

(18) 写真廃液中の生物難分解性物質のオゾン処理

OZONATION OF REFRACTORY CHEMICALS IN PHOTOGRAPHIC WASTEWATER

竹内正美*、村上定瞭*、深川勝之*、
中西 弘**、北尾高嶺***

Masami TAKEUCHI*, Sadaaki MURAKAMI*, Masayuki FUKAGAWA*,
Hiroshi NAKANISHI**, Takane KITAO***

ABSTRACT; Photographic wastewater bears high level of various organic and inorganic chemicals which can not be deducted to the extent permitted for disposal only with a biological or a chemical method. We had proposed a three-stage treatment system; the wastewater is treated biologically at first, then chemically to reform the remaining refractory chemicals biodegradable, and biologically again. High cost of chemical stage is reduced by minimizing the treatment time enough to reform chemicals. In this study, ozone was applied to the chemical stage and the removal efficiency of the system has been discussed.

Ozonation of photographic wastewater, which had been treated biologically, enhanced BOD of the wastewater. Typical refractory chemicals used in photographic processing were ozonated and it was found that their BOD was enhanced enormously. The absorbance by the wastewater at 310nm was disappeared when its BOD was reached maximum. The optimum ozonation time can be determined with a monitor of absorbance at 310nm.

The 1st biological-ozonation-2nd biological process removed 96% of COD; the contributions to COD removal were 64%, 17% and 15% for 1st biological, ozonation and 2nd biological stages, respectively. The process removed 99% KjN; 26%, 2% and 71% for 1st biol., ozonation and 2nd biol. stages. 46% of TN was removed and N remained as NO_3^- . The basic process for COD removal from photographic wastewater is thought to be established, but the additional N removal process is necessary to discharge the treated water into the N regulated waterbody.

KEYWORDS; Photographic wastewater, Refractory chemicals, Ozonation, Biological treatment, Upgrade of biodegradability.

1. はじめに

写真廃液は年々増加し、最近の廃液総量は50万kl/年に達する。これは国民生活の向上によるカラー写真、診断用X線写真、写真製版等の増加に伴うものである。写真廃液組成は複雑で、有機・無機の汚濁物質を高

*宇部工業高等専門学校物質工学科 (Department of Chemical and Biological Engineering, Ube College of Technology)、**山口大学工学部社会建設工学科 (Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University)、***豊橋技術科学大学建設工学系 (Department of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology)

濃度に含み、かつ生物易分解性と難分解性の両物質が共存している。写真廃液処理に関する研究は多数見られるが、除去率および経済性の両面で種々の問題があり、実用的な処理法は現在のところ確立されていない¹⁾。現状では回収業者が引取り、定着液は銀を回収した後、現像・漂白液とともに海洋投棄を行っている。しかし、ロンドン・ダンプング条約により1995年末までに産業廃棄物の海洋投棄禁止が検討されており²⁾、実用的な処理プロセスの開発が緊急の課題となっている。

写真廃液処理に関わる研究を大別すると生物処理³⁻⁶⁾、化学処理⁴⁻⁹⁾、物理処理^{1, 10)}に分けられる。生物法は処理コストが最も安い、CODを80~90%以上除去するには、10~50倍希釈で数十日の処理が必要である。化学法はオゾン法⁶⁻⁸⁾、過酸化水素-第一鉄塩(フェントン)法^{4, 5, 9)}、塩素系酸化法⁴⁾、電解酸化法等がある。化学法は処理コストが高く、写真廃液のCOD除去は50%程度であり、これ以上の除去は極めて非経済的である。物理法には高圧加熱法、噴霧焼却法¹⁰⁾、蒸発乾燥法などが検討されているが、廃液中のハロゲン化合物イオンによる装置の応力腐食、熱交換器のスケール、残渣・廃ガス処理等に問題がある¹⁾。

本研究は生物法と化学法を組み合わせた実用的な処理プロセスの開発を目的としている。低コストの生物法を1段目におき、生物易分解性の汚濁物質を除去する。2段目に化学法を適用し、生物処理後に残存する生物難分解性物質の易分解性への改質を行う。3段目に再び生物法を適用し、化学法で改質した汚濁成分を除去する。1段目の生物処理については、活性汚泥法¹¹⁾および生物膜法^{12, 13)}を検討した。

今回は化学法にオゾンを適用し、写真廃液の処理特性および処理機構について検討した。さらに廃液中の代表的な数種の難分解性成分とオゾンとの反応を個々に調べた。次に1次生物-オゾン処理した廃液を2次生物処理し、各構成プロセスおよび全プロセスを通しての処理特性を総合的に評価した。COD除去については実用的に可能な処理プロセスであることが確認された。今回、オゾン法を適用した理由は、オゾンは生物分解性を向上させることが多くの研究で指摘されている^{6, 14, 15)}からである。最近、国内では異臭の除去や消毒に加えて、有機物の効果的な除去のためにオゾンと生物活性炭による高度浄水施設が普及つつある。オゾンと水中有機化合物との反応機構や生成物の研究は多数あり、宗宮らの総説^{16, 17)}にまとめられている。オゾンは酸化力が強く、特に不飽和結合を有する化合物に効果的であり、現像主薬である芳香族化合物への効果が期待される。オゾンは高価であるので、一般的には低濃度の汚濁物質に対して適用されている。高濃度の写真廃液へのオゾンの適用は生物分解性の向上を目的とし、可能な限りオゾン使用量を低減する条件を検討した。

2. 実験

2.1 供試廃液

引取業者に搬入される各種の写真プロセス工程廃液の混合液を実験試料として用いた。

各ロットの汚濁物質濃度を表1に示す。この廃液には特定の塩類は多量に存在するが、汚泥菌に必要な全ての栄養塩類は含まれていないので、海水を容量比で10%添加して塩類を補給した。試験管培養による海水の最適添加量は25%付近であったが、実用的には少量のほうがよいので10%とした。活性汚泥法による1次生物処理は無希釈で行った。オゾン処理では1次生物処理した写真廃液を水道水で10倍に希釈した。無希釈でのオゾン処理も可能だが、実験時間を短縮して種々の実験を行うために希釈した。

2.2 難分解性物質

Table 1 Characteristics of mixtures of photographic wastewater from various photoprocessings

COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	TOC (mg/ℓ)	KjN (mg/ℓ)	TP (mg/ℓ)	pH
30000	10000	15000	14000	100	6.5
40000	15000	20000	16000	500	9.5
3	1	1.5	100	1	
Ratio					

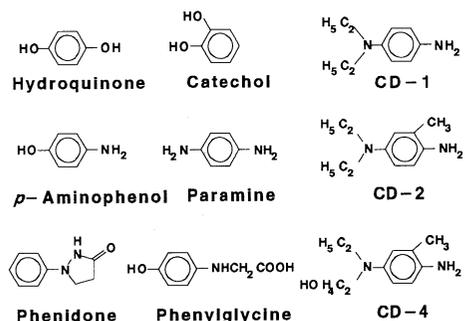


Fig.1 Developing agents.

