

JAERI-M  
7994

放射線による廃水処理に関する研究・XI  
(染色廃水の処理および処理コスト)

1978年12月

川上 和市郎・橋本 昭司・宮田 定次郎・作本 彰久  
徳永 達郎\*・千明 正武\*・鷺野 正光

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

放射線による廃水処理に関する研究・XI  
(染色廃水の処理および処理コスト)

日本原子力研究所高崎研究所研究部

川上 和市郎・橋本 昭司・宮田 定次郎

作本 彰久・徳永 達郎\*・千明 正武\*

鷺野 正光

(1978年11月8日受理)

電子線による廃水処理技術の開発研究の一環として、染色工場(群馬県桐生市内)の実際の廃水について脱色試験を行なった。二重管式気泡塔型反応器を用い、捺染廃水、浸染廃水について、照射によるスペクトルの変化、pHの変化、照射効果に対する溶存酸素の影響を調べた。その結果、水溶性の染料の脱色は容易であるが、分散染料は殆んど脱色できないこと、捺染における糊剤、浸染における助剤などは脱色に大きくは影響しないことなどがわかった。

また電子加速器による照射コストをプラント規模の関数として計算すると共に、廃水のBOD低減と脱色とをそれぞれ活性汚泥法と放射線法とで行うハイブリッド方式ならびにそれによる処理コストについても検討を行った。

---

\*) 群馬県繊維工業試験所

Radiation Treatment of Wastewater

XI. Treatment of Dye Wastewaters and Its Cost

Waichiro KAWAKAMI, Shoji HASHIMOTO, Teijiro MIYATA,  
Akihisa SAKUMOTO, Tatsuo TOKUNAGA\*, Masatake CHIGIRA\*  
and Masamitsu WASHINO

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry Research  
Establishment, JAERI

(Received November 8, 1978)

High-energy electron treatment of wastewaters from dyeing factories (in Kiryu city, Gunma Prefecture) was investigated in a series on wastewater treatment by radiation. Experiments were made on decoloration of printing and dip dyeing wastewaters using a dual-tube bubbling column reactor. Changes in absorption spectra and pH of irradiated solutions and influence of dissolved oxygen on decoloration were examined. Water soluble dyes were decolored at low doses, but disperse dyes were not easily decolored. Although the wastewaters included number of different additives such as sizing stuff, surfactant and other chemicals, the decoloration was not influenced by these substances under the experimental conditions.

The irradiation cost by electron beams was estimated as a function of plant capacity. A hybrid system of biological and radiation processes to reduce BOD and color in the wastewaters is presented, with this treatment cost also estimated.

Key wards: wastewater treatment, dye wastewater, electron beam, printing dyeing, dip dyeing, decoloration, activated sludge process, treatment cost

---

\* Textile Industrial Research Institute of Gunma Prefecture,  
5 chome Aioi, Kiryu-city, Gunma.

## 目 次

1. 染色廃水の現状 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 日本における染料の生産量と消費量 .....	1
1.3 染色工場からの廃水量ならびに汚濁物質 .....	1
1.4 染料, 薬助剤の水質への影響 .....	2
1.5 染色条件と廃水 .....	3
1.6 着色廃水の法的規制 .....	3
2. 放射線による染色実廃水の脱色 .....	5
2.1 はじめに .....	5
2.2 実験方法 .....	5
2.2.1 実験装置および方法 .....	5
2.2.2 線量測定 .....	6
2.2.3 循環流量の測定 .....	6
2.2.4 酸素溶解の総括容量係数の測定 .....	7
2.2.5 廃水の採取 .....	7
2.3 実験結果ならびに考察 .....	7
2.3.1 $\gamma$ 線による脱色 .....	7
2.3.2 電子線による脱色 .....	8
3. 電子線による染色廃水の処理コスト .....	10
3.1 はじめに .....	10
3.2 プロセス構成 .....	10
3.3 電子線法の経済評価 .....	12
3.3.1 加速器による照射コスト .....	12
3.3.2 活性汚泥法の建設費および年間経費 .....	14
3.3.3 ハイブリッド方式による処理コスト .....	15
4. 総括 .....	18

## Contents

1. Present status of textile dye wastewaters .....	1
1.1 Preface .....	1
1.2 Dye production and consumption in Japan .....	1
1.3 Quantities of wastewaters from dyeing factories and pollutants in the wastewaters .....	1
1.4 Influences of dyes and chemicals on effluent .....	2
1.5 Dyeing conditions and wastewaters .....	3
1.6 Legal regulation of dyeing wastewaters .....	3
2. Decoloration of dyeing wastewaters by radiation .....	5
2.1 Preface .....	5
2.2 Experimentals .....	5
2.2.1 Experimental apparatus and procedure .....	5
2.2.2 Dosimetry .....	6
2.2.3 Measurements of circulating flow rate in the column .....	6
2.2.4 Measurements of overall capacity coefficient in the bubbling column .....	7
2.2.5 Sampling of dyeing wastewaters .....	7
2.3 Results and discussion .....	7
2.3.1 Decoloration by $\gamma$ -ray .....	7
2.3.2 Decoloration by electron beam .....	8
3. Cost estimation of high energy electron treatment of dye wastewater .....	10
3.1 Preface .....	10
3.2 Organization of the process .....	10
3.3 Cost estimation .....	12
3.3.1 Irradiation cost by an accelerator .....	12
3.3.2 Capital cost and annual cost of an activated sludge process .....	14
3.3.3 Treatment cost by a hybrid process of activated sludge and radiation processes .....	15
4. Summaries .....	18

## 1. 染色廃水の現状

### 1.1 はじめに

最近の染色工業においては、省エネルギー化ならびに水使用の合理化を目的として、既存技術の刷新および新技術の開発への動きが盛んである。特に染色操作における低浴比化、プロセスの連続化・省略化、水洗および脱水の効率化、さらに非水化染色などに関する研究開発が強く進められている。

典型的な用水型産業とされている染色加工業では、廃水処理対策は用水確保の対策と相まって回収・再利用を含め今後益々その重要性を増すものと考えられる。現在、回収・再利用は他産業と比べて少なく数%にすぎず、プロセスのグローズド化が強く望まれている。

染色工業における廃水は変動多因子型であり、産業廃水中でも複雑な部類に属するものの一つとされている。染色廃水中の汚濁物は、剰余染料、各種の薬助剤、さらにこれらの結合あるいは分解生成物である。これらは、その都度変化し、また、量的・質的な経時変化も大きい。したがって、染色工場で廃水処理が施されている例は非常に少ないのが実情である。その中でも多く採用されている処理方法は凝集沈澱法と微生物処理法であるが、脱色と汚泥処理が未解決の問題である。本章では、このような染色廃水の現状について概説する。

### 1.2 日本における染料の生産量および消費量

Table 1 に昭和52年における染料の生産量および消費量を示した<sup>1)</sup>。生産量で最も多いのは分散染料であり、輸出分も含めて11,700トン生産された。これについて、蛍光増白剤、塩基性染料、硫化染料などが多い。一方、消費量についてみると、輸入品を合せて分散染料が最も多く約10,600トン消費されている。蛍光増白剤、反応性染料、直接染料、塩基性染料などがこれに続いている。昭和52年の染料消費量は全体で43,000トンに達している。

染料の繊維への染着率は染料によって大きく異なり、20~90%といわれる。したがって、少なく見積っても消費量の10%、すなわち4,000トン以上は廃水中に入り放流されていると推定される。

### 1.3 染色工場からの廃水量ならびに汚濁物質

染色工業の廃水量に関するデータは得られていないが、用水量に関するデータから推定することはできる。Table 2 に繊維工業関係の用水量を水源別、用途別に分けて示した<sup>2)</sup>。同表からわかるように、染色工場は約1000ヶ所あり、水の使用量は全部で120万トン/日となってい

いる。その中の大部分、80%は製品の処理あるいは洗滌用は使用されている。

Table 1 および 2 によれば、日本における染色工場は 1 工場当り平均 1,000 トン/日の水を消費し、それを排出しているが、その廃水中の染料濃度は 10ppm 以上になっていると推定される。

また、Table 2 によれば、繊維産業は他産業に比べて、水の再利用率が著しく悪い。その中でも染色工業は回収率が 1.7% で非常に悪いことがわかる。染色整理業においては、廃水の再利用を含めて廃水処理技術の確立が強く望まれるわけである。

一方、染色加工工程は繊維素材とその状態、加工方法により異なるが、大略、糊抜工程、精練工程、漂白工程、染色工程および各種加工工程よりなる。これらの工程からは以下に示すような種々の汚濁物質が放出される。

糊抜工程	糊剤 (デンプン, CMC, プリティッシュガムなど), 酸
精練工程	界面活性剤 (石鹼, アニオン, 非アニオン活性剤), アルカリ
染色工程	染料 (分散, 蛍光, 反応性, 塩基性, 酸性染料など), 活性剤, 有機酸 (酢酸, 酒石酸, タンニン酸など), 無機物 (芒硝, 食塩, 炭酸ソーダなど)
漂白工程	塩素, 塩類, 活性剤

また、これらの工程からの廃水の BOD および SS 濃度の測定例を綿染色について示すと

糊抜工程	BOD <sub>5</sub> 5,130 ppm,	SS 23,000 ppm
精練工程	1,983	15,703
漂白工程	660	5,675
染色工程	233	5,585

のようになっており、染色工場からの廃水は非常に高い BOD 値を示すと共に着色しているのが特徴である。

#### 1.4 染料・薬助剤の水質への影響<sup>3)</sup>

前節で述べたように、染色工場からの廃水中には非常に数多くの物質が混入している。ここでは、これらの内、代表的な物質を取り上げ、水質への影響について述べる。

染料の水質への影響 いくつかの染料について、その水溶液 (100ppm) の BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> の値を Table 3 に示した。染料そのものは BOD 値が小さく、微生物分解性に乏しい物質であることがわかる。

糊剤の水質への影響 代表的糊剤の水溶液 (100ppm) の BOD<sub>5</sub> 値を Table 4 に示した。<sup>4)</sup> デンプン, プリティッシュガムは BOD が高く微生物分解性が高い。また, CMC, PVA などは BOD が小さい。したがって、法的立場から考えると、デンプンなどの糊剤を使用すると、廃水は BOD 規制にふれ処理する必要が生ずる。一方、CMC など用いた場合にはその必要はない。しかし廃水中には有機物が含まれていることになる。真の意味の水の浄化のためには、BOD の高い物質を用いて、その廃水は処理して放流するという考え方、またそのようなプロセスを採用していくべきであろう。

薬助剤の水質への影響 精練工程, 洗浄工程, 染色工程で使用されるいくつかの薬助剤水溶液 (100ppm) の BOD<sub>5</sub> 値を Table 5 に示した。このように多くの薬助剤は高い BOD 値を示す



ものであり、染色工場の廃水の大きな汚濁源となっていることがわかる。

### 1.5 染色条件と廃水

染色工場の廃水は各工程から種々の汚濁物を含んで排出されるが、大部分はSSやBOD物質と考えてよい。したがって、殆んど従来法で除去できる。しかし、染色工程からの廃水にはBOD物質もかなり存在するが、未染着染料が含まれている。染料は前述したように、除去困難な物質であり、微生物処理など従来法では十分な処理ができない。特に色を除くことが困難である。

本節では、いくつかの繊維について、代表的な染色操作を行ない、その廃水を分析した結果、およびその廃水を凝集沈澱処理した場合の結果についても述べる。

繊維として、アクリル、ポリエステル、レーヨンおよび絹を用い、所定量の染料および薬助剤を加えて、それぞれ回転バック法、高温高压法、ケーキ染色法および浴染法を用いて染色した。その廃水について、色相、pH、BOD<sub>5</sub>を測定した。脱色率は日立ダブルビーム分光光度計124型、pHは日立・堀場pHメーターM-7型、BODは吸収酸素直読方式BOD測定装置レスピロ50(杉山元医理器製)を使用した。BOD測定に際して必要な菌体の植種は桐生市環境衛生センター終末処理場の返送スラッジの上澄液を添加して行った。測定に当って、検体液に各々1.5ml加えた。実験結果をTable 6に示した。

次にこれらの廃水に対して、凝集沈澱処理を試みた。まず、酢酸と水酸化ナトリウムを加えてpHを約7.0に調整した後、高分子凝集剤(コーナンフロックP-50)50ppmとモンモリロナイト300ppmおよび硫酸第1鉄300ppmを加え、20分間攪拌してから24時間放置し上澄液のpH、BOD、脱色率を測定した。その結果はTable 10に合せて示した。

### 1.6 着色廃水の法的規制

染色工場からの廃水は、これまで述べてきたように、高いBOD値を示すと共に強く着色している。廃水の着色に関しては、神奈川県を除いて未だ規制は行われていない。したがって、現在は染色廃水は一般工場廃水と同じに扱われ、水質汚濁防止関係の諸法律と廃棄物の処理および清掃に関する法律等の規制を受ける。

水質汚濁防止法によると、50 ton/day以上の排出量の工場では、河川への放流はpH、BOD、COD、SS、フェノールなどについて、次のように規制されている。

pH	5.8~8.6
BOD	160ppm (日間平均120ppm)
COD	160 ( 120 )
SS	200 ( 150 )
フェノール	5

しかし、各都道府県はこれに対して、さらに独自の上乗せ基準を設定している。例えば、群馬県の場合以下の通りである。

	新 設 工 場		既 設 工 場	
	(公共水域全域)		(利根水系)	(その他の公共水域)
BOD	40ppm(1日平均30)		110ppm(90)	150ppm(120)
COD	40	(30)	110	(90) 150 (120)
SS	50		80	(60) 180 (150)
フェノール	2	(1)	2	(1) 2 (1)

一方、現在のところ、着色については水質汚濁防止法でも規制していないが、規制する方向にあるといわれている。神奈川県では、次に示す色汚染度を用いて規制している。

$$\text{色汚染度} = 3(V_b - V_s) + C_s - C_b$$

$V_b$  ブランク(蒸留水)の明度

$V_s$  試料の明度

$C_b$  ブランクの彩度

$C_s$  試料の彩度

JIS標準色票(J8721)に基づいて、正面視覚により、色相、明度、彩度をよみ、色汚染度を算出し、希釈しない場合12以下、蒸留水で2倍に希釈した場合は8以下と規制している。

