

(19) 写真廃液処理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—

A STUDY ON TREATMENT SYSTEM OF PHOTOGRAPHIC PROCESSING WASTEWATER

—APPLICATION OF ACTIVATED SLUDGE PROCESS WITH MEMBRANE SEPARATION TO FIRST BIOLOGICAL TREATMENT—

竹内正美*, 深川勝之*, 品川恵美子*
村上定暲*, 浮田正夫**, 中西 弘**

Masami TAKEUCHI*, Masayuki FUKAGAWA*, Emiko SHINAGAWA*,
Sadaaki Murakami*, Masao UKITA**, Hiroshi NAKANISHI**

ABSTRACT; Photographic processing wastewater bears high level of COD which is partially biodegradable. The process comprising three steps has been proposed. The wastewater is treated biologically in the first step, and the remaining nondegradable components are converted into biodegradable compounds by ozone in the second step and are treated again biologically in the final step. In this study, the activated sludge process combined with membrane separation has been applied to this first biological step and its effluent was ozonated.

MLSS was about 10000mg/l for 5 days of the hydraulic retention time (RT) for the wastewater from color developing process, and the overload, RT less than 5 days, caused great depression of sludge activity. MLSS was about 60000mg/l for one day of RT for the mixture of wastewater from various photographic processes. Five or more days of RT was necessary to obtain 90% or more COD removal for the wastewater from color developing process, and 10 or more days of RT was for the mixture. BOD of effluent from the first biological step increased in the beginning of ozonation and reached a maximum level, and then decreased gradually. Results of liquid chromatography and UV spectrophotometry suggested that ozone broke down the benzene ring of nondegradable aromatic compounds and converted them into biodegradable compounds. On-off control of ultra-filtration membrane unit was successful in long-term stable operation without cleaning because the clogging was prevented by waterhammer and backwashing when the circulation pump was switched on and off.

KEYWORDS; photographic processing wastewater, activated sludge process, membrane separation, ozonation.

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。これは国民生活の向上による一般のカラー写真、診断用X線写真、写真製版等の増加に伴うものである。写真廃液は有機および無機の化学物質より構成され、高濃度のBOD、COD、N、Pを含み、かつ生物および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多数見られるが、除去率および経済性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、現像液については銀を回収した後、定着・漂白液とともに中和して海洋投棄を行っている。国内には写真廃液の引取業者が大小約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、化学処理および物理処理に分けられる。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

* 宇部工業高等専門学校物質工学科 (Dept. of Chemical and Biological Eng., Ube Technical College)

** 山口大学工学部社会建設工学科 (Dept. of Civil Eng., Yamaguchi University)

～100%の除去率である¹⁾。化学処理については、オゾン酸化法^{2～4)}、塩素酸系酸化法⁵⁾、過酸化水素-第1鉄塩法(フェントン法)⁶⁾、電解酸化法⁷⁾等がある。オゾン酸化法は無機COD成分の除去に有効であるが、有機BOD成分には効果が少ない。塩素酸系酸化法は無機COD、BOD成分のいずれに対しても余り効果がない。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。物理処理については真空蒸発法、蒸発乾燥法や噴霧焼却法などがある。一般的に生物処理は運転コストは安い装置容積が大きく、化学処理および物理処理は運転コストが高い。また、物理処理は建設費や燃料費に加えて臭気対策や乾固成分の処分等の問題がある。

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一連の研究を行っている。小規模な写真館や病院等で処理する方法として、維持管理の容易な浸漬ろ床法を検討しており、一部の結果については報告した¹⁾。一方、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おける方法として、生物法と化学処理を組合せたプロセスを検討している。本プロセスの骨子は、図1に示すように、1次生物処理-オゾン処理-2次生物処理より構成される。本プロセスの原理は、まず1次生物処理により写真廃液中のBOD成分を除去する。

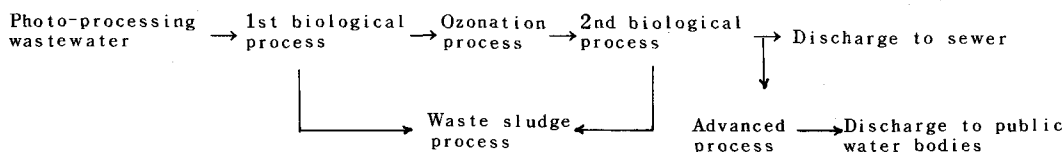


Fig. 1 Schematic of treatment system for photo-processing wastewater.

