カルシウム塩添加による写真現像廃液からの 亜硫酸イオンの沈殿除去

田口 洋治¹⁾, 岩見 禎昭¹⁾, 馬場 貞雄²⁾, 山口 東吾³⁾

¹⁾新潟大学工学部 (〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050番地)

²⁾新潟大学医療技術短期大学部 (〒951-8518 新潟市旭町通2-746)

³⁾ツインバード工業株式会社 (〒959-0292 新潟県西蒲原郡吉田町大字西太田2084-2)

[平成11年4月5日受理]

Precipitation Removal of Sulfite Ions from Waste Developing Solution by the Addition of Calcium Salt

Yoji TAGUCHI¹⁾, Yoshiaki IWAMI¹⁾, Sadao BABA²⁾ and Togo YAMAGUCHI³⁾

¹⁾Faculty of Engineering, Niigata University
(8050 Ikarashi 2-nocho, Niigata 950-2181)

²⁾College of Biomedical Technology, Niigata University
(2-746 Asahimachidori, Niigata 951-8518)

³⁾Twinbird Corporation
(2084-2 Nishiota, Yoshida-machi, Nishikanbara, Niigata 959-0292)

[Received April 5, 1999]

Summary

Photographic developing solution is a mixed solution containing some organic substances of developing agents and a large amount of sodium sulfite, i.e., an antioxidant of the organic substances. Therefore, the wastewater of developer displays a high COD value. The treatment of the contained organic substances such as metol (*p*-methylaminophenol sulfate) and hydroquinone (*p*-dihydroxy-benzene) are hardly oxidized or decomposed because of the large amount of sulfite ions which exist.

In this research, removal of the sulfite ions from waste developers with calcium ions was first examined to precipitate sulfite ions as calcium sulfite and reduce COD value. The optimum conditions for this reaction were examined. Oxidation of the organic substances with hydrogen peroxide was also examined to reduce the COD value in the solution after the separation.

The following results were obtained as experimental results. Most of the sulfite ions in the solution were instantaneously removed by the addition of calcium chloride as a precipitate of calcium sulfite hemihydrate. Addition molar ratio of calcium to sulfite ions was found to be 1.5 at pH 8 for the removal sulfite ions of about 100%. The crystalline and the size of the precipitate were desirable for separation of the precipitates from the solution. By using hydrogen peroxide, the oxidation and decomposition of metol and hydroquinone was performed, then COD value of 80~90% of the initial waste solution was decreased.

Key words: waste developing solution, removal of sulfite ions, addition of calcium ions, COD value, metol and hydroquinone

1. はじめに

写真現像液は、主として現像主薬である芳香族化合物とその有機化合物の酸化防止剤である多量の亜硫酸ナトリウムとからなる混合溶液である。それ故、その廃液のCOD値は極めて高いので、海洋投棄はもちろんのこと下水等に直接放流することができず、COD値の低減が要請されている。亜硫酸イオンも有機化合物も共にCOD値を押し上げている物質である。白黒写真現像液（主として白黒フィルム及び白黒印画紙用）中に含まれる有機化合物はメトール（*p*-methylaminophenol sulfate）やハイドロキノン（*p*-dihydroxy-benzene）で、亜硫酸イオンが高濃度で共存するので、酸化・分解されにくい。

亜硫酸イオンと有機化合物とに起因するCOD値を一段の処理で下げることが殆ど不可能に近く、可能であるとすれば^{1,2)}各種薬品等を多量に添加しなければならず、不経済で、多段操作による処理³⁻⁵⁾がより実際的と思われる。廃液中のCOD値の約半分に相当する亜硫酸イオンを最初に除去し、次に有機物の酸化・分解を実施すべきであると思われる。

本研究では、カルシウム塩添加により現像廃液中から亜硫酸イオンを沈殿除去し、亜硫酸カルシウムとして回収する方法を検討した。カルシウム塩を用いた理由は、亜硫酸カルシウムは脱塩剤、殺菌剤、食品の防腐剤あるいは食品へのカルシウム供給剤としての利用が考えられたからである。COD値の減少割合を考慮しつつ、亜硫酸カルシウムの沈殿生成条件について詳細に検討した。さらに亜硫酸カルシウム沈殿をろ過分離後、ろ液に過酸化水素を添加し、残留有機物の酸化・分解を試み、有機