## 2. 放射線による染色実廃水の脱色

### 2.1 はじめに

水中に溶解している物質は、放射線によって分解したり、その構造が変化したりする。この放射線の作用を利用して、従来法では処理困難な汚濁物質を分解したり、除去する方法が研究されている。例えば、染料や着色物質の脱色・分解<sup>5,6)</sup>、その毒性のために生物処理の適用困難なフェノール<sup>7,8)</sup>、シアン化合物<sup>7)</sup>あるいはパラチオンなどの農薬の分解<sup>9)</sup>、また従来法では処理困難なABS<sup>10)</sup>、PVA<sup>11)</sup>などの分解が代表例としてあげられる。高線量の照射によって汚濁物質を炭酸ガスと水にまで分解し廃水を浄化することも可能である。また、低線量でも汚濁物質は変性し、脱色されたり、無毒化されたり、あるいは凝集沈澱性や微生物分解性が増大したり、水溶性になるので従来法の適用が可能になり廃水の浄化に利用できる。

一方、廃水処理プロセスとしては大量処理能力を有することが要求されるが、放射線法の開発に当たっては、放射線源を何に求めるかは重要な課題である。現時点における原子力発電の開発状況ならびに電子加速器開発の進歩を考えると、当面放射線源としては電子加速器が有利と判断される。

しかしながら、電子線は透過能力が小さいので、飛程内い換えれば反応ゾーン内の線量率は非常に高くなる。このことは、電子加速器を廃水処理に利用する場合の大きな技術的問題となる。反応ゾーン内では、反応速度が大きく汚染物質やその分解に必要な酸素などが消費しつくされたまま照射されるなど効率の悪い現象が起りやすい。

筆者らは、廃水の酸化処理への電子加速器利用を進める過程で、上述の問題点を解決する方法として、二重管式気泡塔反応器利用を提案した。この形式の反応器を用いて、アゾ染料<sup>12)</sup>、アントラキノン染料のモデル廃水やフェノールのモデル廃水の酸化処理の実験を行ない、その性能を実証してきた。

本章では、染色工場の実際の廃水、捺染廃水および浸染廃水、について電子線による酸化処理を二重管式気泡塔を用いて行なった結果を中心に述べる。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 実験装置および方法

実験はCo-60線源による $\gamma$ 線照射ならびに電子加速器による電子線照射を別の反応器を用いて行なった。Co-60 $\gamma$ 線による実験は回分方式で行ない、ガス洗滌瓶に試料液を200ml入れ、酸素あるいは窒素ガスを吹き込みながら照射した。線量率は $2 \times 10^6$  rad/hrである。一方、電子線による試験は「廃水処理試験装置」を用いて流通方式で行なった。この装置のフローシートの概略はFig.1に示した通りである。本装置の反応器は5本の二重管式気泡塔がシリーズに連なっている。Fig.2に気泡塔の詳細を示した。塔底部のガス分散板より、内管(ドラフト管)中に

ガスが吹き込まれるので、ガスの揚液作用によりドラフト管内部に上昇流が生じる。また外管とドラフト管との間(アニューラー部)には下降流を生じる。

反応器上部の窓を通して電子線が照射されるので、電子の透過距離に相当する液の表面部分が反応ゾーンとなる。一方、ドラフト管内の反応ゾーンより下の部分では、気液接触が行われており反応に必要な酸素が供給される。反応ゾーン内の液はエアリフトによる循環流にのって酸素が消費しつくされる前に反応ゾーン外に導かれ、再び酸素供給ゾーンに送られる。流体に注目すると、酸素の供給と短時間の照射とが交互に行われているので、反応ゾーン内の酸素濃度は高く維持されることになる。

試料廃水は溶液タンクに入れ、酸素あるいは窒素ガスを飽和した後、液供給ポンプにより所定流量で反応器に送られる。各反応管内でも酸素あるいは窒素ガスが吹き込まれる。照射済液は排出ポンプで廃液タンクに導かれる。液の送を開始し、反応器出口の染料濃度が入口と等しくなった時点で照射を始め約20分経過し反応が定常に達した後各反応管底部のサンプリング管により液を採取した。

採取液の分析としては、島津製作所製分光々度計UV-200による可視および紫外部の吸収スペクトル測定、ベックマン社製“Fieldlab”によるDO測定および東亜電波製HM-18BによるpH測定を行なった。

### 2.2.2 線量測定

反応ゾーン内平均線量率はFricke溶液およびCTAフィルムを用いて決定した。すなわち、Fricke法による吸収線量とCTAフィルムのDepth dose曲線より得られる電子線の最大飛程とを用いて、次式で算出される値を反応ゾーン内平均線量率とした。

$$\bar{I} = \frac{D_F}{t} \cdot \frac{d_F}{d_c}$$

ここで、 $\bar{I}$ は平均線量率、 $D_F$ はt秒間照射した時のFricke液内に吸収された線量、 $d_F$ はFricke液の厚さ、 $d_c$ は電子線の最大飛程( $d_c \leq d_F$ )である。Table 7にこのようにして決定された各段における飛程ならびに平均線量率を示した。また、この結果を用いて、種々の実験条件に合せ照射電流および反応液供給量を変えた場合の各段までの全線量を算出した結果をTable 8にまとめて示した。

### 2.2.3 循環流量の測定

二重管式気泡塔内の液の循環流量の算出方法は未だ確立されるに到っていない。本研究では、以下に述べる方法によって実験的に決定した。

反応器アニューラー部のほぼ中央部に、タングステン線(1mmφ)よりなる電極を置き、液およびガスを照射実験と同じように供給し、反応管上部より電解質溶液(約12N硫酸使用)少量をパルス的に添加し、反応器内における液の電導度の変化を追跡した。電導度変化の測定例をFig. 3に示した。同図からわかるように、電導度の変化は周期的であり、かつ変化の減衰は比較的弱く、循環流はピストン流に近いことがわかる。平均循環流量Qは電導度変化の周期Tと気泡塔内液量Vを用いて、 $V/T$ により算出できる。測定条件と循環流量の関係をTable 9にま

とめて示した。循環流量はガス吹き込み流量にのみ依存しており、液供給量にはあまり依存していない。

#### 2.2.4 酸素溶解の総括容量係数の測定

溶液タンクに液を入れ、あらかじめ窒素を吹き込み、溶存酸素を除去する。ついで、照射実験と同じように液およびガスを反応器に所定流量で供給する。定常に到達した後、各段の所定位置での溶存酸素濃度を測定し、次式により総括容量係数を算出した。

$$K_{Lu} = \frac{1}{\tau_u} \ell_n \left[ 1 + \frac{1}{\nu} \cdot \frac{Y_f - Y_i}{Y_s - Y_f} \right]$$

ここで

$$\tau_u = V_u / Q$$

$$\nu = Q / F$$

$V_u$ は上昇流部の体積、 $Q$ は循環流量、 $F$ は液供給量、 $Y_s$ は吹き込みガスに対する飽和溶存酸素濃度、 $Y_f$ 、 $Y_i$ は気泡塔出口および入口での溶存酸素濃度である。

#### 2.2.5 廃水の採取

実験に用いた廃水は群馬県桐生市内の染色工場からのもので二種類ある。1つは捺染用ペーस्टを水に溶解して調整したもの、他の1つは浸染工程からの実廃水である。それぞれについて何種類かの試料の脱色試験を行なった。実験に使用した廃水試料の組成をTable 10にまとめて示した。

捺染廃水の場合は添加物として糊剤であるアルギン酸ソーダあるいはCMC (カルボキシ・メチル・セルローズ)などが多量に含まれている。一方浸染廃水の場合は界面活性剤を多く含んでいる。大部分の試料については、 $\gamma$ 線を用いて実験を行なったが、反応性染料を含む捺染廃水とカチオン染料を含む浸染廃水については電子線を用いて試験を行なった。

### 2.3 実験結果ならびに考察

#### 2.3.1 $\gamma$ 線による脱色

捺染廃水 Sample 1および3の酸素雰囲気中での $\gamma$ 線照射による吸収スペクトルの変化をFig. 4および5に示した。Fig. 4の染料はアゾ系反応性染料であり、アルギン酸ソーダなど多くの添加物が含まれているがよく脱色されている。0.2 Mradで98%以上の脱色率(570 nm)が得られている。一方、Fig. 5はアントラキノン系分散染料の場合であるが、1.0 Mradでも約30%程度の脱色率(380 nm)しか得られていない。後に示す例からもわかるが、脱色は放射線照射により水中に生成した活性種と染料分子との反応によって起るので、分散染料などのように水に溶解していない場合には、活性種が染料と反応し得ず脱色しにくいと考えられる。このようなものを含む廃水は他の方法、例えば凝集沈澱法などで処理すべきであろう。

Sample 1および2では、糊剤が異なっているが、酸素雰囲気中では殆んど差はみられなかつ

たが、CMC系の方がアルギン酸ソーダ系のものより脱色に若干阻害作用があるようである。

浸染廃水 Fig. 6~15はSample 4, 5, 6, 7, 8および9について、酸素雰囲気中ならびに窒素雰囲気中での $\gamma$ 線照射による吸収スペクトルの変化を示したものである。カチオン染料 (Sample 4, 6, 7, 8), 直接染料 (Sample 9), 分散染料 (Sample 5)の順に脱色されにくくなっている。特に分散染料は捺染廃水の場合と同様に脱色しにくいことがわかる。

一方、照射雰囲気の違いについては、Sample 4, 5, 7, 8および9の場合は窒素雰囲気中の方が脱色されやすく、Sample 6は酸素雰囲気中の方が若干脱色されやすい。既に報告しているように、Azo系酸性染料、反応性染料および直接染料の脱色は、反応初期では酸素雰囲気中と窒素雰囲気中とで大きな差はみられない。一方、アントラキノン系酸性染料、反応性染料の脱色は酸素雰囲気中の方が容易に進んだ。前者の場合、水の放射線分解によって生成されるOHラジカルが染料分子を攻撃したときにある確率で脱色が起ること、また後者の場合は、OHラジカルなど活性種の攻撃によって脱色されるが、脱色しなかった染料分子も酸素と反応した場合脱色が起り得るためと説明された。

廃水によっては、窒素雰囲気中の方が脱色しやすいが、その理由をこの実験のみから考察することはできない。これは染料のみの照射では見られなかった現象であり、興味ある事実である。廃水中に染料と共存している大量の添加剤も活性種を消費したり、活性種と反応して脱色に有効な活性種を生成する可能性もある。また一般に酸素雰囲気中では、環元性の活性種<sup>\*</sup>は酸素とすみやかに反応することが知られている。酸素と反応した場合、染料分子の脱色に参与しなくなるとすれば、窒素雰囲気中の方が脱色速度が大きいということも充分考えられる。

### 2.3.2 電子線による脱色

捺染廃水 Fig. 16および17はSample 1の酸素雰囲気および窒素雰囲気中での電子線照射による可視ならびに紫外部の吸収スペクトルの変化を示したものである。Fig. 16と17とを比べると、このAzo系反応性染料は酸素雰囲気中の方がよく脱色されることがわかる。また紫外部の吸収を比較すると、酸素雰囲気中の方が減少が著しく、既に報告しているAcid Red 265, Acid Blue 40を用いたモデル廃水の場合と同様である。置換ベンゼン環が酸素雰囲気中の照射では破壊されているものと推定される。

Fig. 18には染料残存率(550nmで)と線量との片対数プロットを示した。同図には雰囲気による違い、流量による違い、 $\gamma$ 線と電子線との違いが示されている。流量が大きい場合の方が同じ線量で脱色率は若干高いが、これは流量が大きい方がBackmixingが起りにくいからであり、この現象は前報<sup>12)</sup>でも報告した。また $\gamma$ 線の場合と比較すると、電子線の方が脱色率は若干低くなっている。前者は回分式で行われており、Backmixingの影響はないが、電子線を用いた流通実験では現われることによると推論される。

Fig. 19は液流量2.5および5.0 l/minにおける各段の溶存酸素濃度の測定結果を示したものである。これは溶液タンク内の試料水をあらかじめ窒素飽和しておき、反応器内で酸素を吹き

\* 水和電子および水素原子。いずれも溶存酸素と反応して弱い酸化性の $O_2$ または $H_2O_2$ を生成する。反応速度定数はいずれも約 $2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。

込んだ場合の例である。照射しない場合、第1段の酸素濃度はそれぞれ21および13ppmになる筈であるが、照射に伴う酸素消費があるので、11および6ppmに低下している。

Fig. 20は照射による液のpHの変化を示したものである。モデル廃水の場合と同様に、酸素雰囲気下ではpHの低下が著しい。有機酸を経て分解していくものと考えられる。

浸染廃水 Fig. 21および22にSample 5を用い、酸素雰囲気下および窒素雰囲気下で電子線照射した場合の廃水のスペクトルの変化を示した。この廃水では、3種類の染料と多くの添加物が混入しているがよく脱色されていることがわかる。捺染廃水の結果と逆に窒素雰囲気中の方が若干脱色が容易であることがわかる。

### 3. 電子線による染色廃水の処理コスト

#### 3.1 はじめに

染色廃水は前述したように残存染料により着色していると共に、染料以外の糊、活性剤など多くの有機物をも含んでいるのが特徴である。したがって、染色廃水の処理では、脱色と共にBOD、CODの低減が必要とされる。

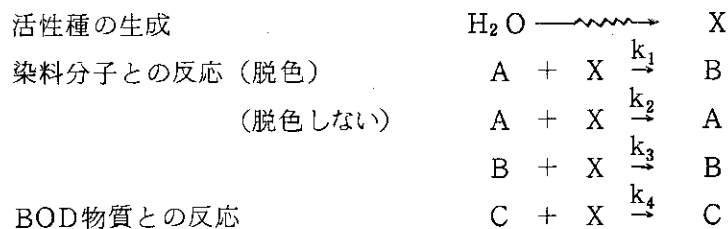
一方、放射線の有機物に対する作用は、速度定数の差はあるが殆んど無差別である。このことは、放射線法は従来法で処理困難な染料などの物質をも変成・分解できることを意味する反面、反応に必要な活性種（水の放射線分解によって生成する）は染料分子だけでなく、他の有機物によっても消費されうることを意味する。したがって、放射線エネルギーの利用効率を増すためには、従来法で除去できる物質を除いた状態で照射すること、あるいは反応に選択性をもたせることを考えるべきである。また、処理困難な物質を含む廃水をまず放射線処理し、凝集沈<sup>1)</sup>性や微生物分解性を付与し、従来法で処理しやすくする方法もある。

ここでは、前者の方法について染色廃水処理を想定し、従来法と放射線法との併用についてプロセス構成のあり方および電子線法の処理コストを検討する。

#### 3.2 プロセス構成

Fig. 23 に示すようなBOD物質と染料を含む廃水を微生物処理と放射線法とにより処理するプロセスを考える。その場合A工程から流量  $f_a$  でBOD物質のみ、B工程から流量  $f_b$  で染料（濃度  $A_0$ ）とBOD物質が排出されていると考える。処理後の排水中の染料濃度は  $A_f$  とする。