写真廃液中の主な生物難分解性物質は現像主薬(図1)、EDTA、 Fe^{3+} -EDTA錯塩およびエチレングリコール等(図2)である³⁾。現像主薬としては、カラー写真用として広く用いられているN,N-diethyl-p-phenylenediamine(商品名CD-1、図1)を検討した。

CD-1 粉末を水道水に溶解して0.5g/lとし、1N-NaOHを添加してpH 8.0とした。

EDTA EDTA・4Naを蒸留水に溶解し5g/lとし、これを水道水で10倍に希釈した。

Fe^{3+} -EDTA錯体 上記の5g/l EDTAに等モルよりわずかに過剰の $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ を加えた後、半日攪拌して Fe^{2+} とEDTAを反応させた。1N-NaOHを添加してpH 8.0とし、攪拌しながら3日間曝気して Fe^{2+} -EDTAを完全に酸化して Fe^{3+} -EDTAとした。水酸化物沈殿として残存する過剰の Fe^{3+} をろ過して取り除き、これを水道水で10倍に希釈した。

エチレングリコール 市販試薬を水道水に溶解して3.0g/lとした。

2.3 活性汚泥法による1次生物処理

膜分離による活性汚泥法の装置については前回¹¹⁾にその詳細を報告した。pH 8.0、曝気槽温度30°C、写真廃液の曝気槽内のHRTを5日とした。余剰汚泥を毎日抜き取り、汚泥日令を26日とした。実験期間中の汚泥濃度は30,000~40,000mg/lであった。

2.4 オゾン処理装置

純酸素をオゾンの原料とし、酸素供給量を1 l/minとした。発生オゾン濃度は23g/m³で、実験期間中オゾン濃度に変動はなく一定であった。反応器の容積は3.5 lで、この中に2.5 lの廃液を入れバッチ法により処理した。図3にオゾン処理装置の流れ図を示す。オゾンガスはUV検出器を経由して反応器に導入され、廃ガスはUV検出器により残存オゾン濃度を測定して排出される。反応液の一部を循環してpHを検出した。pH制御が必要な実験では、pH制御器に連動したポンプによって0.2N-NaOHを反応液に添加した。所定の時間に採取用コックよりサンプリングして各種の分析を行った。

2.5 浸漬ろ床法による2次生物処理

図4に浸漬ろ床法の実験装置の概要を示す。直径3~5mmの玉砂利を1.8 l 充填したろ床を2台設置した。廃液はポンプで貯留槽から汲み上げられて、ろ床内を通過した後、気液接触板上を流れて貯留槽へ戻る。装置内の水の総量は8.5 lである。水温は夏には室温とし、秋から冬にかけては温度を制御して20°Cに維持した。pHは1N NaOHを制御器により添加して8.0に設定した。オゾン処理した写真廃液を所定量(0.3~2 l)取り水道水を加えて全量を2 lとし、定時刻に1日1回投入した。全量を2 lとしたのは汚濁物質の負荷量に変化しても廃液のHRTを一定としたからである。なお、廃水の投入前に蒸発分の水を加えて水位を所定の位置にして、2 lの処理液を抜き取った。

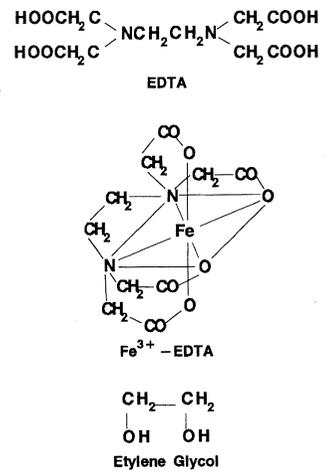


Fig.2 Typical refractory chemicals in photographic wastewater.

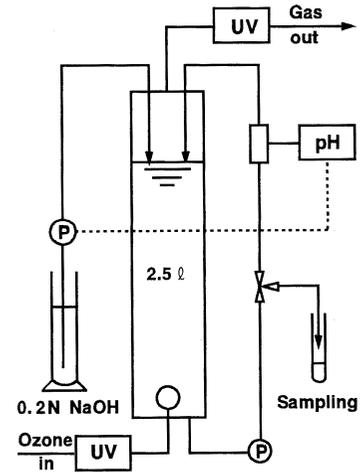


Fig.3 Schematic flow for ozonation.

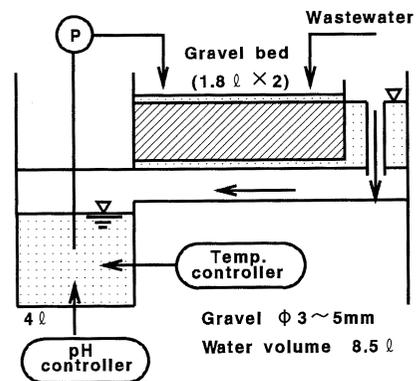


Fig.4 Scheme of submerged biological bed.

2. 6 分析方法

水質分析は特に断らないかぎり下水試験方法に従って行った。なお、CODについてはアルカリ性 KMnO_4 法を用いた。 KMnO_4 法は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法に比べて分解率が劣るが、写真廃液は多量のハロゲン化物イオンを含み、さらに塩類補給源として海水を添加したので、これらのイオンの妨害を防ぐために上記方法を採用した。吸収スペクトルは日立UV-3400、TOCは島津TOC-5000、総窒素は住化TN測定装置GCT-12N、オゾンガス濃度はオキトロニクスOZM-G23をそれぞれ用いて測定した。 NO_2^- および NO_3^- は東ソー液体クロマトグラフィーCCP&8000を用い、TSKgel IC-Anion-PWカラムによって測定した。有機酸は上記と同機種の液体クロマトグラフィーを用い、資生堂カプセルパックC18カラムにより測定した。