物に起因するCOD値の低減を試みた。その結果、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2. 1 実験対象溶液

実験に用いた7種類の溶液をTable 1に示した。亜硫酸ナトリウム溶液はSO₃基準で約10,000 mg/ℓに調製した溶液である。模擬溶液A, B, Cは、溶液1 ℓ当たり、亜硫酸ナトリウム15.7g、硫酸-*p*-メチルアミノフェノール（metol）0.39～1.57g、*p*-ヒドロキシベンゼン（hydroquinone）0.39～3.66gを含む混合溶液である。また、白黒写真現像液として異なる3種類の市販現像液を3倍希釈した溶液D, E, Fも使用した。

同表に示すように、溶液A, B, Cの全COD値（COD₀）は2,400～8,170 mg/ℓで、溶液D, E, FのCOD₀は4,880～6,860 mg/ℓの値を示し、その値の約半分は亜硫酸イオンに起因するCOD値（COD₁）であった。

沈殿生成反応開始時に同容量の塩化カルシウム溶液を添加したので、反応開始直後の亜硫酸イオンの初濃度はこの表に示した値の半分である。

2. 2 試薬等

実験に用いた試薬等を以下に示す。

(1) 実験試薬

・亜硫酸ナトリウム溶液：無水亜硫酸ナトリウム（関東化学、特級）を15.7 gとり、水に溶かして1 ℓとしたものを亜硫酸イオン基準で10 g/ℓの溶液とした。

・メトール溶液：硫酸-*p*-メチルアミノフェノール（関東化学、一級）を0.39～1.57 gとり、水に溶かして1 ℓ

Table 1 Ingredient of artificially prepared solutions (A, B, C) and three developer solutions diluted three times with water(D, E, F)

Solution	Sulfite ions [mg/ℓ]	Metol [mg/ℓ]	Hydroquinone [mg/ℓ]	COD ₀ [mg/ℓ]	COD ₁ [mg/ℓ]	COD ₁ /COD ₀ [-]
Na ₂ SO ₃	10,000	0	0	1,400	1,400	1
A	10,000	390	390	2,400	1,400	0.58
B	10,000	1,570	1,290	5,220	1,400	0.27
C	10,000	1,040	3,660	8,170	1,400	0.17
D	21,600	—	—	5,660	3,100	0.55
E	20,800	—	—	6,860	2,920	0.43
F	21,200	—	—	4,880	2,980	0.61

COD₁: COD value equiv. to SO₃²⁻

とした。

・ハイドロキノン溶液： α -ヒドロキシベンゼン（純正化学，特級）を0.39～3.66 gとり，水に溶かして1 ℓとした。（通常上記割合で溶かしたメトールとの混合溶液として用いた。）