染料の放射線による脱色機構は Acid Red 265 と同様と考え、BOD物質も染料と同じように活性種と反応し得るものとする。すなわち



活性種 X について定常状態が成立しているものとする、入口染料濃度  $A_0$  の場合、出口濃度  $A_f$  とすれば、必要線量 D は、槽型反応器では



$$A_0 - A_f = p q G D \quad (1)$$

$$p = \frac{\frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \frac{A_f}{A_0}}{\frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \frac{A_f}{A_0} + \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \frac{A_0 - A_f}{A_0} + \frac{k_4}{k_1 + k_2 + k_3} \frac{C}{A_0}}$$

$$q = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

で与えられる。

以上の考え方に基づいて、次の2つの場合について、必要エネルギーを比較し、プロセス構成を検討する。

Case I A, B工程からの廃水を一諸にして微生物処理した後、放射線により脱色処理する場合 (Fig. 23 (a))

微生物処理後のBOD物質濃度を  $C_1$  とする。また染料濃度  $A_i$  は

$$A_i = \frac{f_b}{f_a + f_b} A_0 \quad (2)$$

したがって、 $A_i$  を  $A_f$  にするため必要線量  $D_1$  は(1)式より

$$D_1 = \frac{\frac{f_b}{f_a + f_b} A_0 - A_f}{q G} \cdot \frac{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{A_f}{A_0} + (1 - \alpha) \left(1 - \frac{f_a + f_b}{f_b}\right) \frac{A}{A_0} + \frac{f_a + f_b}{f_b} Y_1}{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{A_f}{A_0}} \quad (3)$$

ここで

$$Y_1 = \frac{k_4}{k_1 + k_2 + k_3} \frac{C_1}{A_0}$$

Case II B工程からの廃水を先ず微生物処理した後、放射線により染料を  $A_1$  まで脱色する。

これをA工程からの廃水と混合し、二次微生物処理して放流する場合 (Fig. 23 (b))  
一次微生物処理後のBOD物質濃度を  $C_2$  とする。また

$$A_1 = \frac{f_a + f_b}{f_b} A_f$$

したがって、 $A_0$  を  $A_1$  にするための必要線量  $D_2$  は

$$D_2 = \frac{A_0 - \frac{f_a + f_b}{f_b} A_f}{q G} \cdot \frac{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{A_f}{A_0} + (1 - \alpha) \left(1 - \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{A_f}{A_0}\right) + Y_2}{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{A_f}{A_0}} \quad (4)$$

ここで

$$Y_2 = \frac{k_4}{k_1 + k_2 + k_3} \frac{C_2}{A_0}$$

Case I と Case II との必要放射線源出力の比  $\lambda$  は

$$\lambda = \frac{(f_a + f_b) D_1}{f_b D_2} = \frac{\left(1 + \frac{f_a}{f_b}\right) Y_1 + \phi}{Y_2 + \phi} \quad (5)$$

ただし

$$\phi = \alpha \left(1 + \frac{f_a}{f_b}\right) \frac{A_f}{A_0} + (1 - \alpha) \left[1 - \left(1 + \frac{f_a}{f_b}\right) \frac{A_f}{A_0}\right]$$

で表わされ、 $Y_1 > \frac{Y_2}{1 + \frac{f_a}{f_b}}$  であれば  $\lambda > 1$  であり、Case II の方法による場合が放射線源は小

さくてよいことを意味する。Fig. 24 に  $Y_1 = Y_2$  の場合について  $\lambda$  と  $Y_1$  の関係を  $f_a/f_b$  をパラメータとして計算した結果を示した。Y の値ならびに  $f_a/f_b$  の値が大きい場合では両者の出力に大きな差がでることがわかる。

### 3.3 電子線法の経済評価

#### 3.3.1 加速器による照射コスト

〔建設費総額〕

建設費総額  $C_T$  は加速器本体価格  $C_A$ 、加速器搬入・据付費  $C_I$ 、附帯設備費  $C_S$ 、施設費  $C_F$  および雑費よりなるとし、雑費は装置関係費 ( $C_A + C_I + C_S$ ) の 10% とする。したがって、建設費総額は次式で計算される。

$$C_T = (C_A + C_I + C_S) \times 1.1 + C_F \quad 13)*$$

各費用は加速出力  $W$  の関数として以下に示す方式に従って算出されるものとする。また加速器はその出力によって、50kW 以下、50~100kW、100~150kW および 150kW 以上の 4 つに分類し、その電圧は各々 0.5、1.0、1.5 および 3.0 MV とする。

\* 13) に基づいて、計算式を仮定した。

加速器本体価格  $C_A$  $W < 50$  (kW)

$$C_A = 0.183 W^{0.36} \quad (\text{億円})$$

 $50 \leq W < 100$ 

$$C_A = 0.25 W^{0.36}$$

 $100 \leq W < 150$ 

$$C_A = 0.278 W^{0.36}$$

 $W \geq 150$ 

$$C_A = 0.284 W^{0.36}$$

加速器搬入・据付費  $C_I$  $W < 50$  (kW)

$$C_I = 0.068 W^{0.26} \quad (\text{億円})$$

 $50 \leq W < 100$ 

$$C_I = 0.0755 W^{0.26}$$

 $100 \leq W < 150$ 

$$C_I = 0.0851 W^{0.26}$$

 $W \geq 150$ 

$$C_I = 0.0851 W^{0.26}$$

附帯設備費  $C_s$  $C_s$  は  $C_I$  と同じとする。施設費  $C_F$  $W < 50$  (kW)

$$C_F = 0.102 W^{0.23} \quad (\text{億円})$$

 $50 \leq W < 100$ 

$$C_F = 0.130 W^{0.23}$$

 $100 \leq W < 150$ 

$$C_F = 0.158 W^{0.23}$$

 $W \geq 150$ 

$$C_F = 0.236 W^{0.23}$$

## 〔年間経費〕

年間経費  $R_Y$  は装置関係償却費  $R_{DA}$ ，施設関係償却費  $R_{DS}$ ，全施設維持費  $R_M$ ，消費電力費  $R_U$ ，人件費  $R_L$  および雑費よりなるとする。雑費は諸経費の 5% とする。したがって、年間経費  $R_Y$  は次式で表わされる。

$$R_Y = (R_{DA} + R_{DS} + R_M + R_U + R_L) \times 1.05$$

償却費は償却年限内に毎年一定額を積立て、償却最終年には投資借入金確保を確保すると考えて以下により算出する。

$$R_D = \left[ \frac{P}{(1+P)^n - 1} + P \right] C_T$$

ここで、 $p$ は金利、 $n$ は償却年数である。

装置関係償却費  $R_{DA}$

償却年限を12年、金利を8%とし、次式で計算する。

$$R_{DA} = 0.133 (C_T - C_F) \quad (\text{億円})$$

施設関係償却費  $R_{DF}$

償却年限を25年、金利を8%とし、次式で計算する。

$$R_{DF} = 0.0937 C_F \quad (\text{億円})$$

全施設維持費  $R_M$

$W < 50$  (kW)

$$R_M = 0.0135 W^{0.42} \quad (\text{億円})$$

$50 \leq W < 100$

$$R_M = 0.0130 W^{0.42}$$

$100 \leq W < 150$

$$R_M = 0.0134 W^{0.42}$$

$W \geq 150$

$$R_M = 0.0146 W^{0.42}$$

消費電力費  $R_U$

全消費電力はビーム出力 $W$ の2倍とする。また電力代は7円/kWhr、年間稼働時間は8000時間とする。

$$\begin{aligned} R_U &= 2 \times W \times 8000 \times 7 \times 10^{-8} \\ &= 2.24 \times 10^3 W \quad (\text{億円}) \end{aligned}$$

人件費  $R_L$

人件費は他の施設と併任すると考え、0.05億円/年とする。

[照射コスト]

年間の廃水処理量を $Q$  ton とすると、廃水1 ton 当りの照射コスト $C_{cost}$ は

$$C_{cost} = R_Y \times 10^8 / Q \quad (\text{円/ton})$$

で与えられる。

Fig. 25 に処理量と照射コストとの関係を必要線量をパラメータとして示した。加速器のスケール効果が非常に大きいので、照射コストは処理量が多い程低下していることがわかる。

### 3.3.2 活性汚泥法の建設費および年間経費

[建設費総額]

建設費総額 $C_T$ は負荷量 $f$  (BOD ton/day) の関数として次式で算出されるものとする。<sup>14)</sup>

$$C_T = 1.9 f^{0.7} \quad (\text{億円})$$

[年間経費]

年間経費 $R_Y$ は施設償却費 $R_D$ 、施設関係維持費 $R_M$ 、ユーティリティー費 $R_U$ および人件費 $R_L$ の和として表わされるものとし、各々は次式により計算する。

償却費  $R_D$

償却年限 25年, 金利 8% とすると

$$R_D = 0.0937 C_T \quad (\text{億円})$$

施設関係維持費  $R_M$

建設費総額の 6% とする

$$R_M = 0.06 C_T$$

ユーティリティー費  $R_U$

15) 曝気用ブロワーの電力費のみとする。電気代は 7円/kW・hr とする。

16) 廃水処理量  $F \text{ m}^3/\text{day}$  とし, 必要空気量を  $5 \text{ vvH}$  とすると, 所要曝気量  $F_g$  は

$$F_g = \frac{5 F}{24 \times 60} = 3.47 \times 10^{-3} F \text{ m}^3/\text{min}$$

となる。したがって所要動力  $P$  は

$$P = \frac{F_g H}{4500 \eta} \quad (\text{HP})$$

により計算できる。効率  $\eta = 0.5$ , 静圧  $H = 3000 \text{ mmAq}$  とすると

$$P = 1.33 F_g \quad (\text{kW})$$

と表わされることになる。

稼動時間を 365 日 とすると

$$R_U = 24 \times 365 \times 7 \times P \times 10^{-8} \\ = 2.83 \times 10^{-6} F \quad (\text{億円})$$

人件費  $R_L$

運転員は他の施設と併任するとし, 0.05 億円を計上する。

$$R_L = 0.05 \quad (\text{億円})$$

### 3.3.3 ハイブリッド方式による処理コスト

前述したように染色廃水中には染料の外に多くの有機物などが含まれている。これらをすべて、放射線法で処理することはできないし, できても不経済である。これらの中の多くは従来法で処理できるので, 脱色のみを放射線法によるのがよい。そこで, 本節では従来法として活性汚泥法を考え, これと放射線法とのハイブリッド方式の場合の処理コストを計算する。計算に当たって, 以下のような条件を前提とする。

- |            |                        |
|------------|------------------------|
| (1) プラント規模 | 5000 ton/day           |
| (2) 負荷条件   | BOD 400 ppm, 染料 50 ppm |
| (3) 処理条件   | BOD除去率 95%, 脱色率 98%    |
| (4) プロセス構成 | Fig. 26 に示す方式とする。      |
| (5) 償却年限   | 加速器関係 12年<br>施設関係 25年  |
| (6) 金利     | 8%/年                   |

\* 廃水処理量に対する吹き込み空気流量

- (7) 稼動時間 8000 時間/年  
 (8) 所要空気量 活性汚泥処理槽 5 vvH  
 (9) ブロワー 吐出圧 3000 mmAq, 効率 0.5

## 概略仕様および建設費

## (1) 活性汚泥処理部門

汚泥負荷量	$f = 5000 \times 400 \times 10^{-6} = 2 \text{ ton/day}$
所要空気量	$F_g = 5000 \times 5 / (24 \times 60) = 17.4 \text{ m}^3/\text{min}$
ブロワー	ルーツブロワー
	所要動力 18 kW
汚泥発生量	汚泥増殖率は流入負荷量の半分として $2 \times 0.95 / (0.05 \times 2) = 19 \text{ ton/day}$ (水分 95%)
汚泥脱水機	横型連続遠心脱水機 $1 \text{ m}^3/\text{hr}$
	所要動力 11 kW
建設費	3.087 億円
動力	29 kW

## (2) 加速器部門

所要線量	(5)式において, $f_a = f_b$ , $q = 0.37$ , $G = 2.81 \times 10^{-3}$ , $\alpha = 0.75$ , $A_o = 50$ , $A_f = 2.5$ 染料の分子量 600, BOD 物質の分子量 600, $k_4 / (k_1 + k_2 + k_3) = 0.01$ とすると所要線量は 0.0942 Mrad
所要出力	54.5 kW $\rightarrow$ 60 kW
消費電力	120 kW
加速器本体価格	$C_A = 1.092$ 億円
搬入・据付費	$C_i = 0.219$ 億円
附帯設備費	$C_s = 0.219$ 億円
施設費	$C_F = 0.333$ 億円
建設費	1.530 億円
動力	120 kW

## (3) 照射容器部門

反応器	$10 \text{ m}^3$
所要空気量	1 vvH とし $5000 / (24 \times 60) = 3.5 \text{ m}^3/\text{min}$
ブロワー	ルーツブロワー
	所要動力 3.75 kW
建設費	0.08 億円
動力	3.75 kW

## (4) 建設費総額および所要動力

建設費総額	4.697 億円
所要動力	153 kW

年間経費および処理コスト

- (1) 加速器関係償却費 (反応容器含む)

$$R_{DA} = 0.133 \times [(1.092 + 0.219 + 0.219) \times 1.1 + 0.08]$$

$$= 0.234 \quad \text{億円}$$

- (2) 施設関係償却費

$$R_{DF} = 0.0937 \times (3.087 + 0.333) = 0.320 \quad \text{億円}$$

- (3) 加速器関係維持費

$$R_M = 0.073 \quad \text{億円}$$

- (4) 活性汚泥処理関係維持費

$$R_M = 0.185 \quad \text{億円}$$

- (5) 電力費

$$R_U = 153 \times 8000 \times 7 \times 10^{-8} = 0.086 \quad \text{億円}$$

- (6) 人件費

$$R_L = 2 \times 0.05 = 0.1 \quad \text{億円}$$

- (7) 年間経費

$$R_Y = (0.234 + 0.320 + 0.073 + 0.185 + 0.086 + 0.1) \times 1.05$$

$$= 1.048 \quad \text{億円}$$

- (8) 処理コスト

$$C_{\text{cost}} = 1.048 \times 10^8 / \left( \frac{5000}{24} \times 8000 \right) = 62.9 \text{円/ton}$$