3. 結果

3. 1 生物処理した写真廃液のオゾン酸化

3. 1. 1 COD、BOD、TOCの挙動

図5は活性汚泥法により生物処理した写真廃液のオゾン接触時間とオゾンの吸収効率を示している。なおpHの制御は行っていない。生物処理した廃液はpH 6~7であるが、オゾン接触開始直後より急激に低下して約3時間でpH 3に達し、その後緩やかに低下した。接触開始後およそ1時間はオゾンがほぼ100%吸収されているが、その後、急に減少している（第1段階）。3~10時間は27%でほぼ一定で、10~15時間はずかんに減少し（第2段階）、15時間以後は14%で再び一定となっている（第3段階）。この図のパターンからオゾン酸化は3段階で進行していることが予想される。1段階の反応はオゾンの吸収効率が極めて高いが、2段階および3段階の反応は廃ガス中に多量のオゾンが含まれ、オゾンの吸収効率が極めて低い。

図6はオゾン処理におけるCOD、BOD、TOCの経時変化を示したものである。COD除去も3段階で進行している。オゾン吸収での各段階の時間に正確には対応していないが、1段階は0~1時間。2段階は1~13時間、3段階は13時間以後である。1段階の反応は速やかに進行している。

BODはオゾン接触開始後、急激に増加して3時間で最大値に達した後、急激に減少して7~13時間はほぼ一定値を示し、およそ15時間以後再び減少し始めている。最大値に達するまでの反応はオゾン吸収の1段階に対応し、最大値から15時間まではオゾン吸収の2段階に対応している。1段階でBODが増加しており、生物難分解性成分がオゾンにより易分解性に改質されている。オゾン使用量を可能な限り低減する最適条件は、オゾン処理をBODが最大に達する時点で終了して、次の生物処理へ移ることである。

TOCは接触開始後、わずかに増加し12時間まではほとんど変化はなく、12時間以後から少しずつ減少している。しかし、オゾン接触によるTOCの除去効率が悪いので、廃液中の有機成分の CO_2 への無機化は極めて非経済的である。なお、反応初期のTOCのわずかな増加は、TC燃焼管で燃焼率が不完全な有機化合物が、オゾン酸

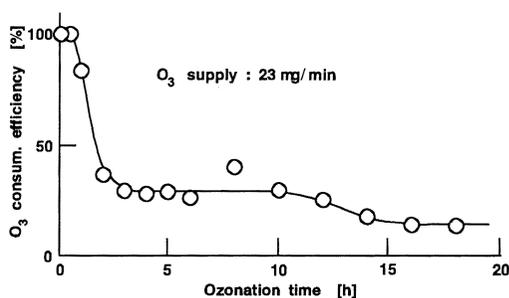


Fig. 5 Ozonation of photographic wastewater treated with activated sludge process.

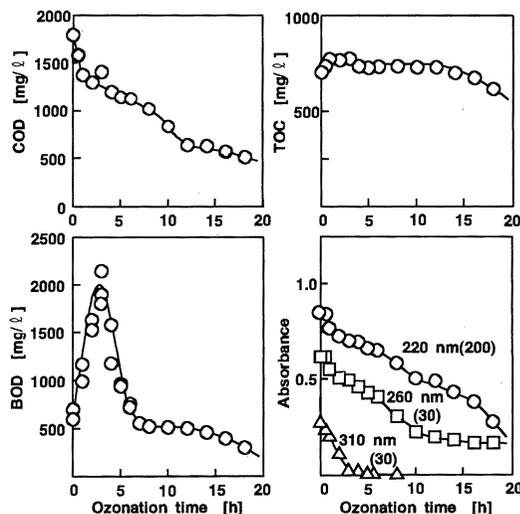


Fig. 6 Ozonation of photographic wastewater treated with activated sludge process. Number in parentheses is the ratio of dilution with pure water.

化により燃焼率のより高い物質に変換されたためと思われる。

3. 1. 2 紫外吸収スペクトルの挙動

1次生物処理した写真廃液の波長200nm~400nmまでを測定した吸収スペクトルを図7Aに示す。A2は300倍に希釈して測定したもので、220nmと310nmに吸収がある。A1は同じ写真廃液を30倍に希釈したもので、310nm付近の吸収スペクトルを増大したものである。以下、各波長における吸光度をEで示す。

E_{220} は現像液主薬(図1)のベンゼン環¹⁸⁾によるものと思われる。 E_{220} にはベンゼン環の他に CO_3^{2-} 、 NO_3^- などの無機成分の吸収が含まれている。

E_{260} は炭素の不飽和結合が吸収を示し、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- などの影響を受けない¹⁹⁾。さらに、EDTAおよび Fe^{3+} -EDTA錯体のスペクトル(C1およびD1)に見られるように、 E_{260} にはEDTAのアミノ基¹⁸⁾によると思われる吸収が含まれている。CD-1のスペクトル(B1)に見られるように、 E_{310} はベンゼン環に置換基が導入された現像主薬に特有の吸収と思われる。なお、 E_{310} はスペクトル(A1)の矢印で示す吸光度である。

E_{220} 、 E_{260} および E_{310} をオゾンの接触時間に対してプロットしたものを図6に示す。 E_{310} は接触開始後減少して3時間で完全に消滅しており、これはオゾン吸収(図5)の第1段階に対応する。 E_{310} の減少は、現像主薬のベンゼン環の置換基が酸化を受けていることを示唆している。 E_{220} と E_{260} は約1時間までは変化していないので、反応初期ではベンゼン骨格やEDTAに変化は起きていないことを示唆している。1時間過ぎから E_{220} と E_{260} は減少し、ベンゼン環の開裂やEDTAのアミノ基の酸化分解を示唆している。BODが最大値に達する3時間で E_{310} が消滅している。

以上のことより、前述のオゾン反応の1段階は、EDTAのアミノ基の酸化並びに現像主薬のベンゼン環の置換基の酸化とそれに続くベンゼン環の開裂およびその分解中間体の2重結合部分の酸化によって、生物易分解性物質に変換される過程に対応していると推定される。また、 E_{310} のモニターによって、オゾンの最適接触時間の決定ができる。

3. 1. 3 オゾン酸化により生成する有機酸

図8にBODの値が最大値に達するまでの廃液中の有機酸の濃度変化を液体クロマトグラフィーによって調べた。4.1で述べるが、蔞酸、酢酸、ギ酸は写真廃液中に存在している。1次生物処理により大部分は除去されるものと推定されるが、生物処理後も未分解のものが残存している。

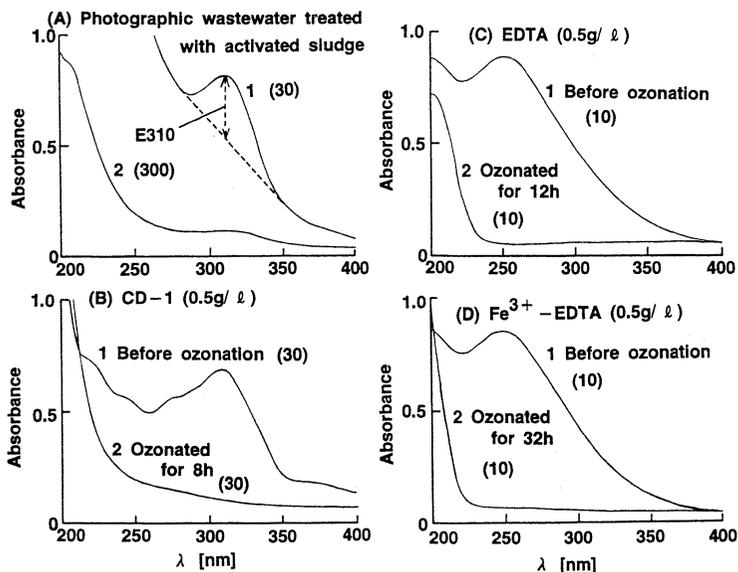


Fig.7 Absorption spectra of photographic wastewater. Number in parentheses is the ratio of dilution with pure water.