・塩化カルシウム溶液：塩化カルシウム・二水和物（和光純薬，特級）を12.9～36.8 gとり，水に溶かして1 ℓとした。

・過酸化水素水：市販の過酸化水素水（純正化学，一級，35%）をそのまま用いた。

・その他の硫酸，塩酸，水酸化ナトリウム溶液等は特級試薬（純正化学）を適宜水で希釈または溶かして用いた。（2）分析試薬

・ホルマリン溶液（10%）：ホルムアルデヒド液（純正化学，特級，36%）を100 mlとり，250 mlの水で希釈した。

・過マンガン酸カリウム溶液（5 mmol/ℓ）：過マンガン酸カリウム（純正化学，特級）を0.790 gをとり，水に溶かして1 ℓとした。

・シュウ酸ナトリウム溶液（12.5 mmol/ℓ）：市販（純正化学）の容量分析用のものをそのまま用いた。

・亜硫酸カルシウム・半水和物：市販（関東化学，特級）の微小結晶をそのまま用いた。

・その他硫酸等の溶液は特級または一級試薬（純正化学または関東化学）を適宜水で希釈して用いた。

2. 3 実験装置及び方法

2. 3. 1 実験装置

亜硫酸カルシウム沈殿生成反応に用いた装置の概略図をFig. 1に示した。反応槽は，内径90 mm，深さ210 mm，容積1 ℓのセパブルフラスコを使用した。一定温度の恒温槽中で反応を行わせた。反応中溶液が均一に混合するように，攪拌機により槽内溶液を一定速度で攪拌した。液の採取にはシリンジを用い，必要に応じ液試料は0.2 μ mのマイクロフィルターでろ過した。

2. 3. 2 実験方法

反応槽に，Table 1に示した亜硫酸ナトリウム溶液又は模擬廃液又は現象液の250 ml入れ，適宜濃度を調整した塩化カルシウム溶液250 mlを添加し，少量の塩酸又は水酸化ナトリウム溶液で目標値のpHに調整した。反応中にpHが低下するので水酸化ナトリウム溶液を適宜添加しpHを目標値に維持した。反応時間は通常180分とした。また溶液の温度を25℃，攪拌速度を300 rpmに維持し，実験は全て回分式で行った。一定時間毎に溶液の一部を採取し，試料中の亜硫酸イオン，硫酸イオン濃度を測定した。

1. Reactor	5. Agitator
2. Thermostat	6. Sampling valve
3. Cool line	7. Thermometer
4. pH meter	

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2. 3. 3 分析方法

亜硫酸イオン，硫酸イオン濃度の測定には，DIONEX社製イオンクロマトグラフDX100を用いた。亜硫酸イオン標準液は，10%ホルマリン溶液中に亜硫酸ナトリウムを溶解した溶液を使用した。また，試料希釈時には，亜硫酸イオンの酸化を防ぐためホルマリンを少量添加した。

COD値の測定では，サンプルを硫酸酸性とし，酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え，沸騰水浴中で30分反応させ，消費された過マンガン酸カリウムの量を求め，相当する酸素の量（mg/ℓ）で表した⁶⁾。分析時には硝酸銀は用いなかった。その理由は，硝酸銀はメトールと反応して灰色の沈殿物を生成するおそれがあり，メトールに起因するCOD値を正確に求めることができないと判断したからである。試料中に塩化物イオンが共存する場合には硝酸銀を添加しなければならないが，塩化物イオンは極く微量であった。

3. 実験結果と考察

3. 1 亜硫酸カルシウムの生成条件

最初に，亜硫酸ナトリウム溶液（SO₃基準で10,000 mg/ℓ）を用いてカルシウム塩による沈殿生成条件を検討した。

3. 1. 1 pH による亜硫酸イオンと硫酸イオンの経時変化

亜硫酸ナトリウム溶液に塩化カルシウムを等モル加え、pHを変えた場合の亜硫酸イオン、硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 2 に示した。反応はどの pH でも瞬時に進行し、特に pH 8 では、亜硫酸イオンは 20 分で殆ど沈殿し、pH = 8 が最適 pH と判断された。一方、硫酸イオンは、亜硫酸イオンの一部が溶存酸素により酸化されるので、徐々に増加傾向を示した。窒素ガスを導入した実験結果からは、導入してもしなくても経時変化の差異は殆どなく、亜硫酸イオンは更に僅かづつ減少し、硫酸イオンは増加傾向を示した。カルシウムイオン濃度は pH 8~9 付近では、亜硫酸イオンの減少とともに減少する。

3. 1. 2 亜硫酸イオンに対するカルシウムイオンの添加割合

pH を 8 に維持し、亜硫酸イオンに対する塩化カルシウムの添加モル比を変えて同様な実験を行い、亜硫酸イオン、硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 3 に、又 Fig. 4 には添加モル比と反応開始後 20 分における亜硫酸イオンの除去率との関係を示した。モル比を 1.5 以上にすると、20 分後にはほぼ 100% の亜硫酸イオンが除去できることが分かった。実験はすべて 25℃ で実施したが、詳細な温度による影響の検討は省いた。亜硫酸カルシウムの溶解度は、 4.92×10^{-3} g/100g-溶液 (30℃)⁷⁾ と非常に小さいので温度による影響は殆どないものと判断した。

