

JAERI-M
93-007

酸素過飽和電子線照射法による
汚泥脱離液処理の研究

1993年2月

細野 雅一・新井 英彦・藍沢 正樹*・下岡 敏雄*
山本 一郎*・清水 建*・杉山 昌**

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷株

酸素過飽和電子線照射法による汚泥脱離液処理の研究

日本原子力研究所高崎研究所環境・資源利用研究部

細野 雅一・新井 英彦・藍沢 正樹*・下岡 敏雄*

山本 一郎*・清水 建*・杉山 昌**

(1993年1月6日受理)

下水汚泥の脱水工程等から生じる汚泥脱離液は、生物によって分解されにくい有機成分を含んでいるため、従来の活性汚泥法では処理が困難であり、化学的酸素要求量(COD)を30mg/l以下に低減する技術が要望されている。電子線照射によれば、水中のこれらの有機物も生物が分解し易い有機酸等に酸化することができる。しかし、この酸化を効率よく進めるためには、水中に十分な濃度の溶存酸素が存在することが必要である。そこで、本研究では、3気圧までの加圧下で酸素を高濃度に溶存させた後に電子線照射を連続的に行うことが可能な試験装置を製作し、これを用いて汚泥脱離液の処理法を検討した。先ず、放射線によるアゾ染料(Acid Red 265)の230nmにおける吸光度の減少に対する溶存酸素濃度の効果を調べ、酸素3気圧加圧では14kGyまで十分な酸素が供給できることを明らかにした。次いで、本処理法を用いて、皮革工場廃水から生じた汚泥脱離液について処理試験を行った。しかし、この汚泥脱離液には高濃度の亜硝酸が含まれていたので、制限曝気活性汚泥法により前処理し亜硝酸を除去した。この処理により、CODは200mg/lから53mg/lに低減した。この前処理済み汚泥脱離液を酸素過飽和状態で照射し、生分解度の変化を調べた。その結果、7kGy照射後、生物処理を行うことにより、CODは30mg/lに低減された。

高崎研究所：〒370-12 群馬県高崎市綿貫町1233

* 環境エンジニアリング株式会社

** 古河電気工業株式会社

Treatment Test of Supernatant from Sewage Sludge by Irradiation of
High Energy Electron Beams under Supersaturation with Oxygen

Masakazu HOSONO, Hidehiko ARAI, Masaki AIZAWA^{*}
Toshio SHIMOOKA^{*}, Ichiro YAMAMOTO^{*}, Ken SHIMIZU^{*}
and Masashi SUGIYAMA^{**}

Department of Radiation Research for Environment and Resources
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received January 6, 1993)

Supernatant comes from dewaterization of sewage sludge, and contains biologically non-degradable organics. Therefore, it is hard to be treated by conventional activated sludge method. The development of a new technology is required to decrease the chemical oxygen demand (COD) effectively below 30 mg/L. Irradiation of high energy electron beams can convert non-degradable organics in water into substances which are biodegradable. However, sufficient dissolved oxygen in water is needed to induce oxidation effectively. In the present study, the treatment of supernatant was studied using an apparatus which can be irradiated by high intensity electron beams in flow system under supersaturation with oxygen by pressurization up to 3 atms. The dependence of oxygen concentration on the reduction in absorbance at 230 nm of azo dye (Acid Red 265) aqueous solution was examined, and it was clarified that sufficient oxygen was supplied in the solution up to about 14 kGy under 3 atms of oxygen. Radiation treatment of supernatant which came from the leather works was carried out using the above apparatus. However, as this supernatant contained high concentration of nitrite, the nitrite was removed

* Kankyo Engineering Co., Ltd.

** The Furukawa Electric Co., Ltd.

by limited aeration activated sludge method. By this pretreatment, COD was reduced from 200 mg/L to 53 mg/L. Then, the biodegradability of supernatant irradiated under supersaturation with oxygen was examined. The final COD of the supernatant was reduced below 30 mg/L by the combined method of irradition of 7 kGy and biological treatment.

Keywords: Environmental Science, Radiolysis, Supernatant, Electron Beams, Oxygen, Supersaturation, Azo Dye, Acid Red 265, COD, BOD, Biodegradability

目 次

1. 緒 論	1
2. 酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置の製作及び特性	1
2.1 はじめに	1
2.2 実 験	2
2.3 結果と考察	3
2.4 むすび	4
3. 汚泥脱離液の処理試験	5
3.1 はじめに	5
3.2 電子線照射による処理（Ⅰ）	5
3.3 電子線照射による処理（Ⅱ）	7
3.4 むすび	9
謝 辞	10
参考文献	10

Contents

1. Preface	1
2. Apparatus for Electron Beam Irradiation Treatment of Supernatant under Oxygen Supersaturation and Its Applicability	1
2.1 Introduction	1
2.2 Experimental	2
2.3 Results and Discussion	3
2.4 Conclusion	4
3. Treatment of Supernatant	5
3.1 Introduction	5
3.2 Treatment (I)	5
3.3 Treatment (II)	7
3.4 Conclusion	9
Acknowledgement	10
References	10

1. 緒 論

下水処理場において、汚泥の濃縮あるいは脱水処理で生じる脱離液は、生物難分解性有機成分を多量に含んでいるため、通常の活性汚泥処理では処理が困難となっている。現在、汚泥脱離液は通常下水処理場の活性汚泥槽に戻して再度生物処理された後、大量の下水放流水で希釈され、河川等に放流されている。

しかしながら、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海等の閉鎖性水域に放流する場合、放出水中の汚濁物濃度とともに、汚濁物の総量が問題となる。また、各下水処理場から発生する汚泥を一箇所に集めて集中処理する例もある。この場合、希釈に下水放流水を利用することができない。このため、汚泥脱離液を処理してその化学的酸素要求量（COD）を 30 mg/l 程度以下に低減する技術が要望されている。

これまでの著者等の研究で、エチレングリコール等の生物分解性の乏しい有機物を含む水溶液も、溶存酸素の共存下で電子線あるいはガンマ線を照射すると、生物分解性が著しく向上すること¹⁾及びこの生物分解性の向上が水の照射分解で生じる酸化性の強いOHラジカルにより水中の有機分子が酸化され、微生物が分解しやすい易分解性の有機酸等へ変化するためであることを明らかにした。

そこで、著者等は、このような放射線照射による生物分解性の向上に着目して、都市下水の処理から発生する消化汚泥脱離液の電子線処理を検討し、前処理として生物処理した後、酸素を照射容器の底部より吹込み試験水を循環させながら電子線照射を行うことが可能なバッチ式照射容器を用いて $8 \sim 10\text{ kGy}$ 照射し、さらに生物処理することによりCODを 30 mg/l 以下に低減できることを明らかにした^{2), 3)}。

しかしながら、この方法を実際の大量の汚泥脱離液の処理に適用可能とするには、汚泥脱離液に酸素を十分に供給しながら電子線を連続的に照射することができる流通式照射装置が必要である。本研究では、これらの課題を解決する方法として、1～3気圧の酸素加圧下で試験水中に酸素を高濃度に溶解し、ノズルから吐出させた後、直ちに電子線を照射することのできる装置（酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置）を製作して、汚泥脱離液の電子線照射を行うと共に生物処理との組合せによる処理試験を行った。

2. 酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置の製作及び特性

2. 1 はじめに

電子線により廃水等を照射する場合、過酸化物の生成等により水中の溶存酸素は急速に消費される。例えば、水中の溶存酸素は、空気飽和の場合は、 400 Gy 程度の照射により、1気圧の酸素

1. 緒 論

下水処理場において、汚泥の濃縮あるいは脱水処理で生じる脱離液は、生物難分解性有機成分を多量に含んでいるため、通常の活性汚泥処理では処理が困難となっている。現在、汚泥脱離液は通常下水処理場の活性汚泥槽に戻して再度生物処理された後、大量の下水放流水で希釈され、河川等に放流されている。

しかしながら、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海等の閉鎖性水域に放流する場合、放出水中の汚濁物濃度とともに、汚濁物の総量が問題となる。また、各下水処理場から発生する汚泥を一箇所に集めて集中処理する例もある。この場合、希釈に下水放流水を利用することができない。このため、汚泥脱離液を処理してその化学的酸素要求量（COD）を 30 mg/l 程度以下に低減する技術が要望されている。

これまでの著者等の研究で、エチレングリコール等の生物分解性の乏しい有機物を含む水溶液も、溶存酸素の共存下で電子線あるいはガンマ線を照射すると、生物分解性が著しく向上すること¹⁾及びこの生物分解性の向上が水の照射分解で生じる酸化性の強いOHラジカルにより水中の有機分子が酸化され、微生物が分解しやすい易分解性の有機酸等へ変化するためであることを明らかにした。

そこで、著者等は、このような放射線照射による生物分解性の向上に着目して、都市下水の処理から発生する消化汚泥脱離液の電子線処理を検討し、前処理として生物処理した後、酸素を照射容器の底部より吹込み試験水を循環させながら電子線照射を行うことが可能なバッチ式照射容器を用いて $8 \sim 10\text{ kGy}$ 照射し、さらに生物処理することによりCODを 30 mg/l 以下に低減できることを明らかにした^{2), 3)}。

しかしながら、この方法を実際の大量の汚泥脱離液の処理に適用可能とするには、汚泥脱離液に酸素を十分に供給しながら電子線を連続的に照射することができる流通式照射装置が必要である。本研究では、これらの課題を解決する方法として、1～3気圧の酸素加圧下で試験水中に酸素を高濃度に溶解し、ノズルから吐出させた後、直ちに電子線を照射することのできる装置（酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置）を製作して、汚泥脱離液の電子線照射を行うと共に生物処理との組合せによる処理試験を行った。

2. 酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置の製作及び特性

2. 1 はじめに

電子線により廃水等を照射する場合、過酸化物の生成等により水中の溶存酸素は急速に消費される。例えば、水中の溶存酸素は、空気飽和の場合は、 400 Gy 程度の照射により、1気圧の酸素

飽和の場合には、2 kGy 程度の照射により消費尽くされる。一般に、放射線照射により水中の有機物が効率的に酸化分解されるためには、十分な酸素が水中に存在することが必要である¹⁾。また、多くの場合、廃水の処理には、10 kGy前後の線量を必要とする。従って、電子線照射により廃水中の有機物を効率的に酸化分解するためには、照射中の酸素供給が必須となる。しかしながら、水中への酸素の溶解速度は遅いため電子線照射中の水に酸素を高速に溶解させることは極めて困難である。

この問題に対して、川上等⁴⁾や鈴木等⁵⁾及び橋本等^{6), 7)}は、大気圧下で酸素ガスを吹込み試料を循環させながら酸素を供給する方式の二重管式気泡塔照射容器を用いて、電子線照射による染料水溶液の脱色あるいは水溶液中のフェノールの酸化分解について研究を行い、これらの廃水の電子線照射処理にこの方式の照射容器が有効であることを明らかにした。

一方、著者等は酸素加圧下で試験水に酸素を溶解させることにより、高濃度の酸素溶存状態が得られることに注目した。この高濃度の酸素溶存状態は圧力を大気圧に戻しても短時間であれば過飽和状態を保つことが可能である。そこで、この原理を用いて、照射前に試料溶液に加圧下で酸素を高濃度に溶解させた後、ノズルから試料を吐出させ、直ちに電子線照射を行う方式を考案した。また、鈴木等⁵⁾によれば、アゾ染料 (Acid Red 265) 水溶液の230 nmでの吸光度は、溶存酸素の存在しない場合には放射線照射では僅かしか減少しない。そこで、本方式による照射中の酸素供給の程度を確かめる方法として、Acid Red 265水溶液について、酸素過飽和状態での吸光度減少に対する電子線照射の効果を 0~20 kGy の広い線量範囲で検討した。

2. 2 実 験

2.2.1 試料

実験には、日本化薬(株)製 Acid Red 265 (C. I. 18129, Kayaku Acid Red Brilliant Red BL, C₂₄H₁₉O₉N₃S₃N a₂ = 617.55) を精製しないでそのまま蒸留水に溶解させて染料濃度500mg/l (= 0.53 mmol) の水溶液を調製して用いた。

2.2.2 酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置

試料の電子線照射には、Fig. 1 に模式的に示した装置を用いた。この装置は、加圧溶解タンク (Photo. 1), 照射部 (Photo. 2) 及びサンプリング部 (Photo. 3) よりなる。加圧溶解タンク (容量 100 l) では、酸素ガスはタンク底部の散気板を通して試料中に供給され、ゲージ圧で 2 気圧 (全圧力 3 気圧) までの加圧が可能である。また、このタンクは、コンタクト型圧力計と電磁弁を有している。これにより、酸素溶解時のタンク内の圧力を一定に制御すると共に、試料排出時の圧力減少を自動的に補い、タンク内の圧力を一定に保つことができる。照射部は試料を吐出するステンレススチール製の矩形ノズル (縦 3 mm × 横 20 mm) と 桿状の水路 (幅 20 mm, 長さ 300 mm) からなる。試料の流量は、Fig. 1 の流量調節バルブで制御される。また、サンプリング部では、照射された染料水溶液を遠隔操作により 4 個のポリエチレン製のタンクに採取するが可能である。

2.2.3 照射及び線量測定

加圧溶解タンクで酸素を溶解し溶存酸素濃度が一定値に到達した試料は、照射部のノズルから水平にセットされた樋状の水路内に吐出され、直ちに（1秒以内に）電子線が照射された後、サンプリングされる。水路部の上部は大気に開放されており、照射に際しては $3\text{ }\mu\text{m}$ 厚みのアルミニウムホイルで覆い、水の飛沫を防いだ。

照射水の線量は、 C T A フィルム線量計（平均厚さ $122\text{ }\mu\text{m}$ 、密度 1.29 g/cm^3 ⁸⁾を用いて、試料の水流方向の線量分布及び水深方向の線量分布並びに照射ゾーンにおける試料の滞在時間から平均の線量として求めた。水流方向の線量分布は、厚さ 10 mm の木片の表面に貼った C T A フィルムを水路中に置いて電子線を照射して求めた。また、水深方向の線量分布は、短冊状の C T A フィルムを重ねて水路内の電子線照射部に置いて電子線照射を行って求めた。

