

II-613

オゾン酸化法による写真廃液の処理

宇部工業高等専門学校(正) 竹内正美・(正) 村上定瞭・(正) 深川勝之
豊橋技術科学大学(正) 北尾高嶺、山口大学(正) 中西 弘

1. はじめに

写真廃液は高濃度汚濁物質を含み、生物・化学的に難分解性成分を多量に含んでいる。これらの写真廃液処理に関する研究は数多くみられるが、処理成績および経済性の両面で実用的な方法は開発されていない。われわれは生物処理と化学処理を組み合わせた方法(1次生物法→化学法→2次生物法)を検討している。

今回は化学法としてオゾン処理を適用した結果を報告する。オゾン法は1次生物処理後に残存する生物難分解性物質を分解性物質へ変換することを目的とし、その最適処理条件と処理機構の検討を行った。

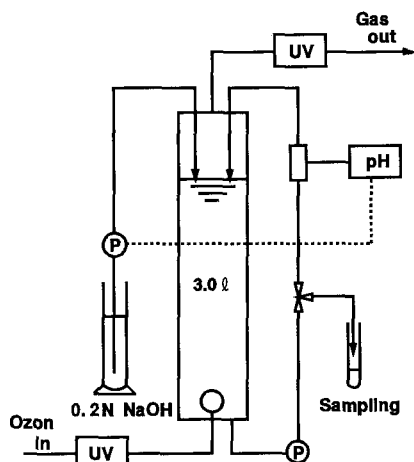
2. 実験

2.1 写真廃液試料

実験に用いた写真廃液は、種々の写真処理工程からの廃液を引取業者が回収し混合されたものである。これを活性汚泥法により生物処理し、水道水で10倍に希釈したものである。

2.2 オゾン処理装置

実験装置をFig. 1に示す。オゾンは酸素を1ℓ/minでオゾナイザーに供給し、無声放電によって発生させた。発生オゾン濃度はUV法で測定したところ23g/m³であった。つぎに容積3.5ℓの石英ガラス製反応器の底部より微細気泡状で導入した。反応器には写真廃液を3.0ℓ入れ、オゾンと反応させた。廃ガスはオゾン濃度を測定して排出した。反応液の一部はポンプにより循環しpHを検出後、反応器に戻した。pHはpHコントローラーに連動したポンプによりNaOHを添加して適宜コントロールした。所定の時間毎にサンプリングして各項目の分析を行った。



3. 結果および考察

3.1 COD、BOD、TOCの挙動

写真廃液をオゾン処理した結果を、処理時間とオゾン消費効率、COD、BOD、TOCおよび吸光度との関係でFig. 2に示した。反

応開始後30分間はオゾンはほぼ100%消費されているが(第1段)、Fig. 1 Schematic flow for ozonation. その後急に減少し3~10時間では27%でほぼ一定となり(第2段)、10~15時間はわずかに減少し、その後14%で一定となっている(第3段)。この図からオゾン処理は3段階で行われることが予想される。つぎにCOD除去も3段階で行われている。1段目は0~1時間、2段目は1~10時間、3段目は10時間以降である。1段目の反応は速やかに進行している。BODは反応開始後急激に増加し3時間で最大に達した後、急激に減少して7~14時間までは一定値を示し、15時間以降は再び減少し始めている。BODの増加は難分解性成分がオゾンによって生物分解性物質に変換されたことを示している。TOCの減少は有機物が完全に酸化されCO₂に変換されてはじめて認められる。しかし、反応開始後12時間までは殆どTOCに変化は認められない。したがって、高価なオゾン酸化によって廃液中の有機成分をCO₂にまで酸化することは極めて非経済的であるといえる。

以上のことから、オゾン酸化は、BODが最大に達する3時間で処理を終了してつぎの生物処理に移すこと

が化学処理の最適プロセスと考えられる。

3. 2 紫外吸収スペクトルの変化

写真廃液の波長200～400nmにおける吸収スペクトルを測定したところ、220および312nmに吸収が認められた。220nmは現像主薬成分のベンゼン環の2重結合によるものと思われる。312nmの吸収はベンゼン環に置換基の導入によるものやEDTAのアミノ基による吸収と思われる。また、260nm付近の吸収は炭素の2重結合の吸収を示す。そこで、オゾン処理における220、260および312nmの吸光度の経時変化をFig. 2に併せて示した。

