〈論 文〉

電解処理による写真廃液の生分解性への改質と生物処理に関する研究

竹内正美* 村上定瞭* 北尾高嶺**

Treatment of Photographic Wastewater with Combined Process of Electrochemical and Biological Methods

Masami TAKEUCHI*, Sadaaki MURAKAMI* and Takane KITAO**

* Department of Chemical and Biological Engineering, Ube National College of Technology, Tokiwadai, Ube 755-8555, Japan

** Department of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology, Hibarigaoka 1-1, Tenpakucho, Toyohashi 441-8580, Japan

Abstract

Photographic wastewater bears high levels of pollutants being composed of various organic and inorganic chemicals which are difficult to be reduced to the levels permitted for discharge with a single biological or chemical method. The authors have proposed a three-stage treatment system of the 1st biological, chemical and 2nd biological process. The purpose of the chemical stage is to reform the refractory chemicals into biodegradable ones. In this study, electrochemical oxidation with a ferrite anode is applied to the chemical stage to improve their biodegradabilities.

Electrolysis of the photographic wastewater, which had been biologically treated at the 1st stage, enhanced BOD of the wastewater. Mechanism has been discussed on the upgrade in biodegradabilities of chemicals, used in photographic processing, by electrochemical oxidation. The 1st biological-electrochemical-2nd biological process removed 95% in COD; the contributions to COD removal were 42%, 11% and 42% by 1st biol., electro. and 2nd biol. stages, respectively. 48% of TN was removed and 94% among the remaining N-compounds was NO_3^- . The principal process for COD removal from photographic wastewater have been established, but the additional N removal process is necessary to discharge the processed wastewater into the N regulated water bodies.

Key words: photographic wastewater, refractory chemicals, electrochemical treatment, upgrade of biodegradability, biological treatment

1. はじめに

最近の写真廃液の総量は50万kl・年⁻¹である。写真廃液には有機・無機の汚濁物質が高濃度に含まれ、かつ易生分解性と難生分解性の両物質が共存している。写真廃液は回収業者に引き取られ、定着液からは銀が回収されている。数年前までは写真廃液の多くは海洋投棄されていた。しかし、ロンドン・ダンプング条約により1996年から廃棄物の海洋投棄が禁止されている。写真廃液処理に関する研究は多数見られるが、経済的で効果的な処理法は今までのところ確立されていない。現在、蒸発乾固等で対応している業者もあるが、写真廃液処理には次に述べるよう

な様々な問題を抱えている。

写真廃液処理技術は大別して生物処理¹⁻³⁾、化学処理²⁻⁷⁾および熱処理^{8,9)}がある。生物法はコストが最も安い、CODを80~90%以上除去するには数十日の水理学的滞留時間(HRT)が必要である。化学法にはオゾン法⁴⁻⁶⁾、過酸化水素-第一鉄塩法(フェントン法)^{2,3,7)}、塩素酸系酸化法²⁾等がある。化学法は処理コストが高く、COD除去はある程度期待できるが、BODの除去率は極めて低い。生物法および化学法は、それぞれ単独で廃液中の全ての汚濁成分を処理することは困難である。熱的方法には高圧加熱分解法、噴霧焼却法⁹⁾、蒸発乾固法などがあるが、高価な触媒の劣化、廃液中のハロゲン化物イオンによる装置の腐食、熱交換器のスケール、排ガス処理、乾固残渣・焼却灰

* 宇部工業高等専門学校物質工学科 〒755-8555 宇部市常盤台

** 豊橋技術科学大学建設工学系 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

の処分等に問題がある⁸⁾。

著者らは生物法と化学法を組合わせた処理法の研究を行っている。生物法を第1工程におき、生分解性の汚濁物質を除去する。第2工程に化学法を適用し、難生分解性物質を生分解性へ改質する。第3工程で生分解性へ改質された物質を除去する。第1工程を生物法としているのは、微生物で分解可能なものを取り除き、高価な化学処理の負荷を軽減するためである。生物法は第1工程の活性汚泥法¹⁰⁾および第3工程の生物膜法^{11,12)}を検討した。前回、化学法としてオゾン法を報告した¹³⁾。オゾンは設備・運転いずれのコストも高いので、今回はオゾン法よりコストの安い電解法を検討した。

