

JAERI-M

9940

電子加速器を用いた廃水処理の工学的研究

1982年2月

橋本 昭司

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。
入手の問い合わせは、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、お申しこしてください。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 Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1982

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 いばらき印刷株式会社

電子加速器を用いた廃水処理の工学的研究

日本原子力研究所高崎研究所研究部

橋本 昭 司

(1982 年 1 月 12 日 受理)

本研究は染料、フェノール等の難分解性、あるいは毒性物質を含む廃水の酸化処理を放射線により行う場合の問題点の解決法を見出すために行ったものである。まず、電子線を用いるプロセスでは、高線量率の反応ゾーンに酸素を供給することが重要で、そのためには二重管式気泡塔反応器を用いればよいこと、また、照射により生成する活性種の有効利用係数が、装置設計上、重要なパラメーターで、これをできるだけ大きくするべきであることを明らかにした。これらにもとづき、電子加速器-多段二重管式気泡塔(EA-DBR)システムを提案し、実証用装置を用いて染料およびフェノール廃水の処理実験を行ない、反応器の高い酸素供給能力を明らかにした。さらに、放射線法と活性汚泥法とを併用するシステムを検討し、プロセス構成を適切に選ぶことにより、放射線エネルギーの有効利用が図れることを示した。これらの実験を通じ、EA-DBRシステムの有効性を明らかにした。

A Study on Radiation Treatment of Wastewater Using
an Electron Accelerator

Shoji HASHIMOTO

Division of Research, Takasaki Radiation Chemistry Research
Establishment, JAERI

(Received January 12, 1982)

A study on radiation oxidation treatment of refractory or toxic wastewater using an electron accelerator was carried out from the viewpoint of reaction engineering.

For the process using electron beams, oxygen supply to the penetration range of electron (reaction zone) where the dose rate is extremely high, is significantly important. A concentric dual-tube-type bubbling column reactor was shown to be most suitable to maintain the dissolved oxygen at a high concentration. Rate expressions of pollutant reduction and oxygen consumption in the reactor were derived. The efficiency of active species utilization for oxidation, ϕ , was defined and shown to be an important design parameter.

A new wastewater treatment system (Electron Accelerator -Dual tube Bubbling Reactor system) was proposed, and successfully demonstrated for the treatment of wastewater involving dyes and phenol. The dissolved oxygen was maintained at a high concentration by using this type of reactor for the high dose rate irradiation. ϕ was obtained as a function of dissolved oxygen concentration for the dye solution and was also obtained as functions of the oxygen concentration and dose rate for the phenol solution.

By these experimental results, the effectiveness of EA-DBR system was proved.

Keywords: Wastewater Treatment, Electron Accelerator, Dye, Phenol, Bubbling Column, Reaction Engineering, Oxidation, Electron Beam, Pollutant

目 次

第1章 緒 論	1
1.1 公害防止への放射線の利用	1
1.2 放射線による廃水処理	4
1.3 本研究の目的と本論文の概要	7
第2章 廃水処理用線源と反応器形式の選択	12
2.1 緒 言	12
2.2 廃水処理における照射用線源	12
2.2.1 放射性同位元素	12
2.2.2 使用済燃料	13
2.2.3 電子加速器	13
2.2.4 X線発生装置	16
2.2.5 その他の線源	16
2.3 線源の比較と選定	16
2.3.1 線源出力	16
2.3.2 処理コスト	17
2.3.3 線源の保守・安全性	17
2.3.4 操作性	18
2.4 電子加速器による照射の特徴と反応器形式の選択	19
2.4.1 薄層型反応器	21
2.4.2 スプレー塔, スクラバー型反応器	23
2.4.3 攪拌層型反応器	25
2.4.4 気泡塔型反応器	25
2.5 結 言	31
第3章 電子加速器を用いた多段二重管式気泡塔廃水処理システム (EA-DBRシステム)	34
3.1 緒 言	34
3.2 システムの概要	34
3.3 電子加速器	34
3.3.1 出 力	36
3.3.2 線量率	36
3.4 二重管式気泡塔反応器	36
3.4.1 放射線照射時における汚濁物の反応スキーム	36
3.4.2 反応ゾーン内における汚濁物の収支	37
3.4.3 酸素消費速度	38
3.4.4 溶存酸素濃度と塔長との関係	39
3.5 貯 槽	40

3.6	結 言	42
第4章	実験用多段二重管式気泡塔反応器	44
4.1	結 言	44
4.2	反応器の設計	44
4.2.1	仕様の決定	44
4.2.2	決定仕様にもとづく性能計算	47
4.3	実験装置の構成	50
4.3.1	反応器	50
4.3.2	分析装置	50
4.3.3	附属設備	53
4.3.4	操作盤	53
4.4	実験装置の特性	54
4.4.1	循環流量および流動状態	54
4.4.2	反応管内における電子線の飛程ならびに線量率	57
4.4.3	酸素溶解の総括容量係数	58
4.5	結 言	59
第5章	染色廃水処理へのEA-DBR システムの応用	61
5.1	結 言	61
5.2	アシッドレッド 265, アシッドブルー 40 の脱色・分解	63
5.2.1	実験方法	63
5.2.2	可視および紫外吸収スペクトルの変化	64
5.2.3	脱色率および分解率の変化	64
5.2.4	反応液中の酸素濃度	69
5.2.5	pH の変化	70
5.2.6	アシッドレッド 265 の脱色	70
5.2.7	アシッドブルー 40 の脱色	73
5.2.8	染料の分解	77
5.2.9	酸素消費量と水素イオン濃度との関係	79
5.3	染色実廃水の処理	80
5.3.1	実験方法	80
5.3.2	捺染廃水の脱色・分解	80
5.3.3	浸染廃水の脱色・分解	80
5.4	結 言	83
第6章	フェノール廃水処理へのEA-DBR システムの応用	85
6.1	結 言	85
6.2	実験方法	85
6.2.1	ガンマ線による実験	85
6.2.2	二重管式気泡塔反応器による実験	86

6.2.3	試料液の分析	86
6.3	実験結果	86
6.3.1	ガンマ線によるフェノール, ハイドロキノン, ピロカテコールの分解	86
6.3.2	二重管式気泡塔反応器によるフェノールの分解	91
6.4	考察	91
6.4.1	フェノールの分解機構	91
6.4.2	気泡塔反応器内におけるフェノールおよび生成物濃度	99
6.4.3	気泡塔反応器内における酸素消費速度	100
6.5	結言	102
第7章	活性汚泥法と放射線法による廃水のハイブリッド処理システム	105
7.1	緒言	105
7.2	実験方法	105
7.2.1	液の調整	105
7.2.2	活性汚泥処理	105
7.2.3	放射線照射	106
7.2.4	分析	106
7.3	実験結果	106
7.3.1	グルコース存在下の脱色	106
7.3.2	可溶性デンプン存在下の脱色	107
7.4	考察	107
7.4.1	共存物存在下の脱色速度	107
7.4.2	放射線エネルギーの脱色への利用効率	111
7.5	活性汚泥法と放射線法によるハイブリッド処理におけるプロセス構成	111
7.6	結言	114
第8章	結論	116
Appendix 1	放射線化学反応における反応温度の制御	119
Appendix 2	負荷変動を伴う廃水中のフェノール濃度の制御	125
Appendix 3	二重管式気泡塔内における液循環速度	131
	Nomenclature	133
	References	139
	謝辞	144

Contents

Chapter 1. Introduction	1
1.1 Application of radiation to pollution control	1
1.2 Wastewater treatment by radiation	4
1.3 Purpose of this study and abstract of this paper ...	7
Chapter 2. Selection of radiation source and reactor	12
2.1 Preface	12
2.2 Radiation sources for wastewater treatment	12
2.3 Selection of radiation source	16
2.4 Selection of reactor for electron beam irradiation .	19
2.5 Summary	31
Chapter 3. Wastewater treatment system using an electron accelerator and dual-tube-type bubbling column reactor (EA-DBR system)	34
3.1 Preface	34
3.2 Scheme of the system	34
3.3 Electron accelerator	34
3.4 Dual-tube-type bubbling column reactor	36
3.5 Storage pond	40
3.6 Summary	42
Chapter 4. The demonstration plant	44
4.1 Preface	44
4.2 Design of the reactor	44
4.3 Formation of the demonstration plant	50
4.4 Characteristics of the apparatus	54
4.5 Summary	59
Chapter 5. Application of the EA-DBR system for dye wastewater	61
5.1 Preface	61
5.2 Decoloration and degradation of Acid Red 265 and Acid Blue 40	63
5.3 Treatment of wastewater from dyeing factories	80
5.4 Summary	83

Chapter 6. Application of the EA-DBR system for phenol wastewater	85
6.1 Preface	85
6.2 Experimental procedure	85
6.3 Results	86
6.4 Discussion	91
6.5 Summary	102
Chapter 7. Hybrid treatment system using radiation and activated sludge processes	105
7.1 Preface	105
7.2 Experimental procedure	105
7.3 Results	106
7.4 Discussion	107
7.5 Selection of process formation in the hybrid system	111
7.6 Summary	114
Chapter 8. Conclusion	116
Appendix 1. Control of reaction temperature in radiation-induced reaction	119
Appendix 2. Controllability of phenol concentration in wastewater for various load changes	125
Appendix 3. Flow rate of circulation in dual-tube-type bubbling column	131
Nomenclature	133
References	139
Acknowledgement	144

第1章 緒 論

1.1 公害防止への放射線の利用

近年における工業のめざましい発展は我々に多くの恩恵をもたらした。しかし、その一方、工場廃液、廃ガス、固体廃棄物などによる環境汚染は次第に深刻な問題となってきている。これら、公害は単に工場のみを発生源とするにとどまらず、農薬、一般家庭の下排水およびごみ、車の排気ガスなど、多岐にわたっている。これらの深刻化する公害問題に対して、これを防止する技術の開発も盛んになってきている。Fig. 1.1 に我が国の環境保全経費の推移を示した¹⁾図に示されるように環境保全経費は年と共に増加し、54年度には前年度比32.5%増と高い伸びを続けている。また、公害防止技術の水準も年々高くなってきてはいるものの、必ずしも完成された状態とは言えず、従来の技術の改良に加えてさらに一層有効な新技術の開発が望まれている。

公害処理技術の開発における放射線利用の試みは古くからなされてきている。放射線照射により従来の方法では処理困難な物質も容易に処理できる可能性があることが明らかにされたが、実際に放射線を用いて処理をおこなうために必要な量の放射線源の入手は困難であった。しかし、最近のラジオアイソトープ生産能力の増加、原子力発電所の増加に伴って増加しつつある使用済燃料の利用、燃料再処理の過程で生成するラジオアイソトープの有効利用、さらには電子加速器製造技術の進歩による大出力で長時間運転可能な加速器の出現、などの点から大容量の放射線源の入手が比較的容易になってきた。Table 1.1 に我が国における今後の原子力発電の規模の予想値²⁾から、生成する核分裂生成物中の有用放射性同位体の年間生成量を推算³⁾した結果を示した。このように大量に生成する核分裂生成物が公害処理に利用できれば、原子力発電への経済的寄与をもたらすことにもなり一石二鳥の効果がある。また、核分裂生成物の利用はとりもなおさず放射線エネルギーの有効利用を意味し、省エネルギーの立場からも利用技術の開発は今後一層進められる必要がある。

Table 1.1 Projected annual availability of important radioisotopes from power reactors

	(M Ci)		
Year	1980	1990	2000
RI			
Kr-85	12	69	140
Sr-90	96	570	1150
Cs-137	130	800	1910
I-129	48	330	930
Cm-244	3	17	30

次にFig. 1.2に我が国における工業用電子加速器の設置台数と合計出力の推移を示した⁴⁾図から明らかのように1970年以後において加速器利用の進展が著しい。加速器製造技術の発展が利用技術の発展につながり、これが、さらに製造技術の発展をうながすというパターンを示している。放射線による公害処理技術の開発が進めば、この分野における電子加速器の台数、出力共に大きな需要が予想されるので、さらに一層、製造技術の発展を期待することができ、加速器コストの低下にもつながるものと考えられる。

放射線の公害処理への応用は放射線化学の研究が本格的になった1950年代からすでにおこなわれはじめていた。廃水処理の分野においては、1953年、Dunn⁵⁾がコバルト60および加速器(バンデグラフ)の放射線を用いて、1 Mrad^{*}以上照射することにより下水の殺菌処理が可能であることを実証した。1954年、Selkeらは⁶⁾シアン30 ppmを含有する廃水では 4×10^5 radで、硫化ソーダ25 ppm水溶液では 1.5×10^5 radでそれぞれの汚濁物質を分解除去できることを報告している。その後、1960年代の後半、環境科学技術の開発が世界的な緊急課題となるに至って、この方面の研究は活発化した。1967年、砂田ら⁷⁾はフェノールおよびアルキルベンゼンスルフォネート(ABS)の水中における放射線分解をガンマ線を用いておこない、0.1 ppmのフェノールは 10^4 radの照射でほとんど100%の低減率を示し、2 ppmのABSでは同線量で70%以上の低減がみられることを報告している。その後現在に至るまでに有機リン酸塩、有機塩素剤、有機水銀などの農薬⁸⁾や染料^{9), 10)}、ポリビニルアルコール(PVA)¹¹⁾、ポリ塩化ビフェニル(PCB)¹²⁾などの微生物分解が困難な物質やシアン¹³⁾、フェノール⁷⁾などの毒性物質の分解に関する数多くの基礎的研究、パイロットスケールでの研究¹⁴⁾がなされてきた。これらの研究により放射線分解法が広く各種の有機物質に適用できることが明らかになった。また、現在、もっとも一般的に廃水処理に採用されている活性汚泥処理プロセスにおいて生成する余剰汚泥は沈降しにくくろ過や遠心分離によっても脱水し難いことがある。Comptonらは¹⁵⁾この余剰汚泥を放射線照射することによって沈降速度およびろ過性が増加することを見出した。また、欧米では余剰汚泥を放射線照射によって殺菌、殺虫などの衛生化処理をした後、有機肥料として緑農地に還元する研究がさかんにおこなわれており、そのためのテストプラントも稼動している。^{16), 17)}

一方、排ガス処理の分野では、パルプ工場からの排ガスの脱臭を目的とした研究が放射線利用の最初の試みである。1965年、Straforelliら¹⁸⁾はコバルト60によりメルカプタンの分解をおこない、分解のG値^{**}が30~50であることを報告している。また、Lindらは¹⁹⁾アルゴンや窒素中におけるメルカプタンの分解のG値は9~16であるが、この分解速度は酸素の添加によって著しく増加することをコバルト60を用いたガンマ線照射によって明らかにした。また河邑らは重油燃焼排ガスを電子線照射することにより、その中に含有される二酸化硫黄がミスト化し、除去されることを報告している。²⁰⁾また、徳永らは²¹⁾水、酸素、窒素の混合ガスを模擬排ガスとし、その中に含有させた低濃度の二酸化硫黄、窒素酸化物の除去機構を報告している。

以上の研究は廃水あるいは排ガスに放射線を直接照射し、汚濁物を分解あるいは変性することを目的としている。このような直接的利用の他に放射線を用いて無公害、低公害物質を合成したり、オゾンのような公害防止用資材を製造するなど、公害防止への放射線の間接的利用に関する

* 1 rad = 100 erg/g

** 分解のG値：吸収エネルギー - 100 eV 当り分解する分子数

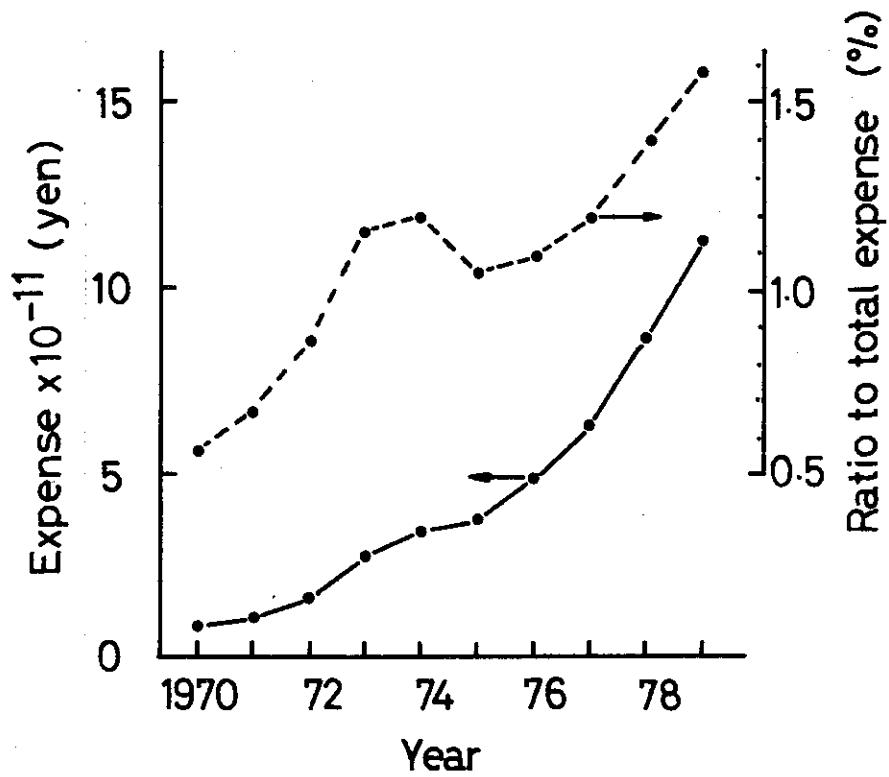


Fig. 1.1 Expense of Japanese Government for pollution control

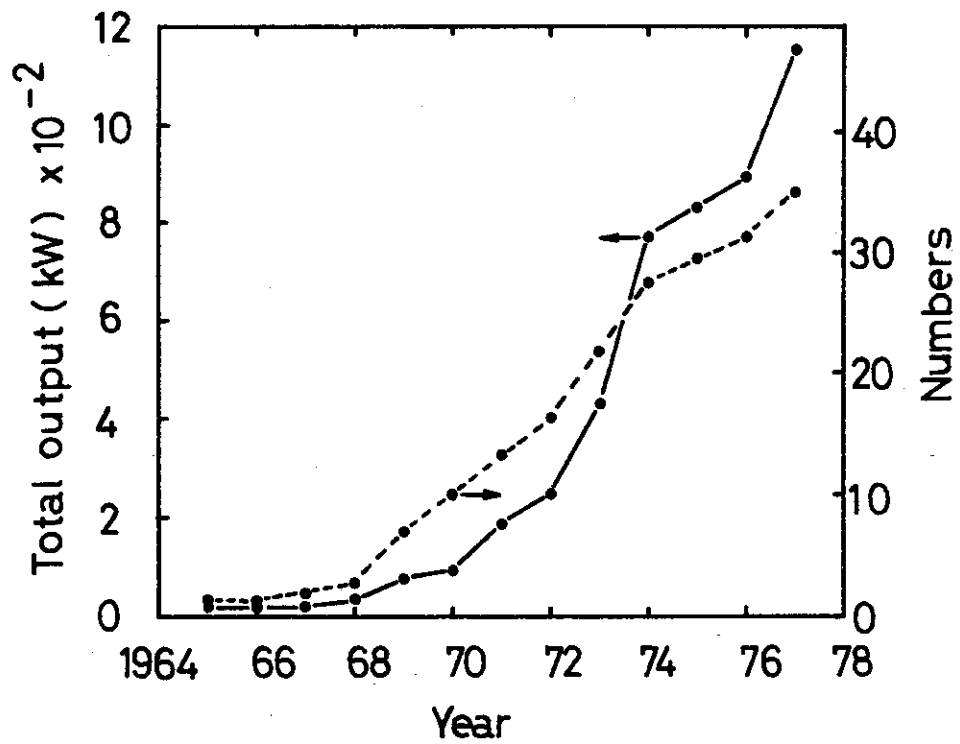


Fig. 1.2 Numbers and total output of electron accelerators for radiation processing

研究もおこなわれてきた。たとえば、直鎖状のパラフィン放射線照射下でスルフォキシ化することにより微生物分解性のよい合成洗剤 (SAS-Sodium Alkane Sulfonate) が得られている。²²⁾ また、テフロンにアクリル酸を放射線グラフト重合させてイオン交換膜を製造したり、²³⁾ アクリルアミドの放射線重合により高分子凝集剤を製造したり、²⁴⁾ 酸素を放射線照射することにより廃水処理用のオゾン製造²⁵⁾する試みがなされている。

また、放射性同位元素をトレーサーとして利用したり、放射化によって元素分析をおこない、微量の汚染物濃度を知ることにより、汚染物の環境での挙動を知る研究もおこなわれている。^{26), 27)}

1.2 放射線による廃水処理

廃水中には塩類、COD およびBOD値を与える多くの物質のように生物に対して直接的な毒性はないが、その量が多くなると間接的障害となる物質、シアン、フェノール、ある種の界面活性剤、農薬、重金属などのように微量でも有害な物質、衛生上問題となる病原菌、ウイルス、寄生虫およびその卵などが含有されている。このような汚濁物質を含有する廃水の公共用水域への排出に際しては水質汚濁防止法により規制が設けられている。Table 1.2に同法による排水基準値を示した。現在、これらの汚濁物の多くは分離操作、生物・化学的操作、あるいはこれらの併用により除去されている。廃水処理法としての放射線法は前記の化学的操作に分類されるべきものである。廃水に放射線を照射した場合の効果としては以下の事が認められている。

- (1) 酸化反応による汚濁物質の分解除去。
- (2) 分子構造の変性による汚濁物質の無毒化、脱臭、脱色あるいは微生物分解性の付与。
- (3) 殺菌、殺虫
- (4) コロイド性粒子や微細粒子の変性による沈降速度の増加やろ過性の向上。

(1)~(4)の研究例についてここで若干ふれておくと、まず、(1)についてはCondren²⁸⁾らの研究がある。彼らは下水の3次処理を想定し、モデル廃水に放射線を照射しCODの減少を検討している。Fig. 1.3に結果の一例を示す。酸素存在下で 10^6 rad照射することにより初期COD 73mg/l の90%以上が除去されていることがわかる。(2)の分子構造の変性による汚濁物質処理に関する研究は非常に多い。Table 1.3に放射線処理可能な汚濁物質例と処理に必要な放射線量を示した。表から明らかなように放射線照射によって多くの種類の汚濁物の処理が可能である。(3)については下水中の微生物の殺菌に関する研究がBrownell³⁸⁾, Lowe³⁹⁾などによってまとめられている。さらにTouhill¹⁴⁾らは数種が共存する微生物の集落に対する照射の総合的な効果を調べている。Fig. 1.4にその結果を示した。0.1 Mradの照射で菌の約99.9%が死滅している。(4)については照射による下水汚泥の沈降速度やろ過速度の変化に関する研究がある。Lesse⁴⁰⁾らは汚泥の沈降により容積が半減するのに、通常、約20日を要するが300 kradの照射により10日に短縮できることを報告している。また、Groneman⁴¹⁾は300 kradの照射量でろ過抵抗が 2.4×10^{10} から $9.7 \times 10^9 \text{ sec}^2/\text{g}$ に改善されたことを報告している。

水に放射線を照射すると水素ラジカル ($\text{H}\cdot$)、ヒドロキシラジカル ($\text{OH}\cdot$)、水和電子 (e_{aq}^-) などの活性種が生成する。これらの活性種の生成量は放射線照射量に比例する。水が吸収した放射線のエネルギー100 eVあたりの活性種生成個数は活性種生成のG値と呼ばれる。

Table 1.2 Permissible concentration for various materials in effluent

Toxics

Cd and its compounds	upper 0.1 mg/l Cd
Cyanide compounds	1 mg/l cyanide
Organophosphorus compounds (parathion, methylparathion, methyldimetone, and EPN)	1 mg/l
Pb and its compounds	1 mg/l Pb
Cr ⁺⁶ compounds	0.5 mg/l Cr ⁺⁶
As and its compounds	0.5 mg/l As
Hg, alkylated mercury and other mercury compounds	0.005 mg/l Hg
Alkylated mercury compounds	not detectable
PCB	0.03 mg/l

Other items

Hydrogen ion conc.	effluents for sea and ocean upper 9.0, lower 5.0 effluents for river, lake, etc. upper 8.6, lower 5.8
BOD	160 mg/l mean value of a day, 120 mg/l
COD	same as BOD
Suspended solid	200 mg/l mean value of a day, 150 mg/l
Materials extracted by n-hexane	
mineral oil	5 mg/l
fats and oils of animal and vegetables	30 mg/l
Phenols	5 mg/l
Cu	3 mg/l
Zn	5 mg/l
Dissolved Fe	10 mg/l
Dissolved Mn	10 mg/l
Cr	2 mg/l
Coliform	mean value of a day, 3000 counts/cm ³

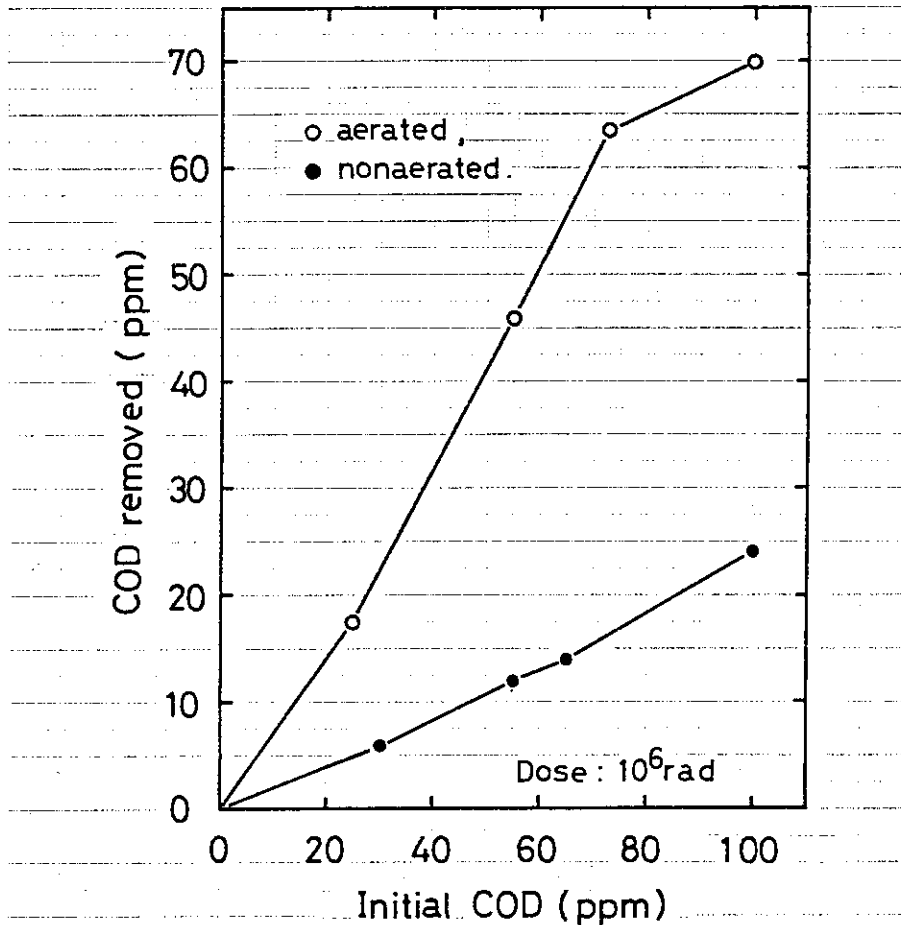


Fig. 1.3 COD removed from solutions by irradiation 28)

Table 1.3 Reduction of various pollutants by irradiation

Pollutant	Initial conc.	Dose	Degree of reduction	Reference
Cyanide	30 ppm	4×10^5 rad	100 %	6)
Sodium sulfate	25	1.5×10^5	100	6)
COD	110	4×10^5	36	15)
Dieldrin	20	8×10^6	65	29)
Dimethylphthalate	192	4.2×10^5	50	30)
ABS	14	5×10^4	99	31)
ABS	20	5×10^5	92	7)
Phenol	100	5×10^5	80	32)
Hydroquinone	100	5×10^5	75	32)
Pyrocatechol	100	5×10^5	75	32)
PVA	340	6×10^6	91	11)
Dyes				
Acid red 265	120	3×10^5	90	34)
Acid Blue 40	25	3×10^7	95	33)
PCB	100 ppb	10^7	90	35)
Organochloride compounds				
o-chlorophenol	20 ppm	10^6	82	8)
2,4dichlorophenol	20	10^6	96	8)
2,4,6trichloro-phenol	20	10^6	98	8)
Pentachlorophenol	20	10^6	99	8)
Parathion	10	5×10^5	99	36)
β -naphthylamine	1	10^4	99	37)
Benzidine	1	10^4	68	37)

Table 1.4 にその値を示した。⁴²⁾ ガンマ線と 0.1~20 MeV の電子線とでは活性種生成のG 値は同一であり、反応上における質的な差はない。一般に廃水は少量の汚濁物質と大量の水とから構成されているので放射線エネルギーの大部分は水に吸収される。したがって、上記(1)~(4)の効果は汚濁物質に対する放射線の直接的な作用よりも、むしろ、水と放射線との相互作用によって生成した活性種と汚濁物との反応によるものである。また、汚濁物の減少あるいは分解のG 値といえ、液が吸収した放射線エネルギー 100 eV についての減少あるいは分解分子数を意味し、この値の大小はその物質の放射線処理の難易度を示している。

前記(1)の酸化処理によれば、汚濁物質は最終的には炭酸ガスと水にまで分解されるので活性汚泥法における余剰汚泥処理のような面倒な問題を生じない。また、完全に炭酸ガスと水にまで酸化しなくても部分酸化により汚濁物質の分子構造の変化による無毒化、脱臭、脱色が可能である。酸素が存在しない状態でも照射により、このような変化はおこるが、多くの場合、酸素が存在することにより低線量の照射でも大きな効果を上げることができる。したがって、放射線による廃水処理においては酸素が存在する状態で照射をおこなうことが有利である。

一般の化学的分解処理法についても言えることであるが廃水に放射線を照射した場合、汚濁物質の分解により新たに毒性物質を生じないかという問題がある。たとえば塩素あるいはオゾン処理によってパラチオンはさらに毒性の強いパラオクソンに変化する。また、フェノールは塩素処理により、さらに毒性も、においも強いクロロフェノールとなる。その他、酢酸フェニル水銀、アルキルベンゼンスルフォネート (ABS) も塩素処理によって毒性が、むしろ増加する。⁴³⁾ しかし、放射線ではこのような毒性の強まる傾向はみられない。⁴⁴⁾ 数多くの汚濁物質を照射した際に生じる分解生成物の一つ一つの毒性試験を検討することは不可能に近い。したがって、個々の物質の毒性を明らかにするのではなく、実際の廃水を照射してその毒性を検討するという直接的な試験方法も考えられる。砂田ら⁴⁴⁾ は汚染のひどい河川水を用い、照射水の和金およびマウスによる毒性試験をおこなっている。Table 1.5 は使用した河川水の水質を示したものであり、Table 1.6 は各処理水の和金24時間毒性試験結果を示したものである。照射により和金の生存率が増していることがわかる。また、マウスによる試験でも同様の結果が得られている。これらの結果から判断する限り、放射線法が他の化学的酸化分解法に比して危険であるということはないと言えよう。

1.3 本研究の目的と本論文の概要

放射線による廃水処理に関する従来の研究はガンマ線を用いて汚濁物の変性、分解の可能性、あるいはその機構を検討した基礎的研究がほとんどで、プロセス的、工学的見地からおこなわれた研究は非常に少ない。放射線による廃水処理プロセスの開発を考える場合、一般に大量処理能力を有することを条件としなければならず、そのためには必要量の放射線エネルギーが得られるかどうかを考慮することが必要である。電子加速器開発の見通し、セシウム 137、コバルト 60 などの放射性同位体生産量、廃水処理に対する社会的要求の緊急性ならびに取り扱い上の安全性と制御性、処理コストなどを考え合わせると放射線による廃水処理法の開発を進めるにあたって当面は放射線源として電子加速器を考えるべきであるとの結論に達した。前節で述べたように放射線による廃水処理においては酸素存在下で放射線照射する方法が有利である。しかし、電子線を

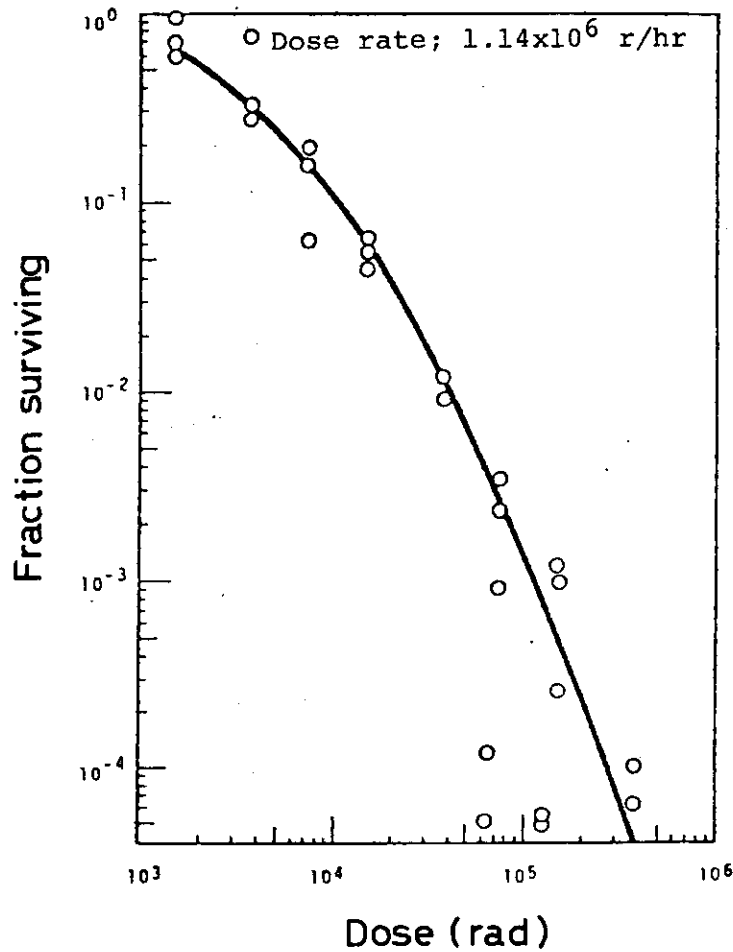


Fig. 1.4 The fraction of microbes surviving as a function of dose (14)

42)

Table 1.4 Radical and molecular product yields in water

Radiation	pH	$G_{\cdot H_2O}$	G_{H_2}	$G_{H_2O_2}$	$G_{e_{aq}^-}$	G_H	G_{OH}	G_{HO_2}
γ-Rays and fast electrons with energies in the range 0.1 to 20 MeV	0.46	4.45	0.40	0.78	0	3.65	2.90	0.008 ^a
	3-13	4.08	0.45	0.68	2.63	0.55	2.72	0.026 ^b
(D ₂ O solutions)	1.3	4.32	0.32	0.66	3.67		3.00	
(D ₂ O solutions)	4-13	4.12	0.36	0.66	2.96	0.43	2.84	
Tritium β-particles (E_{av} 5.7 keV)	1	3.97	0.53	0.97	0	2.91	2.0	
32 MeV He ²⁺	~7	3.01	0.96	1.00	0.72	0.42	0.91	0.05
12 MeV He ²⁺	~7	2.84	1.11	1.08	0.42	0.27	0.54	0.07
Polonium α-particles (5.3 MeV)	0.46	3.62	1.57	1.45	0	0.60	0.50	0.11
¹⁰ B(n, α) ⁷ Li recoil nuclei	0.46	3.55	1.65	1.55	0	0.25	0.45	
Particle with infinitely high LET, extrapolated from results with accelerated ¹² C and ¹⁴ N ions	0.46	~2.9	~1.45	~1.45	0	0	0	

Table 1.5 Quality of the Kanzaki river water used for toxicity tests⁴⁴⁾

pH	6.9	Total CaO	2130	ppm
Turbidity	27	Alkalinity	100	ppm
Color	62	NH ₃ -N	0.55	ppm
COD	13 ppm	NO ₃ -N	0.13	ppm
BOD	18 ppm	Chloride	7200	ppm
DO	>15 ppm	Fe	0.2	ppm
Total micro-organisms	3.1x10 ⁵ counts/ml	Phenol	0.11	ppm
Coliform	2.4x10 ⁴ counts/ml	ABS	0.23	ppm

Table 1.6 Numbers of dead goldfish within 24 hr in the test water⁴⁴⁾

Treatment	(dead fish)/(total)
Chlorine treatment (100 ppm)	12/20
Active carbon treatment (100 ppm)	0/20
Irradiation treatment (0.1 Mrad)	0/20
Without treatment	18/20

液相反応に利用する場合には電子線の水中での飛程が短いこと、飛程内の線量率が非常に高いため反応に必要な酸素が不足した状態あるいは汚濁物質が消費しつくされた状態で照射され、放射線の利用効率が著しく低下するおそれがあるなど、プロセス設計上、解決しなければならない技術的問題が予想された。本研究はこれらの問題点を明らかにし、これらに対する解決法を見出すためにおこなわれたものである。

以下に各章の内容の概略を述べる。

第1章「緒論」では公害防止への放射線利用に関する従来の研究の概要と廃水処理における放射線法の特徴および本研究の目的を述べた。

第2章「廃水処理用線源と反応器型式の選択」では、まず、放射線源としてRI線源、使用済燃料、電子加速器、X線発生装置などを挙げ、これらの特徴を述べる。また、これらの線源の中でも有望なコバルト60、セシウム137、電子加速器について、出力、処理コスト、保守・安全性、操作性の比較をおこない、廃水処理用として、当面、最も有望な線源の選定をおこなった。さら

に、この線源を用いて廃水処理をおこなう上での技術的問題点と、それを解決するための反応器形式の選択をおこない、電子加速器と二重管式気泡塔とを組み合わせた装置を最適とした結果を述べる。

第3章「電子加速器を用いた多段二重管式気泡塔廃水処理システム(EA-DBRシステム)」では第2章での検討の結果、廃水の酸化処理に有効であることが明らかとなった電子加速器と二重管式気泡塔とを組み合わせた照射装置と貯槽、活性汚泥処理槽などから成る廃水処理システム(EA-DBRシステム)を提案した。さらにシステムの各構成要素について、その設計に必要な要素の検討をおこなった結果を述べる。

第4章「実験用多段二重管式気泡塔反応器」では実験用多段二重管式気泡塔反応器の設計、製作について述べる。また、製作された実験装置の特性、すなわち、反応器内線量率、液循環流量および流動状態、ならびに酸素溶解の総括容量係数などの実験結果とその検討結果を述べる。

第5章「染色廃水処理へのEA-DBRシステムの応用」では製作された実験装置を用い、EA-DBRシステムの有効性を実証するため、通常の方法では分解困難な染料の中からアシッドレッド265、アシッドブルー40を選択し、それらのモデル廃液を用いて脱色ならびに分解反応をおこない、その速度および酸素消費速度について工学的解析をおこなった。さらに染色工場の実廃水(捺染廃水、浸染廃水)の処理実験をおこなった結果についても述べる。

第6章「フェノール廃水処理へのEA-DBRシステムの応用」では、EA-DBRシステムを生物に対して極めて毒性の強いフェノールの処理に適用した結果を示した。先ず、ガンマ線照射による分解機構および速度を検討し、この結果にもとづいて、多段二重管式気泡塔反応器で処理したときのフェノールおよび生成物濃度の計算をおこない実験結果と比較した。さらに、気泡塔内における酸素消費速度について検討をおこなった結果を述べる。

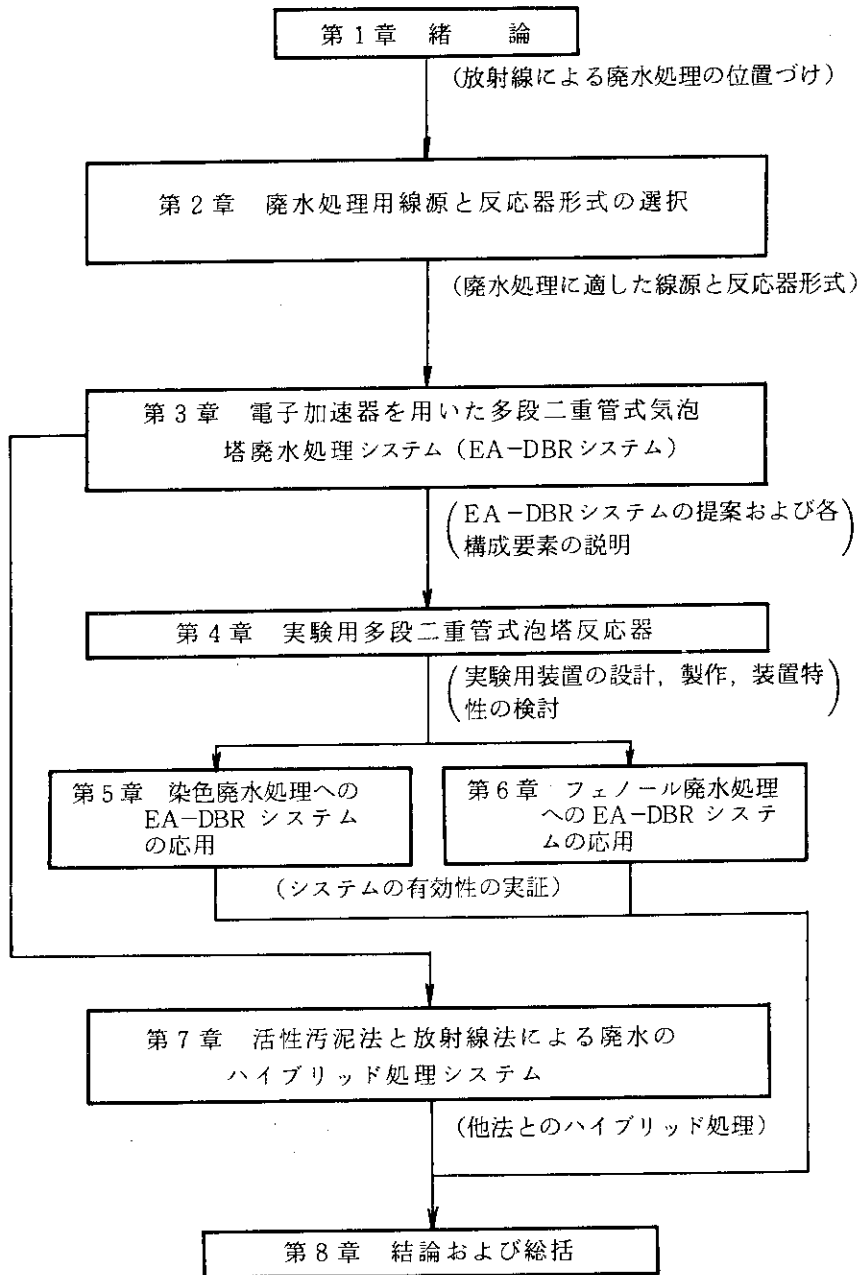
第7章「活性汚泥法と放射線法による廃水のハイブリッド処理システム」では放射線法と他の処理法とによる廃水のハイブリッド処理システムについて検討をおこなった。処理対象物質としてアシッドレッド265を用い、グルコースあるいは可溶性デンプンが共存する場合の脱色速度と、活性汚泥法により共存物を除去した場合の全有機化合物濃度と脱色速度との関係を調べ、処理対象物質に他の有機物が混入している場合の放射線エネルギー利用効率について検討をおこなった。また放射線法と他の処理法を組み合わせる場合のプロセス構成について、活性汚泥処理法を用いる場合を例とし、染料の同一排出濃度における照射線量の低減化の立場から検討をおこなった結果を述べる。

第8章「結論」では、各章で得られた結果を総括して電子加速器と多段二重管式気泡塔反応器とから成る照射装置を用いた廃水処理システム(EA-DBRシステム)の有効性を述べ、今後の課題と展望について言及する。

本論文の構成の概略を流れ図の形で次のページに示した。

以上、本論文は放射線により廃水の酸化処理をおこなう場合において、現在の時点で最も有利な線源と考えられる電子加速器を採用する際に生じる工学的問題と、その解決方法について理論的ならびに実験的検討をおこなった結果を述べたものである。電子加速器で照射をおこなう際における酸素の供給、照射の均一化は廃水処理プロセス確立上、極めて重要な問題であるが、これらの解決のため電子加速器と多段二重管式気泡塔反応器とから成る照射装置を中心とする廃水処

理システム, EA-DBR システムを提案し, システムの有効性の実証試験をおこなった結果を示している。



第2章 廃水処理用線源と反応器形式の選択

2.1 緒言

放射線による廃水処理プロセスを考える場合、先ず第一に線源の選択が問題となる。照射用線源の選択にあたっては特に下記の点を考慮することが必要である。

- (1) 必要とする出力のものが容易に得られること。
- (2) 低コストであること。
- (3) 保守・安全性の点ですぐれていること。
- (4) 操作性が良いこと。

本章では照射用線源の特徴を述べ、それらの中で有望と考えられる数種の線源について上記(1)～(4)の比較をおこなった。また、これらの比較をもとにして選定された放射線源を用いて廃水処理をおこなう場合における技術的問題とそれを解決するための反応器形式の選択をおこなった結果を述べる。

2.2 廃水処理における照射用線源

照射用線源としては放射性同位元素 (RI)、使用済燃料、電子加速器、X線発生装置などが挙げられる。以下にこれらの線源の特徴を述べる。

2.2.1 放射性同位元素

放射性同位元素からの放射線の種類としてはアルファ線、ベータ線、ガンマ線の三種が挙げられるが、これらの中で強度と透過性が強いことから主としてコバルト60とセシウム137のガンマ線が廃水処理の基礎的研究に用いられている。Table 2.1および2.2にこれらの線源および放出されるガンマ線の特徴を示す。

Table 2.1 Properties of Co-60 and Cs-137 radiation sources

Source	Form	Energy (MeV)	Specific γ -ray constant (R/Ci·hr at 1 m)	Half decay time (year)
Co-60	Metal	1.17 1.33	1.32	5.26
Cs-137	Compound (cesium chloride)	0.66	0.33	29.99

Table 2.2 Absorption values for thin layers of common materials

	Half-value layer for ^{60}Co gamma rays (cm)	Tenth-value layer for ^{60}Co gamma rays (cm)	Half-value layer for ^{137}Cs gamma ray (cm)	Tenth-value layer for ^{137}Cs gamma ray (cm)
Water	27	64	24	55
Concrete (147 lb/ft ³)	13	28	9	21
Steel	3.5	8.0	2.5	6.6
Lead	1.8	4.5	0.7	2.5

コバルト60の線源素子の形状はスラッグ状、ペレット状、棒状、板状などであるが、一般的には1 mm ϕ \times 1 mm から 6.25 mm ϕ \times 6.25 mm の小さな棒状のものが多く、これをステンレス製のペンシル状二重カプセルに封入して使用する。線源の価格は10年以上前は10キュリー/gのもので約80セント/キュリーしていたが、現在では100キュリー/gのもので約50セント/キュリーとなっている。⁴⁵⁾

セシウム137はウラン235の核分裂生成物の再処理により分離したものが照射用として利用されている。この線源の価格は10セント/キュリーと安価であるが、⁴⁵⁾放出エネルギーが小さいこと、自己吸収が大きいことなどから出力あたりのコストはコバルト60とあまり変わらないものと考えられる。また塩化セシウムは水溶性なのでこの点に若干問題があるが、半減期が長く線源の補充がほとんど不要であるという利点をもっている。

2.2.2 使用済燃料

使用済燃料を冷却する期間に水中で照射用線源として利用することが可能である。山本ら⁴⁶⁾は原子炉内のウラン235が熱中性子によって分裂して生成するFP (Fission Products) の個々の生成量と放射能の強さとを炉の中性子束、照射時間、冷却時間の関数として計算しているが、使用済燃料からの放射線はエネルギースペクトルが複雑であり、また、強度の減衰も速いことがわかる。また、Compton¹⁵⁾らは原子炉TRIGA Mark IIIの使用済燃料を用いて廃水処理の研究をおこなったが、このときの線量率は100日で約1/10に減衰している。したがって、使用済燃料を用いる場合には利用方法についての工夫が必要である。

2.2.3 電子加速器

高エネルギーの電子線はガンマ線と同様な物理的、化学的変化をひき起こすことができる。最近における電子加速器には下記のような多くの進歩がみられる。

- (1) 信頼性が向上し、安定性が改善された。
- (2) 大出力の加速器が製作されるようになり、照射コストが低減した。
- (3) 用途に応じて多様な加速器が製作されており、プロセスとの組み合わせが容易になった。

Table 2.3 に市販の電子加速器の特徴と製作可能な定格の概略を示した。⁴⁵⁾電子加速器の出力は大きなものではRadiation Dynamics社で製作中のエネルギー4 MeV、照射電流50 mA、すなわち、出力200 kWのものが挙げられる。

45)
Table 2.3 Characteristics of various accelerators

Type	Electro-curtain	Cable connection type	Cockcroft type	Dinamitron	Linear accelerator
Makers	Energy Science.	Nisshin -Highvoltage, etc.	Hitachi, High-voltage, etc.	Radiation Dynamics.	_____
Maximum accelerating voltage	200 kV	750 kV	5 MV	4 MV	> 10 MV
Irradiation current	< 100 mA	< 200 mA	< 100 mA	< 50 mA	Pulse
Merits	Small and not require wide space.	More than two acceleration tubes are possible to use with one power source.	High energy electrons are obtained.	Perfect shielding for radiation. Small.	High energy electrons are obtained.
Use	Curing of coating, and other surface treatment.	Curing of coating, imparting plastic memory, crosslinking of insulation on electrical wire and cable, etc.	Thick objects.	Crosslinking plastics, thick objects, etc.	Medical uses, and scientific researches.