3. 2 有機物共存による亜硫酸カルシウム沈殿生成への影響

現像主薬である有機物のメトールやハイドロキノンが

Fig. 2 Concentration change of sulfite and sulfate ions during precipitation reaction occurred at different pH value

共存する場合の亜硫酸カルシウムの沈殿生成に及ぼす影響について検討した。用いた溶液は 3 種類の模擬現像液 (A, B, C) と 3 倍希釈した 3 種類の市販現像液 (D, E, F) である。

3. 2. 1 模擬現像液の場合の濃度変化

亜硫酸イオンと硫酸イオン濃度の経時変化を Fig. 5 に示した。Fig. 3 (—◇—) と比較し、明らかに、有機物が共存していても亜硫酸イオンの除去率にほとんど影響を及ぼさなかった。これは、還元剤である亜硫酸ナトリウムが単にメトールやハイドロキノンの酸化を防止しているだけで、何ら反応に寄与してないことを示している。硫酸イオンが初期の段階から比較的高い濃度を示しているのは、メトール自身が硫酸塩のためである。その後硫

Fig. 3 Concentration change of sulfite and sulfate ions during precipitation reaction by the addition of different amount of calcium ion

Fig. 4 Removal ratio of sulfite ions and amount of calcium ions added

酸イオンは減少し始め、沈殿生成の際に亜硫酸カルシウムだけではなく、同時に硫酸カルシウムの沈殿も生成されていると考えられる。

3. 2. 2 模擬現像液の場合の COD 値の変化

溶液 A, B, C 中の亜硫酸イオンを沈殿除去した後の溶液の COD 値を Table 2 に示した。表中の $C_2/(C_0-C_1)$ の値より、亜硫酸イオンに相当する COD 値のみが減少し、沈殿処理後の COD 値 (C_2) はまだ高い値を示している。これは、処理液中に有機物の大部分が残留しているためと考えられる。

亜硫酸カルシウムを分離した後のろ液を放置しておくと、その溶液の色は無色から黒褐色に変化した。ハイドロキノンの場合、部分酸化されて、キノンを経てキノヒドロンに変化したためと考えられる。従って、有機物の酸化防止剤として作用していた亜硫酸イオンがカルシウムによってほぼ完全に除去されたので、引き続き残留有機物の部分酸化が進行しつづけることが伺われる。

3. 2. 3 現像液の場合

市販現像液を用いた場合でも、模擬溶液の場合と同様に、亜硫酸イオンの大部分はカルシウムイオンと瞬時に反応し沈殿物を生成し、反応溶液中の亜硫酸イオンはほとんど除去された。このときの反応前後の COD の値を Table 3 に示した。全体では、COD の値は約半分程度減少し (C_2/C_0)、模擬溶液の場合と同様 $C_2/(C_0-C_1)$ の値から、亜硫酸イオンに相当する COD 値 (C_1) のみが減

少したと推定される。沈殿生成後であっても全体の COD 値 (C_2) は依然として高い値であった。

3. 3 生成沈殿物と結晶性

pH 8, カルシウム添加モル比 1.5 によって生成した沈殿生成物を X 線回折 (理学電気 D/MAX-rA) によって同定した。その結果、生成した沈殿物の XRD パターンは文献等⁸⁾の参照から、亜硫酸カルシウム・半水和物と判明した。回折強度のピークを示す 2θ は、沈殿生成物と市販の亜硫酸カルシウム・半水和物とで一致した。

Fig. 5 Concentration change of sulfite and sulfate ions during precipitation reaction when three artificially prepared solutions were used