写真廃液に対する電解法の利点は、①廃液には高濃度の電解質が含まれており、そのまま電解が可能なこと、②多くの回収業者は定着液から銀を電析回収しており、この電解の装置や技術を利用できることである。

なお、電気化学法による廃水処理に関する研究¹⁴⁾は、他の化学法に比べて少ない。著者らはフォトレジスト感光剤¹⁵⁾及びポリ塩化ビニール樹脂¹⁶⁾の製造廃液へ電解法を適用し、生分解性の改善に関する報告をした。

2. 実験

2.1 供試廃液

本実験で用いた廃液は業者に搬入された様々な写真工程廃液の混合液であった。この廃液はカラー写真用、白黒写真用、診断用X線写真用および写真製版用などの現像・漂白液および銀を電析回収した後の定着液等の混合液であった。

2.2 活性汚泥法による第1次生物処理

活性汚泥法による写真廃液の処理は無希釈で行った。ただし、微生物に必要な無機栄養塩として海水を容量比で10%添加した¹⁰⁾。海水添加のもう一つの目的は、後段の電気化学処理において塩素系酸化剤を発生させるため必用な塩素イオン補給であった。

限外ろ過膜分離による活性汚泥法の装置については前報¹⁰⁾にその詳細を報告した。pH 8.0、曝気槽温度 30℃、写真廃液の曝気槽のHRTを5日とした。余剰汚泥を毎日抜き取り、平均汚泥滞留時間(SRT)を26日とした。実験期間中の汚泥濃度は30,000～40,000mg/l⁻¹であった。

2.3 電解処理

電解処理では第1次生物処理した廃液を水道水で10倍に希釈した。

電解装置は前報¹⁰⁾と同じものを使用した。陽極は板状のフェライト、陰極はステンレスSUS316の回転ドラムであった。両電極に可変直流電源装置を接続し、回分法により定電流で電解を行った。液量は10lで、陰極ドラムを回転して電解液を攪拌した。

2.4 浸漬ろ床法による第2次生物処理

電解処理した写真廃液を浸漬ろ床法により第2次生物処理した。所定量(0.3～2l)の廃液に水道水を加えて全量を2lとし、定時刻に1日1回投入した。

実験装置は前報¹⁶⁾と同じもので、直径3～5mmの玉砂

Table 1. Characteristics of the mixed wastewater tested here from various photographic processings.

COD	BOD	TOC	KjN	TP	pH
34,600	12,300	13,500	12,200	125	7.8

Unit: mg.l⁻¹

利を1.8/充填したろ床を2台取り付けた。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℃に維持した。pHは8.0に設定した。

2.5 分析方法

水質分析は特に断らない限り下水試験方法に従って行った。CODの測定はアルカリ性KMnO₄法を用いた。同法は酸性KMnO₄法やK₂Cr₂O₇法に比べて分解率が劣るが、写真廃液には多量のハロゲン化物イオンが含まれ、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受けない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、TNは住化TN測定装置GCT-12Nをそれぞれ用いて測定した。NO₂⁻およびNO₃⁻は東ソー液体クロマトグラフィーCCP&8000を用い、TSKgel IC-Anion-PWカラムで測定した。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カラムで測定した。

3. 結果および考察

3.1 写真廃液の性状と成分

Table 1に実験に用いた写真廃液の分析値を示す。C:N:Pの比率はほぼ100:100:1であった。微生物の栄養バランスから見ると、Nが過剰であった。また、COD:BOD:TOCの比率はおおむね3:1:1となっており、CODの比率が高いのが特徴であった。

3.2 電解酸化

3.2.1 電解条件および電極反応

第1次生物処理した写真廃液を電流値を変えて定電流電解したところ、5A以上では発熱により電解液の温度が30℃以上となった。そこで、本実験では4A(電流密度0.83A・dm⁻²)で電解し、温度は室温により異なるが、20～30℃であった。

加電圧は実験開始後6.2Vから低下して、約10時間以後は5.6Vで一定となった。電解時間に対するpH変化の一例をFig.1に示す。pHは電解開始後、およそ2時間の緩やかな誘導期を経て低下し、約15時間以上ではpH 2付近で一定となった。電解処理によるpHの低下は、3.4.1で詳しく述べるように廃液中の現像主液成分などが酸化されて、有機酸が生成したためと思われる。加電圧の変化はpH低下にほぼ対応し、pH変化が停止してからの加電圧は一定であった。陰極からは水素が発生し、陽極からは塩素などのハロゲンガスが発生した。

3.2.2 電解によるCOD、BODおよびTOCの変化

電解処理による廃液のCOD、BOD、TOCの経時変化をFig.1に示す。

Fig.1 Changes in pH, TOC, COD and BOD values during electrolytic oxidation of photographic wastewater.