実験では、試料の流量を $1\text{ l}/\text{分}$ もしくは $2\text{ l}/\text{分}$ で一定に保ったまま、ビーム電流を $2\sim 14\text{ mA}$ に変化させて線量を $2.5\sim 17.5\text{ kGy}$ に変えた。この照射電流の変化に応じて、線量率は $0.26\text{ kGy/s}\sim 1.8\text{ kGy/s}$ に変化した。試料は、水路部の全域にわたって均一な水深で流れ、 $1\text{ l}/\text{分}$ 及び $2\text{ l}/\text{分}$ における平均の水深はそれぞれ 3 mm 及び 5 mm であった。また、照射中に十分な酸素が供給される例として、ガンマ線照射実験も行った。この場合、予め大気圧下で酸素ガスを 20 分間 供給し溶存酸素濃度を高めた試料を容量 200 ml のステンレススチール製容器に採取し、酸素ガスを $100\text{ ml}/\text{分}$ で供給しながらガンマ線照射を行った。この場合、線量率は最も高い場合で 9 kGy/h ($= 2.5\text{ Gy/s}$) であった。

2.2.4 分析

照射試料の吸光度の測定には、島津製作所製の自記紫外可視分光光度計 U V - 3 6 5 型を用いた。また、溶存酸素濃度は、加圧溶解タンクの試料中及び照射部とサンプリング部の接続部に設置したセンサーを通して飯島精密工業（株）製溶存酸素モニター M C - 7 0 0 0 W 型を用いて測定した。

2.3 結果と考察

窒素 1.5 気圧 、空気 1.5 気圧 、酸素 1.5 気圧 及び 3 気圧 加圧下での試料中の溶存酸素濃度は、それぞれ 0.1 、 13 、 67 、 107 mg/l となり、酸素分圧及び酸素加圧圧力に比例して増加した。 Acid Red 265の水溶液は、 542 nm 、 310 nm 及び 230 nm に極大をもつ吸収スペクトルを示す。 542 nm の吸収が染料の主となる吸収で、アゾ基による吸収とされている。 310 nm の吸収は助色団による吸収、 230 nm の吸収は芳香環に起因するものと考えられている⁵⁾。窒素、空気及び酸素加圧下で電子線照射を行ったときのスペクトルの変化は、鈴木等⁵⁾の結果と同様であり、いずれの条件の場合にも照射により 542 nm 及び 310 nm の吸光度は、 230 nm の吸光度より照射により速やかに減少した。ここでは、2.1項で述べたように、吸光度の減少が照射中の溶存酸素濃度に依存することが分っている⁵⁾ 230 nm の吸光度の変化についてのみ考察することにする。

Fig. 2 に染料水溶液を窒素及び種々の酸素圧力で、かつ流量 $1\text{ l}/\text{分}$ で供給しながら照射したときの 230 nm における吸光度の減少率と線量との関係を示した。図中にはガンマ線照射による結

果(●)も示した。図に見られるように、溶存酸素の存在しない場合には、230 nmの吸光強度は照射よって少ししか減少せず、5~12 kGyではほぼ6%で一定である。これに対して、酸素加圧下で溶存酸素濃度を高めて照射した場合には、15 kGyまでは減少率は線量とほぼ比例して増加する。特に、酸素3気圧加圧の場合には、16 kGy以下の線量域では、酸素を十分供給しながらガンマ線照射した場合よりも減少率は大きい。これらの結果は、酸素3気圧加圧の場合、少なくとも14 kGy付近まで照射による効率的な酸化分解を起こすに必要な十分な酸素が存在していることを示している。吸光度減少の初期G値は、溶存酸素濃度が高くなると増加する傾向が見られ、0.06(溶存酸素濃度0.1 mg/lの場合)~0.16(溶存酸素濃度107mg/lの場合)の範囲であった。

前述のように、230 nmの吸収は芳香環によるものであるので、この照射による吸光度の減少は、芳香環がOHラジカルにより攻撃され壊されていることを示している。また、吸光度の減少が酸素の存在しない場合に効率的に進まないのは、生成ラジカルが二量化あるいは他の染料分子からの水素原子引き抜きにより、芳香環が回復し、芳香環の分解が抑制されるためと考えられる。

2. 4 むすび

予め酸素加圧で試料中の溶存酸素濃度を高めた後ノズルから吐出し直ちに照射を行う電子線照射方式を、Acid Red水溶液の230 nmでの吸光度の減少から検討した。その結果、次のようなことが明らかとなった。

- (1) 酸素3気圧加圧の場合、230 nmでの吸光度の減少は14 kGy程度まで、溶存酸素が十分ある状態でガンマ線を照射した場合とほとんど同じであった。このことは、この酸素加圧下では、14 kGy程度までは電子線照射しても十分な酸素濃度が試料中に存在していることを示している。
- (2) 空気1.5気圧加圧では、電子線照射により溶存酸素濃度は、2~3 kGy程度で消費され、それ以上の照射では230 nmでの吸光度の減少がみられない。

以上の結果、5~10 kGyの線量を必要とする廃水処理等を電子線照射で行う場合、本方式による電子線照射方法が有効であることが明らかになった。

3. 汚泥脱離液の処理試験

3. 1 はじめに

1. で述べたように、電子線照射と生物処理を組合わせる方法により、大都市の下水処理から排出される消化汚泥脱離液のCODを30mg/l以下に低減することができた^{2), 3)}。近年、汚泥処理を効率よく進めるため、広域の下水処理場の汚泥を一箇所に集めて集中処理するケースが増えてきている。その例として小規模の皮革工場を多く抱えた地域では、数箇所の下水処理場の汚泥を集中的に処理するシステムが採用されている。この場合、汚泥は各下水処理場からスラリー状態で汚泥処理センターに送られ、汚泥の処理が行われている。この汚泥処理の際に大量の汚泥脱離液が排出され、有効な処理技術が求められている。そこで、上述の電子線照射と生物処理を組合せた方法により、著者等により開発された酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置を用いて上記の汚泥脱離液の処理について検討を行った。

3. 2 電子線照射による処理 (I)

3.2.1 実験

皮革工場廃水を主に処理しているA下水処理場の汚泥脱離液を純酸素曝気活性汚泥法で処理した汚泥脱離液を採取し、約17時間静沈した後、その上澄水を試料として用いた。主な水質をTable 1に示した。

試料の電子線照射は、上述の酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置を用い、流速 約1l/分で、空気3気圧、酸素1.5気圧及び酸素3気圧加圧下で酸素を溶解させてから行った。試料の水質の分析は、Table 2に示すように、主に下水試験方法⁹⁾に準拠して行った。なお、全有機炭素(TOC)及びCOD生分解度は、生物処理によって下水中のTOCあるいはCODがどの程度分解されるかを把握するために用いられるもので、濾過した試料と活性汚泥を一定時間接触させ生物による分解の程度を百分率で表すものである。本試験では、測定試験は500ml振とうフラスコを用い、試料量300mlで行った。

3.2.2 結果と考察

(1) 試料の性状

本試験に用いた試料は、灰色を帯びた褐色を呈しており(色度93度)、CODは81mg/lとやや低い値を示しているが、生物処理による処理され易さ(易分解性)の尺度となるBOD値は12.8mg/lと低い。一般に、BOD/COD=2以上の廃水は生物処理により処理されやすいとされているので、この試料は、極めて生物処理により処理されにくい性質を有しているということができる。この試料のSS値(8mg/l)は小さいが、亜硝酸イオン濃度が72.2mg/l及び塩素イオンが1128mg/lと高い。

(2) 照射による生分解性の変化

Table 3, 4及び5に空気3気圧、酸素1.5気圧及び酸素3気圧加圧下で電子線を照射した試料の水質及び照射条件をまとめた。この試験では、流速は約1ℓ/分で線量を2~12kGyの範囲になるように、ビーム電流を1.43から8.61mAに変えた。照射前の試料中の溶存酸素濃度は空気3気圧加圧の場合では、15~19mg/ℓ、酸素1.5気圧及び酸素3気圧加圧下ではそれぞれ49~53mg/ℓ及び99~110mg/ℓとなり、加圧圧力に応じて增加了。

これらの表をもとに、電子線照射による試料の水質の変化について検討を行った。Fig. 3に照射による全有機炭素(TOC)の変化を示した。TOCは10kGy照射してもほとんど減少せず、溶存酸素濃度を高めて照射した場合も同様であった。照射による水中の有機物の酸化に主に寄与しているのはOHラジカルと考えられ¹⁾、その生成量は10kGyの照射に対して約2.8mmol/ℓである^{*1}。従って、OHラジカルが総て有効に酸化に寄与し、また一つの炭素原子の分解除去に4個のOHラジカルが必要であるとすると、10kGyの照射によるTOC減少量の最大値は、8mg/ℓである。Fig. 3におけるTOCの減少量は、この理論値から比べてはるかに小さい。これは、有機質のSSが照射により溶解し、溶解性の有機成分が増加したためであろう。このことは、5kGy付近でTOCが増加することから推論される。この増加量は、溶存酸素濃度が高い場合ほど大きく、より効果的にSSの可溶化が進んだことが考えられる。また、OHラジカルとの反応性の高い¹⁰⁾亜硝酸イオンによる妨害作用が考えられる。さらに、炭酸イオンによる妨害作用も考えられるが、炭酸イオン濃度の目安となるM-アルカリ度の値(Table 1)からみて、その濃度は低いのでその妨害作用は小さそうである。塩素イオンについても、中性付近ではOHラジカルとの反応性が低いので、その妨害作用は小さいと考えられる。

一方、試料の生分解性の尺度であるBODは、Fig. 4に示すように、2kGy付近で極小値を取った後、線量を増すと増加する。このような照射初期のBODの減少は、試料中に既に存在した易分解性成分が照射により酸化分解されたためと考えられ、溶存酸素濃度が高い場合ほどBOD成分がより分解されたことが分る。さらに、照射線量を増加すると、BOD値は線量と共に漸増する。これは、試料中の生物分解性の乏しい(難分解性)フミン酸、フルボ酸等が照射により酸化され、易分解性の有機酸類に一部変換されたためであろう。

また、Fig. 5及びFig. 6に照射によるTOC生分解度及びCOD生分解度の変化を示した。未照射試料の生分解度は、両者とも5%程度と極めて小さい。これに対して、照射した試料ではTOC生分解度の増加が見られ、特に酸素3気圧加圧の場合4~6kGyの照射により生分解度は2倍以上の増加が見られた。このような溶存酸素濃度の効果は、Fig. 4のBOD生分解度の場合より大きい。これらの結果も、溶存酸素濃度が高い場合ほど、照射による有機物の酸化がより効果的に進行していることを示している。

(3) CODの変化

^{*1}吸収エネルギー100eV当たりに生成あるいは消失する分子種数、即ち、OHラジカルG値は、2.72¹⁰⁾である。従って、10kGy=10kJ/kg=6.24×10¹⁸eV/gに対するOHラジカルの生成量は、2.82mmol/ℓである。

Fig. 7に照射によるCODの変化を示す。図中の黒印は、全COD値(T-COD)とFig. 6のCOD生分解度から得られた値^{※2}で、照射後に再度生物処理した場合に到達できるCODの予測値を示すものである。

照射によるCODの減少量は小さいが、溶存酸素濃度が高い場合ほど、CODの減少量が大きくなる傾向が見られる。この傾向は、照射後に生物処理した場合の最終COD予測値ではより明瞭に現れている。即ち、溶存酸素濃度が高い場合ほど、照射による有機物の酸化分解がより効果的に起きていることを示している。しかしながら、12 kGyの照射によっても、COD値は60mg/lを上回った値であり、COD低減量としては不十分である。

(4) 色度及び濁度の変化

Fig. 8に示すように、色度は溶存酸素濃度が少ない場合は、照射によってほとんど減少しないが、溶存酸素濃度が高い場合には色度の低下量が大きくなる。また、表に見られるように、濁度は線量と共に単調に減少するが、この場合も溶存酸素濃度が高いほど減少量が大きくなる傾向が見られる。

3.2.3 まとめ

溶存酸素濃度が高い場合には、照射により試料中の有機物がより効果的に酸化分解される傾向があることが分った。しかしながら、照射及び照射後に生物処理を行ってもCODを十分低下させることは困難である。この主な原因是、SSの可溶化及び試料中の亜硝酸イオンによる妨害作用と考えられる。したがって、照射効果を上げるためには、照射前に亜硝酸イオンを十分除去してから照射処理を行うことが望ましい。これについては、3.3で述べる。

3.3 電子線照射による処理(II)

3.3.1 実験

3.2項と同様に、皮革産業廃水を主に処理しているA下水処理場の汚泥脱離液をさらに純酸素曝気活性汚泥法で処理した処理水(主な水質をTable 6に示す)を、嫌気好気回分式制限曝気活性汚泥法により4日間脱窒素した。この脱窒素処理は次のように行った。即ち、上記の活性汚泥処理水を原水とし、透明塩ビ製の曝気槽(容量100l)を有する嫌気好気回分式制限曝気活性汚泥法のベンチプラントを用い、原水7分注方式で行い、原水の添加量は1日20lとし、これを7回に分けて、各原水注入工程の約60分間に3lずつ注入した。各段の嫌気工程において、水素供与体としてメタノールを注入し(3%)、脱窒素を行った後、再曝気、沈殿及び処理水の排出を行った。さらに、この脱窒素処理水に高分子凝集剤を5mg/l注入し沈降分離した上澄水を試料として用いた。その主な水質をTable 6にまとめた。試料の照射及び分析は、3.2と同様に行つた。また、比較のため、試料をガラス製のガス洗浄瓶中で酸素ガスを通気し、酸素を十分供給しながらガンマ線を照射する実験も行った。

^{※2}CODの予測値 = 全COD × (1 - COD生分解度(%)/100)

3.3.2 結果と考察

(1) 脱窒素処理による汚泥脱離液の水質変化

Table 6 に見られるように、本試験に用いた汚泥脱離液原水の性質は、Table 1のそれと若干異なる。この相違は、採取時期の違いによるものである。原水では、亜硝酸イオン濃度が相当高く、また塩素イオン濃度も相当高いが、上述の脱窒素処理により亜硝酸イオンは 0.7mg/l となり、ほとんど除去されていることが分る。この処理により、試料の色は褐色からうす褐色に変化し、CODが 200mg/l から 53mg/l に減少した。また、前処理によりpHが6.2から8.5に、M-アルカリ度は 24mg/l から 308mg/l 変化した。このM-アルカリ度の増加は、脱窒素処理過程において微生物の働きで生じた二酸化炭素が試料に溶解したためである。

