特集・第4回生物膜法研究シンポジウムより

浸漬ろ床法による写真廃液処理に関する研究

竹内正美*・深川勝之*・村上定瞭*
浮田正夫**・中西弘**

1. はじめに

写真廃液は年々増加し，最近の国内の廃液総量は12万kℓ／年に達する．写真廃液は，高濃度のBOD，COD，N，Pを含み，且つ生物・化学的に難分解性成分を多量に含んでいる．写真廃液処理に関する研究は多数見られるが，除去率・処理コストの両面で種々の問題がある．一部の業者は写真廃液を引取り，現像液から銀を回収した後，定着・漂白液とともに中和して海洋投棄を行っている．国内には写真廃液取引業者が大小約400社あり，各社の1事業所あたりの取扱量は数10～100kℓ／日である．

写真廃液処理に関する従来の研究例を大別すると生物処理と化学処理に分けられる．生物処理は活性汚泥法により，10～50倍希釈，滞留時間15～50日の運転条件でCOD80～95%，BOD80～100%の除去率である．化学処理については，オゾン酸化法，塩素系酸化法，過酸化水素－第1鉄塩法（フェントン法），電解酸化法等がある．オゾン酸化法は，無機COD成分の除去および現像主液である芳香族化合物のベンゼン環分解に有効であるが，有機BOD成分の除去には効果がない[1,2]．塩素系酸化法は無機COD成分に対して有効であるが，有機COD，BOD両成分に対して余り効果がない[3]．フェントン法は有機・無機のいずれのCOD，BOD成分に対しても効果があるが，処理コストが高い[4,5]．一般的に生物処理は運転コストは安いが装置容積が大きく，化学処理は処理コストが高いのが特徴である．

著者らのグループでは，写真廃液処理の実用化プロセスに関する研究を行っている．写真製版業や写真廃液引取業者等のように大量の廃液を扱う事業所については，高濃度活性汚泥法および化学処理を組合せた方法を検討している．しかし，小規模な写真館や病院等においては，活性汚泥法は運転管理等の面で技術的な問題がある．そこで，小規模写真廃液処理法として，維持管理の容易な生物膜法も検討している．現在のところ検討中の項目が多く残されているが，得られた若干の知見について報告する．実験試料としては，写真廃液の中で生物学的に最も難分解成分を含むカラー現像液と引取業者に搬入される種々の写真廃液の混合液について検討した．

2. 実験および方法

2. 1 写真廃液試料

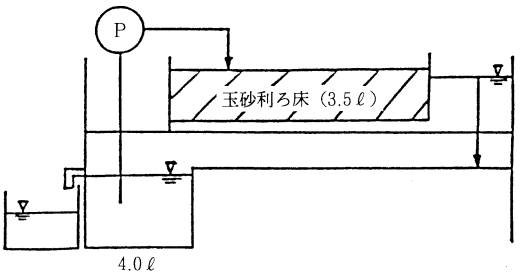
(1) カラー写真現像液　処理業者に搬入される種々のメーカーのカラー現像液が混じったもので，引取業者において銀を電析回収したものである．

(2) 写真廃液混合液　引取業者に搬入される種々の写真廃液の混合液で，現像液については銀を電析回収したものである．これらの混合液の成分はカラーネガ／ペーパー用発色現像液・漂白液・定着液，白黒ネガ／ペーパー用現像液・定着液，診断用X線写真用現像液・定着液，写真製版用現像液・定着液等である．

2. 2 実験装置

(1) 3.5ℓ浸漬ろ床　図－1に3.5ℓのろ床容積を有する実験装置を示す．3～5㎜の玉砂利を1.8ℓ充填した浸漬ろ床を2台設置した．玉砂利を充填したろ床部分は再生のために取外しが出来る．生物膜が増殖してろ床の仕切板から循環液がオーバーフロー（ろ床の圧力損失：水頭差8㎝）を始めた時点で，砂利をバケツに移して水道水を加えて撹拌し，この洗浄液を傾斜して他の容器に移す．この洗浄操作を4～5回繰返して生物膜をほぼ完全に剥離した玉砂利をろ床に移す．洗浄液中の生物膜の総量を乾燥重量で求めた．

*宇部工業高等専門学校
Masami TAKEUTI, Masayuki FUKAGAWA
Sadaaki MURAKAMI
**山口大学工学部
Masao UKITA, Hiroshi NAKANISHI