COD は約 2 時間の誘導期を経て減少し、20 時間以後は減少速度が緩やかとなって、40 時間以後ではほぼ一定となった。

BOD は電解開始と同時に急激に増加し、10 時間で最大値に達した。この値は初期値の約 3 倍であった。その後、BOD は減少したが、40 時間以後にはあまり変化は見られなかった。電解により BOD が増加し、難生分解性成分の易生分解性成分への変換が進行した。

TOC は電解開始直後、約 20 時間の誘導期を経てわずかに減少したが、TOC の削減率は極めて低かった。10 時間以後 BOD が減少したにも関わらず、TOC は全反応時間を通して変化が極めて少なかった。これは次の理由によるものと推定される。写真廃液中の難生分解性物質が電解により化学酸化されて易生分解性の様々な中間体を生じる。しかし、これらの中間体が、電気化学的にさらに酸化を受ければ、最終的に安定な物質に変換されるまで BOD は減少することとなる。BOD が最大に達した後も、COD は減少し続け酸化反応が進行したことを示し、しかも COD が一定となる時間は BOD と一致した。しかし、最終生成物が CO_2 でなく有機物であったため、TOC に変化は認められなかったものと思われる。

3.3 紫外線吸収スペクトル

3.3.1 写真廃液および主要成分の吸収スペクトル

第 1 次生物処理した写真廃液の光波長 200 ~ 400nm における吸収スペクトルを Fig.2 に示す。1 は写真廃液を 300 倍に希釈して測定したもので、220nm と 310nm に吸収肩がある。2 は同じ廃液を 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。

ところで、生物処理後に残存と思われる写真廃液中の主な難生分解性物質¹⁾は現像主液物質、EDTA、 Fe^{3+} -EDTA 及びエチレングリコールと思われる。そこで、各純物質の吸収スペクトルを Fig.2-3 ~ 5 に示す。ただし、現像主液成分の代表例としてカラー写真に広く用いられている CD-1 (N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine sulfate) を選んだ。エチレングリコールは紫外・可視領域に吸収がない。

以下、波長 i における吸光度を E_i で示す。なお、 E_{310} はスペクトル 2 の矢印で示す吸光度とする。

E_{220} は現像液主薬のベンゼン環¹⁷⁾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^- などの無機成分によると思われる吸収が含まれている¹⁸⁾。EDTA および Fe^{3+} -EDTA 錯体のスペクトル 4, 5 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。ただし、スペクトル 2 と比較して分かるように E_{260} への寄与は小さいと思われる。CD-1 のスペクトル 2 に見

Fig.2 Absorption spectra of photographic wastewater and refractory compounds involved for ultra-violet and visible light. 1 and 2-the wastewater treated biologically at the 1st stage and diluted to 1/300 and 1/30, respectively, with water to measure the spectra, 3-0.017g·l⁻¹ of CD-1, 4-0.05g·l⁻¹ of EDTA and 5-0.05g·l⁻¹ of Fe^{3+} -EDTA complex.

Fig.3 Changes in absorbance at various wavelengths of photographic wastewater during electrolytic oxidation. Each number in parentheses indicates a dilution ratio of the sample to measure the spectrum.