まとめ

建設費総額 4億7000万円

照射施設関係 34.3%

活性汚泥処理関係 65.7%

処理コスト 62.9円/ton

加速器関係償却費 22.3%

施設関係償却費 30.5%

加速器関係維持費 7.0%

施設関係維持費 17.7%

電力費 8.2%

人件費 9.5%

その他 4.8%

} 52.8 %

## 4. 総 括

本研究では、染色工場（群馬県桐生市内）の実際の廃水、捺染廃水および浸染廃水、について電子線による脱色試験を行なった。実験は二重管式気泡塔反応器を用い、照射による廃水の可視および紫外部の吸収スペクトルの変化、pHの変化を調べると共に、照射効果に対する溶存酸素の影響を調べた。その結果、(1)分散染料は脱色できない、(2)酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料など水溶性染料は脱色できる、(3)脱色に関して、酸素によって増大する場合、影響されない場合、阻害される場合がある、(4)芳香環に基因する紫外部の吸収は酸素存在下で減少する、(5)実廃水の試験結果によれば、捺染における糊剤、浸染における助剤は脱色に大きな影響は認められない、(6)二重管式気泡塔は高線量率照射下でも酸素を高濃度に維持できる、などが明らかになった。

また、染色工業からの廃水の実態について調査し、染色廃水の特徴および法的規制について概説した。染色廃水中には染料の外に多くの有機物が含まれている。これらをすべて、放射線法で処理することは不経済である。

そこで、染色廃水の処理を活性汚泥法と放射線法とを併用して行なうことを想定した。すなわち、先ず活性汚泥法により、大部分の有機物を分解除去し、残された染料などの難分解物質を放射線法で処理するプロセスである。このハイブリッド方式による処理コストを、プラント規模 5000 ton/day, 負荷条件 BOD 400 ppm, 染料 50 ppm, 処理条件 BOD 除去率 95%, 脱色率 98% を想定して計算した。その結果、建設費総額は 4 億 7000 万円、その内照射施設関係は 34%, 処理コストは 63 円/ton, その内償却費関係は 53% となった。

本研究を遂行するに当り、御指導ならびに御援助いただいた日本原子力研究所高崎研究所武久正昭次長および群馬県繊維工業試験場石原博部長に感謝致します。また廃水の採取に御協力いただいた野口染色 KK 野口勇一社長ならびに竹沢繊維化工 KK 竹沢要次郎社長に感謝します。

## 引 用 文 献

- 1) 化成品工業協会報告 (1978)
- 2) 通産省工業統計
- 3) 日本化薬 KK 「技術サービスマニュアル (染色廃水に関する基礎資料)」 (1972)
- 4) 野田, PPM, 3, 83 (1972)
- 5) N. Suzuki et. al., Bull Chem Soc. Japan, 48, 2158 (1975), *ibid*, 49, 600 (1976)
- 6) N. Suzuki et. al., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 26, 726 (1975), T. Nagai et. al., *ibid*, 27, 699 (1976), *ibid*, 29, 255 (1978).



- 7) C. J. Touhill et. al., J. Water pollut. Contr. Fed., **41**, R-44 (1969)
- 8) S. Hashimoto et. al., Environ. Sci. Technol., in press
- 9) 砂田外, 食品照射, **2**, 126 (1967)
- 10) M. Fleischman et. al., Environ. Sci. Technol., **1**, 571 (1967)
- 11) 作本外, 用水と廃水, **18**, 1358 (1976)
- 12) W. Kawakami, et. al., Environ. Sci. Technol., **12**, 189 (1978)  
N. Suzuki, et. al., Int. J. Appl. Radiat. and Isotopes, **29**, 103 (1978)
- 13) M. R. Cleland, Presented at European Society of Nuclear Methods in Agriculture, Munich (1976).
- 14) 山本, 化学工学協会, 「廃水の生物処理の諸問題」シンポジウム (1977).
- 15) 斉藤, 化学装置コストハンドブック, 工業調査会 (1977)
- 16) 黒沢, 化学工学, **33**, 946 (1969)

Table 1 日本における染料の需給状況 (1977)

単位 kg

	前年度末 在庫量	生産量	年度末 在庫量	出荷量	輸出量	国内出荷量	輸入量	国内消費量
直接染料	982,659	3,979,779	1,042,805	3,974,261	821,616	3,152,645	964,287	4,116,932
酸性染料	1,057,611	2,721,531	899,041	2,862,038	996,302	1,865,736	1,617,516	3,483,252
塩基性染料	1,216,637	5,936,926	1,776,823	5,325,726	1,918,086	3,407,640	628,857	4,036,497
媒染・酸性媒染	883,382	1,596,970	721,489	1,600,199	268,162	1,332,037	134,257	1,466,294
硫化・硫化建染	1,022,364	4,487,767	1,110,303	4,003,156	1,427,435	2,575,721	248,473	2,824,621
建染染料	707,584	2,234,380	732,749	2,176,054	769,245	1,406,809	278,473	1,685,282
ナフトール(下流)	226,029	1,100,754	278,481	1,186,629	533,282	653,347	218,135	871,482
ナフトール(顕色)	267,551	3,075,568	518,484	2,911,156	222,2409	688,747	199,672	888,419
ラピット染料	234,34	268,596	258,46	266,111	157,660	108,451	200	108,651
分散染料	3,713,983	11,751,328	3,959,976	11,285,792	3,249,230	8,036,562	2,573,840	10,610,402
蛍光増白剤	809,264	7,251,328	751,576	7,639,524	1,275,372	6,364,152	803,777	7,167,929
反応染料	756,612	3,742,535	900,590	3,622,457	887,478	2,734,979	1,467,457	4,202,436
油溶染料	322,192	2,557,011	206,490	2,645,977	1,252,221	1,393,756	485,837	1,879,593
その他	98,292	215,736	63,761	232,525	307,131	-74,606	172,403	97,797
計	12,087,594	50,920,090	12,988,414	49,731,605	16,085,629	33,645,976	9,793,611	43,439,587
前年度比	100.3	98.4	107.5	94.2	108.8	88.5	85.4	87.8

Table 2 日本における工業用水

単位 1000 ton/day

工場数	水 源		用 水			用 途		用 水 量			
	公 共	地 表 水	井	そ の 他	補 給 水	回 収 水	使 用 量	ボ イ ラ ー 用	製 品 処 理	冷 却	
											工 業 用
全 産 業	11,491 (11.3)	3,531 (3.5)	1,142.0 (1.12)	15,234 (15.0)	884 (1.0)	42,569 (42.0)	58,889 (58.0)	1,014.58 (100.0)	2,483 (2.4)	22,587 (22.3)	71,537 (70.5)
織 維 産 業	192 (4.2)	263 (5.7)	487 (1.07)	3,363 (7.29)	25 (0.5)	4,332 (9.40)	281 (6.0)	46.13 (100.0)	227 (4.9)	1,501 (32.5)	2,469 (53.5)
染 色 業 を 除 く 織 維 産 業	38 (1.2)	173 (9.7)	323 (9.7)	2,536 (7.56)	25 (0.6)	3,095 (9.23)	260 (7.7)	3,355 (100.0)	125 (3.7)	489 (14.6)	2,380 (7.09)
染 色 業	156 (1.24)	90 (7.1)	164 (1.30)	827 (6.58)	0	1,237 (9.83)	21 (1.7)	1,258 (100.0)	102 (8.1)	1,012 (80.5)	89 (7.1)

Table 3 染料の水質への影響

種 属	染 料 名	BOD <sub>5</sub> (ppm)	COD <sub>Mn</sub> (ppm)	COD <sub>Cr</sub> (ppm)
酸 性 染 料	Amaranth	<5	36	69
	Alizarine Green	0		
	Cyanine GHN		40	69
直 接 染 料	Kayaku Acid			
	Brilliant Red 3BL			
	Direct Green B	<5	39	
	Erio Brilliant	8		
	Black S			
塩 基 性 染 料	Kayaku Fast Orange S		83	185
	Malachite Green	<5	81	
	Kayacyl Brilliant		43	
	Yellow 5GL		33	74
反 応 染 料	Sumix Brilliant	<5		
	Violet B		48	
分 散 染 料	Mikaction Scarlet GS			
	Celliton Scarlet B	<5	68	126
	Celliton Fast Black AF	3		
	Kayalon Polyester Navy Blue R-SF		62	

Table 4 糊剤の水質への影響

糊 剤	BOD <sub>5</sub> (ppm)	COD <sub>Mn</sub> (ppm)	COD <sub>Cr</sub> (ppm)
α-デンプン	88	69	71
可溶性デンプン	74	73	87
アルギン酸ナトリウム		9	
ポリビニールアルコール	2		
ポリスチロール	1		
CMC	1		
ブリテッシュガム	69		

Table 5 薬・助剤の水質の影響

薬・助剤	BOD <sub>5</sub> (ppm)	COD <sub>Mn</sub> (ppm)	COD <sub>Cr</sub> (ppm)
酢 酸 (80%)	52		
アセトン	2		
尿 素	9		
メタノール	80		
エタノール	93		
蟻 酸 (85%)	2		
蓆 酸	14		
オレイン酸石鹼	16		195
ラウリルホスフェート (Na)	28	11	202
アルキルベンゼンスルホン酸	58	7	233
モノゲン	56	8	
エマール 2F	147	17	183
ノイゲン ET-120	115	45	
スコアロール 400	16	77	
サンソルト 2000		14	

Table 6 染色条件と废水

試料	染料			染色条件			废水			凝集沈殿処理後		
	染料	種属	濃度	濃度	染料	濃度	色調	pH	BOD	pH	BOD	脱色率
Acryl	Cathilon Yellow 3GLH	Cation	0.02%	owf	Ospinsalt TAN	3.0 % owf	light yellow	4.0	8.7 ppm	6.6	2.3 ppm	0.25
	Cathilon Yellow 3RLH		0.015		Ospinsalt ON Sodium acetate	0.5 1.2						
Polyester	Palanil Brilliant Blue BCF	Dis-	3.0	2.0	Disper TO		green	4.2	10.7	6.5	2.0	0.98
	Foron Brilliant Yellow 6GFL	perse	0.3	4.0	Acetic acid (80%)							
rayon	Direct Fast Orange S	Direct	3.3	0.24	Peletex FF		rad	7.1	14.1	6.6	1.4	0.96
	Direct Fast Scaret 4BS		0.2	4.0	Calgon Acetic acid (80%)							
Silk	Benzo New Blue 5BS	Direct	0.64	1.8	Scoroll K-400		black	5.1	12.2	6.6	3.0	0.99
	Kayarus Supra Brown RT		0.39	5.0	Sodium acetate							
	Benzo Brilliant Green GLSN		0.77	4.5	Sodium sulfate							
	Sirius Black VE Supranol Cynine G	Acid	0.64 0.26	2.3	Soaps Ammonium sulfate Acetic acid (80%)							

owf: based on weight of fiber

Table 7 電子の飛程と飛程内平均線量率

	段 数				
	1	2	3	4	5
飛程 $d_c$ ( $g/cm^2$ )	0.650	0.705	0.705	0.690	0.675
平均線量率 $\bar{I}$ (Mrad/sec/mA)	0.040	0.053	0.052	0.052	0.038

加速器は 2 MeV, 6 mA EBG 型

Table 8 各実験条件における線量

電 流 (mA)	液 流 量 ( $l/min$ )	全 線 量 $\times 10^2$ (Mrad)				
		1 段	2 段	3 段	4 段	5 段
0.47	5.0	0.70	1.72	2.71	3.67	4.36
	1.5	4.98	1.22	19.2	26.0	30.9
1.0	2.5	2.99	7.30	11.5	15.6	18.5
	5.0	1.49	3.65	5.75	7.80	9.27
	10.0	0.75	1.82	2.87	3.90	4.63
	1.5	9.96	2.43	38.3	52.0	61.8
2.0	2.5	5.98	1.46	23.0	31.2	37.1
	5.0	3.00	7.30	11.5	15.6	18.5
	10.0	1.49	3.65	5.75	7.80	9.27
	1.5	14.9	3.65	57.5	78.0	92.7
3.0	2.5	8.96	2.19	34.5	46.8	55.6
	5.0	4.48	11.0	17.2	23.4	27.8
	10.0	2.24	5.48	8.62	11.7	13.9
	1.5	14.9	3.65	57.5	78.0	92.7

Table 9 ガス吹き込み流量と液循環流量

	液 流 量 ( $l/min$ )	ガス吹き込み流量 ( $l/min$ )			
		0.5	1.0	2.0	3.0
循環流量	2.5	—	25.0	—	—
( $l/min$ )	5.0	18.2	25.0	31.6	32.0
	10.0	—	23.5	—	—

Table 10 実廃水試料とその組成

試料	染料	濃度	薬助剤	濃度
1	Kayacion Red A-8B	50 ppm	Sodium alginate	20 ppm
			Urea	40
			NaHCO <sub>3</sub>	30
			Anti-reducing agent	10
2	Kayacion Red A-8B	50	CMC	70
			Crystal gum	35
			NaClO <sub>3</sub>	2
			Tartric acid	2
			Talk	21
3	Sumikaron Yellow SE-5G	50	same as NO.2	
4	Nichilon Red 3RY	0.84 %owf	Ospinsalt ON	1.5 %owf
	Nichilon Red 5GB	0.84	Revelan R 15	1.2
	Cathilon Red 7BNH	0.24	Acetic acid(90%)	0.9
5	Nichromine Navy Blue SBB	6.0	Ionet LD 7	1.0
	Dianix Yellow Brown 2RFS	1.5		
6	Cathilon Yellow 3GLH	1.4	Revelan R 15	0.5
			Acetic acid(90%)	2.0
	Cathilon Brown 3GLH	0.12	Potassium dichromate	0.2
	Cathilon Brown GH	0.04		
7	Nichilon Red 3RY	0.88	Panalon NS	1.0
	Nichilon Red 5GB	0.66		
	Cathilon Red 7BNH	0.385		
	Cathilon Orange GLH	0.05		
8	Diacryl Yellow RN	0.88	Ospinsalt ON	1.0
	Diacryl Red MSN	1.76	Revelan R 15	0.5
	Diacryl Navy Blue SLN	0.396	Acetic acid(90%)	2.0
9	Direct Fast Yellow R(special)	1.0	Uniperol O	1.0
			Mirabilite	100.
	Sirius Supra Green BTL	0.5	NaHCO <sub>3</sub>	0.5
	Kayarus Supra Brown GTL	0.3		
	Kayarus Supra Brown G1	0.3		

