

O - 192/73

KODAK NORGE A/S

Kjemisk analyse av avløpsvann
fra fotolab., Bærum.

Saksbehandler: ingeniør E.R. Iversen
Medarbeider: cand.real R.T. Arnesen

Rapporten avsluttet: August 1974

INNHALDSFORTEGNELSE

| | Side: |
|---|-------|
| 1. INNLEDNING | 3 |
| 2. GENERELLE FORHOLD | 3 |
| 2.1 Valg av analyseparametre | 3 |
| 3. AVLØPSFORHOLD | 4 |
| 3.1 Prøvetakingsopplegg | 4 |
| 3.2 Analyseresultater | 5 |
| 3.3 Kommentarer | 5 |
| 4. BEREGNING AV TOTALUTSLIPP | 6 |
| 5. KONKLUSJON | 7 |
| 6. LITTERATUR | 7 |
| Tabell 1. Analyseresultater | 6 |
| Tabell 2. Totalutslipp over 10 timer, Hovedkloakk | 7 |

1. INNLEDNING

KODAK NORGE A/S kontaktet i brev av 10. desember 1973 Norsk institutt for vannforskning om bistand til å foreta en kjemisk analyse av avløpsvann fra selskapets fotolaboratorium ved Valler i Bærum. Analyserapporten skal være grunnlag for bedriftens søknad om utslipps-tillatelse. For å få en oversikt over avløpsforholdene og fastsette prøvetakingsopplegget ble det den 23/1-74 foretatt et besøk ved bedriften av cand.real. R.T. Arnesen og ing. E.R. Iversen. KODAK NORGE A/S var representert ved siv.ing. K. Weedon, laboratoriesjef J. Martinsen og maskinmester T. Westland.

2. GENERELLE FORHOLD

I avløpsvann fra fotolaboratorier finnes en rekke organiske og uorganiske forbindelser. Av uorganiske ioner som brukes i prosessene kan nevnes: Bikarbonat, fosfat, sulfitt, sulfat, tiosulfat, borat, klorid, jodid, bromid, ferricyanid, ferrocyanid, nitrat, ammonium, aluminium, krom, sølv og jern.

Av organiske forbindelser kan nevnes:

Urea, EDTA, aminoalkoholer, benzylalkohol, formaldehyd, etylenglykol, polyetylenglykoler, citrater, acetater, benzoater, etylendiamin, forbindelser av parafenylendiamingruppen, fenoler samt en rekke andre stoffer.

2.1 Valg av analyseparametre.

Avløpsvann fra fotolaboratorier inneholder som nevnt en hel rekke uorganiske og organiske komponenter. Ved Norsk institutt for vannforskning er det i bruk standardmetoder for de fleste av de uorganiske komponentene, mens det for de organiske forbindelsers vedkommende ikke er i bruk spesifikke metoder. Slike analyser krever derfor først et omfattende forarbeid. Det sier seg derfor selv at en fullstendig kjemisk analyse av avløpsvannet med hensyn til de nevnte forbindelser vil bli vanskelig og kostbare, særlig for organiske stoffer. For å holde omkostningene på et akseptabelt nivå var det nødvendig å holde seg innenfor rammen av NIVA's program for rutineanalyser. Uorganiske

komponenter bestemmes etter våre standardmetoder med unntak av tiosulfat som først oksyderes til sulfat med hydrogenperoksyd.

For bestemmelse av organiske stoffer har vi valgt å bestemme organisk innhold som mg karbon pr. liter (mg C/l). Nitrogenholdige organiske forbindelser kommer inn under total nitrogenbestemmelsen. Innenfor NIVA's program for rutineanalyser ble følgende parametre valgt som dekkende for bedriftens utslipp:

pH, konduktivitet, organisk karbon, alkalitet, total jern, sulfat, tiosulfat, nitrat, total nitrogen, total fosfor, total krom, total cyanid, sølv og bromid. Dessuten bestemmes biokjemisk oksygenforbruk (BOF₇) for hovedkloakken.