次に難分解性COD成分である現像主液物質(芳香族化合物)のベンゼン核をオゾンにより分解し生物処理可能な物質に変換する。最後に変換された物質を2次生物処理により除去する。1次および2次生物処理いずれも、装置をコンパクトにするために高濃度活性汚泥法を用い、固液分離は限外ろ過膜により行う。今回は主として1次生物処理について検討を行い、さらに1次生物処理液のオゾン処理について若干の実験を行った。現在のところ検討すべき多くの問題が残されているが、得られた知見について報告する。写真試料としては、写真廃液の中で生物学的に最も難分解成分を多量に含むカラー現像液および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

カラー写真現像液 引取業者に搬入される種々のメーカーのカラー写真現像液が混じったもので、銀を電析回収したものである。

写真廃液混合液 引取業者に搬入される種々の写真廃液混合液で、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・漂白・定着液、白黒ネガ/ペーパー用現像・定着液、診断用X線写真用現像・定着液、写真製版用現像・定着液等である。

写真廃液にはNa, K, Al, Feなどの特定の無機イオンは多量に存在するが、バクテリアに必要な全ての無機塩類が含まれていない。そこで、海水を写真廃液に対して容量比で10%になるように添加した。海水は宇部市郊外にある漁港の防波堤の外側より採取し、雨天日およびその後数日間は除いた。塩分濃度は

3.45～3.55%の範囲内であった。なお、水道水等による希釈は行わず、海水を添加した写真原液を曝気槽に投入した。

2.2 活性汚泥処理装置および運転方法

図2に膜分離活性汚泥法の実験装置を示す。貯留タンクの原液を沈殿槽を経て曝気槽に送液し生物処理する。混合液をUF膜モジュールで処理して濃縮液を返送し、ろ液を処理タンクで貯留する。

写真廃液は僅かに懸濁しているが、海水添加により白色の懸濁物質が大量に生じる。この懸濁物の主成分は水酸化アルミニウムの沈殿である。これを除くために沈殿槽を設けている。

曝気槽の容積は20ℓで、混合液の容積を12ℓとした。曝気はDOメーターを用いてon-off制御により行ない、DOを0.1～0.5 mg/ℓに保った。カラー現像液の処理（最大汚泥濃度、約10,000 mg/ℓ）ではφ50 mmの散気球4個を用いて曝気を行い、写真混合液の処理（最大汚泥濃度、約60,000 mg/ℓ）では循環ポンプに接続したアスピレーターにより極微細な気泡を曝気槽に導入し、あわせて循環攪拌を行った。

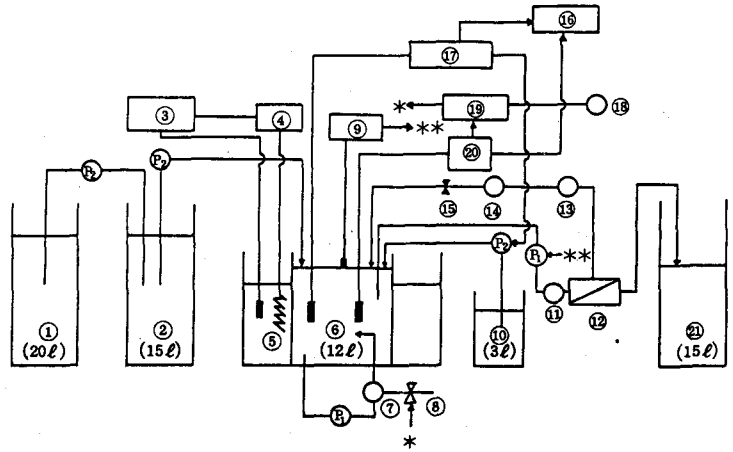
原液を連続投入し、フロート型水位計により曝気槽の混合液量が $12 \pm 0.25 \ell$ となるようにon-off制御によりUF膜モジュールの循環ポンプを稼働した。伝導度型水位計は水面上の気泡を検知するのでフロート型を使用し、循環攪拌による液面の振動によるon-off制御のハンチング防止回路を取り付けた。

写真廃液はアルカリ性であり、また生物反応進行に伴いpHの上昇が見られたので、pH制御器により1Nの硫酸を加えてpH 8.0に設定した。曝気槽の温度は恒温槽を用いて30℃とした。一般に活性汚泥の呼吸活性は中温域では30～35℃の範囲において最大値をとるので、本実験では曝気槽の温度を30℃とした。余剰汚泥は毎日0.5ℓの汚泥混合液を曝気槽より抜き取った。曝気槽、UF膜モジュール、配管、その他を含む装置内の混合液の総量は13ℓであるので、汚泥日令は26日であった。

UF膜モジュールは日東電工NTU-3520でポリスルホン系、分画分子量20,000、内径1.15 cm、長さ57.2 cm、膜面積170 cm²のチューブラー型、4本を直列に接続し、入口圧力1.0気圧、平行流速1.7 m/sで稼働した。活性汚泥濃度30,000～60,000 mg/ℓで膜モジュール（on-off制御）の連続運転を行ったところ、初期ろ過能力は16ℓ/dで、約6カ月後のろ過能力は15ℓ/dであり、ろ過能力の低下はほとんど認められなかった。

2.3 オゾン処理装置および運転方法

オゾン処理装置は酸素ポンプ、電源部、オゾン発生部、反応容器およびオゾン排気処理部より構成されている。反応容器は内径10 cm、高さ60 cm、容積3ℓの円筒形石英製の容器の底部にオゾン散気球を取り付



- ① Magnet pump ② Tube pump ① Wastewater storage tank
 ② Settling tank ③ Temp. controller ④ Cooler ⑤ Thermostatic bath
 ⑥ Aeration tank ⑦ Aspirator ⑧ Magnetic valve ⑨ Level gage
 ⑩ Dil. H₂SO₄ tank ⑪ Pressure gage ⑫ UF membrane module
 ⑬ Pressure gage ⑭ Flow meter ⑮ Valve ⑯ Recorder
 ⑰ pH controller ⑱ Aeration meter ⑲ Controller ⑳ DO meter
 ㉑ Treated wastewater tank

Fig. 2 Schematic layout showing an apparatus of activated sludge process combined with membrane separation.