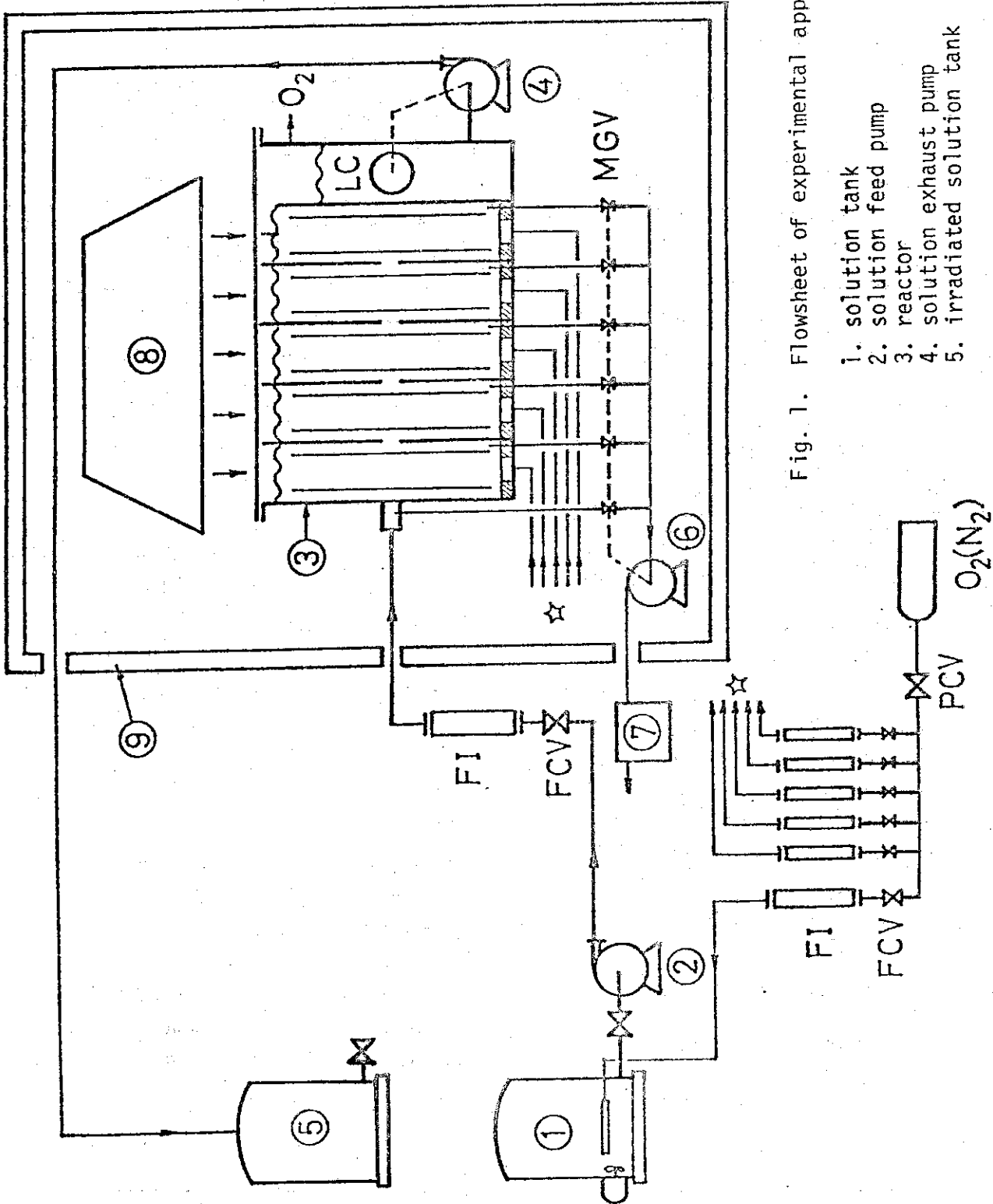


Fig. 1. Flowsheet of experimental apparatus.

- 1. solution tank
- 2. solution feed pump
- 3. reactor
- 4. solution exhaust pump
- 5. irradiated solution tank
- 6. sampling pump
- 7. analyzer
- 8. accelerator
- 9. hot cell.



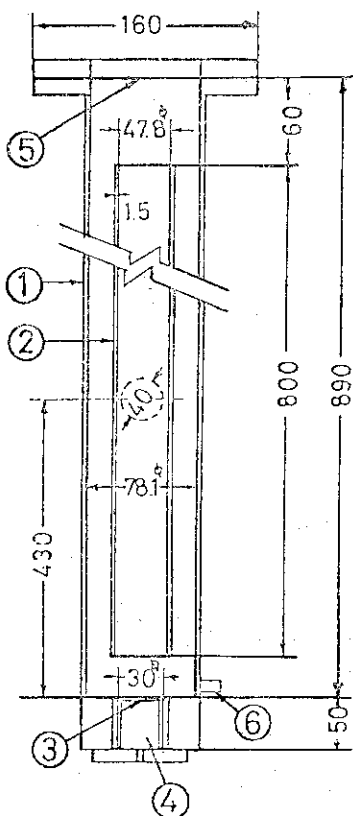


Fig. 2. Column unit

- |                     |                   |
|---------------------|-------------------|
| 1. outer tube       | 4. gas chamber    |
| 2. draft tube       | 5. beam entrance  |
| 3. perforated plate | 6. sample outlet. |

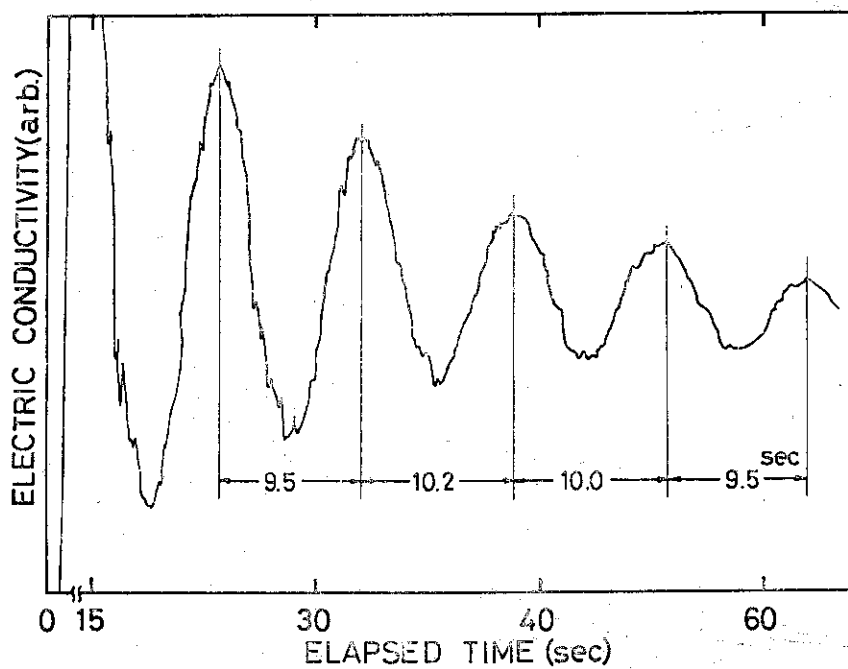


Fig. 3. Responce curve of electric conductivity.

gas bubbling rate 1.0 l/min  
 solution feed rate 5.0 l/min

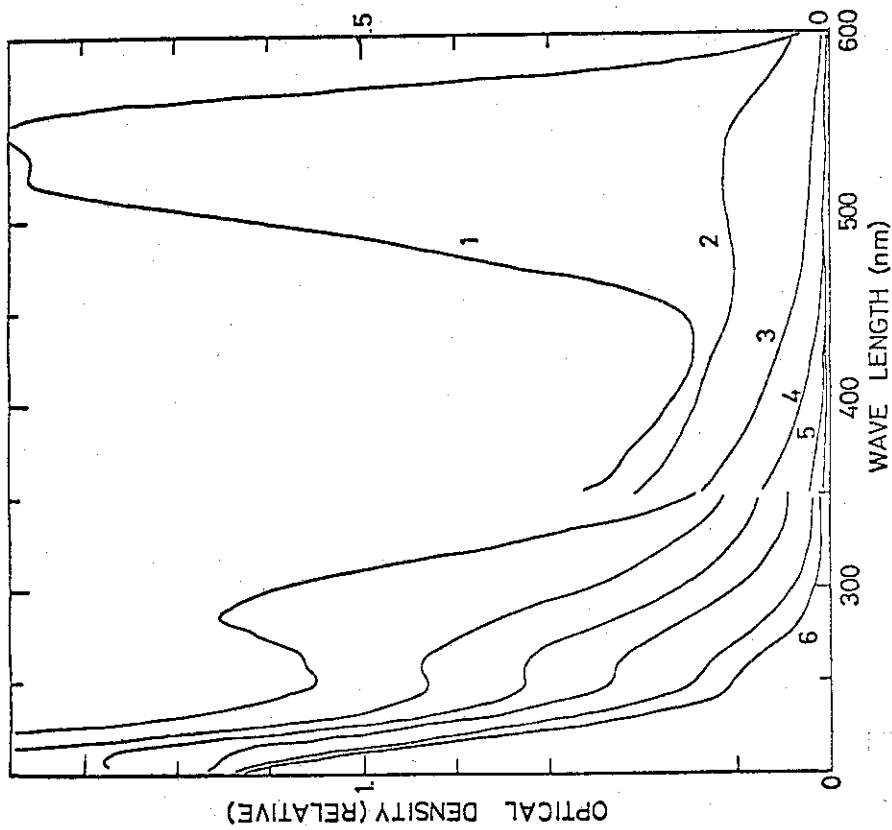


Fig. 4. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system.  
 sample No 1, dose rate  $10^5$  rad/h, dose : curve 1 no irradiation, curves 2-6 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 and 1.0 Mrad

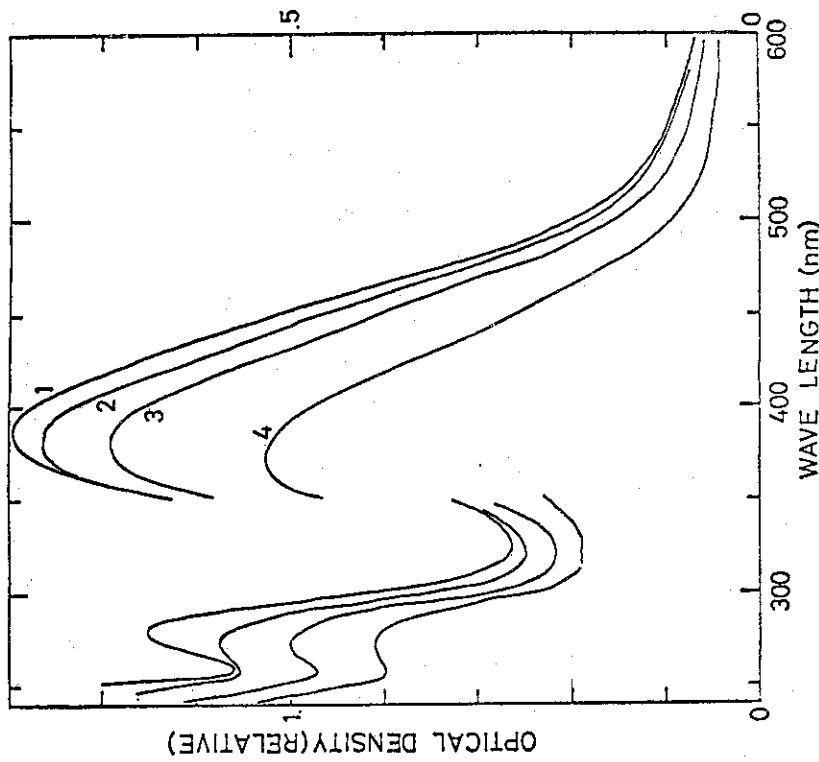


Fig. 5. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system.  
 sample No 3, others are the same as Fig.4

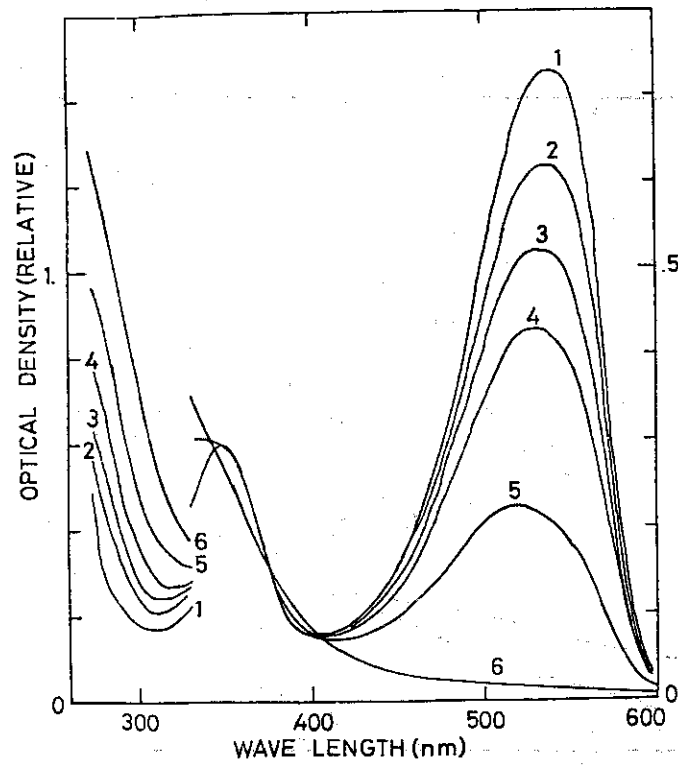


Fig. 6. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system.

sample No 4, others are the same as Fig. 4

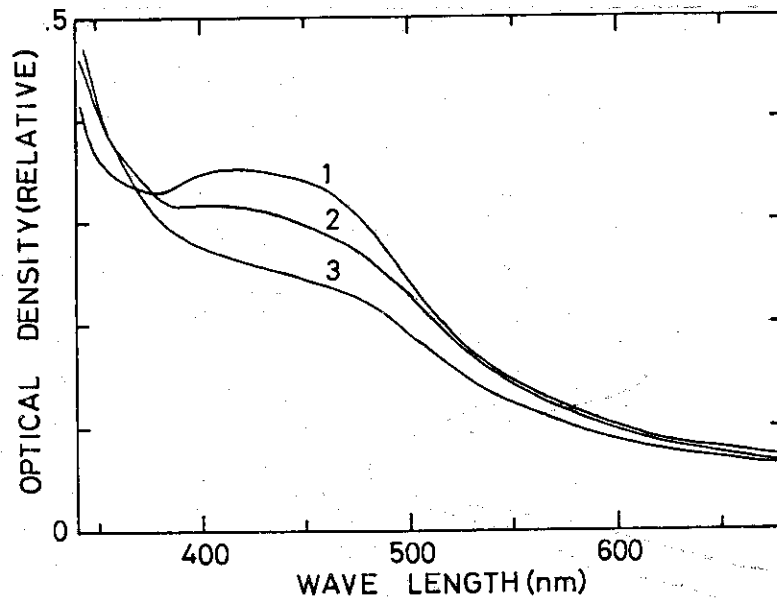


Fig. 7. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution

sample No 5, dose rate  $10^5$  rad/h, curve 1 no irradiation,  
 curve 2 1 Mrad irradiation in oxygen bubbling system,  
 curve 3 1 Mrad irradiation in nitrogen bubbling system