られるように、 E_{310} はベンゼン環に置換基¹⁷⁾が導入された現像主薬に特有の吸収と思われる。

3.3.2 吸収スペクトルおよび汚濁項目の関係

E_{220} 、 E_{260} および E_{310} の電解時間に伴う変化を Fig.3 に示す。 E_{310} は電解開始後減少して約 10 時間で完全に消滅した。 E_{310} の減少は、現像主薬のベンゼン環の置換基の酸化を示唆している。 E_{220} は約 10 時間の誘導期を経て減少し、約 30 時間以上ではほぼ一定となった。 E_{220} の変化はベンゼン核の開裂が進行したことを示唆している。 E_{260} は初期には増加して E_{310} が消滅する約 10 時間で極大値に達した後、一様に減少し、約 40 時間を経過すると減少速度は極めて遅くなった。

各波長における吸光度の変化を BOD の挙動と比較すると次のように整理される。① BOD の増加とともに E_{310} が減少し、BOD が最大に達する時点で E_{310} が消滅した。② E_{220} は BOD が最大値に達する前から、 E_{260} は BOD が最大に達する時点から減少を始めた。

運転コストを削減するためには、電解時間を可能な限り短縮して低コストの生物処理へ移ることである。電解の最適終了時間は、BOD が最大に達する時点であり、この時間は E_{310} の消失をモニターすることによっても決定できる。

3.4 難生分解成分の電解酸化

電解液として 2% 塩化ナトリウム水溶液を用い、写真廃液中の難生分解性である CD-1、EDTA、 Fe^{3+} -EDTA 錯塩およびエチレングリコールをそれぞれ $0.5\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ になるように溶解し、4A で定電流電解を行った。実験結果の詳細については CD-1 についてのみ考察し、他の化合物については結果の要点のみにとどめる。

3.4.1 CD-1

CD-1 溶液の電解酸化について、COD、BOD、TOC および吸光度の時間変化を Fig.4 に示す。

CD-1 の COD 除去のパターンは写真廃液の場合 (Fig.1) と類似している。CD-1 は BOD の値が小さく、ほとんど生分解性を示さなかった。BOD は電解により増加し、CD-1 が易生分解性の物質に変換された。BOD は 5 時間で最大値に達した後、減少した。TOC は写真廃液に比べると削減率が高く、CD-1 は中間体を経て、その一部は CO_2 にまで酸化分解されたことが分かる。

E_{310} および E_{220} は約 2 時間の誘導期を経て減少し、BOD が最大に達する 5 時間で、 E_{310} は消失し、 E_{220} の減少は停止した。CD-1 のベンゼン環の置換基が酸化を受け、さらにベンゼン骨格の開裂が進行したことが推定される。吸光度のパターンは写真廃液の場合と類似しているが、BOD との相関を対比すると次の点が少し異なる。写真廃液では BOD が最大値に達する少し前から E_{220} が減少した。一方、CD-1 単独では、BOD が最大値に達するかなり前より E_{220} の減少が始まり、最大値以後ではその変化はほぼ停止しており、ベンゼン環の開裂はこの時点で終了したものと思われる。

液体クロマトグラフィーにより、BOD が最大に達するまでの CD-1 電解液中の有機酸を測定した結果を Fig.5 に示す。酢酸は電解直後から生成し、3 時間以後ではほぼ一定

Fig.4. Changes in BOD, COD, TOC and absorbance during electrolytic oxidation of CD-1. Number in parentheses indicates a dilution ratio with water to measure the absorbance.

Fig.5 Changes in concentrations of organic acids during electrolytic oxidation of CD-1.

Acids: $\diamond$ maleic $\square$ oxalic $\circ$ acetic $\triangle$ formic.

の値となった。マレイン酸は増加して 3 時間で最大に達した後、減少した。また、酢酸およびギ酸が少し遅れて生成した。なお、電解初期に黒色の懸濁物質が形成され、電解時間の経過とともに消滅したが、この物質が何であるか、確認できなかった。

多量の Cl^- を含む電解液内の電気化学的酸化反応機構については前報¹⁶⁾で詳しく述べた。 Cl^- が陽極で酸化されて Cl_2 が生じ¹⁹⁾、pH 約 3 以上では HClO (または OCl^-) に変化する²⁰⁾。電解で生じたこれらの反応活性な酸化剤が難生

Fig.6 Removal vs. load for electrolyzed wastewater with submerged biological bed.