けたものである。

オゾン処理は、反応容器に一次生物処理液 2 ℓ を注入し、酸素流量 1.0 ℓ/min、オゾン供給量 1.4 g/h の条件でバッチ法により検討した。

2.4 分析方法

化学分析は衛生試験法に従って行った。なお、写真廃液にはハロゲン化物イオンが多量に含まれているので、COD についてはアルカリ性過マンガン酸法を用いた。

吸収スペクトルの測定には日立 UV-3400 を用いた。液体クロマトグラフィーの装置は東ソー CCP&8000 シリーズ、分離カラムは旭化成ポリマー系逆相カラム ODP-50、溶離液は 20% アセトニトリル in 0.05% THF をそれぞれ用いて、紫外可視検出器の波長 320 nm で測定した。

3. 結果

3.1 写真廃液

カラー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 (9,000~18,000), KjN (1,000~2,300), TP (300~500) には大きな変動は見られないが、BOD (6,000~25,000) は最低と最高で約 4 倍異なっている (カッコ内の単位は mg/ℓ)。COD, BOD, N, P の含有比の平均値はおおよそ 100:100:10:3 であった。

Table 1 Characteristics of color developing process wastewater

Lot	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	Kj-N (mg/ℓ)	T-P (mg/ℓ)	pH
A	12018	14074	2277	388	9.86
B	13618	13462	2313	312	9.90
C	8827	7603	1313	670	10.39
D	13654	14488	1075	297	10.61
E	17927	24122	1158	277	10.80
F	17167	24840	1136	262	10.86
G	11588	6000	1742	393	10.07
H	12869	6736	1399	377	9.97
I	14425	10159	1556	480	9.89

Table 2 Characteristics of the mixture of various photo-processing wastewater

Lot	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	Kj-N (mg/ℓ)	T-P (mg/ℓ)	pH
A	40623	13607	15383	60.1	6.65
B	39982	16138	15069	82.9	6.89
C	40258	14298	16557	106.2	6.93
D	48392	10777	14390	4792.	9.44

写真廃液混合液では COD (40,000~50,000), BOD (10,000~16,000), KjN (15,000) はほぼ同じ値であるが、TP (60~5,000) は大きな変動が見られる。COD, BOD, N, P の含有比の平均値はおおよそ 100:30:35:0.1~10 であった。

なお、実験に用いた廃液はカラー現像液についてはロット I および全写真混合液についてはロット D をそれぞれ 1 m³ の貯留タンクに保存して実験に使用した。

3.2 カラー現像液の処理

海水魚介類水槽の浄化装置内の浸漬ろ床 8) より剥離した生物膜を植種した。汚泥に対する BOD の F/M 比を 0.1~0.3 の範囲で負荷量を少しずつ増加した。汚泥濃度 200 mg/ℓ, 滞留日数を 30 日から開始し、その後の滞留日数と汚泥濃度の変化を図 3 に示す。

滞留日数を短縮し負荷量を少しづつ増加するにつれ、汚泥濃度も増加した。汚泥濃度 $5,000 \text{ mg/l}$ までの約3週間は順調に増加したが、 $5,000 \text{ mg/l}$ 付近で約2週間停滞した。これは生物相の変化が起こったものと考えられる。その後汚泥濃度は順調に増加して、汚泥濃度は $10,000 \text{ mg/l}$ に達した。この時の滞留日数は約5日である。負荷量をこれよりも増加すると微生物に対するカラー現象液の阻害効果が起こり、微生物の呼吸量が急激に減少した。負荷量を減少し滞留日数を5日以上すると、微生物は活性を少しづつ回復し呼吸量も増加した。このような状態を繰り返した。

この実験経過の1例を図4に示す。なお、DOは $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/l}$ で制御された。滞留5日においては曝気量 $5 \text{ m}^3/\text{d}$ 前後であるが、滞留4日で数日間運転すると曝気量が減少し、さらに $10,000 \text{ mg/l}$ 前後で維持されていた汚泥の増殖も停止し、汚泥濃度が減少している（実験期間中2.2で述べたように汚泥の採取は毎日行った）。滞留5日以上で数日運転すると曝気量が増加して汚泥濃度も増加しており、汚泥の呼吸および増殖が回復している。再び5日以下に短縮すると再び曝気量が減少している。以上のことから、カラー現象液についての最大限界負荷量は滞留日数5日であり、この時の最大汚泥濃度は約 $10,000 \text{ mg/l}$ であることが分かった。