Table 2 Decrease of COD values in three artificially prepared solutions

Solution	Before reaction			After reaction		
	C_0 [mg/ℓ]	C_1 [mg/ℓ]	C_1/C_0 [-]	C_2 [mg/ℓ]	C_2/C_0 [-]	$C_2/(C_0-C_1)$ [-]
A	1,200	700	0.583	520	0.433	1.040
B	2,610	700	0.268	1,930	0.739	1.010
C	4,080	700	0.171	3,320	0.814	0.982

C1: COD value equiv. to SO_3^{2-}

Table 3 Decrease of COD values in three developer solutions diluted three time with water

Solution	Before reaction			After reaction		
	C_0 [mg/ℓ]	C_1 [mg/ℓ]	C_1/C_0 [-]	C_2 [mg/ℓ]	C_2/C_0 [-]	$C_2/(C_0-C_1)$ [-]
D	2,830	1,550	0.548	1,370	0.485	1.070
E	3,430	1,460	0.426	2,130	0.621	1.081
F	2,440	1,490	0.610	1,070	0.438	1.124

Table 4 Intensity of XRD for precipitates

Solution	Intensity (I)	I/I ₀
Na ₂ SO ₃	395	0.966
A	367	0.897
B	378	0.924
C	343	0.839
D	356	0.870
E	297	0.726
F	291	0.711
CaSO ₃ · 1/2 H ₂ O powder	409 (I ₀)	1

Identification : CaSO₃ · 1/2H₂O, 2θ=28.3, d-value=3.15

Table 4には同一条件下で得られた強度と、市販品の強度を1とした場合の各沈殿物の強度比 (I/I₀) も示した。生成した沈殿粉末の結晶性は市販粉末に比べやや劣るが、含有有機物により結晶性が大きく異なることはなかった。

次に、走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-5800）によって沈殿生成物の形状を観察したところ、どの沈殿物もほぼ同一形状であったが、沈殿生成したものは市販のものに比べ、若干結晶表面が粗れていた。

更に、粒度分布測定装置（島津製作所製 SALD-3000）により粒子径分布を測定した結果の一例を Fig. 6 に示した。どの沈殿生成物から得られた粉末も粒子径はほぼ同一で、モード径は約 10 μm であった。この程度の粒径であれば、亜硫酸カルシウムの溶液からの分離は容易であると判断される。

3. 4 亜硫酸カルシウム生成時の反応速度

3. 4. 1 反応式と速度式

亜硫酸イオンとカルシウムイオンによる亜硫酸カルシウムの生成では、次の3つの反応が関与していると考えられる。

ここで、 k_1 は亜硫酸カルシウム生成時の速度定数、 k_{-1} は亜硫酸カルシウム解離時の速度定数、 k_2 は亜硫酸の酸化速度定数を表す。硫酸カルシウムの溶解度は25℃で 2.08 g/ℓ と大きく、実験では硫酸濃度は比較的低濃度であったので、速度計算では式(3)を考慮しなかった。式(1)と式(2)から、亜硫酸イオンの減少速度と亜硫酸カ

ルシウムの生成速度を、時間 t の関数として次の微分方程式を仮定した。

$$\frac{d\text{CSO}_3^{2-}}{dt} = -k_1 \text{Ca}^{2+} \cdot \text{CSO}_3^{2-} + k_{-1} \text{CCaSO}_3 - k_2 \text{CSO}_3^{2-} \cdot \text{CO}_2 \quad (4)$$

$$\frac{d\text{CCaSO}_3}{dt} = k_1 \text{Ca}^{2+} \cdot \text{CSO}_3^{2-} - k_{-1} \text{CCaSO}_3 \quad (5)$$

また、 CSO_4^{2-} 、 CCa^{2+} に対して、量論的に次式が与えられる。

$$\text{CSO}_4^{2-} = \text{CSO}_3^{2-} - \text{CCaSO}_3 - \text{CSO}_3^{2-} \quad (6)$$

$$\text{CCa}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - \text{CCaSO}_3 \quad (7)$$

ここで、 CSO_3^{2-} は亜硫酸イオン濃度、 CSO_4^{2-} は硫酸イオン濃度、 CCa^{2+} はカルシウムイオン濃度、 CCaSO_3 は亜硫酸カルシウム濃度、 CO_2 は酸素濃度を示す。また、添字 0 は初濃度を示す。