(2) 照射による生分解性の変化

Table 7, 8及び9に空気3気圧、酸素1.5気圧及び酸素3気圧加圧下で電子線を照射した試料の水質及び照射条件をまとめた。この実験では、流速は約 1l/min で、線量を $2\sim 24\text{kGy}$ の範囲になるように、ビーム電流を 2.1mA から 17.1mA に変えた。照射前の試料中の溶存酸素濃度は酸素1.5気圧及び酸素3気圧加圧下ではそれぞれ $49\sim 58\text{mg/l}$ 及び $90\sim 106\text{mg/l}$ となり、加圧圧力に応じて增加了。

照射によるTOCの変化をこれらの表及びFig. 9に示した。図中には比較のためガンマ線照射による結果も示した。酸素3気圧加圧の場合、 $0\sim 12\text{kGy}$ の範囲におけるTOC値はガンマ線照射の場合とほとんど同じである。しかも、その減少量は、 10kGy で約 8mg/l であり、3.2.2で述べたTOC減少の理論値とほぼ一致する。即ち、酸素3気圧加圧の場合には、 12kGy までは照射による酸化に必要な酸素が十分供給されていることを示している。しかしながら、 14kGy 以上ではガンマ線照射の場合との差が大きくなる。この差はこの領域では試料中に酸素が不足したためと考えられる。また、全線量域において、空気3気圧加圧の場合、TOCの減少量が最も少ない。この結果は照射中の酸素供給が十分でなかったことを示すものであろう。

一方、照射によるBODの変化をFig. 10に示す。いずれの場合も、BOD値が $3\sim 5\text{kGy}$ の照射により著しく増大した。特に、酸素3気圧加圧の場合、 3kGy で初期値の5倍以上の増加が見られた。このことはこの条件下で難分解性成分の酸化が効果的に進み、易分解性成分が増加したことをしている。線量を増加すると、さらにBOD値は減少し、この結果は照射によって生じた易分解成分(BOD成分)が酸化分解を受けていることを示している。このような傾向は、ガンマ線照射の場合とほぼ同様であった。この場合、BODは 6kGy で極大になり、 14kGy 以上の線量で急速に減少した。これに対して、空気3気圧及び酸素1.5気圧加圧の場合には、BODは 6kGy 以上の領域においてはほとんど一定になり、その値は前者より後者の方が小さい値となった。この結果は、これらの条件下では照射により易分解性成分が生成し、BOD値が増加するが、溶存酸素濃度が低いため、これらの生成した易分解成分が照射によりほとんど分解しなかったことを示している。また、これらの結果から、低い線量でBODを増加させるには酸素3気圧加圧の条件が有利であることが分る。

照射によるTOC生分解度の変化をCOD生分解度をそれぞれFig. 11及びFig. 12に示す。

TOC生分解度は、溶存酸素濃度とはほとんど関係なく線量と共に増加し、8~10 kGy以上ではほとんど一定となった。COD生分解度は、6 kGy以上の照射によりほぼ一定になった。8 kGy以上でのTOC及びCOD生分解度は酸素3気圧加圧の場合が最も高い値となった。

(3) CODの変化

Fig. 13に照射によるCODの変化を示す。この場合には、溶存酸素濃度とCOD低減量との間に明瞭な関係は見られず、14 kGy以下の領域ではガンマ線照射の場合とほとんど同一の結果が得られた。また、前処理なしで照射した場合の結果(Fig. 7)と比べ、CODの減少量が増大した。図中の黒印は、全COD値(T-COD)とCOD生分解度から得られる値で、前述のように、照射後の生物処理した場合の最終COD予測値を示す。酸素3気圧加圧下の場合、他の条件に比べCODの減少量が僅かに大きい。Fig. 13から、約7 kGyの照射と生物処理を組合わせることによりCODを30mg/l以下に低減できることが分った。

4) 色度及び濁度の変化

Fig. 14に照射による色度の変化を示す。前処理なしで照射した場合の結果(Fig. 9)と比べ、いづれの場合も照射により色度が大きく減少した。この減少量は、溶存酸素濃度が高い方が大きくなっている。これは溶存酸素濃度が高い程、酸化分解が効果的に起きていることを示している。これに対して、濁度は照射によってはほとんど変化がなかった。

3.3.3 まとめ

脱窒素処理により易分解性成分及び亜硝酸イオンを除去することにより、照射による試料中の有機物の酸化分解を効率的に行うことができた。この処理後、約7 kGyの電子線照射を行い、次いで、生物処理を行うことにより、試料中のCODを初期の200mg/lから30mg/l程度以下に低減することが分った。また、照射による酸化分解は、溶存酸素濃度を高めることにより促進される傾向が見られた。酸素3気圧加圧の場合、少なくとも12 kGyまでは照射による酸化に必要な酸素が十分供給されていることが分った。

3.4 むすび

汚泥脱離液の性状は、排出源によって大きく異なり、本汚泥脱離液の場合、亜硝酸イオンを多量に含んでいる。そのため、汚泥脱離液に電子線を直接照射する方法では、10 kGy以上照射してもCOD値を30mg/l以下に低減することができなかった。しかし、脱窒素処理により易分解性成分を除去すると共に亜硝酸イオンを含む脱窒素処理を行った後、照射することにより、COD値を30mg/l以下に低減できることを明らかにした。また、酸素加圧により試料中の溶存酸素濃度を高めてから照射を行うことにより、TOC及びCOD低減及び生分解度が大幅に向上的ことが分った。

以上の研究の結果、本照射方式が有機物を含む廃水の処理に有効であることが確認された。こ

の方式は、原理的にはさらに大きな処理能力を持つ装置へとスケールアップが可能であるので、今後の利用が期待される。また、本照射方式によれば、電子線照射は大気圧下の試料に対して行われるので、加速器の照射窓を破損する等のおそれがないという特長を有している。

謝 詞

本研究において、電子線照射に当たられた高崎研究所 材料開発部照射施設課 運転第2係長 金沢孝夫氏及び山田力造氏に深く感謝致します。また、酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置の製作に当たられ、かつ、貴重な助言等の御提供を頂いた故荒巻 覚氏（K. S. オート株式会社）に厚く御礼申上げます。また、原稿の御閲読を頂いた高崎研究所環境・資源利用研究部 鈴木伸武主任研究員に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 作本彰久, 宮田定次郎, 新井陸正, 新井英彦, "廃水の浄化に関する放射線化学的研究", JAERI 1281 (1982).
- 2) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久, 細野雅一, 山本一郎, 清水 建, 杉山 昌, 水処理技術, 31, 541 (1990).
- 3) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久, 細野雅一, 山本一郎, 清水 建, 杉山 昌, 水処理技術, 31, 613 (1990).
- 4) W. Kawakami, S. Hashimoto, K. Nisimura, T. Miyata, N. Suzuki, Env. Sci. Technol., 12, 189 (1978).
- 5) N. Suzuki, T. Miyata, A. Sakumoto, S. Hashimoto, W. Kawakami, Int. J. Appl. Isotopes, 29, 103 (1978).
- 6) S. Hashimoto, T. Miyata, N. Suzuki, W. Kawakami, Radiat. Phys. Chem., 13, 107 (1979).
- 7) S. Hashimoto, T. Miyata, W. Kawakami, ibid., 16, 59 (1980).
- 8) 田中隆一, 三友昭市, 須永博美, 松田光司, 田村直幸, JAERI-M 82-033 日本原子力研究所 (1982).
- 9) 日本下水道協会, 下水試験方法.
- 10) J. W. T. Spinks, R. J. Woods, "Introduction to Radiation Chemistry" 2nd ed., 1976, John Wiley & Sons, Inc.

の方式は、原理的にはさらに大きな処理能力を持つ装置へとスケールアップが可能であるので、今後の利用が期待される。また、本照射方式によれば、電子線照射は大気圧下の試料に対して行われるので、加速器の照射窓を破損する等のおそれがないという特長を有している。

謝 辞

本研究において、電子線照射に当たられた高崎研究所 材料開発部照射施設課 運転第2係長 金沢孝夫氏及び山田力造氏に深く感謝致します。また、酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置の製作に当たられ、かつ、貴重な助言等の御提供を頂いた故荒巻 覚氏（K. S. オート株式会社）に厚く御礼申上げます。また、原稿の御閲読を頂いた高崎研究所環境・資源利用研究部 鈴木伸武主任研究員に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 作本彰久, 宮田定次郎, 新井陸正, 新井英彦, "廃水の浄化に関する放射線化学的研究", JAERI 1281 (1982).
- 2) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久, 細野雅一, 山本一郎, 清水 建, 杉山 昌, 水処理技術, 31, 541 (1990).
- 3) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久, 細野雅一, 山本一郎, 清水 建, 杉山 昌, 水処理技術, 31, 613 (1990).
- 4) W. Kawakami, S. Hashimoto, K. Nisimura, T. Miyata, N. Suzuki, Env. Sci. Technol., 12, 189 (1978).
- 5) N. Suzuki, T. Miyata, A. Sakumoto, S. Hashimoto, W. Kawakami, Int. J. Appl. Isotopes, 29, 103 (1978).
- 6) S. Hashimoto, T. Miyata, N. Suzuki, W. Kawakami, Radiat. Phys. Chem., 13, 107 (1979).
- 7) S. Hashimoto, T. Miyata, W. Kawakami, ibid., 16, 59 (1980).
- 8) 田中隆一, 三友昭市, 須永博美, 松田光司, 田村直幸, JAERI-M 82-033 日本原子力研究所 (1982).
- 9) 日本下水道協会, 下水試験方法.
- 10) J. W. T. Spinks, R. J. Woods, "Introduction to Radiation Chemistry" 2nd ed., 1976, John Wiley & Sons, Inc.

の方式は、原理的にはさらに大きな処理能力を持つ装置へとスケールアップが可能であるので、今後の利用が期待される。また、本照射方式によれば、電子線照射は大気圧下の試料に対して行われるので、加速器の照射窓を破損する等のおそれがないという特長を有している。

謝 辞

本研究において、電子線照射に当たられた高崎研究所 材料開発部照射施設課 運転第2係長 金沢孝夫氏及び山田力造氏に深く感謝致します。また、酸素加圧汚泥脱離液電子線照射試験装置の製作に当たられ、かつ、貴重な助言等の御提供を頂いた故荒巻 覚氏（K. S. オート株式会社）に厚く御礼申上げます。また、原稿の御閲読を頂いた高崎研究所環境・資源利用研究部 鈴木伸武主任研究員に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 作本彰久, 宮田定次郎, 新井陸正, 新井英彦, "廃水の浄化に関する放射線化学的研究", JAERI 1281 (1982).
- 2) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久, 細野雅一, 山本一郎, 清水 建, 杉山 昌, 水処理技術, 31, 541 (1990).
- 3) 新井英彦, 新井陸正, 作本彰久, 細野雅一, 山本一郎, 清水 建, 杉山 昌, 水処理技術, 31, 613 (1990).
- 4) W. Kawakami, S. Hashimoto, K. Nisimura, T. Miyata, N. Suzuki, Env. Sci. Technol., 12, 189 (1978).
- 5) N. Suzuki, T. Miyata, A. Sakumoto, S. Hashimoto, W. Kawakami, Int. J. Appl. Isotopes, 29, 103 (1978).
- 6) S. Hashimoto, T. Miyata, N. Suzuki, W. Kawakami, Radiat. Phys. Chem., 13, 107 (1979).
- 7) S. Hashimoto, T. Miyata, W. Kawakami, ibid., 16, 59 (1980).
- 8) 田中隆一, 三友昭市, 須永博美, 松田光司, 田村直幸, JAERI-M 82-033 日本原子力研究所 (1982).
- 9) 日本下水道協会, 下水試験方法.
- 10) J. W. T. Spinks, R. J. Woods, "Introduction to Radiation Chemistry" 2nd ed., 1976, John Wiley & Sons, Inc.

Table 1 Water qualities of biologically-treated supernatant

pH	SS	T-TOC	D-TOC	T-COD	D-COD	T-BOD	Chroma- tivity degree	Turbid- ity degree
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l		
7.7	8	44	38	163 (81)	160 (78)	9.5 (12.8)	93	6
K-N	NH ₃ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	T-P	T-Cr	Cl ⁻	M-Alk	
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
24.1	-	72.2	11.6	4.8	0.06	1128	78	

T-: total

D-: values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: Biologically-treated sample water was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/l of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to avoid oxygen demand due to nitritization of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

Table 2 Measurement methods of water qualities

Item	Method
p H	Test method of sewage 1984 - p101 (glass electrode method)
T O C	Test method of sewage 1984 - p141 (combustion infrared method)
C O D	Test method of sewage 1984 - p132 (acidic KMnO ₄ method)
B O D	Test method of sewage 1984 - p125 (dilution method)
Turbidity	JIS K0101 - 1986 - 9.2 (light transmittance method)
Chromatibility	JIS K0101 - 1986 - 10.1 (platinum cobalt method)
K - N	Test method of sewage 1984 - p155 (Kjeldahl method)
T - P	Test method of sewage 1984 - p161 (molybdenum blue method)
Chloride ion	Test method of sewage 1984 - p166 (silver nitrate method)
COD bio-degradability	Test method of sewage 1984 - p280 (moving flask method)

Table 3 Changes of qualities of biologically treated supernatant by electron beam irradiation under 3.0 atms of air

	Dose (kGy)						
	0*	2	4	6	8	10	12
Beam curr. (mA)	0	1.43	2.93	4.32	5.82	7.21	8.61
Flow rate (ℓ/min)	0	0.95	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Dissolved (mg/ ℓ) oxygen	-	15.9 -15.7	17.3 -16.8	19.4 -19.9	17.2 -17.9	19.4 -17.7	17.7 -17.3
pH	7.7	7.8	7.9	7.7	7.7	7.7	7.7
SS (mg/ ℓ)	8	8	6	7	8	6	6
T-TOC** (mg/ ℓ)	44	42	42	41	42	42	41
D-TOC*** (mg/ ℓ)	38	38	39	39	39	40	39
T-COD** (mg/ ℓ)	163 (81)	160 (80)	160 (82)	158 (82)	155 (80)	153 (79)	150 (79)
D-COD*** (mg/ ℓ)	160 (78)	158 (78)	157 (79)	155 (79)	152 (77)	147 (78)	145 (74)
T-BOD** (mg/ ℓ)	9.5 (12.8)	8.4	7.9	9.4	9.4	10.0	9.8
Turbidity (degree)	6	5	5	5	5	4	4
Chromatibility (degree)	93	97	95	96	96	95	96
NO ₂ -N (mg/ ℓ)	72.2	70.4	68.8	66.9	65.6	64.6	62.7
NO ₃ -N (mg/ ℓ)	11.6	16.2	22.4	28.9	18.4	22.4	20.9
COD biodegradability (%)	5.8	5.8	5.1	7.0	6.5	7.5	8.8
TOC biodegradability (%)	5.3	5.3	7.7	7.7	5.8	6.3	7.7