原液の滞留日数とCODおよびBODの除去率の関係を図5に示す。CODについては、滞留日数7日以上では、除去率は約80%であり、滞留日数の

増加とともに除去率は少しづつ増加し、滞留10日での除去率は約90%に達する。滞留7日以下では除去率は急激に低下し、生物処理の負荷量の限界である滞留5日の除去率は約60%である。一方、BODについては滞留5日以上での除去率はほぼ一定であり、95%前後の値が得られている。

本実験では汚泥日令を26日としたが、この条件での余剰汚泥発生量を求めた。図6に滞留日数5日の運

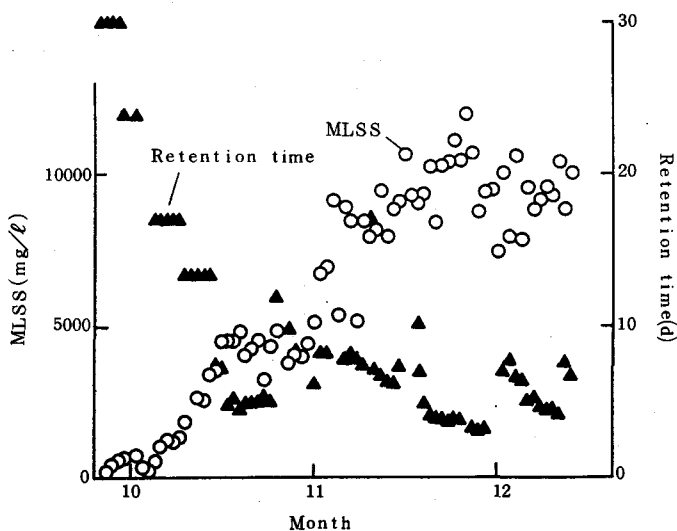


Fig. 3 MLSS change in activated sludge process for color developing process wastewater.

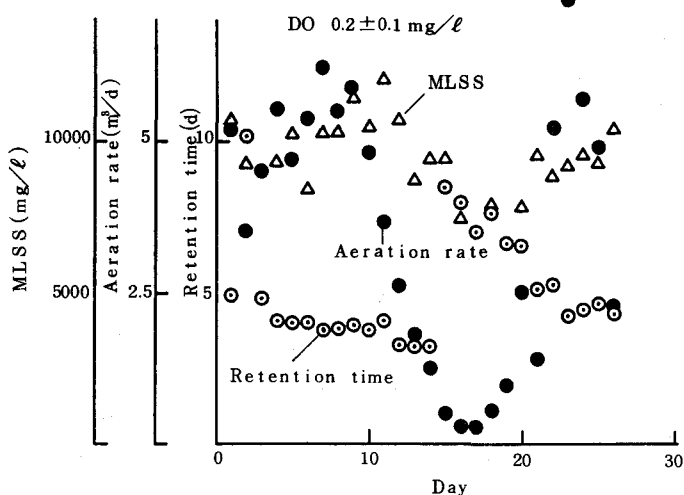


Fig. 4 Changes of operational parameters in activated sludge process for color developing process wastewater.

転条件におけるカラー現像液の投与積算量に対する余剰汚泥の引抜積算量の関係を示す。直線関係を示し、この傾きから汚泥発生量は $1.84 \text{ kg-汚泥}/\text{k}\ell\text{-カラー現像液}$ である。

3.3 全写真混合液の処理

カラー現像液について検討した後、2.2で述べたように曝気方法を変えて全写真廃液混合液の処理に切り替えた。図7に示すように滞留日数7日、汚泥濃度 $10,000 \text{ mg}/\ell$ から初めて10日後には $20,000 \text{ mg}/\ell$ に達し、1カ月後には滞留1日、汚泥濃度 $50,000 \text{ mg}/\ell$ に達した。矢印で示す箇所において急激に汚泥濃度が減少しているが、これは空気補給用アスピレーターの循環パイプ系から汚泥混合液の漏洩事故によるものである。ここで負荷量を落として、再度負荷量を増加させたところ汚泥濃度も増加し、滞留1日で汚泥濃度約 $60,000 \text{ mg}/\ell$ に達した。今回の実験では滞留1日までとし、これ以上の高負荷の実験は行わなかった。全写真混合液では、滞留日数1日まで負荷を加えても、カラー写真現像液に見られたような阻害効果は認められなかった。その後、負荷量を少しずつ減少させて、種々の滞留日数における除去率を検討した。

滞留日数とCODおよびBODの除去率の関係を図8に示す。全写真混合液の

滞留日数と除去率の関係はカラー現像液の結果と類似している。CODについては、滞留7日での除去率は約80%であり、滞留日数の増加とともに除去率は少しずつ増加し、滞留10日で除去率は約90%に達する。滞留7日以下では除去率は急激に低下し、滞留5日で除去率約60%、4日で約50%、3日で約40%、2日で約30%、1日で約20%である。一方、BODについては滞留5日以上での除去率はほぼ一定であり、95%前後の値が得られている。しかし、5日以下では、BODの除去率は急激に減少し、1日では約40%まで低下する。