式(7)を式(4)、(5)に代入すると、次の連立微分方程式を得る。

$$\frac{d\text{CSO}_3^{2-}}{dt} = -k_1 (\text{Ca}^{2+}_0 - \text{CCaSO}_3) \cdot \text{CSO}_3^{2-} + k_{-1} \text{CCaSO}_3 - k_2 \text{CSO}_3^{2-} \cdot \text{CO}_2 \quad (8)$$

$$\frac{d\text{CCaSO}_3}{dt} = k_1 (\text{Ca}^{2+}_0 - \text{CCaSO}_3) \cdot \text{CSO}_3^{2-} - k_{-1} \text{CCaSO}_3 \quad (9)$$

3. 4. 2 速度定数の推定と濃度の計算例

速度定数とイオン濃度を計算した一例を次に示す。計算に用いた初濃度はそれぞれ、 $\text{Ca}^{2+}_0 = 0.062 \text{ mol/ℓ}$ 、 $\text{CSO}_3^{2-}_0 = 0.060 \text{ mol/ℓ}$ 、 $\text{CSO}_4^{2-}_0 = 0 \text{ mol/ℓ}$ 、 $\text{CCaSO}_3_0 = 0 \text{ mol/ℓ}$ であり、溶存酸素濃度は25℃における飽和濃度 $\text{CO}_2 = 0.00254 \text{ mol/ℓ}$ とした。これらの条件下で前述の連立微分方程式(8)、(9)の速度定数を仮定し、各物質の濃

Fig. 6 Particle size distribution for calcium sulfite hemihydrate

Fig. 7 Calculated concentration change of sulfite, sulfate, calcium ions and observed sulfite, sulfate-ion concentrations

度変化を数値解法で求め、実測濃度と比較しつつ、最適な速度定数を決定した。ここでは、数値解法として4次のRunge-Kutta法⁹⁾を用いた。その結果をFig. 7に示した。

実線は計算値による濃度を示し、プロットの点は実測値で、pH 8の場合である。反応速度定数 k_1 の値は大きく、亜硫酸イオンとカルシウムイオンとが瞬時に反応することを示している。同図で示した速度定数を用いることにより、実験値を大略再現できた。

3. 5 過酸化水素による残留有機物の酸化分解

上記では、カルシウム添加により写真現像廃液から亜硫酸カルシウムを生成し、大部分の亜硫酸イオンを除去することができ、共存する有機物から何ら影響を受けないことを述べた。しかし、固液分離後のろ液は、亜硫酸イオンが除去されても大部分の有機物は溶液中に残留しているため、COD値は依然として高いままである。そこで過後の溶液を用い、COD値をさらに低減させることを目的に、過酸化水素水添加により残留有機物の酸化・分解処理を試みた。

3. 5. 1 酸化分解手順

実験では、反応器として500mlの三角フラスコを使用し、マグネチックスターラーで一定速度で攪拌した。液の採取にはシリンジを用い、必要に応じ試料をマイクロフィルターでろ過した。模擬溶液A、B、Cと3倍希釈の市販現像液Dを用い、沈殿生成操作によって亜硫酸イオンをカルシウムでほぼ完全に沈殿除去し、固液分離後のろ液を使用した。操作手順は以下の通りである。

①容量500mlの三角フラスコに沈殿操作後のろ液300mlを入れる、②反応液のpHを水酸化ナトリウム溶液で約

11.5に調整する、③過酸化水素水(35%)を添加し、180分間反応を継続する、④空気を1.0 l/minの割合で通気し、一晩放置する、⑤COD値を過マンガン酸カリウム法で求める。

実験は全て回分式で行った。COD値の分析では、空試験として同量の水で同様な操作を実施し、空試験値を差し引いて補正したものを溶液のCOD値とした。

3. 5. 2 COD値の変化

COD値の変化をFig. 8に示した。図中の COD_0 、CODは処理前後の値を表し、 $V_{H_2O_2}/V_{filtrate}$ は過酸化水素水の添加割合を示す。また図中には、空気酸化の場合($V_{H_2O_2}/V_{filtrate}=0$)のデータも示した。

