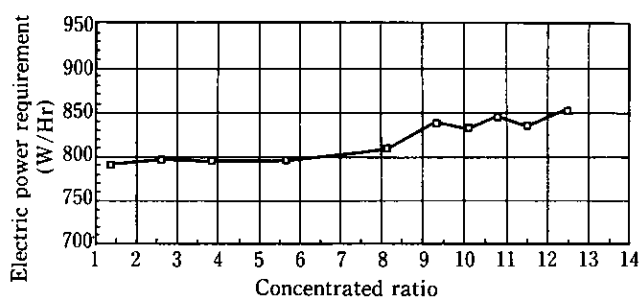


Fig. 9 Power consumption

5

ヒートポンプ式蒸発濃縮システムの装置仕様

ヒートポンプを利用した小型濃縮システム（仮称テブコニック）の特徴・概略仕様・性能についてTable 4に示す。

[小型濃縮システムの特徴]

①潜熱再利用方式ヒートポンプ使用の小型濃縮装置を実現した。（従来の本技術利用のシステムは200~500ℓ /

Hrが限界であった）

- ②低温蒸発サイクルシステムを採用している。
 - a.低温（50℃）で真空蒸発させる。
 - b.低温なので内容成分の熱分解を防止できる。
 - c.10~20倍のスラリー状態まで濃縮できる。
- ③熱媒体を利用する間接式濃縮なので、加熱源も低温化処理して処理液内容物の熱分解は少ない。
- ④処理液の種類によっては、濃縮後に再利用も可能。

Table 4 System specification

Item	Specifications
Concentration system	Latent-heat recycling evaporation
Volume of processing effluent (Volume of evaporation)	Max. 3 liters/hour Nor. 2 liters/hour
Concentration ratio	Increased concentration factor: 10 to 15 (as photo-development effluent)
Heat transfer medium	Freon R-22
Condensation temperature	Approx. 15°C
Evaporation temperature	Approx. 50°C
Degree of vacuum	20-50 Torr
Specifications for compressor	Rotary type (500W rating)
Compression ratio	2.5
Achievement coefficient in system	Approx. 2.0-2.5
Power supply used	AC 100V (50/60Hz)
Electric power consumption in system	Approx. 0.8kW
Dimensions of the apparatus	400W×700D×900Hmm
Weight of the apparatus	Approx. 80kg

⑤安全性を高めた全自動操作により操作性を簡略化した。以上の特徴を有しており、十分にミニラボ店舗にて安全に無人化運転出来る事も確認されている。

6

ヒートポンプ式蒸発濃縮システムの用途

本濃縮システムは一種の小型減圧蒸留装置であり、その運転経費は通常のヒーター方式蒸発濃縮装置の1/3以下で済む。また、その用途としては種々考えられるが、一般的には次の様な用途が現像廃液処理以外に考えられる。

- ①COD,BOD成分含有液の濃縮
- ②重金属含有液の濃縮
- ③酸・アルカリ液の濃縮
- ④放射線成分含有液の濃縮
- ⑤沸点の異なる多成分液の濃縮

7

まとめ

全世界的に環境保全の訴えられている中で、酸・アルカリ廃液の海洋投棄による処分が問題視されている。

今回技術開発した“ヒートポンプ式小型蒸発濃縮システム”は、今後環境問題が更にクローズアップされた状況になった時にミニラボ店やラボに設置され、写真廃液の無害化処理に対し、充分役立つシステムとなると確信する。