水中に電子線を照射した場合における放射線強度の深さ方向における分布については多くの計算がなされているが、^{47), 48)}ここでは実測例をFig. 2.1に示す。⁴⁹⁾放射線の強さはガンマ線の場合におけるような指数函数的減少を示さず、最初、やや増加した後、急激に減少する。このときの電子線の透過距離、すなわち、飛程は電子のエネルギー値によって異なる。Fig. 2.2にエネルギーと飛程との関係を示す。⁵⁰⁾図から明らかなようにエネルギーが2 MeV のとき、水中での飛程は0.8~0.9 cm, 5 MeVでも2.5 cm程度であり、ガンマ線に比して透過能力が著しく小さい。照射エネルギーはこの範囲内でほとんど吸収されるので、電子加速器により照射したときの線量率はコバルト60などで一般的に得られる最高値の1000倍以上にもなり得る。

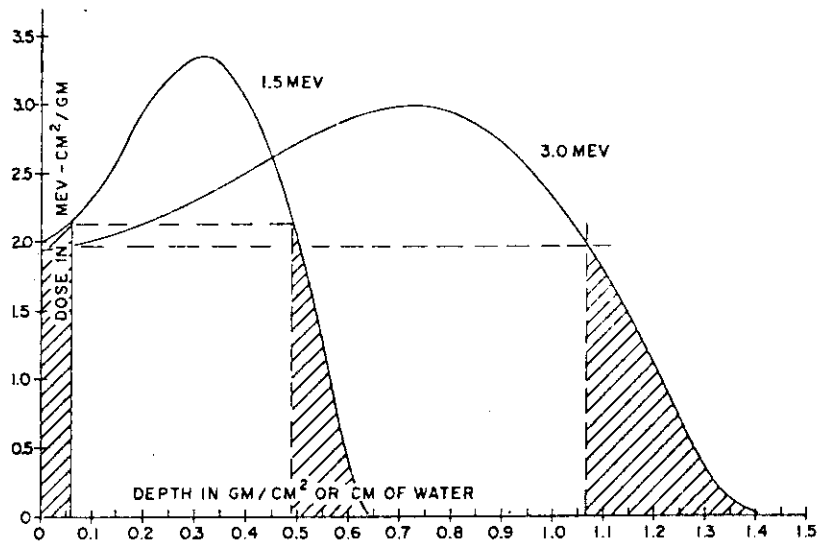


Fig. 2.1 Depth dose distributions in water for 1.5 and 3.0 MeV electron beams ⁴⁹⁾

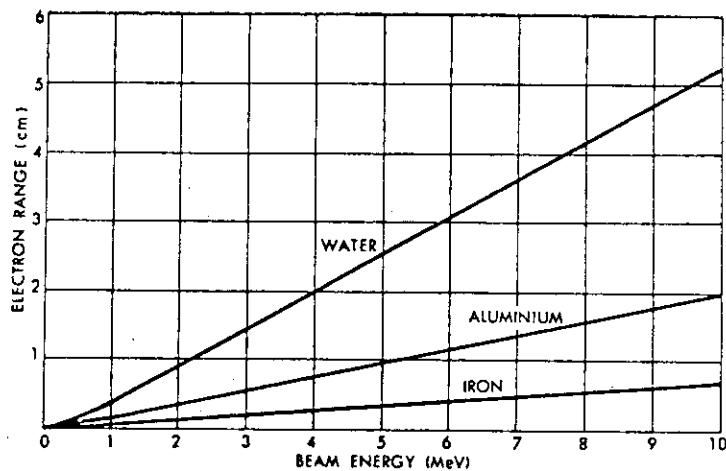


Fig. 2.2 Penetration range of electrons in various materials ⁵⁰⁾

2.2.4 X線発生装置

X線は古くから非破壊検査用あるいは診断用に用いられてきているが放射線化学反応用としての利用例⁵¹⁾は少ない。しかし、たとえば、100 keVのX線では水中での半価層は約5 cmあり、透過力としてはガンマ線と電子線との中間にあり利用し易い。一方、X線発生装置の難点としてはエネルギーの利用効率が非常に悪いことが挙げられる。X線は電子線を金属ターゲットに当てることにより発生させているが、このときの変換効率は電子線エネルギーとターゲットとして用いる金属の原子番号が大きいほど大きい。しかしターゲットとして金を用い、エネルギーを5 MeVとしても最高17%程度にしかならない。

2.2.5 その他の線源

その他の放射線源として金属ナトリウムを用いた原子炉ループの利用が考えられる。原子炉ループの特徴としては大出力が得られること、単位処理量あたりのコストが安価であること⁵²⁾、被照射物に、直接、ループからの放射線を照射するのでエネルギーの利用効率が高いことなどが挙げられる。しかし、一方では、放射性物質による汚染の可能性があること、および、初期投資が非常に大きいという欠点がある。

2.3 線源の比較と選定

本節では先に述べた照射線源の中で有望と考えられるコバルト60、セシウム137、および電子加速器について、出力、処理コスト、保守・安全性、操作性の比較と選定をおこなう。

2.3.1 線源出力

今、廃水量が1700 m³/dayの場合を想定する。放射線量を0.5 Mradとすると、線源の所要出力は約100 kWとなる。10万キュリーのコバルト60およびセシウム137の出力は約1.5 kWおよび0.32 kWなので、それぞれ、 6.7×10^6 および 3.1×10^7 キュリーという大量の線源が必要となる。Table 2.4に我が国におけるコバルト60、セシウム137大線源の販売量を示す。⁵³⁾この表と比較してみても100 kWという出力を得るためには、いかに膨大な量の同位元素が必要であるか明らかである。一方、2.2.3で述べたように電子加速器は最高出力200 kWのものまで試作されており、100 kWの電子加速器はすでに市販されている。

Table 2.4 Large radiation sources sold in Japan ⁵³⁾

Period	1972.4~	1973.4~	1974.4~	1975.4~	1976.4~	1977.4~
	1973.3	1974.3	1975.3	1976.3	1977.3	1978.3
Co-60 (Ci)	2.7×10^4	1.0×10^6	2.9×10^5	4.6×10^5	4.7×10^5	5.2×10^5
C _s -137 (Ci)	8×10^2	—	—	—	3×10^2	3.1×10^3

2.3.2 処理コスト

廃水処理コストは処理量によって大きく影響され、一般に大量処理をおこなうほど単位処理量あたりのコストは安価となる。Table 2.5 に 570 m³/day の廃水に 0.2 Mrad の照射をおこなう場合の処理コストを示した。⁵⁰⁾ 上記の条件における1日の処理量は 114 Mrad・m³ である。1 kW の線源は1日 8.63 Mrad・m³ の処理をおこなうことができるので必要な線源出力は 13.2 kW となる。コバルト60のエネルギー利用効率を80%とし、また、1年間の線源強度の減衰分 12.5% を予め加えておく。セシウム 137 では、それぞれ、45%、2.3% とする。このとき、コバルト 60 では 18.6 kW、セシウム 137 では 29.5 kW、すなわち、 1.3×10^6 および 8.8×10^6 キュリーの線源が必要である。また、電子加速器のエネルギー利用効率を 65% とすれば 20 kW の出力が必要である。放射線の遮蔽に要する費用は R I 線源の方が大きい。一方、電子加速器では附属機器に費用を要する。これらを考慮すると初期投資は電子加速器を用いる場合ではコバルト 60 の 1/3、セシウム 137 の 1/4.5 でよい。また、単位処理量あたりのコストは電子加速器ではコバルト 60、セシウム 137 の約 1/2 となる。ダイナミトロンを用いることを想定した Cleland らの計算結果⁴⁹⁾ によれば、同一照射条件で 2600 および 5900 m³/day の処理をおこなう場合、処理コストは、それぞれ、0.16 および 0.12 ドル/m³ となる。

一方、処理量が数十 m³/day と小さく、しかも、放射線照射量も小さい場合では電子加速器の設置は割高となるので放射線遮蔽の方法を工夫すれば R I 線源が有利となることも考えられる。

Table 2.5 Operating costs for various radiation sources⁵⁰⁾

	⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs	3 MeV Accelerator
Source	650 000 \$	970 000 \$	100 000 \$
Shielding and handling	150 000	150 000	150 000
Initial capital cost	800 000	1 120 000	250 000
Amortization (20 years)	40 000	56 000	12 500
Source replenishment and maintenance	81 250	22 300	10 000
Interest	40 000	56 000	12 500
Additional labour	20 000	20 000	40 000
Power at 2¢/kW·h ^a	-	-	7 000
TOTAL	181 250	154 300	82 000
\$Cost/1000 Gallons	3.36	2.86	1.52

^a Assumes 50% conversion of AC to DC.

2.3.3 線源の保守・安全性

2.2.1 で示したようにコバルト 60 より放出されるガンマ線の強度を 1/2 にするためには鉛で 18 mm の厚さの遮蔽が必要である。一方、電子加速器においては電子線そのものは物質中ですぐに減衰してしまい、遮蔽の対象となるのは電子が物質に衝突した際に生じる制動 X 線である。Table 2.6 に電子加速器のエネルギーと発生する X 線強度を 1/2 にするために必要な鉛の厚さ

Table 2.6 Half decay layer for bremsstrahlung X-ray⁵⁴⁾

Accelerating voltage (kV)	300	500	1000	2000
Thickness of lead (mm)	1.3	3.6	8.0	12.0

(半価層)を示す⁵⁴⁾。通常、廃水処理に用いる加速器の加速電圧は1~2MV程度以下と考えられる。制動X線の発生量自体は非常に小さいので、⁵⁵⁾仮にコバルト60と同程度のエネルギー(1.2~1.3 MeV)の電子線を用いるとするとコバルト60線源の場合よりも薄い遮蔽で良い。

2.3.1で述べたようにRI線源からのエネルギー出力密度は低いため大量の線源を必要とする。線源自体によるエネルギーの吸収を小さくし、利用率を高めるために線源はある程度分散使用することが必要となるが、このため、RI線源を使用する反応槽は非常に大きくなり、その中に線源が分散されている方式になると考えられる。そして、この場合、線源の管理が非常に重要であり、線源の腐食防止、処理水の放射能汚染防止、線源の緊急格納など安全性確保のための技術的問題の解決が必要となる。一方、電子加速器は出力密度が高く、設置に広い場所を必要としないこと、電源を切れば完全に放射線を停止できる点や、放射線が放出される方向が決まっていること、エネルギーや強度が可変であること、などの点がRI線源に比してすぐれている。しかし、常時安定に運転するためには保守・点検などが必要である。最近の電子加速器製造技術の進歩はめざましく、実験用の大型加速器でも高い稼働率が得られている。したがって、廃水処理専用の単一目的のものであれば、さらに信頼性の向上したものを得ることが可能であろう。

2.3.4 操作性

廃水の多くはその流量、汚濁物濃度共に時間的変動を伴う。廃水処理用線源としてはこのような負荷変動にも対処し得る操作性を備えていることが必要である。RI線源では放射線は常時放出されており、これを人為的に変化させることはできない。したがって、線源の容量は最大負荷時の処理が可能ないように決定する必要がある。電子加速器を用いる場合でも、最大負荷時の処理が可能ないように出力を決定する点についてはRI線源と同様であるが、最大負荷の持続が短時間であれば定格出力の若干低めのものを用いることも可能と考えられる。また、照射電流を容易に変化させることができるので、負荷変動に応じて照射線量を増減させたり、複数基の加速器を使用している場合では一部を全く停止させたりしてランニングコストの低下をはかることができる。この場合、線量率の変化による汚濁物濃度の制御性が問題となる。廃水処理に広く採用されている活性汚泥法においても、負荷変動に対する応答性の研究がおこなわれている。^{56), 57)}電子加速器における制御性は応答の速さと精度において非常にすぐれている。それは、放射線法では照射線量の変化によって迅速なプロセス制御をおこなえる上に、電子加速器では、さらに、線量の変化が迅速かつ容易におこなえるという特徴を有しているためである。

放射線化学反応における反応温度の制御性についてAppendix 1 に理論、実験の両面から検討した結果^{58), 59)}を示した。これは二位置制御という制御方式にもかかわらず、一般的には比較的困難とされている重合時の反応温度の制御が容易におこなえることを示したものである。

次に種々の負荷変動を伴う場合における照射後の汚濁物濃度が一定値となるよう制御した実験の結果をAppendix 2 に示した。⁶⁰⁾ここでは汚濁物としてフェノールを用いている。Fig. 2.3 は結果の一部であるが、電子加速器を用いた場合におけるような高線量率および小さい滞留時間を想定して、負荷変動がおこった場合のシミュレーション結果を示したものである。図中の矢印は負荷変動がおこった点を示しており、負荷変動の種類および値はTable 2.7 に示す通りである。線量率は負荷の変動に速やかに追従し、フェノール濃度は良好に制御されている。

このように電子加速器は負荷の変動に対して照射電流の変化、あるいは一部の加速器の運転停止により照射エネルギーの節約が可能であり、しかもその場合、汚濁物濃度を常に許容量以下に精度良く保つことができるという利点をもっている。

Table 2.7 Kind and value of load variation

no.	kind and value of disturbance	values of load after disturbance occurs				
		C_I , ppm	C_{MI} , ppm	C_T , ppm	k_d , ppm/rad	τ , min
initial		80.0	100	100	3.0×10^{-4}	25.0
1	$\tau = 20.7$	80.0	100	100	3.0×10^{-4}	20.7
2	$C_I = 88.1$	88.1	100	100	3.0×10^{-4}	20.7
3	$k_d = 2.17 \times 10^{-4}$	88.1	100	104	3.0×10^{-4}	20.7
4	$k_d = 2.71 \times 10^{-4}$	88.1	100	105	2.82×10^{-4}	20.7
5	$k_d = 3.35 \times 10^{-4}$	88.1	100	107	2.74×10^{-4}	20.7
6	$C_I = 129$	129	100	107	2.91×10^{-4}	20.7
7	$\tau = 29.2$	129	100	132	3.17×10^{-4}	29.2
8	$C_{MI} = 275$	129	275	142	3.27×10^{-4}	29.2
9	$C_I = 17.1$	17.1	275	164	3.31×10^{-4}	29.2
10	$C_I = 30.1$					
	$C_{MI} = 255$	30.1	255	139	3.32×10^{-4}	29.2
11	$C_{MI} = 42.2$	30.1	42.2	134	3.32×10^{-4}	29.2
12	$k_d = 2.49 \times 10^{-4}$	30.1	42.2	126	3.33×10^{-4}	29.2
13	$C_I = 57.4$	57.4	42.2	96.1	3.04×10^{-4}	29.2
14	$\tau = 35.0$	57.4	42.2	91.3	2.95×10^{-4}	35.0
15	$\tau = 27.3$	57.4	42.2	82.8	2.80×10^{-4}	27.3
16	$C_{MI} = 103$	57.4	103	75.2	2.66×10^{-4}	27.3
17	$C_I = 85.3$	85.3	103	76.5	2.59×10^{-4}	27.3

2.4 電子加速器による照射の特徴と反応器形式の選択

前節で述べたように電子加速器はコバルト60やセシウム137などのRI線源に比して保守の点でやや不利ではあるが、出力、処理コスト、安全性、操作性、いずれの点においても有利であることが明らかとなった。しかし、電子加速器の用途の多くが、これまで、プラスチックフィルムなどの薄物の照射であった⁶¹⁾ことから明らかなように、電子線を廃水処理に利用する場合には電子線の水中での飛程が短いこと、そのため飛程内の線量率が非常に高くなることを考慮しなければならない。すなわち、汚濁物が飛程内の反応ゾーンで局部的に消費しつくされたまま照射

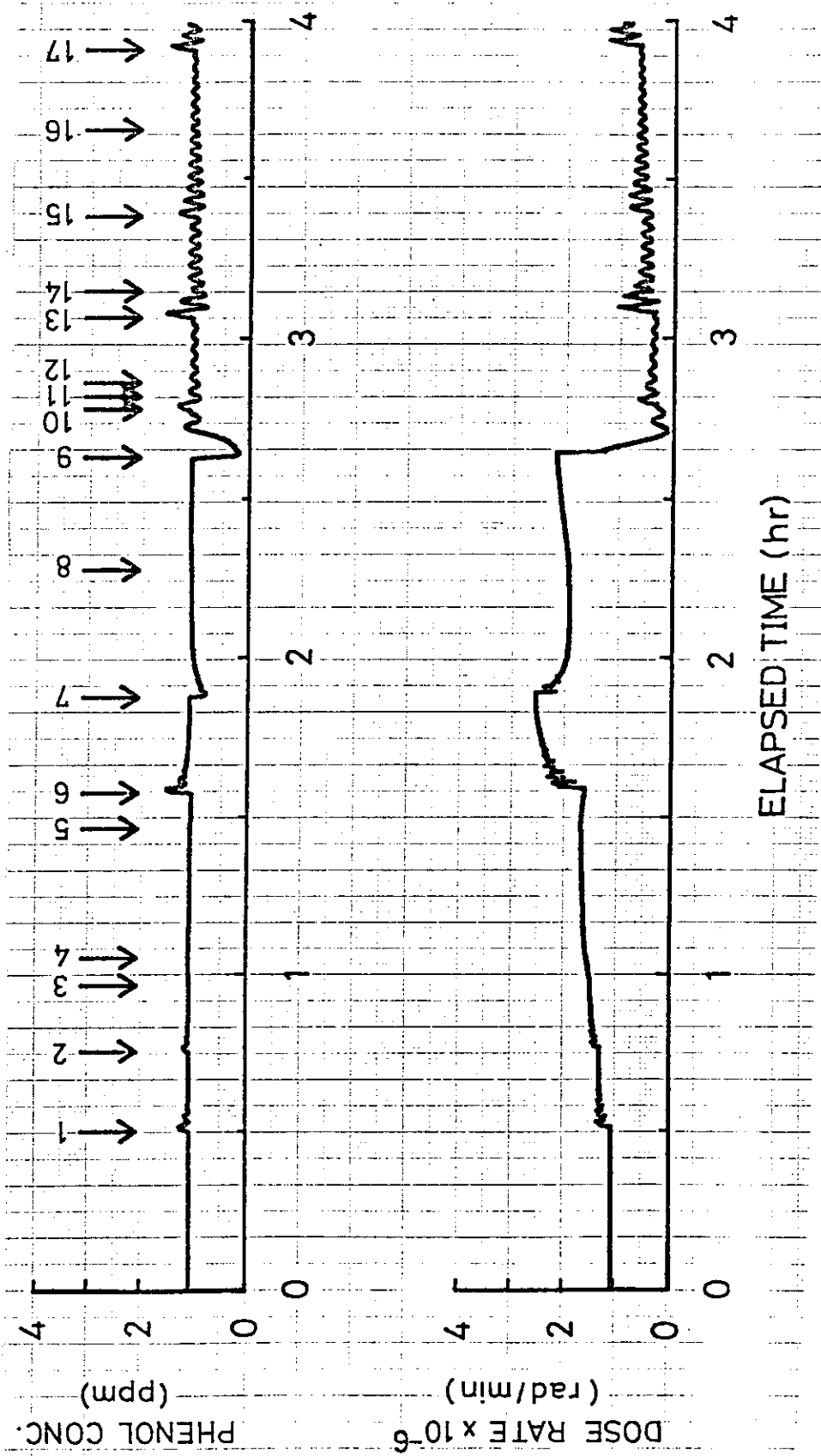


Fig. 2.3 Simulation studies on responses of phenol concentration and dose rate to random load variations

され、放射線エネルギーの利用効率が低下したり、また、反応ゾーン内での酸素の消費速度が大きいため、酸素供給が律速になり易いなど、反応器設計上、解決すべき問題がある。以下、これらについて考慮しながら電子線による廃水の酸化処理用反応器としてどんな型式が適しているかを考察する。

2.4.1 薄層型反応器

薄層型反応器を用いる場合、Fig. 2.4 に示すように液を電子線の飛程と同程度の厚さになるように流通させ、かつ、反応器底部より空気あるいは酸素を吹きこみつつ照射する方式が考えられる。液中の酸素は照射によって水中に生成した活性種と汚濁物との反応によって生成した活性物質によって消費される一方、気液接触による溶解により供給される。酸素の消費速度を r_Y とすれば溶存酸素濃度 (mol/ℓ) は次式であらわされる。

$$\frac{dY}{d\tau} = \beta_r K_L a (Y_s - Y) = r_Y \quad (2.1)$$

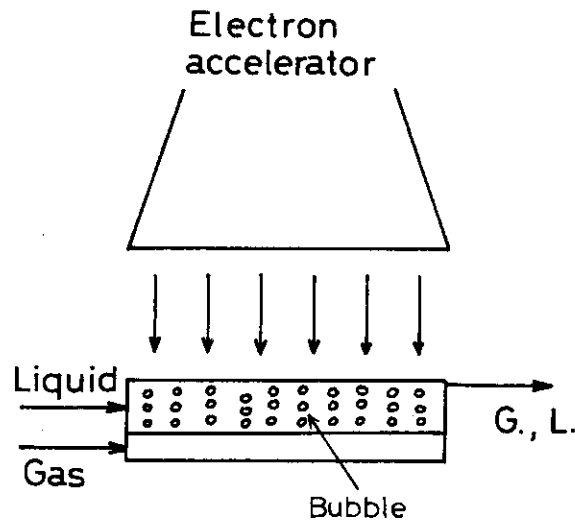


Fig. 2.4 Thin-layer-type reactor

β_r は反応係数であり次式であらわされる。⁶²⁾

$$\beta_r = \frac{r}{\tan hr} \quad (2.2)$$

ただし、

$$r = \frac{\sqrt{kXD_L}}{k_L} \quad (2.3)$$

ここで k は活性物質と酸素との反応速度定数、 X は活性物質濃度、 D_L は水中における酸素の拡散係数、 k_L は液相物質移動係数である。フェノールの場合では $k = 4.9 \times 10^6 \text{ ℓ/mol} \cdot \text{sec}$ である。⁶³⁾ X は、1 Mrad/sec の線量率で照射をおこなう場合、 10^{-6} mol/ℓ 程度と計算される。また、

$D_L = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $k_L = 2 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{sec}$ ⁶⁴⁾を用いると(2.3)式より $r = 0.5$ となり β_r は大体1と考えてさしつかえない。

(2.6)式中の r_Y は溶存酸素濃度および汚濁物の種類と濃度によって異なるが、ここでは便宜上、活性種(OHラジカル)生成速度に等しいとして計算をおこなう。

幅0.4 m, 長さ2 m, 液厚さ0.8 cmの反応器を想定し、線量率1および0.5 Mrad/secのもとで1 Mradの照射をおこなうものとする。ただし、液層内における電子線の線量率は均一であるとする。また、ガス吹き込み速度は200 ℓ/minとする。

反応器入口における溶存酸素濃度を Y_i として(2.1)式を解くと次式が得られる。

$$Y = (Y_i - Y_s + \frac{r_Y}{K_L a}) e^{-K_L a \tau} - \frac{r_Y}{K_L a} + Y_s \quad (2.4)$$

反応器内での液の滞留時間は線量率が1 Mrad/secでは1 sec, 0.5 Mrad/secでは2 secであり1日の処理量はそれぞれ550および275 m³である。

幅5 cm, 長さ40 cm, 液深0.8 cmの薄層型反応器を用いた実験⁶⁶⁾によれば、酸素溶解の容量係数は次の実験式で与えられる。

$$K_L a = 9.03 \times 10^{-2} F_g^{0.6} F_L^{0.26} V^{-1} \quad (2.5)$$

ただし、 F_g , F_L , V はガスおよび液流量(mℓ/sec)ならびに反応器容積(mℓ)である。

(2.5)式を用いて先の1および0.5 Mrad/secの線量率の照射における容量係数を算出すると、それぞれ、0.48, 0.40 1/minという値が得られる。また、 r_Y mol/ℓ・secはOHラジカル生成のG値、 G_{OH} を用いて次のようにあらわすことができる。

$$r_Y = 1.04 \times 10^{-3} G_{OH} I \quad (2.6)$$

ただし、 $G_{OH} = 2.7$ で、 I は線量率である。Fig. 2.5は吹き込みガスの組成を変化させた場合の計算結果を示したもので酸素濃度100% ($Y_s = 40$ ppm)では0.45 Mrad, また25% ($Y_s = 10$ ppm)では0.11 Mradをこえると反応器中の酸素濃度は零となる。また、線量率が異なっても溶存酸素濃度は線量に対して同一値であり、しかも、ほぼ直線的に減少することから、このような反応条件下では液中への酸素の供給はほとんど期待できないことがわかる。先に述べた薄層型反応器⁶⁶⁾によりフェノール廃水を用いて線量率0.17 Mrad, 酸素吹き込み速度2 ℓ/minで照射実験をおこなったが、結果は計算値と良好な一致を示した。

以上、検討した結果、薄層型反応器は容積効率が高いので酸素供給が不用な場合、あるいは飽和酸素量で十分な場合には有利であるが、酸素供給を必要とする場合では計算および実験で示したように十分な酸素供給が得られなかった。しかし、他に酸素供給槽を設置し、薄層型反応器内では特に酸素供給をおこなわず、酸素が完全に消費されない程度の低線量の照射をおこない、かつ、液を酸素供給槽と反応器との間で循環させつつ処理する方式とすれば使用も可能と考えられる。

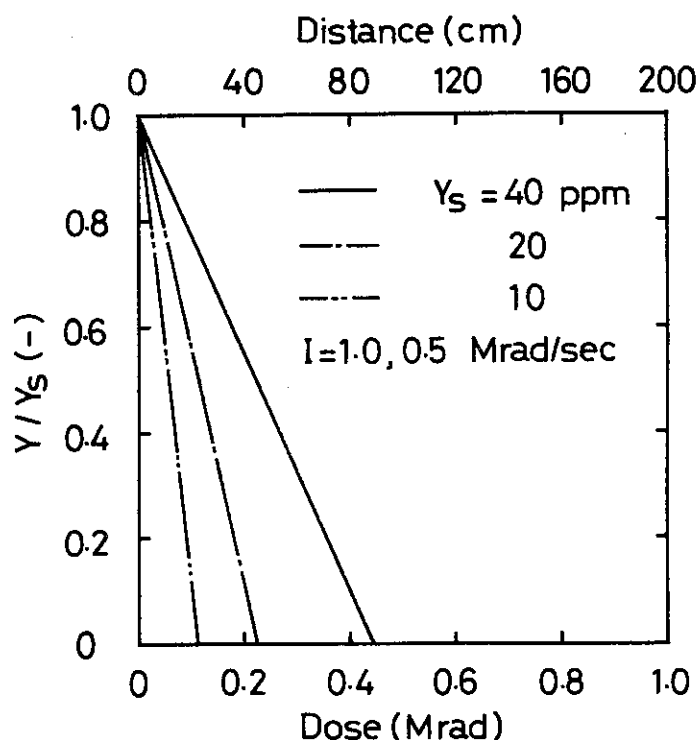


Fig. 2.5 Oxygen concentration in the thin-layer-type reactor

2.4.2 スプレー塔, スクラバー型反応器

スプレー塔⁶⁷⁾やスクラバーは、比較的、建設費が安く、ガスの圧力損失が小さいという利点がある。一方、液の噴霧に動力が必要であり、また、高い処理能力を望めないなどの欠点がある。このタイプの反応器ではFig. 2.6に示すように上方のノズルより廃水を噴出し液滴として酸素ガスあるいは空気と接触させ、側方から電子線照射をおこなう方式が適当と考えられる。この場合、プレッシャーノズルでは塔の下部より吹き込まれたガスと、ガスアトマイザーでは液と一緒に吹き込まれたガスと液滴とを接触させる。

いま、塔内の液滴中の酸素濃度の計算をおこなうにあたって次の事からを仮定する。

- (1) 塔内における液滴の流れは押し出し流れ式とし液滴の径は変化しないものとする。
- (2) ガス中の酸素濃度は吸収によっても影響を受けず一定値とする。
- (3) 反応器内の線量率は均一であるとする。

照射による酸素の消費速度を r_Y とすれば、液滴中の溶存酸素濃度の算出には(2.1)式がそのまま適用できる。

液滴の酸素吸収時における総括容量係数についてはJohnstone⁶⁸⁾ら、Andersen⁶⁹⁾らの研究があるが、ここではJohnstoneらのベンチュリーアトマイザーを用いて得られた値を使用する。容量係数はノズルからの距離が大きくなるにしたがって次第に減少し、一定値に近づく傾向を示す。このときの値は約2000 l/hrである。薄層型の場合と同様、 r_Y をOHラジカルの生成速度に等しいとして線量率1および0.5 Mrad/secで照射をおこなうものとした場合の計算結果をFig. 2.7に示した。薄層型反応器と異なり、スプレー塔の場合では減少曲線は線量率の小さいほうが

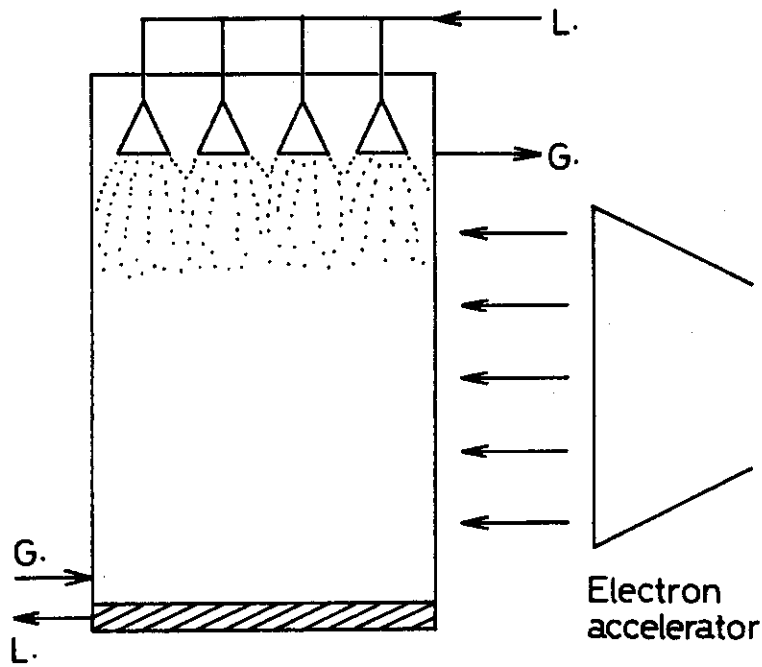


Fig. 2.6 Spray-tower-type reactor

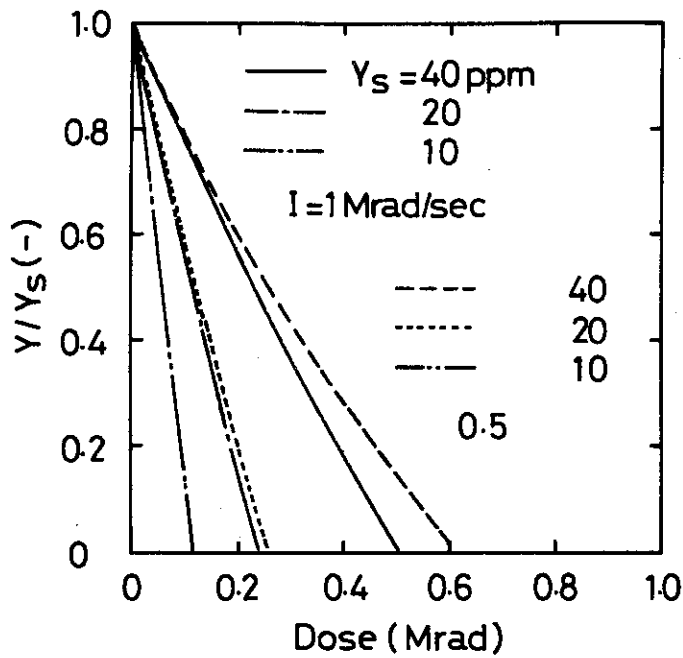


Fig. 2.7 Oxygen concentration in the spray-tower-type reactor

ゆるやかとなり、酸素濃度が零となる点も $Y_0 = 40 \text{ ppm}$ では $I = 1.0 \text{ Mrad/sec}$ のとき 0.5 Mrad , 0.5 Mrad/sec のときでは 0.6 Mrad をこえる。これは総括容量係数が大きいいため低線量率ほど反応中における酸素吸収の効果が大きくなっていくためである。しかし、吹き込みガスとして空気を用いるような場合では、あまり大きなガス吸収を期待できない。

スプレー塔では容積効率を高めるため液吹き込み量を増加させると液滴の合一が激しくなり、総括容量係数が低下することが知られている。このことは液量が大きい場合、大きなガス吸収速度が望めなくなるので、廃水処理においても大量の処理には適していないと考えられる。

2.4.3 攪拌槽型反応器

攪拌槽型反応器では攪拌翼のポンプ作用により槽内に生じる循環流によって飛程内と外との混合をしなければならない。循環の効率を増大させるためには、邪魔板やドラフトチューブを設けることが必要である。

川上らは Fig. 2.8 に示すような反応装置および線量率分布のモデルを用い、モノマーの重合時における攪拌効果の解析をおこなっている。⁷⁰⁾電子線により反応器の上部より照射をおこなうと、生成ポリマーの分子量はピーク値の異なる二種類の分布をとる。これは電子線の飛程内のラジカル密度が高いため低分子のポリマーが多く生成し、それ以外の場所では制動 X 線によって生成するラジカル濃度が低いため高分子のポリマーが生成するからである。しかし、攪拌が激しくなるにつれて飛程内および飛程外のラジカル濃度の差は小さくなり、Fig. 2.9 に示すように両方のピークは次第に接近し、遂には一つのピークを持つ分子量分布となる。このときのラジカル濃度は反応器内のいずれの場所においても大体等しく、低線量率で均一な照射がおこなわれたと同様の結果が得られる。モノマーの重合では、生成ラジカルの寿命は長いので、このようなことが実験的にも可能である。しかし、一般に、照射によって廃水中に生成するラジカルの寿命は非常に短く、これと同程度の時間で飛程内の液の入れ替えがおこなわれるような攪拌状態を得ることは困難である。また、酸素供給は底部よりガスを吹き込むことによっておこなうが、このタイプの反応器は酸素供給された液を選択的に飛程内（反応ゾーン）に供給するには必ずしも適していない。ドラフトチューブを設けて選択的に供給する構造にすると、これは次の二重管式気泡塔と同様の型となる。

2.4.4 気泡塔型反応器

円筒型の塔の底部から多孔質板などのガス分散器によって液中にガスを連続的に吹き込み、気液接触させる型である。この型はガスの圧力損失が大きいという問題はあるが、液相容量係数も大きい値が得られる。また、液相の半径方向の混合が容易におこなわれるので液濃度を塔内ではほぼ均一にすることができる。

気泡塔を電子線用反応器として用い、上方より電子線を照射すると液表面の電子線透過範囲内が反応ゾーンとなり、この部分の線量率は非常に高い。したがって、この反応ゾーン内での液の滞留をできるだけ短時間にしないと、過照射の現象がおこり、エネルギー利用効率は低下する。これを防ぐにはドラフトチューブを設け、二重管式気泡塔としてエアリフトの原理を利用して、ドラフトチューブ内外の液の循環を円滑にし、照射液の入れ換わりを速やかにする方法が考えら

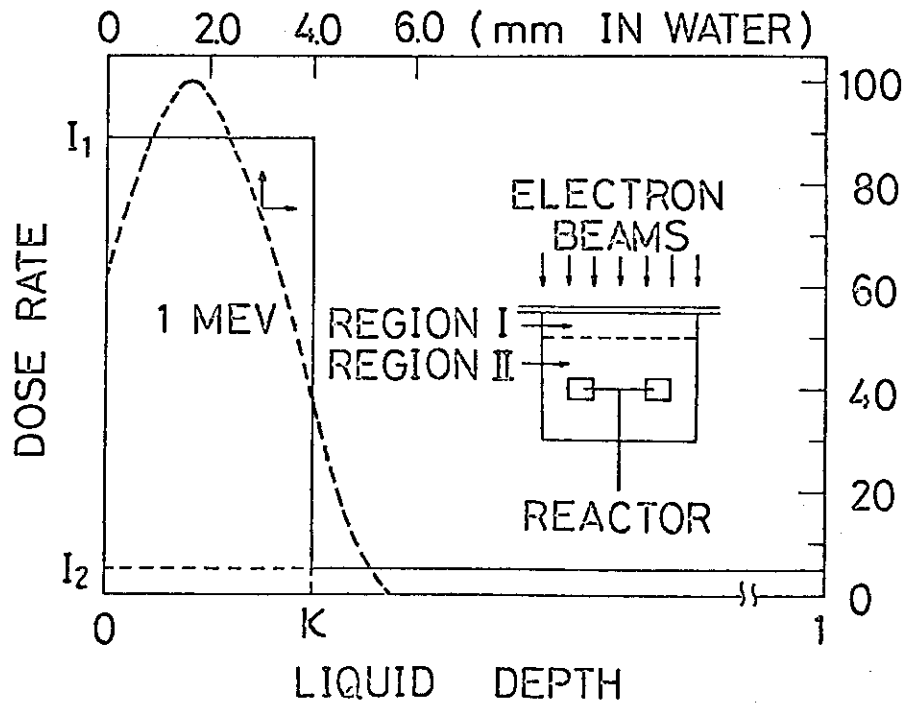


Fig. 2.8 Depth dose curve in water and schematic dose rate distribution in the reactor⁷⁰⁾

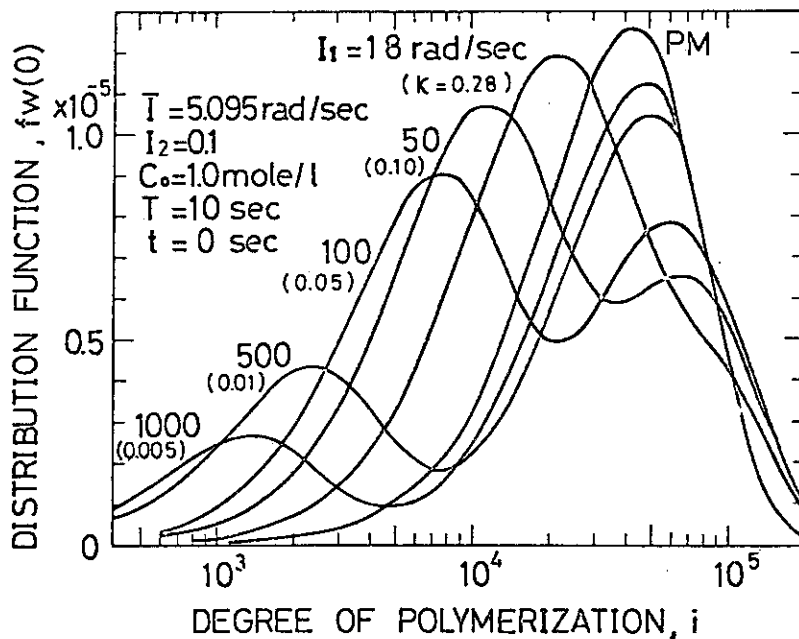


Fig. 2.9 Effect of dose rate distribution on molecular weight distribution at constant absorbed energy⁷⁰⁾

れる。菊地⁷¹⁾らは二重管式気泡塔内における物質移動特性の検討をおこなっている。また、板垣⁷²⁾は管内の液の線速度を実測すると共に、管内の圧力バランスを理論的に考察し、液の循環流量およびガスホールドアップを算出する方法を報告している。以下に気泡塔内における液循環速度および塔内の酸素濃度について述べる。

Fig. 2.10に二重管式気泡塔反応器の概略図を示した。塔内に供給された液は底部より吹き込まれる空気あるいは酸素ガスの上昇による循環によって内管を上昇しつつ、反応に必要な酸素を供給される。塔頂部において電子線照射を受けるが、このとき、電子線の飛程内の部分が反応ゾーンとなる。照射された液は速やかに反応ゾーンより流出してアニュラー部を下降し、再び酸素吸収ゾーンに流入する。このように液が塔内を1回循環する毎に酸素吸収と照射とが交互に繰り返される。

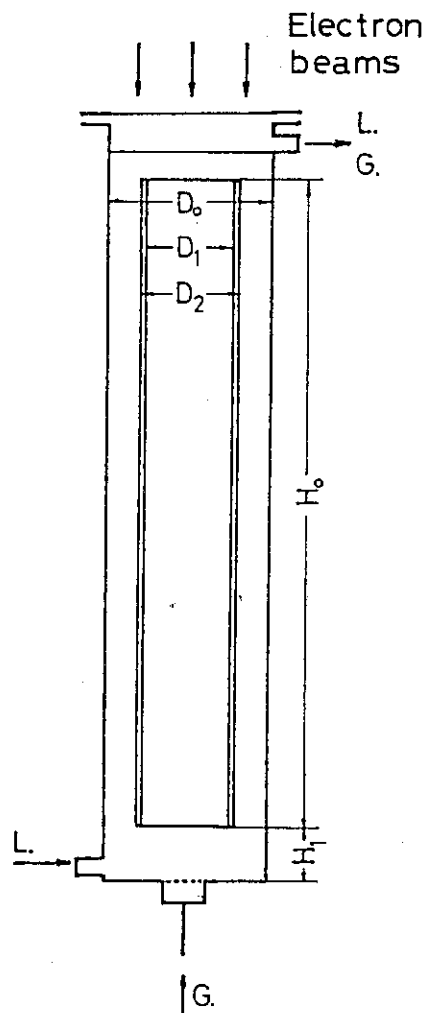


Fig. 2.10 Dual-tube-type bubbling column

液循環速度 液循環速度の算出に関しては板垣⁷²⁾、高坂⁷³⁾の研究があるが、ここでは液の供給速度は循環量に比して小さいとし、板垣らの式を用いる。

気泡塔内の圧力バランスは次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \psi(\rho - \rho_g)H_0 = & \left(1 - \frac{S_1}{S_c}\right) \frac{S_2}{S_1} \left(\frac{\rho u_i^2}{2g_c} + 0.4 \left(1.25 - \frac{S_2}{S_c}\right) \frac{\rho u_i^2}{2g_c} + 4f_A \frac{H_0}{D_0 - D_2} \frac{\rho u_i^2}{2g_c}\right) \\ & + \left(1 - \frac{S_2}{\pi D_2 H_1}\right)^2 \frac{\rho u_i^2}{2g_c} + 4f_A \frac{l_e}{D_0 - D_2} \frac{\rho u_i^2}{2g_c} + 0.4 \left(1.25 - \frac{S_1}{\pi D_2 H_1}\right) \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^2 \frac{\rho u_i^2}{2g_c} \\ & + 4f_i \frac{H_0}{D_1} \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^2 \frac{\rho u_i^2}{2g_c} \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで、 ψ はガスホールドアップ(—)、 ρ 、 ρ_g はそれぞれ液およびガスの密度(g/cm³)、 u_i は環状部の液流速(cm/sec)、 H_0 は内管長、 H_1 は気泡塔底面と内筒底面との間隔(cm)、 D_0 、 D_1 、 D_2 はそれぞれ、気泡塔径、内筒内径および外径(cm)、 S_c 、 S_1 、 S_2 は気泡塔断面積、内筒断面積、環状部断面積(cm²)、 g_c は換算係数、 l_e は有効長(cm)、 f_A は環状部摩擦係数である。

上式より u_i が算出されれば循環流量 F_c (cm³/sec)は次式より求めることができる。

$$F_c = u_i S_2 \quad (2.8)$$

算出方法の詳細についてはAppendix 3に示した。

酸素濃度 塔内における酸素の収支を求めるためFig. 2.11に示すように物質の流れをモデル化する。図中、 F は反応器への液送流量をあらわしており、 Y 、 C_A は酸素および汚濁物濃度であり、また、添字の i 、 e 、 p 、 f は反応器入口、内筒入口、反応ゾーン入口、反応ゾーン内をあらわしている。また、酸素吸収ゾーン、反応ゾーンの体積を V_u 、 V_r とし反応ゾーン内は完全混合として取り扱う。

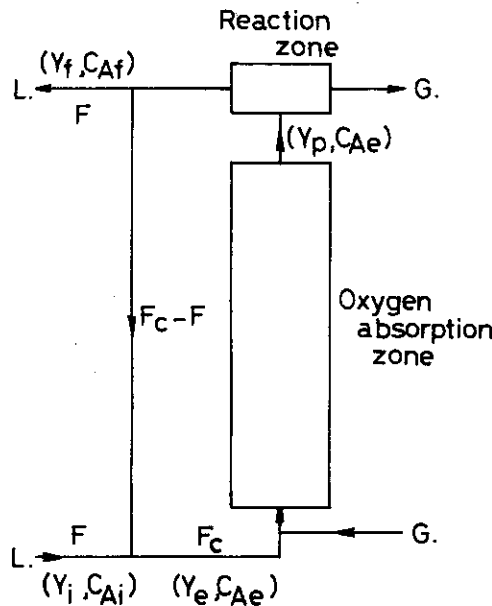


Fig. 2.11 Schematic flow pattern in the dual-tube-type bubbling column

塔内への液の流入および循環による混合がおこなわれる部分で次式が成立する。

$$F Y_i + (F_c - F) Y_f = F_c Y_e \quad (2.9)$$

したがって

$$Y_e = \frac{Y_i}{\nu} + \left(1 - \frac{1}{\nu}\right) Y_f \quad (2.10)$$

ただし、

$$\nu = F_c / F$$

酸素吸収ゾーン内における液中の酸素濃度は次式であらわされる。

$$\frac{dY}{d\tau} = K_L a (Y_s - Y) \quad (2.11)$$

$\tau = 0$ のとき $Y = Y_e$ 、 $\tau = \tau_u$ のとき $Y = Y_p$ として (2.11) 式を解き次式が得られる。ただし、 $\tau_u = V_u(1-\psi)/F_c$ である。

$$Y_p = Y_s - (Y_s - Y_e) e^{-K_L a \tau_u} \quad (2.12)$$

反応ゾーン内における酸素の収支は定常状態を仮定すると次式であらわされる。

$$\frac{Y_p - Y_f}{\tau_r} = r_Y \quad (2.13)$$

ただし、 $\tau_r = V_r(1-\psi)/F_c$ である。

(2.10)、(2.12)、(2.13) 式より次式が得られる。

$$\frac{Y_f}{Y_s} = 1 - \frac{\frac{1}{\nu} \left(1 - \frac{Y_i}{Y_s}\right) e^{-K_L a \tau_u} + \frac{\tau_r}{Y_s} r_Y}{1 - \frac{\nu-1}{\nu} e^{-K_L a \tau_u}} \quad (2.14)$$