分解性のCD-1を酸化して有機酸などの易生分解性物質へ変換するものと思われる。

3.4.2 その他の難生分解性物質

EDTA, Fe^{3+} -EDTA およびエチレングリコールをそれぞれ電解酸化したところ次のような結果が得られた。

EDTAおよび Fe^{3+} -EDTAについては、CODおよびTOCいずれも誘導期を経て一様に減少した。電解10時間における削減率はCOD 95%以上、TOC 75~85%であった。EDTAはわずかに生分解性を示し、また Fe^{3+} -EDTAは全く生分解性がないが、電解開始と同時にBODは増加して生物分解性が大幅に改善された。BODは最大値に達した後、減少した。これらの物質に特有な E_{260} は誘導期を経て減少し、BODが最大値を示した時点でほぼ消失した。 Fe^{3+} -EDTAの特徴として、CODおよび E_{260} が減少を開始すると水酸化第二鉄の沈殿が生成し、 Fe^{3+} 錯体が破壊されたことを示した。CD-1と同様に、EDTAおよび Fe^{3+} -EDTAについても、陽極で生じた Cl_2 あるいは HClO （または OCl^- ）によって酸化され、蔭酸、酢酸、ギ酸等の有機酸などに変換され、これらの一部は CO_2 にまで酸化されることが液体クロマトグラフの結果より推定された。ただし、CD-1と比べてTOCの削減率が高く、有機酸以外の中間体を経て CO_2 にまで酸化される経路が示唆された。

エチレングリコール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。電解酸化によりCODは少しずつ増加し、BODも一様に増加したが電解による生物分解性の改善の効率は悪かった。また、TOC減少の割合もCD-1やEDTA等に比べて極めて低く、 CO_2 にまで酸化されにくいことを示した。

3.5 浸漬ろ床法による第2次生物処理

第1次生物-電解の各処理をした写真廃液 (BOD: $1560\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, COD: $1610\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, TOC: $829\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) について、廃液負荷を $56\sim 280\text{l}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{床}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ の範囲で変えて、浸漬ろ床法による除去率を測定した。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。この結果をFig.6に示す。負荷量が増加するとBODおよびTOCの除去率は低下したが、その割合はわずかで、BODは98~95%、TOC

Fig.7 Changes in pollutant index values through treatment process.

Fig.8 Contribution of each treatment step to reduction of pollutant index.

Fig.9 Changes in concentrations of various nitrogen compounds during treatment process.

は62～59%であった。CODの除去率は負荷量の増大とともに低下し、 $134\text{g-COD}\cdot\text{m}^{-3}\text{ろ床}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ($83\text{t-廃液}\cdot\text{m}^{-3}\text{ろ床}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) のとき86%, $451\text{g-COD}\cdot\text{m}^{-3}\text{ろ床}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ($280\text{t-廃液}\cdot\text{m}^{-3}\text{ろ床}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) のとき66%となった。

3.6 全工程の処理特性

Fig.7～Fig.9は第1次生物処理(無希釈活性汚泥法, 1st BIO)－電解処理(10倍希釈, ELE)－第2次生物処理(浸漬ろ床法, 2nd BIO)を適用したときの各工程の処理液について、各汚濁項目の濃度変化の一例を示す。各濃度は無希釈に換算した値で表示している。Fig.8は各処理工程による除去の割合を示す。BODについては電解により生分解性が増加し原液の基準となる値が確定していないので、表示していない。

3.6.1 COD, BOD および TOC の削減

写真廃液中のCODは第1次生物処理で42%, 電解処理で11%, 第2次生物処理で42%のCODが除去された(Fig.8)。最後に残存するCODは5%で、全工程により95%が除去された。BODについては、第1次生物処理により76%が除去された(Fig.7)。電解処理によりBODは増加しており生物分解性に変換された。増加したBODは第2次生物処理によりほぼ完全に除去された。TOCについては第1次生物処理で38%, 電解処理で0.7%, 第2次生物処理で36%が除去された(Fig.8)。TOCは第1次および第2次生物処理で除去されたが、電解処理ではその除去効果は期待できなかった。最後にTOCが26%も残った。

3.6.2 窒素化合物の処理特性

有機態窒素は、第1次生物処理で69%, 電解処理で1%, 第2次生物処理で21%分解されて、最後まで残ったものは9%であった(Fig.8)。KjNは、第1次生物処理で23%, 電解処理で3%, 第2次生物処理で71%, 最後まで残ったものは3%であった。