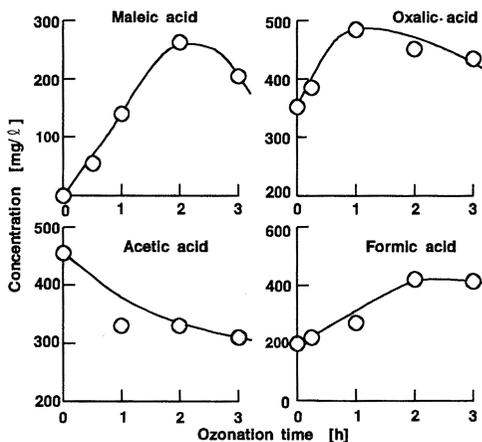


Fig. 8 Conc. changes of organic acids during ozonation.

オゾン接触により現像主薬の分解中間体と思われるマレイン酸は増加して2時間で最大に達した後、減少している。これは現像主薬のベンゼン環の開裂により生じ、さらに酸化を受けて低分子の有機酸などに変換されている。酢酸は一様に減少しているが、蓚酸は増加して減少している。ギ酸は反応時間とともに増加している。難分解性物質は有機酸等に変換され、さらに低分子の有機酸等に変換されている。なお、オゾンとの反応より、これらの有機酸の他に多種の物質が生成する^{16,17)}と思われるが、他の化合物についての分析は行っていない。

3. 1. 4 オゾン酸化におけるpH効果

オゾン酸化のpH効果を調べた。0.2N-NaOHを添加してpHを所定の値に維持した。図9にpH 3.0とpH 8.0におけるオゾン接触時間とNaOH添加量の関係を図示した。pH 3.0では4時間以後、pH 8.0では4時間半以後でNaOHの消費が進まず、酸化反応がほぼ停止している。反応途中でNaOHの消費速度が変化しており、変化する時間はpHによって異なっている。

接触時間と E_{260} および E_{310} との関係を図10に示す。pH 3.0では E_{260} 、 E_{310} ともに1段階で減少するのに対して、pH 8.0では2段階で減少している。 E_{310} の反応開始直後の直線部分を延長した交点の時間を1段階目、この交点から E_{310} が消失するまでの時間を2段階目とした。それぞれの反応時間のpH依存性を調べた結果を図11に示す。1段階目はpHの増加とともに反応時間が短くなり、pH 6以上ではほぼ一定となっている。2段階目はpHの低下とともに減少してpH 2付近で消滅している。水中でのオゾンと有機物の

反応は O_3 の直接反応および O_3 が分解して生成したOHラジカルによる間接反応があり、低pHで直接反応、高pHで間接反応が優先的になることが指摘されている^{16,17)}。写真廃液のオゾン酸化のpH依存性はこのような反応機構によるものと思われる。

3. 1. 2で述べたようにBODは E_{310} が消滅する時点で最大になる。この最適処理時間(図中の1段階目と2段階目の合計時間)はpHの低下とともに減少し、pH 2ではpH 9の約1/2である。pH制御を行わない場合には、オゾン接触開始とともにpHは直ちに低下してpH 3付近に達する。従って、実処理においてはpH制御を行わない方が効率的である。

3. 2 各難分解性成分のオゾン酸化

3. 2. 1 CD-1

N,N-diethyl-p-phenylenediamine sulfate (CD-1) 水溶液の220~400nmの吸収はオゾンによりかなり減少している。

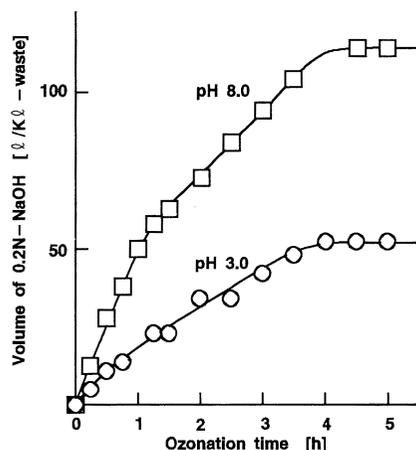


Fig. 9 Amount of alkali added to keep pH at a value during ozonation.

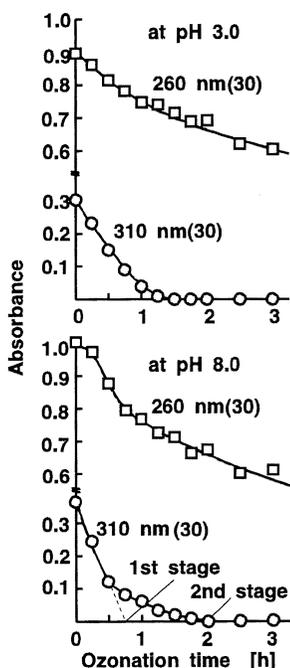


Fig. 10 Ozonation of photo-wastewater treated with activated sludge process.

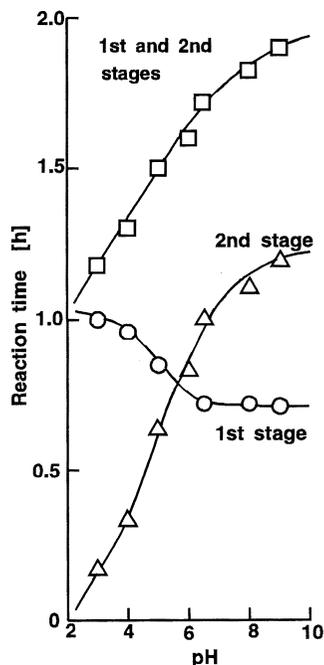


Fig. 11 pH dependence of reaction time for each stage.