3. AVLØPSFORHOLD

Opplegget ved laboratoriet er slik at kjemikaliene i de forskjellige badene blir regenerert og ført tilbake til prosessene slik at man kan si at prosessene foregår i et lukket system. Brukte fikserbad avgiftes ved at sølv fjernes med elektrolyse, mens restsølv fjernes ved etterbehandling i stålullfilter. Etter en viss tid må imidlertid badene skiftes ut. Dette blir særlig gjort foran ventede produksjonstopper. Badvæskene blir da pumpet over i en spesiell dumpetank. Derfra blir væskene fortynnet med avløpsvannet. Fortynningsforholdet ble opplyst å være ca. 1:100. Avløpsvannet blir ikke blandet med sanitæravløpet, men går ut i overløpsledningen.

3.1 Prøvetakingsopplegg.

Prøvene ble tatt på en dag med representativ normal produksjon. Det ble tatt prøver av avløpet fra hver av fremkallingsmaskinene, fra dumpetanken og fra selve hovedkloakken. For å undersøke effekten av sølv-elektrolysen ble det også tatt prøver fra fikstank for sølv-analyse før elektrolyse, før behandling i stålullpatron og etter behandling i stålullpatron. Av hovedkloakken ble det tatt 1 liters timeprøver over hele produksjonsdagen, i alt 11 prøver. Analysene ble gjort på blandprøve. Vannmengden ble bestemt ved å lese av måleren for friskvanninntaket hver gang det ble tatt prøve av hovedkloakken.

3.2 Analyseresultater.

Analyseresultatene er angitt i tabell 1.

Prøvetakingsstedene er kodet slik:

- Prøve 1 : Avløp fremkallingsmaskin "Dual-Strand"
- Prøve 2 : Avløp fremkallingsmaskin C-22
- Prøve 3 : Hovedkloakk (samlet avløpsvann)
- Prøve 4 : Fikstank før sølv-elektrolyse
- Prøve 5 : Avløp elektrolyse før stålullpatron
- Prøve 5a : Etter stålullpatron
- Prøve 6 : Dumpetank for kjemikalier

3.3 Kommentarer.

Prøve 1, avløp Dual-Strand, inneholdt forholdsvis beskjedne mengder av de kjemikalier som brukes i prosessen. Hovedkomponentene var: Jern, tiosulfat, nitrogen og bromid. Det organiske karboninnhold var lavt, anslagsvis dobbelt så mye som i råvann.

Nitratinnholdet var også lavt. Sammenholdt med innhold av organiske stoffer og nitrat-innholdet er det sannsynlig at nitrogeninnholdet i prøven for en stor del skyldes ammoniumsalter.

Prøve 2, avløp C-22, inneholdt betydelig mer organisk stoff. Størrelsesordenen var som for kommunal råkloakk. Innhold av sulfat og tiosulfat var også en del høyere enn i prøve 1.

Prøve 4, 5 og 5a viser at 96,1% av sølvet fjernes ved elektrolyse og etterbehandling av stålullfilteret. Effekten av stålullfilter etter elektrolysen var relativt liten i henhold til sølvinnholdet i prøve 5 og 5a. Prøve 6, dumpetank for kjemikalier, inneholdt betydelige mengder av både organiske og uorganiske kjemikalier. Avløpsvannet i tanken var særlig rikt på nitrogenforbindelser, sulfat, tiosulfat, jern, bromid og organiske stoffer.

Konsentrasjonene i prøve 3, hovedkloakk, var av samme størrelsesorden som for avløpene fra fremkallingsmaskinene. Cyanidene forelå

sannsynligvis komplekst bundet, trolig som ferrocyanid på grunn av tiosulfat i overskudd. BOF-verdien viste at innholdet av organisk stoff var betydelig.

4. BEREGNING AV TOTALUTSLIPP

Vannforbruksmåleren ble avlest ved produksjonsdagens start og slutt og ved prøveuttak hver time.