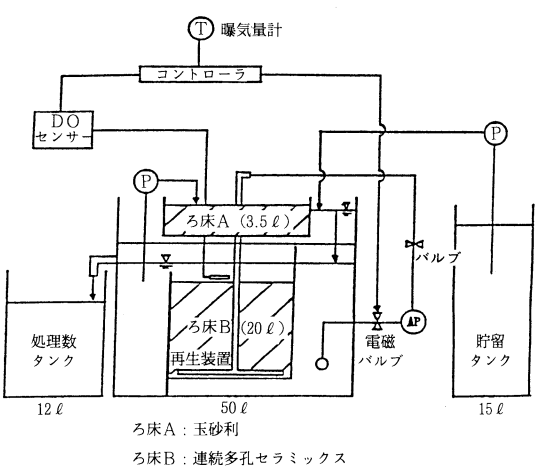


図－1　浸漬ろ床法実験装置（ろ床容積3.5ℓ）

所定量の写真廃液を水道水で希釈して1ℓにして1日1回投入した．ただし，投入前に同量の処理液を抜取った．

(2) 23.5ℓ浸漬ろ床　図－2に23.5Lの総ろ床容積を有する実験装置を示す．ろ床Bの部分には，10～30㎜の塊状連続多孔セラミックス[6]を20ℓ充填した．ろ床Aは，図－1と全く同じもので，3～5㎜の玉砂利を1.8ℓ充填した浸漬ろ床を2台設置した．原液貯留タンクよりペリスタポンプを用いて，連続投入した．矢印が循環液の流れを示し，ろ床A，曝気槽，ろ床B，ポンプの順に循環している．循環時間は約3分である．ろ床Bには再生用曝気装置が取付けてあり，生物膜の増殖により圧力損失が水頭差4㎝に達した時点で，ろ床Bを曝気して過大の生物膜を剥離して，ろ床Aに捕捉させる．ろ床Aがオーバーフローした時点で，図－1に示すろ床と全く同様な方法で再生する．DOセンサーをろ床Bの上部に設置して，この部分のDOが所定の値になるようにON－OFF制御により曝気した．

所定量の写真廃液を水道水で希釈して，5～20ℓ／日の流量で連続投入した．



図－2　浸漬ろ床法実験装置（ろ床容積23.5ℓ）

3．実　験　結　果

3．1　写　真　廃　液

カラー写真現像液および写真廃液混合液の各ロットの分析値を表1および表2に示す．カラー現像液のCOD，KjNおよびTPの含有量には大きな変動は見られないが，BODは最低と最高で4倍も異なっている．写真廃液混合液ではCOD，BODおよびKjNはほぼ同じ値であるが，TPに大きな変動が見られる．

3．2　ろ床に対する負荷と除去率

図－3に3.5ℓ浸漬ろ床について，ろ床容積をカラー現像液の投入量で割った値V／Q（単位量の原水を処理するのに必要なろ床容積）に対してCOD，BODの除去率を示した値を示す．除去率は次の式より求めた．R＝100（CiVi－CoVo）／CiVi：R，除去率（%）；Ci，原水中の基質濃度；Vi，原水投入量；Co，流出処理水中の基質濃度；Vo，流出処理水量．V／Qが50㎥／kℓ／d以上ではCODの除去率は95%以上，BODはほぼ100%である．V／Qが50以下ではCODの除去率は低下し，25においてCOD80%である．BODは実験範囲内（V／Q10以上）では，95%以上である．23.5ℓ浸漬ろ床を用いた結果もほぼ同様な結果が得られた．