(図7B)。図12にオゾン接触時間とCD-1溶液のCOD、BOD、TOCおよび吸光度の変化を示す。なお、BODについては試料濃度を他の項目より5倍高くして測定した。これはつぎの理由による。反応中のBOD変化が大きいので、同一時刻の反応液を種々の倍率で希釈して測定した。従って、BOD測定に多量の反応液が必要で、低い濃度の実験ではサンプリングにより反応液の減少量が大きくなるからである。しかし、他の項目と同一条件下でのBODが最大に達する反応時間は重要であるので、 E_{310} が消失する時間前後のBODについては他の項目と同濃度の試料で再測定した。

CODのパターンは写真廃液の場合と類似している。第1段階ではCODが急激に減少している。第2段階ではCODの減少速度は低下している。これは1段階で生じた反応中間体とオゾンとの反応性が低いことを示している。CD-1はBODの値が小さく、ほとんど生物分解性を示さない。BODはオゾンにより増加し、生物分解性の物質に変換されている。その後BODは最大に達した後、減少している。TOCは反応開始直後からほぼ一様に減少しており、CD-1は中間体を経て CO_2 にまで酸化分解されることが分かる。

オゾン接触開始後、 E_{260} および E_{310} は減少し、 E_{310} はBODが最大に達する時点で消失している（これは同濃度の試料のBOD測定により確認した）。CD-1単独では、ベンゼン環は反応初期の段階で分解されることを示している。 E_{220} は反応初期に急激に減少した後、わずかに増加している。液体クロマトグラフの結果よりマレイン酸、蔞酸、酢酸、ギ酸などの有機酸がオゾン酸化によって生成することが確認された。

以上の結果から図13に示すような反応機構が推定される。CD-1はオゾンによってパラキノジイミンと酢酸に変換される。パラキノジイミンは反応性が高いので、直ちに酸化されて図に示すような各種の有機酸が生成するものと思われる。さらに有機酸の一部は CO_2 にまで酸化されるものと思われる。また、パラキノジイミンの一部は重合して高分子を形成する。これはオゾン酸化の初期に黒色の懸濁物質が形成されて浮上し、さらに接触時間の経過とともに（約2時間後）消滅したことから推定された。いずれにしても、生物難分解性のCD-1はオゾンにより、有機酸などの生物分解性の物質に変換されると思われる。

3. 2. 2 EDTA

EDTAは波長260nmに特有の吸収があるが、オゾンにより E_{260} は消失する（図7C）。図14に接触時間とEDTA溶液のCOD、BOD、TOCおよび吸光度の変化を示す。CODは約1時間の誘導期を経て一様に減少しほぼ完全に除去されている。TOCは一様に減少し、 CO_2 にまで酸化されている。 E_{220} が増加しているが、アミノ基の酸化により生成した NO_3^- によると思われる。これはEDTA中の窒素と等モルの NO_3^- 水溶液の吸収スペクトルが一致し

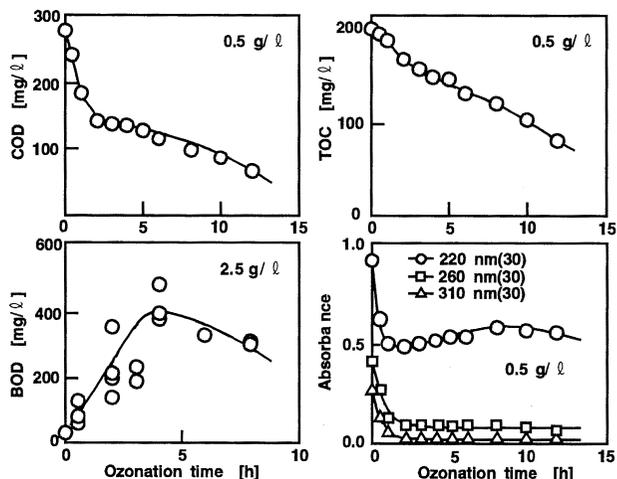


Fig. 12 Changes of COD, BOD, TOC and absorbance for CD-1(2.5 l) during ozonation. Number in parentheses is the ratio of dilution with pure water.

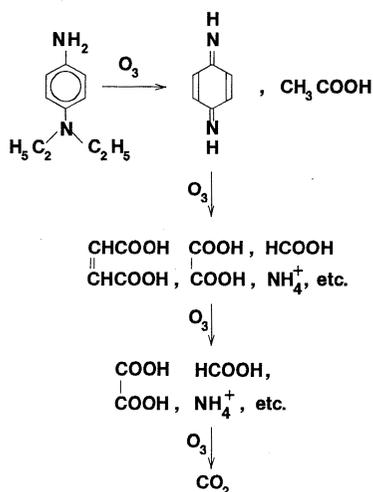


Fig. 13 Mechanism for ozonation of CD-1.

たことから確認した。EDTAもオゾンにより酸化され、蓚酸、酢酸、ギ酸などの生成が予想され、さらにこれらの生成物はCO₂にまで酸化されている。BODおよびTOCの挙動よりEDTAのオゾン酸化では、有機酸等の生成およびそれに続くCO₂の生成が同時に進行していると思われる。

3. 2. 3 Fe³⁺-EDTA 錯塩

Fe³⁺-EDTAもEDTAと同じ波長260nmに特有の吸収があり、オゾンによりこの吸収は消失する(図7D)。図15に見られるように、CODは約4時間のなだらかな誘導期を経て減少しほぼ完全に除去されている。TOCもCODと同様な傾向で減少しており、有機酸などを経て大部分がCO₂にまで酸化されている。Fe³⁺-EDTA錯体は全く生物難分解性であるが、オゾンによりBODは増加して、COD減少の誘導期が終了する時点およびE₂₆₀が消失する時点で最大値を示した。3.2.1で述べたと同じ理由で、BODは他の項目より5倍高い濃度の試料で実験を行ったが、E₂₂₀が消失する時間でBODが最に達することは同一濃度の試料で確認した。EDTAではBODは増加せず、またE₂₂₀は消失していない2点がFe³⁺-EDTAと異なる。E₂₂₀の挙動から、EDTAの窒素はNO₃⁻にまで完全に酸化されるのに対して、Fe³⁺-EDTA錯体の窒素は有機窒素化合物又はNH₄⁺の段階で止まっていることが考えられる。ところで、COD減少の誘導期が終了し、E₂₆₀が急激に減少する段階で水酸化第二鉄の沈殿が生成し、Fe³⁺錯体が破壊されていることを示した。