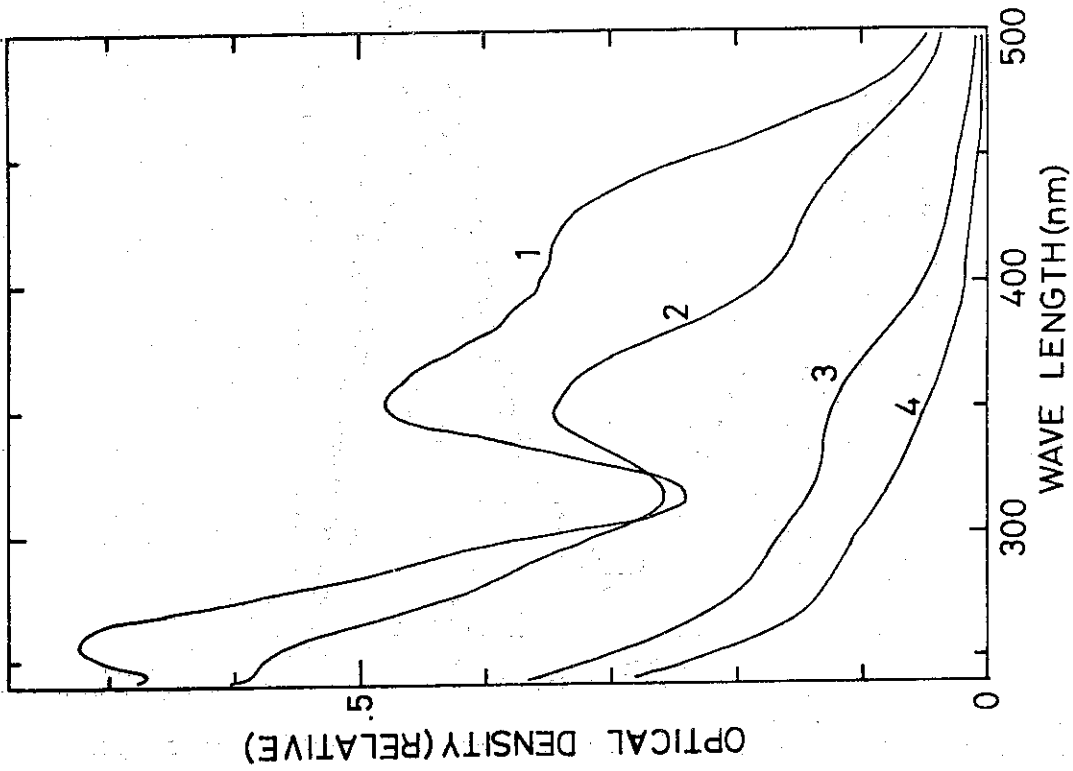


Fig. 9. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in nitrogen bubbling system. reaction conditions are the same as Fig. 8

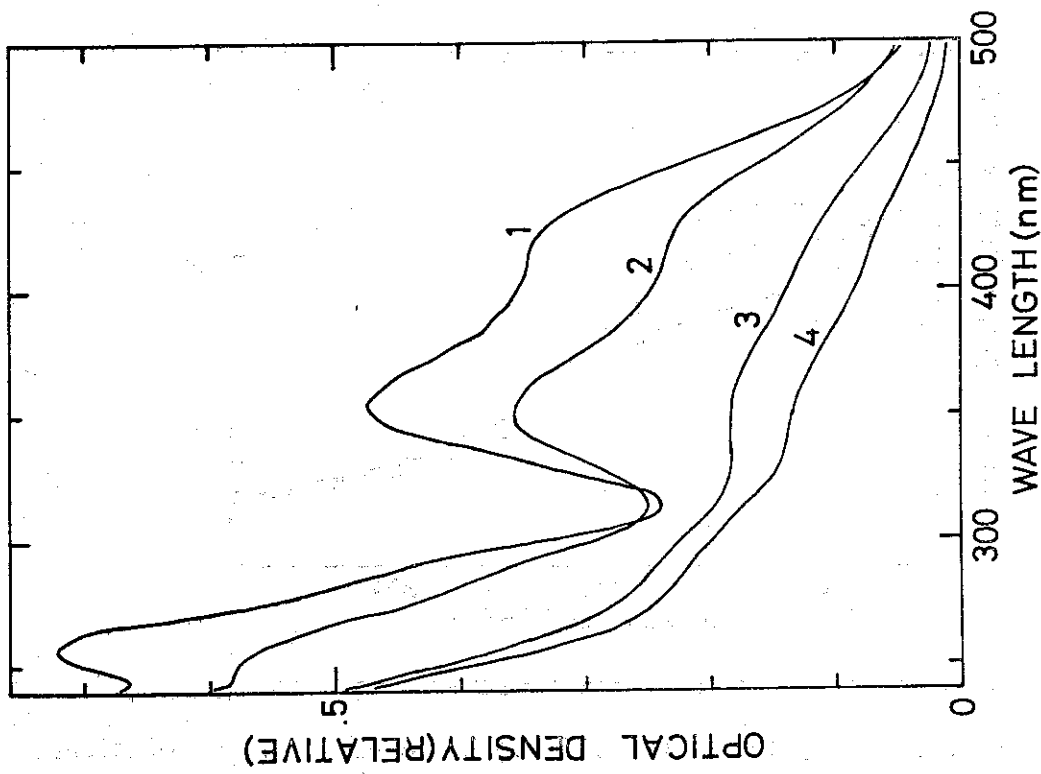


Fig. 8. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system. sample No 6, dose rate  $10^5$  rad/h, curve 1 no irradiation, curves 2-4 0.2, 0.6 and 1.0 Mrad

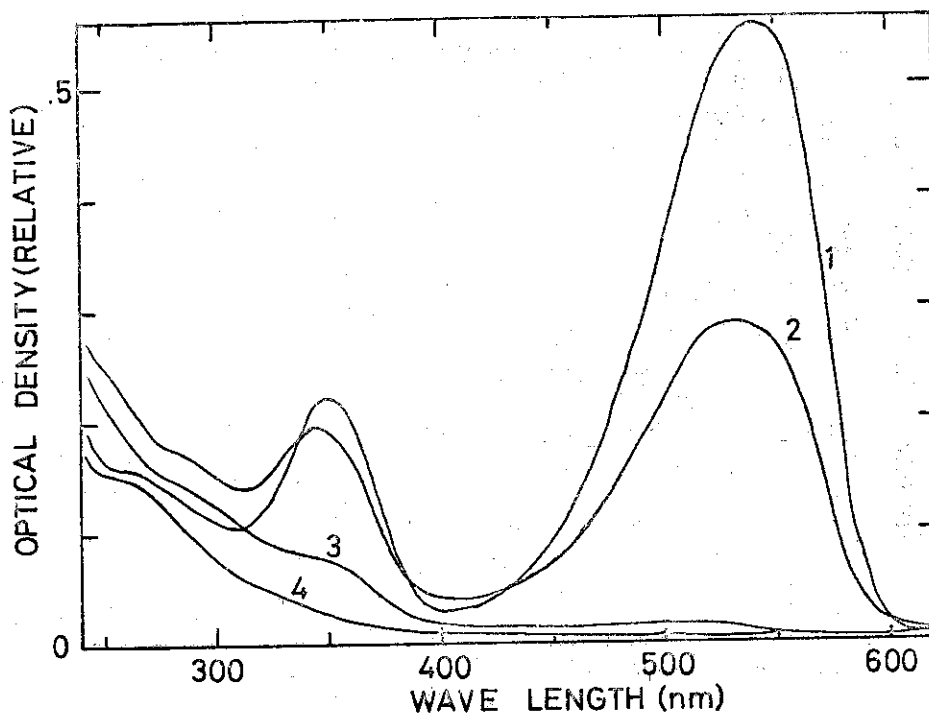


Fig. 10. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system.

sample No 7, dose rate  $10^5$  rad/h, curve 1 no irradiation, curves 2-4 0.3, 0.6 and 1.0 Mrad

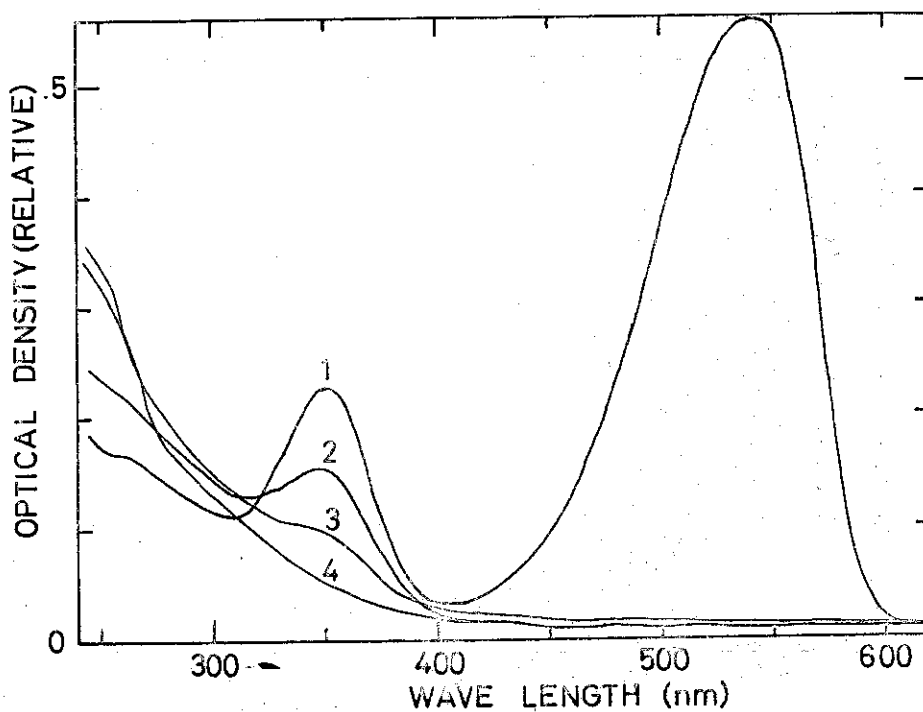


Fig. 11. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in nitrogen bubbling system.

reaction conditions are the same as Fig. 10

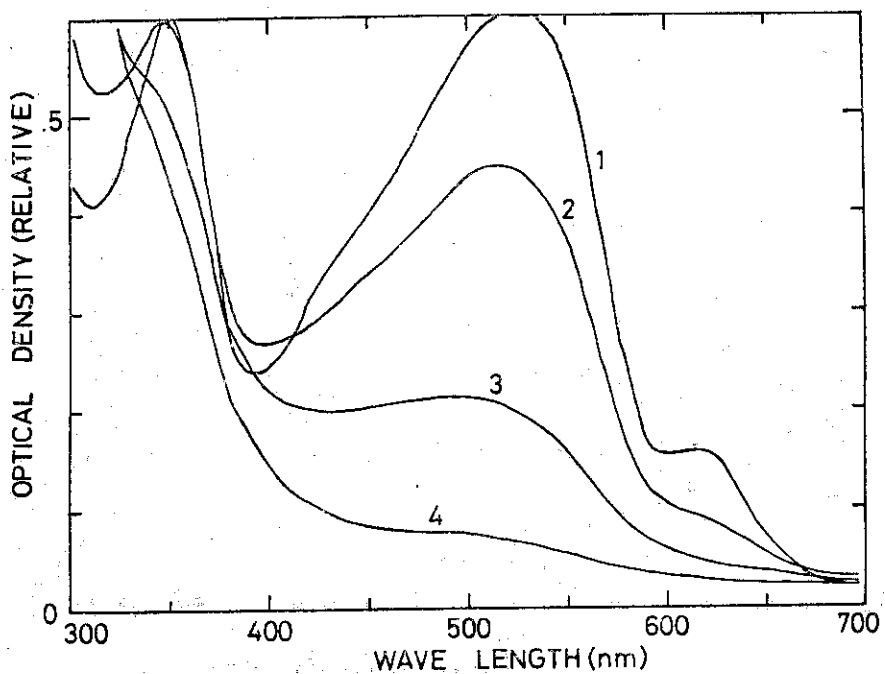


Fig. 12. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system.

sample No 8, dose rate  $10^5$  rad/h, curve 1 no irradiation, curves 2-4 0.2, 0.5 and 1.0 Mrad

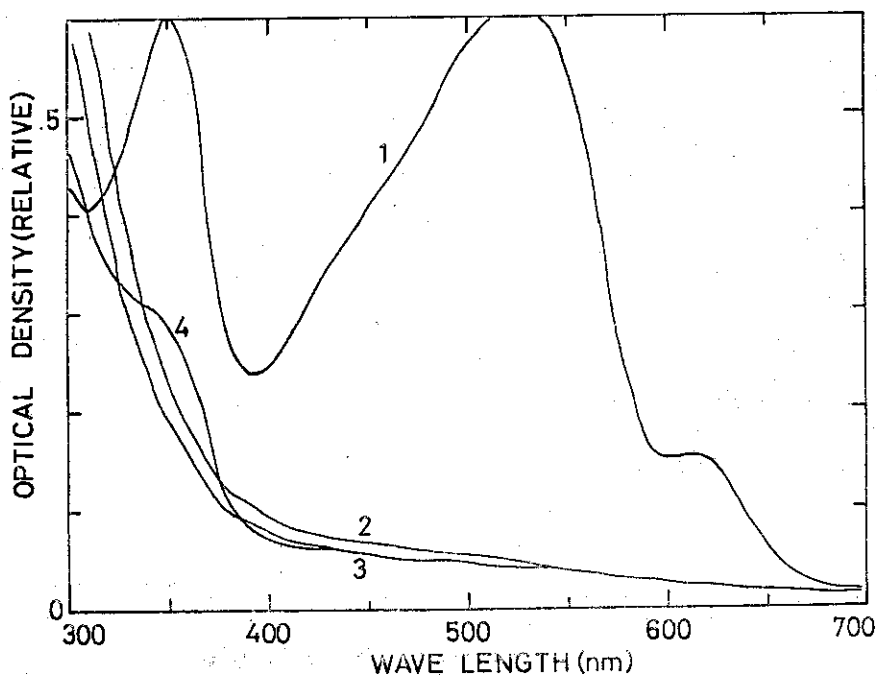


Fig. 13. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in nitrogen bubbling system.