第1次生物処理では有機態窒素Org-Nの69%が分解されて NH_4^+ に分解されたが、 NH_4^+ 濃度はほとんど変わらず、硝化反応はあまり進行しなかった(Fig.9-1st BIO)。電解処理では形態別窒素にほとんど変化は認められなかった(Fig.9-1st BIO～ELE)。第2次生物処理で残存する有機態窒素は全て NH_4^+ に分解されるとともに、 NH_4^+ は硝化されて NO_3^- に変換された(Fig.9-ELE～2nd BIO)。全プロセスによるTNの除去率は47%であり、最終的に残存するTNの内94%は NO_3^- であった。

電解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ったのに対して、生物処理は有機態窒素の酸化や硝化反応の効果が大きかった。

3.7 実廃液と単独成分の電解処理特性の差異

写真廃液の電解ではTOCに余り変化は認められず、汚濁成分の CO_2 にまでの酸化分解は難しかった。一方、各成分単独の電解ではエチレングリコールを除いて、かなりの割合で CO_2 にまで酸化された。これは次の事実によっても確認される。写真廃液の電解では、中性からpHは低下して2付近で一定になるのに対して、個々の成分の電解ではpH7付近から3付近に低下した後、TOCが30%除去されたところからpHは上昇し40%除去では7付近に達し、これ以後はアルカリ性となった。これは電解酸化より生じた生

成物などがさらに酸化を受けて CO_2 を生じ、この CO_2 が電解で発生した H_2 などのガスとともに系外に揮散したためと思われる。一方、写真廃液では CO_2 の生成量が少ないためにpHの上昇が観測されなかったものと思われる。この理由の一つとして、つぎの事実が挙げられる。

Fe^{3+} -EDTA 錯体などのみの電解では水酸化第二鉄の沈殿が生じた。原子吸光度法により測定したところ、処理液中にFeは認められなかった。ところが写真廃液中に溶解している鉄イオンは全処理工程を通じて、その濃度にほとんど変化は認められなかった。このことは、廃液中のFeは有機物と錯体を形成して安定に存在することを示す。以上のことから、写真廃液では電解酸化生成物の一部(蔞酸など)が Fe^{3+} と錯体を形成し、電解酸化、生物酸化いずれにおいても分解せず安定に存在することが予想される。これが3.6.1で述べたように、BODやCODと比較してTOCの削減率が低かったことの一つの原因となっている可能性がある。

3.8 オゾン法と電解法の比較

オゾン法¹⁶⁾に対して電解法を化学法として適用したプロセスの処理成績を比較すると、全処理工程後に残存するCODは電解で5.2%に対してオゾンでは3.8%であった。TOC, TN, KjNおよび有機態窒素についても、オゾンを適用したプロセスの除去率が数%優れていたが、処理特性の傾向はいずれも類似した結果であった。

消費電力は、BODが最大に達するまでの処理比較で、オゾン法が電解法の約2倍であったが、その詳細は前法¹⁶⁾で述べた。また、はじめに述べたように写真廃液処理業者は電解設備を有していることも有利である。

電解法の問題点として、上水における塩素消毒等で指摘されているように、本処理液中の有機ハロゲン化合物の生成とその毒性が挙げられる。今回、予備的な検討ではあるが枯草菌Rec-Assayによる変異原性試験を行った。写真廃液および第1次生物処理液には変異原性が認められたが、電解酸化液および第2次生物処理液には認められなかった。変異原性を有する物質(主として現像主薬が予想される)が電解酸化により、変異原性のない有機酸等の物質に変換されたものと思われる。しかし、処理液の安全性については、さらに詳細な検討が必要と思われる。

3.9 今後の課題

第1次生物処理は活性汚泥法により無希釈で行った。電解処理は無希釈でも可能であったが、10倍希釈で処理した。実プラントでは電解処理を無希釈で行う方が効果的と思われる。高濃度電解質による液抵抗の低下により発熱が抑制されるので、高電流電解により電解時間の短縮が可能となるからである。第2次生物処理は高負荷となるので、活性汚泥法を適用する必要がある。なお、本処理液には高濃度の硝酸イオンが存在するので、脱窒素のプロセスが必要である。