*biologically treated raw water (supernatant)

**total value

***values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: The biologically-treated supernatant was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/ ℓ of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to exclude oxygen demand due to nitrification of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

Table 4 Changes of qualities of biologically treated supernatant by electron beam irradiation under 1.5 atm of oxygen

	Dose (kGy)						
	0*	2	4	6	8	10	12
Beam curr.(mA)	0	1.40	2.92	4.33	5.81	7.22	8.61
Flow rate (ℓ/min)	0	1.0	1.0	0.91	0.91	0.90	0.90
Dissolved (mg/ℓ) oxygen	-	49.4 -49.1	48.2 -48.2	51.3 -50.8	51.8 -51.9	51.4 -51.2	53.5 -51.7
pH	7.7	7.6	7.2	7.5	7.5	7.6	7.6
SS (mg/ℓ)	8	7	8	6	8	8	7
T-TOC** (mg/ℓ)	44	42	44	42	42	43	43
D-TOC*** (mg/ℓ)	38	41	40	39	39	40	42
T-COD** (mg/ℓ)	163 (81)	160 (79)	158 (79)	155 (77)	152 (76)	149 (75)	145 (76)
D-COD*** (mg/ℓ)	160 (78)	153 (72)	152 (73)	150 (72)	148 (72)	146 (72)	140 (71)
T-BOD** (mg/ℓ)	9.5 (12.8)	7.4	7.4	8.7	8.4	9.7	10.9
Turbidity (degree)	6	5	4	4	4	4	4
Chromatality (degree)	93	93	92	90	88	87	86
NO ₂ -N (mg/ℓ)	72.2	70.8	69.5	68.4	66.3	64.9	60.6
NO ₃ -N (mg/ℓ)	11.6	9.8	13.0	19.1	22.4	26.0	31.0
COD biodegradability (%)	5.8	6.3	5.5	4.2	4.2	6.3	13.4
TOC biodegradability (%)	5.3	8.5	6.3	7.7	7.7	6.3	10.7

*biologically treated raw water (supernatant)

**total value

***values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: The biologically-treated supernatant was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/ℓ of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to exclude oxygen demand due to nitrification of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

Table 5 Changes of qualities of biologically treated supernatant by electron beam irradiation under 3.0 atms of oxygen

	Dose (kGy)						
	0*	2	4	6	8	10	12
Beam curr. (mA)	0	1.44	2.92	4.31	5.81	7.22	8.62
Flow rate (ℓ/min)	0	0.99	0.99	0.91	0.95	0.95	0.97
Dissolved (mg/ℓ) oxygen		100.2 -99.4	103.0 -100.3	105.5 -104.5	106.7 -106.2	108.6 -107.3	110.1 -109.2
pH	7.7	8.0	8.1	7.5	7.8	7.8	7.9
SS (mg/ℓ)	8	8	6	5	6	6	5
T-TOC** (mg/ℓ)	44	43	46	45	41	41	41
D-TOC*** (mg/ℓ)	38	40	41	40	39	39	39
T-COD** (mg/ℓ)	163 (81)	157 (78)	157 (79)	154 (78)	148 (74)	143 (72)	143 (72)
D-COD*** (mg/ℓ)	160 (78)	160 (76)	155 (77)	152 (76)	145 (71)	142 (71)	142 (71)
T-BOD** (mg/ℓ)	9.5 (12.8)	5.4	8.3	8.4	9.3	9.3	10.2
Turbidity (degree)	6	4	4	4	3	3	4
Chromatibility (degree)	93	95	94	91	90	88	86
NO ₂ -N (mg/ℓ)	72.2	69.5	68.6	66.6	65.0	62.0	62.2
NO ₃ -N (mg/ℓ)	11.6	13.7	16.6	18.8	24.2	27.1	33.9
COD biodegradability (%)	5.8	7.2	8.4	11.1	11.3	11.3	13.4
TOC biodegradability (%)	5.3	10.0	12.2	10.0	11.5	11.5	15.3

*biologically treated raw water (supernatant)

**total value

***values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: The biologically-treated supernatant was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/ℓ of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to exclude oxygen demand due to nitrification of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

Table 6 Water qualities of biologically-treated supernatant and denitrified supernatant

	pH	SS mg/l	T-TOC mg/l	D-TOC mg/l	T-COD mg/l	D-COD mg/l	T-BOD mg/l	Chroma- tivity degree	Turbid- ity degree
Biologically-treated supernatant	6.2	24	-	43	200	-	25.2	96	-
Denitrified supernatant	8.5	11	40	35	53	51	2.0(4.1)	41	6
	K-N mg/l	NH3-N mg/l	NO2-N mg/l	NO3-N mg/l	T-P mg/l	T-Cr mg/l	Cl- mg/l	M-Alk mg/l	Po4-P mg/l
Biologically-treated supernatant	-	4.5	98.0	5.6	2.6	-	1568	24	1.7
Denitrified supernatant	12.6	0.7	0.2	12.6	1.6	0.06	1588	308	1.9

Note : Biologically-treated sample water was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/l of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to avoid oxygen demand due to nitritation of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Table 7 Changes of qualities of dinitrified supernatant by electron beam irradiation under 3.0 atm of air

	Dose (kGy)							
	0*	3.0	5.6	9.0	12.0	14.0	20.0	24.0
Beam curr. (mA)	-	-	4.0	6.4	8.6	10.0	14.3	17.1
Flow rate (ℓ/min)	-	-	1.02	1.05	1.02	1.05	1.05	1.05
Dissolved oxygen (mg/ℓ)	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	8.5	-	8.2	8.1	8.0	7.9	7.8	7.8
SS (mg/ℓ)	11	-	10	10	11	9	12	10
T-TOC** (mg/ℓ)	40	-	37	36	35	35	33	33
D-TOC*** (mg/ℓ)	35	-	32	31	31	31	31	27
T-COD** (mg/ℓ)	53	-	42 (41)	40 (39)	39 (37)	37 (35)	34 (32)	33 (31)
D-COD*** (mg/ℓ)	51	-	42 (41)	40 (39)	39 (37)	36 (35)	33 (32)	33 (31)
T-BOD** (mg/ℓ)	2.0 (4.1)	-	10.3	11.0	11.0	11.4	11.1	10.0
Turbidity (degree)	6	-	6	6	6	6	6	6
Chromatilicity (degree)	41	-	27	25	21	19	16	15
NO ₂ -N (mg/ℓ)	0.2	-	0.9	1.3	1.4	1.8	2.1	2.1
NO ₃ -N (mg/ℓ)	12.6	-	4.3	10.4	15.6	12.6	12.3	11.1
COD biodegradability (%)	16.7	-	18.6	27.1	23.4	27.7	29.1	24.0
TOC biodegradability (%)	14.6	-	30.6	35.7	32.3	35.4	40.8	31.6

*biologically treated raw water (supernatant)

**total value

***values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: The biologically-treated supernatant was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/ℓ of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to exclude oxygen demand due to nitrification of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

Table 8 Changes of qualities of dinitrified supernatant by electron beam irradiation under 1.5 atm of oxygen

	Dose (kGy)							
	0*	3.0	5.6	9.0	12.0	14.0	20.0	24.0
Beam curr. (mA)	-	2.1	4.0	6.4	8.6	10.0	14.3	17.1
Flow rate (ℓ/min)	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Dissolved oxygen (mg/ ℓ)	-	48.5 -49.1	48.6 -48.5	48.2 -48.6	57.0 -55.9	57.9 -57.3	57.5 -57.6	58.0 -57.9
pH	8.5	8.2	8.0	8.0	7.8	7.8	7.7	7.7
SS (mg/ ℓ)	11	10	10	9	9	9	9	12
T-TOC** (mg/ ℓ)	40	37	36	35	33	33	31	30
D-TOC*** (mg/ ℓ)	35	34	33	31	30	30	27	25
T-COD** (mg/ ℓ)	53	45 (45)	42 (41)	40 (39)	37 (35)	35 (33)	32 (30)	30 (28)
D-COD*** (mg/ ℓ)	51	43 (43)	41 (40)	39 (38)	35 (33)	33 (31)	31 (28)	29 (27)
T-BOD** (mg/ ℓ)	2.0 (4.1)	7.2	8.8	9.1	9.6	8.7	7.4	7.3
Turbidity (degree)	6	6	5	5	5	5	5	5
Chromatilicity (degree)	41	29	25	20	16	14	12	12
NO ₂ -N (mg/ ℓ)	0.2	0.4	0.7	1.1	1.4	1.7	1.9	2.0
NO ₃ -N (mg/ ℓ)	12.6	4.2	4.7	4.9	7.5	11.1	9.8	7.7
COD biodegradability (%)	16.7	10.0	18.6	30.7	28.0	27.0	25.0	26.8
TOC biodegradability (%)	14.6	19.2	20.4	29.5	32.4	35.6	32.4	35.2

*biologically treated raw water (supernatant)

**total value

***values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: The biologically-treated supernatant was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/ ℓ of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to exclude oxygen demand due to nitrification of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

Table 9 Changes of qualities of dinitrified supernatant by electron beam irradiation under 3.0 atm's of oxygen

	Dose (kGy)							
	0*	3.0	5.6	9.0	12.0	14.0	20.0	24.0
Beam curr. (mA)	-	2.1	4.0	6.4	8.6	10.0	14.3	17.1
Flow rate (ℓ/min)	-	0.95	0.96	0.95	0.94	0.95	0.95	0.96
Dissolved oxygen (mg/ ℓ)	-	90.4 -92.7	90.1 -88.9	94.3 -91.9	100.0 -97.8	105.2 -104.8	105.0 -104.8	106.7 -106.0
pH	8.5	8.0	8.1	8.0	7.8	7.7	7.7	7.5
SS (mg/ ℓ)	11	9	4	8	8	8	8	9
T-TOC** (mg/ ℓ)	40	38	35	35	32	32	31	30
D-TOC*** (mg/ ℓ)	35	33	32	31	29	28	27	27
T-COD** (mg/ ℓ)	53	40 (40)	44 (44)	40 (40)	39 (38)	36 (35)	36 (35)	35 (33)
D-COD**** (mg/ ℓ)	51	38 (38)	43 (43)	38 (40)	37 (36)	35 (34)	32 (31)	32 (30)
T-BOD** (mg/ ℓ)	2.0 (4.1)	10.9	8.1	7.2	5.6	6.6	6.3	4.1
Turbidity (degree)	6	5	5	6	5	6	4	5
Chromatibility (degree)	41	26	21	16	12	12	11	10
NO ₂ -N (mg/ ℓ)	0.2	0.3	0.3	0.4	0.8	0.9	1.2	1.4
NO ₃ -N (mg/ ℓ)	12.6	6.8	6.0	5.3	7.4	4.7	8.9	5.8
COD biodegradability (%)	16.7	14.5	28.5	33.4	32.6	31.0	37.0	39.0
TOC biodegradability (%)	14.6	20.0	25.4	33.8	27.2	31.9	35.6	35.1

*biologically treated raw water (supernatant)

**total value

***values for the sample after filtered with 5A filter paper

Note 1: The biologically-treated supernatant was used as seed for the BOD measurement, and 0.5 mg/ ℓ of allyl thiourea was added to diluted sample water in the BOD bottle to exclude oxygen demand due to nitrification of ammonia. The value in the parenthesis for the raw water is the BOD value without allyl thiourea.

Note 2: The values in the parentheses for COD indicate the ones excluding the COD values due to nitrite.

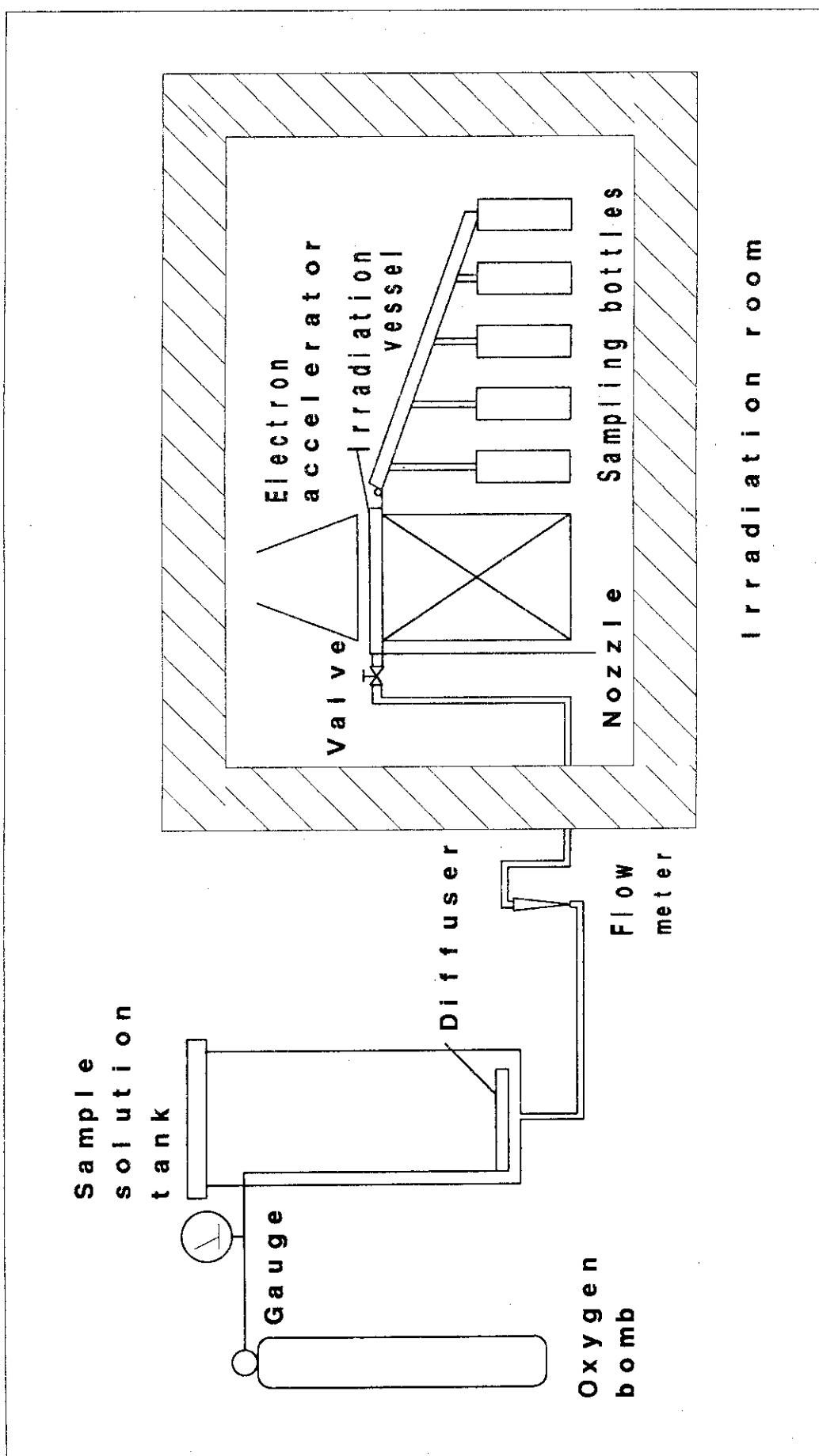


Fig. 1 Schematic diagram of electron beam irradiation apparatus for treatment test of wastewater supersaturated with oxygen