空気だけの場合、反応槽内に少量の沈殿物が生じたが、ろ液の色は処理前と同じ黒褐色のままで、COD値の減少割合は20~37%程度にとどまった。黒褐色はキンヒドロロンが存在していることを示し、ベンゼン環が分解するまでには至っていないと推測される。

一方、過酸化水素水を添加した場合、どの場合にも反応開始直後に多量の気泡が発生し、処理溶液の色は瞬時に黒褐色から透明な薄い黄色に変化した。これは、過酸化水素が酸素以外にフリーラジカル($HO\cdot$)を生成し、これがキンヒドロロンの分解に寄与したためと考えられる¹⁰⁾。それ故、処理液のCOD値は大幅に減少した。すなわち、溶液A、Bでは、ろ液に対する過酸化水素水の割合が0.04の場合にCOD値は81%低下した。しかし、過酸化水素水の添加割合をこれ以上増加させてもCOD値はあまり変化しなかった。また、溶液Cでは過酸化水素水

Fig. 8 Reduction ratio of COD values vs. volume of hydrogen peroxide solutions added

の添加割合が0.10で76%にまで減少したが、この場合もCOD値は過酸化水素水の割合を増加させてもさらに減少することはなかった。同様に、現像液Dを用いた場合では、図には示していないが、COD値は76%までしか減少しなかった。また処理液の色も模擬溶液と同様に薄い黄色のままであった。

処理前後の溶液の色の変化より、メトールやハイドロキノン は分解し、脂肪酸等にまで酸化・分解されたと推測される。しかし、溶液の色が少しでも付いている限り、脂肪酸等がさらに完全に分解したとは言い難く、そのため、COD値が76～81%の減少に止まったものと推察される。

3. 5. 3 カルシウム沈殿操作と過酸化水素添加操作によるCOD値の変化

亜硫酸カルシウム沈殿操作 (reaction (1)) と過酸化水素水による酸化分解操作 (reaction (2)) の両方を加算したときのCOD値の変化をTable 5に示した。どの模擬溶液でも、亜硫酸カルシウム沈殿操作によって亜硫酸イオンに相当するCOD値をほぼ完全に減少させることができた。さらに過酸化水素水による酸化分解操作により、トータルでは、 C_3/C_0 の値より初期COD値の約80～90%を減少させることができた。また、写真現像液の代表例である現像液Dについても同様、初期のCOD値の約90%を減少させることができた。しかし、現像液DではCODの値を排水基準値以下にまで低減させるには至らなかった。

今後さらにCOD値を低減すべく、水酸化第二鉄による凝集沈殿操作またはオゾンによる酸化分解処理操作^{10, 11)}を試みたい。

4. まとめ

現像廃液からの亜硫酸イオンを除去することを目的として、最初に亜硫酸ナトリウム溶液に塩化カルシウム溶液を添加し、pH 8で亜硫酸カルシウムの沈殿を生成したところ、その反応はほぼ20分程度で終了し、溶液中の亜硫酸イオンはほぼ完全に沈殿した。また、生成沈殿物

は亜硫酸カルシウム・半水和物であり、粒子径も分離容易な10 μm 程度で、固液分離に好ましい大きさであった。この反応はメトールやハイドロキノンのような有機物が共存する現像廃液の場合でも亜硫酸カルシウム・半水和物の生成には何ら影響されなかった。どちらの溶液の場合も亜硫酸イオンに起因するCOD値はほぼゼロとなった。次に、固液分離後のろ液を用いて、過酸化水素水による共存有機物の酸化分解を併用したところ、完全には分解されなかったが、ろ液中の残留有機物の約75～80%が酸化分解された。二つの操作を合わせると、最初の溶液のCOD値は約80～90%にまで減少させることができた。さらに残留有機物を減少させるべく、今後水酸化第二鉄による凝集沈殿操作またはオゾンによる酸化分解操作を試みたい。