本実験では汚泥日令を26日としたが、この条件での余剰汚泥発生量を求めた。図6に示したカラー現像液の場合と同じ方法で調べたところ、滞留5日での全写真廃液混合液の投与積算量に対する余剰汚泥の引抜積算量の関係は直線関係を示し、この傾きから汚泥発生量は $3.0 \text{ kg-汚泥}/\text{k}\ell\text{-全写真混合液}$ であった。

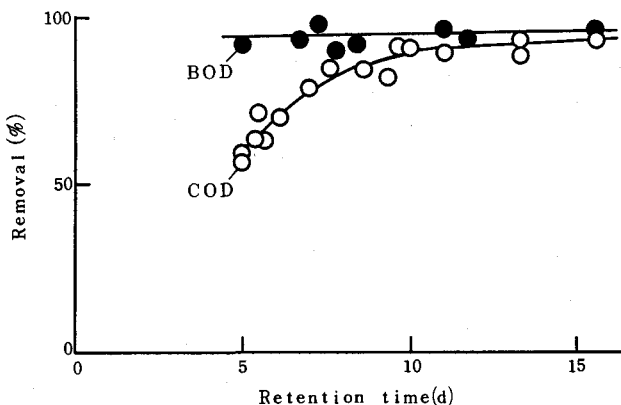


Fig. 5 Retention time and removal in activated sludge process for color developing wastewater.

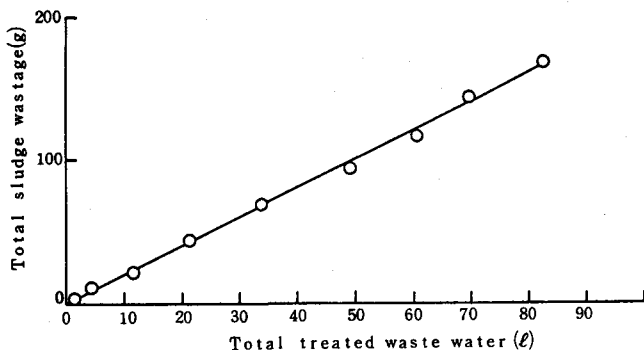


Fig. 6 Sludge wastage in activated sludge process for color developing wastewater.

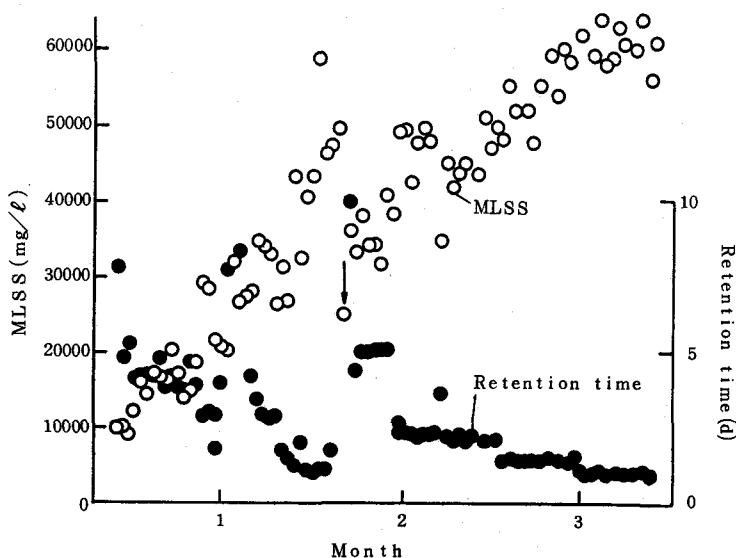


Fig. 7 MLSS change in activated sludge process for the mixture of various photo-processing wastewater.

4. 考 察

4.1 実験装置と維持管理

写真廃液は塩分濃度が高く、さらに還元性の有機および無機物質を多量に含むので金属の腐食性が極めて強い。曝気槽、ポンプ、配管、アスピレーター等の装置機材はプラスチック製を用いた。パルプ類はステンレス鋼製、アスピレーターはテフロン製を用いた。予備実験ではアスピレーターやパルプに黄銅製を用いて、腐食孔を生じ漏洩等の事故をしばしば起こした。

DOセンサーは4社の製品を用いたが、安定に作動したのは2社のみであった。特に、ベースラインが大きく変動した。これらのDOセンサーはすべて生活排水等の活性汚泥法では正常に作動した。おそらく、写真廃液に含まれるある