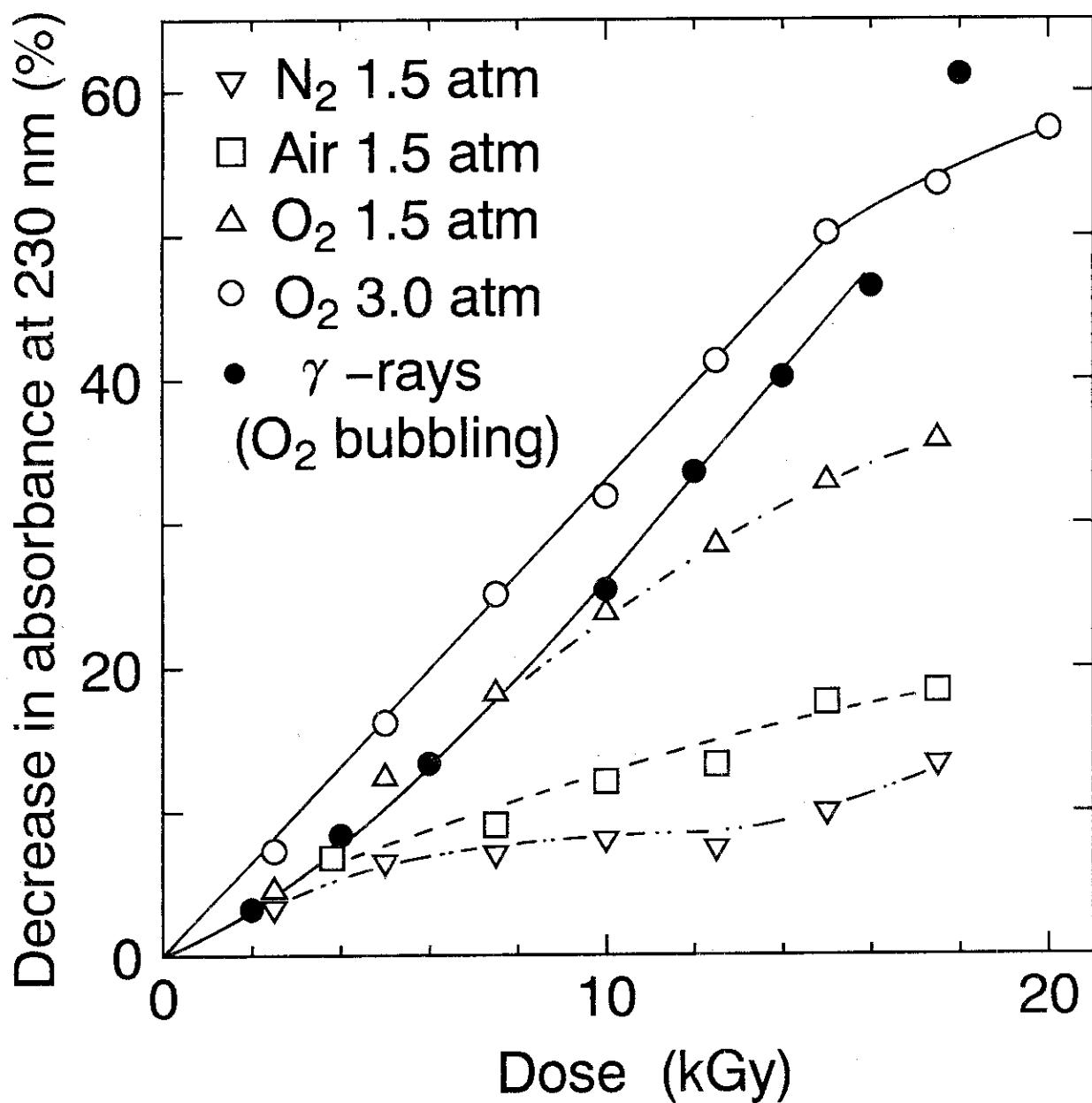


Fig. 2 Decrease in absorbance at 230 nm of Acid Red 265 aqueous solution supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

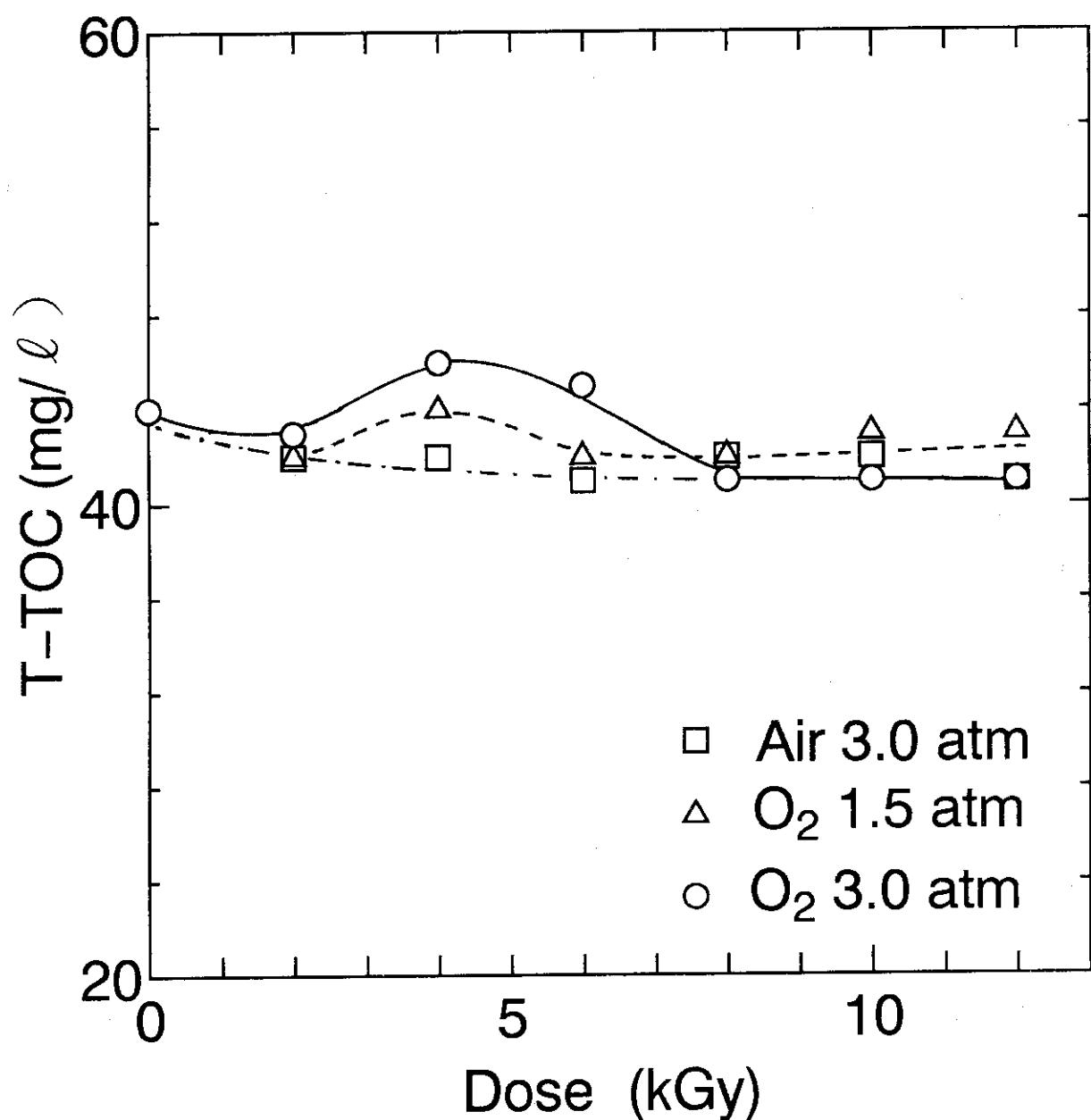


Fig. 3 TOC changes of biologically treated supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation (T-: total)

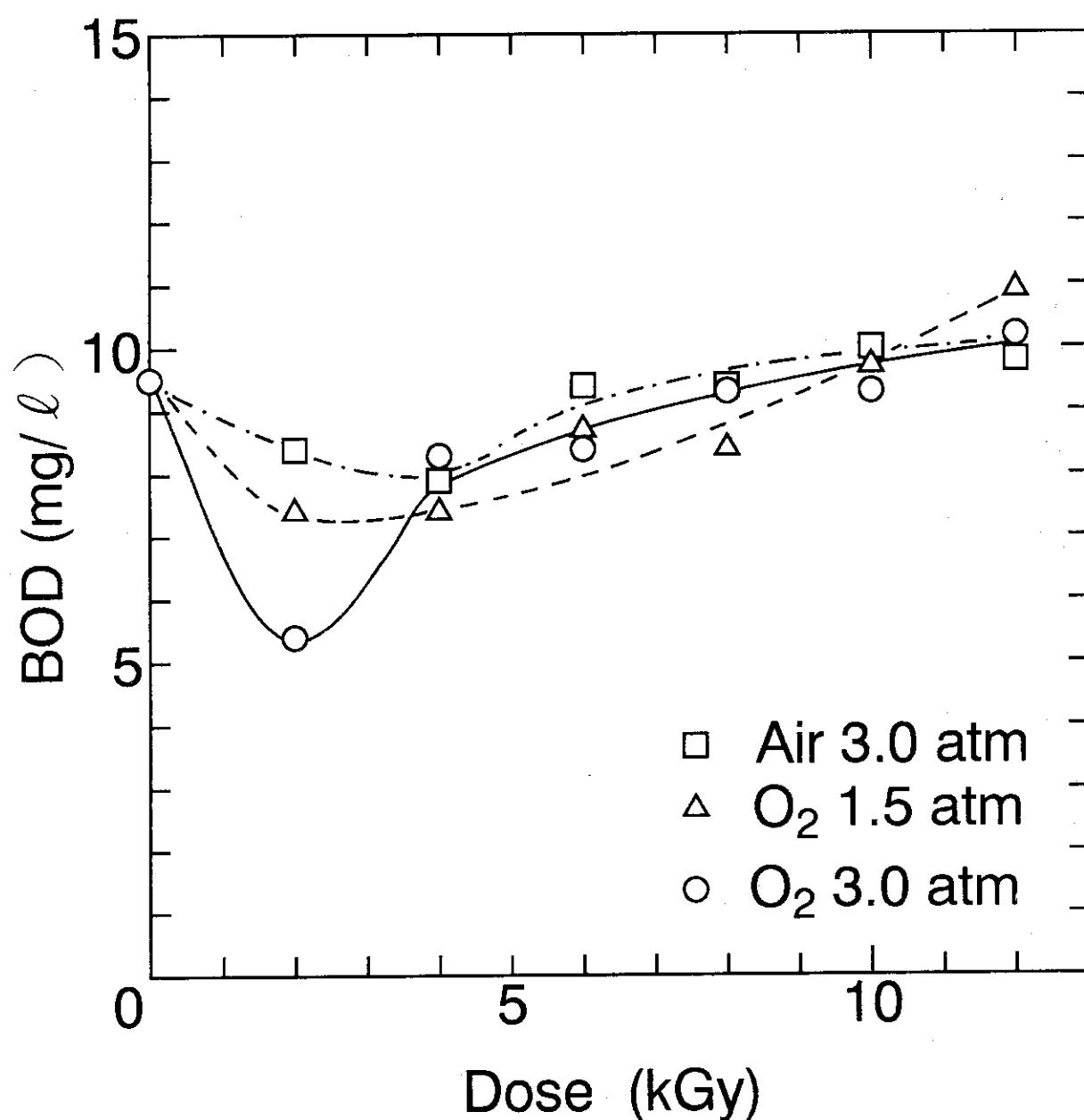


Fig. 4 Changes of biochemical oxygen demand (BOD) of biologically treated supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