ただし、反応ゾーン内における酸素吸収は無視できるものとした。

以下に塔内の液循環流量の計算例を示す。

Fig. 2.12 は塔径 20 cm、内筒長さ 1 m とし、内筒径を変化させた場合における液循環流量の変化を示したものである。ただし、 $D_2 = D_1$ とした。循環流量は $D_1/D_0 = 0.6$ のとき最も大きくなり、この傾向はガス流量が変化しても変わらない。

Fig. 2.13 はガス流量を一定として多孔板の孔の数を変化させた場合の液循環流量を示したものである。孔数が多くなっても循環流量は極くわずかに増加するのみである。

Fig. 2.14 は内筒径を塔径の 0.6 倍とし、内筒長さを変化させた場合の液循環流量を示したものである。流量は内筒長さの増加にしたがって増加していく。

Fig. 2.15 はガス流量を 2.0 l/min、内筒長さを 1 m とし、 D_1/D_0 を 0.6 としたままで塔径を変化させた結果を示したものである。循環流量は塔径に対してほぼ直線的に増加してゆく。

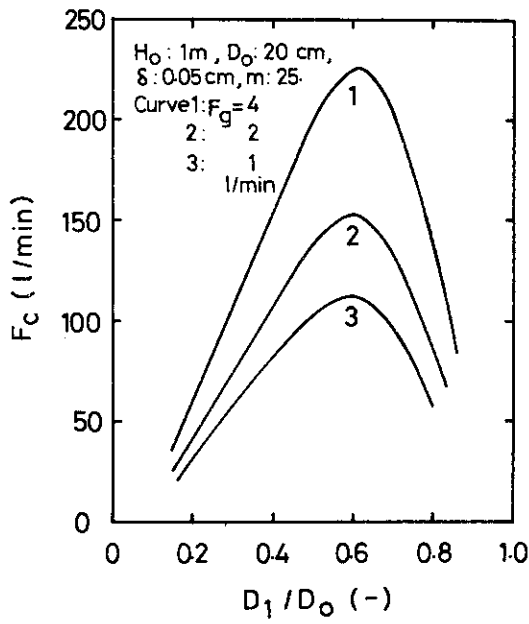


Fig. 2.12
 Flow rate of circulation as a function of diameter of inner tube

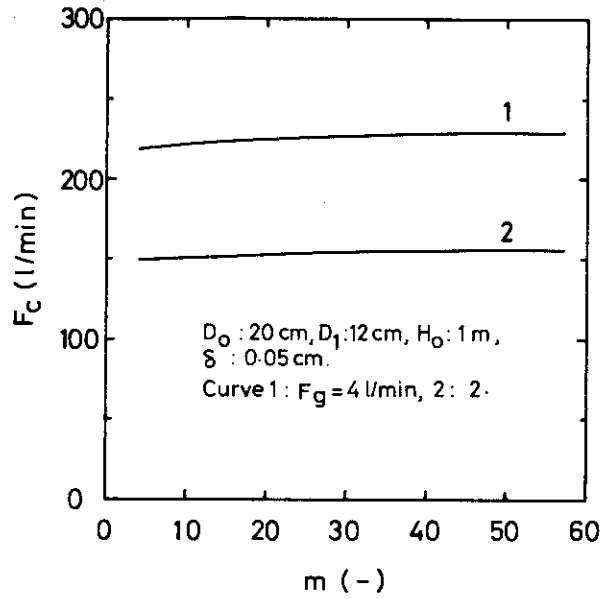


Fig. 2.13
 Flow rate of circulation as a function of number of pores

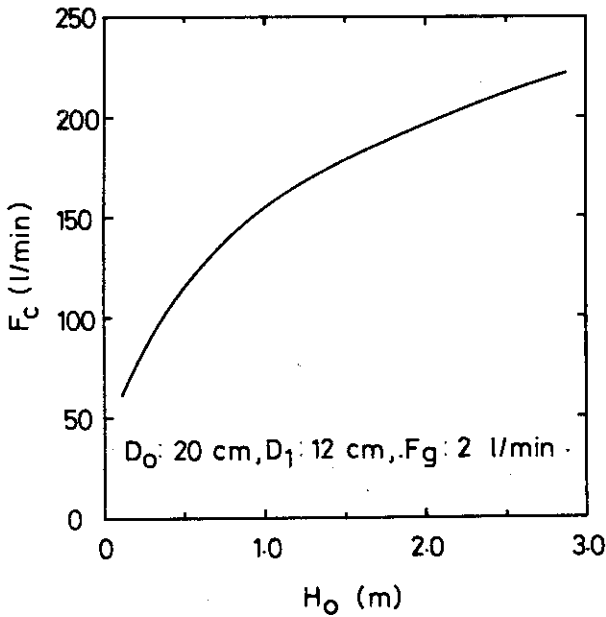


Fig. 2.14
 Flow rate of circulation as a function of column length

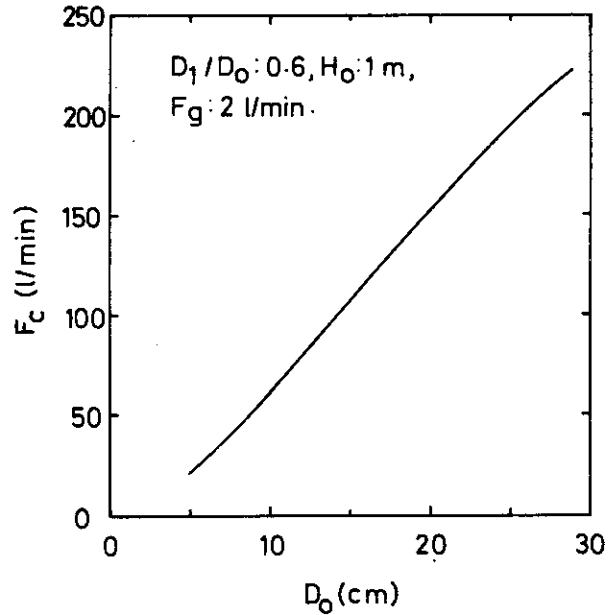


Fig. 2.15
 Flow rate of circulation as a function of column diameter

次に照射時における溶存酸素濃度の計算をおこなう。

照射面積を薄層型反応器の場合と同一とすれば、径 40 cm の気泡塔を 5 基並べることになる。処理量も同一とすると薄層型では 6.4 l/sec の速度で照射をおこなったので気泡塔では 1 基当り 1.28 l/sec の処理をおこなうことになる。内筒径を 24 cm とし、合計のガス吹き込み速度を 200 l/min, 1 基当り 40 l/min とする。また、内筒長さを 3 m とする。反応ゾーンを 1 回通過したときの線量は線量率 I と τ_r の積で与えられるので、液が流入してから流出するまでの平均線量は 1 回通過あたりの線量と反応ゾーン通過回数の積として求められる。すなわち、

$$D = I \cdot \tau_r \frac{\frac{V}{F}}{\frac{V}{F_c}} = I \frac{V_r}{F} \quad (2.15)$$

ただし、 V は反応器容積である。Fig. 2.16 に線量率を 0~1 Mrad/sec に変化させた場合の溶存酸素濃度を示した。ただし、電子線の飛程を 0.8 cm とし、 r_Y は 2.4.1 および 2.4.2 と同様、OH ラジカル生成速度に等しいとした。また、総括容量係数は吉田らの値⁷⁴⁾ (65 1/hr) を用いた。図に示されるように吹き込みガスとして 100% の酸素を用いると 1 Mrad 以上の照射でも液中の酸素濃度は零とならず、また、50%、25% のガスを用いても、それぞれ 0.6、0.3 Mrad まで零とならない。このことから二重管式気泡塔反応器では薄層型反応器やスプレー塔型反応器に比して大きな酸素供給を期待することができる。

Fig. 2.17 は (2.13) 式を用いて Y_f/Y_s と I/Y_s の関係を算出したものである。ただし、気泡塔入口における酸素濃度は飽和濃度に等しく、また、酸素消費速度は OH ラジカル生成速度に等しいとし、 $\tau_r = 0.01$ sec, $\nu = 10$ で一定とした。図から求められるように Y_f/Y_s を 0.1 以上に保ちたいとき、 $K_L a = 200$ 1/hr, $V_u/V_r = 600$ のとき、空気を吹き込むとすれば ($Y_s = 8$ ppm), $I = 2.9$ Mrad/sec までの照射が可能であり、同一条件で酸素を吹き込むとすれば、この 5 倍の線量率までの照射が可能である。さらに $K_L a$ を 500 1/hr にまでひき上げることができればさらに高い線量率での照射も可能となる。図にも示したように $V_u/V_r = 600$ とし、酸素を吹き込む場合では 24 Mrad/sec の線量率までの照射が可能となる。

2.5 結 言

廃水照射用線源として、放射性同位元素、使用済燃料、電子加速器、X 線発生装置、原子炉ループを挙げ、その特徴を述べた。これらの線源の中で、使用済燃料は放射線のエネルギースペクトルが複雑であり、また、使用中における放射線強度の減衰が大きいこと、X 線発生装置はエネルギーの利用効率が低いこと、原子炉ループは放射性物質による汚染の可能性があること、および初期投資が非常に大きいという点で問題があった。そこで、放射性同位元素の中で廃水処理研究に良く用いられているコバルト 60、セシウム 137 および電子加速器について、出力、処理コスト、保守・安全性、操作性の観点から比較をおこない、次のことを明らかにした。

(1) 出力については、たとえば、1700 m³/day の廃水に 0.5 Mrad の照射をおこなうのに必

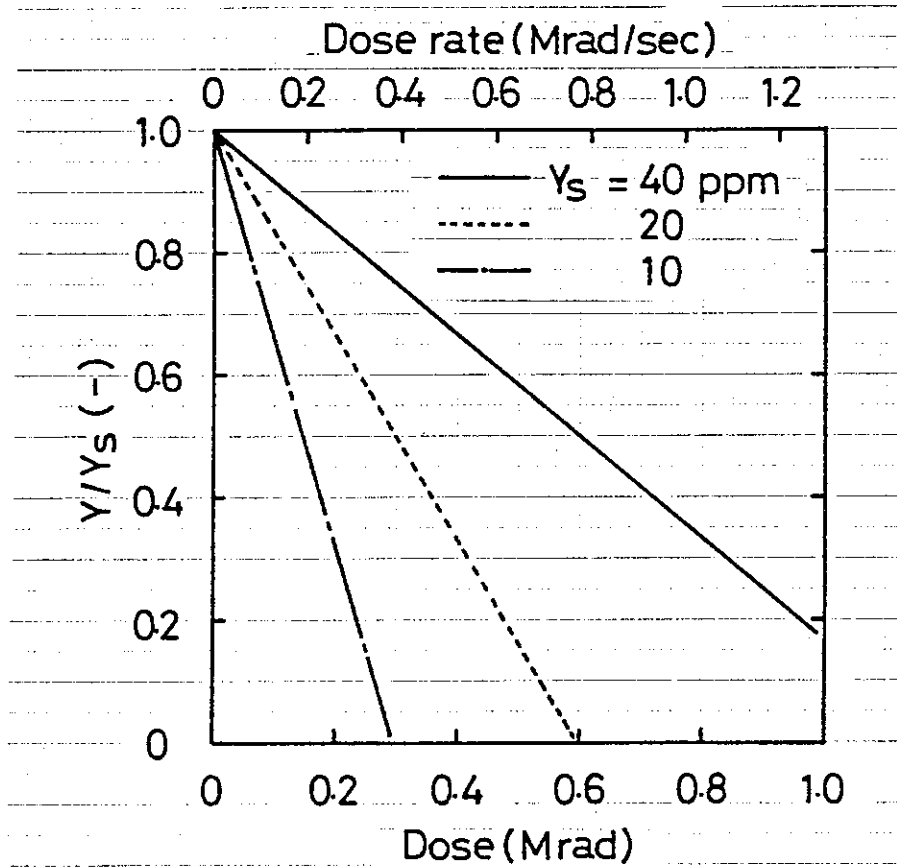


Fig. 2.16 Dissolved oxygen concentration in the dual-tube-type bubbling column reactor

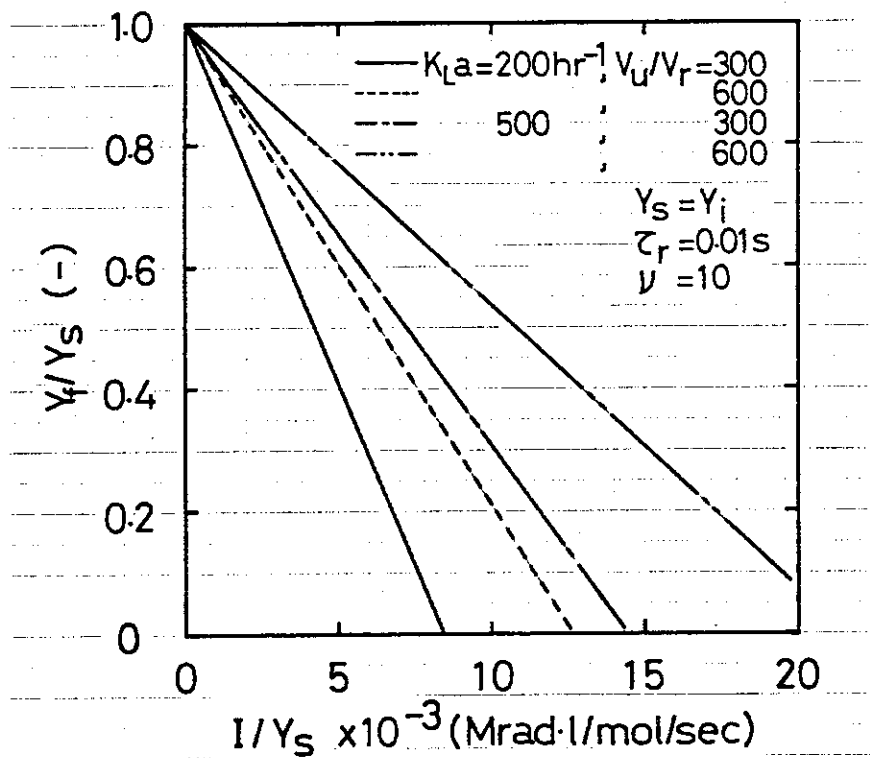


Fig. 2.17 Y_f/Y_s vs. I/Y_s

要な線源出力 100 kWを得るためにはコバルト 60で 6.7×10^6 、セシウム 137で 3×10^7 キュリーという膨大な量が必要であるが、電子加速器ではこの程度の出力のものは容易に製作できる。

(2) 処理コストについては廃水処理量が多いほど電子加速器が有利である。たとえば、 $570 \text{ m}^3/\text{day}$ 、 0.2 Mrad の処理では電子加速器ではRI線源の約 $1/2$ である。しかし、少量の廃水を処理する場合には電子加速器は割高と考えられる。

(3) 保守および安全性については、電子加速器では日常的な点検の必要性があるが、一方、安全性の点からみると電子加速器の遮蔽は薄くて良く、しかも、電源を切れば放射線の発生を完全に停止できるという利点がある。

(4) 操作性の点ではRI線源の放射線は常時発生したままであるが、電子加速器では放射線の発生、停止、および負荷変動に応じた放射線発生量の調節が容易であるという大きな利点がある。

(5) 以上の結果から、少量の廃水を処理する場合にはRI線源でも良いが、大量の廃水を処理するには、現時点では、電子加速器の使用が有利であることが明らかとなった。

しかし、電子加速器の使用に際しては、プロセス設計上、解決しなければならない技術的な問題がある。すなわち、電子線の飛程は短かく、照射部分における線量率がRI線源で得られる値よりも1000倍以上も大きいため、廃水の酸化処理に必要な酸素の供給が十分でない、あるいは、照射部分で汚濁物濃度が零となっても廃水はさらに照射されつづけ、照射効率が低下するなどである。

これらの問題を解決するため、薄層型反応器、スプレー塔・スクラバー型反応器、攪拌層型反応器、気泡塔型反応器について検討し、大きな酸素供給速度が期待でき、照射効率が良く、さらに処理量を大きくとることができるという点で二重管式気泡塔反応器が有利であることを明らかにした。

第3章 電子加速器を用いた多段二重管式気泡塔 廃水処理システム(EA-DBR システム)

3.1 緒言

第2章では廃水処理用線源を選択するため、出力、処理コスト、保守・安全性、操作性の比較をおこない、ある程度大量の処理を要求される場合、現時点では電子加速器が有利であることを述べた。また、線源として電子加速器を採用する場合、電子線の水中における飛程が非常に短く、また、線量率が高いために生じる問題点を示し、これを解決するための反応器としては二重管式気泡塔が最も適していることを明らかにした。本章では電子加速器と多段二重管式気泡塔とを組み合わせた照射装置を用いる廃水処理システム — 略してEA-DBR (Electron Accelerator - Dual-tube-type Bubbling-column Reactor) システムと呼ぶ — を提案し、その概要、システムの構成要素としての電子加速器、二重管式気泡塔反応器、貯槽の特性について検討した結果を述べる。

3.2 システムの概要

EA-DBRシステムの主たる要素は電子加速器と多段二重管式気泡塔反応器とから成る照射装置であるが、その他にFig. 3.1に示すように必要に応じて、廃水貯槽、1次処理装置、活性汚泥処理槽などを設ける。排出源からの廃水は貯槽に入り流量あるいは汚濁物濃度の変動を緩和される。また、沈澱可能な汚濁物はここで沈澱する。その後、ろ過などにより浮遊物を除去される。汚濁物が微生物に対する毒性物質を含有しておらず、染料、合成洗剤などの難分解物質とBOD値を与える物質が混入しているような場合では照射による難分解物質の除去効率を向上させるために必要に応じて活性汚泥処理槽を設ける。前処理のすんだ廃水はケーブ内の多段二重管式気泡塔反応器に送られる。廃水は気泡塔内で塔底部より吹き込まれた空気あるいは酸素の気泡の上昇による循環流によって、内管内を上昇し、塔頂部で加速器により電子線照射を受ける。このとき、塔頂部の液の、電子線の飛程内の部分が反応ゾーン、内管内が酸素吸収ゾーンとなっている。照射された廃水は速やかに反応ゾーンを流出して内管と外管との間、すなわち、環状部を下降し、再び、内管—酸素吸収ゾーンに流入し、酸素の供給がおこなわれ、その後、照射される。このように酸素吸収と照射とが繰り返されるが、反応管が直列に接続されているので液の一部は次段へと流入し、同様の過程を繰り返す。最終段より流出した液は毒性物質の多くが分解されているので活性汚泥処理槽を設置すればさらにBOD値を与える物質も除去することができる。その後、モニターにより汚濁物が充分除去されていることを確認し、一般河川等へ放流される。

3.3 電子加速器

廃水処理システム用の電子加速器の選定にあたっては、型、出力、加速電圧、線量率などの決

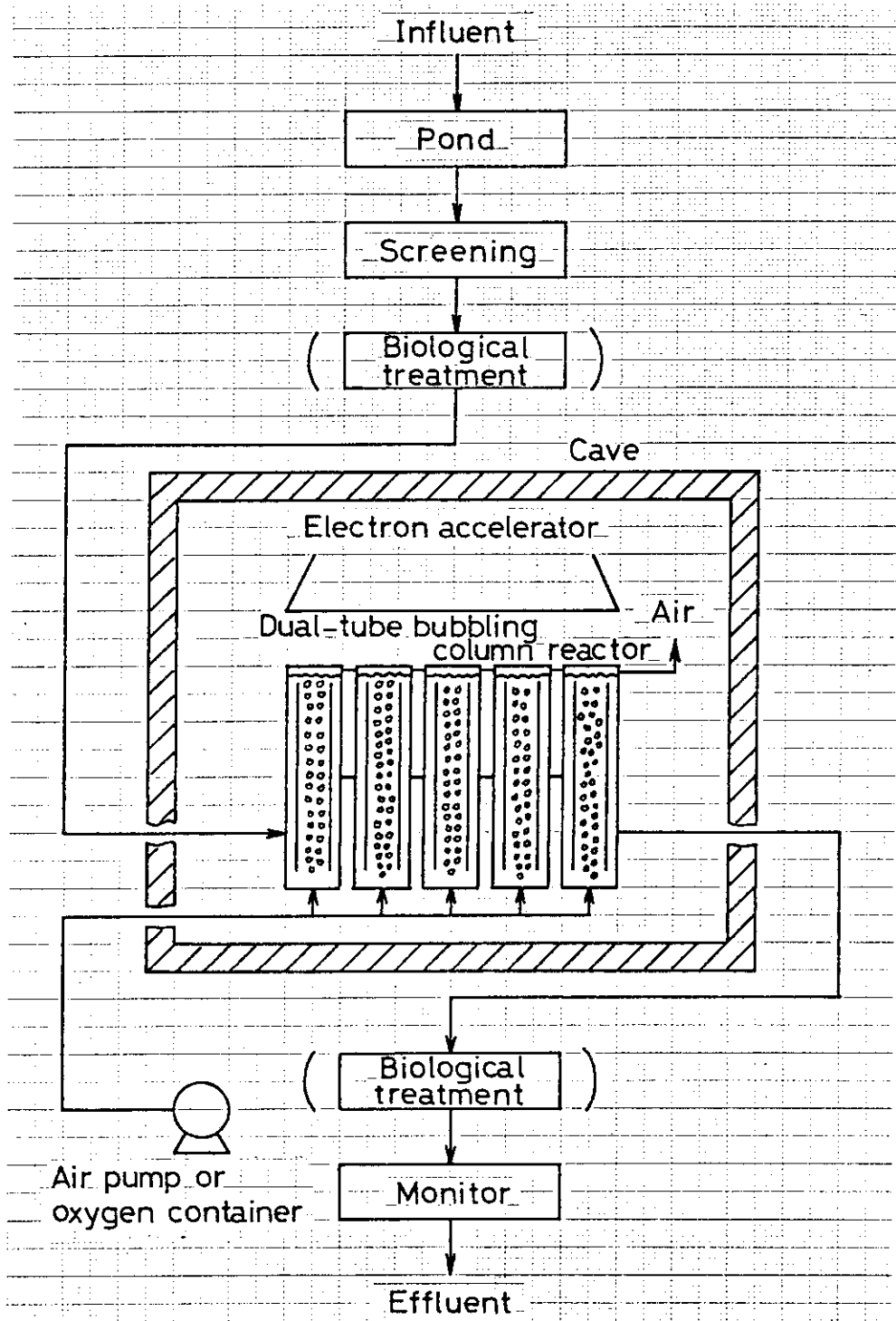


Fig. 3.1 Scheme of EA-DBR system

定が必要である。種々の型の加速器の特徴については2.2.3で述べたのでここでは省略する。加速電圧が大きいほど電子の飛程は大きくなるが、コストは割高となる。出力、照射面積との関係で飛程内の線量率が極端に大きくなりすぎないように選択する必要があるが、できれば1~2MV程度、少なくとも0.75 MVは必要と考えられる。廃水処理量と所要出力、および飛程、照射面積、出力と線量率との関係を以下に述べる。

3.3.1 出力

出力は廃水流量と汚濁物除去に必要な線量とによって決定される。1 rad = 100 erg/gであるから流量 Q_w (m³/hr), 必要線量 D (Mrad)の場合の出力 w (kW)は次式で与えられる。

$$w = 2.78 Q_w D \quad (3.1)$$

3.3.2 線量率

線量率は反応器設計上重要なパラメーターである。一般に線量率は出力が大きいほど大きく、照射面積および飛程が大きいほど小さな値となる。いま、電子線がある一定面積 S_i (cm²)内に照射されるものとすれば飛程 t_d (cm)内の平均線量率 I (Mrad/sec)は次式であらわすことができる。

$$I = \frac{100 w}{S_i t_d} \quad (3.2)$$

3.4 二重管式気泡塔反応器

二重管式気泡塔反応器の設計をおこなうためには放射線照射による汚濁物の反応スキームおよび塔内における汚濁物、酸素の収支を明らかにしておく必要がある。酸素の収支についてはすでに2.4.4で述べたのでここでは反応スキーム、汚濁物の収支、酸素消費速度について述べる。

3.4.1 放射線照射による汚濁物の反応スキーム

廃水に放射線を照射すると、水より生成した活性種 X と汚濁物との反応がおこる。この反応により汚濁物に変化を生じる。たとえば、毒性物質の毒性が失われたり、悪臭物質が臭気をもたない物質に変化したり、染料のような着色物質では脱色がおこるなどである。また、反応がおこっても汚濁物質の性質に有効な変化を生じないこともある。いま、最初の物質 A が有効な変化を生じた場合を B と表示すれば上記に述べた反応は次式であらわされる。



ただし、 \cdot は活性状態をあらわし、 G は活性種生成の G 値を G_i とすれば $G = 1.04 \times 10^{-3} G_i$ であ

らわされる定数である。反応の進行につれて物質Bの濃度は増加し、活性種との反応が無視し得なくなる。



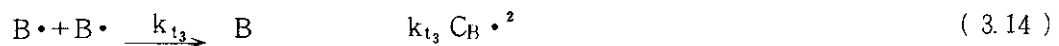
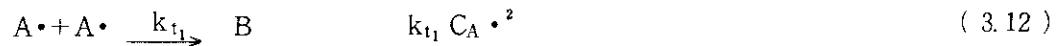
活性をもった汚濁物A・は溶存酸素Yと反応し、酸素に対する活性を失い、その一部は有効な変化を受けてBとなる。



また、B・も同様に酸素と反応して活性を失う。



A・, B・は一分子反応, および二分子反応によっても活性を失なうと考えられる。



活性種Xは処理を目的とする汚濁物以外の共存物とも反応し消費される。



M・も酸素との反応により, これを消費する。



この他に物質によってはA・, B・, M・とA, B, Mとの反応, A・, B・とM・との反応なども考えられ, これらの反応についても上記に準じて定式化できる。

3.4.2 反応ゾーン内における汚濁物の収支

反応ゾーン内における液の滞留時間に対して反応に関与する活性種の寿命は3桁以上も小さいので反応は反応ゾーン内のみでおこるとして議論を進める。ただし, 重合反応のような場合には活性種の寿命は比較的長いので, 引用文献70)において論じられているような現象がおこり得る。すなわち, 循環速度を大きくすると活性種濃度が均一化されて低くなるので, 生成物の重合度分布は高分子側にシフトすることになる。

(2.10)式と同様, 塔内の汚濁物の収支より次式が得られる。

$$C_{Ae} = \frac{C_{Ai}}{\nu} + \left(1 - \frac{1}{\nu}\right) C_{Af} \quad (3.17)$$

反応ゾーン内における汚濁物の減少速度を r_A とすると

$$\frac{dC_{Af}}{dt} = \frac{C_{Ae} - C_{Af}}{\tau_r} - r_A \quad (3.18)$$

反応ゾーン内における活性種の収支より次式が得られる。

$$\frac{dX}{dt} = GI - (k_1 + k_2) C_{Af} X - k_3 C_{Bf} X - k_m C_{Mf} X - \frac{X}{\tau} \quad (3.19)$$

上式の右辺第5項は一般的に小さいので、これを無視し、また活性種濃度について定常状態を仮定すれば

$$X = \frac{GI}{(k_1 + k_2) C_{Af} + k_3 C_{Bf} + k_m C_{Mf}} \quad (3.20)$$

次に定常状態における汚濁物Aの収支は次式であらわすことができる。

$$F_c (C_{Ae} - C_{Af}) = V_r (k_2 C_{Af} X + k_5 C_{Af} \cdot Y_f + k_{t1} C_{Af} \cdot^2 + k_{t2} C_{Af} \cdot C_{Bf} \cdot) \quad (3.21)$$

(3.21)式に(3.20)式を代入して整理すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} r_A &= \frac{F_c (C_{Ae} - C_{Af})}{V_r} \\ &= pqGI + k_5 C_{Af} \cdot Y_f + k_{t1} C_{Af} \cdot^2 + k_{t2} C_{Af} \cdot C_{Bf} \cdot \end{aligned} \quad (3.22)$$

ただし、

$$p = \frac{\alpha C_{Af}}{\alpha C_{Af} + (1 - \alpha) (C_0 - C_{Af}) + \beta C_{Mf}} \quad (3.23)$$

$$q = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (3.24)$$

$$\alpha = \frac{k_1 + k_2}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (3.25)$$

$$\beta = \frac{k_m}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (3.26)$$

3.4.3 酸素消費速度

反応ゾーンにおいて定常状態では次式が成立する。

$$F_c (Y_p - Y_f) = V_r (k_4 C_A \cdot + k_5 C_A \cdot + k_6 C_B \cdot + k_9 C_M \cdot) Y_f \quad (3.27)$$

したがって処理水の単位容積当りの酸素消費速度は次式で与えられる。

$$r_Y = \frac{F_c (Y_p - Y_f)}{V_r} = (k_4 C_A \cdot + k_5 C_A \cdot + k_6 C_B \cdot + k_9 C_M \cdot) Y_f \quad (3.28)$$

酸素1分子と活性化分子1分子とが反応する場合には生成した活性種のうち酸素と反応する割合、すなわち、活性種の酸化への利用効率を ϕ であらわせば

$$\phi = r_Y / GI \quad (3.29)$$

ϕ は酸化処理の状態を知るのに重要な値であり、酸素供給の指標となる。 ϕ の値が小さい場合には吹き込みガス中の酸素濃度を高くしたり、あるいは気泡塔を長くするなどして r_Y の値を大きくし、酸素消費速度に対する供給速度の割合を大きくするよう装置を設計することが必要である。

3.4.4 溶存酸素濃度と塔長との関係

多段式の反応器においては、ある段の出口濃度、 C_{Af} 、 Y_f は次段の入口濃度 C_{Ai} 、 Y_i となるので逐次、計算をおこなえばよい。ここでは3000 m³/dayの廃水に0.4 Mrad程度の照射処理をおこなう場合を想定して計算をおこなってみる。必要な加速器出力は(3.1)式より140 kWとなる。したがって75 kWの加速器を2台用いることとする。この場合、1台につき1500 m³/dayの処理をおこなうことになる。

気泡塔径が40 cm、内筒径が24 cmで5段式の反応器を用いることとする。この反応器を加速器下に複数基、並列に配置すると照射面積は(200 × 40 × 反応器数)となる。Table 3.1に飛程を0.5 cmとして1台の加速器下に配置する反応器数と照射面積、線量率、および反応器1基についての処理量との関係を示す。反応器の各段において液が照射される線量は反応器数が異っても同一である。Table 3.2に各段における線量を示した。電子加速器の容量をやや大きめにしたにもかかわらず、5段目の線量が0.4 Mradよりも若干小さいのは反応器を円筒状としたので、照射面積にデッドスペースを生じ放射線の利用効率が0.785と小さくなったためである。

Table 3.1 Irradiation area and dose rate for various numbers of reactor

No.	Numbers of five-stage reactor	Irradiation area (cm ²)	Dose rate (Mrad/sec)	Flow rate Numbers (m ³ /day)
1	1	200x40	1.875	1500
2	3	200x40x3	0.625	500
3	5	200x40x5	0.375	300
4	7	200x40x7	0.268	214

Flow rate: 3000 m³/day
 Numbers of accelerator: 2
 Total irradiation energy: 140 kW

Table. 3.2 Total dose for each column

Stage	1	2	3	4	5
Dose (Mrad)	0.068	0.136	0.204	0.272	0.340

Flow rate: 3000 m³/day
 Total radiation energy: 140 kW

Fig. 3.2 にガス流量が 60 ℓ/min および 150 ℓ/min の場合における塔長H。と気泡塔内の液循環比レとの関係を示した。ただし、ガス吹き込み速度と酸素溶解の総括容量係数との関係は吉田らの結果⁷⁴⁾を用い、150 ℓ/min のとき 200 l/hr とした。また、照射による酸素消費速度はOHラジカル生成速度と等しいとした。図から明らかなように、照射面積が 200 × 40 cm² のとき (No.1) では液循環比の値は塔長が大きい場合でも小さく、酸素供給および均一な照射という点で問題があると考えられる。実際、この場合では空気を吹き込んでも反応器内の酸素濃度が直ちに零となってしまう結果が得られた。照射面積 200 × 120 cm² の場合 (No.2) で塔長を変化させたときの酸素濃度を Fig. 3.3 に示した。計算結果は不連続な点であるが便宜上、曲線で結んである。酸素 100% の場合では酸素濃度は高く維持されているが、空気を吹き込んだ場合、塔長 1 m では 4 段、5 段目の酸素濃度は零となる。しかし、塔をさらに長くすることにより循環速度および酸素供給速度を大きくすることができるので塔内の酸素濃度が零となるのを防ぐことができる。

3.5 貯 槽

多くの場合、処理施設に流入する廃水はその流量、水質ともに大幅な変動をする。このような変動を緩和し、かつ、沈澱しやすい汚濁物を予め除去するため処理装置の手前に貯槽を設置することは有効である。負荷変動の緩和という点だけから見ると、電子加速器の容量を充分大きくとることができれば貯槽の容量は小さくてすむが、この場合、加速器の設置費用が大きくなる。また、貯槽の容積を充分大きくして負荷を平均化すれば加速器の出力は小さくてすみ、加速器の設置費用は小さくなるが、貯槽の設置に要する費用が大きくなる。両者の和を最小にするような最適化の問題は内藤ら⁷⁵⁾、布川ら⁷⁶⁾の方法を応用することにより容易に解くことができるが、現在のところ、電子加速器の価格は比較的高いので、低線量で大量の廃水を処理する場合以外は負荷変動をなるべく小さくし、加速器容量を小さくする方が有利となる。将来、電子加速器が量産されて安価になり、また、貯槽の設置に必要な土地の入手に費用が高むような場合には、この最適化の問題は興味あるものとなろう。ここでは流量のみが変動すると仮定した場合の貯槽容積と加速器出力の関係について述べておくことにする。

Fig. 3.4 に流量変動の 1 例として下水処理場におけるパターンを示した。もちろん、水質も変動するが、ここでは流量の変動のみに着目する。流量には午前 8 時頃と午後 8 時頃にピークがみられる。いま、流量を $Q_w(t)$ 、周期を T_p (hr) とすれば平均流量は次式で与えられる。

$$\bar{Q}_w = \frac{1}{T_p} \int_0^{T_p} Q_w(t) dt \quad (3.30)$$

$Q_w(t)$ は一般に一日を周期とする。廃水をその日のうちに処理してしまうことを考えると、 \bar{Q}_w 以上の処理能力をもつように線源容量を決定することが必要である。電子加速器による処理能力を Q_a とすれば流量が Q_a よりも大きいとき、処理能力をこえる部分については貯槽を設け、ここに廃水を一時貯蔵し、流量が減少したとき放出し、処理する。このとき必要な貯槽容積は安全を見積って次式により算出する。

$$V_p = \int_0^{T_p} [Q_w(t) - Q_a]^+ dt \quad (3.31)$$

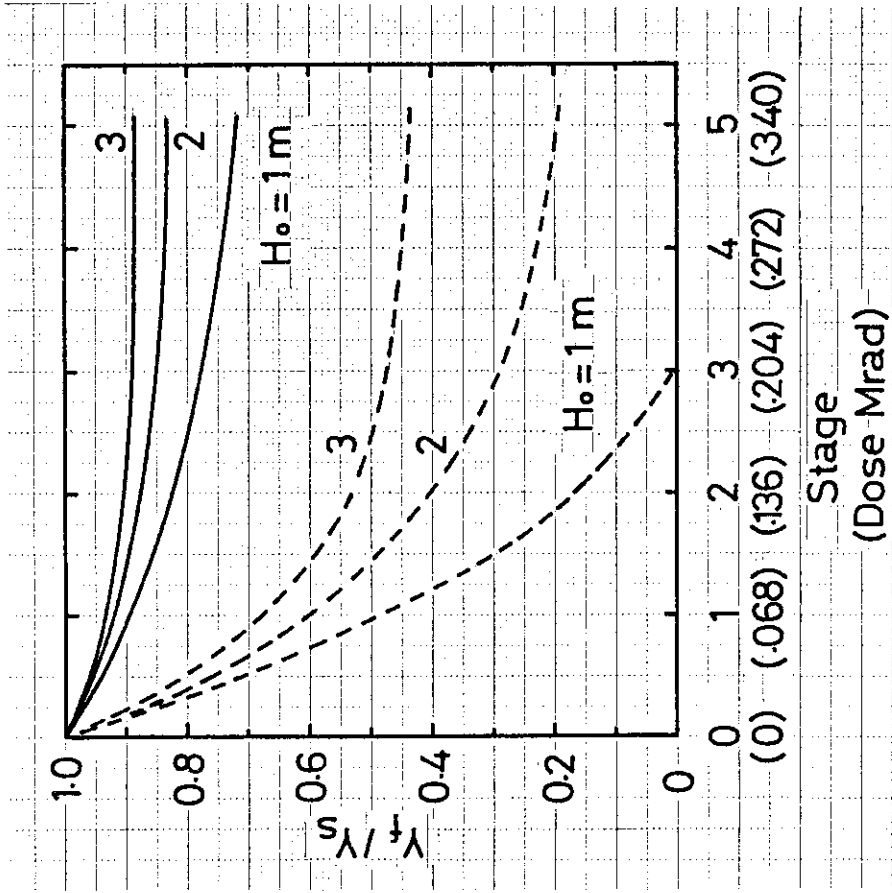


Fig. 3.3 Effect of column length on dissolved oxygen concentration

D_o ; 40 cm, D_1 ; 24 cm, S_i ; $200 \times 120\text{ cm}^2$,
 F_g ; 150 l/min.

Bubbling gas ; — O_2 , --- Air.

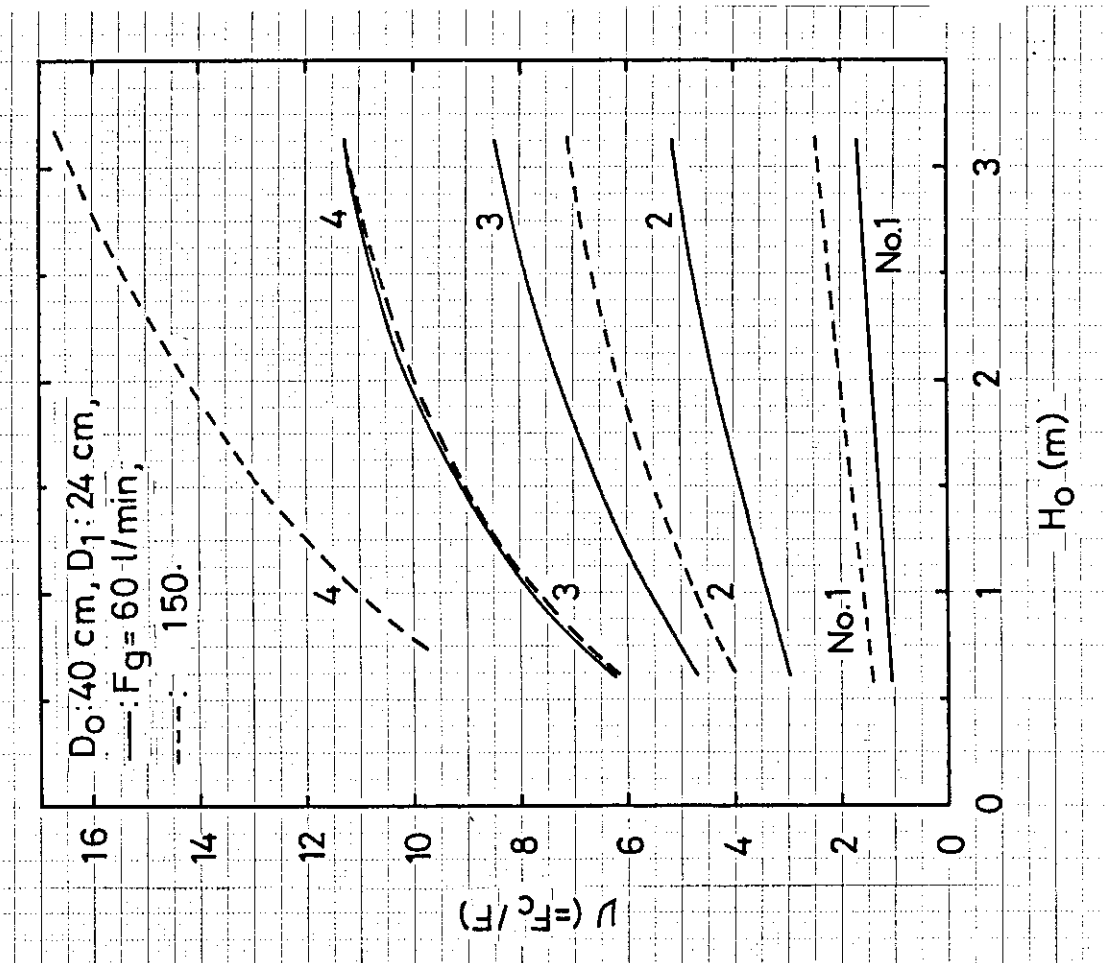


Fig. 3.2 $v(=F_c/F)$ as a function of column length

$Q_a = \bar{Q}_w$ のとき貯槽容積は最大、電子加速器出力は最小となり、 $Q_a = [Q_w(t)]_{\max}$ のとき貯槽設置の必要がなく、電子加速器出力は最大となる。 Q_a および V_p を \bar{Q}_w で割った値を q_a 、 v_p とすれば両者の関係は Fig. 3.4, (3.31) 式より求められる。結果を Fig. 3.5 に示した。加速器出力を w_0 (kW) とし、照射される電子線の利用効率を 100% とすれば、必要線量 D (Mrad) のとき、加速器 1 台当りの処理量 Q_0 (m^3/hr) は (3.1) 式を用いて次式であらわすことができる。

$$Q_0 = \frac{w_0}{2.78 D} \quad (3.32)$$

電子加速器による処理速度 Q_a は $\bar{Q}_w \leq Q_a \leq Q_{w\max}$ に選ぶ必要があるので加速器の所要台数は次の範囲となる。

$$\left[\frac{1}{q_0} \right] + 1 \leq n \leq \left[\frac{q_{w\max}}{q_0} \right] + 1 \quad (3.33)$$

ここで、 $q_0 = Q_0 / \bar{Q}_w$ 、 $q_{w\max} = Q_{w\max} / \bar{Q}_w$ であり、 $\left[\frac{1}{q_0} \right]$ 、 $\left[\frac{q_{w\max}}{q_0} \right]$ はそれぞれ、 $\frac{1}{q_0}$ 、 $\frac{q_{w\max}}{q_0}$ をこえない最大の整数をあらわしている。加速器設置台数が n のとき、必要な貯槽容積は $q_w = nQ_0 / \bar{Q}_w$ として Fig. 3.5 より求めた v_p と \bar{Q}_w の積により算出できる。なお、流量、水質共に変動する場合も同様の考え方を適用すれば良い。

3.6 結 言

本章では電子加速器と多段二重管式気泡塔とを組み合わせた照射装置を用いる廃水処理システム一略して EA-DBR システム一を提案し、システムの構成要素である電子加速器、二重管式気泡塔、貯槽について検討した。以下に、その要点を述べると、

(1) 使用する電子加速器の所要出力 w (kW) および、このときの平均線量率 I (Mrad/sec) は廃水流量を Q_w (m^3/hr)、線量を D (Mrad)、照射面積を S_i (cm^2)、電子線の飛程を t_d (cm) とすれば、それぞれ、次式であらわされる。

$$w = 2.78 Q_w D, \quad I = 100 w / S_i t_d$$

(2) 放射線照射による汚濁物の反応スキームから反応ゾーン内における汚濁物の収支ならびに酸素消費速度を求めた。生成した活性種の酸化処理への有効利用係数を ϕ とすれば、 ϕ は r_Y/GI であらわされ、この値は酸化処理の状態を知るのに重要な値であり、酸素供給の指標となる。

(3) 流量 $3000 \text{ m}^3/\text{day}$ の廃水に 0.4 Mrad 程度の照射をおこなうことを想定した計算によれば、電子加速器の所要出力は約 140 kW となる。このとき、照射面積 $200 \times 120 \text{ cm}^2$ 内に単塔径 40 cm の 5 段式気泡塔反応器を 3 基並列に配置した場合、吹き込みガス総量が $150 \text{ l}/\text{min}$ のとき、ガスとして空気を用いても塔長を 2 m 以上とすれば最終段における溶存酸素濃度の著しい低下を防ぐことができる。

(4) 貯槽は負荷の変動を緩和し、電子加速器の所要出力あるいは設置台数の減少、沈澱し易い汚濁物の除去に有効であるため、必要に応じて設置することが望ましい。

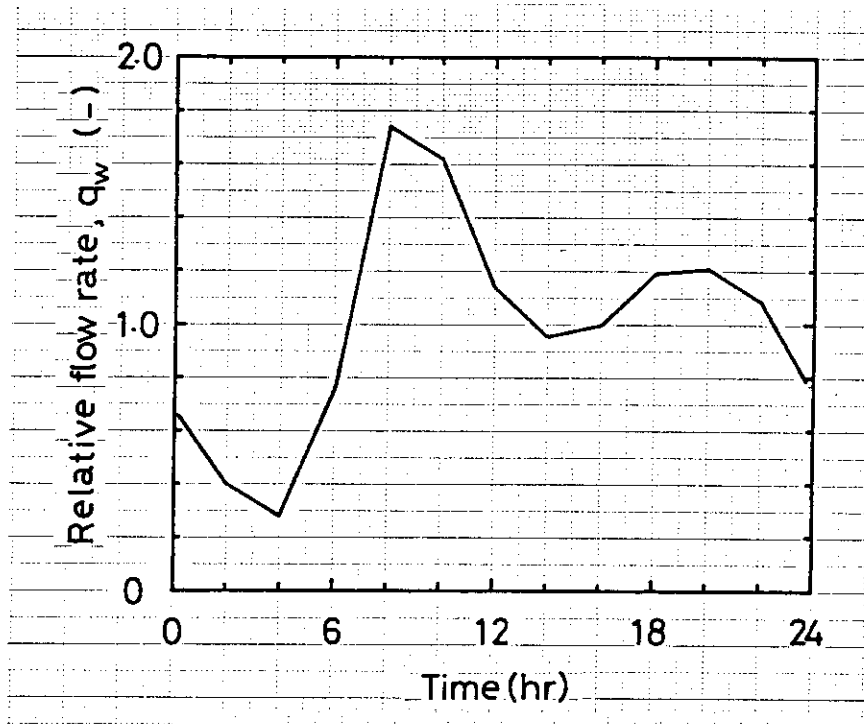


Fig. 3.4 Variation of flow rate in a day

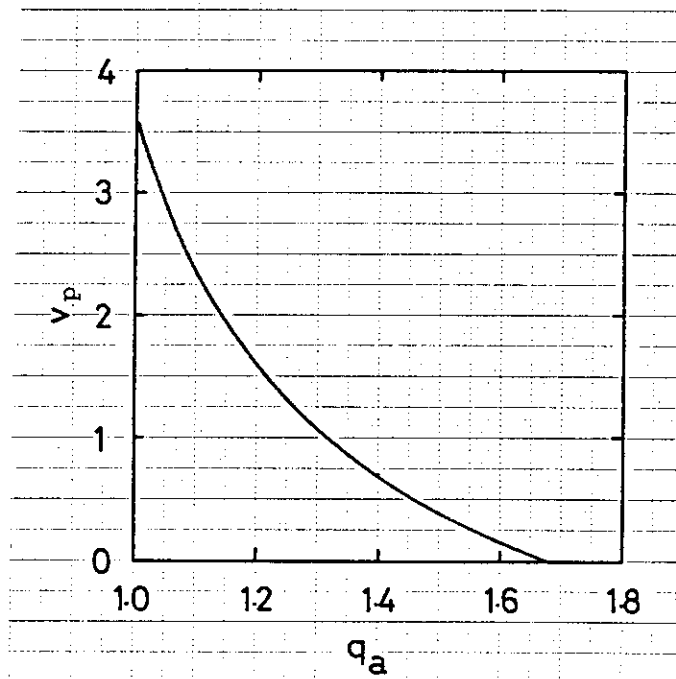


Fig. 3.5 V_p vs. q_a

第4章 実験用多段二重管式気泡塔反応器

4.1 緒言

EA-DBR システムにおける主たる要素は電子加速器と多段二重管式気泡塔反応器とから成る廃水の照射装置である。本章ではシステムの有効性を実証するための実験用多段二重管式気泡塔反応器の設計ならびに製作をおこない、さらに反応器内における循環流量および流動状態、線量率、酸素吸収の総括容量係数など、装置特性の検討をおこなった結果を述べる。