3. 2. 4 エチレングリコール

エチレングリコールには近紫外・可視領域に吸収は認められない。図16にCOD、BODおよびTOCの挙動を示す。この物質は化学的にも、生物学的にも極めて酸化しにくい物質である。なお、この試薬濃度は分析用採取量の関係から他の試薬より6倍高かったため、処理時間が長くなっている。オゾン酸化によりCOD、BODともに増加している。また、TOCの減少の割合も低く、反応中間体がCO₂にまで酸化されにくいことを示している。

3. 2. 5 写真廃液と個々の成分とのオゾンによる処理特性の差異

写真廃液のオゾン処理ではTOCに余り変化は認められず、汚濁成分のCO₂にまでの酸化分解は難しい。一方、各成分単独のオゾン酸化ではエチレングリコールを除いて、相当部分がCO₂にまで酸化された。次に、原子吸光光度法により測定したところ、廃液中に存在する鉄イオンは全処理プロセスを通じて、その濃度にほとんど

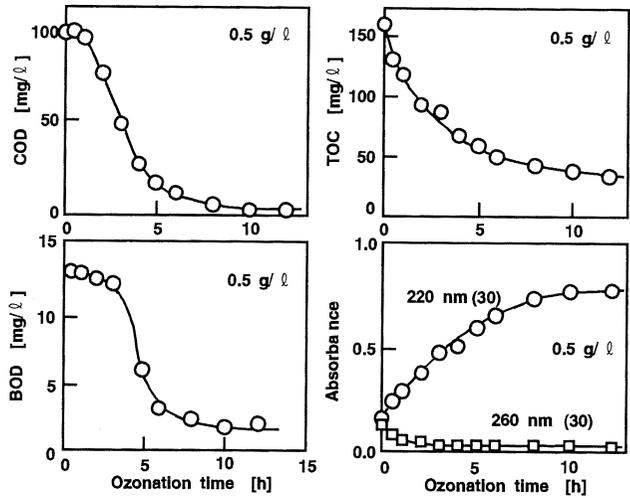


Fig. 14 Changes of COD, BOD, TOC and absorbance for EDTA(2.5 l) during ozonation. Number in parentheses is the ratio of dilution with pure water.

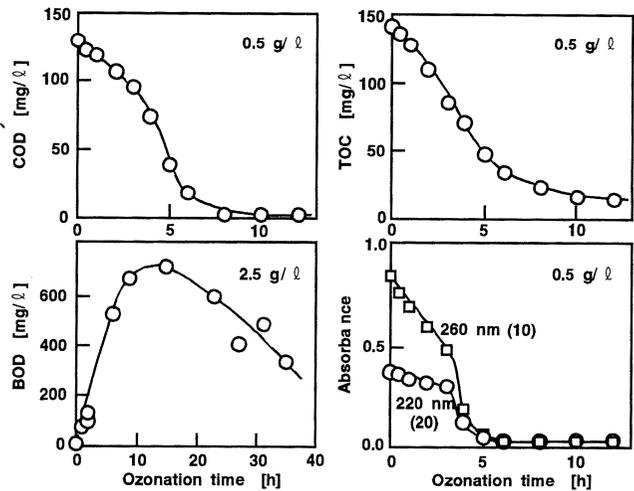


Fig. 15 Changes of COD, BOD, TOC and absorbance for Fe(III)-EDTA (2.5 l) during ozonation. Number in parentheses is the ratio of dilution with pure water.

ど変化は認められなかった。このことは、 Fe^{3+} は錯体を形成して安定に存在することを示す。ところが Fe^{3+} -EDTA錯体では、オゾン処理により水酸化第二鉄の沈殿が生じた。以上のことから、写真廃液では1部のオゾン反応生成物が Fe^{3+} と錯体を形成し、最終処理後でも難分解性物質として残存する可能性がある。

3. 3 浸漬ろ床法による2次生物処理

1次生物-オゾン処理した写真廃液 (BOD-625, COD-616, TOC-656 mg/l) について、負荷量を56~560 l-廃液/m³-ろ床/d (BOD負荷0.035~0.35kg/m³-ろ床/d) の範囲で変えて浸漬ろ床法による除去率

の測定をした。負荷量の設定値を変えてからCOD、TOCの除去率の経日変化を測定し、除去率が一定値に達した時の値をそれぞれの負荷量に対する除去率として決定した。なお、BODについてはCOD、TOCが一定に達してから測定した。この結果を図17に示す。BODは検討した範囲ではほぼ一定で、97%の除去率であった。CODは負荷量の増大とともに除去率は低下し、83 l-廃液/m³-ろ床/d (COD負荷0.051kg/m³-ろ床/d) のとき81%、278 l-廃液/m³-ろ床/d (COD負荷0.17kg/m³-ろ床/d) のとき67%となっている。TOCはほとんど変化はなく、58%前後となっている。

4. 考察

4. 1 写真廃液の性状

本研究で対象としている写真廃液とは引取業者に搬入される各種の写真プロセス工程廃液の混合液である。これらの工程液はカラーネガ/ペーパー用の発色現像・漂白・定着液、白黒ネガ/ペーパー用の現像・定着液、診断用X線写真用の現像・定着液、写真製版用の現像・定着液等である。定着液からは銀を電析回収したものである。表1に写真廃液中の汚濁成分の値を示す。C:N:Pの比率はほぼ100:100:1である。微生物の栄養バランスから見ると、Nが極めて多い。また、COD:BOD:TOCの比率はおおむね3:1:1.5となっており、CODの比率が高いのが特徴である。

廃液中の主な化学成分は生物分解性より表2のように分類³⁾される。生物分解の速いものは酢酸、ベンジルアルコール、ヒドロキノン、

亜硫酸塩、チオ硫酸塩などである。生物分解性であるが、その速度の遅いものはクエン酸、ギ酸、ホルマリン、アンモニウム塩、ヒドロキシアミンなどである。分解速度が極めて遅いかあ

Table 2 Biodegradability of chemicals used in photographic processing

Rapid Biodegradation	Slow Biodegradation	No or very slow Biodegradation
Acetate	Citric acid	Developing agents
Benzyl alcohol	Formic acid	EDTA
Hydroquinone	Formaline	Fe^{3+} -EDTA complex
Sulfite	Ammonium salts	Glycols
Thiosulfate	Hydroxylamine sulfate	

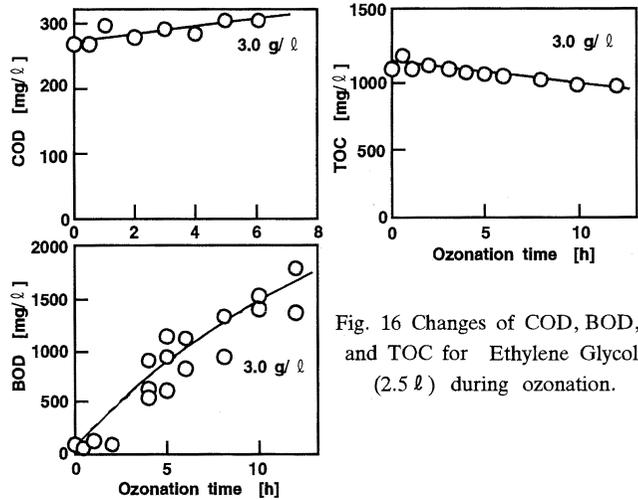


Fig. 16 Changes of COD, BOD, and TOC for Ethylene Glycol (2.5 l) during ozonation.