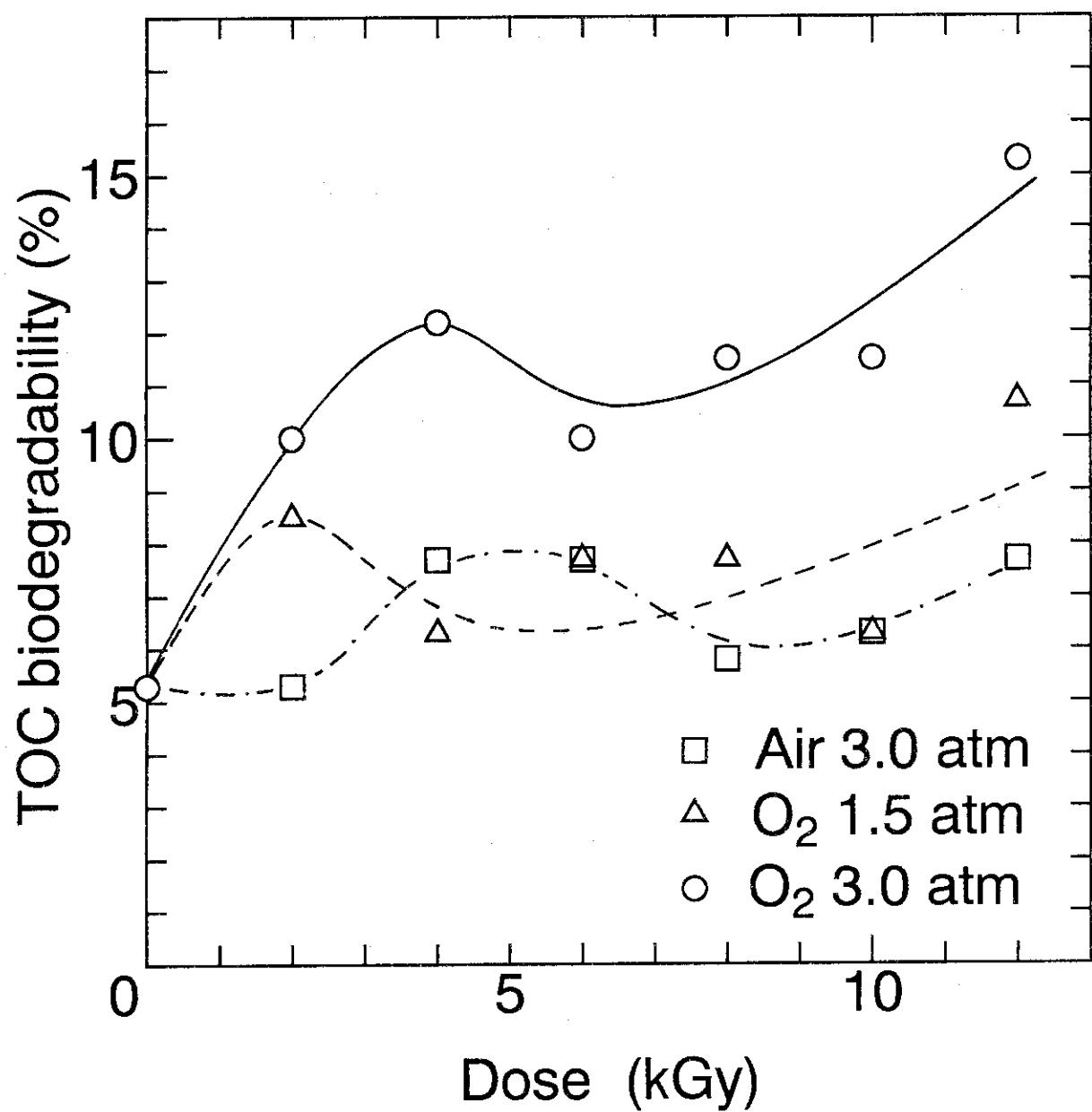


Fig. 5 Changes of TOC biodegradability of biologically treated supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

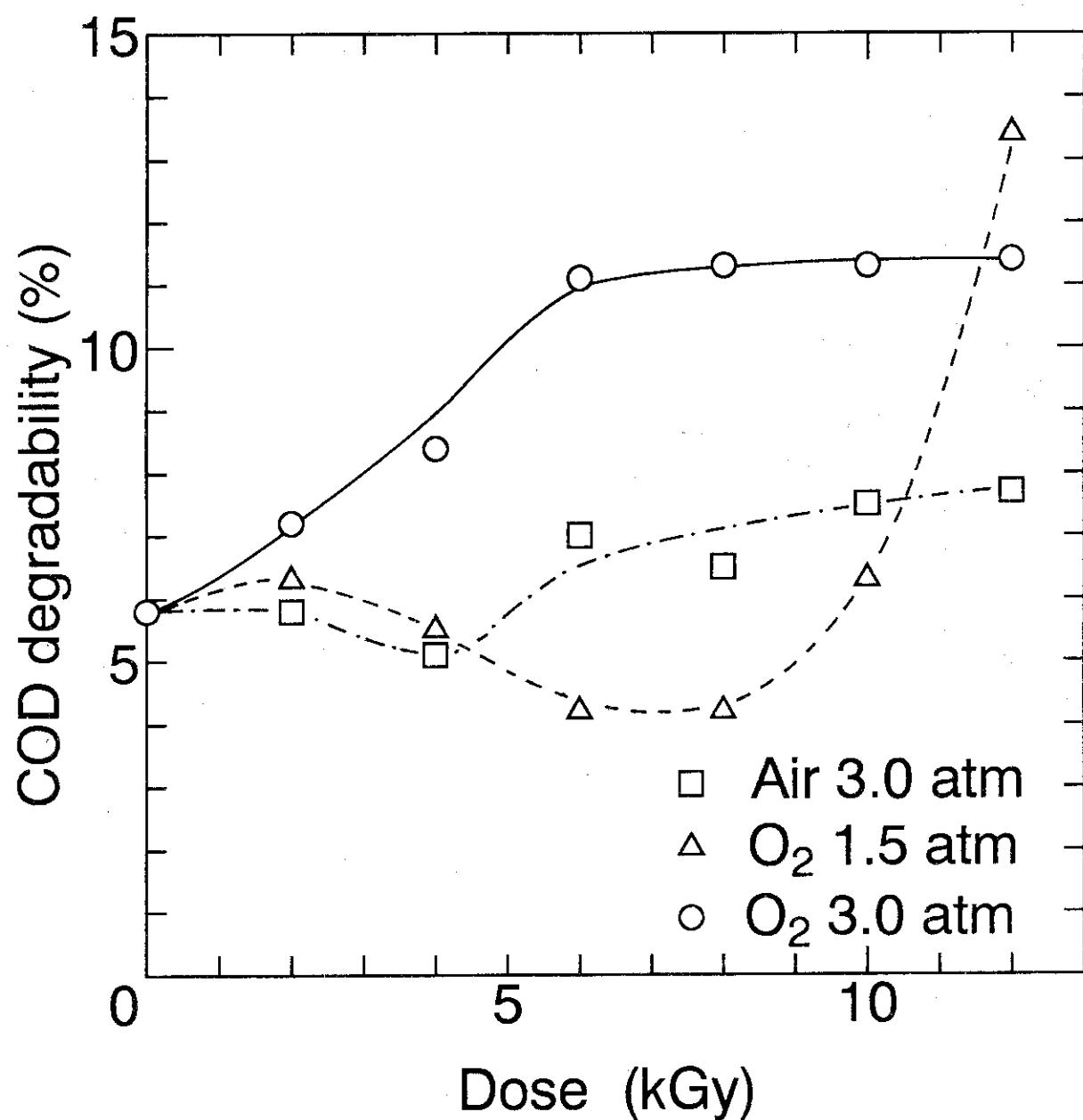


Fig. 6 Changes of chemical oxygen demand (COD) of biologically treated supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

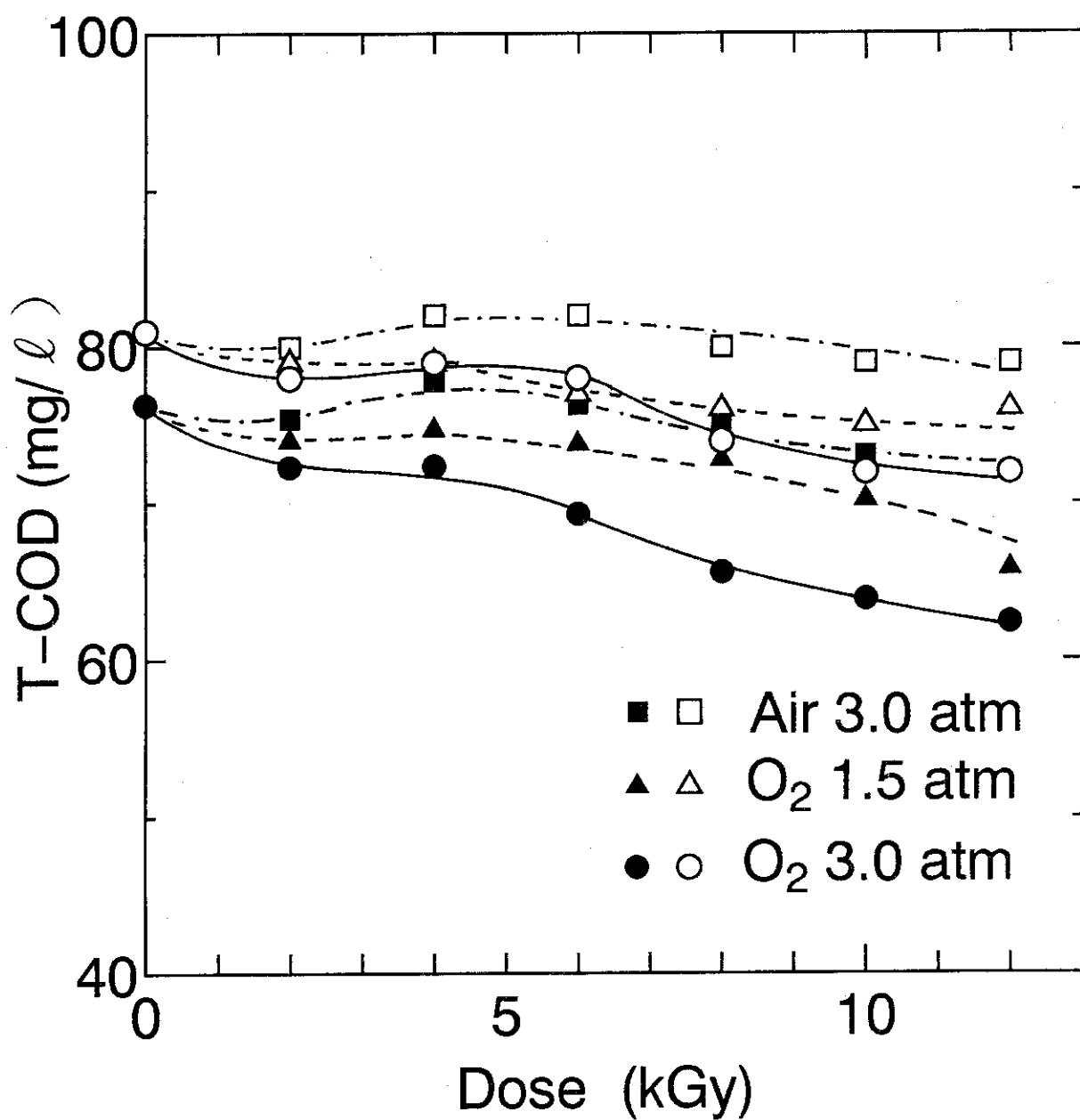


Fig. 7 COD changes of biologically treated supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation (T-: total)

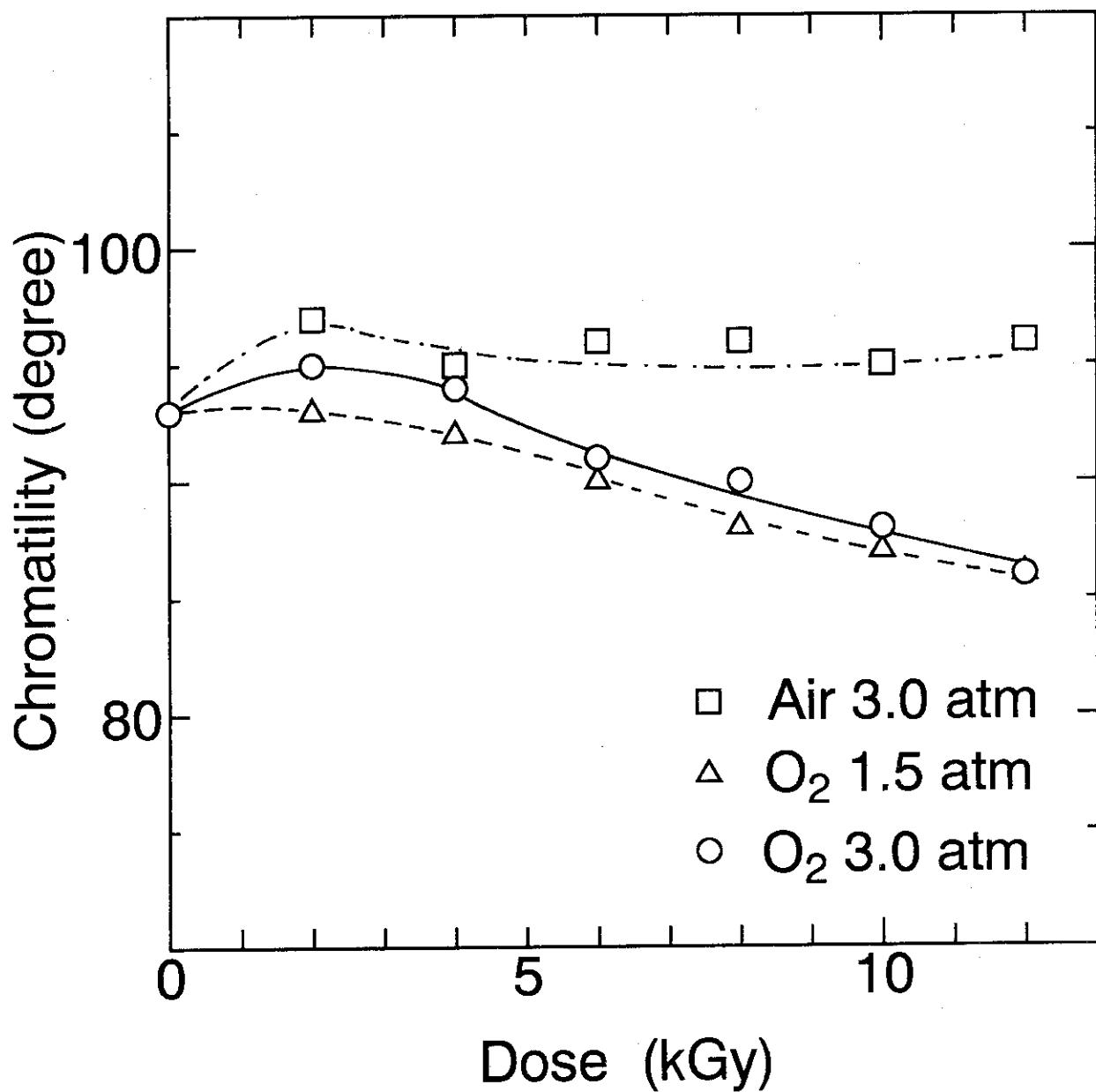


Fig. 8 Changes of chromatillity of biologically treated supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