4.2 反応器の設計

電子加速器は日本原子力研究所高崎研究所の1号加速器を用いることとした。この加速器はGE社製の共振変圧器型のもので、最大加速電圧2 MV、最大照射電流5 mAである。Fig. 4.1にその構造を示す。この加速器は高圧変圧器の2次コイルの両端に発生する交流の高電圧を真空の加速管の両端にかけてフィラメントより発生した電子を加速する。加速管下端より40 cm下に照射用コンベアが設けられているが、このコンベア面におけるスキャン方向およびスイープ方向の線量率の分布状態をFig. 4.2および4.3に示した。⁷⁷⁾ただし、Fig. 4.2ではコンベア面上に線量計を固定し、静置したまま一定時間の照射をおこない、また、Fig. 4.3では線量計をコンベア面上に固定し、コンベアを一定速度で移動させながら照射をおこなった場合の結果を示している。処理対象としては比較的詳細な基礎データが得られていることから、染料アシッドレッド265の脱色を想定する。研究用の装置であることを考慮して、塔径をできるだけ小さくして照射部における線量率分布のむらができるだけ少なくなるようにしたが、処理能力については多段式とすることにより、できるだけ大きくした。

4.2.1 仕様の決定

気泡塔径 加速器のスキャン方向における線量率分布曲線から、塔径を100 mm以下とすれば、塔内の線量率の差を数%以内におさえることができる。したがって、後の段数との関係で塔径を80 mmとする。

段数 加速器のスイープ方向における線量率は加速管の中央より左右、それぞれ200 mm程度までは比較的均一である。したがって、二重管を並べたときの幅が400 mmとなるよう段数は5段とする。

気泡塔長さ 反応ゾーンにおける液の滞留時間はできるだけ小さいことが望ましく、このためには循環流量をできるだけ大きくする必要がある。したがって、気泡塔は長いほど良いが、反応器全体を移動に便利のように架台上に設置すること、照射用コンベア面に反応管上端の位置を合わせる必要があることから800 mm程度とする。

内筒径および内筒長さ 気泡塔径を一定にして内筒径をパラメータとした時の液循環流量の計

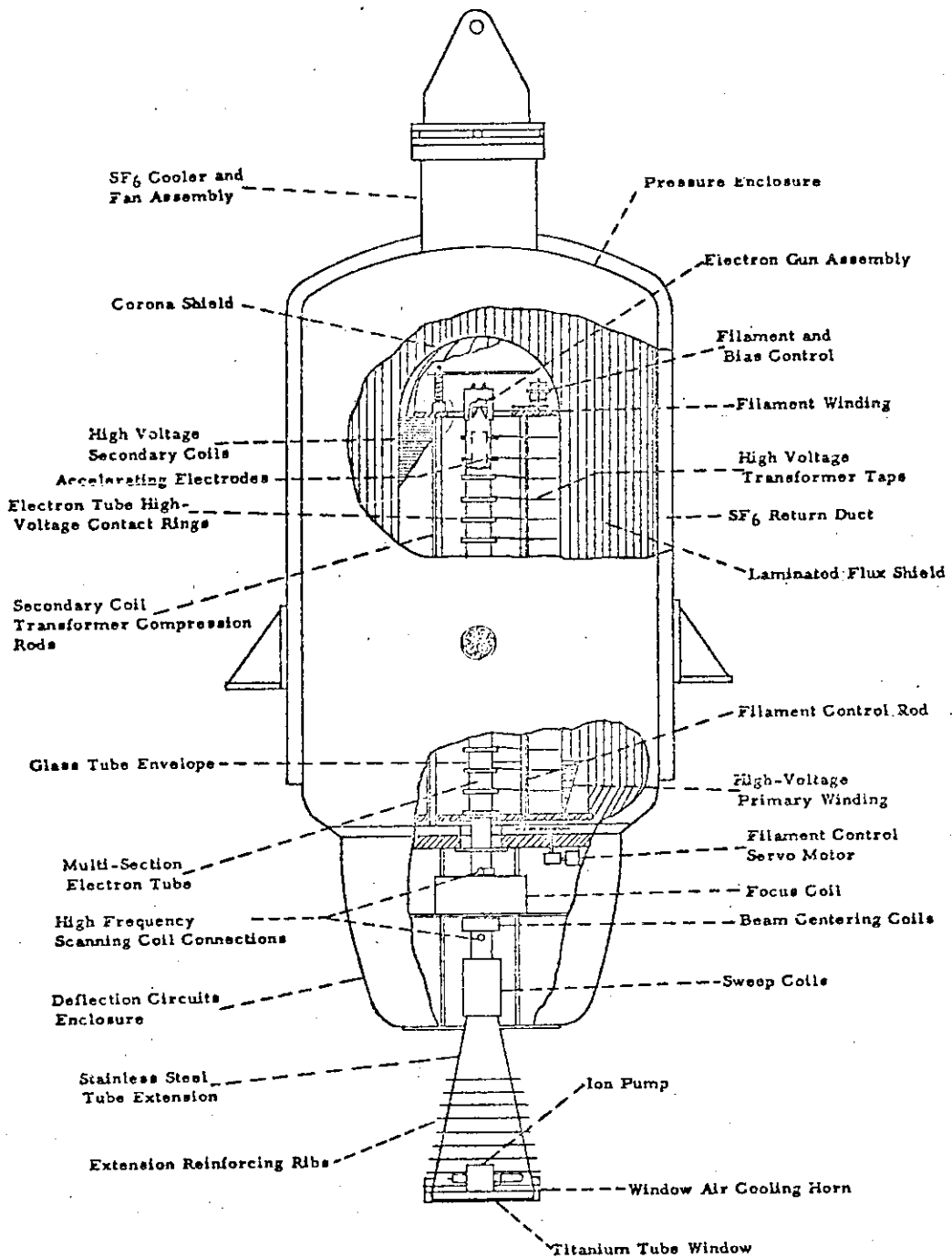


Fig. 4.1 Electron accelerator used for experiment

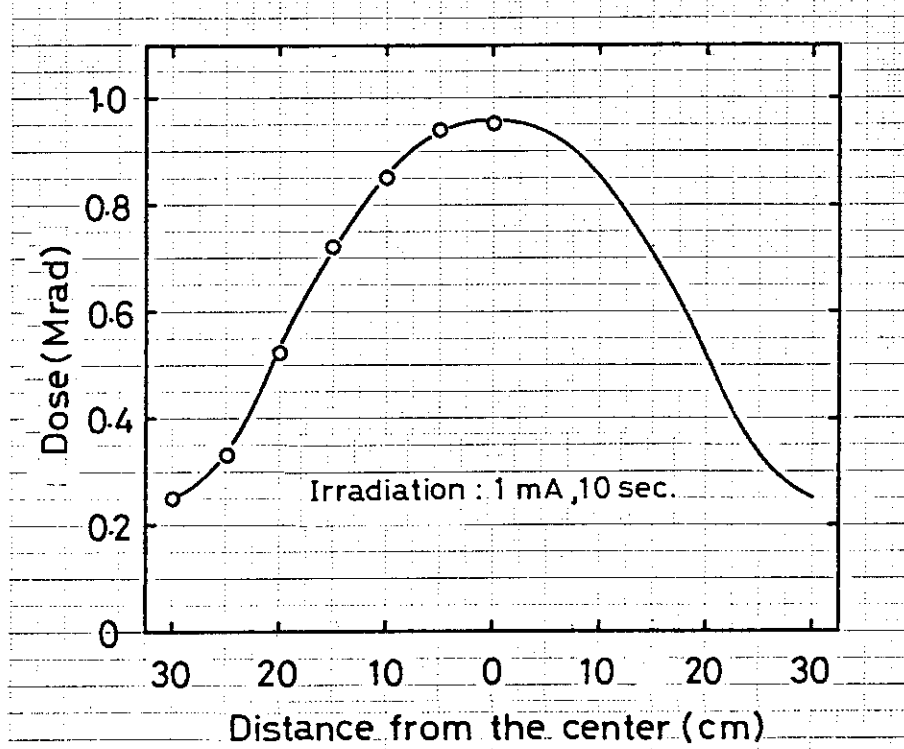


Fig. 4.2 Distribution of dose on the conveyer ⁷⁷⁾
(Scan direction)

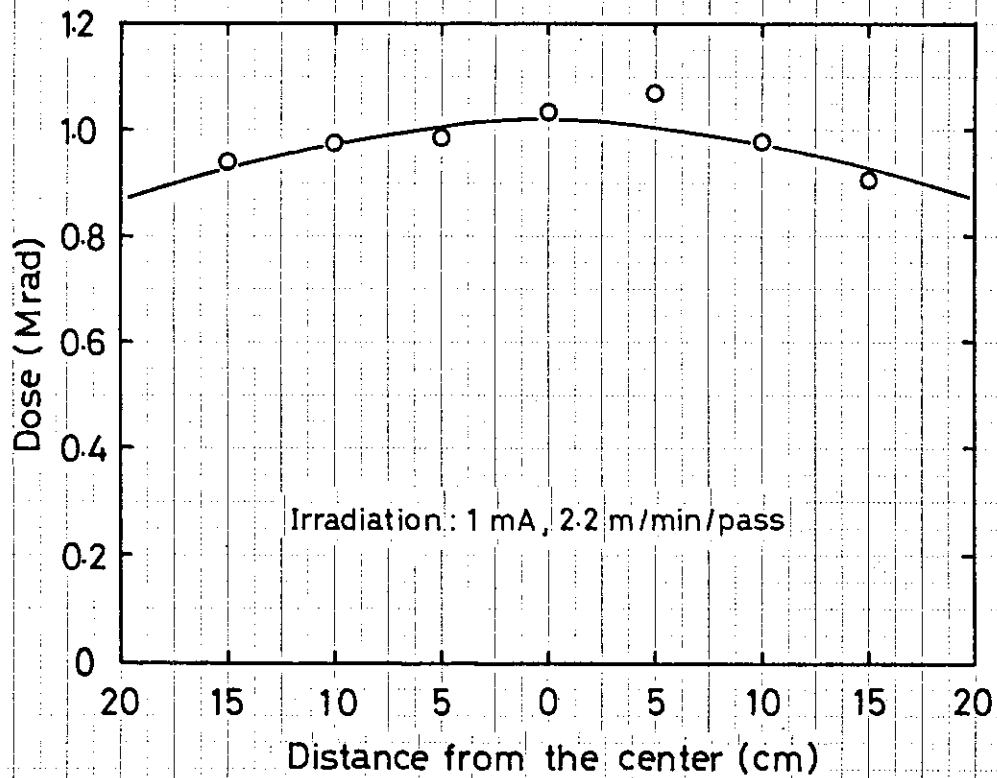


Fig. 4.3 Distribution of dose on the conveyer ⁷⁷⁾
(Sweep direction)

算結果をFig. 2.12 に示したが、内筒径の気泡塔径に対する比が0.6のとき循環流量が最大となった。したがって内筒径は48 mmとする。また、内筒長さは800 mmとする。

分散板 分散板は塔底に配置するものとする。孔径はできるだけ小さい方が酸素の溶解速度を大きくする上で望ましいが製作加工上の制約から0.5 mm ϕ とする。孔数はFig. 2.13 に示した計算結果からも明らかなように10~50の範囲では循環流量にほとんど影響を与えないため、孔の配置を考慮して25とする。孔は出たガスが全て内筒に入るようにするため、塔底の内筒径より小さい面積内に配置する。

分散板から内筒下端までの距離 分散板と内筒下端までの間隙が少ないと循環液が内筒に流入するとき摩擦が大きくなり、循環流量を低下させることから20~50 mm程度とする。

蓄気室容積 以上の決定をもとに蓄気室容積を算出すると(Appendix 3 参照)、

$$38 < V_c < 380 \text{ m}\ell$$

の値が得られた。

4.2.2 決定仕様にもとづく性能計算

ガス流量と液循環流量およびガスホールドアップ 次に、先に決定した仕様を用いて酸素ガス流量と液循環流量を計算した結果をFig. 4.4 に示した。たとえば、0.5 ℓ /minの速度でガスを吹き込んだ場合でも24 ℓ /minという大きな循環流量が得られている。また、ガス流速とガスホールドアップとの関係をFig. 4.5 に示した。計算に用いたガス流量においては(A 3.3)式における条件、 $0.240 < (1-\psi) < 1.0$ を充分満足していることがわかる。

染料の脱色 塔内の酸素および染料濃度の計算上における反応条件は下記の通りとする。

線量率 0.2 Mrad/sec

飛程 0.5 cm

酸素溶解の容量係数 40 l/hr⁷⁴⁾

(ガス流量 2 ℓ /min のとき)

脱色速度式* $r_A = 85.8 I C_{Af} / C_0$ ppm/sec

ただし、I : 線量率 Mrad/sec

C_0 : 染料初濃度 ppm

C_{Af} : 反応ゾーン内染料濃度 ppm

酸素消費速度 OHラジカルの生成速度と同一とする。すなわち、

$$89.8 \text{ ppm/Mrad}$$

Fig. 4.6 に液流入量を変化させた場合における線量と C_{Af} / C_0 との関係を示した。図から明らかなように、液流量が大きいほど同一線量における C_{Af} / C_0 の値が小さくなっている。これは流量が大きい場合では1段当りの反応率が小さいためである。次にFig. 4.7 に吹き込みガス流量を変化させた場合における線量と Y_f / Y_s の関係を示した。線量が0.3 Mradの場合、ガス流速が0.5 ℓ /min程度であっても Y_f / Y_s は0.44であり、さらにガス流速を大きくすれば酸素濃度を充分高く保ち得ることがわかる。

以上の計算から、予定していた性能が先に決定した二重管式気泡塔反応器の仕様により十分期

*鈴木らの実験結果⁹⁾より概算した。

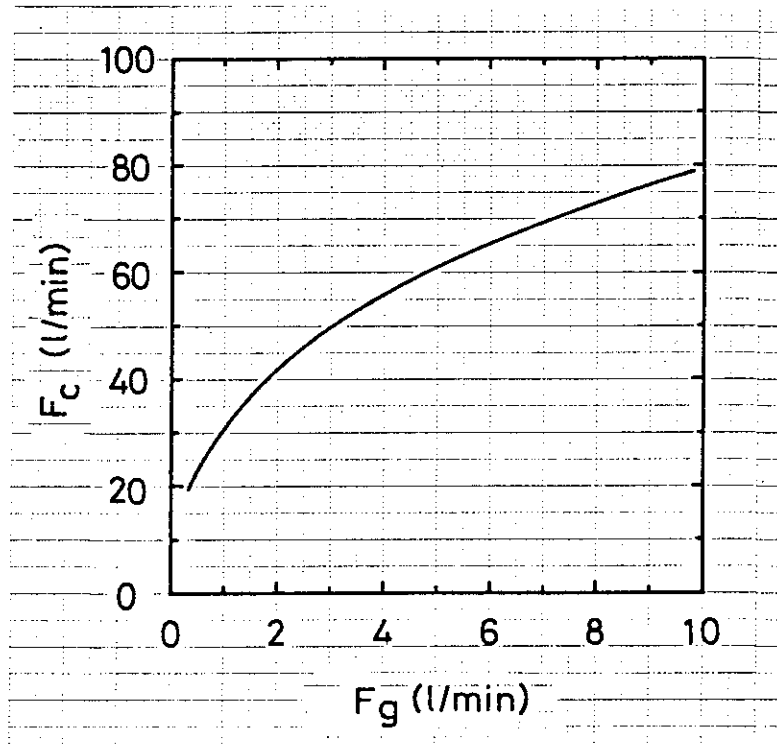


Fig. 4.4 Calculated flow rate of circulation of the designed reactor

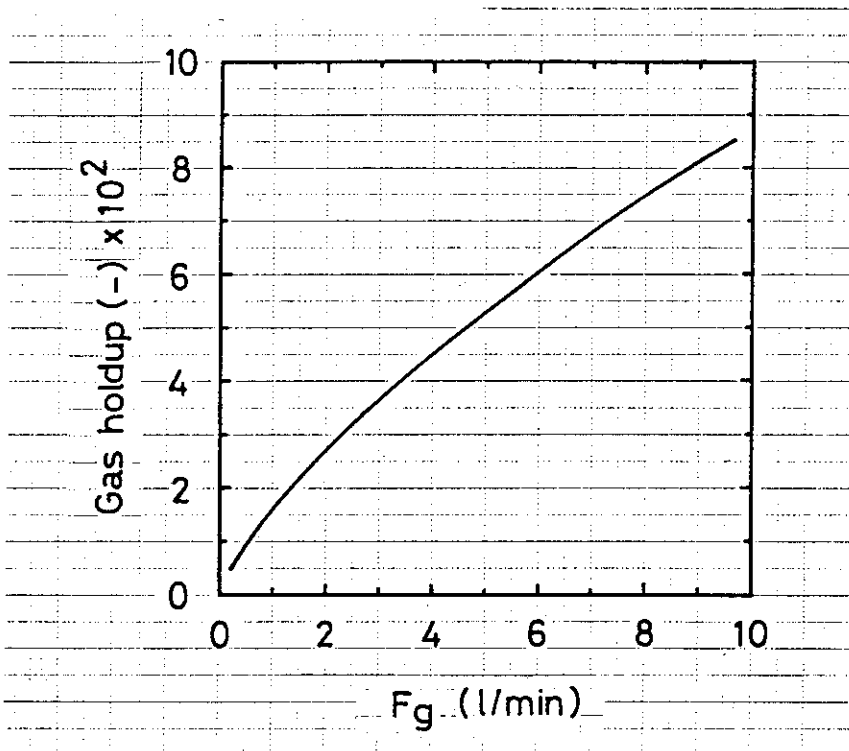


Fig. 4.5 Calculated gas holdup of the designed reactor

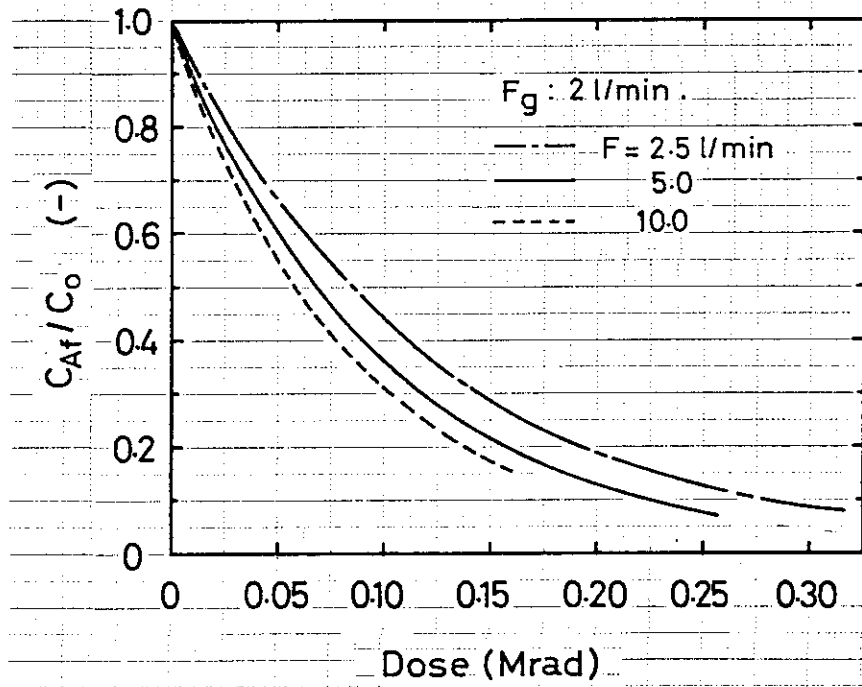


Fig. 4.6 Calculated C_{Af}/C_0 of the designed reactor

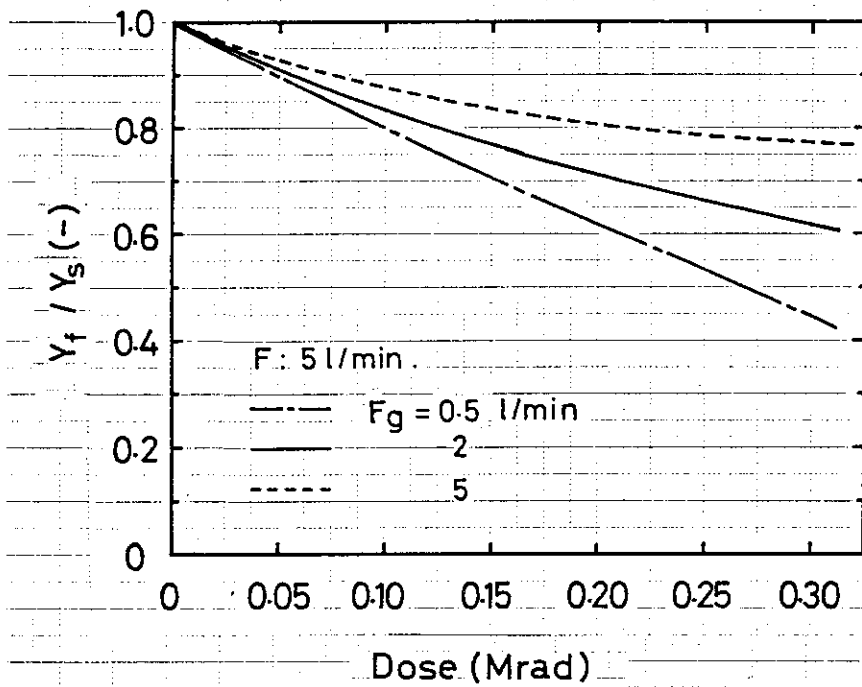


Fig. 4.7 Calculated Y_f/Y_s of the designed reactor

待できることが明らかとなった。

4.3 実験装置の構成

実験装置は4.2.1で決定した反応器の仕様にもとづき、次の点に留意して製作された。

- (1) 設置場所は日本原子力研究所高崎研究所1号加速器棟とし、使用する加速器はEBGとする。
- (2) 反応に及ぼす溶存酸素濃度の影響を検討するため、各段へのガス流量、ガス中の酸素濃度組成が任意に変えられるようにする。
- (3) 実験はモデル廃水と実廃水双方についておこなうことを想定し、機器の配置および配管を施す。液系機器ならびに配管系材質はすべてSUS-304を用い、配管は1B管を用いることとする。酸素および窒素系配管は6mmφの銅管を用いる。
- (4) 装置に付加する分析機器としては処理対象用の分析計と溶存酸素計とし、各段の値を測定できるように、切り換え用電磁弁を付加する。その他の分析項目については各段から適宜、サンプリングして分析することとする。
- (5) 反応温度については、冬期と夏期における実験条件を整えられるように、原料貯槽のジャケットの加熱ならびに配管途中で液の加熱ができるように電気ヒーターを設置する。

以上の基本方針にもとづいて、廃水処理試験装置の構成を検討し、Fig. 4.8のフローシートで示されるように決定した。モデル廃水および実廃水の処理実験ができるように、モデル廃水系および実廃水系の設備が設置されている。モデル廃水タンク、実廃水タンクおよび反応器各段へのガス供給は酸素、窒素、それぞれ単独で、あるいはそれらの混合ガスを任意の流量で供給することが可能である。モデル廃水はイオン交換水を用いて調製することとして、純水製造装置、純水タンクならびに純水ポンプが設置されている。各構成要素について以下に述べる。

4.3.1 反応器

製作された反応器の詳細図をFig. 4.9に示す。電子線の入射窓には50μのステンレス箔が用いられている。液のサンプリングは各段から電磁弁の切換によりおこなえるようにし、最終段は連続的にサンプリングが可能である。ただし、サンプリング液中への気泡の混入防止のため、サンプリング口に焼結金属を取り付けてある。反応器より流出した処理液は、最終段に接続された気液分離槽に導かれ、排出ポンプ(P-7)によりケーブ外に送られる。気液分離槽にはフロート式液面検出装置が付加されており、これと排出ポンプとが連動し液面コントロールをおこなう。断続サンプリングポンプ(P-6)、連続サンプリングポンプ(P-8)、排出ポンプ、液面制御系、電磁弁(MGV-1~5)などは反応器と共に一つの架台に設置されており、これら全体がケーブ内に敷かれたレールの上に据えられ、加速管窓下の照射位置と格納位置間を容易に移動できる。

4.3.2 分析装置

装置の概要 廃水処理装置には溶存酸素分析計および処理対象に応じた分析計の配置が可能と

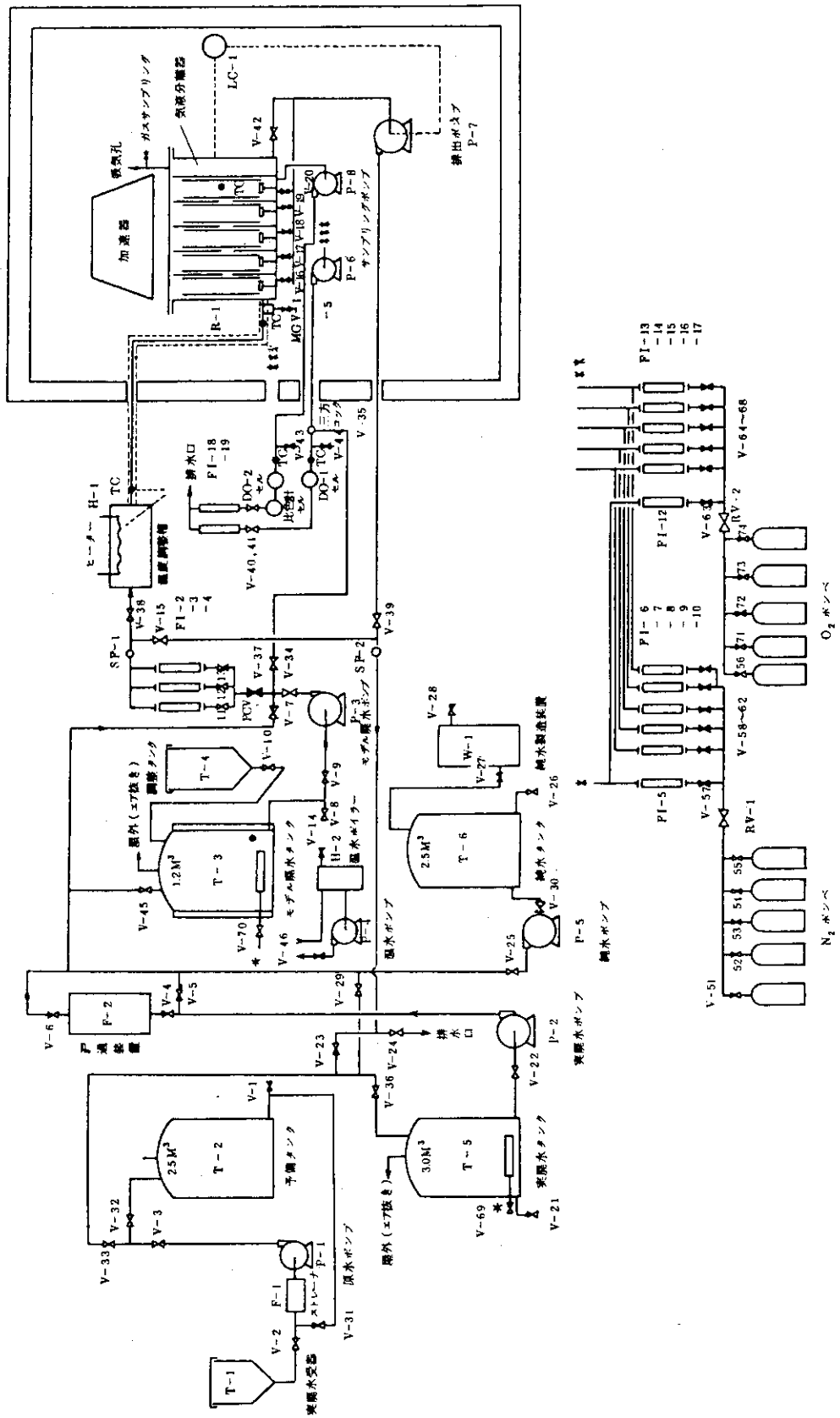


Fig. 4.8 Flow sheet of Midget plant

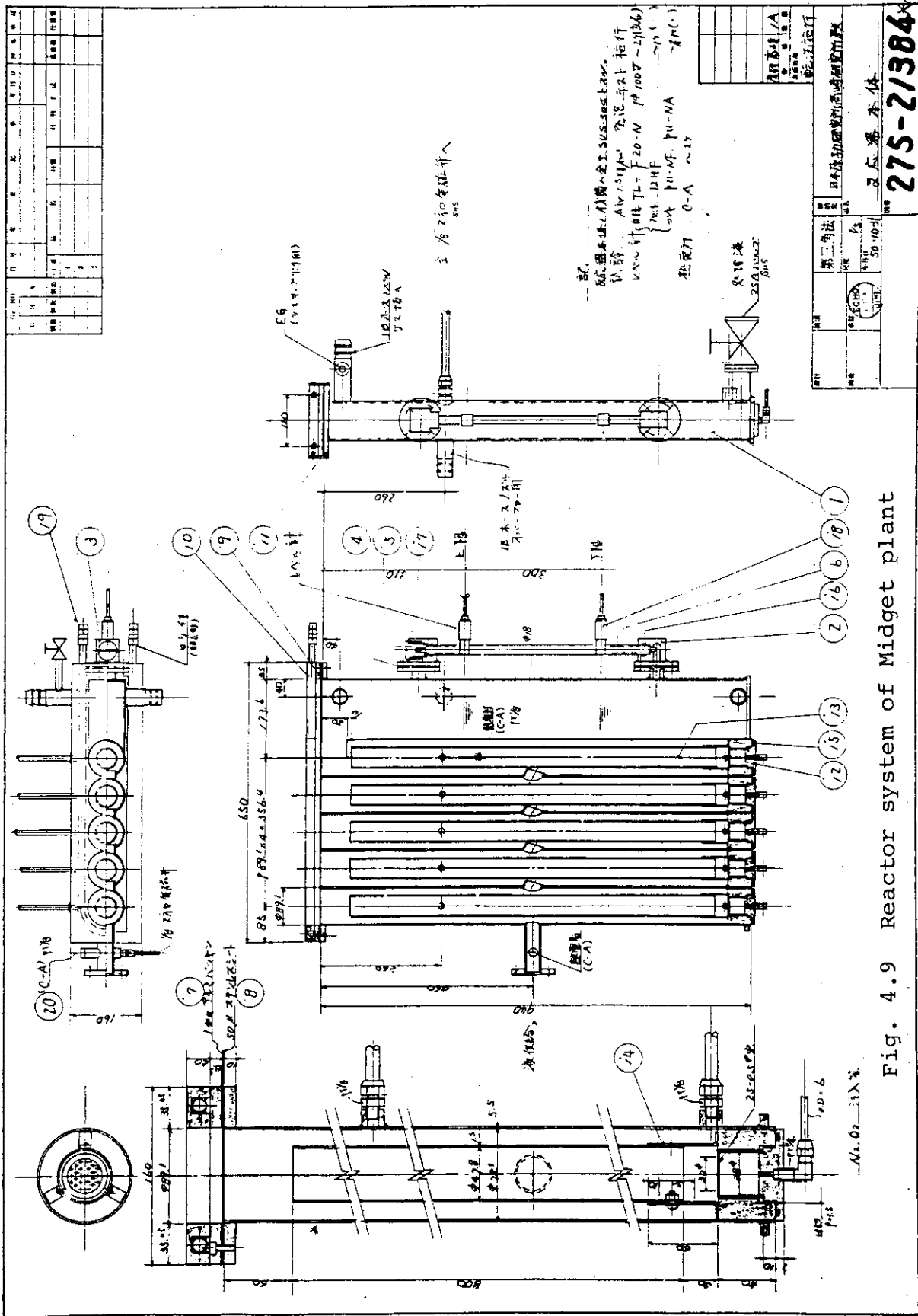


Fig. 4.9 Reactor system of Midget plant

なっている。これらの機器は反応器の各段からベローズ型のサンプリングポンプによって、内径 2 mm のステンレス管を通して、連続的に送り出されてくる試料を直接分析が可能なように設置されている。廃水処理装置は反応部と測定部が遮蔽壁によって分離されているので、反応器から測定部までのサンプリング管の長さは 25 m 以上にも達する。反応器内の液が測定部に到達するまでの時間は約 2 分である。また、反応器内と等しい濃度が測定されるまでにはさらに数分必要である。これは、ベローズ型ポンプを使用していることおよびサンプリング管が長いために、液の洗い出しに時間を要するためである。

液の分析 廃水処理装置は種々の酸素濃度で実験が可能なように製作されており、照射前後の液の溶存酸素濃度の測定が可能である。モデル廃水タンク (T-3) に貯えられた照射前の液の溶存酸素濃度はポンプ (P-3) により、バルブ (V-34, 37) を通して分析計に送られ測定される。また、汚濁物濃度は同様な手順により、比色計あるいは他の分析器で測定される。照射後の液は反応器の各段の中央部から、電磁弁を経てサンプリングポンプ (P-6, 8, 各 20ℓ/hr) によって移送され、溶存酸素濃度および汚濁物濃度が測定される。ポンプ P-8 は最終段に接続されており、照射液の連続的な分析が可能である。反応器入口および 1 段から 4 段目までの液は電磁弁を切り換えてポンプ P-6 により測定部に送り出せる。

4.3.3 附属設備

原液系 原液系は実廃水の処理実験をおこなう場合必要となる原液の貯蔵ならびに実廃水タンクへの移送用の設備で、実廃水受器 (T-1, 560φ, 800 H), 予備タンク (T-2, 2.5 m³), ストレーナー (F-1), 原液ポンプ (P-1, ノンシールポンプ, 150 ℓ/min) より成る。実廃水を用いて実験をおこなう場合には、最初に、実廃水を予備タンクに貯蔵し、これを実廃水タンクに移し、必要に応じて濃度調整をおこない、その後、照射実験に用いる。

純水系 純水系は純水の製造、貯蔵ならびに移送用の設備で、純水製造装置 (W-1, 栗田工業, M-500 S), 純水タンク (T-6, 3.5 m³) および純水ポンプ (P-5, リークプルーフポンプ, 150 ℓ/min) より成る。

モデル廃水系 モデル廃水系はモデル廃水による実験設備で、調製槽 (T-4, 300φ, 600H), モデル廃水タンク (T-3, 1.2 m³), モデル廃水ポンプ (P-3, ノンシールポンプ, 20 ℓ/min) より成る。モデル廃水は、先ず、濃厚溶液を作り、調製槽より廃水タンクに移し、純水で所定濃度に希釈調製される。モデル廃水タンクにはガスバブラーならびに攪拌機が設けられており、実験条件により窒素飽和あるいは酸素飽和することができる。

実廃水系 実廃水系は実廃水タンク (T-5, 3.0 m³), ろ過装置 (F-2) および実廃水ポンプ (P-2, ノンシールポンプ, 20 ℓ/min) より成る。照射実験用廃水は予備タンクから原液を移送し、必要に応じて純水で薄めて調製する。実廃水タンクにもガスバブラーが設けられており、廃水を窒素飽和あるいは酸素飽和することができる。

4.3.4 操作盤

操作盤は流体系と電気系とに分けられている。流体系操作盤には、液およびガス用流量計、液用積算流量計、バルブ類ならびに測定用液採取口などが設けられている。電気系操作盤には表示

灯、スイッチ類、温度記録計ならびに各測定機器用のコンセントなどが設けられている。ポンプ類および攪拌機の作動はケーブル内のものを除いて現場スイッチでおこなう構造となっている。

4.4 実験装置の特性

本節では製作された実験用多段二重管式気泡塔反応器について塔内の液循環流量および流動状態の検討、線量率、酸素溶解の総括容量係数の測定結果を述べる。

4.4.1 液循環流量および流動状態

実験方法 気泡塔の環状部にタングステン線(1mmφ)より成る電極を置き、液ならびにガスを照射実験の場合と同様に供給し、反応器上部より電解質溶液(12規定の硫酸水溶液)少量をパルス的に注入し、反応器内における液の電導度の変化を追跡した。得られた電導度の変化の周期から平均循環流量を決定した。また、電極を二つ用いて、その位置ならびに電解質溶液の添加位置を変えた実験をおこない、塔内における液の流動状態の検討をおこなった。

実験結果ならびに考察 Fig. 4.10に1段目の底部に電極を置き、上部中央に電解質溶液を注入した場合における電導度変化の測定結果を示した。電導度の変化は周期的であり、かつ、変化の減衰は比較的ゆるやかで、ピストン流に近いことがわかる。液循環流量 F_c は電導度変化の周期 T_p と気泡塔内液量 V を用いて $F_c = V/T_p$ により算出できる。測定条件と循環流量の関係をFig. 4.11に示した。測定結果はガス流量が小さい場合では計算結果と比較的良く一致している。しかし、ガス流量を大きくしても循環流量の増加は小さく、計算結果との差が大きくなる。この原因の一つとしては、塔径が小さいため液の循環時の抵抗が計算における推定値よりも大きくなってしまふことが考えられる。また、循環流量は液供給量にはほとんど関係せず、供給流量が2.5~10 l/minの範囲ではほぼ一定となった。

次に、電極二つを用いて、電極の位置および電解質溶液の添加位置を変化させて実験をおこなった結果をFig. 4.12および4.13に示した。Fig. 4.12は電極を第1段、第2段の各気泡塔の中間に、液流入口に対して直角の位置に置いた場合の結果である。(a)は反応器入口に電解質を注入した場合の電導度の変化を示したもので、第1電極による検出は1周期、第2電極は2周期おこなわれている。電極は液流入口とほぼ同じ高さに、また、流入口に対して直角の位置におかれているので、第1電極、第2電極共に、各段入口より高電導度の液が流入しても直ちに電極へは到達せず、一旦、内管を上昇し、半径方向に混合され、再び、環状部を下降するとき感じるためである。ただし、第1電極で電解質溶液添加直後、若干の電導度の変化が検出されているが、これは電極の位置が多少ずれていたためと考えられる。(b)は第1段の塔頂部に注入した場合の応答を示しており、第1電極は直ちに濃度変化を検出している。また、第2電極は1周期おこなわれて感じている。第1段では電解質溶液は注入後、直ちに下降して電極に到達し、変化が検出される。このとき、液の一部は第2段へ流入するが、その時点では、先に述べたように、第2電極には感じず、液が内管に入り、上昇して再び下降したとき、はじめて第2電極は濃度変化を感じる。Fig. 4.13は第2段、および第3段の液入口付近に電極を置いた場合の結果を示している。(a)は第1段に電解質溶液を注入した結果であり、第1電極は1段目から2段目へ電解質溶液が流入したときに濃度変

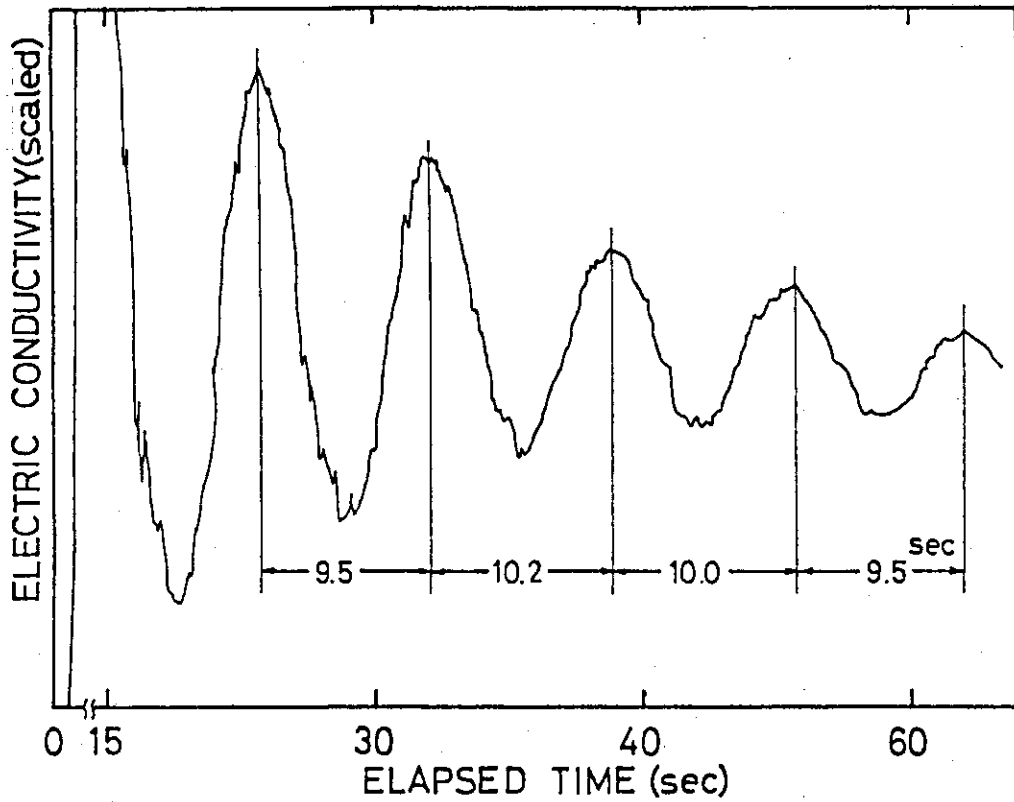


Fig. 4.10 Response curve of electric conductivity (1)

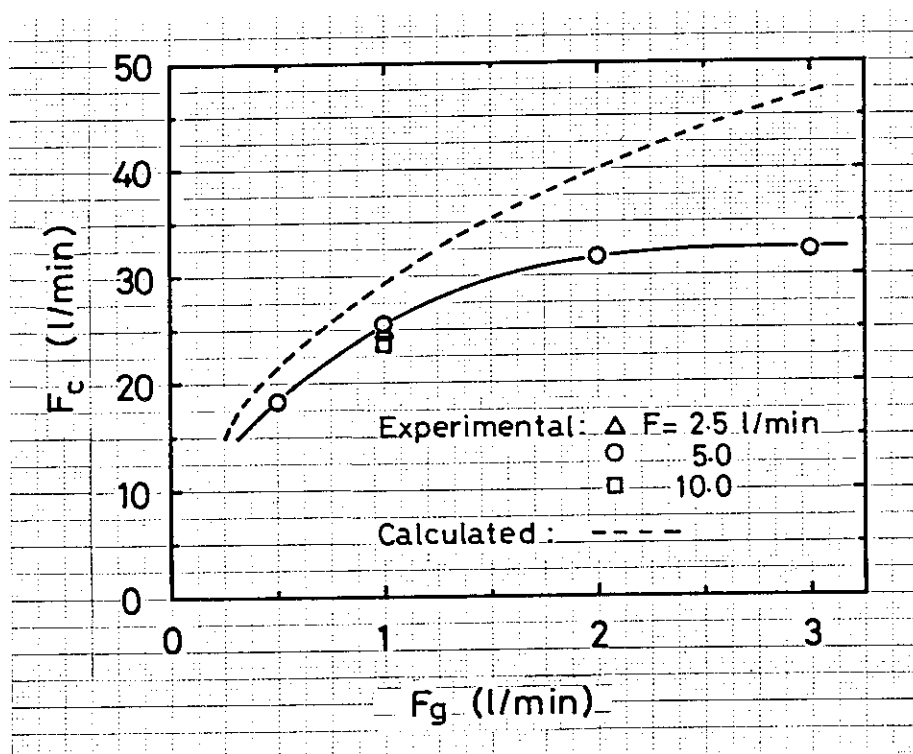


Fig. 4.11 Flow rate of circulation in Midget reactor

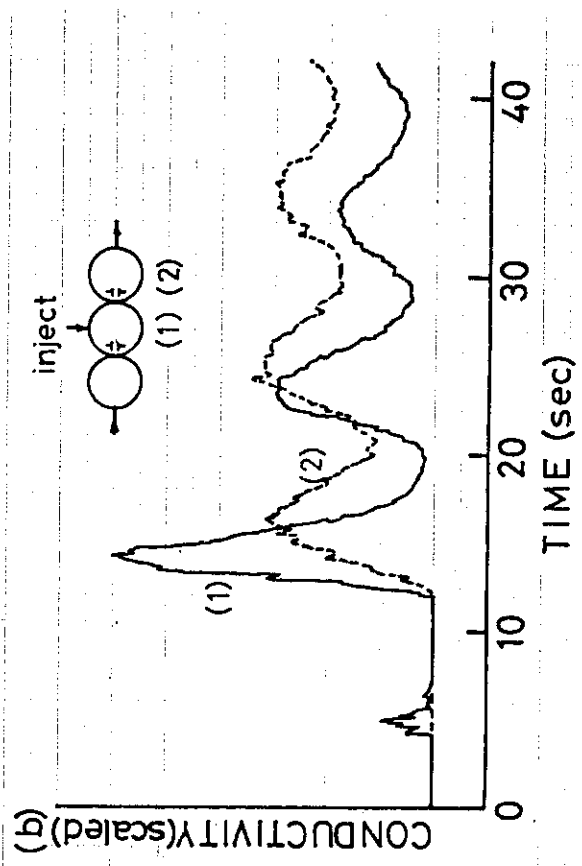
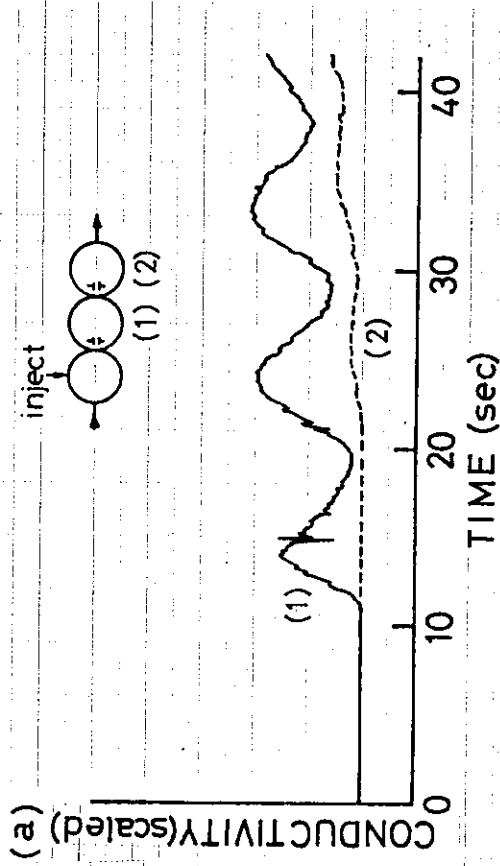


Fig. 4.13 Response curves of electric conductivity (3)