reaction conditions are the same as Fig. 12

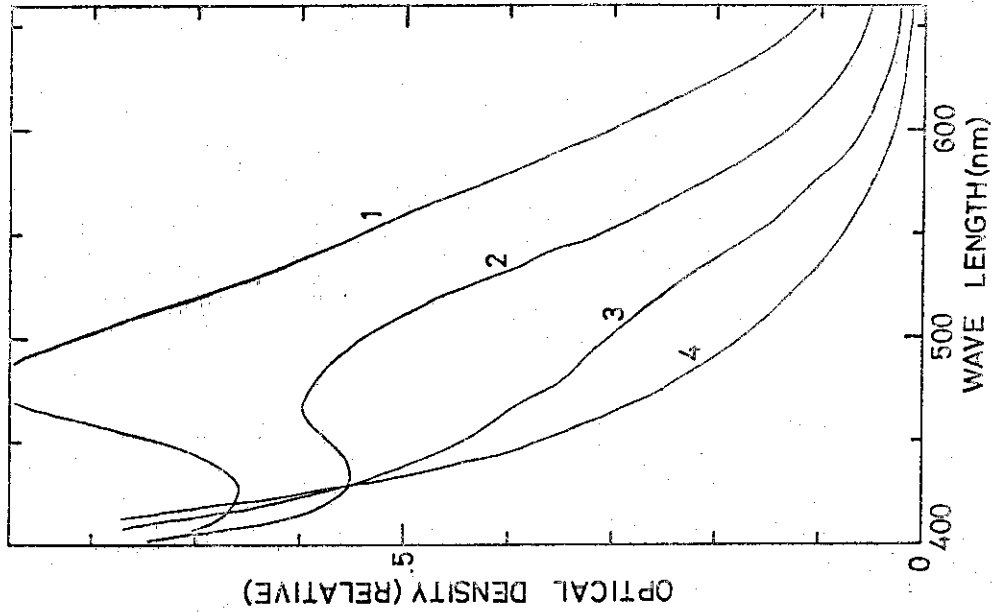


Fig. 15. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in nitrogen bubbling system. reaction conditions are the same as Fig. 14

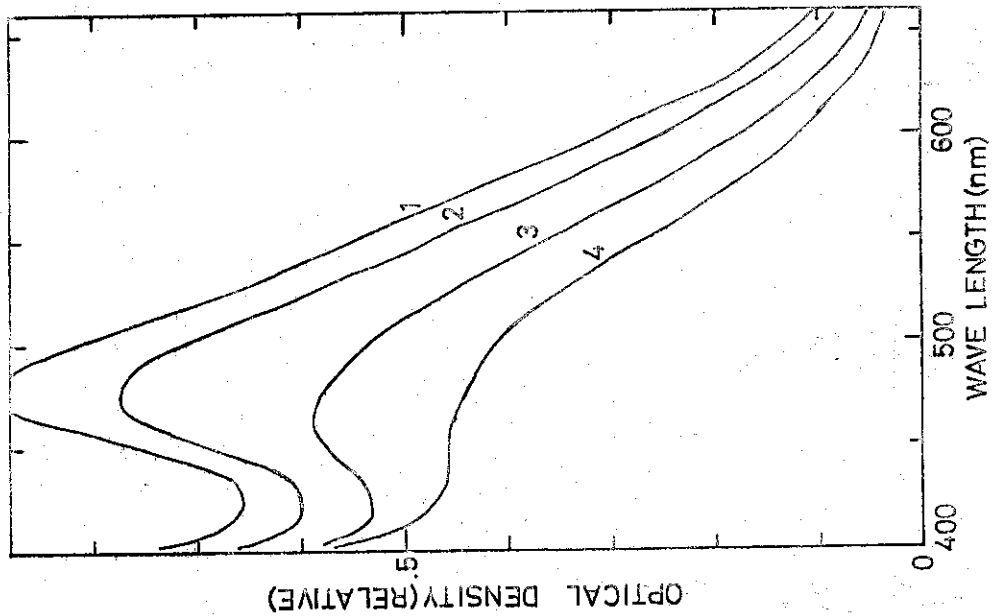


Fig. 14. Absorption spectra of  $\gamma$ -ray irradiated solution in oxygen bubbling system. sample No 9, dose rate  $10^5$  rad/h, curve 1 no irradiation, curves 2-4 0.2, 0.5 and 1.0 Mrad

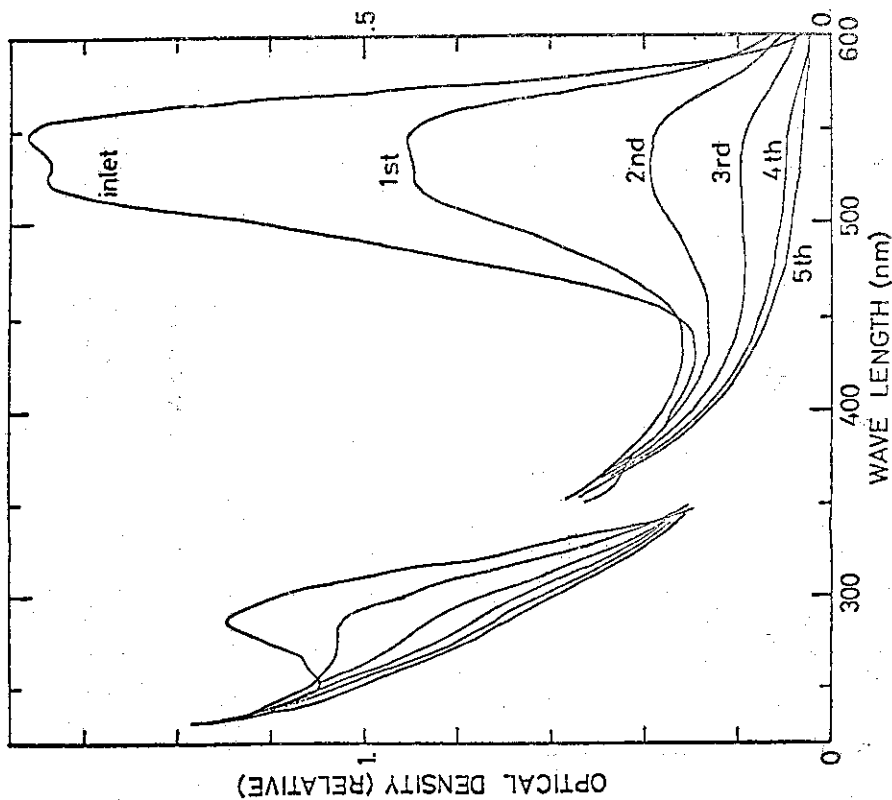


Fig. 17. Absorption spectra of electron-beam irradiated solution in nitrogen bubbling system.

reaction conditions are the same as Fig. 16

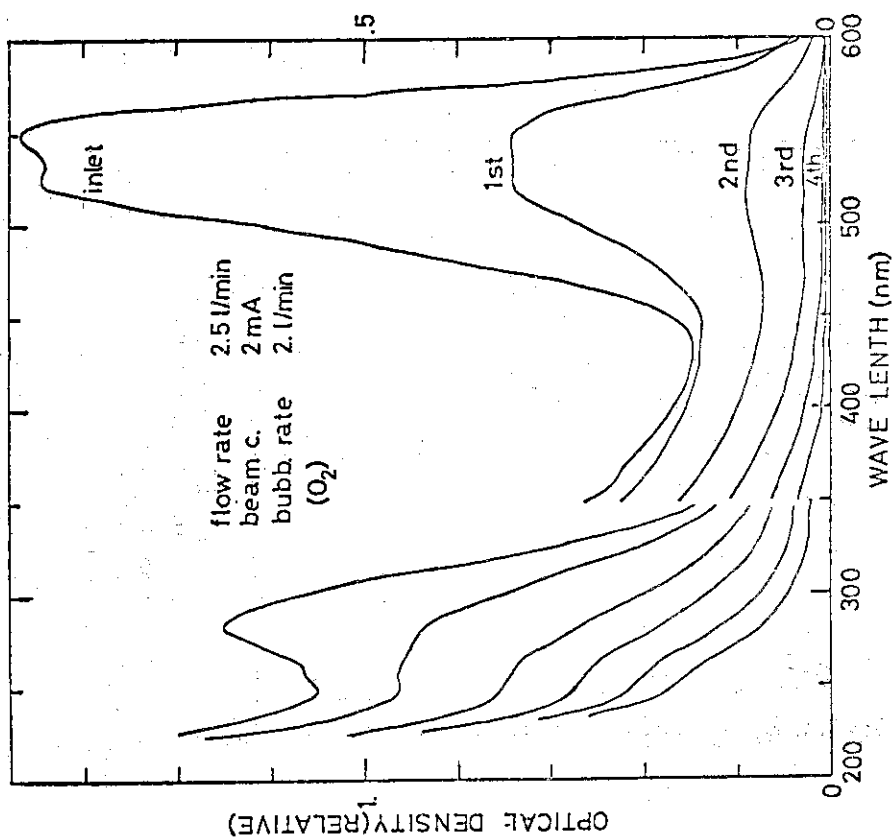


Fig. 16. Absorption spectra of electron-beam irradiated solution in oxygen bubbling system.

sample No 1, gas bubbling rate 2.0 l/min, solution feed rate 2.5 l/min, beam current 2 mA



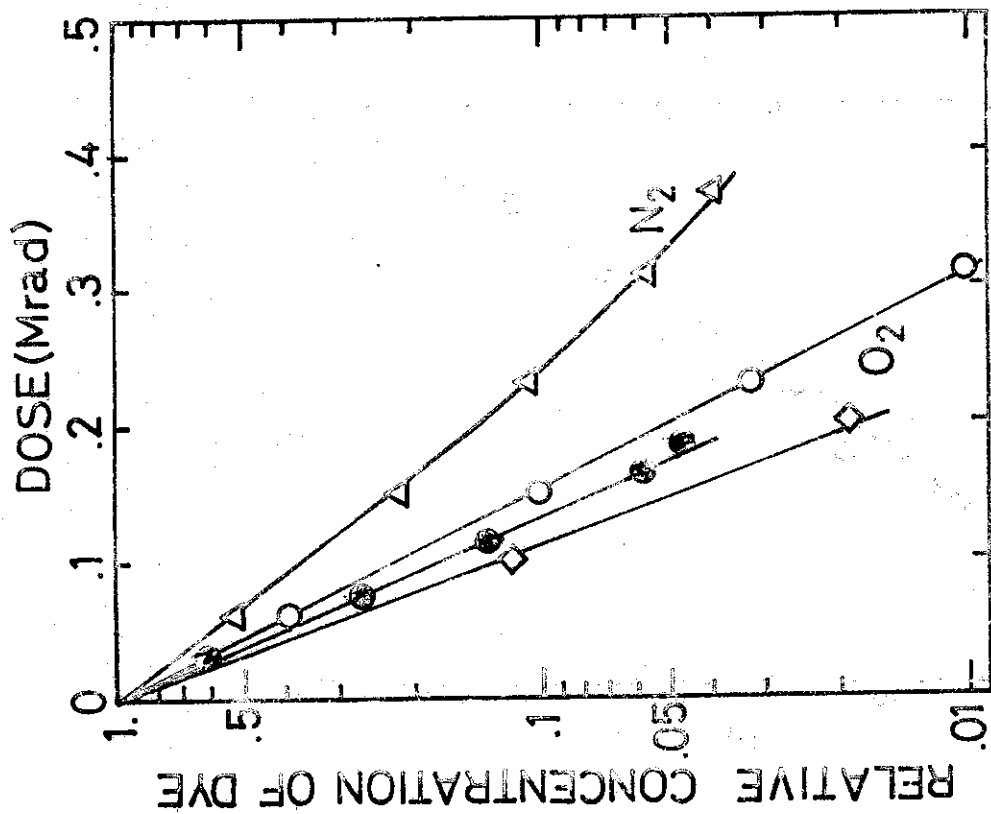


Fig. 18. Degree of decoloration vs. dose for various reaction conditions.

sample No 1, ( $\diamond$ )  $\gamma$ -ray in O<sub>2</sub>, ( $\circ$ ) electron in O<sub>2</sub>, 2.5  $\mu$ /min, ( $\bullet$ ) electron in O<sub>2</sub>, 5.0  $\mu$ /min, ( $\Delta$ ) electron in N<sub>2</sub>, 2.5  $\mu$ /min

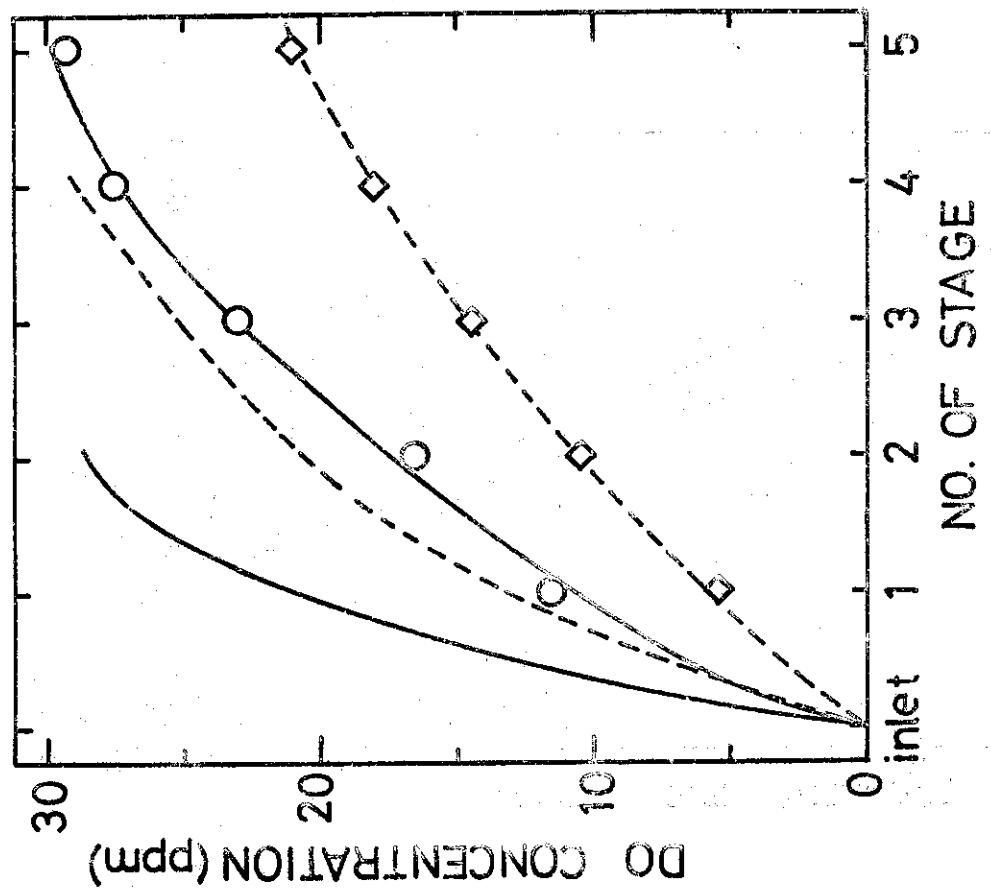


Fig. 19. DO concentration in each column.