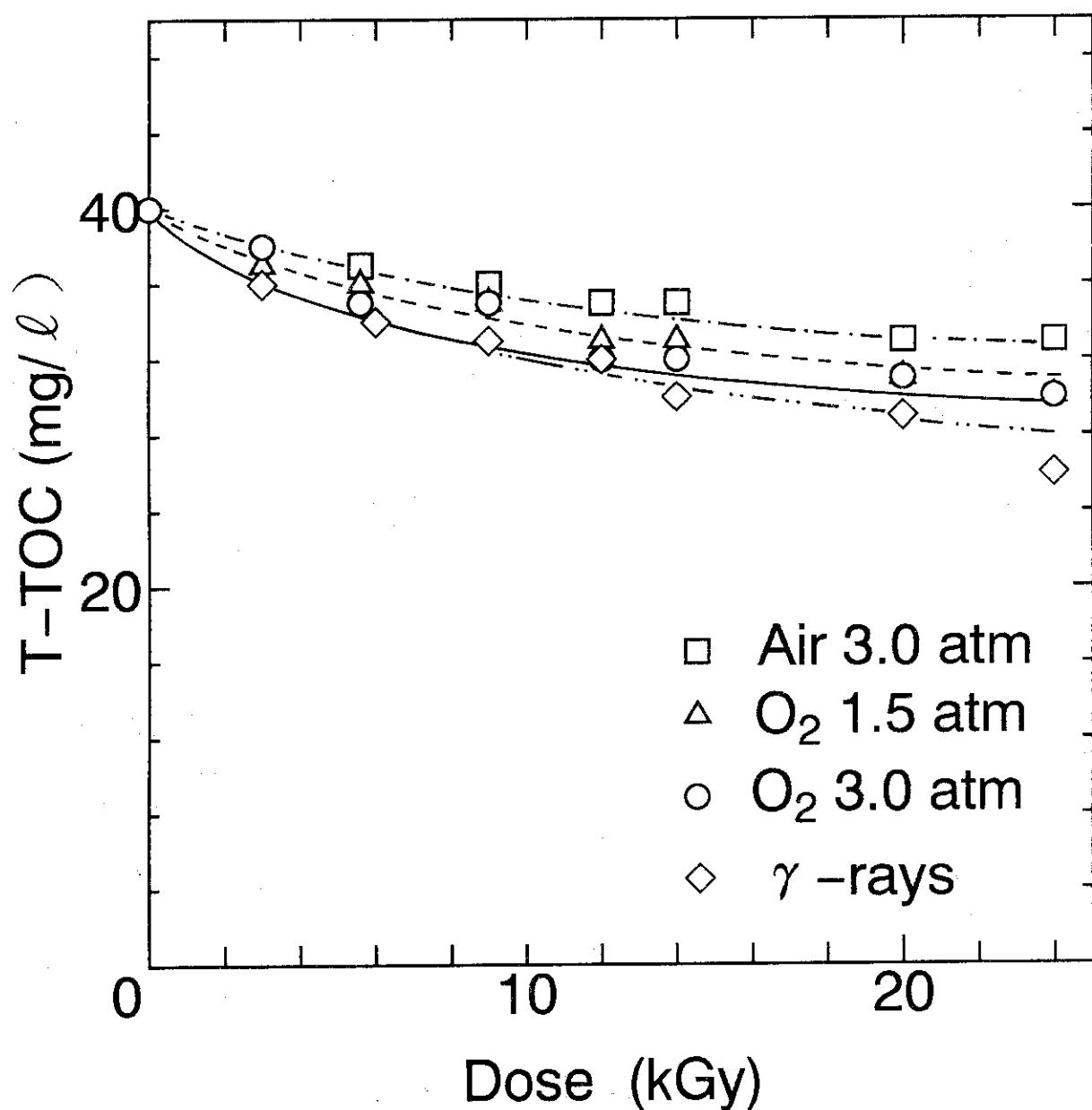


Fig. 9 TOC changes of dinitrified supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation (T-: total)

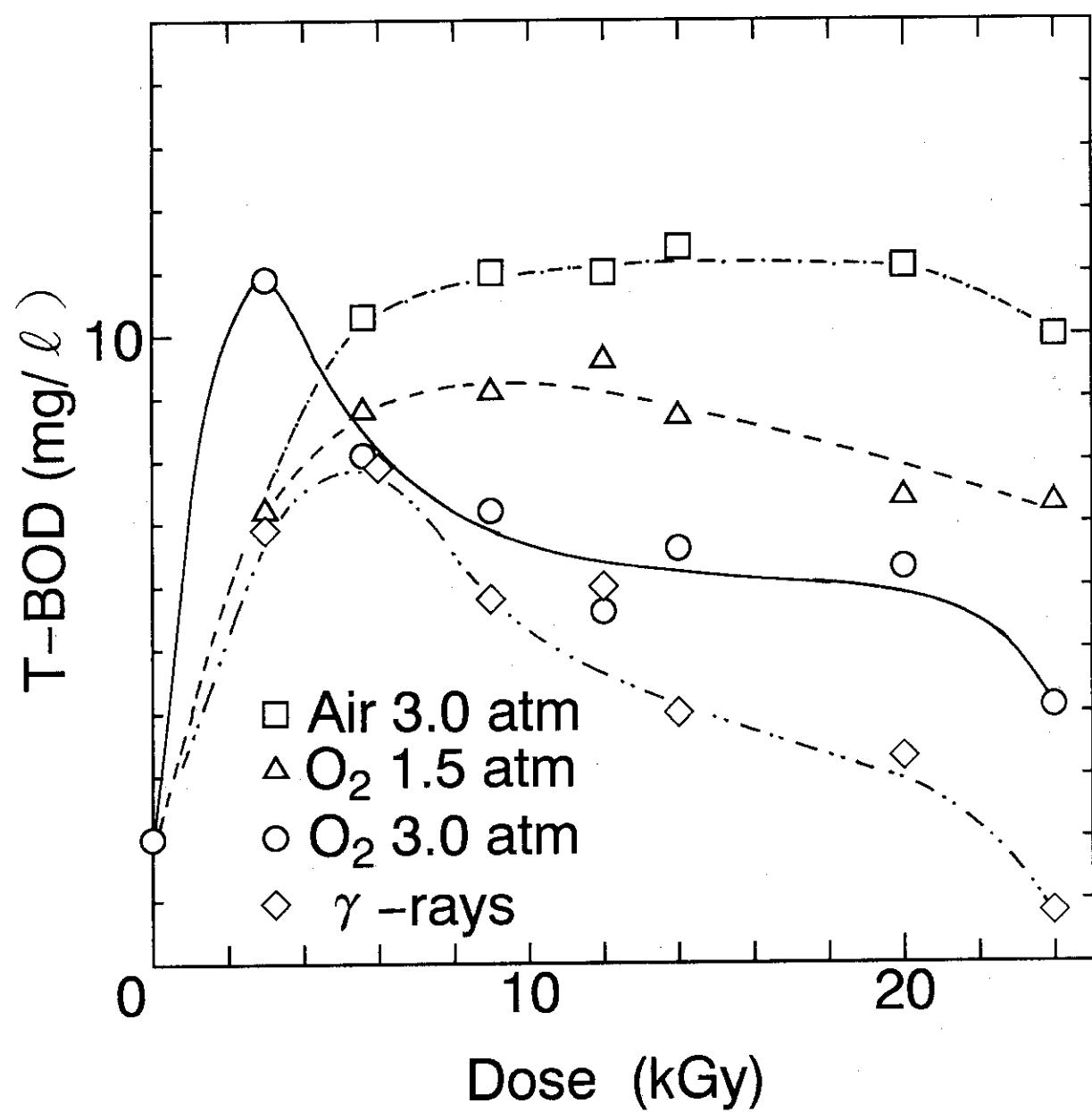


Fig. 10 BOD changes of dinitrified supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

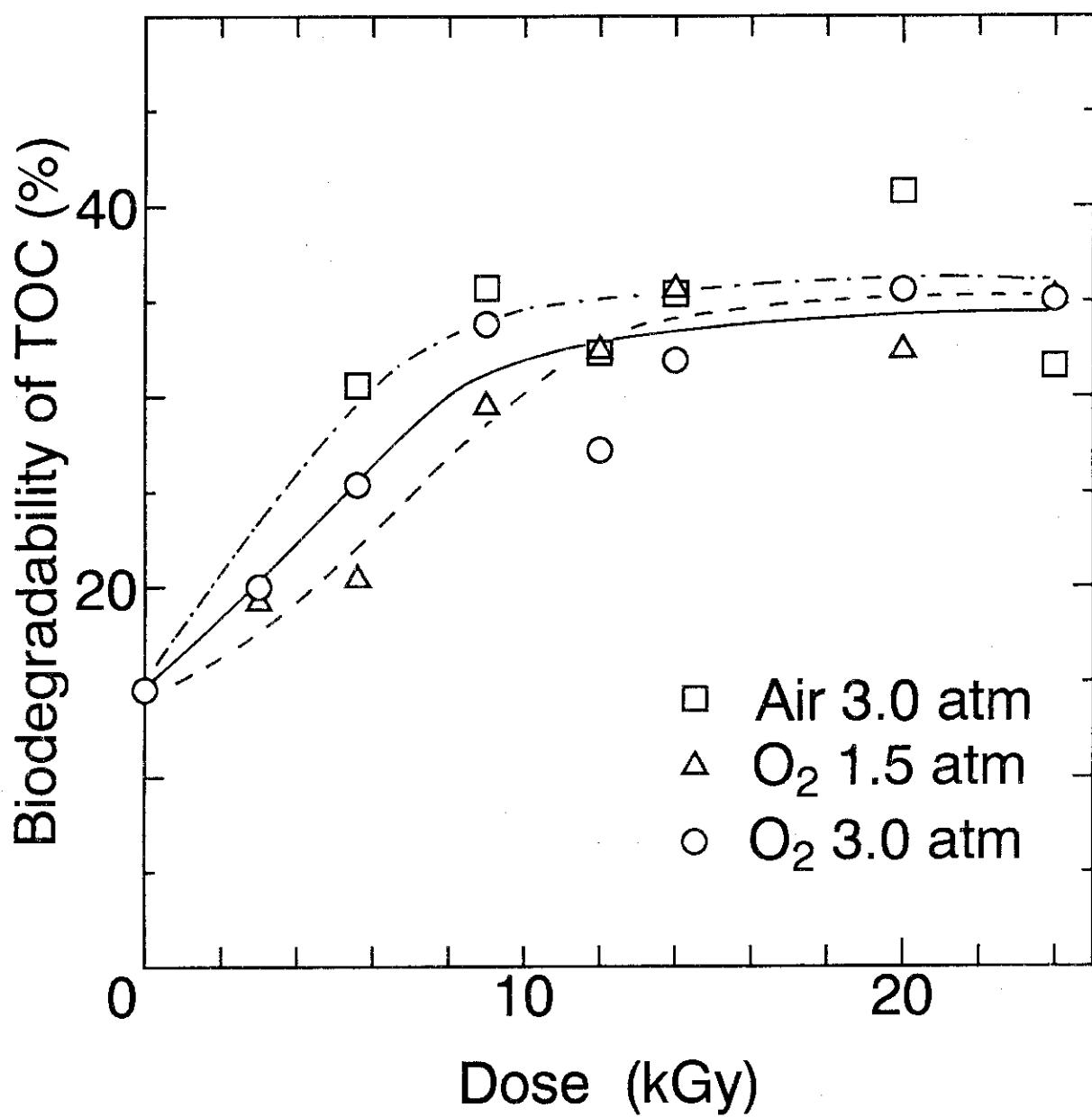


Fig. 11 Changes of TOC biodegradability of dinitrified supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

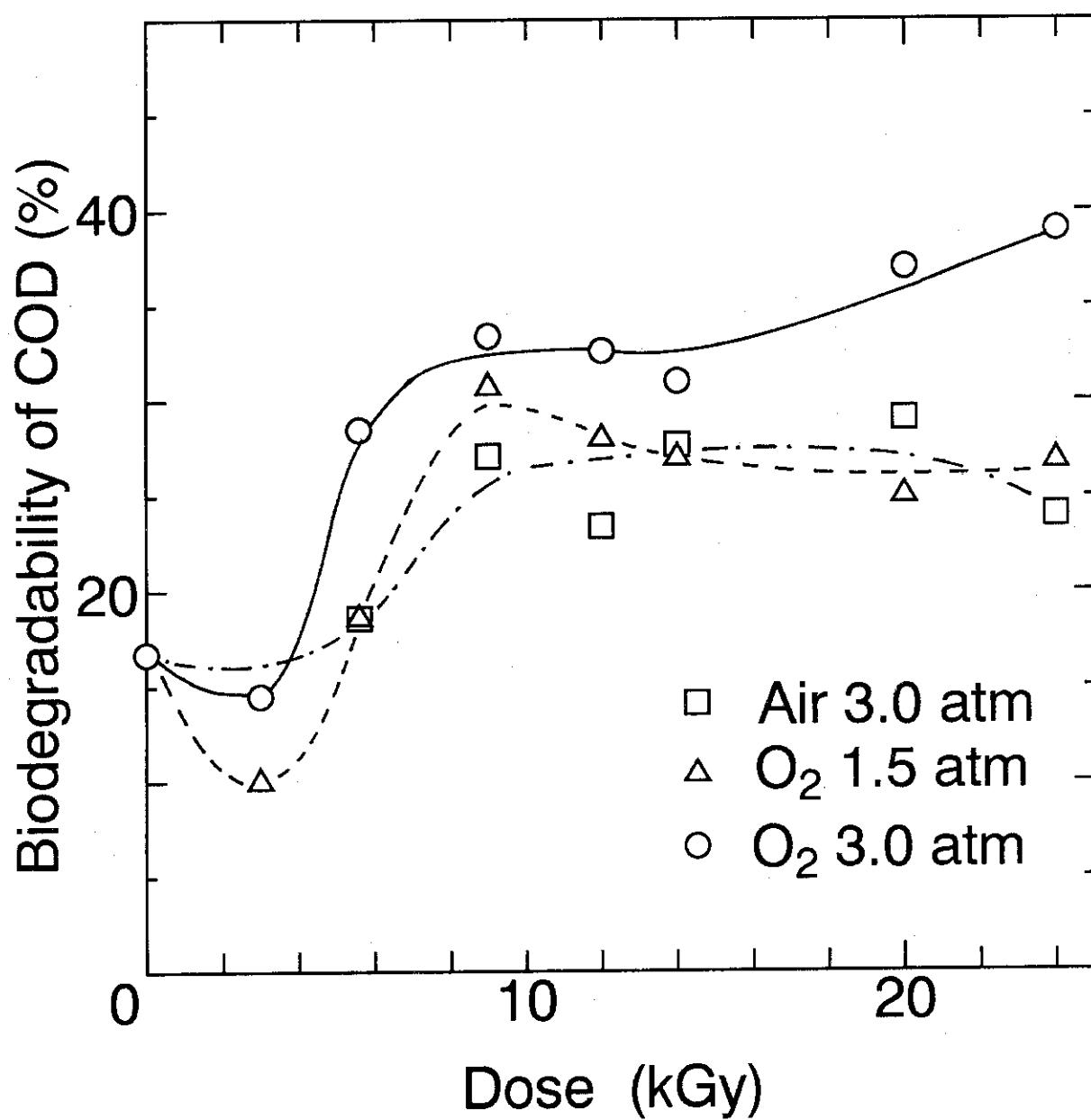


Fig. 12 Changes of COD biodegradability of dinitrified supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