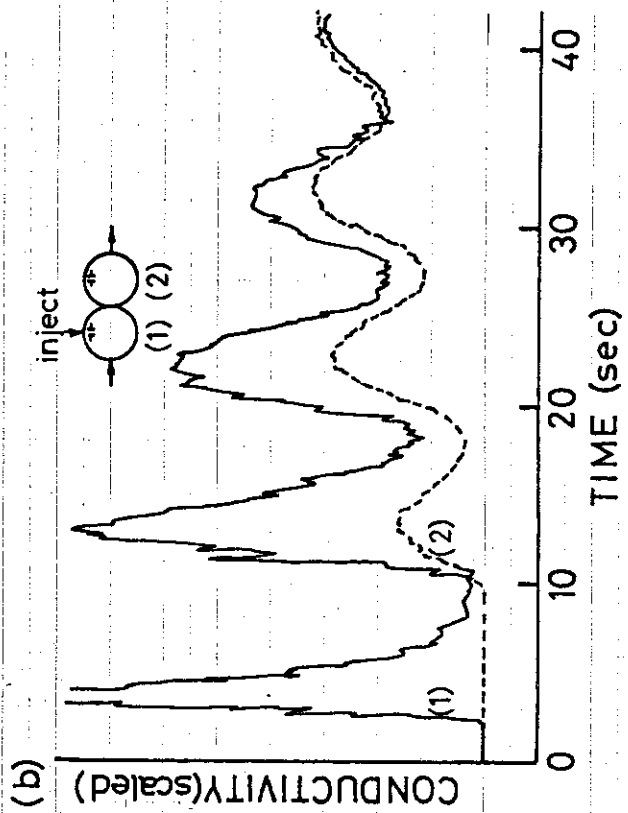
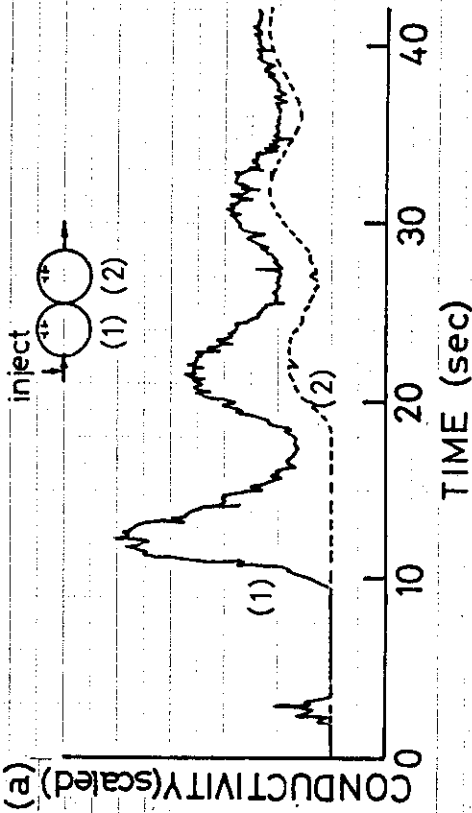


Fig. 4.12 Response curves of electric conductivity (2)

化を感じているが、第2電極は1周期おくれて検出している。これはFig. 4.12(b)の場合と同じ理由による。Fig. 4.13(b)は2段目の塔頂部に電解質溶液を注入した場合の応答例を示したものである。注入位置が電極の真上でなく、ほぼ直角方向なので第1回目の液の下降時は濃度の広がりが小さく、第1電極の濃度変化の検出値は小さい。このとき、電解質溶液は3段目にも流入するので、2段、3段と電解質の液塊は下降して内管に入り、上昇して再び下降する。したがって、第2周期以後は両電極とも同時に濃度変化を検出している。

以上の結果から、液は確実に上下方向に循環しており、入口から直接出口に、すなわち、次段へバイパスしている流れはないことが明らかとなった。

4.4.2 反応管内における電子線の飛程および線量率

実験方法 反応ゾーン内平均線量率はCTA（三酢酸セルロース）フィルムおよびフリッケ溶液を用いて決定した。125 μ の厚さのCTAフィルムを用いての深部線量分布曲線測定により得られる電子線の最大飛程とフリッケ法による吸収線量測定結果とを用いて算出される飛程内平均線量率を反応ゾーン内線量率とした。すなわち、

$$\bar{I} = \frac{D_F}{t} \cdot \frac{d_F}{d_t} \quad (4.1)$$

ここで、 \bar{I} は飛程内平均線量率、 D_F はt秒間照射したときフリッケ液内に吸収された線量、 d_F はフリッケ液の厚さ、 d_t は電子線の飛程である。ただし $d_t \leq d_F$ とする。また、反応管内にシンチレーションカウンターを取付け制動X線量を測定した。

実験結果 Table 4.1に各段における電子線の飛程ならびに(4.1)式より算出した平均線量率を示した。1段と5段目の最大飛程が、やや低目となっているが、これは加速管の両端の部分では放出される電子エネルギーが若干低下していることを意味している。表に示した値から、照射電流および供給液量を変化させた場合の各段までの全線量を算出した結果をTable 4.2に示した。

Table 4.1 Penetration range of electrons and mean dose rate in the range for each column

	Column				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
Dose rate (Mrad/s · mA)	0.0400	0.0532	0.0517	0.0517	0.0378
Range ₂ (g/cm ²)	0.650	0.705	0.705	0.690	0.675

Table 4.2 Total dose for various conditions

beam current (mA)	solution feed rate(L/min)	total dose (Mrad) × 10 ²				
		1st	2nd	3rd	4th	5th
0.47	5.0	0.70	1.72	2.71	3.67	4.36
1.0	1.5	4.98	1.22	1.92	2.60	3.09
	2.5	2.99	7.30	1.15	1.56	1.85
	5.0	1.49	3.65	5.75	7.80	9.27
	10.0	0.75	1.82	2.87	3.90	4.63
2.0	1.5	9.96	2.43	3.83	5.20	6.18
	2.5	5.98	1.46	2.30	3.12	3.71
	5.0	3.00	7.30	1.15	1.56	1.85
	10.0	1.49	3.65	5.75	7.80	9.27
3.0	1.5	1.49	3.65	5.75	7.80	9.27
	2.5	8.96	2.19	3.45	4.68	5.56
	5.0	4.48	1.10	1.72	2.34	2.78
	10.0	2.24	5.48	8.62	1.17	1.39

制動X線については照射電流1 mA のとき液面下3 cmで10 r/sec, 20 cmで1 r/sec程度であり、液深の増加につれて急激に減少した。この制動X線の反応に及ぼす影響について評価すると、先ず、反応ゾーン下部のX線による線量率 I_d (r/sec) が深さ H (cm) の関数として次式であらわされるものとする。

$$I_d = 15e^{-0.1351H} \quad (4.2)$$

したがって、

$$\frac{\text{反応ゾーン下部の線量率積算値}}{\text{反応ゾーンでの線量率積算値}} = \frac{\int_{d_t}^{H_0+H_1} I_d H}{\bar{I} d_t} \quad (4.3)$$

$H_0 + H_1 = 90$ (cm), $d_t = 0.65$ (cm), $\bar{I} = 4 \times 10^4$ (r/sec) とすると(4.3)式の値は約1/260となり反応ゾーン下部での反応は無視してさしつかえないといえる。

4.4.3 酸素溶解の総括容量係数

実験方法 モデル廃水タンクに液を入れ、あらかじめ窒素を吹き込み、溶存酸素を除去する。ついで、照射実験をおこなう場合と同様に液およびガスを反応器に所定流量で供給する。定常状態に達した後、液の溶存酸素濃度を測定し、(2.10)および(2.12)式より得られた次式により総括容量係数を算出した。

$$K_L a = \frac{1}{\tau_u} \ln \left(1 + \frac{1}{\nu} \frac{Y_f - Y_i}{Y_s - Y_f} \right) \quad (4.4)$$

溶存酸素濃度の測定には東芝ベックマン製Fieldlab を用いた。

実験結果 総括容量係数は処理対象ごとに測定をおこなったが1例としてTable 4.3 にアシッドブルー 40 の 50 ppm 水溶液を用いた場合の結果を示した。ただし、各種酸素濃度のガスを吹き込んだときの酸素濃度の飽和値は実測によった。 $K_L a$ の値のばらつきはやや大きい、この場合では平均して 1.34 1/min という値が得られた。

Table 4.3 Capacity coefficients of oxygen absorption
in Acid Blue 40 solution

Oxygen conc. in bubbling gas (%)	Stage	Y_e (ppm)	$K_L a$ (1/min)
5	inlet	0.15	—
	1	0.87	1.16
	2	1.76	1.83
	3	2.23	1.07
	4	2.62	1.54
	5	2.93	1.83
10	inlet	0.08	—
	1	1.77	1.13
	2	3.51	1.74
15	inlet	0.15	—
	1	2.43	1.13
	2	5.10	1.63
25	inlet	0.10	—
	1	3.55	1.18

Feed rate of liquid, 5ℓ /min.
Flow rate of bubbling gas, 2ℓ /min.

4.5 結 言

EA-DBR システムの効果を実証するための実験用多段二重管式気泡塔反応器の設計ならびに製作をおこなった。さらに反応器内における液循環流量および流動状態、線量率、酸素吸収の総括容量係数などの装置特性の検討をおこなった。

電子加速器としては日本原子力研究所高崎研究所の1号加速器を用いた。製作された反応器は塔径 78.1, 高さ 940, 内筒径 47.8, 内筒長さ 800 mm の単管を横に並べ中央部で接続し 5 段式としたもので上部には 50 μ の厚さのステンレス製照射窓が設けられている。また、附属設備として 1.2 m³ のモデル廃水タンク, 3.5 m³ の純水タンク, および液の移送あるいはサンプリング用の各種ポンプ, などを有している。

反応器の装置特性は次のようであった。

(1) 反応器内における液の循環流量および流動状態は反応器中に電解質溶液をパルス状に注入して反応管内における電導度の変化により調べた。液循環流量とガス吹込速度との関係は、ガス吹込み速度が小さいときは計算結果とほぼ、一致したが、ガス吹込み速度が大きくなるにしたがって実測値は一定値に近づく傾向を示し、計算結果との差が大きくなった。また、二ヶ所における電導度の変化から、液は確実に上下方向に循環しており次段へバイパスしている流れはないことが明らかとなった。

(2) 反応管内における電子線の飛程と平均線量率をCTA フィルムおよびフリッケ溶液を用いて測定した。両者ともに両端の反応管ではやや小さく、中央付近が大きかった。その値は、それぞれ、 $0.65\sim 0.705\text{ g/cm}^2$ 、 $0.038\sim 0.053\text{ Mrad/sec}\cdot\text{mA}$ の範囲であった。

(3) 酸素溶解の総括容量係数は反応液に窒素を飽和させて反応器内に送入し、照射をおこなわずに種々の組成のガスを吹き込み、定常状態となったときの酸素濃度より算出した。各段によってばらつきが大きかったが、染料アシッドブルー 40 水溶液では 1.34 l/min という値が得られた。

第5章 染色廃水処理へのEA-DBR システムの応用

5.1 緒言

染色加工業は他の工業に比して水の使用量が圧倒的に多いため、用水の確保、および廃水の回収、再利用が非常に重要となっている。しかしながら、現在のところ、廃水の回収、再利用は他産業と比べて少なく、数%にすぎない。Table 5.1は昭和52年における染料の生産量および消費量を示したものであるが、⁷⁸⁾生産量が最も多いのは分散染料であり、国内向けおよび輸出分も含めて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、硫化染料などの生産が多い。一方、消費量についてみると輸入分を合わせて分散染料がやはり最も多く、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おり、昭和52年の染料消費量は国内全体で43,000トンに達している。繊維への染色率は染料によって大きく異なるが、大体、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。

一方、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ができる。Table 5.2に繊維工業関係の用水量を示した。⁷⁹⁾同表からわかるように、染色工場は1,000ヶ所あり、水の使用量は全体で120万トン/日となっている。その中の80%は製品の処理あるいは洗浄用に使われている。Table 5.1および5.2によれば、日本の染色工場は1工場当たり平均、1,000トン/日の水を消費し、それを排出しているが、その廃水の染料濃度は10ppm以上になっていると計算される。また、Table 5.2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。したがって廃水の再利用も含めて廃水処理技術の確立が強く望まれる。

しかし、染色工業における廃水は産業廃水中でもその組成が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としては、未染色染料の他に各種の薬助剤およびこれらの結合あるいは分解生成物が含有されている。これらの種類、濃度はバッチごとに異なるのでその処理は非常に困難であり、染色工場で廃水処理が実施されている例は少ない。一部ではゼオライトなどの吸着剤、⁸⁰⁾オゾンを用いた処理の研究もみられるが、多く採用されている方法は凝集沈殿法と微生物処理法である。これらの方法では脱色と汚泥処理が未解決の問題である。

放射線を用いれば多くの染料は容易に脱色する。Table 5.3は線量と脱色率との関係を示したものであるが、分散染料を除いては酸性染料、直接性染料、反応性染料共に0.5 Mrad以下の低線量で80～100%近い脱色率が得られている。

前章では電子加速器を廃水処理用線源として用いた場合における問題点を解決するため、電子加速器と二重管式気泡塔反応器とを組み合わせた照射装置を用いる廃水処理システム—EA—DBRシステムを提案し、実験用反応装置の設計、製作をおこなった。設計にあたっては、染色廃水の処理を想定したが、これは前述したように染色廃水処理技術の確立が強く望まれている上に、染料が低線量の照射で容易に脱色できること、染料水溶液の場合、染料の構造の変化は脱色

Table 5.1 Supply and consumption of dyes in Japan (1977) 78)

Dye	produced	Amounts of dyes			consumed
		exported	imported		
Direct dyes	3,979,779 kg	821,616 kg	964,287 kg	4,116,932 kg	
Acid dyes	2,721,531	996,302	1,617,516	3,483,252	
Basic dyes	5,936,926	1,918,086	628,857	4,036,497	
Mordant dyes	1,596,970	268,162	134,257	1,466,294	
Sulfer dyes	4,487,767	1,427,435	248,473	2,824,621	
Vat dyes	2,234,380	769,245	278,473	1,685,282	
Azoic coupling components	1,100,754	533,282	218,135	871,482	
Naphthol dyes	3,075,568	2,222,409	199,672	888,419	
Rapid dyes	268,596	157,660	200	108,651	
Disperse dyes	11,751,328	3,249,230	2,573,840	10,610,402	
Fluorescent brighteners	7,251,328	1,275,372	803,777	7,167,929	
Reactive dyes	3,742,535	887,478	1,467,457	4,202,436	
Solvent dyes	2,557,011	1,252,221	485,837	1,879,593	
Other dyes	215,736	307,131	172,403	97,797	
Total	50,920,090	16,085,629	9,793,611	43,439,587	

Table 5.2 Amounts of water used in Japanese industries (1977) 79)

(1000 ton/day)

	Number of factories	Amounts of water			(For products, washing)
		supplied	recovered	used	
All industries	58,707	42,567	58,889	101,458	(22,587)
Textile industry (except dying industry)	4,733	3,095	260	3,355	(489)
Dying industry	937	1,237	21	1,258	(1,012)

Table 5.3 Decoloration of various dyes by irradiation

Dye	Concentration (ppm)	Dose (Mrad)	Degree of decoloration (%)	Reference
Acid dyes				
Acid Red 265	120	0.3	90	34)
Acid blue 40	25	0.3	95	33)
Direct dyes				
Direct Red 79	100	0.2	92	34)
Direct Blue 78	100	0.2	90	34)
Reactive dyes				
Reactive Red 8	100	0.2	93	34)
Reactive Red 3	100	0.2	90	34)
Reactive Blue 2	100	0.4	80	33)
Reactive Blue 4	100	0.4	97	33)
Disperse dyes				
Sumikarone Y.SE-5G	50	1.0	65	
Dianix Blue BG-FS	50	1.0	0	

反応として測定することが容易であり、また、次の反応段階として、芳香族分子骨格の開裂を紫外吸収の変化によって測定することも可能である、などの実験遂行上の理由も加味されている。また、工学的解析にあたっては解析しやすいものから始めて、順次、複雑な対象を解析していくことが望ましい。そこで先ず最初に、脱色反応に溶存酸素がほとんど関与しないアシッドレッド 265 を、^{83), 84)}次に酸素が関与し、解析がやや複雑となるアシッドブルー 40 ⁸⁵⁾を研究対象として選定した。そして、最後に、染色工場の実廃水の脱色処理もおこなった。⁸⁶⁾

5.2 アシッドレッド 265, アシッドブルー 40 の脱色・分解

5.2.1 実験方法

反応液の調整 反応液として、日本化薬KK製のアシッドレッド 265 (アゾ染料, C.I. 18192) およびアシッドブルー 40 (アントラキノン染料, C.I. 62125) を特に精製せず、所定量をイオン交換水に溶解して用いた。イオン交換水は固有抵抗が $5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上のものを用いた。市販のアシッドレッド 265 には芒硝が約 40%, アシッドブルー 40 には約 20% 含有されている。ただし、この芒硝は脱色反応にほとんど影響しないことが確認されている。したがって市販染料 100 ppm の液中にはアシッドレッド 265 では 60, アシッドブルー 40 では 80 ppm の純粋な染料が含有されていることになる。なお、染料の市販品とそれを精製したものとで可視および紫外吸収スペクトルに差は見られなかった。

照 射 モデル廃水タンクで所定濃度に調整された染料水溶液をタンクの横に据えつけられた攪拌機で攪拌しつつ、10 ℓ/minの流量の酸素あるいは窒素ガスを、1時間以上、吹き込んでから用いた。酸素飽和あるいは脱酸素された液をモデル廃水ポンプにより所定流量で反応器に送入し、各々の反応器内でも、さらに所定流量の酸素、窒素、あるいはこれらの混合ガスの吹きこみをおこなった。反応器中に酸素ガスを吹き込むときには廃水タンクにも酸素の吹き込みを、窒素あるいは窒素と酸素との混合ガスを吹き込むときには廃水タンクには窒素吹き込みをおこなった。反応器出口における液中の染料濃度が入口濃度と等しくなったことを確認した後、照射を開始した。反応器内の染料濃度、酸素濃度は液供給速度が5 ℓ/minのとき、照射後、20分以内で完全に定常に達した。その後、各々の反応管中の液をサンプリングポンプにより抜き出し、可視および紫外吸収スペクトル、溶存酸素濃度、pHの測定をおこなった。照射後の液は排出ポンプにより予備タンクに貯蔵した。実験は室温で、染料濃度は50～400 ppm、液供給速度は1.5～10 ℓ/min、反応管中における酸素吹き込み速度は各段毎に0.5～3 ℓ/minに、また、照射電流は0.46～3 mAに変化させた。

分 析 照射前後の液の吸収スペクトルは島津製作所製の分光光度計、UV-200によって測定した。脱色率はアシッドレッド265では542 nm、アシッドブルー40では610 nmにおける光学密度の変化より決定した。反応液中の溶存酸素濃度の測定には東芝ベックマンの溶存酸素計、Fieldlabを用いた。また、pHの測定には東亜電波KKのpHメーター、HM-18Bを用いた。メーターの較正にはpH 6.86および4.01 (25℃)の標準緩衝液を用いた。

5.2.2 可視および紫外吸収スペクトルの変化

アシッドレッド265 Fig. 5.1, 5.2に吹き込みガスとして100%酸素および窒素を用いたときの各段における液の可視および紫外吸収スペクトルを示した。542 nmの吸収は酸素の存在にほとんど関係なく、線量の増加と共に減少している。一方、230 nmの吸収は酸素の存在に著しく依存し、酸素吹き込み中の照射では大きく減少している。230 nmの吸収は置換ベンゼン環によるものであるから、^{87), 88)}この置換ベンゼン環の分解は酸素との反応によっておこると考えられる。

アシッドブルー40 Fig. 5.3に種々の酸素濃度のガスを吹き込みながら照射をおこなった結果を示した。なお、液のサンプリングは5段目からおこなった。アシッドブルー40の場合では、波長610および250 nmに吸収のピークが存在するが、照射によってこれらのピークは小さくなる。ピーク値の減少は窒素吹き込み下でも観察されるが、吹き込みガス中の酸素濃度が高いほど著しい。

5.2.3 脱色率および分解率の変化

染料液の脱色率 η および分解率 ξ を次式のように定義する。

$$\eta = \frac{a_0 - a}{a_0} \quad (5.1)$$

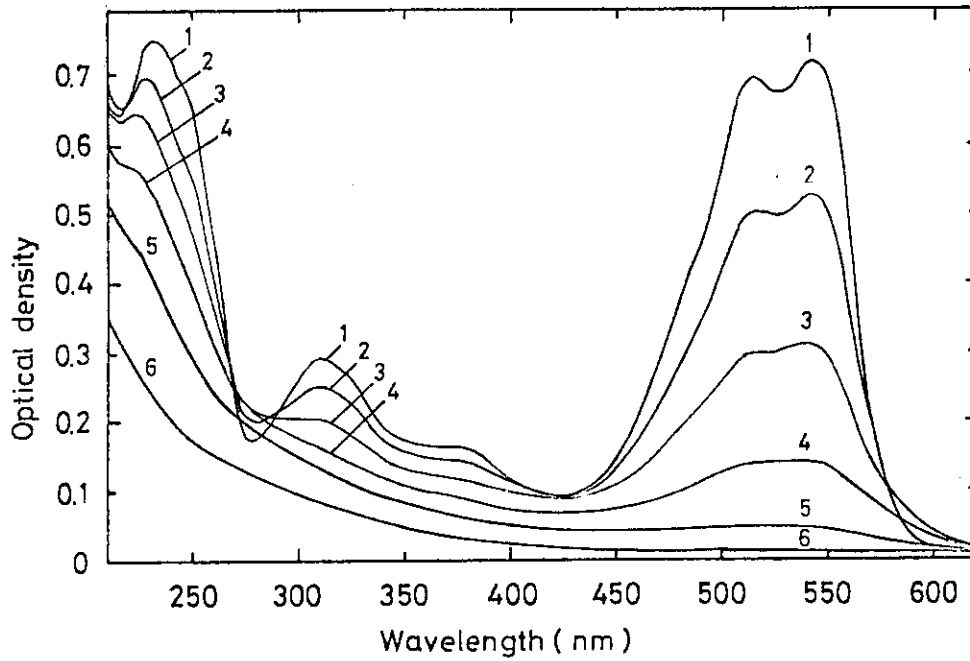


Fig. 5.1 Absorption spectra of irradiated Acid Red 265 solutions in the oxygen bubbling system

Solution feed rate; 5.0 l/min, inlet conc. of dye; 100 ppm, gas bubbling rate; 1.0 l/min, irradiation current; 2 mA.
 Curve 1; inlet, 2; stage 1, 3; stage 2, 4; stage 3, 5 stage 4, 6; stage 5.

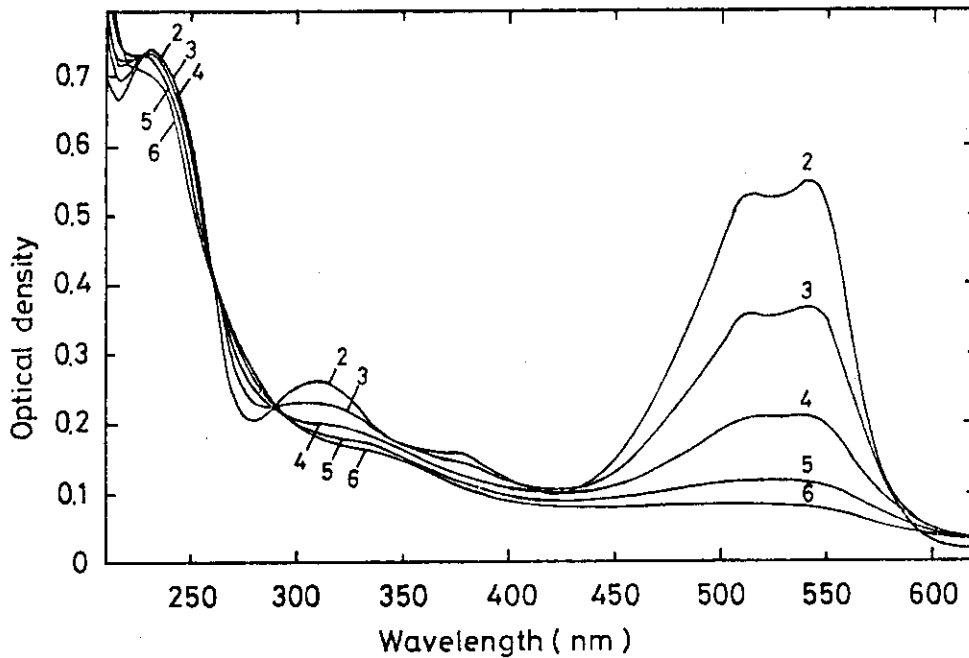


Fig. 5.2 Absorption spectra of irradiated Acid Red 265 solutions in the nitrogen bubbling system

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.1

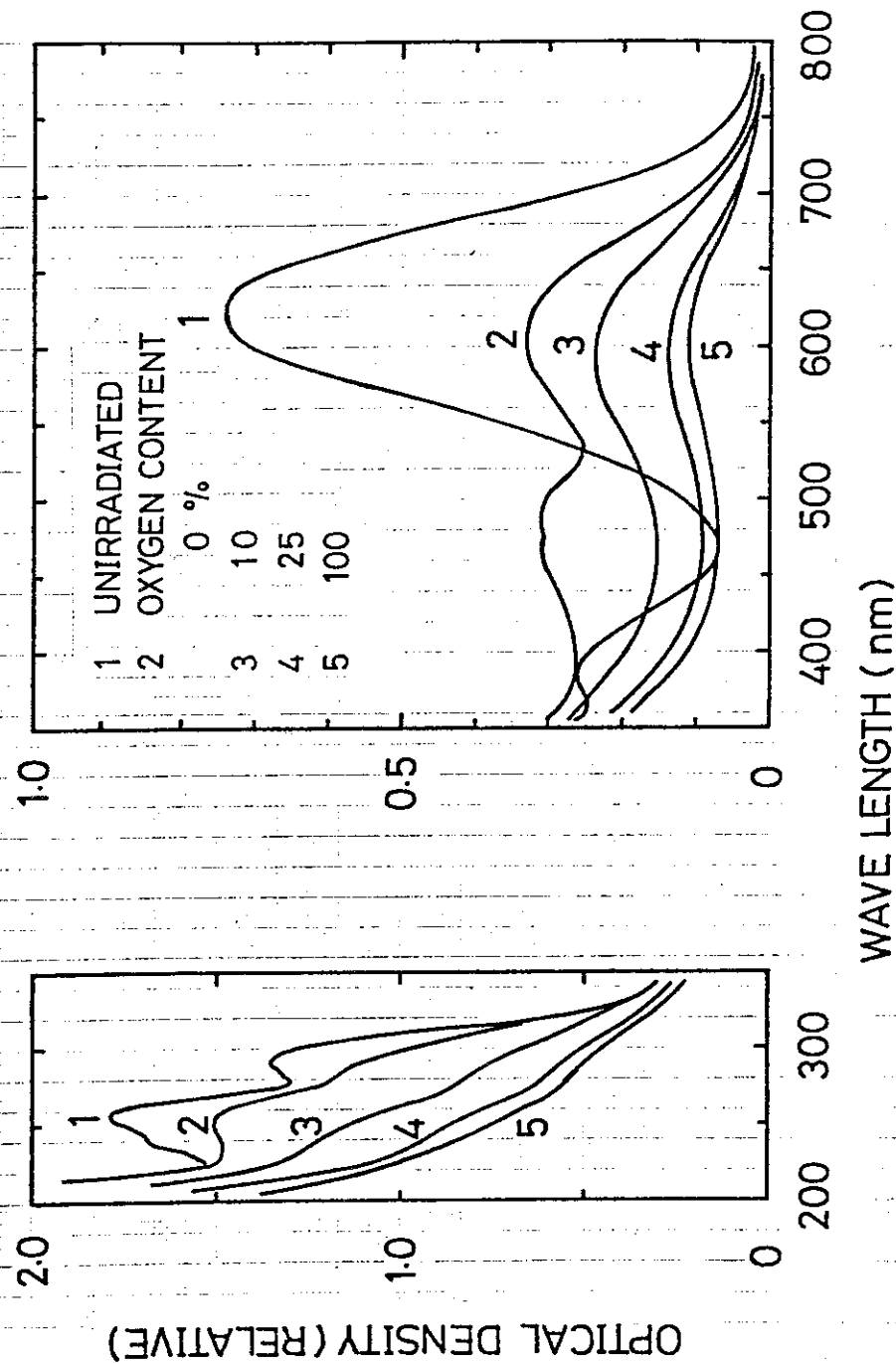


Fig. 5.3 Absorption spectra of irradiated Acid Blue 40 solutions for various oxygen contents in bubbling gas

Solution feed rate; 5.0 ℓ/min, inlet conc. of dye; 50 ppm, gas bubbling rate; 2.0 ℓ/min, irradiation current; 2 mA.

$$\xi = \frac{b_0 - b}{b_0} \quad (5.2)$$

ただし、 a はアシッドレッド 265 では 542 nm, アシッドブルー 40 では 610 nm における照射液の吸収, a_0 は反応器入口における吸収をあらわす。また, b_0, b はそれぞれ 230 および 250 nm における照射前後の紫外部の吸収をあらわしている。

Fig. 5.4 にアシッドレッド 265 の酸素および窒素吹き込み下における η の変化の 1 例を示す。アシッドレッド 265 では η は酸素の有無にあまり影響されない。一方, 酸素吹き込み下の分解率 ξ は 0.2 Mrad の照射で 50 % 近くに達するのに対し, 窒素吹き込み下ではほとんど零のまま変化していない。

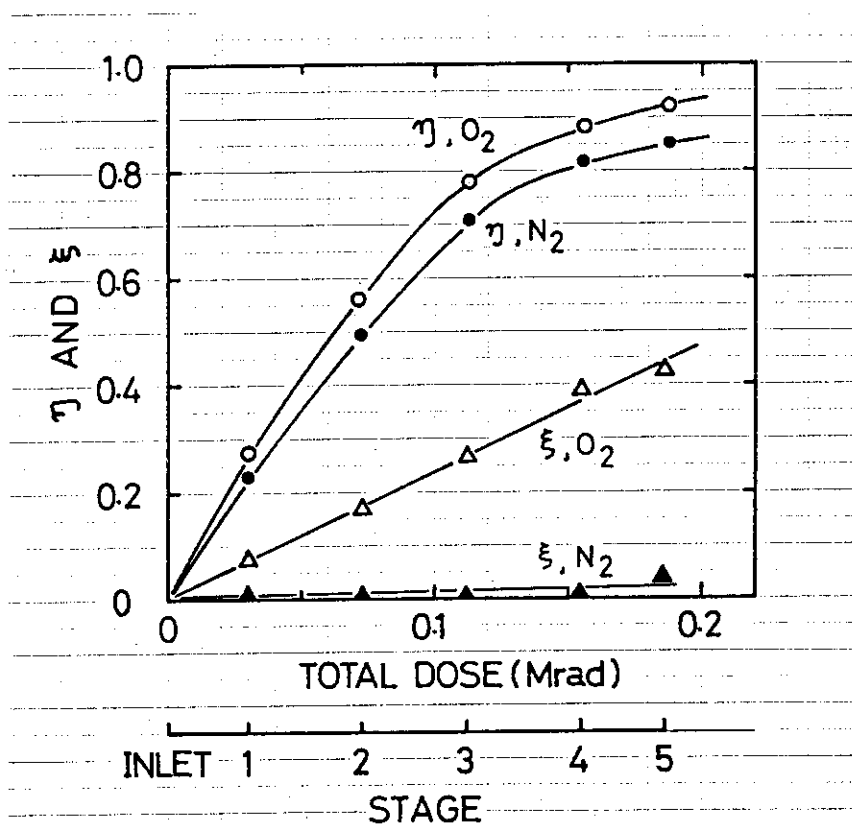


Fig. 5.4 Degree of decoloration and degradation of Acid Red 265 at each column in the nitrogen and oxygen bubbling systems

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.1

Fig. 5.5, 5.6 に種々の酸素濃度組成のガスを吹き込んだ場合におけるアシッドブルー 40 の η および ξ の変化を示した。窒素吹き込み下における反応管の 5 段目の液の脱色率は 0.595 であるが, 酸素吹き込みをおこなうと 0.871 に増大する。 η は吹き込みガス中の酸素濃度の増加と共に増加し, 25 % をこえると差はあまり生じなくなる。一方, ξ の増加は窒素吹き込み下では脱色率の場合ほど大きくなく, 酸素濃度の増加につれ急激に増加するが, やはり 25 % 程度で 100

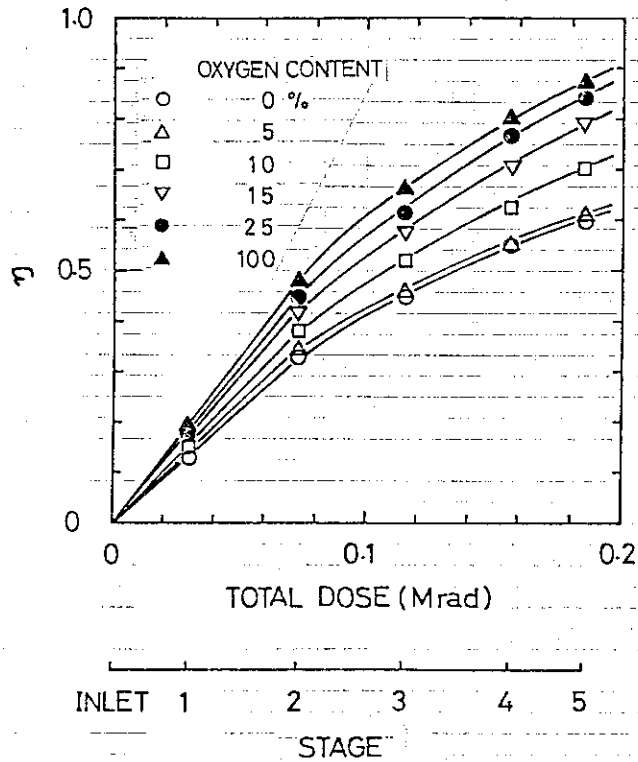


Fig. 5.5 Degree of decoloration of Acid Blue 40 for various oxygen contents in bubbling gas

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.3

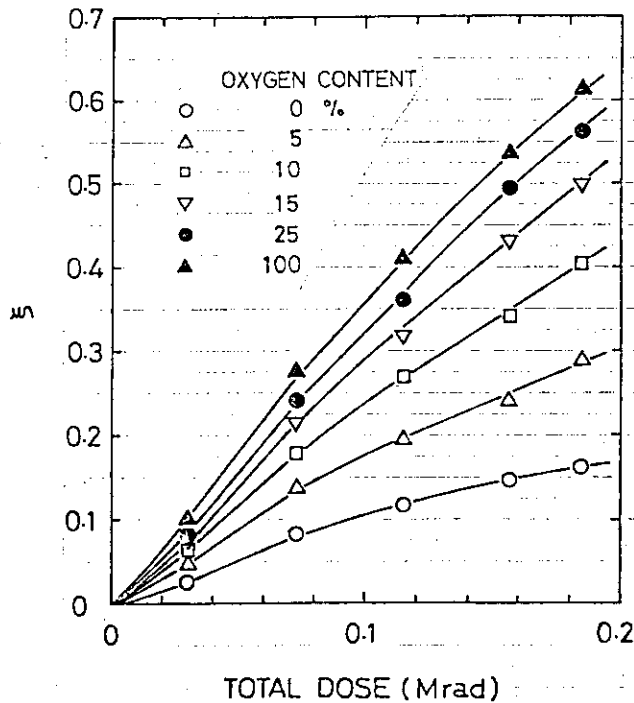


Fig. 5.6 Reduction in the optical density of Acid Blue 40 solutions at 250 nm for various oxygen contents in bubbling gas

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.3

％の酸素ガスを吹き込んだ場合と大体等しくなる。したがって、この実験条件下では吹き込みガスとして空気を用いても、若干、酸素が不足気味とはなるが、反応速度を大きく低下させることはないと考えられる。

5.2.4 反応液中の酸素濃度

Fig. 5.7はアシッドブルー40水溶液を照射したときの溶存酸素濃度を線量に対して図示したものである。▲および▼印は吹き込みガス中の酸素濃度が、それぞれ、5および15％における未照射液中の酸素濃度を示している。△および▽印はこれらの濃度における照射時の溶存酸素濃度を示している。溶存酸素濃度は照射によって、たとえば、15％のガスを用いると5段目で8.43から2.71ppmにまで減少する。薄層型やスプレー塔型反応器ではこのように酸素濃度の低い吹き込みガスを用いると、溶存酸素濃度は照射によって、ほとんど零となってしまうが本反応器システムでは短時間の照射と酸素吸収とが繰り返されるので、酸素の供給が大きく、溶存酸素濃度は零とはならない。また、吹き込みガスとして酸素を用いた場合では溶存酸素濃度は飽和濃度の90％に近い高い値に維持されている。

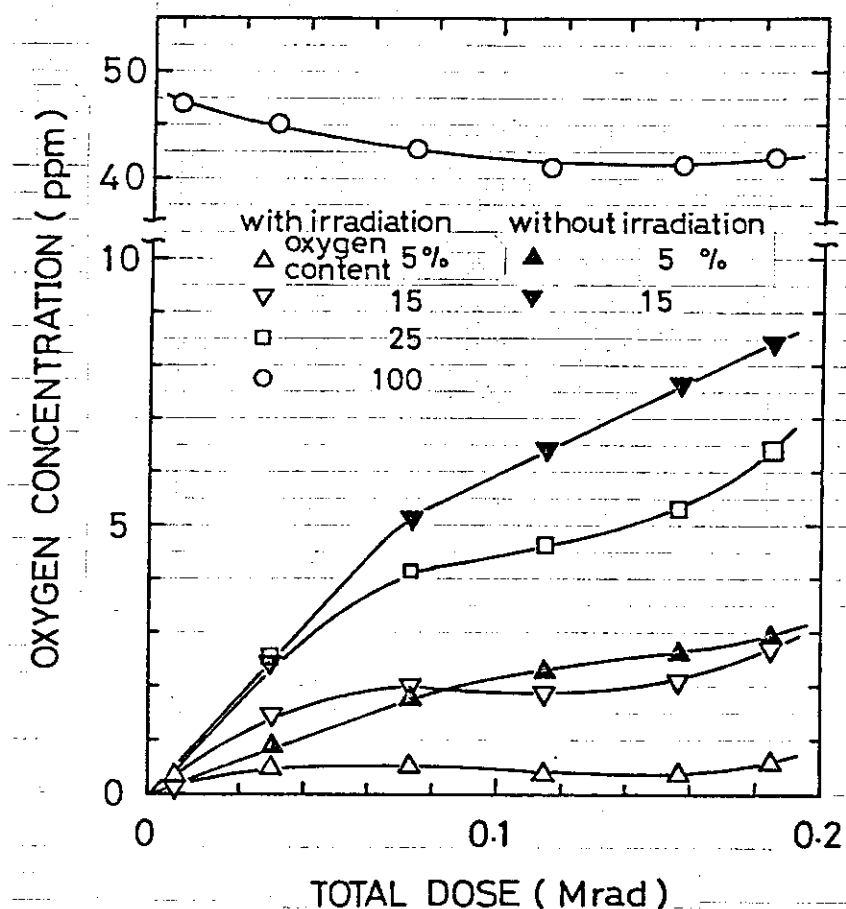


Fig. 5.7 Dissolved oxygen concentration of Acid Blue 40 solutions with and without irradiation

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.3

5.2.5 pHの変化

Fig. 5.8 にアシッドブルー水溶液を照射した場合の pH の変化を示した。通気ガス中の酸素濃度が高いほど同一線量における pH の低下が著しい。

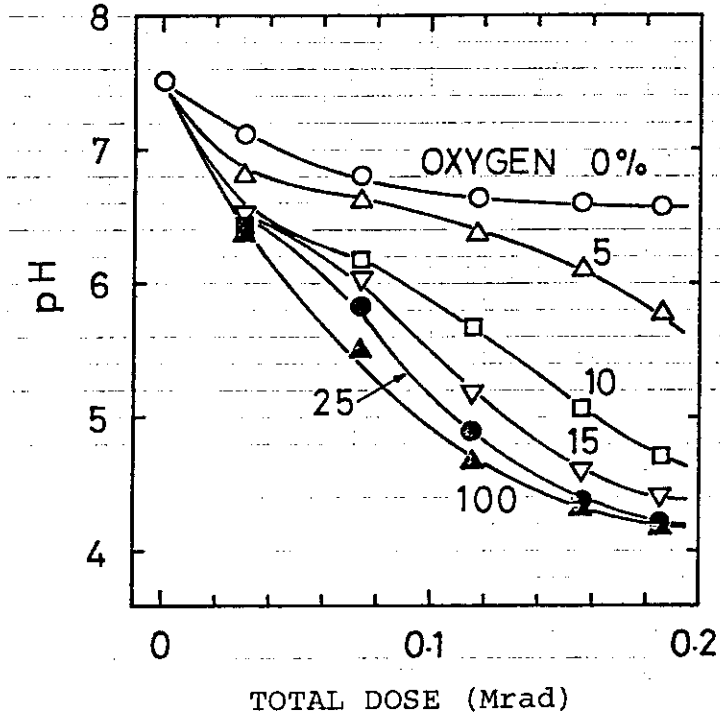


Fig. 5.8 Variation of pH of Acid Blue 40 solutions for various oxygen contents in bubbling gas

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.3

5.2.6 アシッドレッド 265 の脱色

アシッドレッド 265 の構造式は Fig. 5.9 に示す通りである。

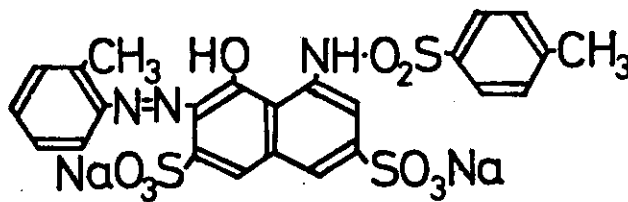


Fig. 5.9 Acid Red 265

鈴木ら⁹⁾によればアシッドレッド 265 の脱色に関与する活性種は主として OH ラジカルであり、1 個の OH ラジカルが染料分子を攻撃しても分子中の発色団に影響を与えなければ必ずしも脱色するとは限らない。Fig. 5.4 から明らかなようにアシッドレッド 265 の脱色は溶存酸素の影響をあまり受けない。したがって 3.4.1 における (3.7) ~ (3.9) 式は考慮する必要がない。また、共存有機物との反応、ラジカル間の二分子結合も無視してさしつかえないと考えられる。そこで脱色速度 r_A は (3.22) 式より次式であらわされる。

$$r_A = pqGI \tag{5.3}$$

ここで,

$$p = \frac{\alpha C_{Af}}{\alpha C_{Af} + (1 - \alpha) (C_0 - C_{Af})} \tag{5.4}$$

q および α は (3.24), (3.25) 式であらわされる。式中の p は活性種が着色物を攻撃する確率であり, q はこの場合に脱色がおこる確率である。脱色および OH ラジカル生成の G 値は 1.0 および 2.7 であるから q は 0.37 となる。また, $k_2 = 9.3 \times 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ という値が得られているので,⁹⁾ k_1 は $1.58 \times 10^{10} \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ と計算される。 k_3 は未知であるが, 実験データに良く一致する α を試行錯誤的に決定することができる。

Fig. 5.10 に種々の液供給速度における線量と (1-脱色率) との関係を示した。脱色率は液供給速度が大きいほど, 若干, 高めになっている。これは液供給速度が大きい方が同一照射線量に対する一段当りの脱色が少ないためである。図中の曲線は α を 0.75 として計算した結果を示し

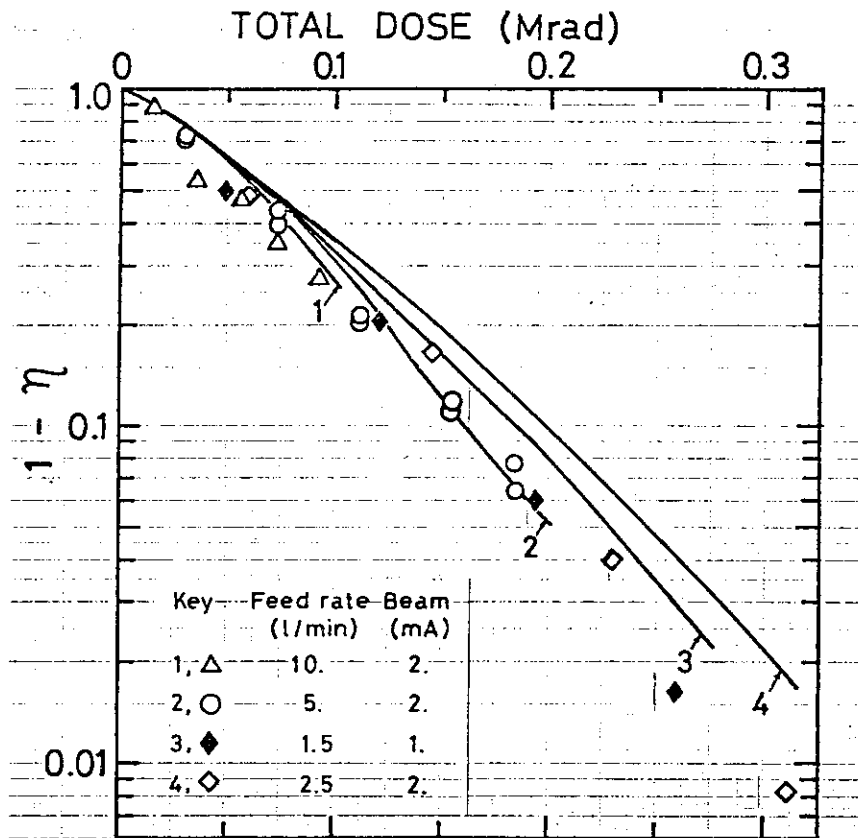


Fig. 5.10 Effect of solution feed rate on decoloration of Acid Red 265

Inlet conc. of dye; 100 ppm, oxygen bubbling rate; 1.0 l/min. Solid lines ; calculated.

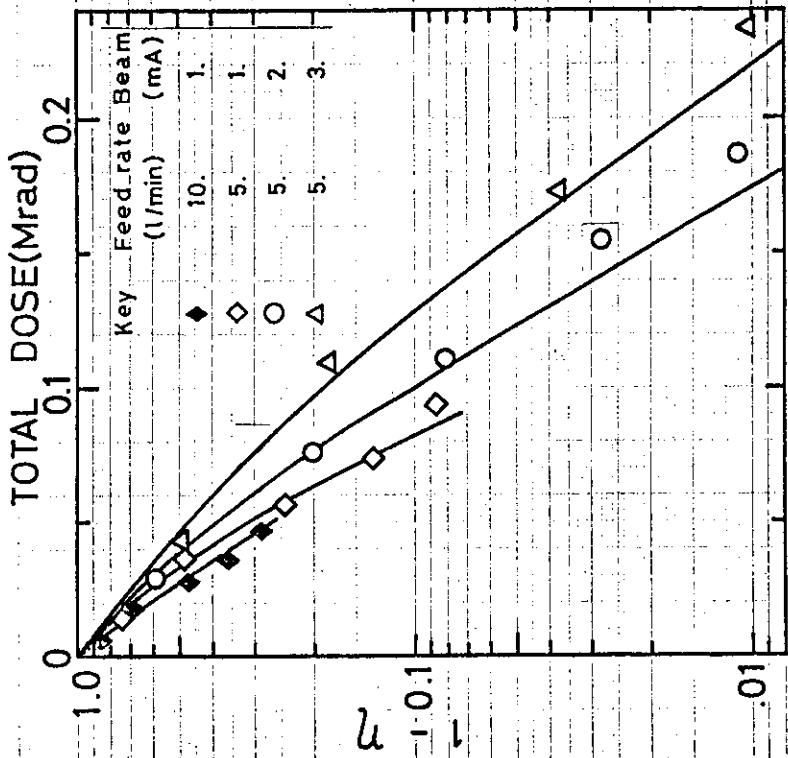


Fig. 5.12

Effect of dose rate on decoloration of Acid Red 265

Inlet conc. of dye; 50 ppm, oxygen bubbling rate; 1 l/min. Solid lines; calculated.