sample No 1, oxygen bubbling rate 2.0  $\mu$ /min, solution feed rate 2.5, --- 5.0  $\mu$ /min at no irradiation, --- 2.5, --- 5.0  $\mu$ /min at 2 mA

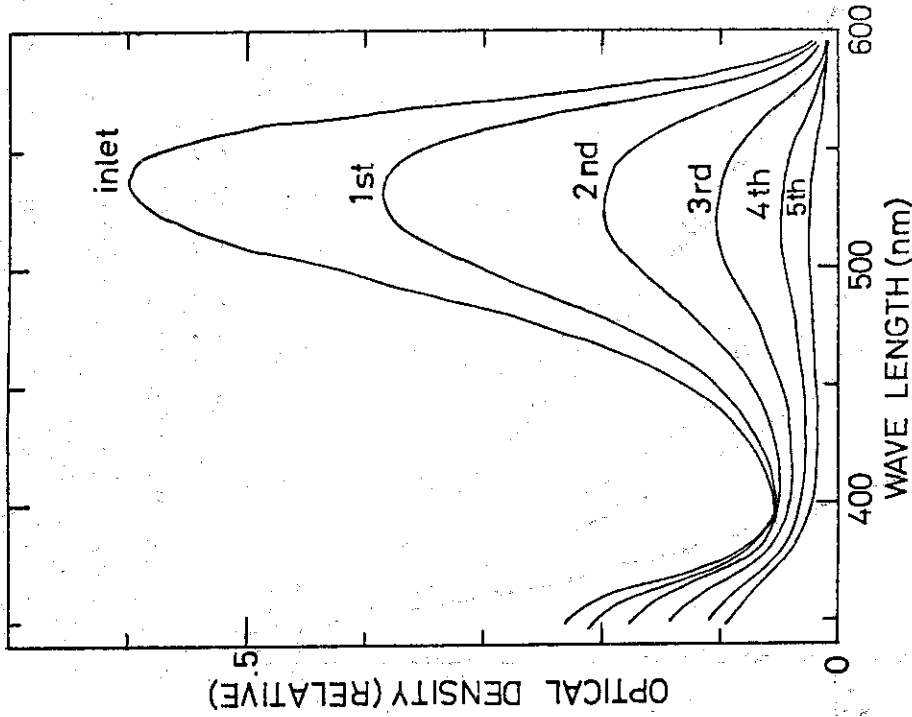


Fig. 21. Absorption spectra of electron-beam irradiated solutions from each column in oxygen bubbling system.

sample No 4, other conditions are the same as Fig. 16

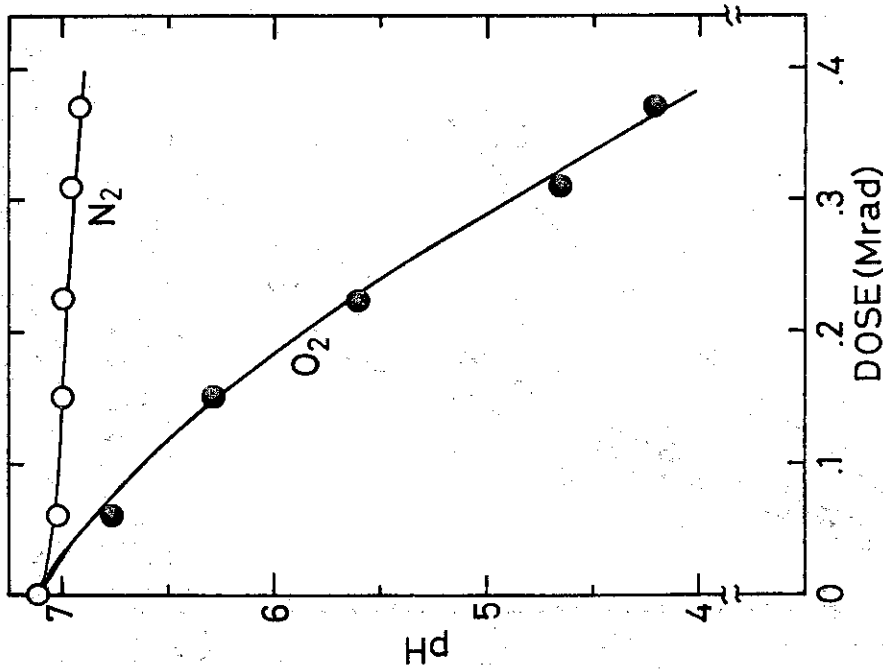


Fig. 20. Change of pH with irradiation.

sample No 1, gas bubbling rate 2.0  $\ell$ /min, solution feed rate 2.5  $\ell$ /min, beam current 2 mA

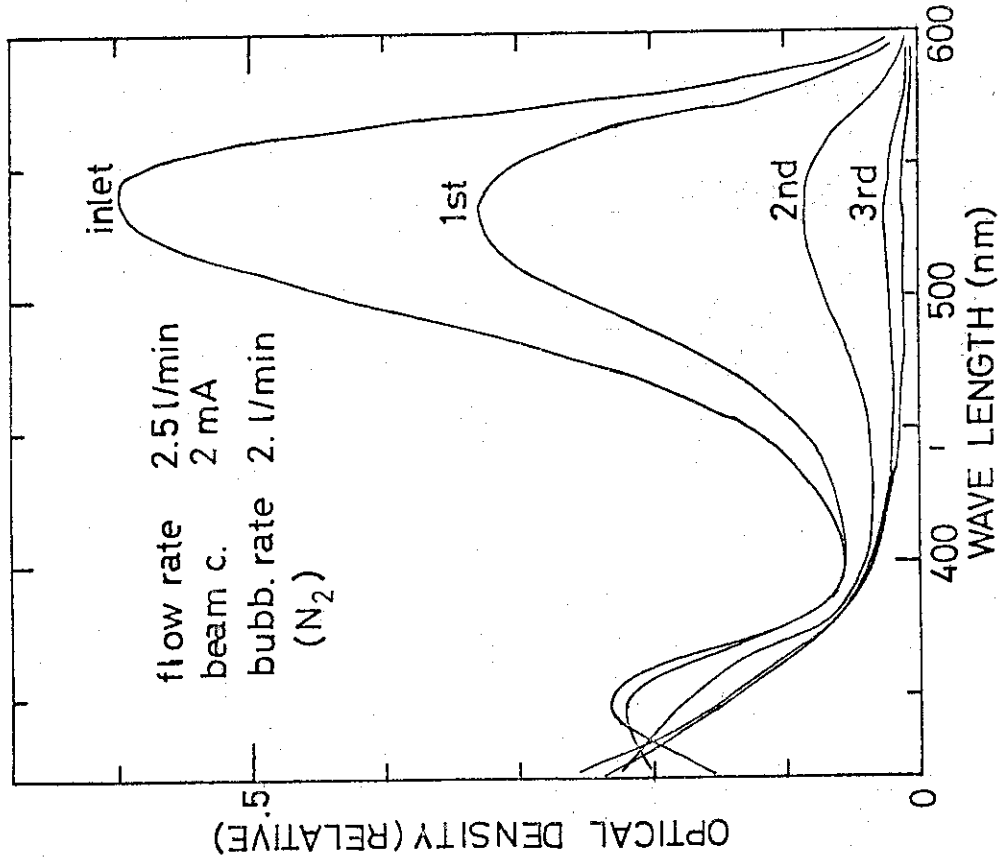


Fig. 22. Absorption spectra of electron-beam irradiated solution from each column in nitrogen bubbling system.

reaction conditions are the same as Fig. 21

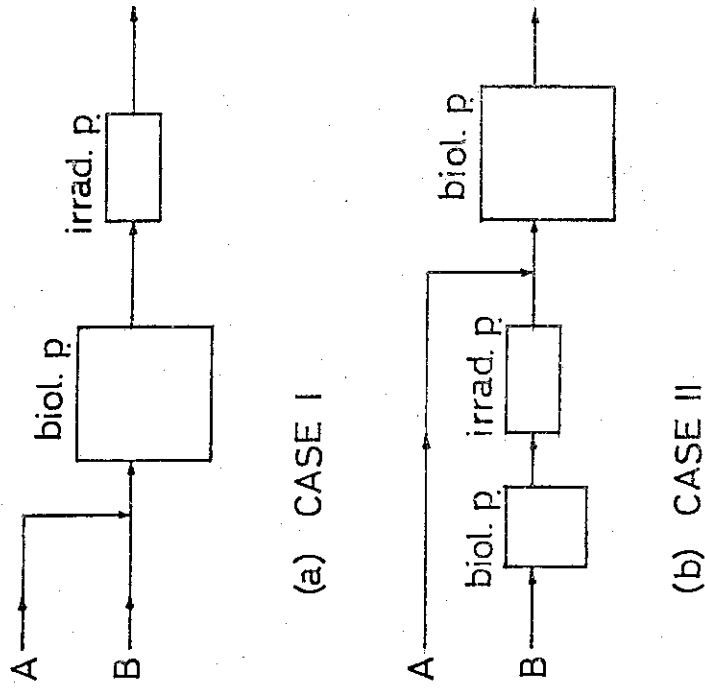


Fig. 23. Hybrid systems with biological and radiation treatment processes.

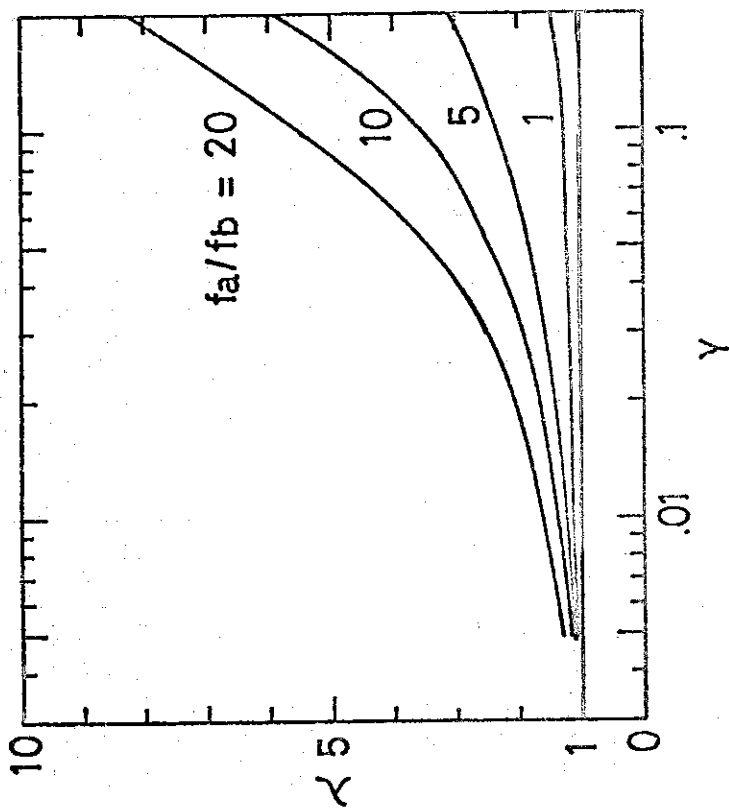


Fig. 24.  $\lambda$  vs.  $Y$

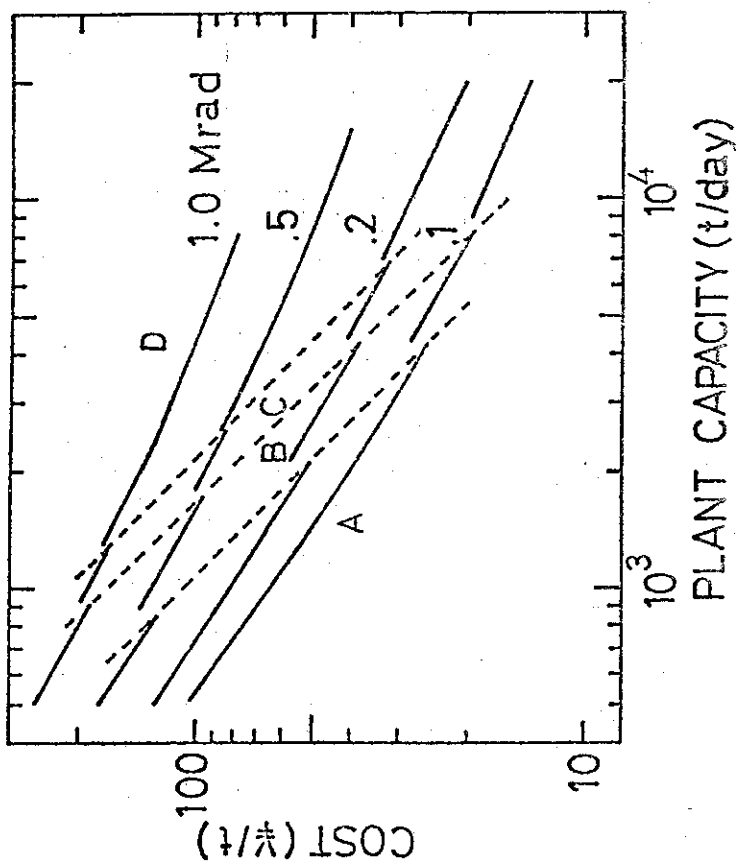


Fig. 25. Irradiation cost by an accelerator as a function of plant capacity.

Output : <A 50, B 50-100, C 100-150, D >150 kw

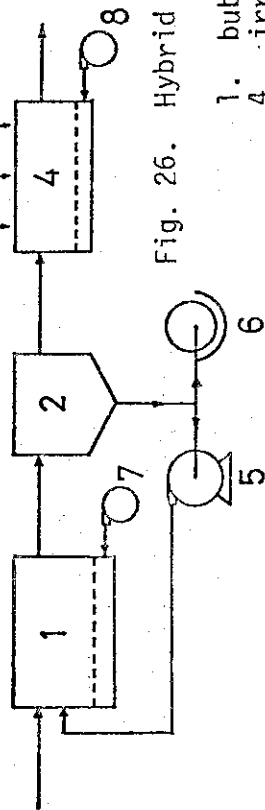


Fig. 26. Hybrid system assumed for cost estimation.

- 1. bubbling vessel, 2. sedimentation vessel, 3. accelerator,
- 4. irradiation vessel, 5. sludge pump, 6. dehydrator,
- 7, 8. blowers