312nmの吸収はオゾン酸化開始後3時間で完全に消失している。これはベンゼン環の置換基やアミノ基が酸化を受けていることを示している。220nmと260nmの吸収は1時間までは変化していない。このことはベンゼン骨格には変化が起きていないことを示している。その後、各波長の吸収は減少しベンゼン環の開裂が進行している。さらに312nmの吸収が消失する3時間でBODが最大値に達している。これはオゾン消費第2段階に相当する。これらのことからオゾン酸化の最適処理時間は、312nmの吸収が消失する時間と考えられる。

3. 3 オゾン酸化におけるpHの効果

オゾン酸化におけるpHの効果をも、0.2N NaOHを添加して調べた。図は省略するが、オゾン処理時間と共にアルカリ添加量は増加し、pH3.0では3時間半、pH8.0では4時間半以降はアルカリ添加が行われず、オゾン酸化が停止した。またpHを変化させたときの吸光度の測定により、反応は2段階に進行することがわかり、各段階におけるpHと反応時間の関係をFig. 3に示した。ここで、第1段階の反応時間はpHの増加と共に短くなり、第2段階はpHの低下と共に減少している。前述の通り2段階目がオゾン処理の最適処理時間なので、オゾン処理はpHが低いほど処理時間が短いことがわかる。さらにBOD濃度が最大値に達するまでの有機酸濃度を調べた結果、炭素数の多い有機酸から少ない有機酸に変換されていることがわかった。

4. まとめ

本研究の結果、写真廃液中の生物難分解性物質はオゾン酸化によって分解可能物質に変換されることがわかった。さらに、BODが最大値に達したところが最適処理時間であった。プラント設計においては、オゾンの吸収効率が急激に低下する時点、または312nmの吸収が消失する時点とすればよいことがわかった。今後は、スケールアップおよび最適設計と処理コストの計算などが必要である。

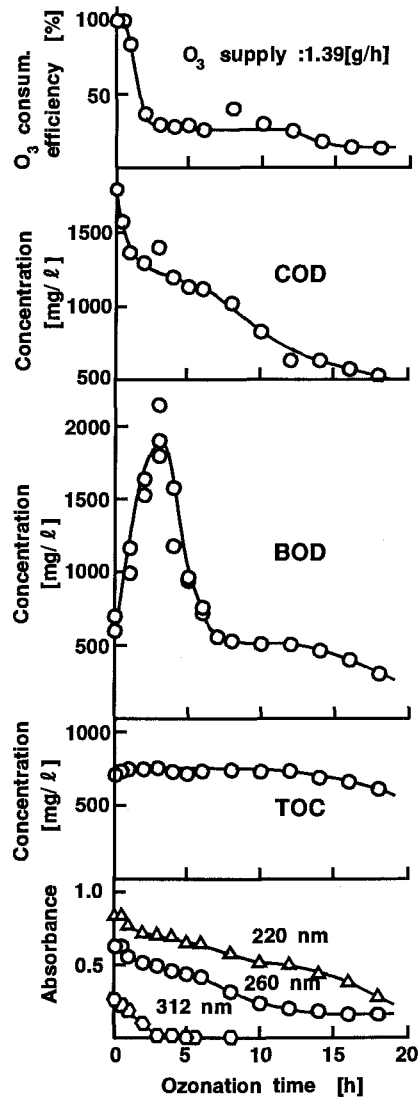


Fig.2 Ozonation of photographic wastewater treated with activated sludge process.

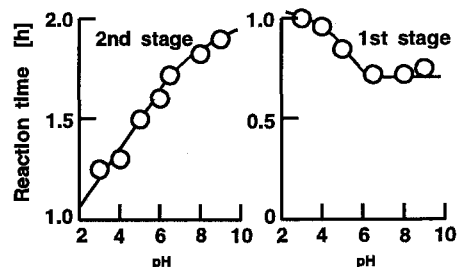


Fig.3 pH dependence of reaction time for each stage.