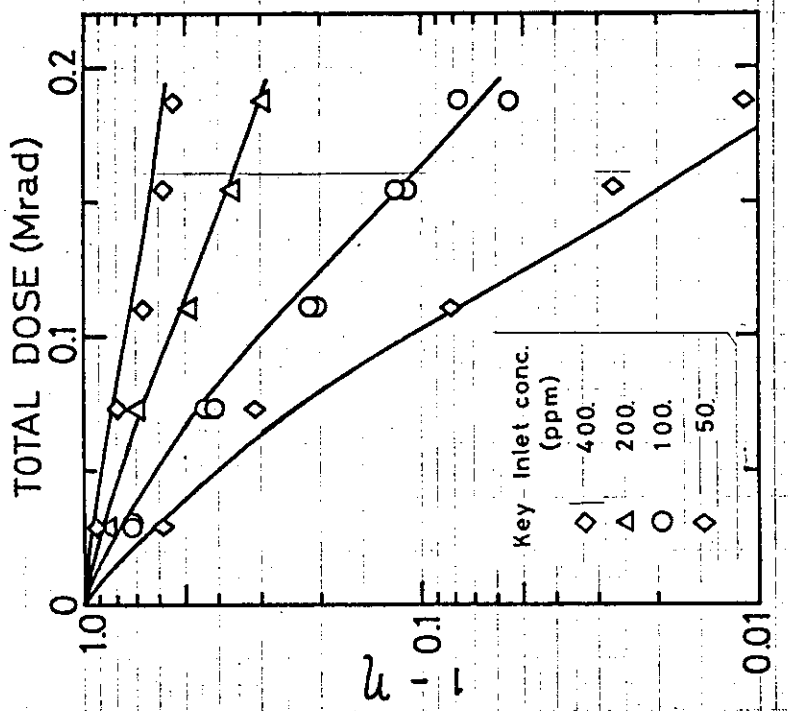


Fig. 5.11

Effect of inlet concentration on decoloration of Acid Red 265

Solution feed rate; 5.0 l/min, oxygen bubbling rate; 1.0 l/min, irradiation current; 2 mA. Solid lines; calculated.

ている。Fig. 5.11には種々の染料濃度の液を照射した結果を示した。計算結果は実験結果と良く一致している。Fig. 5.12は種々の線量率で照射をおこなった結果である。低線量率の場合ほど同一線量における脱色率が大きくなっているが、これは低線量率ほど同一線量に対する一段当りの脱色が少ないためである。この場合も計算結果と実験結果とは良く一致している。Fig. 5.13は反応管への吹き込みガス流量を変化させた結果である。実験結果では脱色率はガス流量の増加につれて、若干、増加する傾向を示し、計算結果とはほぼ一致している。アシッドレッド265では脱色速度は溶存酸素濃度にほとんど依存しないので、脱色速度がガス流量によって大きく変化しないということは二重管式気泡塔内の液の流れが想定した通りであったためと考えられる。

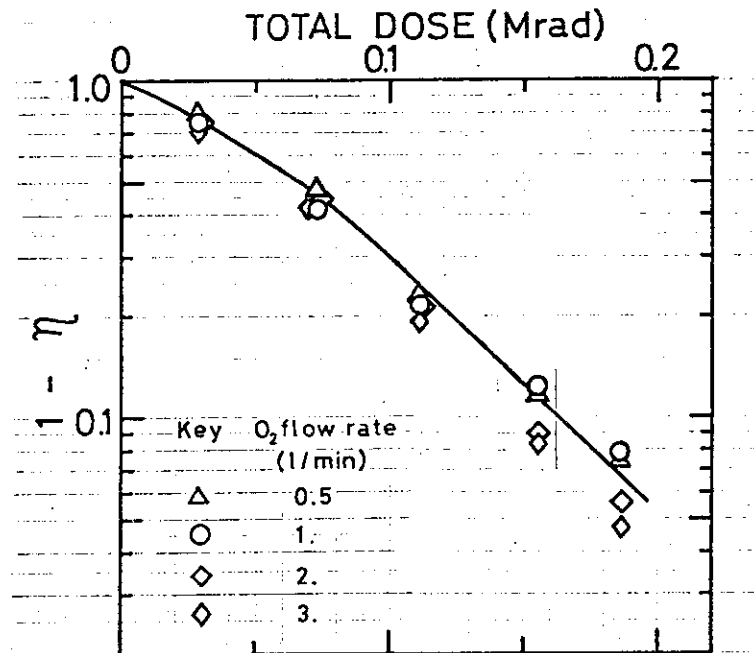


Fig. 5.13 Effect of oxygen bubbling rate on decoloration of Acid Red 265

Solution feed rate; 5.0 l/min, inlet conc of dye; 100 ppm, irradiation current; 2 mA.
Solid lines; calculated.

5.2.7 アシッドブルー40の脱色

アシッドブルー40の構造式をFig. 5.14に示す。この染料では脱色速度は溶存酸素の影響を受けるので、ここでは窒素吹き込み下および酸素存在下の両方に分けて議論する。

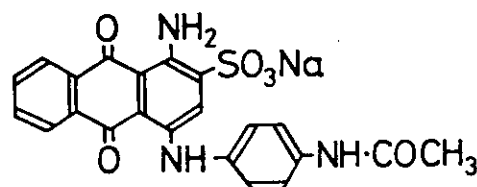


Fig. 5.14 Acid Blue 40

窒素吹き込み下における脱色 窒素吹き込み下における脱色では (3.7) 式以降の式は無視し得るのでアシッドレッド 265 の場合と同様な取り扱いができる。(5.3) 式と塔内における物質収支とから次式が得られる。

$$\frac{1}{C_0} \frac{D_{Aj}}{\eta_{fj} - \eta_{ej}} = \frac{1}{qG} + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \frac{1}{qG} \frac{\eta_{fj}}{1 - \eta_{fj}} \quad (5.5)$$

ただし、 D_A は反応ゾーンを循環液が 1 回通過したときの吸収線量、 q は活性種がアシッドブルー 40 染料分子を攻撃したとき脱色する確率である。添字 j は j 段目の塔を意味する。 η_{fj} および η_{ej} はそれぞれ $(C_0 - C_{Afj})/C_0$ および $(C_0 - C_{Aej})/C_0$ で定義される。(5.5) 式にしたがって実験結果より $D_{Aj}/C_0 / (\eta_{fj} - \eta_{ej})$ と $\eta_{fj} / (1 - \eta_{fj})$ とを算出し両者の関係を Fig. 5.15 に示した。図中の直線は最小自乗法によって求めたものである。直線の切片は 2.1×10^3 、かたむきは $2.9 \times 10^3 \text{ Mrad} \cdot \ell / \text{mol}$ であった。

したがって、

$$\alpha = 0.42 \quad (-)$$

$$qG = 4.8 \times 10^{-4} \quad (\text{mol} / \ell \cdot \text{Mrad})$$

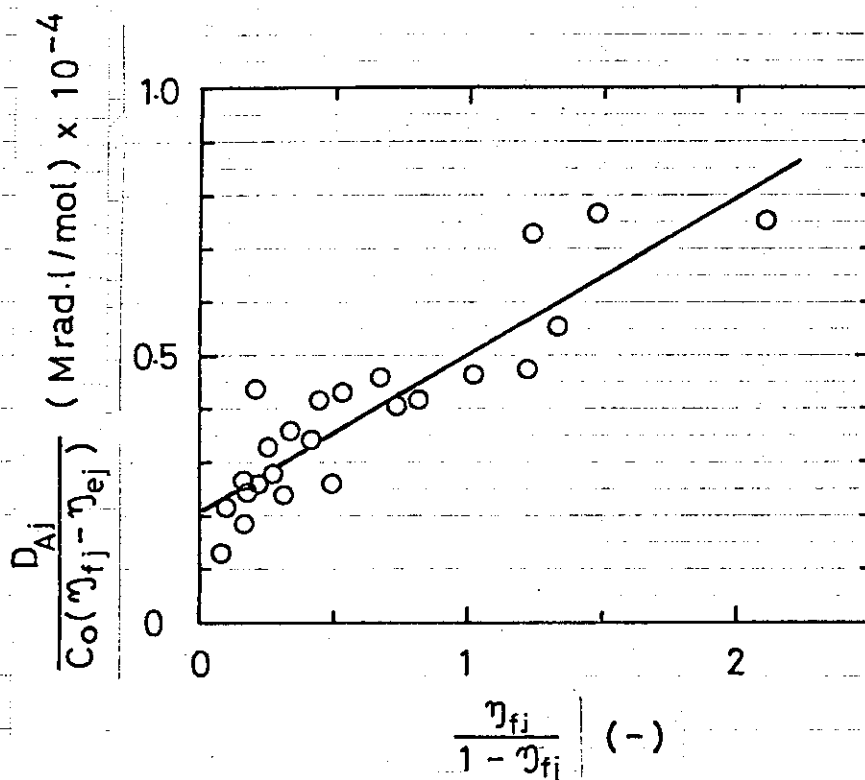


Fig. 5.15 $D_{Aj}/C_0 / (\eta_{fj} - \eta_{ej})$ vs. $\eta_{fj} / (1 - \eta_{fj})$ for nitrogen bubbling system

Solution feed rate; 1.5-10 ℓ / min , inlet conc. of dye; 50-100 ppm, gas bubbling rate; 2.0 ℓ / min , irradiation current; 2 mA.

と計算される。(3.6)式に示されるように脱色物も、また、活性種と反応するが、 α の値が0.5に近いことから k_3 は k_1 と k_2 との和に大体等しいと言える。これは活性種に対する脱色物の反応性は着色物の反応性と、ほぼ、等しいことを意味している。

酸素存在下の脱色 酸素存在下における脱色に関与する反応としてラジカルの二分子結合は無視し(3.3)～(3.11)式で示される反応がおこるものとする。先に述べたように活性種に対する脱色物の反応性は着色物の反応性とほぼ等しい。ここで、着色物と脱色物のラジカルの酸素に対する反応性および活性を失なう速度がそれぞれ等しいとすれば

$$k_4 + k_5 \approx k_6$$

$$k_7 \approx k_8$$

である。 $A\cdot$ と $B\cdot$ について定常状態を仮定すると(3.3)～(3.11)式より次式が得られる。

$$\begin{aligned} d(C_A\cdot + C_B\cdot) / dt &= GI - k_6 (C_A\cdot + C_B\cdot) Y - k_7 (C_A\cdot + C_B\cdot) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

酸素消費速度 r_Y は次式で与えられる。

$$r_Y = -\frac{dY}{dt} = k_6 (C_A\cdot + C_B\cdot) Y = \frac{k_6 YGI}{k_6 Y + k_7} \quad (5.7)$$

また、 r_Y は次式によっても与えられる。

$$r_Y = \frac{Y_p - Y_{fj}}{\tau_Y} \quad (5.8)$$

(5.7), (5.8)式より次式が得られる。

$$\frac{D_{Aj}}{Y_{pj} - Y_{fj}} = \frac{1}{G} \left(1 + \frac{k_7}{k_6} \frac{1}{Y_{fj}} \right) \quad (5.9)$$

Fig. 5.16 は、実験結果から $D_{Aj} / (Y_{pj} - Y_{fj})$ と $1 / Y_{fj}$ を算出し、両者の関係を示したものである。やや、ばらつきが大きいだが、両者の間に直線関係が成立している。ばらつきの原因としては酸素濃度測定のため長いサンプリング管を通じて液をケーブルの外に移送するのでその途中の温度変化、小さな気泡の存在などの影響をうけるためと考えられる。図中の直線もやはり Fig. 5.15 と同様に最小自乗法により求めたものである。この直線の切片とかたむきとから G と k_7 / k_6 が次のように求められる。

$$G = 2.6 \times 10^{-3} \text{ (mol / } \ell \cdot \text{Mrad)}$$

$$k_7 / k_6 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ (mol / } \ell \text{)}$$

溶存酸素存在下における脱色は反応式(3.5)と(3.8)とから次式で与えることができる。

$$r_A = q \frac{C_A}{C_0} GI + (1 + q) q' \frac{C_A}{C_0} r_Y \quad (5.10)$$

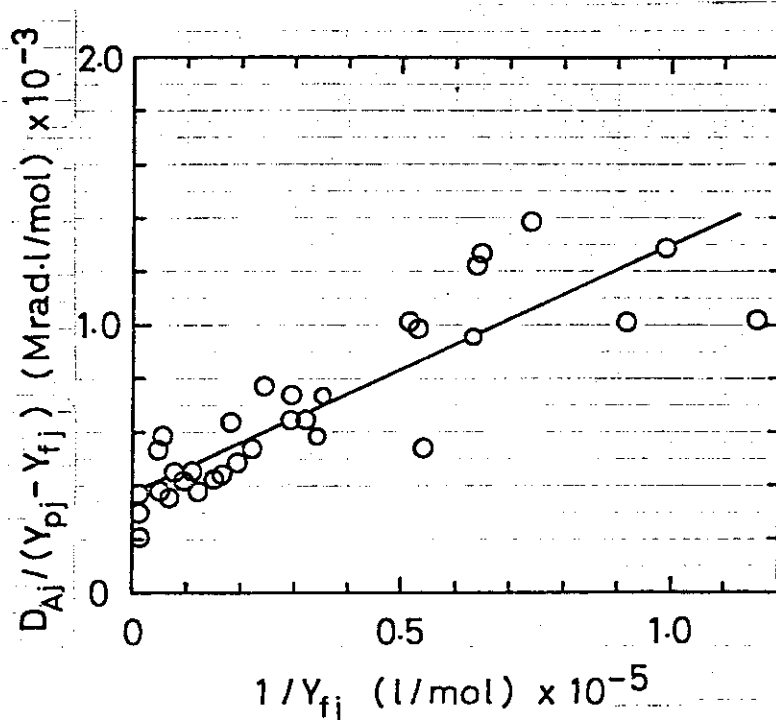


Fig. 5.16 $D_{Aj}/(Y_{pj}-Y_{fj})$ vs. $1/Y_{fj}$

Solution feed rate 5.0 ℓ/min, inlet conc. of dye; 50-100 ppm, oxygen content in the gas; 5-25 %, irradiation current; 2 mA.

ここで、

$$q' = k_5 / k_6$$

ただし、 q' は溶存酸素分子が着色物ラジカル $A\cdot$ と反応したとき脱色する確率である。染料および酸素の各段における収支と (5.8), (5.10) 式から次式が得られる。

$$\frac{C_0 (\eta_{fj} - \eta_{ej})}{D_{Aj} (1 - \eta_{fj})} = qG + (1 - q) q' \frac{Y_{pj} - Y_{fj}}{D_{Aj}} \quad (5.11)$$

Fig. 5.17 は $C_0 (\eta_{fj} - \eta_{ej}) / D_{Aj} / (1 - \eta_{fj})$ と $(Y_{pj} - Y_{fj}) / D_{Aj}$ との関係を示したものである。直線の切片とかたむきとから

$$qG = 2.4 \times 10^{-4} \text{ (mol/ℓ} \cdot \text{Mrad)}$$

$$(1 - q) q' = 0.28$$

したがって

$$q = 9.2 \times 10^{-2} \quad (-)$$

$$q' = 0.31 \quad (-)$$

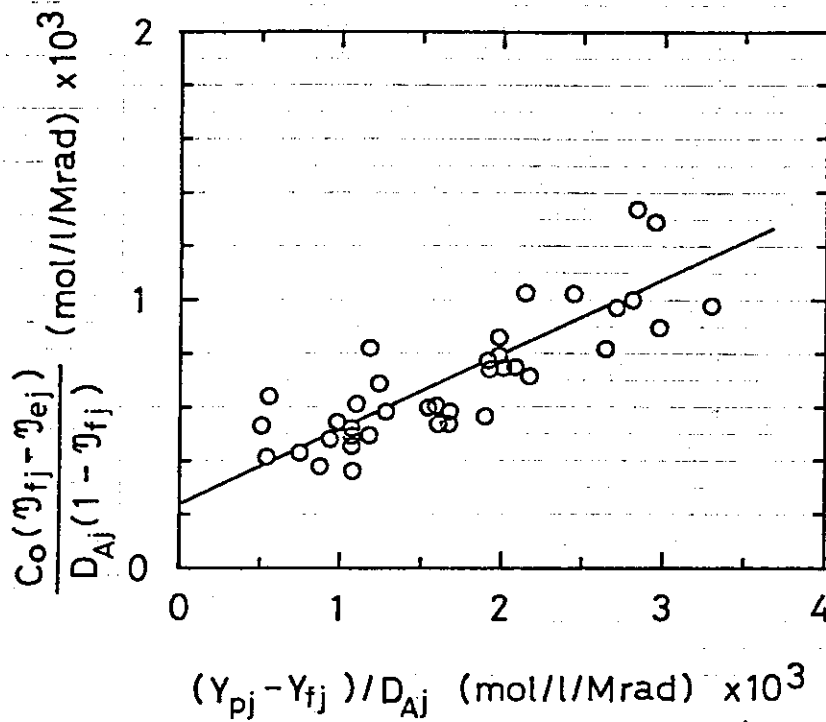


Fig. 5.17 $C_o(\eta_{fj} - \eta_{ej})/D_{Aj}/(1 - \eta_{fj})$ vs. $(Y_{pj} - Y_{fj})/D_{Aj}$
 Experimental conditions are the same as in Fig. 5.16

液中に酸素が存在しない場合、アシッドブルー 40 の脱色は OH ラジカルと水和電子の染料分子への攻撃によっておこる。⁹⁾ 一方、酸素が存在する場合の活性種生成の G 値は先ほどの計算によれば 2.5 である。この値は OH ラジカル生成の G 値に大体等しい。また、実験結果から酸素消費の G 値を算出すると 3.0 である。OH ラジカルはベンゼン環と反応し易く、⁸⁹⁾ このとき生成した付加ラジカルは酸素と反応するので、アシッドブルー 40 の脱色は主として OH ラジカルによっておこり、他の活性種、たとえば水和電子などは酸素存在下では脱色に関与しないと考えられる。窒素吹き込み下における活性種生成の G 値を q を用いて算出すると 5.0 となり酸素存在下の値 2.5 よりはるかに大きい。この差は水和電子によると考えられる。生成した活性種の酸化への利用効率 ϕ は (5.7) 式および k_7/k_6 の値より次式で与えることができる。

$$\phi = \frac{Y_f}{Y_f + 2.4 \times 10^{-5}} \quad (5.12)$$

Fig. 5.18 に ϕ と Y_f との関係を算出した結果を示した。図からわかるように、たとえば、生成した活性種の 80% 以上を酸化に利用するためには液中の酸素濃度を 10^{-4} mol/l、すなわち、3 ppm 以上に保てばよい。

5.2.8 染料の分解

染料の分解の程度は染料分子の置換ベンゼン環の吸収の減少、すなわち、アシッドレッド 265 では 230 nm、アシッドブルー 40 では 250 nm の吸収の変化によりあらわすことができる。5.2.

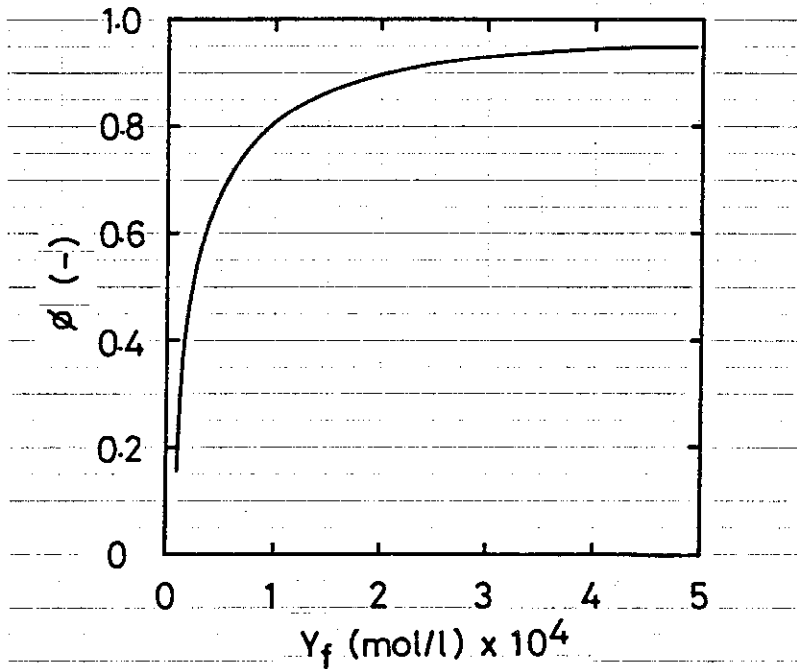


Fig. 5.18 ϕ vs. Y_f for Acid Blue 40

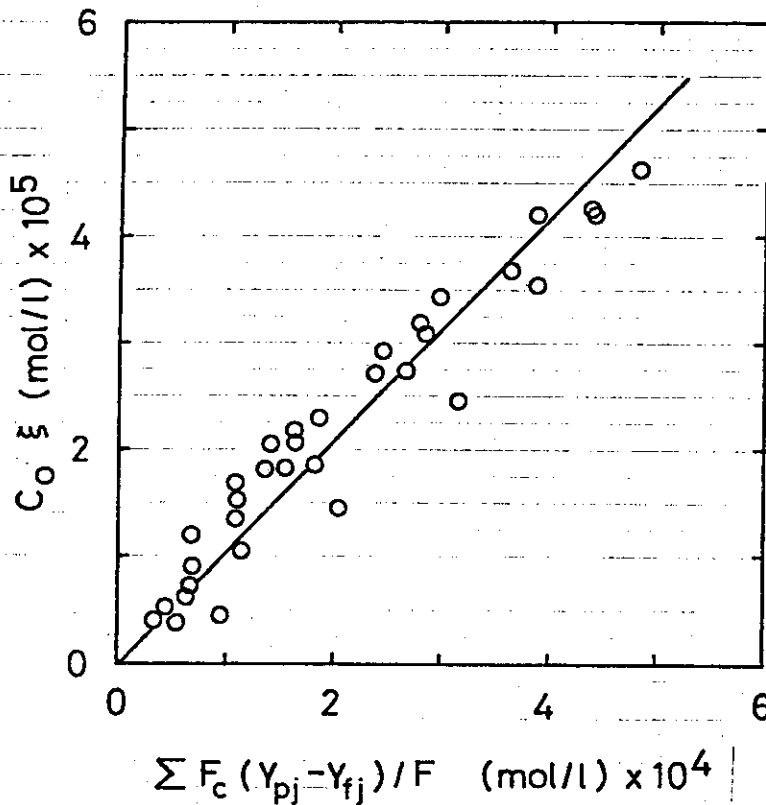


Fig. 5.19 Reduction in the optical density of Acid Blue 40 solutions at 250 nm as a function of amount of consumed oxygen

Experimental conditions are the same as in Fig. 5.16

3で述べたように、分解には両染料とも酸素が存在することが必要である。ここではアシッドブルー40の場合について酸素消費量と脱色量との関係を求めることにする。

Fig. 5.19に液の単位容積あたりの酸素消費量 $\Sigma F_c (Y_{pj} - Y_{fj}) / F$ と染料分解量 $C_0 \xi$ との関係を示した。両者の間には直線関係が成立している。このことはベンゼン環の分解は酸素消費量に比例することを示している。

5.2.9 酸素消費量と水素イオン濃度との関係

Fig. 5.8に示したようにpHの減少は吹き込みガス中の酸素濃度が大きいほど大きい。酸素存在下では染料分子は低分子の有機酸を経て、⁹⁰⁾最終的には二酸化炭素と水にまで分解する。^{91), 92)} Fig. 5.20は水素イオン濃度と酸素消費量との関係を示したものである。5.2.8で述べたように紫外部の吸収の減少量は酸素消費量に比例するが、水素イオン濃度は酸素消費量が 1.5×10^{-4} mol/lになるまではほとんど変化せず、その後、急激に増加する。この誘導期は染料分子が酸素と反応して有機酸になるまでにはある一定量の酸素との反応が必要であることを示している。

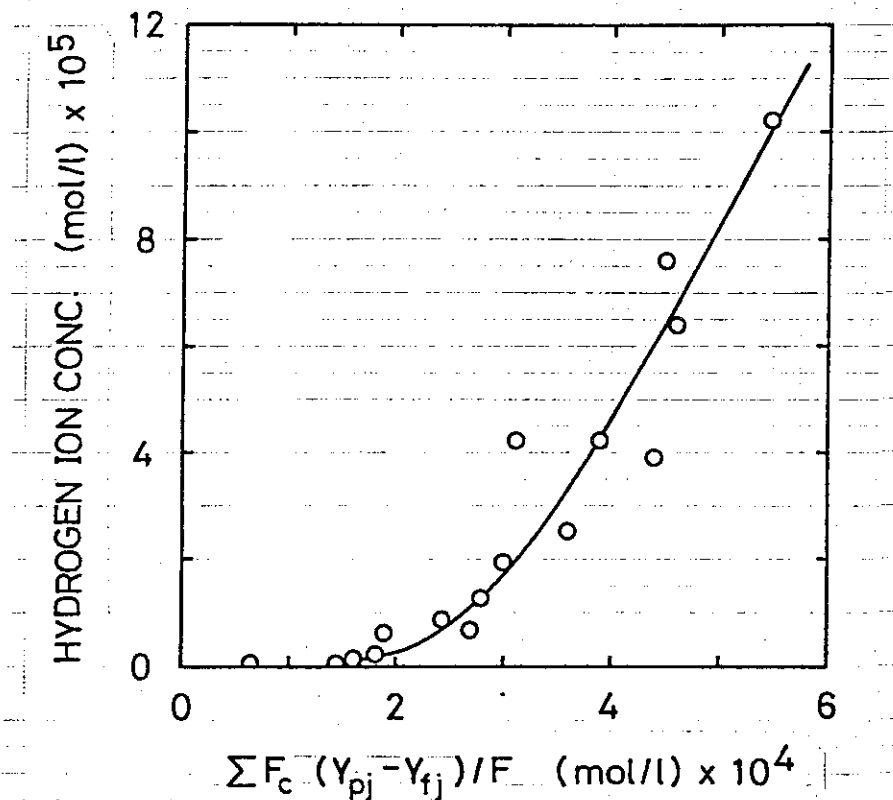


Fig. 5.20 Variation of hydrogen-ion concentration of Acid Blue 40 solutions as a function of amount of consumed oxygen

Solution feed rate; 5.0 l/min, inlet conc. of dye; 50 ppm, gas bubbling rate; 2.0 l/min, oxygen content in the gas; 0-25 %, irradiation current; 2-3 mA.

5.3 染色実廃水の処理

5.3.1 実験方法

実験に用いた廃水は群馬県桐生市内の工場のもので、捺染廃水 (No.1), 浸染廃水 (No.2), の二種である。Table 5.4 に使用した液の組成を示す。両者共, 染料の他に大量の薬助剤が含有されている。廃水の照射および分析はアシッドレッド 265 およびアシッドブルー 40 と同様にしておこなった。

Table 5.4 Materials involved in the dye waste waters

Sample No 1 Waste water from textile printing	Dye	Kayacion Red A-8B	50 ppm
	Dying assistants	Sodium chloride	20 ppm
		Urea	40
NaHCO ₃		30	
Sample No 2 Waste water from dip dyeing	Dyes	Nichiron Red 3RY	0.84 %owf
		Nichiron Red 5GB	0.84
		Cathilon Red 7BNH	0.24
	Dying assistants	Ospinsalt ON	1.5 %owf
		Revelan R 15	1.2
Acetic acid (90%)		0.9	

5.3.2 捺染廃水の脱色・分解

Fig. 5.21 および 5.22 は捺染廃水の酸素雰囲気および窒素雰囲気での処理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。550 および 280 nm に吸収のピークが存在している。550 nm における吸収値の変化から酸素雰囲気および窒素雰囲気中における脱色率を算出すると 1 段目から 5 段目まで, それぞれ, 61.7, 91.6, 98.1, 100, 100 %, および 49.0, 79.8, 91.3, 97.1, 99.0 % という値が得られ, この液中に含有されるアゾ系反応性染料は酸素雰囲気中の方が良く脱色されることが明らかである。また, 280 nm の吸収についてみると, この部分の吸収は染料以外の物質のものも含まれていると考えられるが, みかけの分解率は酸素雰囲気および窒素雰囲気中で, 5 段目において, それぞれ, 90.1 および 48.7 % となっており, アシッドレッド 265, アシッドブルー 40 を用いたモデル廃水の場合同様, 置換ベンゼン環が酸素雰囲気中の照射で破壊されているものと推定される。

5.3.3 浸染廃水の脱色・分解

Fig. 5.23 および 5.24 に浸染廃水の処理結果を示した。この廃水では 3 種類の染料と多くの薬助剤が混入しているが, 比較的良く脱色されている。540 nm における吸収の変化から酸素雰囲気および窒素雰囲気中における脱色率を算出すると, 1 段目から 5 段目まで, それぞれ, 37.0,

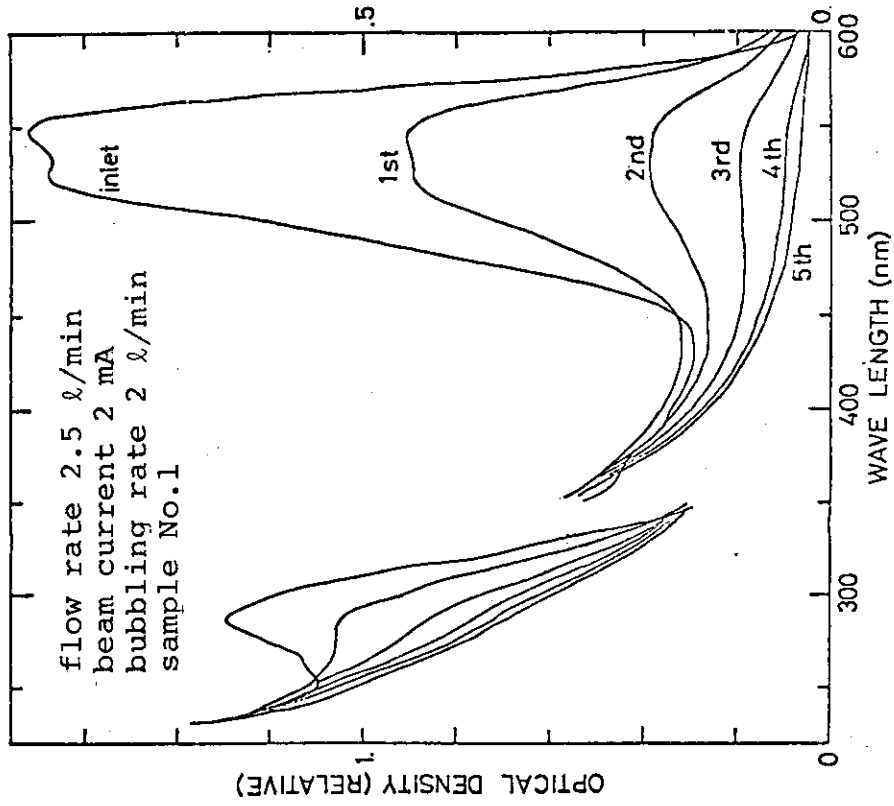


Fig. 5.22 Absorption spectra of textile printing waste water irradiated in the nitrogen bubbling system

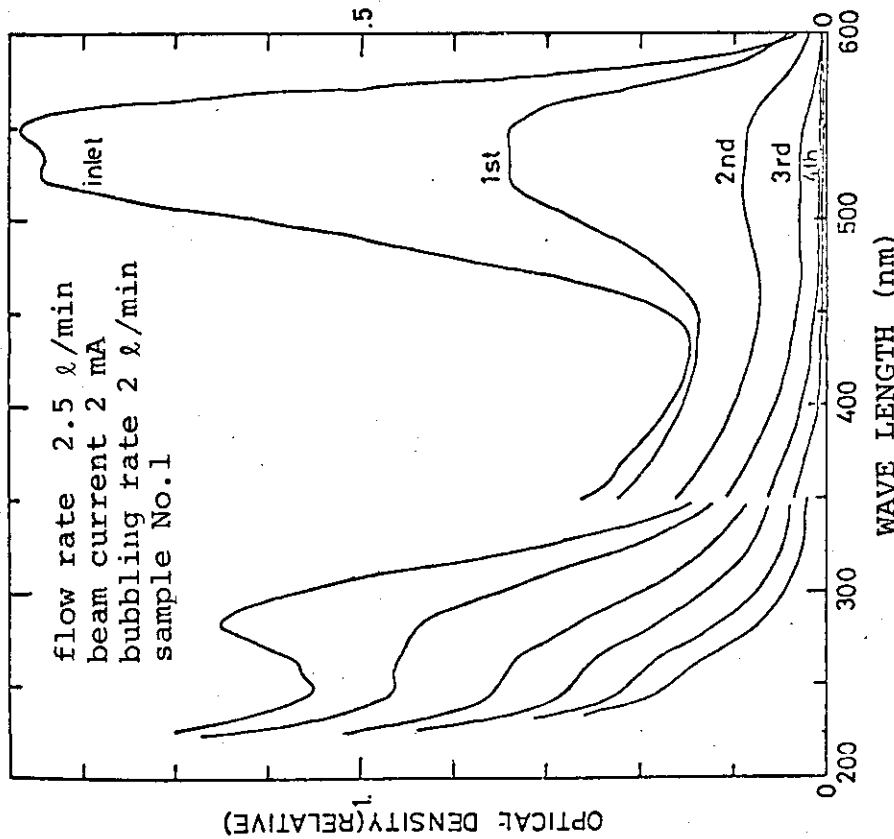


Fig. 5.21 Absorption spectra of textile printing waste water irradiated in the oxygen bubbling system

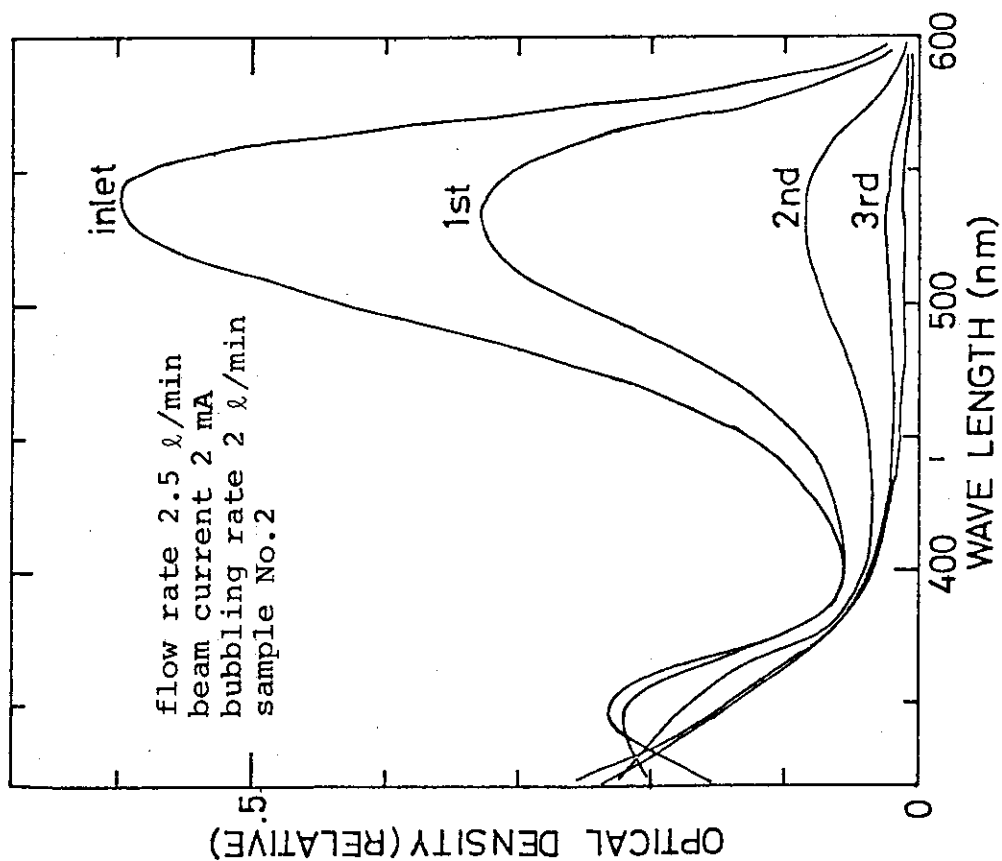


Fig. 5.24 Absorption spectra of dip dyeing waste water irradiated in the nitrogen bubbling system

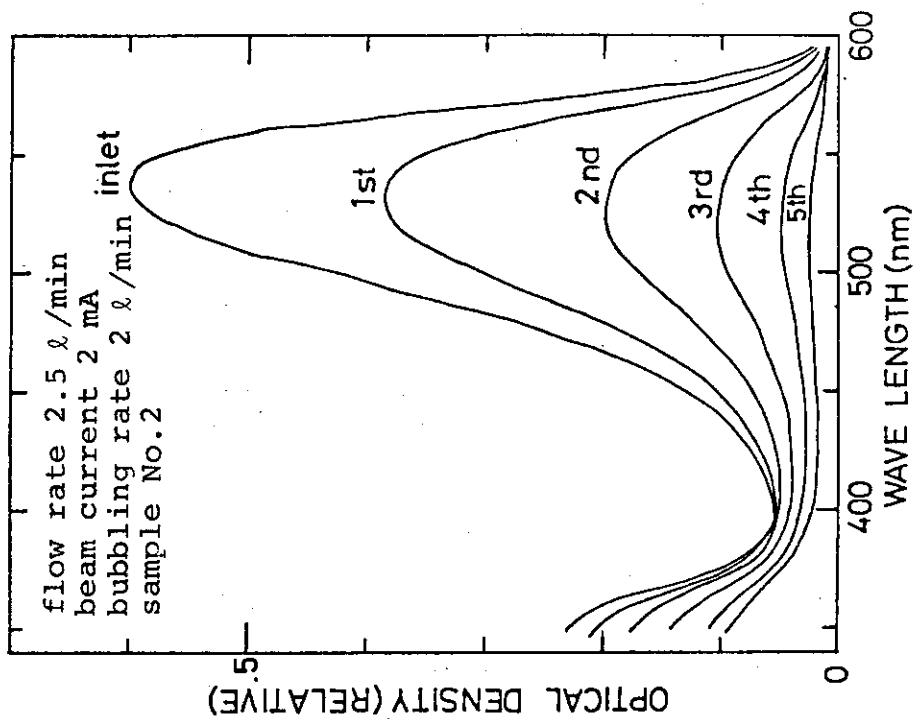


Fig. 5.23 Absorption spectra of dip dyeing waste water irradiated in the oxygen bubbling system

69.6, 85.9, 94.6, 98.4%, および, 46.7, 86.7, 97.1, 99.0, 100%となっている。捺染廃水の結果とは逆に窒素雰囲気の方が脱色が容易である。この理由は明らかではないが、廃水中に染料と共存している大量の薬助剤の一部が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水和電子や水素原子などの活性種は酸素とすみやかに反応することが知られている。^{93)~95)}したがって、もし、水和電子や水素原子が脱色に関与すれば窒素雰囲気中の方が脱色速度が大きいかも充分考えられる。次に、紫外部の吸収の変化については薬助剤の紫外部に及ぼす影響がはっきりしないので、詳細な議論はできないが、窒素雰囲気中では照射により第1段目の350 nmにおける吸収が、若干、増加している。一方、酸素雰囲気中では照射により吸収は確実に減少してゆく。このように分解という点からみると酸素が必要なので脱色については、若干、不利でも酸素吹き込み下で照射することが望ましい。

以上の結果から、少量のガスを吹き込むことにより攪拌が良好におこなわれ、また、照射と酸素吸収をくりかえすことにより酸素供給速度を大きくできる点で、二重管式気泡塔反応器を用いた廃水処理システムは染色廃水処理に有効であることが明らかとなった。

5.4 結 言

EA-DBR システムの効果を実証するため、製作した多段二重管式気泡塔反応器を用いて、染料の脱色および分解実験をおこなった。先ず最初に、溶存酸素が脱色反応にほとんど関与しないアシッドレッド 265 を、次に、酸素が関与し解析がやや複雑となるアシッドブルー 40 を研究対象として選定した。また最後に、染色工場廃水を取り上げ脱色処理をおこなった。結果を要約すると次のようであった。

- (1) 100 ppmのアシッドレッド 265 および 50 ppmのアシッドブルー 40 水溶液に酸素吹き込み下で、それぞれ、0.18, 0.20 Mrad 照射することにより 90%の脱色率が得られた。
- (2) アシッドブルー 40 では脱色率は吹き込みガス中の酸素濃度の増加と共に増加し、25%程度で 100%の酸素ガスを吹き込んだ場合とほぼ等しくなった。
- (3) 染料の分解率はアシッドレッド 265, アシッドブルー 40 とともに、吹き込みガス中の酸素濃度が大きいほど大きかった。アシッドブルー 40 では分解量と酸素消費量との間に直線関係が成立した。
- (4) 照射によって生成した活性種の酸化への利用効率 ϕ は溶存酸素濃度 Y_f (mol/l) の関数として次式であらわされることが明らかとなった。

$$\phi = \frac{Y_f}{Y_f + 2.4 \times 10^{-5}}$$

- (5) 照射液の pH の減少は吹き込みガス中の酸素濃度が大きいほど大きかった。
- (6) 実廃水を照射した場合、捺染廃水では酸素吹き込み下の方が脱色率が高く、また、浸染廃水では窒素吹き込み下の方が高い脱色率を得られた。これは、それぞれの廃水で使用されている染料が異なっていたので、脱色に関与する活性種に差があったためと考えられた。しかし、分解という点からみると酸素が必要なので、浸染廃水の場合でも酸素吹き込み下で照射

することが望ましい。

- (7) 以上の結果から、少量のガスを吹き込むことにより攪拌が良好におこなわれ、また、照射と酸素吸収をくりかえすことにより酸素供給速度を大きくできる点で、二重管式気泡塔反応器を用いた廃水処理システムは染色廃水処理に有効であることが明らかとなった。

第6章 フェノール廃水処理へのEA-DBR システムの応用

6.1 緒言

フェノールは石炭などのガス液やタールから抽出精製する工程で排出されたり、また、消毒剤、フェノール樹脂、ピクリン酸、サリチル酸、染料などの合成工程より排出される。特有の臭気をもち、人体や生物に対して非常に有毒である。このため、フェノールの排出に関しては水質汚濁防止法により5 ppm以下という排出基準が設けられている。しかし、各地方自治体の条例により、さらに低い排出基準が定められている。

フェノール廃水の処理法としては、フェノール含有量の大きい廃水では、オットー法やポドビルニアク法などで抽出回収し、処理負荷を軽減した後、オゾン、⁹⁶⁾ 塩素などによる化学酸化をおこなう。これらの酸化法の中で、塩素処理では残留塩素が魚介類に有害である他、塩素量が不十分なときには非常に不快な臭気のカロロフェノールが生成するので運転調整が困難である。⁹⁷⁾ 活性汚泥法による処理では、さらに希釈した後、曝気槽などに流入させる。この場合、フェノール除去に廃水中のフェノール濃度や曝気槽の温度、汚泥の活性を低下させるような他の毒物の存在などが大きな影響を与えるのでそのような条件の制御に注意を要する。

すでに第1章で述べたように廃水中のフェノールは放射線照射により容易に分解させることができる。しかし、フェノールの分解機構は複雑であるため、分解生成物も、また、生成の機構および分解速度も詳細には知られていない。Steinらは紫外吸収と発色反応により、放射線分解によって生じた微量の生成物の定量をおこなっている。⁹⁸⁾ 彼らはヒドロキノンとピロカテコールが生成することを示し、また、オルソベンゾキノンも生成する可能性があることを示している。しかし、紫外吸収や発色反応を用いた分解生成物の分析法は、フェノール分解生成物の多くが類似した挙動を示すことから、厳密な定量には適していないと考えられる。

最近、高速液体クロマトグラフ用のカラム充填剤が進歩してきたため、フェノールの分解生成物の定量にも適用可能となった。^{99), 100)} そこで本研究では、まず、高速液体クロマトグラフを用いて、均一な照射がおこなえるガンマ線照射により、フェノールの分解機構および速度を明らかにした。次に、これらの実験より得られた基礎データを用い、二重管式気泡塔反応器により分解をおこなった場合における塔内のフェノールおよび分解生成物の濃度を算出し、実験結果との比較をおこなった。¹⁰¹⁾ また、反応器内における酸素消費速度についても検討をおこなった。

6.2 実験方法

6.2.1 ガンマ線による実験

ガンマ線照射による分解実験は次のようにしておこなった。すなわち、蒸留水に市販のフェノール（試薬特級）、ヒドロキノン（試薬一級）、またはピロカテコール（試薬一級）を 10^{-3} mol/lとなるよう溶解し、200 mlを径5 cm、高さ16 cmのバイレックス製ガス洗浄ビンに

入れた。この液中に窒素あるいは酸素を $200 \text{ ml} / \text{min}$ の速度で吹き込みつつ、コバルト 60 によりバッチ方式でガンマ線照射をおこなった。液のサンプリングは所定時間毎に照射を止めておこなった。

6.2.2 二重管式泡塔反応器による実験

二重管式気泡塔反応器による実験の方法は第 5 章の場合と同様にしておこなった。酸素溶解の容量係数はフェノール水溶液を用いて測定したところ、ガス吹き込み速度が $2 \text{ l} / \text{min}$ のとき、各段の平均値として $1.66 \text{ l} / \text{min}$ という値が得られた。液中のフェノール濃度はガンマ線によるバッチ実験の場合と同様 $10^{-3} \text{ mol} / \text{l}$ とした。

6.2.3 試料液の分析

試料液の分析は両実験共、島津—デュポン製の高速液体クロマトグラフ (Model LC-1) を用いた。測定条件を Table 6.1 に示した。実験条件によっては照射液中に白色の懸濁物が認められたが、この懸濁物の量は Fe (III) を用いた共沈により測定した。すなわち、 300 ml の照射液に約 100 mg の硫酸第二鉄を加え、よく攪拌した後、7 規定のアンモニア水溶液を 1 ml 加え共沈させた。処理前後の TOC の変化から白色懸濁物の量を推算した。なお、TOC の測定には島津製作所製の TOC アナライザー 10 A を用いた。溶存酸素および pH の測定は第 4, 5 章の場合と同様にしておこなった。

Table 6.1 Analysis of solutions by liquid chromatograph

Column packing	Polymerpak SP500 (Showa Denko Co.,Ltd.)
Eluting solution	50 % methanol aqueous solution
Column temperature	55 °C
Flow rate of eluting solution	2.3 ml/min
Amounts of sample injection	Phenol solution 40 μl Hydroquinone solution 15 μl pyrocatechol solution 15 μl
Wave length of detector	200 nm

6.3 実験結果

6.3.1 ガンマ線によるフェノール、ヒドロキノン、ピロカテコールの分解

Fig. 6.1 に酸素および窒素を吹き込みながら照射したフェノール水溶液のクロマトグラムを

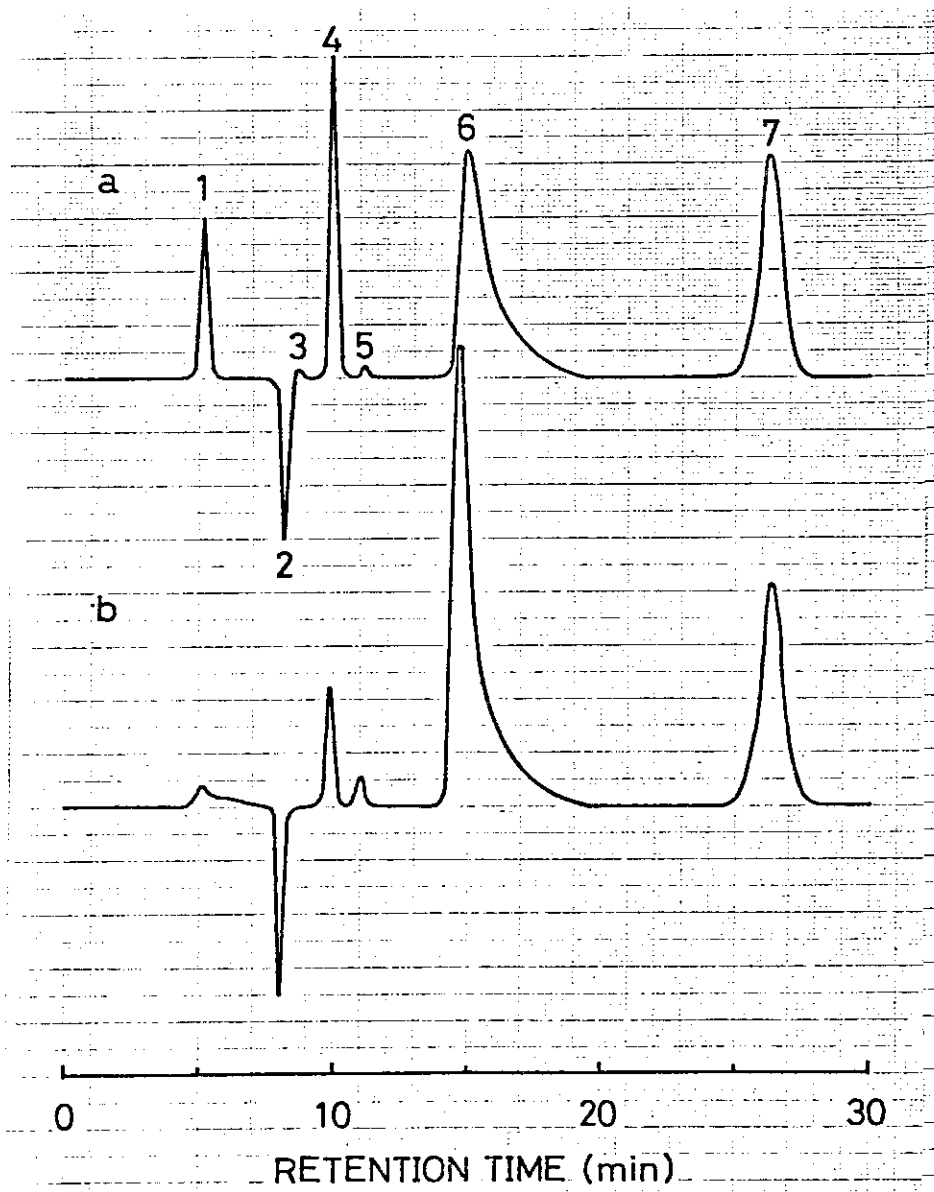


Fig. 6.1 Liquid chromatograms of irradiated solutions of phenol

- (a) Oxygenated solution: Dose rate; 10^5 rad/hr, irradiation time; 3 hr.
 (b) Deaerated solution: Dose rate; 5×10^5 rad/hr, irradiation time; 3 hr.