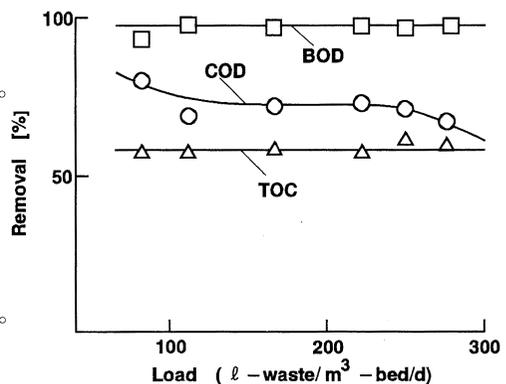


Fig. 17 Load and removal for ozonated wastewater (BOD-625, COD-616, TOC-656 mg/l) with submerged biological bed.

るいは分解性が全くないものは現像主薬、EDTA、 Fe^{3+} -EDTA錯塩や溶媒であるエチレングリコール類である。一般の写真廃液中のBOD寄与率¹³⁾は大きい順に酢酸塩(37%)、チオ硫酸塩(23%)、ベンジルアルコール(16%)、ホルマリン(11%)、亜硫酸塩(4%)である。これらの化学物質でBOD全体の約90%を占めている。また、カラーラボ廃水中のCOD寄与率⁷⁾の例はベンジルアルコール(55%)、酢酸塩などの有機酸塩(15%)、カラー現像主薬(10%)、亜硫酸塩・チオ硫酸塩(8%)などであり、写真製版工場の現像処理廃水中のCOD寄与率⁷⁾の例はヒドロキノン(50%)、チオ硫酸塩(5%)などとなっている。

4.2 COD、BOD、TOCの処理特性

図18は1次生物処理(無希釈活性汚泥法) - オゾン処理(10倍希釈) - 2次生物処理(浸漬床法)を適用したときの各処理液の各汚濁指標の変化の一例を示す。各濃度は無希釈に換算した値で評価してある。図19は各プロセスの除去の割合を示す。CODについては1次生物処理で64%、オゾン処理で17%、2次生物処理で15%が除去されている。最後に残存するCODは約4%で、全プロセスによりCODの96%が除去されており、実用化が可能

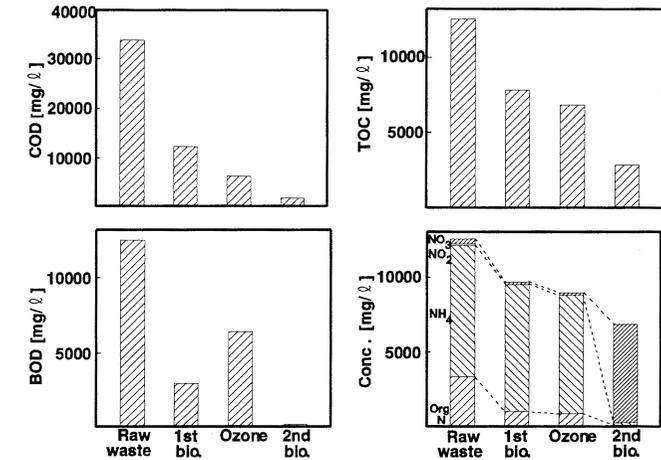


Fig. 18 Reduction of COD, BOD, TOC and N compounds in photo-wastewater during treatment process.

な処理法と考える。BODについては1次生物処理により76%が除去されている。オゾン処理によりBODは増加しており生物分解性に変換されている。増加したBODは2次生物処理によりほぼ完全に除去されている。TOCについては1次生物処理で38%、オゾン処理で9%、2次生物処理で32%が除去されている。TOCは1次および2次生物処理で除去されているが、オゾン処理ではその除去効果はわずかである。これはオゾン処理は生物分解性の向上が目的で、BODが最大値に達した時点で終了したからである。最後にTOCが22%残っている。これは低CODを示す有機物おそらく錯形成能力を有する有機酸等が共存する Fe^{3+} と安定な錯体を生成して、生物難分解性となるからと思われる。

4.3 窒素化合物の処理特性

図18に各処理液中の形態別の窒素濃度の変化を示す。1次生物処理では有機窒素の69%が分解されて NH_4^+ に分解されるが、 NH_4^+ 濃度はほとんど変わらず、硝化反応はあまり進行していない。オゾン処理では形態別窒素にほとんど変化は認められない。2次生物処理で有機態窒素は NH_4^+ に分解されるとともに、 NH_4^+ は硝化されて NO_3^- に変換されている。しかし、TNの除去は本プロセスでは不完全で、その除去率は46%であり、残存するNの97%は NO_3^- である。

図19に各プロセスの窒素除去の割合を示す。有機態窒素は、1次生物処理で69%、オゾン処理で4%、2次生物処理

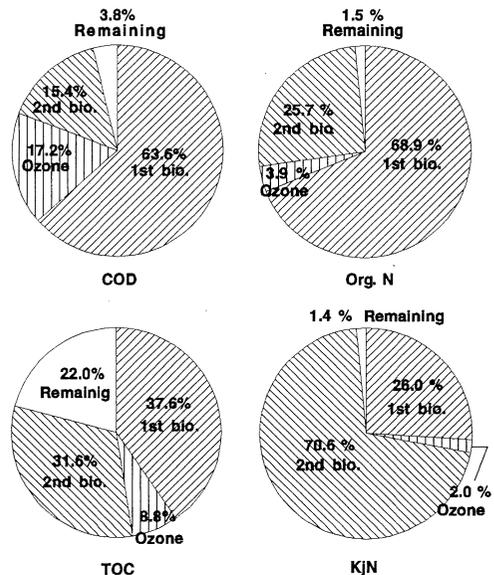


Fig. 19 Contribution of each process to COD, TOC, Org. N and KjN reductions.