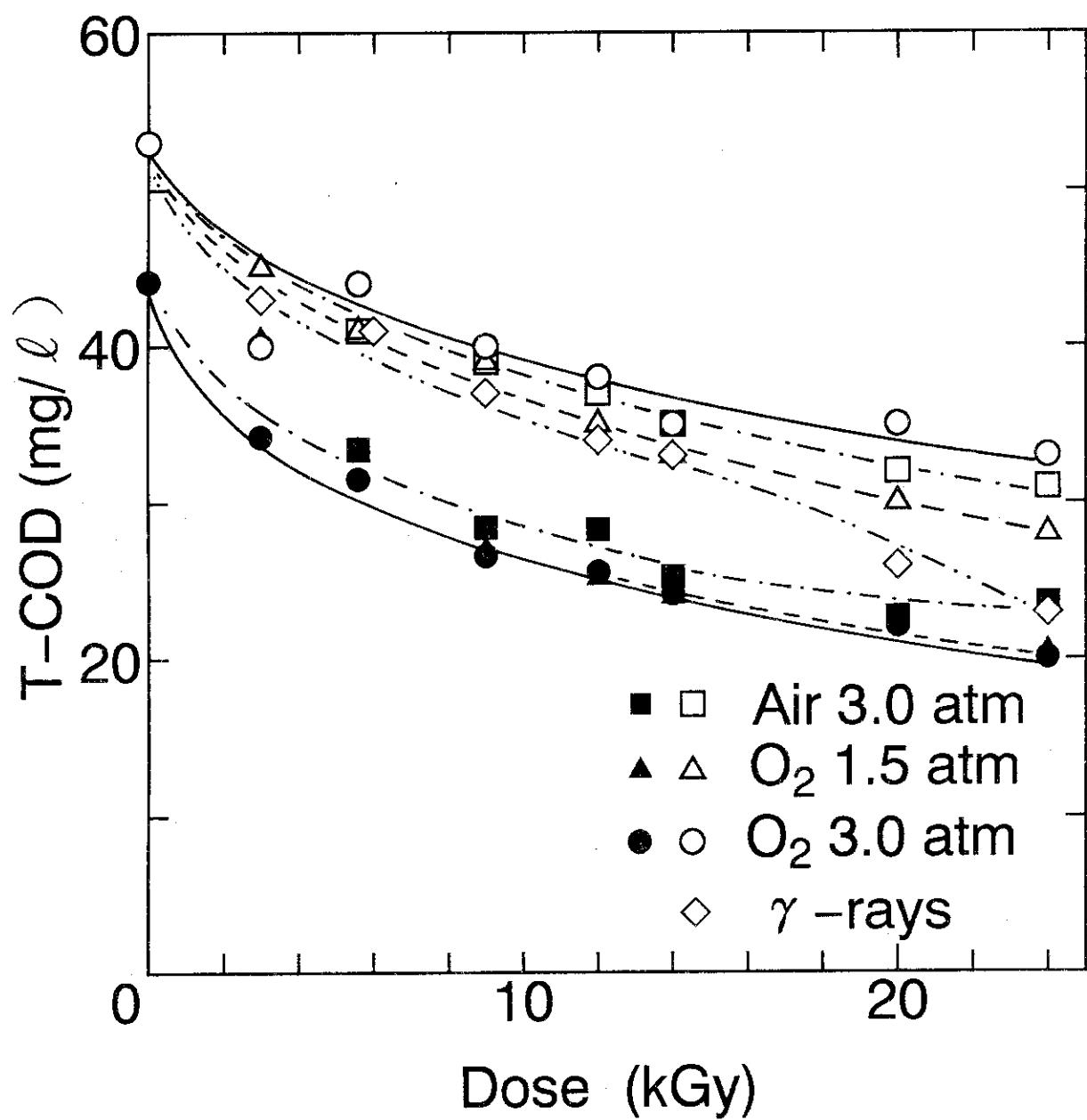


Fig. 13 COD changes of dinitrified supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

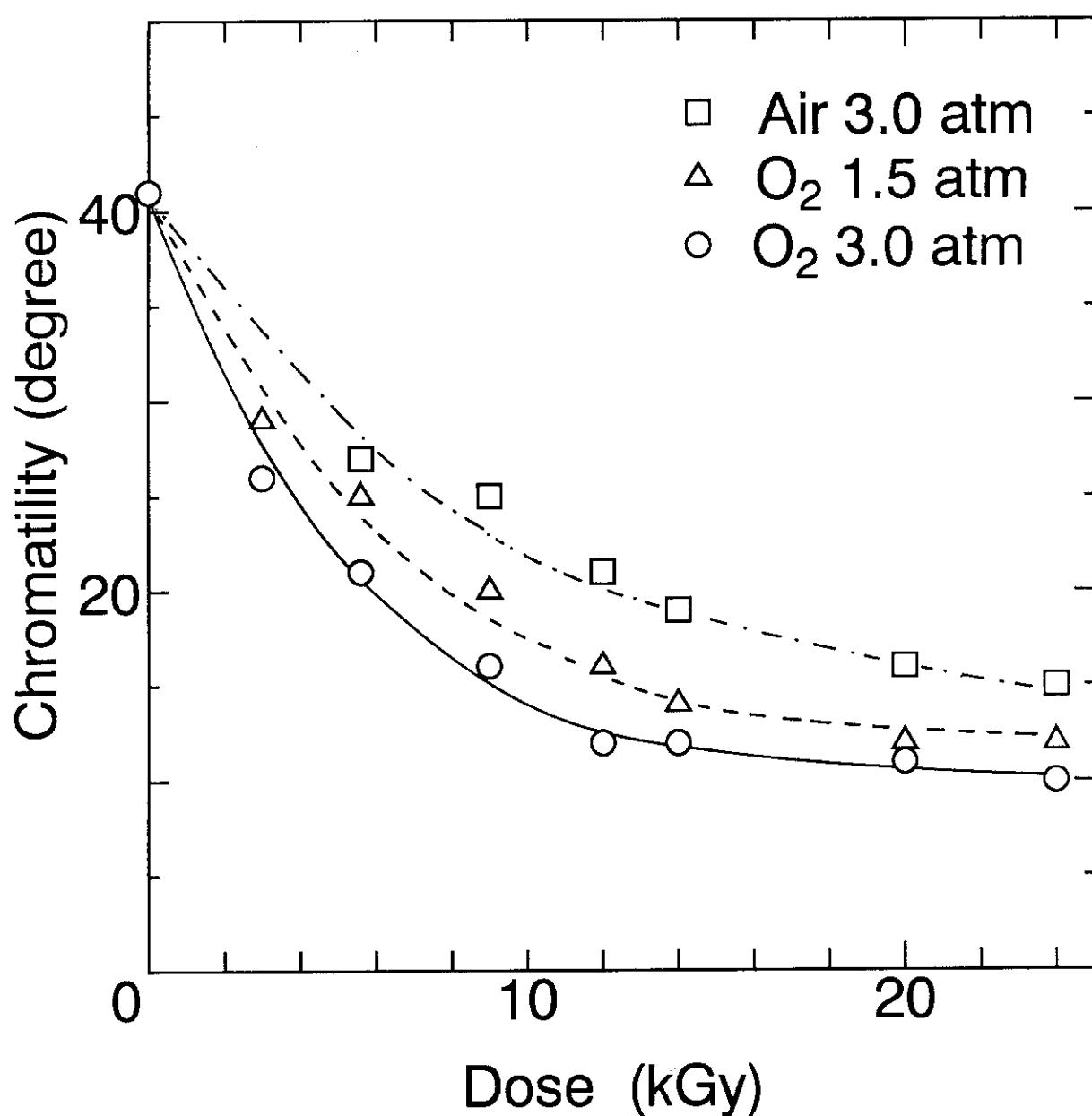


Fig. 14 Changes of chromaticity of dinitrified supernatant supersaturated with oxygen by electron beam irradiation

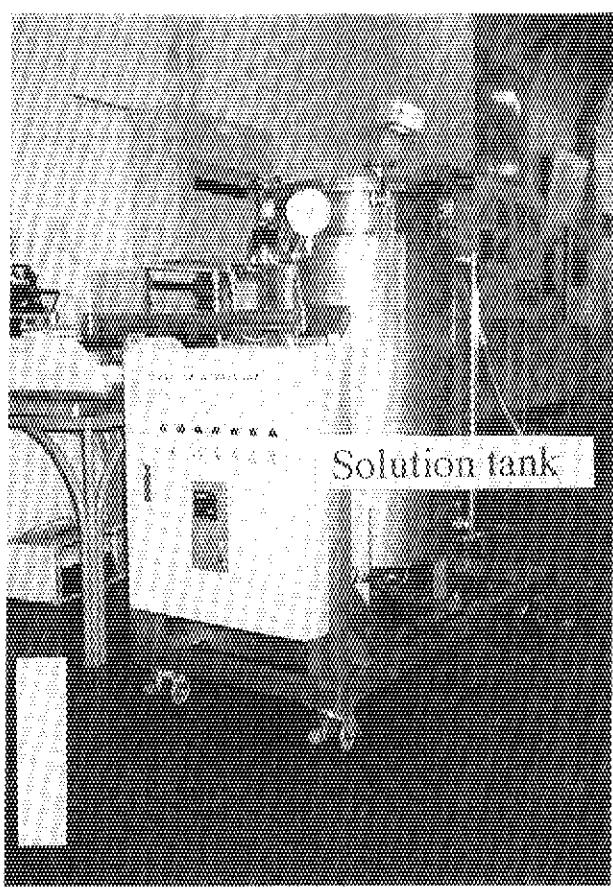


Photo. 1 Photograph of the solution tank for dissolution of oxygen under pressurized oxygen (see Fig. 1)

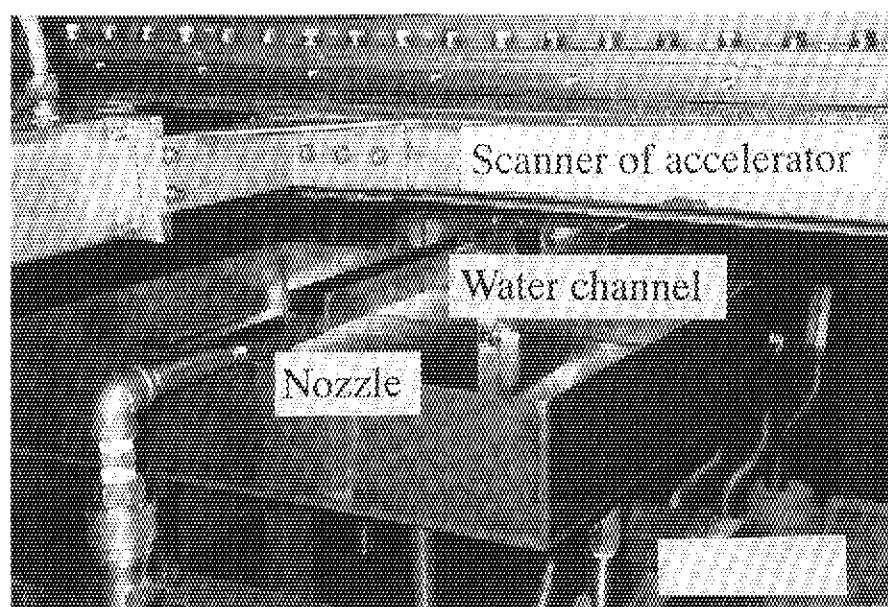


Photo. 2 Photograph of the irradiation part (See Fig. 1)

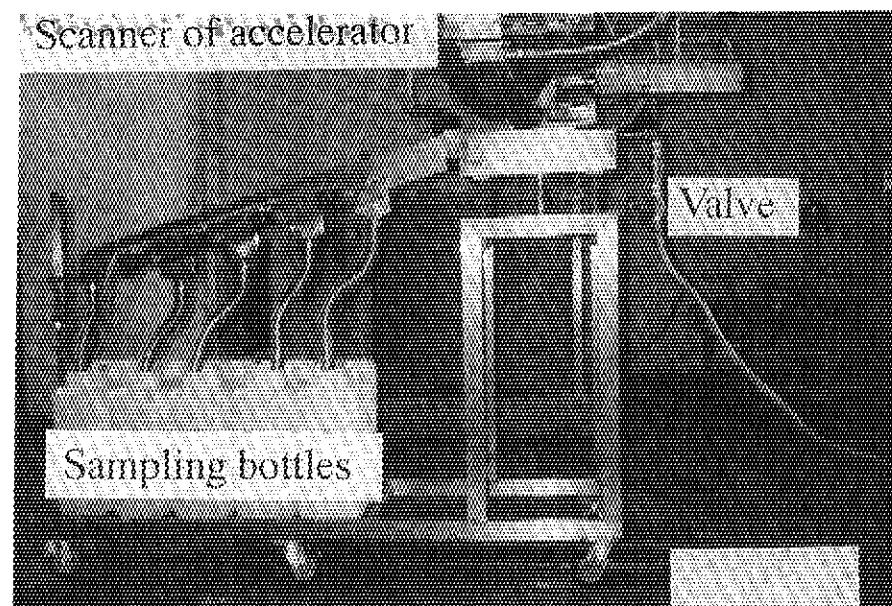


Photo. 3 Photograph of the sampling part (See Fig. 1)