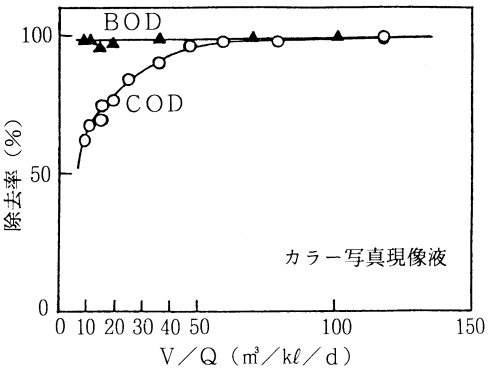
図－4にカラー現像液の積算投与量に対する余剰汚

表1　カラー写真現像液（㎎／ℓ）

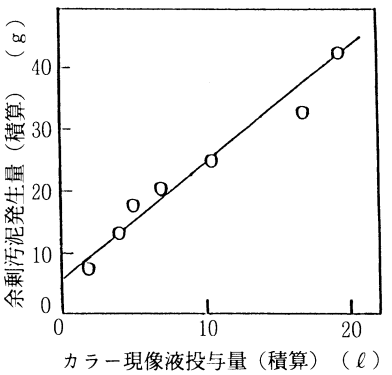
ロット	COD	BOD	KjN	T－P	pH
A	12010	14070	2277	388	9.86
B	13610	13460	2313	312	9.90
C	8827	7603	1313	670	10.39
D	13650	14480	1075	297	10.61
E	17920	24120	1158	277	10.80
F	17160	24840	1136	262	10.86
G	11580	6000	1742	393	10.07
H	12860	6736		377	9.97
I	14420	10150		480	9.89

表2　写真廃液混合液（㎎／ℓ）

ロット	COD	BOD	KjN	T－P	pH
A	40620	13600	15380	60.1	6.65
B	39980	16130	14690	82.9	6.89
C	40250	14290	15020	106.2	6.93
D	48390	10770		4792	9.44



図－3　浸漬ろ床法におけるろ床負荷と除去率



図－4　浸漬ろ床法における汚泥発生率

泥発生量（ろ床再生時に剥離，除去した生物膜量の積算量）を示したものである．ほぼ直線関係を示し，この傾きより余剰汚泥発生量は2.0kg／kℓ－カラー現像液である．写真廃液混合液のCOD除去率とV／Qとの関係は，図－3に示すカラー現像液についての横軸V／Qをほぼ3倍に拡大した場合と同じ結果が得られた．即ち，V／Qが150m³／kℓ／d以上ではCODの除去率は95%以上で，V／Qが150以下ではCODの除去率は低下し，約100で90%，約75において80%であった．BODは実験範囲内（V／Q20以上）では，95%以上であった．余剰汚泥発生量は4.9kg／kℓ－写真混合液であり，カラー現像液の約2.5倍であった．

4．考　　察

小規模の写真業では30ℓ／日前後の廃液が生じる．浸漬ろ床による写真廃液処理では，80%以上のCOD除去率を得るためには2m³以上のろ床が必要である．都市部において，このような大きさの浸漬ろ床を設置することは現実的には問題があるので，化学処理等の併用による装置のコンパクト化が必要である．

従来の研究例より未分解のCODは現像主液の成分である芳香族有機化合物と考えられる．芳香族有機化合物はオゾンによりベンゼン核が開裂・分解されて脂肪族化合物に変換されることが分かっている[7]．このことから，今後次のプロセスを検討している．第1次浸漬ろ床により，BOD成分の除去を行う．次にオゾン処理により生物学的に難分解成分である現像主液化合物をオゾンにより生物分解可能な物質に変換して，第2次浸漬ろ床により処理する．この方法により装置容積をコンパクト化し，さらに高価なオゾンの使用量を最小限に抑える方法を現在検討している．

参　考　文　献

1）岩野治彦，松下幸雄：日本写真学会誌，**39**，131-145（1976）．
2）T. W. Bober and T. J. Dagon：J. WPCF，**47**，2114-2129（1975）．
3）後藤一男，石原　豊：水処理技術，**28**，167-171（1987）．
4）伊永隆史，竹内文章：水質汚濁研究，**12**，233-238（1989）．
5）中川良三，石原　豊：水処理技術，**30**，457-465（1989）．
6）竹内正美，深川勝之，村上定瞭，中西　弘：水処理技術，**29**，555-560（1988）．
7）太田静行，清水博則：オゾン利用の理論と実際，リアライズ社，p. 276（1989）．

水質環境の概説

編　者　宇野源太
（大阪工業大学教授）

A5判　145頁
定　価　1,700円（送料300円）

☆ 水環境保全の大切さの認識を深めるため，水についての基本的知識，事例，更に最近の技術動向までわかりやすく記述されています．
☆ 環境問題の教科書として，また，今後水質環境の分野で活躍しようとする人の手頃な参考書として応用できます．

発行 **環境技術研究協会**／〒530 大阪市北区天満2-1-20 TEL06-357-7611