4. まとめ

易生分解性及び難生分解性成分を含む写真廃液の処理プロセスとして第1次生物処理－電気化学処理－第2次生

物処理を検討した。易生分解性成分を生物処理で分解し、残存する難生分解性物質を電気化学処理により易生分解性物質に改質して、再度生物処理して汚濁物質を除去した結果、次のような結論が得られた。

1) 第1次生物処理した写真廃液並びに廃液中の代表的な難生分解性成分を電解処理したところ、いずれもBODが大幅に増加し、易生物分解性へ改質された。

2) 電解処理の最適時間はBODが最大に達する時点である。これは写真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た。

3) 全処理工程によりCODの95%が除去された。各処理工程によるCOD除去の割合は第1次生物処理で42%、電解処理で11%、第2次生物処理で42%であった。

4) KjNは全処理工程により97%が除去され、各工程の寄与の割合は第1次生物処理で23%、電解処理で3%、第2次生物処理で71%であった。本プロセスではTNの除去は不完全で除去率は47%であり、残存するTNの内94%は NO_3^- であった。

5) 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。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。

(原稿受付 1998年 1月 16日)

(原稿受理 1998年 11月 9日)

参考文献

- 1) Dagon, T. J. (1973) Biological treatment of photo processing effluents, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 45, 2123-2135.
- 2) 黒川利一, 石原 豊, 中島良三 (1987) 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.
- 3) 中島良三, 石原 豊, 黒川利一, 他 (1989) 写真工業廃液の処理一定着および現像廃液のシステムについて, *水処理技術*, 30, 457-465.
- 4) Bober, T. W. and Dagon, T. J. (1975) Ozonation of photographic processing wastes, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 8, 2114-2129.
- 5) 岩野治彦, 松下幸雄, 石川 強, 井上仁一郎 (1976) 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.
- 6) 岩野治彦, 川井秀, 播磨忠夫, 他 (1976) 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.
- 7) 伊永隆史, 竹内文章, 黒瀬節夫, 他 (1989) 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.
- 8) Iwano, K. and Hori, K. (1991) Overview of photo-processing waste treatment technologies, *Pollution Prevention for Photoprocessors Seminar*, National Association of Photographic Manufacturers.
- 9) Ragland, K. W., Holm, C. E. and Andren, A.W. (1990) Laboratory investigation of incineration of spent photofinishing liquids, *SPSE 5th International Symposium on Photofinishing Technology*, pp.50-52.
- 10) 竹内正美, 深川勝之, 品川恵美子, 村上定瞭, 浮田正夫, 中西 弘 (1991) 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.
- 11) 竹内正美, 深川勝之, 村上定瞭, 浮田正夫, 中西 弘 (1990) 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.
- 12) 城田久岳, 岸野拓男, 浮田正夫, 中西 弘 (1991) 生物活性炭による写真廃液の処理, *水質汚濁研究*, 14, 700-708.
- 13) 竹内正美, 村上定瞭, 深川勝之, 中西 弘, 北尾高嶺 (1993) 写真廃液中の生物難分解性物質のオゾン処理, *衛生工学研究論文集*, 30, 175-186.
- 14) 小川博嗣, 上田 周, 須藤 正, 白石健次 (1985) クラフトパルプ廃液の電解酸化処理, *紙パルプ技術協会誌*, 39, 567-573.
- 15) 渡邊美紀, 竹内正美, 村上定瞭, 浮田正夫, 中西 弘 (1996) 海水添加電解と微生物を組み合わせた難分解性排水の処理, 第3回シンポジウム「環境用水の汚濁とその浄化」, 198-203.
- 16) 竹内正美, 村上定瞭, 北尾高嶺 (1998) ポリ塩化ビニール製造プロセス廃液の処理に関する研究, *水環境学会誌*, 21, 513-519.
- 17) Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C. (荒木峻, 益子洋一郎 訳) (1974) 有機物のスペクトルによる同定法, pp.211-234, 東京化学同人, 東京.
- 18) 亀井 翼, 丹保憲仁 (1977) 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.
- 19) 田村英雄, 松田好晴 (1977) 現代電気化学, pp.174-176, 培風館, 東京.
- 20) G. シャルロー著 (田中元治訳) (1969) 定性分析化学I, pp.104-107, II, pp.473-476, 共立出版.