示した。酸素を吹き込んだ場合では7つ、窒素を吹き込んだ場合では6つのピークが観察される。これらのピークを同定するため、オゾン酸化⁹⁹⁾あるいはフェノールの放射線分解生成物⁹⁸⁾として知られているものを主とした化合物について、その保持時間、およびフェノールに対するピーク高さの比を測定してTable 6.2に示した。表からわかるように、ピロガロールとパラベンゾキノン是非常に感度が低い。したがって、これらの物質は低濃度では検出困難である。表中の化合物の保持時間、あるいは保持時間と紫外吸収スペクトルとの一致から、Fig. 6.1の1~7の吸収ピークはTable 6.3に示す化合物によるものであることが明らかとなった。

Table 6.2 Retention time and the normalized peak height of several compounds

material	retention time	normalized peak height.
fumaric acid	4.2 min	8.6
muconic acid (trans-trans)	5.0	large
hydroxy- hydroquinone	5.2	8.0
maleic acid	7.0	0.99
phloroglucinol	8.5	33.3
hydroquinone	9.9	5.0
pyrogallol	10.4	0.42
resorcinol	11.0	14.4
pyrocatechol	14.8	4.5
p-benzoquinone	24.0	0.36
phenol	26.5	1.0

Fig. 6.2は液中に酸素および窒素を吹き込んだときの線量とフェノール濃度との関係を片対数目盛で図示したものである。同一線量あたりのフェノール減少量は両者とも線量率にはほとんど依存していない。フェノール濃度を90%以上減少させるのに必要な線量は酸素吹き込み下では0.8 Mradで良いが、窒素吹き込み下ではこれより数倍大きい。酸素吹き込み下における主なフェノール分解生成物はハイドロキノン、ピロカテコール、およびハイドロキシハイドロキノンである。Fig. 6.3にフェノールおよびこれらの生成物の濃度変化を示した。ハイドロキノンとピロカテコールの濃度は0.4 Mrad程度までは線量と共に増加し、その後、ゆっくりと減少する傾向がみられる。ハイドロキシハイドロキノンの濃度は0.05 Mradではほとんど零であるが、その後増加する。未反応フェノールと生成物との濃度の和を●印で示したが和は低線量ではフェノール初濃度に近く、生成物はほぼ完全に定量されているが、その後、定量可能な物質が0.5 Mradの照射で約30%と急激に増加している。

窒素吹き込みをおこないつつ照射したときのフェノール分解生成物はハイドロキノン、ピロカテコール、ハイドロキシハイドロキノン、およびレゾルシノールであった。Fig. 6.4に示すように、酸素が存在しない場合のピロカテコールの濃度は酸素が存在する場合の同一フェノール減少率におけるピロカテコール濃度よりも高く、一方、ハイドロキノンには逆に低かった。また、非常に少量のレゾルシノールとハイドロキシハイドロキノンが生成していた。酸素存在下における場合と異なり、液体クロマトグラフによる定量不可能物質は線量の増加と共に直ちに増加し、誘導期は観察されなかった。

Fig. 6.5にフェノール水溶液を照射したときのpHの変化を示した。pHは線量と共に減少し、その減少のしかたは染料水溶液を照射したときと同様、酸素ガスを吹き込んだ方が窒素ガスを吹き込んだときよりも、はるかに大きかった。

Table 6.3 Materials detected by liquid chromatograph

Peak	Material
1	Hydroxyhydroquinone
2	Water
3	Phloroglucinol
4	Hydroquinone
5	Resorcinol
6	Pyrocatechol
7	Phenol

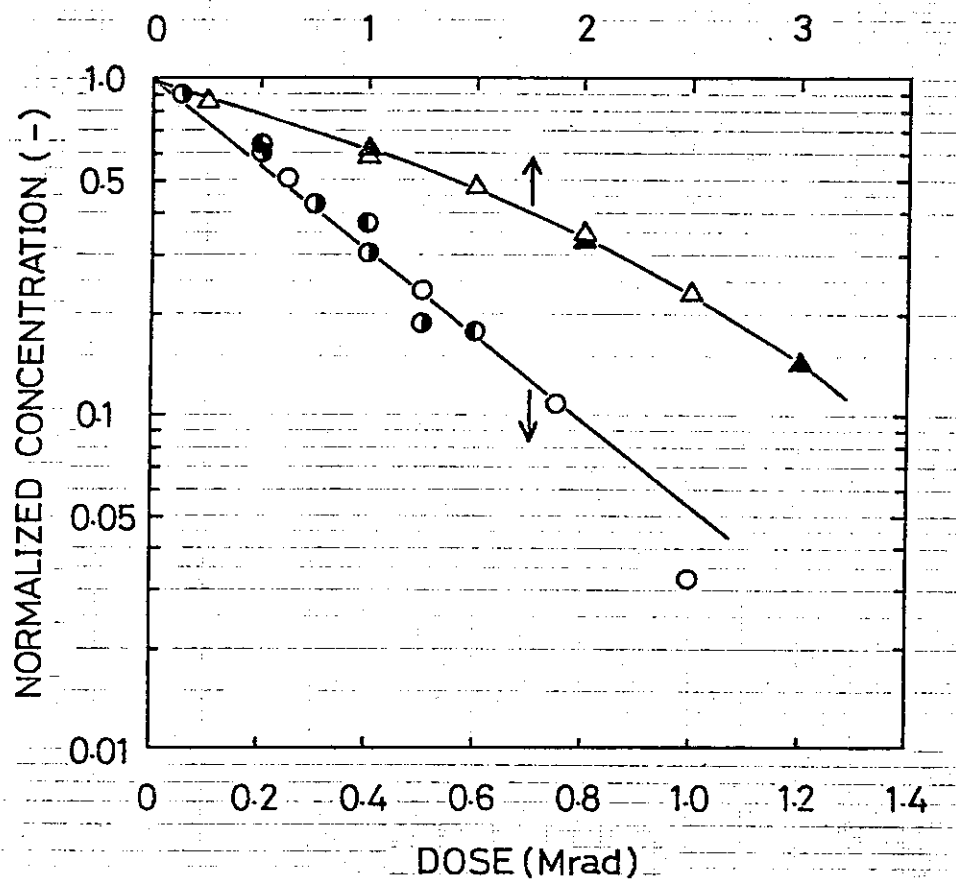


Fig. 6.2 Reduction of phenol concentration for various dose rate

Oxygenated solution: (\circ) 5×10^5 rad/hr,
 (\bullet) 2×10^5 rad/hr, (\ominus) 10^5 rad/hr.
 Deaerated solution: (Δ) 10^6 rad/hr,
 (\blacktriangle) 5×10^5 rad/hr.

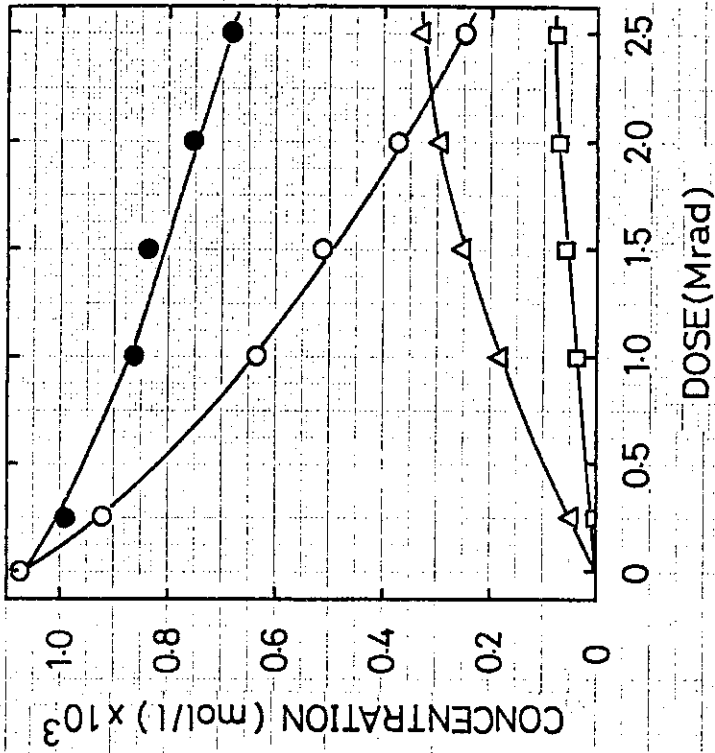


Fig. 6.4

Concentrations of phenol and products as a function of dose in the deaerated phenol solution

(○) phenol, (□) hydroquinone, (Δ) pyrocatechol, (●) total conc.
Dose rate 5x10⁵ rad/hr.

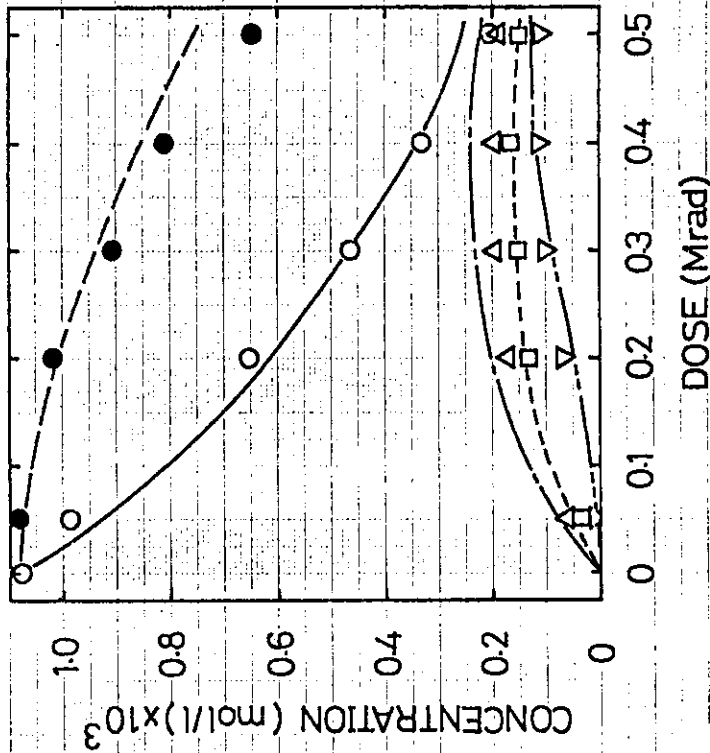


Fig. 6.3

Concentration of phenol and products as a function of dose in the oxygenated phenol solution

The first symbol is experimental values and the second is for calculated values.
Phenol (○, —), pyrocatechol (Δ, ---), hydroquinone (□, ----), hydroxyhydroquinone (▽, -.-), total conc. (●, -.-).
Dose rate 10⁵ rad/hr.

Fig. 6.6 にヒドロキノン水溶液を照射したときのヒドロキノンおよび生成物の濃度を示した。この場合、生成物としてはヒドロキシヒドロキノンが検出されたのみであった。反応初期におけるヒドロキノンの減少速度は酸素存在下では非存在下の6倍程度速かった。

ピロカテコール水溶液を照射すると酸素存在下ではヒドロキシヒドロキノン、非存在下ではヒドロキシヒドロキノンとピロガロールが生成した。Fig. 6.7 に線量とこれらの生成物濃度との関係を示した。ヒドロキノンの分解と同様、反応初期におけるヒドロキノンの減少速度は酸素存在下では非存在下の6倍程度速かった。

6.3.2 二重管式気泡塔反応器によるフェノールの分解

Fig. 6.8 にフェノール水溶液を二重管式気泡塔反応器により処理したときの液のクロマトグラムの数例を示した。これらは吹きこみガスとして、酸素、窒素、およびこれらの混合ガスを用いて得られたもので、サンプリングは塔の5段目でおこなった。酸素存在下では7つ、酸素が存在しない場合では6つのピークが観察された。これらのピークの保持時間はガンマ線を用いた実験により得られたピークのものと同じであった。Table 6.4 に種々の酸素濃度組成のガスを吹き込んだ場合における液中のフェノール、および生成物濃度を示した。未反応フェノール濃度は酸素ガス濃度が小さいとき若干大きいのみで、ガンマ線によるような大きな差はみられなかった。減少したフェノール濃度に対する検出可能な生成物の濃度との比は吹き込みガス中の酸素濃度と共に減少し、酸素100%で0.96、窒素100%で0.08であった。また、照射液の白色の濁りは酸素濃度が低いほど激しかった。

Table 6.5 に照射液のFe(III)による共沈処理前後のTOCを示した。TOCは照射のみではあまり減少せず、照射後、共沈処理をおこなうことにより大きく減少した。この減少分は白色懸濁物が除去されたためと考えられる。またTable 6.6 に各反応管中における酸素濃度を示した。

6.4 考察

6.4.1 フェノールの分解機構

酸素存在下における分解 ガンマ線により照射をおこなった場合のフェノールの減少、および生成物生成のG値を算出しTable 6.7 に示した。ただし、表中のUDは定量不可能な成分を示している。酸素吹き込み下におけるフェノールの減少のG値、 $G(-Ph)$ は2.66であり、水からのOHラジカル生成のG値2.7にはほぼ等しい。放射線によって水から生成する活生種の中でHラジカルと水和電子は酸素と容易に反応する。一方、OHラジカルは主としてフェノール分子と反応し、ジヒドロキシクロヘキサジエニルラジカル $C_6H_5(OH)_2\cdot$ を生成する。^{102), 103)}



低線量率の照射では $C_6H_5(OH)_2\cdot$ は単分子反応によりフェノキシラジカル $C_6H_5O\cdot$ を生成し、¹⁰⁴⁾高線量率の照射では二分子結合により減衰する。¹⁰⁵⁾



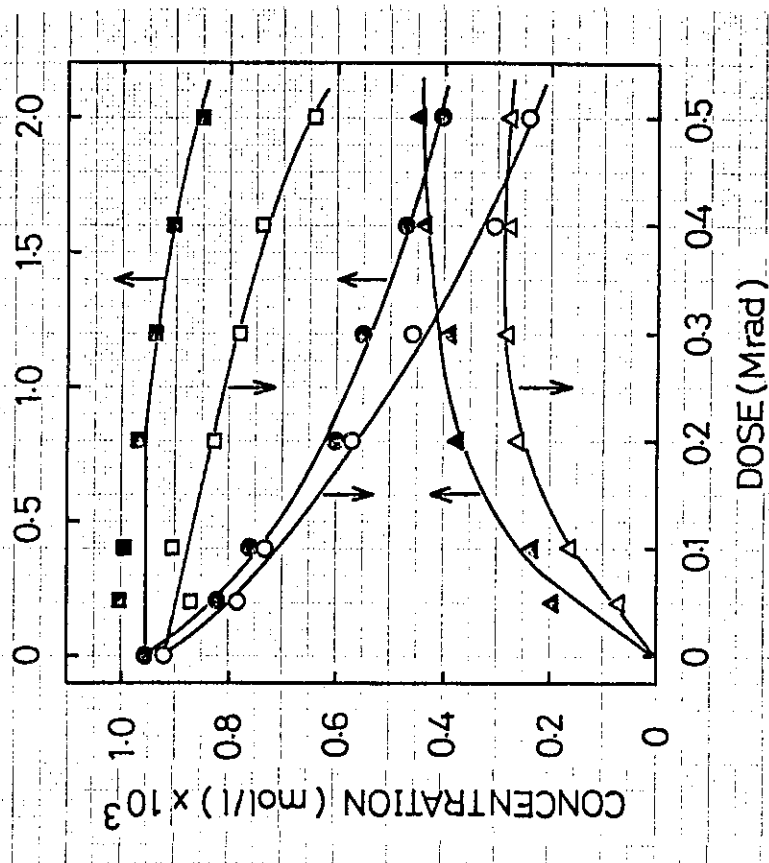


Fig. 6.6

Decomposition of hydroquinone in the oxygenated and deaerated solutions

Oxygenated solution: Dose rate 10⁵ rad/hr;
 (○) hydroquinone, (△) hydroxyhydroquinone,
 (□) total conc.
 Deaerated solution: Dose rate 5x10⁵ rad/hr;
 (●) hydroquinone, (▲) hydroxyhydroquinone,
 (■) total conc.

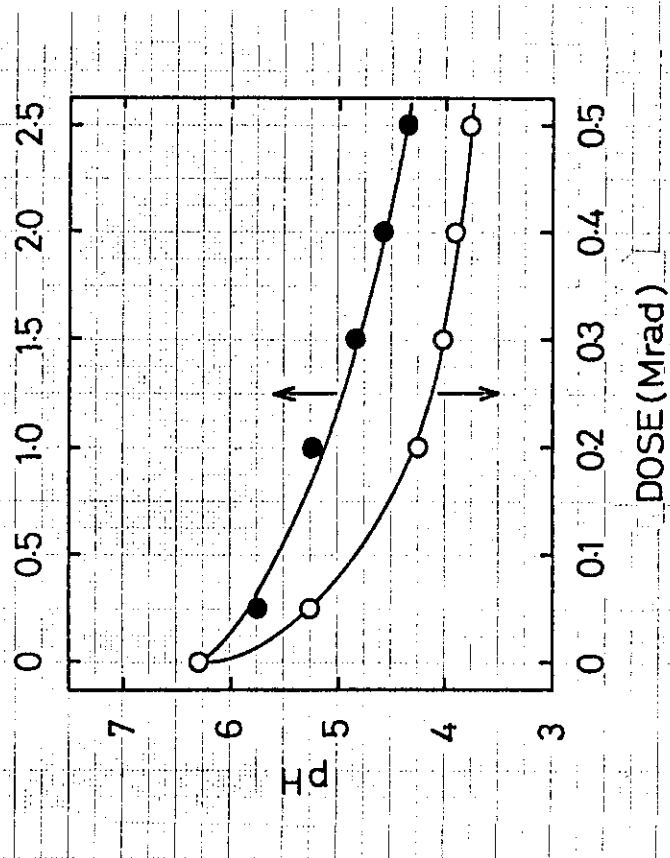


Fig. 6.5 Variation of pH with dose

(○) oxygenated solution, dose rate 10⁵ rad/hr.
 (●) deaerated solution, dose rate 5x10⁵ rad/hr.

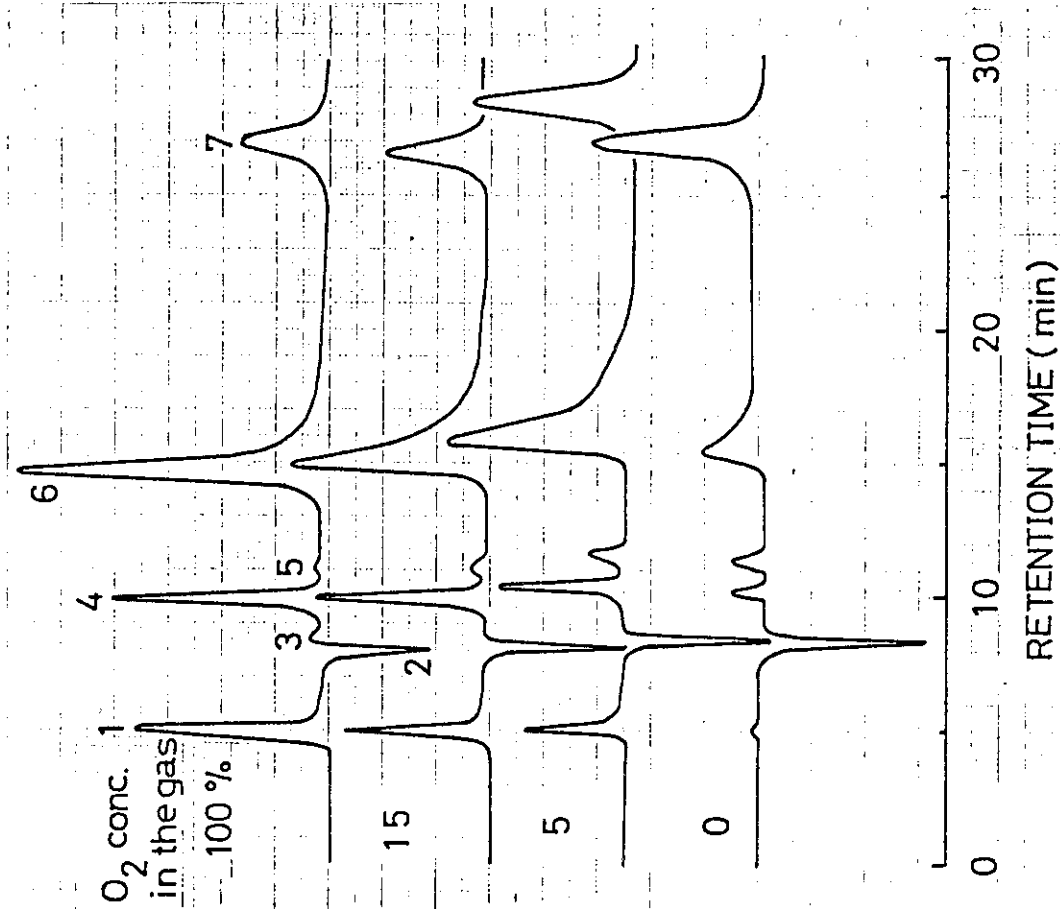


Fig. 6.8
Examples of liquid chromatogram of the solution irradiated by electron beam

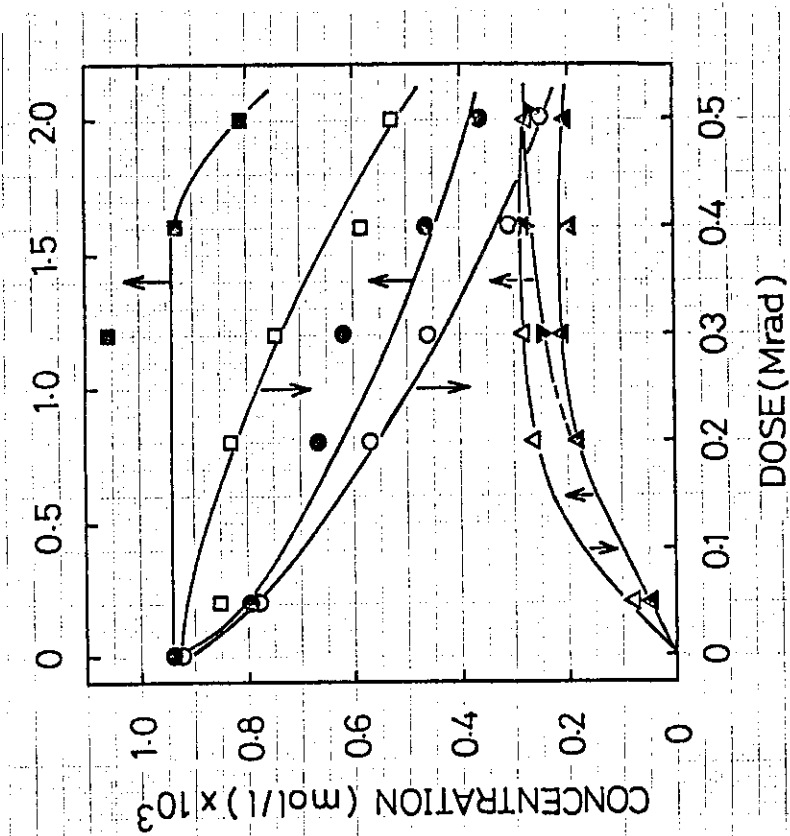


Fig. 6.7

Decomposition of pyrocatechol in the oxygenated and deaerated solutions

Oxygenated solution: Dose rate 10^5 rad/hr;
 (○) pyrocatechol, (△) hydroxyhydroquinone,
 (□) total conc.
 Deaerated solution: Dose rate 5×10^5 rad/hr;
 (●) pyrocatechol, (▲) hydroxyhydroquinone,
 (▼) pyrogallol, (■) total conc.

Table 6.4 Concentrations of phenol and products for various oxygen contents in the bubbling gas

O ₂ content in the gas (%)	stage	phenol	hydro-quinone	normalized conc. pyro-catechol	hydroxy-hydroquinone	total products conc. amounts of reduced phenol
0	1	0.794	—	—	—	—
	2	0.591	5.2x10 ⁻³	2.90x10 ⁻²	—	0.08
	3	0.462	8.9x10 ⁻²	3.89x10 ⁻²	—	0.09
	4	0.394	1.16x10 ⁻²	5.56x10 ⁻²	—	0.11
	5	0.351	1.66x10 ⁻²	5.11x10 ⁻²	—	0.10
5	1	0.806	2.23x10 ⁻²	5.18x10 ⁻²	—	0.38
	2	0.628	4.44x10 ⁻²	1.07x10 ⁻¹	2.53x10 ⁻²	0.48
	3	0.484	5.16x10 ⁻²	1.12x10 ⁻¹	3.84x10 ⁻²	0.39
	4	0.341	4.65x10 ⁻²	1.13x10 ⁻¹	4.54x10 ⁻²	0.31
	5	0.319	5.59x10 ⁻²	1.41x10 ⁻¹	5.70x10 ⁻²	0.37
15	1	0.811	3.55x10 ⁻²	6.26x10 ⁻²	2.40x10 ⁻²	0.65
	2	0.530	7.94x10 ⁻²	1.37x10 ⁻¹	6.37x10 ⁻²	0.60
	3	0.406	8.40x10 ⁻²	1.52x10 ⁻¹	7.60x10 ⁻²	0.53
	4	0.293	9.41x10 ⁻²	1.70x10 ⁻¹	8.85x10 ⁻²	0.50
	5	0.235	8.90x10 ⁻²	1.59x10 ⁻¹	9.58x10 ⁻²	0.45
100	1	0.808	6.43x10 ⁻¹	9.38x10 ⁻²	2.63x10 ⁻²	0.96
	2	0.533	1.14x10 ⁻¹	1.97x10 ⁻¹	1.02x10 ⁻¹	0.81
	3	0.394	1.27x10 ⁻¹	2.29x10 ⁻¹	1.24x10 ⁻¹	0.76
	4	0.271	1.26x10 ⁻¹	2.28x10 ⁻¹	1.24x10 ⁻¹	0.66
	5	0.199	9.67x10 ⁻²	1.80x10 ⁻¹	1.27x10 ⁻¹	0.50

Irradiation current 2 mA, liquid flow rate 2.5 l/min.

Table 6.5 TOC before and after coagulation treatment

dose* (Mrad)	normalized conc., c_n (-)	TOC (ppm)		$\frac{TOC_b - TOC_a}{TOC_b(1-c_n)}$
		before, TOC_b	after, TOC_a	
0	1.000	74.7	75.8	—
0.42	0.316	73.2	46.9	0.544
0.63	0.160	73.7	36.1	0.611

* Irradiation current 2mA (irradiations were done under nitrogen bubbling in batch system).

Table 6.6 Oxygen concentration in each column

O ₂ content in the gas (%)	irradiation current (mA)	O ₂ conc. x 10 ³ (mol/l)					
		inlet	1st	2nd	3rd	4th	5th
100	2	1.30	1.20	1.13	1.12	1.13	1.16
25	1	0.005	0.178	0.241	0.263	0.298	0.308
	2	0.006	0.144	0.180	0.191	0.205	0.248
	3	0.006	0.106	0.122	0.131	0.141	0.194
15	2	0.009	0.077	0.084	0.092	0.098	0.134
	5	1	0.018	0.025	0.027	0.029	0.029
2		0.003	0.015	0.013	0.018	0.019	0.024
3		0.021	0.016	0.015	0.019	0.019	0.019

Flow rate of liquid 2.5 l/min.

Table 6.7 G-values of phenol reduction and products formation

solution	reduction of phenol	formation of hydroquinone	formation of pyrocatechol	$G(U D)^*$
	G(-Ph)	G(H Q)	G(P C)	G(-Ph)
oxygenated	2.66	0.94	1.42	0.11
deaerated	0.45	0.041	0.20	0.47

* $G(U D) = G(-Ph) - G(H Q) - G(P C)$



フェノキシラジカルも、また、二分子結合により減衰する。¹⁰⁶⁾



$\text{C}_6\text{H}_5 (\text{OH})_2 \cdot$ は溶存酸素と容易に反応し、生成した酸素付加ラジカルは、さらに、一次反応によりジヒドロキシベンゼンを生成する。¹⁰²⁾



$\text{HO}_2 \cdot$ は再結合して過酸化水素と酸素となる。反応 (6.2), (6.3) および (6.5) は互いに競争反応である。Table 6.7 からわかるようにヒドロキノン生成のG値, $G(\text{HQ})$, とピロカテコール生成のG値, $G(\text{PC})$, の和はフェノールの減少のG値にほぼ等しい。これは反応 (6.5) が (6.2), (6.3) に比べて速いことを意味している。

反応によって生成したヒドロキノンやピロカテコールの濃度が高くなると、これらのジヒドロキシベンゼンも、またOHラジカルの攻撃を受け、トリヒドロキシクロヘキサジエニルラジカル, $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH})_3 \cdot$ となる。¹⁰⁷⁾ このため、これらの生成物の濃度は Fig. 6.3 に示されるように、照射線量が大きくなると若干減少する傾向を示す。ヒドロキノンとピロカテコールの減少のG値を Fig. 6.6 および 6.7 に掲げたデータより算出し Table 6.8 および 6.9 に示した。酸素存在下におけるヒドロキノンおよびピロカテコールの減少のG値, $G(-\text{HQ})$, $G(-\text{PC})$ は共にフェノールの減少のG値と同様、OHラジカル生成のG値にほぼ等しい。このことから、ヒドロキシヒドロキノンも反応 (6.5), (6.6) と同様、 $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH})_3 \cdot$ の酸素付加物から生成すると考えられる。すなわち、

Table 6.8 G-values of hydroquinone reduction and product formation

solution	reduction of hydroquinone $G(-\text{H Q})$	formation of hydroxy-hydroquinone $G(\text{H H Q})$	$\frac{G(\text{U D})^*}{G(-\text{H Q})}$
oxygenated	2.74	1.68	0.39
deaerated	0.41	0.45	0

$$* G(\text{U D}) = G(-\text{H Q}) - G(\text{H H Q})$$

Table 6.9 G-values of pyrocatechol reduction and product formation

solution	reduction of pyrocatechol G(-P C)	formation of hydroxy- hydroquinone G(H H Q)	$\frac{G(U D)^*}{G(-P C)}$
oxygenated	2.80	1.35	0.52
deaerated	0.53	0.34	0.36

$$* G(U.D) = G(-P C) - G(H H Q)$$

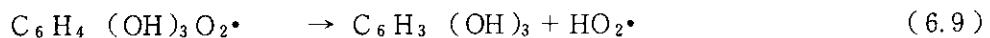
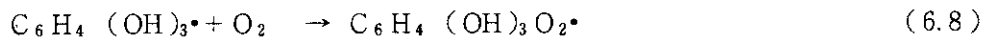
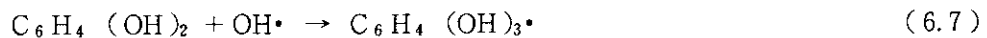
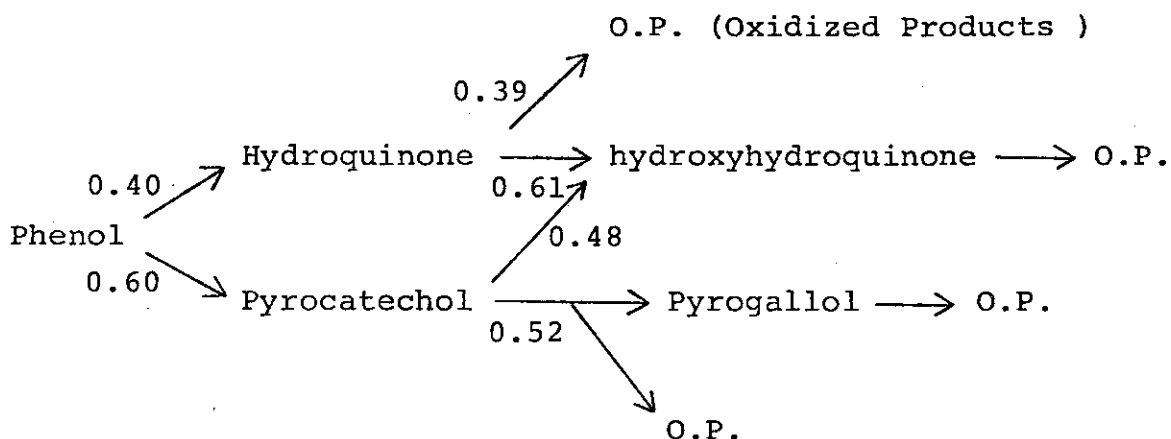


Table 6.8 および 6.9 から明らかなようにヒドロキシヒドロキノンの生成の G 値, G(HHQ), に差がみられる。ヒドロキノンのヒドロキシ化ではヒドロキシヒドロキノンのみしか生成しない筈であるから Table 6.8 の定量不可能成分の多くは酸化物であろう。一方, ピロカテコールのヒドロキシ化ではヒドロキシヒドロキノンの他にピロガロールが生成する筈であるが, ピロガロールは酸素中では分解され易く, その濃度は低いと考えられる。Table 6.9 中の定量不可能成分は少量のピロガロールとベンゼン環の開環による酸化物であろう。¹⁰⁸⁾ フェノールの分解生成物の 1 つであるフロログルシノールはヒドロキノンおよびピロカテコールの分解によっては生成しなかった。したがって, この化合物はフェノールから生成したメタジヒドロキシベンゼンすなわちレゾルシノールから生成したと考えられる。ヒドロキシヒドロキノンのやピロガロールは, 照射なしでも容易に酸化されることが知られている。したがって, これらの化合物は酸素存在下では低分子の有機酸などに分解していくと考えられる。

以上の結果を整理すると, フェノールの分解の経路はスキーム 1 で示される。ただし, 数字は生成物の生成割合を示したものである。Fig. 6.2 に示されたように線量に対するフェノールの残存率の片対数プロットで直線関係が得られていることから, フェノールの分解生成物の OH ラジカルに対する反応性はフェノールと, ほぼ, 同一と考えられる。スキーム 1 にもとづいてフェノールおよび生成物濃度を算出した結果を Fig. 6.3 に合わせて示した。計算結果は実験結果と良く一致している。

酸素が存在しない場合の分解 OH ラジカルは反応 (6.1) に示したようにフェノールを攻撃し $C_6H_5(OH)_2\cdot$ を生成する。しかし, 酸素が存在しない場合のフェノールの減少の G 値は Table 6.7 に示したように 0.45 であり, OH ラジカル生成の G 値よりはるかに小さい。これは

SCHEME 1



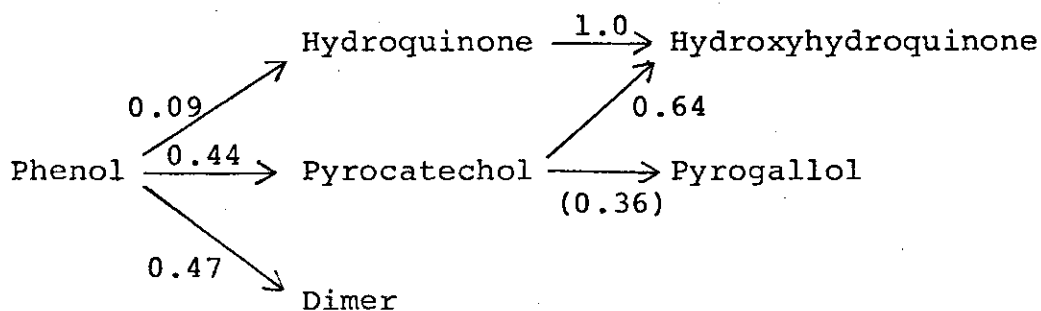
反応の過程で生成したラジカルが多くがもとのフェノールにもどるためと考えられる。

酸素が存在しない場合の主な生成物は、ハイドロキノンとピロカテコールで、これらの生成のG値はそれぞれ0.041と0.20であった。反応(6.5)、(6.6)は酸素なしではおこり得ないので、これらのジヒドロキシベンゼンは、他の反応経路を経て生成したものであろう。また、Table 6.5からも明らかなように電子加速器を用いた場合には線量率が高いため(6.3)式で代表されるようなラジカル間の二分子結合によって生成した物質(白色懸濁物)の量が非常に多くなる。

ハイドロキノンとピロカテコールの減少のG値はフェノールとほぼ同程度であった。ハイドロキノンの場合ではG(-HQ)はG(HHQ)にほぼ等しく、減少したハイドロキノンのほとんどがハイドロキシハイドロキノンとなっている。一方、ピロカテコールの場合では64%がハイドロキシハイドロキノンとなり、残りはピロガロールになっていると考えられるが、ピロガロールは低濃度では定量ができないので正確なG値の計算はできなかった。

以上の結果を整理するとスキーム2のようになる。

SCHEME 2



6.4.2 気泡塔反応器内におけるフェノールおよび生成物濃度

6.4.1 で示したスキーム 1 および OH ラジカル, フェノール生成物の収支から次式が得られる。

$$\frac{dX}{dt} = GI - (k_{11}C_{Phf} + k_{12}C_{HQf} + k_{13}C_{PCf} + k_{14}C_{HHf} + k_{15}C_{UDf})X - \frac{X}{\tau_r} \quad (6.10)$$

$$\frac{dC_{Phf}}{dt} = \frac{C_{Phe} - C_{Phf}}{\tau_r} - k_{11}C_{Phf}X \quad (6.11)$$

$$\frac{dC_{HQf}}{dt} = \frac{C_{HQe} - C_{HQf}}{\tau_r} + p_{HQ}k_{11}C_{Phf}X - k_{12}C_{HQf}X \quad (6.12)$$

$$\frac{dC_{PCf}}{dt} = \frac{C_{Pce} - C_{PCf}}{\tau_r} + (1 - p_{HQ})k_{11}C_{Phf}X - k_{13}C_{PCf}X \quad (6.13)$$

$$\frac{dC_{HHf}}{dt} = \frac{C_{HHe} - C_{HHf}}{\tau_r} + q_{HH}k_{12}C_{HQf}X + r_{HH}k_{13}C_{PCf}X - k_{14}C_{HHf}X \quad (6.14)$$

ただし, $\tau_r = V_r / F_c$, C_{Ph} , C_{HQ} , C_{HH} および C_{UD} はフェノール, ハイドロキノン, ピロカテコール, ハイドロキシハイドロキノンおよび定量不可能な成分 (ピロガロールも含む) の濃度を示している。X は OH ラジカル濃度をあらわしている。p_{HQ}, q_{HH}, r_{HH} は生成物のスキーム 1 における生成比を示すもので, それぞれ 0.40, 0.61, および 0.48 である。生成物の OH ラジカルに対する反応性はフェノールと大体等しい。すなわち $k_{12} \sim k_{15} \approx k_{11}$ である。(6.10) 式の右辺第 3 項は小さいので無視できる。ラジカル, フェノールおよび生成物の濃度について定常状態を仮定すれば (6.10) ~ (6.14) 式は次のようにあらわせる。

$$\gamma_{Phf} = \frac{\gamma_{Phe}}{1 + KD_{Aj}} \quad (6.15)$$

$$\gamma_{HQf} = \frac{\gamma_{HQe} + p_{HQ}KD_{Aj}\gamma_{Phf}}{1 + KD_{Aj}} \quad (6.16)$$

$$\gamma_{PCf} = \frac{\gamma_{Pce} + (1 - p_{HQ})KD_{Aj}\gamma_{Phf}}{1 + KD_{Aj}} \quad (6.17)$$

$$\gamma_{HHf} = \frac{\gamma_{HHe} + q_{HH} K D_{Aj} \gamma_{HQf} + \gamma_{HH} K D_{Aj} \gamma_{PCf}}{1 + K D_{Aj}} \quad (6.18)$$

また、各物質についてカラム内の物質収支から次式が成立する。

$$\gamma_e = \frac{\gamma_i}{\nu} + \left(1 + \frac{1}{\nu}\right) \gamma_f \quad (6.19)$$

ただし、 γ_{Ph} 、 γ_{HQ} 、 γ_{PC} および γ_{HH} はフェノール、ヒドロキノン、ピロカテコールおよびヒドロキシヒドロキノンの濃度をフェノール初濃度 C_{Pho} で割った値である。K は G/C_{Pho} で定義される。多段式反応器では γ_i は次の反応管の γ_i に等しい。(6.15) ~ (6.19) 式により計算をおこなった結果および実験結果を Fig. 6.9 に示した。実験結果は計算結果と良く一致している。

6.4.3 気泡塔反応器内における酸素消費速度

酸素消費量 A_{oc} を塔内における酸素の収支にもとづいて次式により算出した。

$$A_{oc} = \Sigma \frac{F_c (Y_p - Y_f)}{F} \quad (6.20)$$

計算結果を Fig. 6.10 に示した。酸素消費量は、吹き込みガス中の酸素濃度が大きい場合では、線量に対してほぼ直線的に増加し、直線のかたむきは酸素濃度が高いほど、また、照射電流が小さいほど大きく、その値は $1.72 \times 10^{-3} \text{ mol}/\ell \cdot \text{Mrad}$ に収束する。アントラキノン染料の分解では酸素消費の G 値は OH ラジカル生成の G 値 2.7 にはほぼ等しかったがフェノールの分解では酸素消費の G 値は 1.7 であった。G 値がこのような小さいのは酸素消費により酸化物が生成する以外に (6.6) 式に示される $HO_2 \cdot$ が再結合して過酸化水素となり、酸素を放出するような反応があるためと考えられる。¹⁰²⁾

フェノールおよびヒドロキノン、ピロカテコールなどに対する OH ラジカルの付加反応速度は非常に大きく、^{107), 109)} また線量率が高い場合では OH 付加物は二分子反応により消滅する。したがって OH 付加物の濃度 $C_{PA \cdot}$ は次式であらわされる。

$$\frac{dC_{PA \cdot}}{dt} = GI - k_0 C_{PA \cdot} Y_f - k_f C_{PA \cdot}^2 \quad (6.21)$$

ここで GI は OH 付加物の生成速度であるが、これは OH ラジカルの生成速度に等しい。 k_0 と k_f は OH 付加ラジカルと酸素との反応および OH 付加ラジカル間の二分子結合の速度定数である。酸素の収支から次式が得られる。

$$V_r k_0 Y_f C_{PA \cdot} \sigma_r = F_c (Y_p - Y_f) \quad (6.22)$$

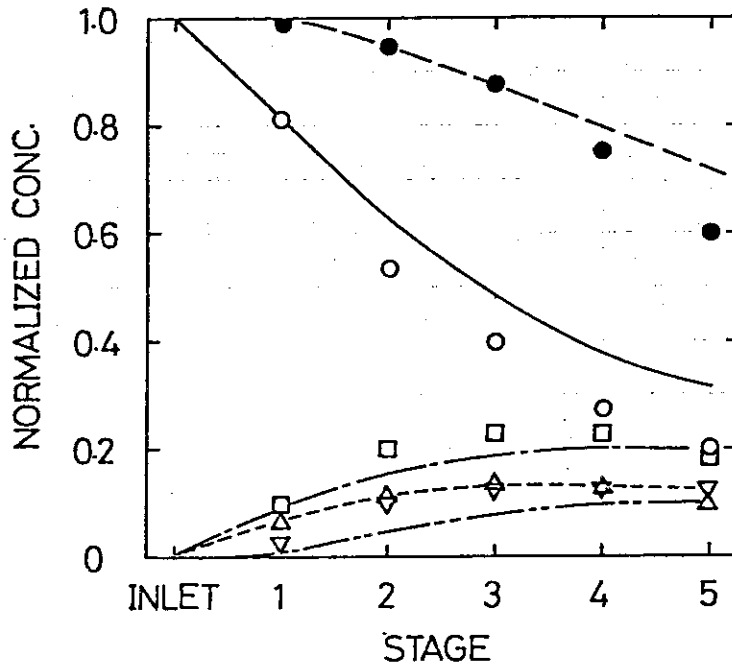


Fig. 6.9 Concentrations of phenol and products in the oxygenated system

The first symbol is for experimental values and the second is for calculated values: phenol (○, —), pyrocatechol (□, ---), hydroquinone (△, ----), hydroxyhydroquinone (▽, -.-.-). Irradiation current 2 mA, solution feed rate 2.5 l/min.