で26%分解されて、最後まで残っているものは1.5%である。KjNは、1次生物処理で26%、オゾン処理で2%、2次生物処理で71%、最後まで残っているものは1.4%である。オゾン処理では有機態窒素や NH_4^+ を NO_3^- まで酸化することは極めて困難であるのに対して、生物処理は硝化反応の効果が大きい。

4.4 プロセスの特徴と今後の課題

本プロセスでは生物易分解性物質を1次生物法で処理する。1次生物法は膜分離活性汚泥法を適用し、廃液は無希釈で投与しHRTは5日とした。汚泥濃度は30,000~40,000mg/ℓに維持した。次に残存する汚濁物質をオゾンにより生物分解性に変換した。活性汚泥装置の処理能力2.7ℓ-廃水/dに対して、最適処理時間でのオゾン装置の処理能力は約2ℓ-廃水/dで、無希釈での処理も可能であったが、実験時間を短縮するために10倍希釈で処理した。実プラントではオゾン処理を無希釈で行う方が効果的であろう。ただし、この場合発泡対策が必要となる。オゾン処理は10倍希釈で行ったので、2次生物処理は維持管理の容易な生物膜法を適用したが、無希釈の場合には高負荷となるので活性汚泥法などがより適しているであろう。

残存する若干の難分解性成分が問題となる場合には、さらに高次処理が必要である。また、本プロセスでは窒素化合物は NO_3^- にまで酸化されるが、残存する有機物濃度が不足しているため2次生物処理での脱窒は困難である。従って、窒素が規制されている公共水域への放流には2次生物処理においてメタノール等の添加による窒素の同時除去を検討する必要がある。

5. まとめ

写真廃液は難分解性で多種類の汚濁物質を含む。この廃液処理プロセスとして1次生物処理-化学処理-2次生物処理の構想のもとに一連の研究を行っている。本プロセスでは生物処理液に残存する生物難分解性物質を化学処理により易分解性に改質して、再度生物処理して汚濁物質を除去する。化学法は処理コストが高いので、改質に必要な最低限の処理時間で行う。今回は化学法としてオゾン酸化法を適用した結果、次のような結論が得られた。

① 1次生物処理した写真廃液をオゾン処理したところ、BODが増加し生物易分解性に変換されることが確認された。また、写真廃液中の代表的な難分解成分を個々にオゾン処理したところ、処理前はBODの値をほとんど示さないか、あるいは極めて低い値であったものが、オゾンによりBODが大きな値を示すようになり、生物易分解性へ改質されることが確認された。

② 写真廃液のオゾン処理の最適時間はBODが最大に達する時点で、これは廃液特有の近紫外部310nmの吸収が消滅することによりモニターできる。

③ 全プロセスによりCODの除去の割合は96%が除去された。各プロセスのCOD除去の割合は1次生物処理で64%、オゾン処理で17%、2次生物処理で15%であった。

④ KjNは全プロセスにより99%が除去され、各プロセスの寄与の割合は1次生物処理で26%、オゾン処理で2%、2次生物処理で71%が除去される。しかし、TNの除去は本プロセスでは不完全で、その除去率は46%であり、残存するNの97%は NO_3^- である。

写真廃液中のCOD除去に関しては基本処理プロセスが確立され、実用化に近づいた。しかし、本処理液には高濃度の硝酸イオンが残存するので、窒素が規制されている公共水域への放流は脱窒処理が必要である。今後の課題として実証実験によるプラント設計指針や運転マニュアル、建設・処理コストの試算などが必要である。

参考文献

- 1) K. Iwano and K. Hori: Overview of photoprocessing waste treatment Technologies, Pollution

- Prevention for Photoprocessors Seminar, National Association of Photographic Manufacturers, 1991.
- 2) 環境庁通達：環水企第287，平成2年12月10日。
 - 3) T. J. Dagon: Biological treatment of photo processing effluents, JWPCF, 45, 2123-2135(1973).
 - 4) 黒川利一，石原 豊，中島良三：写真工業廃液の処理(1)－COD低減のための基礎実験，水処理技術，28，75-81(1987).
 - 5) 中島良三，石原 豊，黒川利一，他：写真工業廃液の処理－定着及び現像廃液のシステムについて，水処理技術，30，457-465(1989).
 - 6) T. W. Bober and T. J. Dagon: Ozonation of photographic processing wastes, JWPCF, 8, 2114-2129(1975).
 - 7) 岩野治彦，松下幸雄，石川 強，井上仁一郎：写真廃液処理に対するオゾンの適用の研究(I)－処理液成分のオゾン分解の挙動，日本写真学会誌，39，131-138(1976).
 - 8) 岩野治彦，川井秀吉，播磨忠夫，他：写真廃液処理に対するオゾンの適用(II)－カラーラボ廃液の処理への利用，日本写真学会誌，39，139-145(1976).
 - 9) 伊永隆史，竹内文章，黒瀬節夫，他：フェントン法による写真廃液の酸化分解，水質汚濁研究，12，233-238(1989).
 - 10) K. W. Ragland, C. E. Holm, A. W. Andren: Laboratory investigation of incineration of spent photofinishing liquids, SPSE 5th International Symp. on Photofinishing Technology, 1990. pp. 50-52.
 - 11) 竹内正美，深川勝之，品川恵美子，村上定瞭，浮田正夫，中西 弘：写真廃液プロセスの開発に関する研究－膜分離高濃度活性汚泥法による1次生物処理，衛生工学研究論文集，27，183-193(1991).
 - 12) 竹内正美，深川勝之，村上定瞭，浮田正夫，中西 弘：浸漬ろ床法による写真廃液処理に関する研究，環境技術，19，328-330(1990).
 - 13) 城田久岳，岸野拓男，浮田正夫，中西 弘：生物活性炭による写真廃液の処理，水質汚濁研究，14，700-708(1991).
 - 14) N. Narkis and M. Shneider-Rotel: Evaluation of ozone induced biodegradability of wastewater treatment plant effluent, Water Research, 14, 929-939(1980).
 - 15) 丹保憲仁，堤 行彦：水中有機成分のオゾン酸化とその生物分解性，下水道協会誌，19，No.216，43-52(1982).
 - 16) 宗宮 功，山田春美：水中有機物のオゾン処理による反応生成物について，衛生化学，33，365-384(1987).
 - 17) 宗宮 功，山田春美：月刊フィードケミカル：オゾンの水中有機物との反応，No.8，37-50(1989).
 - 18) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill (荒木 峻，益子洋一郎 訳)：有機物のスペクトルによる同定法，東京化学同人(1974).
 - 19) 亀井 翼，丹保憲仁：水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー，水道協会雑誌，No.519，24-41(1977).