(化学工学会群馬大会 (水上) にて一部講演発表, 1997年7月17日)

謝 辞

この研究遂行にあたり、新潟大学廃棄物処理施設の大泉学氏に分析方法で適切なアドバイスをいただきました。記して謝意を表します。

要 約

写真現像液は、現像主薬である芳香族化合物である有機化合物と、その有機化合物の酸化防止剤である多量の亜硫酸ナトリウムで構成されている混合溶液であり、この廃液のCOD値は極めて高い。含まれるメトール (*p*-methyaminophenol sulfate) やハイドロキノン (*p*-dihydroxy-benzene) のような有機化合物は、多量に共存する亜硫酸イオンにより酸化分解されにくい。

本研究では、最初にカルシウムイオンを添加して現像廃液中からの亜硫酸イオンを除去し、亜硫酸カルシウムの沈殿として回収する方法を検討し、COD値の低減を試みた。さらに亜硫酸カルシウム沈殿を分離後のろ液に過酸化水素水を添加し、残留有機物の酸化分解も試み、有機物によるCOD値の低減も試みた。

その結果、大部分の亜硫酸イオンは短時間で亜硫酸カルシウム半水和物沈殿として除去できた。pH 8で亜硫酸イオンに対するカルシウムの添加割合を1.5とすると、ほぼ100%の亜硫酸イオンを除去できた。沈殿物の結晶性もよく、粒径も大きく、それらを分離するに好ましいものであった。残留有機物であるメトールやハイドロキノンを過酸化水素で酸化分解したところ、最初の溶液のCOD値は約80～90%低減した。

文 献

- 1) 伊永隆史, 竹内文章, 黒瀬節夫, 明道 勉, 高橋照男: フェントン法による写真廃液の酸化分解, 水質

Table 5 Decrease of COD values obtained by precipitation reaction (1) and oxidation reaction (2) for four solutions

Solution	Before reaction	After reaction (1)		After reaction (2)	
	C_0 [mg/ℓ]	C_1 [mg/ℓ]	C_2/C_0 [-]	C_3 [mg/ℓ]	C_3/C_0 [-]
A	1,200	520	0.433	140	0.117
B	2,610	1,930	0.739	380	0.146
C	4,080	3,320	0.814	840	0.206
D	2,830	1,370	0.485	320	0.113

- 汚濁研究, **12**, 233-238 (1989)
- 2) 小松茂, 梅川繁雄: 凝集沈降剤とその使用方法, 公開特許公報 (A), 特開平9-164389, 6月24日 (1997)
 - 3) 石塚 弘, 鈴木誠治: 写真廃液の処理法, 公開特許公報 (A), 特開平7-185592, 7月25日 (1995)
 - 4) 小畑和義: 写真の現像廃液, 定着廃液並びに両混合液の処理方法, 公開特許公報 (A), 特開平7-116670, 5月9日 (1995)
 - 5) 細見正明, 太野公人, 横井亜希, 村上昭彦: 写真廃液の化学的及び生物学的処理プロセスに関する研究, pp 693-695, 第6回廃棄物学会研究発表会講演論文集, (1995)
 - 6) 日本規格協会: JIS K 0102, 「工場排水試験法」, pp 41-43, 141-142, 東京 (1993)
 - 7) 日本化学会編: 化学便覧, 基礎編, 3版, p168, pp 1037-1039, 丸善, 東京 (1984)
 - 8) Berry, L.G., et al.: "Powder Diffraction File Search Manual, Alphabetical Listing and Search Section of Encountered Phases Inorganic, X-RAY Powder Data File Sets 1-5", p 115, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1976)
 - 9) 大島栄一: 「工業化学の FORTRAN77」, pp 213-219, 日刊工業新聞, 東京 (1987)
 - 10) 杉光英俊: 「オゾンの基礎と応用」, pp 137-170, 光琳, 東京 (1996)
 - 11) 宗宮功編著: 「オゾン利用水処理技術」, pp 7-9, 58-77, 公害対策技術同友会, 東京 (1989)