Totalforbruket var 156 m³ og gjennomsnittsförbruket 15,6 m³/time.

Største forbruk var 21 m³/time og minste forbruk 9 m³/time.

Beregningene er oppført i tabell 2.

Tabell 1. Analyseresultater.

| Prøve nr. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 5a | 6 |
|------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|------|-----|-----|-------|
| Konduktivitet | pH | 7,10 | 5,25 | 7,00 | - | - | - | 5,95 |
| Ledn.evne | µS/cm | 79,9 | 573 | 1067 | - | - | - | 61000 |
| Org. karbon | mg C/l | 9,5 | 225 | 165 | - | - | - | 85000 |
| Alkalitet | pH 4,5 ml 0,1N HCl/l | 2,84 | 27,67 | 38,46 | - | - | - | 3560 |
| Alkalitet | pH 4,0 ml 0,1N HCl/l | 3,72 | 36,84 | 40,73 | - | - | - | 4920 |
| Jern | mg Fe/l | 1,42 | 0,20 | 7,70 | - | - | - | 8200 |
| Sulfat | mg SO ₄ /l | 13 | 42 | 180 | - | - | - | 19000 |
| Tiosulfat | mg SO ₄ /l | 67 | 108 | 120 | - | - | - | 12000 |
| Nitrat | mg N/l | 0,120 | <0,010 | 0,030 | - | - | - | 22,0 |
| Tot.Nitrogen | mg N/l | 6,2 | 7,2 | 7,0 | - | - | - | 37000 |
| Tot.Fosfor | mg P/l | 0,053 | 1,4 | 5,0 | - | - | - | 100 |
| Krom, total | mg Cr/l | <0,010 | <0,010 | <0,010 | - | - | - | 9,0 |
| Cyanid, total | mg CN/l | <0,015 | <0,015 | 2,15 | - | - | - | 20,1 |
| Sølv | mg Ag/l | 0,1 | <0,1 | 0,6 | 3000 | 132 | 118 | 42 |
| Bromid | mg Br/l | 6,5 | 2,5 | 17,5 | - | - | - | 2500 |
| Biokjem.oks. forbr. | mg O/l | - | - | 222 | - | - | - | - |

Tabell 2. Totalutslipp over 10 timer, Hovedkloakk.

| Org C | Jern | Sulfat | Tiosulfat | Nitrat | Tot.N | Tot.P | BOF ₇ | Bromid | Sølv | Cyanid |
|-------|-------|--------------------|--------------------|--------|-------|-------|------------------|--------|-------|--------|
| kg C | kg Fe | kg SO ₄ | kg SO ₄ | kg N | kg N | kg P | kg O | kg Br | kg Ag | kg CN |
| 25,7 | 1,2 | 28,1 | 18,7 | 0,005 | 1,09 | 0,78 | 34,6 | 2,7 | 0,09 | 0,34 |

5. KONKLUSJON

Analyseresultatene for hovedkloakken viste ingen ekstreme verdier. pH og konduktivitet lå omtrent på samme nivå som NIVA's analyse-rapport av 14. juni 1965 (O-36/65). Avløpsvannet fra den nye fremkallingsmaskin "Dual-Strand" (Prøve 1) var gjennomgående renere enn avløpsvannet fra den eldre prosess, C 22 (Prøve 2).

Særlig resultatene for organisk karbon, alkalitet, sulfat, tiosulfat og fosfor var lave.

Etttersom den nye prosess skal anvendes i fremtiden, må det antas at fosfor, karbon og sulfat-konsentrasjonene i hovedkloakken vil avta.

Fjerningen av sølv ved elektrolyse gav et tilfredsstillende resultat som var i overensstemmelse med litteraturverdier (66 til 99%).

6. LITTERATUR:

1. N.T. Nemcrow: Liquid Waste of Industri
Reading Mass. 1971
2. Recovering Silver from Photographic Materials
Kodak Publication No. J-10