化学成分が酸素透過膜を通過してセンサー内で電極反応を起こしたものと思われる。

酸素補給は当初、散気球による曝気法で行ったが次の理由によりポンプ（1気圧）およびアスピレーターを用いた吸引循環曝気法を採用した。（1）on-off 曝気により、散気球の目詰りが激しい。これは、溶解成分濃度が高いために曝気停止時における析出量が多いからである。（2）散気球法では酸素移動効率が悪いので、多量の空気量が必要である。一方、写真廃液は泡切れが悪く発泡が激しい。このため曝気量を極力少なくする必要がある。（3）溶解成分、活性汚泥いずれも濃度が高いので汚泥混合液の粘度が高く、循環攪拌が適している。

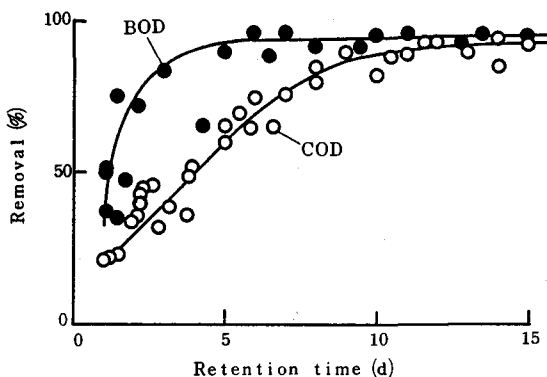


Fig. 8 Retention time and removal in activated sludge process for the mixture of various photo-processing wastewater.

UF膜モジュールの作動圧力は通常入口圧力が5気圧で使用される場合が多いが、本実験では1気圧とした。5気圧で使用すると初期ろ過速度は大きいが数日でろ過速度が急激に低下し洗浄が必要であった。なお、洗浄は循環系のバルブを切り替えて、水道水を2時間程度循環するのみで十分であった。UF膜モジュールの入口1気圧で、さらに循環ポンプをon-off 制御して稼働したところ、6カ月の連続運転しても、ろ過速度にほとんど変化はなく、洗浄は全く不要であった。これは、循環ポンプのon-off の衝撃により膜表面の蓄積物質や膜内の目詰物質等が剝離されることと、内圧の急激な減少によりろ液の瞬間的な逆流が起こり逆流が行われるためと考えられる。

4.2 生物処理と化学処理の組合せ

写真廃液中の無機成分である亜硫酸イオン、チオ硫酸イオン、アンモニウム等は生物処理で容易に除去できることが分かっている。また、有機成分である酢酸、ホルマリン、エチレングリコール等も生物処理で除去できる。ところが、図9に示すような現像主液成分である芳香族化合物は生物学的に難分解である。微生物には芳香族化合物を生分解する酵素を持っているが、その分解速度が極めて遅い。浸漬ろ床¹⁾を用いて写真廃液中のCOD成分を95%以上除去するためには、カラー現像液で50日以上、全写真混合液で150日以上の滞留日数(処理装置内のろ床の占める割合を100%とした場合で、装置容積に対するろ床容積の占める割合を考慮すると実際の滞留日数はさらに増加する)が必要である。今回検討した高濃度活性汚泥法でも、95%以上のCODの除去率を得るためには、カラー現像液、全写真混合液いずれも、滞留約15日以上が必要である。このような装置容積では処理プラントとして実用的でない。そこで、生物学的に難分解成分については、別の方法を適用することが現実的である。

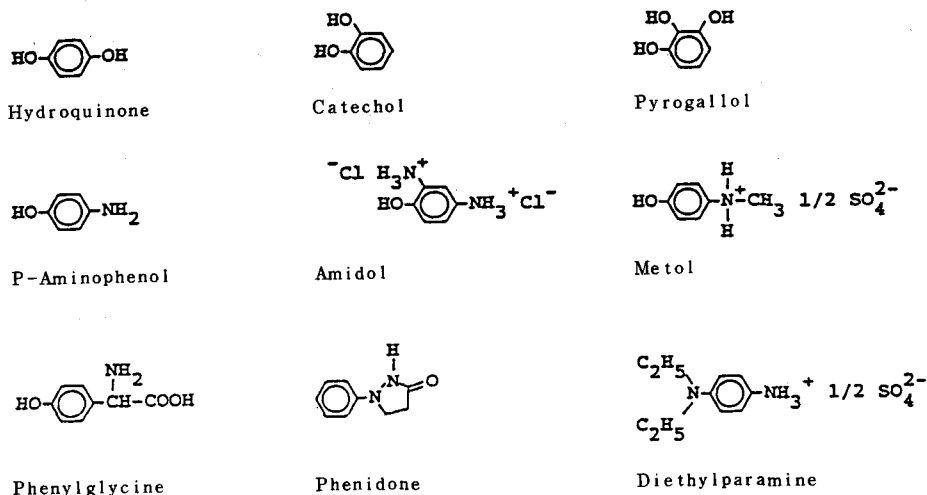


Fig. 9 Color developing augents

中島ら⁹⁾はフェントン法によりカラー現像液を処理した後に活性汚泥法を適用している。しかし、この方法では生物処理可能な物質も同時に処理するので薬品の使用量が大きくなる。そこで、本研究では先ず生物処理により、BOD成分を除いた後に難分解成分のみを化学処理する方法を考えた。化学処理法としてオゾン酸化法を適用する。オゾンは二重結合部分に選択的に反応する性質がある¹⁰⁾ので、写真廃液中の芳香族化合物のベンゼン核の分解に特に有効である。オゾン処理の生成物は脂肪酸等の生物分解可能な物質である。オゾンは高価であるので、ベンゼン核の分解のみに使用し、変換された物質をさらに2次生物処理によって除去する。

1次生物処理液を水道水で10倍に希釈してオゾン処理した時のCOD, BODおよび液体クロマトグラフィー、紫外吸収スペクトルの経時変化を図10~12に示す。図10に見られるようにオゾン処理によりCODは一樣に減少しているが、BODは処理開始直後に増加し、処理時間15分付近で最大値を示し、その後一樣に減少している。前述したように、これはオゾン処理により生物学的に難分解成分がオゾンにより生分解可能な物質に変換されてBODが増加しているものと思われる。また、オゾンによるBOD成分の酸化分解も同時に進行している。難分解性物質のBOD成分への変換は短時間で行われる。しかし、BOD成分の酸化分解速度は遅いので、高価なオゾンによるBOD除去は実用的でない。したがって、生分解可能な物質への変換が所定の値に達した時点でオゾン処理を終了し、2次生物処理を行うプロセスが有効である。次に1次生物処理液の紫外吸収スペクトル(図11)は320nm付近に極大値を示すが、オゾン処理時間の経過とともにこの吸収が消失しており(褐色を呈していたものが無色に変わる)、ベンゼン核の破壊が進行していることが推定される。液体クロマトグラフ(図12)は最初6本のピークを示す。オゾン処理15分ではピーク2,4,5,6の減少が著しく、ピーク1,3は増加し、さらに新しくピーク1'が出現している。その後、ピーク1,1'の消失速度は遅いが、各ピークとも一樣に処理時間とともに減少している。各ピークに対応している化学成分の同定は行っていないが、オゾン処理による物質変換と酸化分解が同時に進行していることが認められ、オゾン処理におけるBODおよびCODの挙動と一致している。

4.3 今後の課題

オゾン処理については、1次生物処理液を水道水で希釈したものをパッチ法で検討した。今後、高価なオゾンの使用量を削減するためには無希釈液を連続法で処理して最適処理条件を決定し、この処理液についての2次生物処理に関する実験が必要である。

次に検討すべき事項として、1次、2次生物処理およびオゾン処理における各処理(滞留)時間の決定で

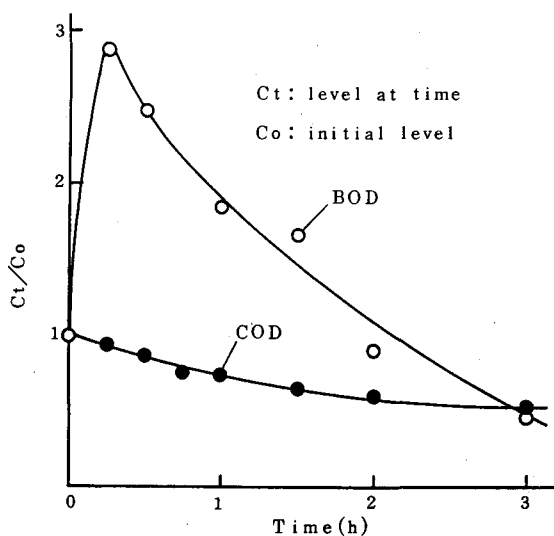


Fig. 10 Results of ozonation of the mixture of various photo-processing wastewater after being treated with activated sludge process.

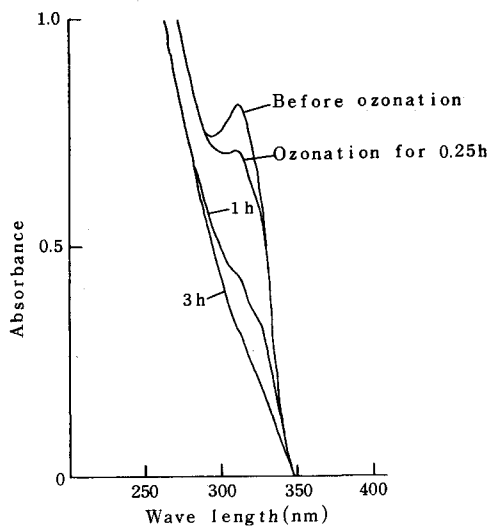


Fig. 11 Change of absorption spectrum of the mixture of various photo-processing wastewater as a function of ozonation time.

ある。これは各装置容積あるいは処理能力に関わる重要な項目である。目標とする処理成績を達成するための各々の装置の建設費および運転コストを総合的に勘案して最適の処理時間を決定する必要がある。実験装置のスケールアップによる総合的な処理コストの具体的な試算を行い、従来検討されている方法との経済的な比較も重要な課題である。

写真廃液中には窒素およびリンが多量に含まれている。窒素については、し尿処理において実用化されている脱窒素法の技術を応用することで実現可能と考えられる。リンについては、廃液中に多量に含まれる鉄およびアルミニウムを利用した凝集沈殿法を考えている。

今回は生物処理における最適 DO および pH に関しては詳細な検討を行っていない。この運転条件の決定は、特に窒素除去に関して重要である。

最後に、汚泥日令（余剰汚泥引抜量）と最適汚泥濃度との関係である。汚泥日令を長くして汚泥濃度を上げることにより余剰汚泥発生量を少なくすることができるが、逆に汚泥活性の低下、運転管理や蓄積物質の問題が生じる。この点に関しても今後の課題である。

5. ま と め

写真廃液は難分解性で高濃度の汚濁物質を含む。この廃液処理プロセスとして、1次生物処理－オゾン処理－2次生物処理の構想のもとに1連の研究を行っているが、今回は1次生物処理について検討し、さらにオゾン処理について若干の検討を行った。生物処理法として膜分離活性汚泥法を適用し、写真引取業者に搬入されるカラー写真現像液および全写真混合液について10%海水添加無希釈原液を投入して検討したところ、次のような知見が得られた。

1) 原液の滞留日数と汚泥濃度（汚泥日令26日の条件下）の関係を調べたところ、カラー現像液では5日以内に短縮すると汚泥に対する阻害効果が認められたが、全混合液では1日においても阻害効果は見られなかった。カラー現像液の滞留5日での汚泥濃度は10,000 mg/lで、全混合液の滞留1日では60,000 mg/lに達した。

2) 曝気槽容積の基本設計に必要な滞留日数と除去率の関係を検討した。カラー現像液、全写真廃液混合液ともに90%以上のBODあるいはCODを除去するためには5日以上あるいは10日以上滞留日数が必要である。

3) 1次生物処理液（10倍希釈）をオゾン処理したところ、処理開始直後にBODの急激な増加が起こり、約15分処理で最大値を示した。これは難分解性である芳香族化合物分子群のベンゼン骨格の分解により生物代謝可能な物質に交換されたものと考えられる。

4) UF膜モジュールの循環ポンプをon-off制御することにより目詰り物質の剥離と逆洗が自動的に行われ、長期間の連続運転を行っても、ろ過速度の低下が認められなかった。

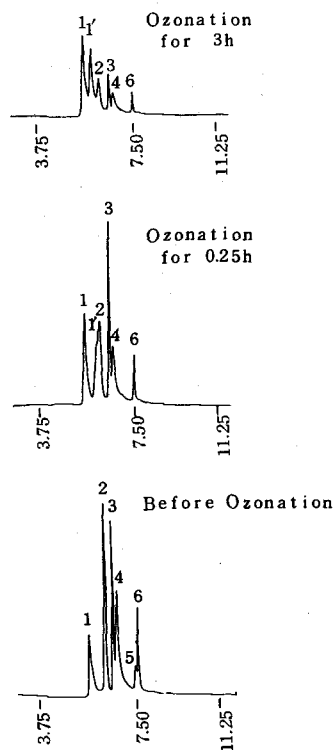


Fig.12 Liquid chromatography for the mixture of various photo-processing wastewater as a function of ozonation time. Asahikasei reversed phase column ODP-50 with UV detector at 320 nm.

参考文献

- 1) 竹内正美, 深川勝之, 村上定瞭, 浮田正夫, 中西 弘: 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(1990).
- 2) 岩野治彦, 松下幸雄, 石川 勉, 井上仁一郎: 写真廃水処理の研究(I)ー処理液成分のオゾン分解の挙動ー, 日本写真学会誌, **39**, 131-138(1976).
- 3) 岩野治彦, 川井秀吉, 幡野忠夫, 石川 強, 井上仁一郎, 石川 彰: 写真廃水処理に対するオゾンの適用の研究(II)ーカラーラボ廃水の処理への利用ー, **39**, 139-145(1976).
- 4) T.W. Bober and T. J. Dagon: Ozonation of photographic processing wastes, J. WPCF, **47**, 2114-2129(1975).
- 5) 横須賀太志, 倉井敏磨, 奥脇昭嗣, 岡部泰二郎: チオ硫酸ナトリウム水溶液の過酸化水素酸化および次亜塩素酸ナトリウム酸化, 日本化学会誌, 1901-1909(1975).
- 6) 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, 水質汚濁研究, **12**, 233-238(1989).
- 7) 横須賀太志, 倉井敏磨, 奥脇昭嗣, 岡部泰二郎: チオ硫酸ナトリウムおよび二三の低級硫黄化合物水溶液の電解酸化, 日本化学会誌, 1722-1729(1975).
- 8) 竹内正美, 深川勝之, 村上定瞭, 中西 弘: 海産魚介類の備蓄水槽と浄化装置の設計と維持管理, 水処理技術, **30**, 221-232(1989).
- 9) 中島良三, 石原 豊, 他: 写真工業廃液の処理一定着及び現像廃液のシステムについて: 水処理技術, **30**, 457-465(1989).
- 10) 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).