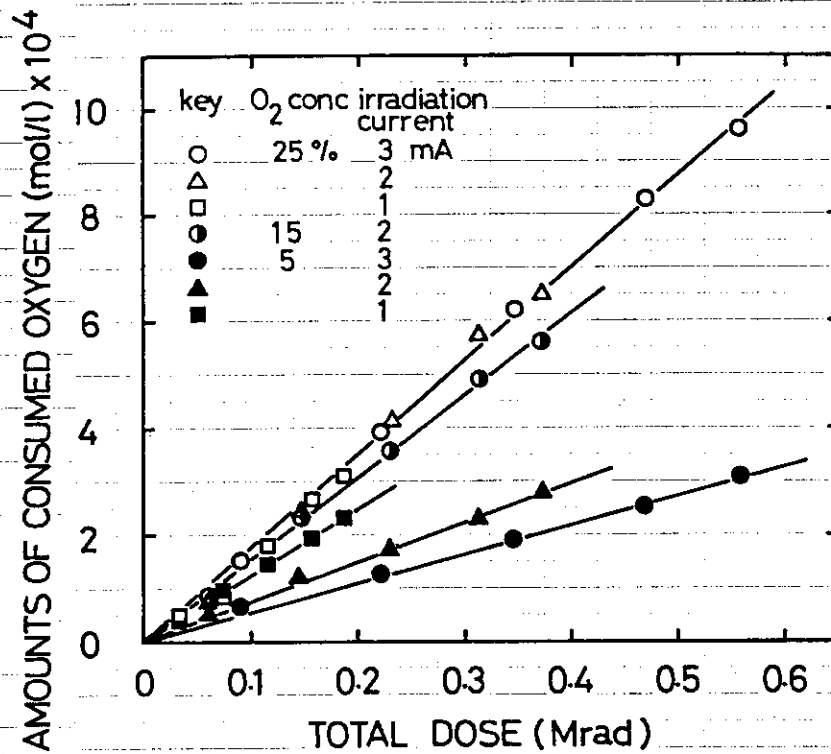


Fig. 6.10 Amounts of consumed oxygen for various experimental conditions

ここで σ_r は酸素消費のG値のOHラジカル生成のG値に対する比で、計算によれば0.63である。

C_{PA} について定常状態を仮定すれば(6.21)、(6.22)式より次式が得られる。

$$\frac{D_{Aj}}{\alpha_j Y_{fj}} = \frac{1}{\sigma_r G} \left(1 + \frac{a}{\sigma_r} \frac{\alpha_j}{\tau_{Yj} Y_{fj}} \right) \quad (6.23)$$

ここで、

$$\alpha_j = \frac{Y_{ej} - Y_{fj}}{Y_{fj}} \quad (6.24)$$

$$a = \frac{k_t}{k_0^2} \quad (6.25)$$

Fig. 6.11に $D_{Aj}/(\alpha_j Y_{fj})$ と $\alpha_j/(\tau_{Yj} Y_{fj})$ との関係を示した。実験結果はばらついてはいるが、最小自乗法により直線をひくと、切片およびかたむきは、それぞれ、 $5.71 \times 10^2 \text{ Mrad} \cdot \ell / \text{mol}$ 、および $5.06 \times 10^3 \text{ Mrad} \cdot \text{sec}$ となる。切片の値からOH付加物生成のG値を算出すると2.7となり、OHラジカル生成のG値と一致した。 k_t/k_0^2 は直線のかたむきから $5.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{sec} / \ell$ と計算される。OH付加ラジカルの酸化への利用効率 ϕ は(6.21)、(6.22)式より次式であらわされる。

$$\phi = \frac{k_0 C_{PA} \cdot Y_f}{GI} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{k_t}{k_0^2} \cdot \frac{GI}{Y_f^2}}} \quad (6.26)$$

Fig. 6.12に ϕ と Y_f との関係を計算した結果を示した。同一酸素濃度における ϕ は線量率が大きいほど小さくなる。アシッドブルー40の場合では ϕ は Y_f のみに依存したが、これはアシッドブルー40では付加ラジカルが1分子反動的に消滅するためであった。一方、フェノールの場合では(6.26)式からわかるように ϕ は線量率に依存する。これは、フェノールの場合では付加ラジカルが2分子結合によって消滅する要素も含まれていることによる。Fig. 6.12から明らかのように同一の ϕ を得るために必要な溶存酸素濃度は線量率を高くするほど大きくする必要があり、たとえば $\phi = 0.8$ とするためには線量率が0.5および5 Mrad/secでは、それぞれ、 1.6×10^{-4} および $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} / \ell$ 、すなわち、5.1および16 ppmの溶存酸素濃度が必要となる。

6.5 結 言

前章と同様、EA-DBRシステムの効果を実証するためフェノールの分解実験をおこなった。最初にガンマ線を用いてフェノールの水中における分解経路を明らかにし、つづいて、多段二重管式気泡塔反応器により分解実験をおこない、液中のフェノール、生成物濃度の収支および酸素

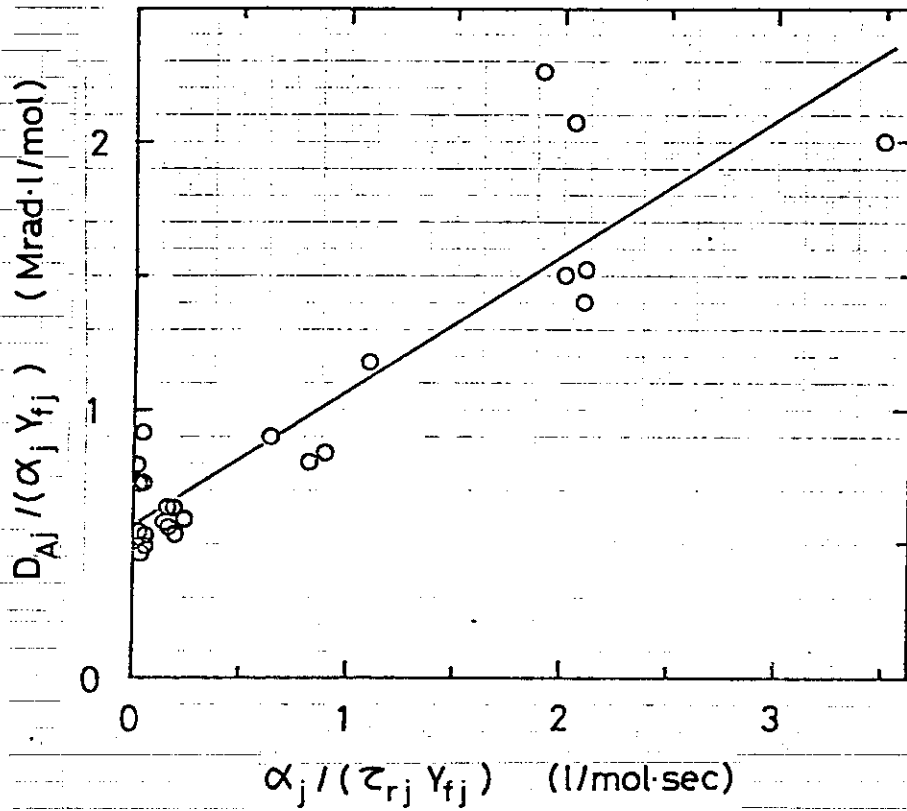


Fig. 6.11 $D_{Aj} / (\alpha_j Y_{fj})$ vs. $\alpha_j / (\tau_{rj} Y_{fj})$

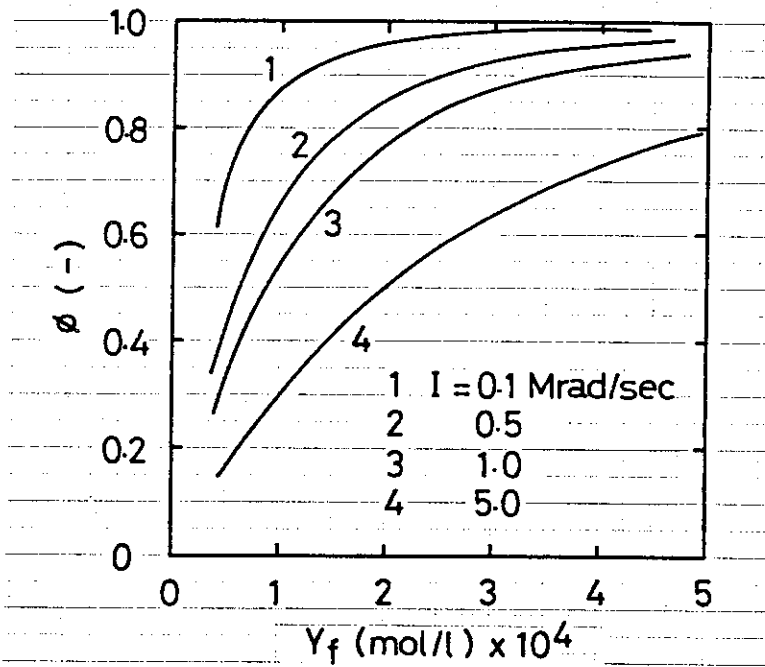
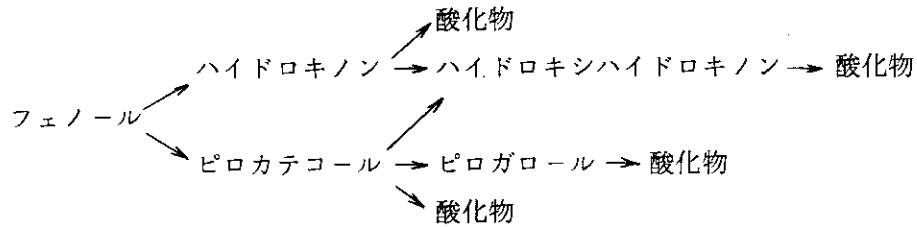


Fig. 6.12 ϕ vs. Y_f for phenol

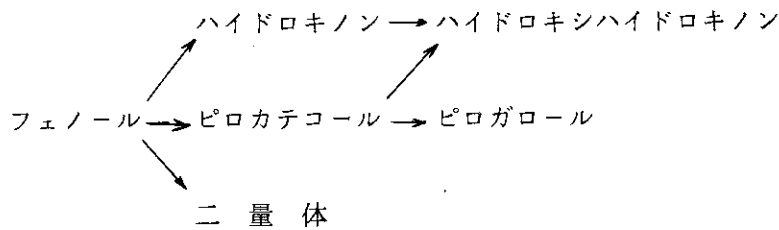
消費速度について検討した。結果を要約すると、

- (1) 酸素存在下および非存在下ではガンマ線照射により下記のスキームで反応が進行する。

スキーム1 (酸素存在下)



スキーム2 (酸素非存在下)



- (2) 多段二重管式気泡反応器内における酸素存在下のフェノールおよび各生成物濃度はガンマ線により得られた反応スキームおよび速度を用いて算出した値と良好な一致を示した。このことは反応速度式と物質収支式が妥当なものであったことを意味する。
- (3) 反応器内における酸素消費量は吹き込みガス中の酸素濃度が大きい場合では線量に対してほぼ直線的に増加し、直線のかたむきは酸素濃度が高いほど、また、照射時の線量率が大きいほど大きかった。
- (4) 照射によって生成したOHラジカルの酸化への利用効率 ϕ は線量率 I (Mrad/sec), および溶存酸素濃度 Y_f (mol/l) の関数として次式であらわされることが明らかとなった。

$$\phi = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 6.29 \times 10^{-8} \frac{1}{Y_f^2}}}$$

第7章 活性汚泥法と放射線法による廃水のハイブリッド処理システム

7.1 緒言

第5, 6章ではモデル廃液として単一物質を水に溶解させたものを主として用い, EA-DBRシステムが有効であることを示したが, 5.3でも述べたように実際の廃水中には種々の物質が混在している。染料水溶液を例にとれば, 染料の脱色は水の放射線分解により生成するOHラジカル, 水和電子などの活性種が染料分子と反応することによって引き起こされる。これらの活性種は染色工場の廃水中に含有されている染料以外の物質, たとえば, 界面活性剤などとも反応するので染色廃水をそのまま放射線照射すると脱色に対する放射線エネルギーの利用効率が低下する。水に溶解している有機物は放射線照射により最終的には水と二酸化炭素にまで分解される。したがって放射線照射に要するコストが充分安ければ照射のみによって染料や共存有機物を水と二酸化炭素に分解することもでき, その方がスラッジなどの後処理の必要もなく優れた処理法といえる。しかし, 照射コストは現在のところ, 必ずしも安くないので, 従来の安価な方法で除去できる物質をも放射線により処理するのは不利である。したがって染色廃水の場合に限らず, 放射線法は従来法と併用することを考えるべきである。作本らはPVA水溶液を照射した後, 硫酸第二鉄を添加して凝集沈澱させることにより, 水溶液のTOCを著しく減少させ得ることを見出している。¹¹⁰⁾ また, Mannは活性汚泥とガンマ線照射との併用による廃水処理システムを提案し, この方法によれば, バクテリアの殺菌, ビールスの不活性化が可能なこと, 微生物分解の困難な界面活性剤の分解も可能であることを述べている。¹¹¹⁾

本章では染料の脱色反応を取り上げBOD値を与える物質が共存するときの照射による脱色速度の変化, 液をあらかじめ活性汚泥処理して照射した場合の全有機物濃度と脱色速度との関係を調べ, 有機物共存下における照射エネルギーの利用効率について検討した。¹¹²⁾ さらにEA-DBRシステムにおいて, 活性汚泥処理法を併用する場合, 照射エネルギーを低減化するプロセス構成のあり方について検討した結果を述べる。

7.2 実験方法

7.2.1 液の調整

染料は日本化薬製アシッドレッド265, 共存有機物としては東京化成工業KK製のグルコースおよび和光純薬工業KK製の可溶性デンプンを蒸留水または水道水に溶解して用いた。染料濃度は100ppmで一定としたが, 共存有機物濃度は種々に変化させた。

7.2.2 活性汚泥処理

活性汚泥は住宅下水中より採取した種汚泥をグルコース, ペプトン(極東製薬工業KK製), リン酸一カルウム(関東化学KK製)をそれぞれ等濃度とした液で馴養したものを用いた。所定

濃度に調整した染料水溶液にペプトンおよびリン酸一カリウムを、共存物質がグルコースの場合では、それぞれ、250 および 50 ppm, また可溶性デンプンの場合では 500 および 100 ppm となるように添加した。このように調整した液の約 200 ml を内容積 300 ml のガス洗浄ビンに入れ、汚泥を MLSS (Mixed Liquor Suspended Solid) にして 200 ppm 添加した後、25 °C の恒温槽中で 200 ml/min のエアレーションをおこなった。

7.2.3 放射線照射

放射線照射はコバルト 60 のガンマ線により 10^5 rad/hr の線量率でおこなった。活性汚泥処理をおこなわない液はそのまま、活性汚泥処理をおこなったものはポアサイズ 1 μ のメンブランフィルター (富士写真フィルム KK 製) で濾過した後、ガス洗浄ビンに入れ、照射中には 100 ml/min の速度で酸素を吹き込んだ。

7.2.4 分析

液中の染料濃度は島津製作所製の分光器 UV-200 により、542 nm における吸収から求めた。また、有機物濃度は同製作所製の TOC アナライザー 10 A により測定した。

7.3 実験結果

7.3.1 グルコース存在下の脱色

Fig. 7.1 に共存有機物としてグルコースを添加し、その濃度を变化させた場合における線量と脱色率 η との関係を示した。図からわかるようにアシッドレッド 265 のみの場合では 90 % 脱色するのに 0.27 Mrad 程度の線量で良いが、脱色速度はグルコース濃度の増加と共に低下する。

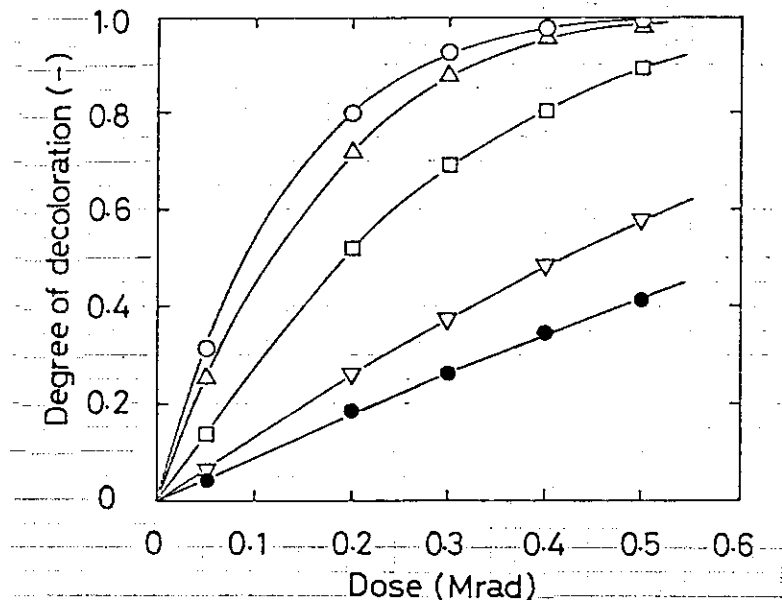


Fig. 7.1 Degree of decoloration for various glucose concentrations

(○) dye only, (△) glucose conc. 30 ppm,
(□) 100 ppm, (▽) 500 ppm, (●) 1000 ppm.

反応初期における脱色速度はグルコースが1000 ppm共存するとき、染料のみの場合の1/7, 100 ppmのときでも1/2以下に低下している。

グルコースが500 ppm共存する染料水溶液を活性汚泥処理したときの処理期間と TOC 減少率との関係は、精製水を用いると1日で約60%, 4日で80%であり、水道水を用いるとそれぞれ80, 85%であった。この差は水中に含有されている金属などの微量成分によると考えられる。なお、染料のみの TOC は染料濃度が100 ppmのとき27 ppmであった。活性汚泥処理後の染料濃度は Table 7.1 に示すように、処理期間が1日ではほとんど変化せず、4日後に精製水中で5%, 水道水中でも13%程度が減少するにすぎず、活性汚泥による分解の困難さがわかる。

Table 7.1 Dye concentration in solution treated by activated sludge

Period of treatment (day)	Normalized conc. of dye	
	Distilled water	City water
0	1.00	1.00
1	1.01	1.00
2	0.99	0.95
4	0.95	0.87

Fig. 7.2 は活性汚泥処理により共存有機物を除去した後に照射したときの線量と脱色率との関係を示したものである。1日の処理でも脱色の初期速度は処理前の4倍となり、染料のみの水溶液を照射したとき得られる速度に近づいている。

7.3.2 可溶性デンプン存在下の脱色

Fig. 7.3 は染料水溶液に可溶性デンプンが共存するときの線量と脱色率との関係を示したものである。脱色の初期速度はデンプン濃度が1000 ppmのとき染料のみが存在するときの約1/3で、グルコースが共存する場合に比べ、同一濃度 (ppm) における影響は小さい。染料水溶液中に可溶性デンプンが1000 ppm共存するとき、活性汚泥処理による TOC 減少率は、精製水を用いた場合では1日で約30%, 5日で75%であった。また、水道水を用いた場合では、それぞれ50%および90%であり、グルコースの場合と同様、水道水中の方が高い分解速度を示した。

活性汚泥処理後の染料水溶液を照射したときの脱色速度は、グルコースが共存する場合と同様、処理期間が長いほど大きくなった。

7.4 考 察

7.4.1 共存物存在下の脱色速度

アシッドレッド 265 の脱色反応は (3.3) ~ (3.6) 式に示した反応によっておこる。式中の

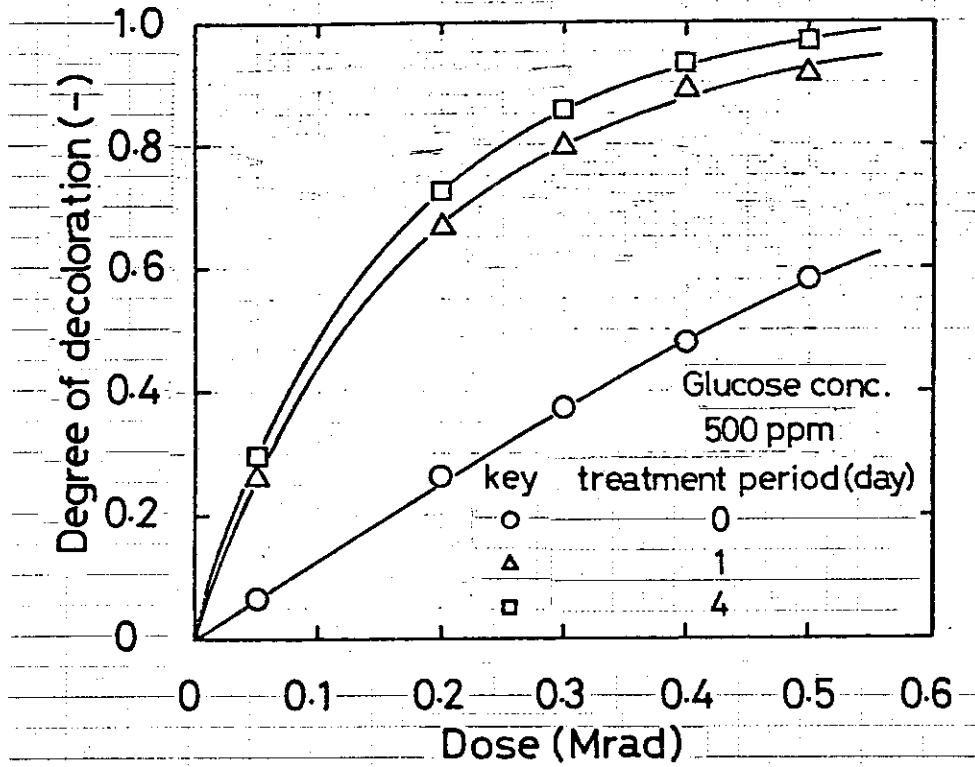


Fig. 7.2 Decoloration of solutions treated by activated sludge

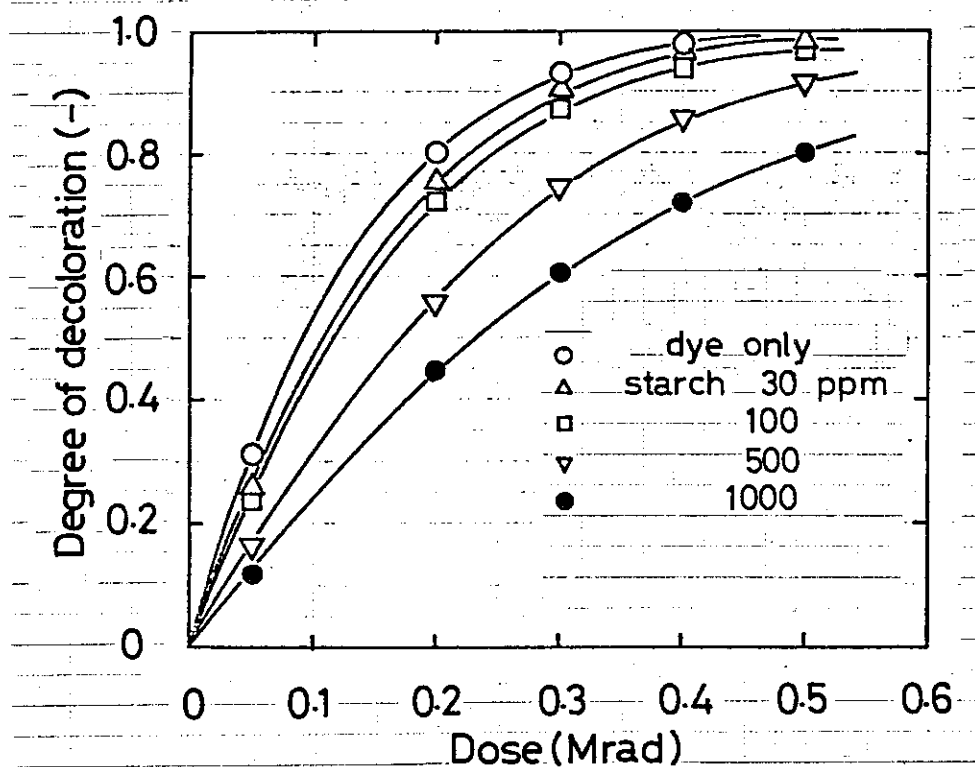


Fig. 7.3 Decoloration for various starch concentrations

Xはアシッドレッド 265 の場合ではOHラジカルを意味するが、このOHラジカルは(3.15)式に示すように染料以外の共存有機物とも反応する。グルコースや可溶性デンプン存在下では脱色率は低下することが実験的に知られたので(3.15)式中のM \cdot には染料を脱色する作用はないと考えられる。

バッチ反応器中におけるラジカルの収支は次式であらわされる。

$$\frac{dX}{dt} = GI - (k_1 + k_2) C_A X - k_m C_M X - k_3 C_B X \quad (7.1)$$

脱色速度は次式であらわされる。

$$\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A X \quad (7.2)$$

反応初期を考えると、(7.1)式の右辺の第4項は無視できる。また、ラジカル濃度は非常に短時間で定常に達するので右辺を零とおきXを求め、(7.2)式に代入して整理すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{G_{dec}} &= \frac{1}{G_{OH}} \left(1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_m}{k_2} \cdot \frac{C_{MO}}{C_o} \right) \\ &= \frac{1}{G_{OH}} \{ K_a + K_b (C_{Ts} - C_{Td}) \} \end{aligned} \quad (7.3)$$

ただし、 G_{dec} および G_{OH} は脱色およびOHラジカル生成のG値、 C_o 、 C_{MO} は染料および共存有機物の初濃度 (mol/l)、また、 C_{Td} 、 C_{Ts} は染料、および染料と共存有機物を含めた合計のTOCであり、 K_a 、 K_b は次式であらわされる。

$$K_a = 1 + \frac{k_1}{k_2} \quad (7.4)$$

$$K_b = \theta \frac{k_m}{k_2} \quad (7.5)$$

θ は共存物質のTOCからモル濃度への換算係数を C_o で割った値である。Fig. 7.4は実験結果から求めた G_{dec} の逆数と液のTOCとの関係を示したものである。図中の○印はグルコースが共存する場合で活性汚泥処理をおこなわなかったとき、●印は活性汚泥処理をおこなったときの結果である。△および▲印は可溶性デンプンが存在する場合の結果である。○、△印については同一切片でかたむきの異なる直線が得られており、(7.3)式に示した関係が良く成立している。一方、●印は○印の直線の下に、▲印は△印の直線のまわりにばらつく傾向が得られている。これは活性汚泥処理するとグルコースや可溶性デンプンがもとの物質から変化するため θ や k_3 の

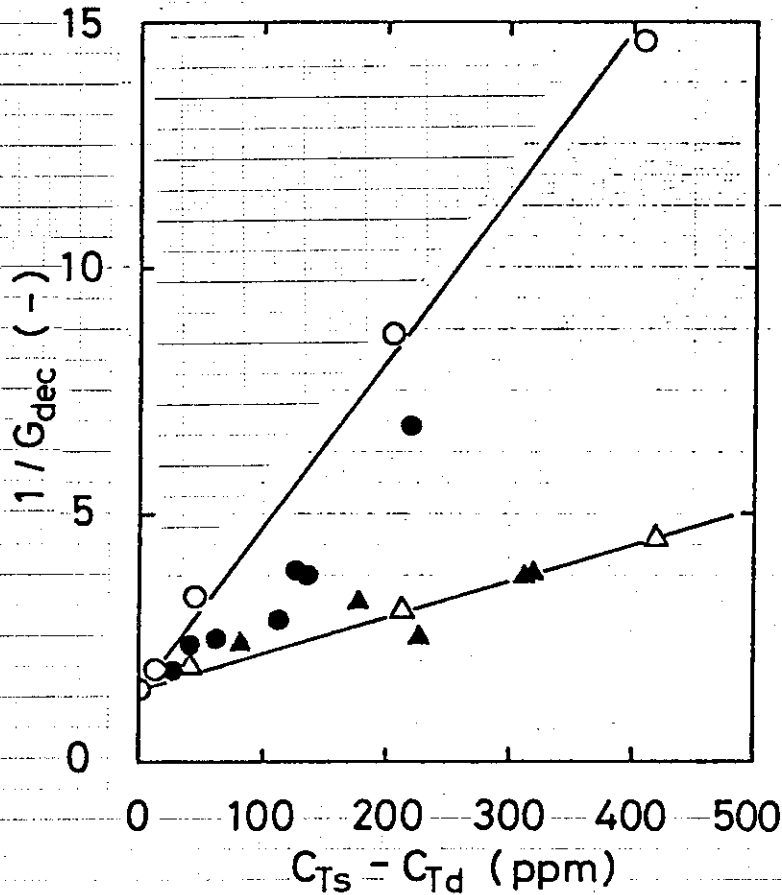


Fig. 7.4 $1/G_{dec}$ vs. TOC

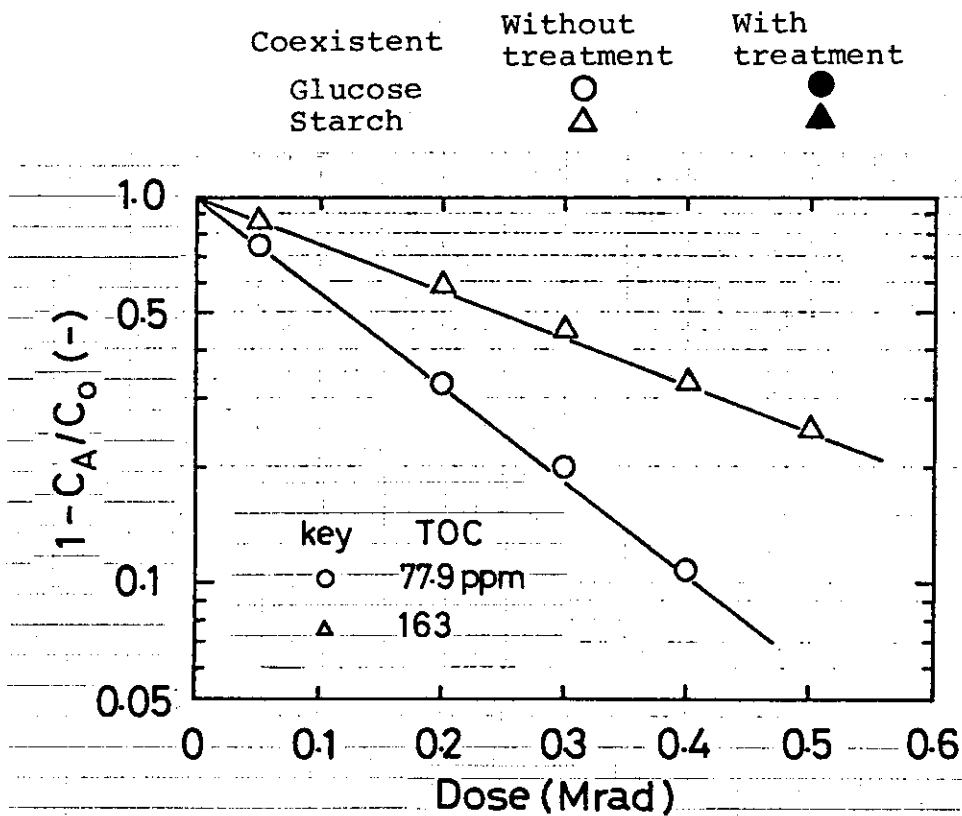


Fig. 7.5 $1 - C_A/C_0$ vs. dose

値が、若干、変化することによって考えられる。図から液の TOC の減少によって、 G_{dec} は BOD 値を与える物質が共存しない場合の値へと近づいていくことがわかる。なお、可溶性デンプンではグルコースに比して直線のかたむきが小さいが、これは高分子であるため、グルコースと同一 TOC でも分子数が少ないことが主たる理由と考えられる。

7.4.2 放射線エネルギーの脱色への利用効率

Fig. 7.5 は初期 TOC が 360 ppm の液を、それぞれ、16 および 24 時間活性汚泥処理し、その後、照射したときの結果を片対数プロットしたもので、横軸に線量、縦軸に $(1 - \text{脱色率})$ をとってある。照射開始時の TOC は 163 ppm (16 時間処理) および 77.9 ppm (24 時間処理) である。図から明らかのように、ほぼ、直線関係が得られている。○印および△印の脱色の G 値は、それぞれ、0.55, 0.27 で○印は△印の 2 倍の値である。同一脱色率、たとえば 80 % のとき、○印では線量が 0.29, △印では約 2 倍の 0.58 Mrad 必要である。Table 7.2 に Fig. 7.5 で示した実験結果から同一脱色率を得るのに必要な線量の比を算出したものを示した。活性汚泥処理をおこなわない液では染料のみの場合の 6 倍もの線量が必要である。先に述べたように、液中に染料のみが存在するとき、照射によって生成した OH ラジカルはすべて染料分子を攻撃する。一方、共存物が存在するとき、OH ラジカルはこれらの物質をも攻撃するので、放射線エネルギーの脱色に利用される割合は低下する。Table 7.2 に示したように染料のみが存在する場合の放射線エネルギーの脱色への利用効率を 1 とすれば、活性汚泥処理をおこなわないときでは $1/6.0$ であるが、この値は活性汚泥処理によって液の TOC が減少するにつれて次第に 1 に近づく。

Table 7.2 Efficiencies of radiation energy utilization for various periods of treatment by activated sludge

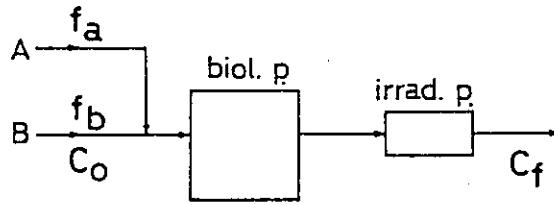
Period of treatment (day)	TOC (ppm)	$1/G_{dec}$ (-)	Relative dose (-)	Energy utilization (%)
0	231	8.67	6.00	17
1	77.9	1.83	1.26	79
4	54.5	1.51	1.04	96
0*	27.7	1.45	1.00	100

* Dye solution without coexistent

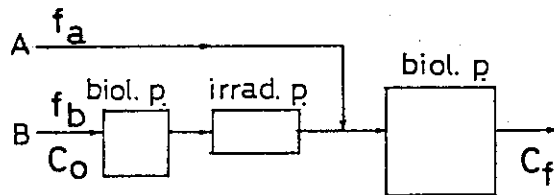
7.5 活性汚泥法と放射線法によるハイブリッド処理におけるプロセス構成

染色工場における加工プロセスでは未染着染料の他に種々の BOD, COD 値を与える物質、酸、アルカリ液などが排出される。実際の廃水処理ではこれらのすべてを考慮したプロセス構成を検討することが必要である。しかし、ここでは例として糊抜工程にみられるような、主として

BOD, COD 値を与える物質を含有する排水と染色工程におけるような, 染料および BOD, COD 値を与える物質を含有する排水を活性汚泥法と放射線法とにより処理するプロセスを考える。便宜上, Fig. 7.6 に示すように A 工程から流量 f_a で染料以外の有機物のみ, B 工程から流量 f_b で染料 (濃度 C_0) と有機物が排出されているとしたとき, 染料の排出濃度を最終的に C_f とするために必要な照射線量を次の二つのプロセス構成について比較する。



(a) CASE I



(b) CASE II

Fig. 7.6 Hybrid systems with biological and radiation treatment processes

Case I A, B 工程からの排水を一緒にして活性汚泥処理した後, 放射線により処理する。(Fig. 7.6 a)

Case II B 工程からの排水を先ず活性汚泥処理した後, 放射線により処理する。この排水を A 工程からの排水と混合し, さらに活性汚泥処理して放流する。(Fig. 7.6 b)

照射前後の染料濃度を C_{ai} , C_{bi} , 共存有機物濃度を C_M とする。実際には廃水中には共存有機物として種々の物質が含有されているのが普通であるが, これらの物質の活性種に対する反応性は同一であるとして計算をおこなう。酸素供給が充分で, かつ, 液の循環流量が大きい場合, 反応器内染料濃度は反応器を完全混合型として計算した場合と大体等しい。そこで, ここでは計算の便宜上, 1 段の完全混合型反応器を想定して解析を進める。

必要照射線量は (7.1), (7.2) 式より次式で与えられる。

$$C_{ai} - C_{bi} = p_m qGD \tag{7.6}$$

ここで

$$p_m = \frac{\alpha \frac{C_{bi}}{C_{ai}}}{\alpha \frac{C_{bi}}{C_{ai}} + (1 - \alpha) \frac{C_{ai} - C_{bi}}{C_{ai}} + \beta \frac{C_M}{C_{ai}}} \tag{7.7}$$

q , α , β は, それぞれ, (3.24), (3.25), (3.26) 式であらわされる。また, $G = 281 \times 10^{-3}$ (mol/ $\ell \cdot$ Mrad) である。

Case I $C_{bi} = C_f$ であり, また, 反応器入口における染料濃度 C_{ai} は次式で与えられる。

$$C_{ai} = \frac{f_b}{f_a + f_b} C_o \quad (7.8)$$

活性汚泥処理後の共存有機物濃度を C_{M1} とすれば C_{ai} を C_f にするための必要線量 D_{c1} は (7.6) 式より

$$D_{c1} = \frac{\frac{f_b}{f_a + f_b} C_o - C_f}{qG} \cdot \frac{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{C_f}{C_o} + (1 - \alpha) \left(1 - \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{C_f}{C_o}\right) + \frac{f_a + f_b}{f_b} \beta \frac{C_{M1}}{C_o}}{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{C_f}{C_o}} \quad (7.9)$$

で与えられる。

Case II $C_{ai} = C_o$ であり, 放流水中における着色物濃度を C_f にするためには照射後の着色物濃度 C_{bi} を次式に示す値にすることが必要である。

$$C_{bi} = \frac{f_a + f_b}{f_b} C_f \quad (7.10)$$

最初の活性汚泥処理後の共存有機物濃度を C_{M2} とすれば必要線量 D_{c2} は次式で与えられる。

$$D_{c2} = \frac{C_o - \frac{f_a + f_b}{f_b} C_f}{qG} \cdot \frac{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{C_f}{C_o} + (1 - \alpha) \left(1 - \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{C_f}{C_o}\right) + \beta \frac{C_{M2}}{C_o}}{\alpha \frac{f_a + f_b}{f_b} \frac{C_f}{C_o}} \quad (7.11)$$

Case I と II との必要放射線源出力の比 λ は

$$\lambda = \frac{(f_a + f_b) D_{c1}}{f_b D_{c2}} = \frac{\beta \left(1 + \frac{f_a}{f_b}\right) \frac{C_{M1}}{C_o} + \epsilon}{\beta \frac{C_{M2}}{C_o} + \epsilon} \quad (7.12)$$

ただし,

$$\varepsilon = \alpha \left(1 + \frac{f_a}{f_b}\right) \frac{C_f}{C_o} + (1 - \alpha) \left\{1 - \left(1 + \frac{f_a}{f_b}\right) \frac{C_f}{C_o}\right\} \quad (7.13)$$

であらわされる。上式から明らかなように λ はCase IおよびIIにおける照射時の染料濃度に対する共存有機物濃度の比によって決定される。この比が大きければ、すなわち $(1 + f_a/f_b) \cdot C_{M_1}/C_{M_2} > 1$ であれば $\lambda > 1$ となる。この場合、Case IIの方が放射線源の容量は小さくて良いことになる。Fig. 7.7に $C_{M_1} = C_{M_2} = C_M$ として λ と C_M との関係を計算した例を示した。ただし、脱色率を90%とし、 q , α , β/C_o はガンマ線による実験結果より算出した値0.26, 0.50, 6×10^{-3} を用いた。 f_a/f_b が大きく、また C_M も大きいとき、たとえば、それぞれ、20および100のときでは λ は12となり照射に必要な線源容量に12倍もの差を生じる。このようにCase IIの方が線源容量を小さくできる点で非常に有利である。Fig. 7.8に $C_{M_1} = 20$ ppmとしたときの C_{M_2}/C_{M_1} と λ との関係を示した。ただし、他の計算条件はFig. 7.7と同様である。 f_a/f_b が大きい場合では C_{M_2}/C_{M_1} が大きくても λ は1以上となる。たとえば、 $f_a/f_b = 20$ のときでは $C_{M_2}/C_{M_1} = 8$ でも $\lambda = 2$ となる。これはCase IIの最初の活性汚泥処理槽通過後のTOCが160 ppm程度であっても、なお、Case IIの方が1/2の線源容量で良いことを意味する。工程Bからの有機物濃度が低ければ照射前に活性汚泥処理を行なう必要がないことも有り得る。しかし、一般に照射装置の容量を低減化することによる設置コストやランニングコストの減少は大きいので活性汚泥処理槽を1つ余分に設置しても照射線量の低減化が可能な方法を採用することが有利であろう。

7.6 結 言

本章では、放射線法と活性汚泥法の併用による廃水処理について検討をおこなった。処理対象としてはアシッドレッド 265 と可溶性デンプンあるいはグルコースが共存するモデル廃液を用い、活性汚泥法と放射線法とを用いて処理実験をおこない、照射エネルギーの利用効率について検討した。また、EA-DBR システムにおいて活性汚泥法と放射線法とを併用する場合、照射エネルギーを低減化するプロセス構成のあり方について検討した。結果を要約すると、

- (1) アシッドレッド 265 の脱色効率は共存物の存在によって低下した。この低下の程度は共存物と活性種との反応性が高いほど大きいことが明らかとなった。
- (2) アシッドレッド 265 は活性汚泥処理によっては、ほとんど、濃度の減少は観察されなかったが、共存有機物は分解されるのでTOCは減少した。この状態で照射をおこなうと放射線エネルギーの利用効率は向上することが明らかとなった。
- (3) 染色工場の糊抜工程におけるような、主として、BOD, COD 値を与える物質を含有する廃水と染色工程におけるような染料、およびBOD, COD 値を与える物質を含有する廃水を活性汚泥法と放射線法とにより処理する場合、条件によって異なるが、多くの場合では染色工程の廃水を先ず活性汚泥処理して照射し、その後、糊抜工程の廃水と一緒にして活性汚泥処理する方式が照射線量を小さくできる点で有利であることを明らかにした。

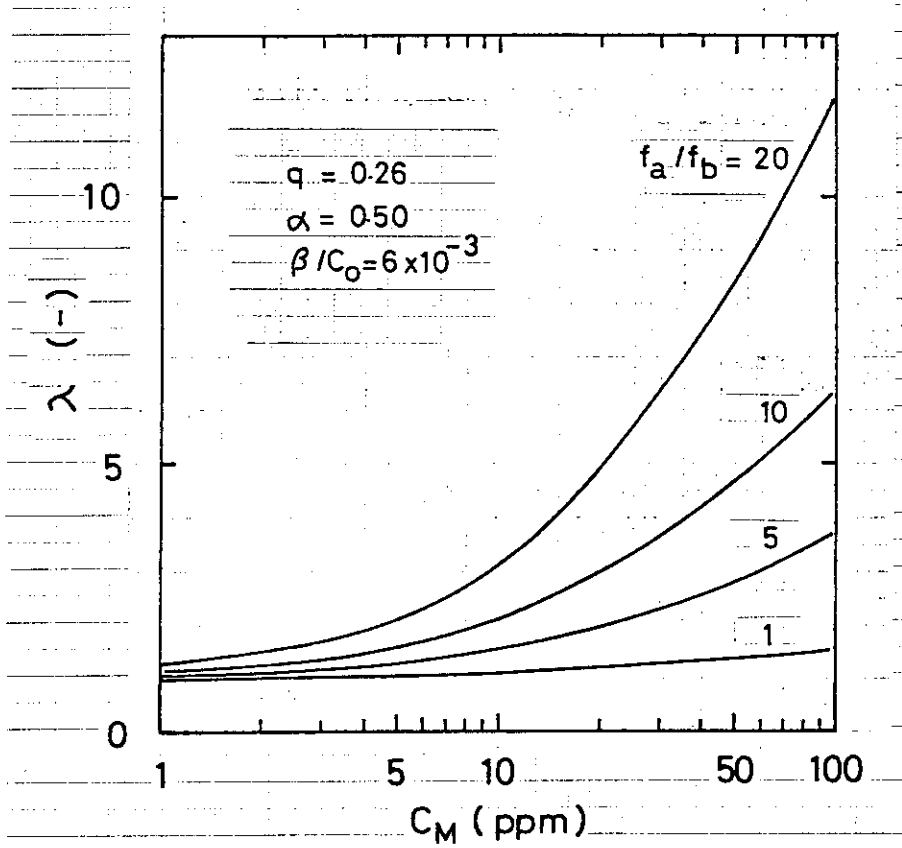


Fig. 7.7 λ vs. C_M

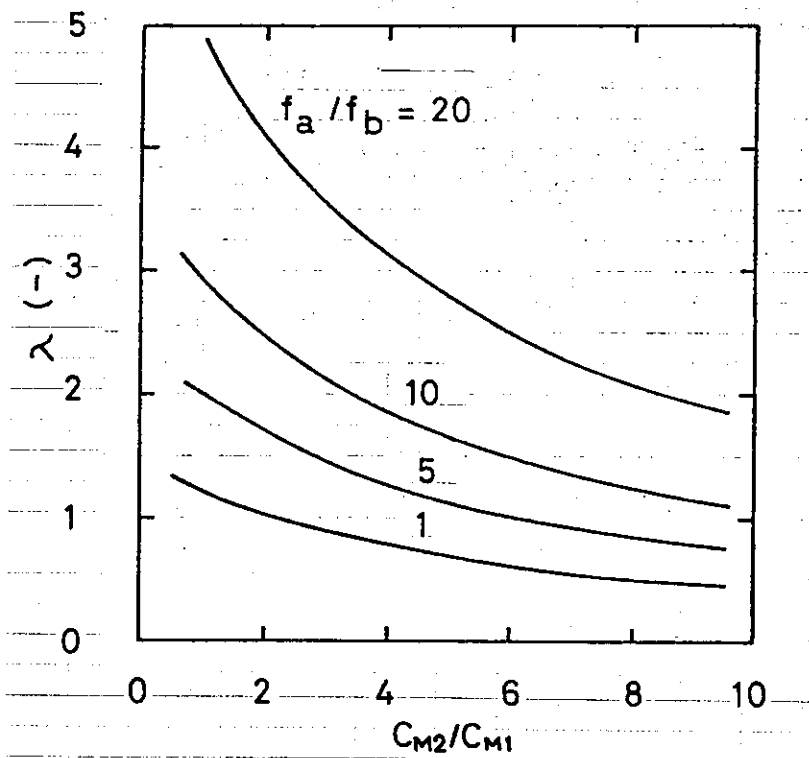


Fig. 7.8 λ vs. C_{M2}/C_{M1}

第 8 章 結 論

公害処理に放射線を利用しようという試みは古くからなされてきた。特に、最近の原子力発電所の増加に伴って増加しつつある使用済燃料の冷却期間の利用，燃料再処理の過程で生成するラジオアイソトープの有効利用，さらには電子加速器製造技術の進歩による大出力で長時間運転可能な加速器の出現などの点から公害処理における放射線利用への関心が急速に高まってきている。

放射線による廃水処理法は、(1)毒性物質，難分解性物質を容易に処理することができる，(2)照射線量を増せば汚濁物質は炭酸ガスと水にまで分解するので，活性汚泥法のように処理すべき必要のあるスラッジの副生のような問題を生じない，(3)負荷変動にも強いことなど，いくつかのすぐれた特長を有している。しかしながら，放射線法による廃水処理に関する従来の研究は，汚濁物の変性，分解の可能性あるいはその機構を検討した基礎的研究がほとんどで，プロセス的，工学的見地からおこなわれた研究は非常に少ない。

放射線による廃水処理プロセス用の線源としては大量処理可能な容量を有することが必要で，種々の線源の開発および生産の見通し，廃水処理に対する社会的要求の緊急性，ならびに取り扱い上の安全性と制御性，処理コストなどを考え合わせると，当面は電子加速器が有利であるとの結論に達した。

放射線による廃水処理においては酸素存在下で放射線照射をおこなうことが汚濁物の分解を促進する上で重要である。しかし，電子線を液相反応に利用する場合には，電子線の水中での飛程が短いこと，飛程内の線量率が非常に高いため反応に必要な酸素が不足した状態，あるいは，汚濁物質が消費しつくされた状態で照射され，放射線の利用効率が著しく低下するなど，プロセス設計上解決しなければならない技術的問題が予想された。本研究はこれらの問題点を明らかにし，これを解決するためにおこなわれたものである。

第 1 章「緒論」では放射線の公害防止への利用に関する従来の研究，特に，廃水処理への利用に関する研究を要約し，放射線法の特徴，汚濁物質除去の原理，分解生成物における毒性の有無などについて述べ，放射線法が他の従来法にないすぐれた特長を有していることを示した。さらに，本研究の意義，目的，および本論文の概要を示した。

第 2 章「廃水処理用線源と反応器形式の選択」では照射用線源として，RI 線源，使用済燃料，電子加速器，X 線発生装置，原子炉ループを挙げ，これらの線源の中で，特に有望なコバルト 60，セシウム 137，および電子加速器について，出力，処理コスト，保守・安全性，操作性の比較をおこない，ある程度以上の大量処理を目的とする場合，多くの点において電子加速器が有利であることを明らかにした。

電子加速器を廃水処理に利用するためには，反応に必要な酸素の供給，反応部分での液のすみやかな入れ替えなど，解決すべきいくつかの問題点がある。そこで，薄層型反応器，スプレー塔型反応器，攪拌槽型反応器などについて検討をおこない，二重管式気泡塔反応器が，これらの問題点を解決する上で有効であることを明らかにした。

第3章「電子加速器を用いた多段二重管式気泡塔廃水処理システム（EA-DBR システム）」では第2章での検討の結果、有効であることが明らかとなった電子加速器と多段二重管式気泡塔とを組み合わせた廃水照射装置を用い、その他に貯槽、活性汚泥処理槽などから成る廃水処理システム—EA-DBR システムを提案した。さらに廃水処理量と電子加速器容量との関係、二重管式気泡塔内における汚濁物の反応スキーム、および物質収支の検討をおこない、汚濁物除去速度、酸素消費速度の計算法を示した。また、照射によって生成した活性種の酸化への有効利用係数を ϕ で定義し、この値を大きくすることが反応装置を設計する上で重要であることを示した。

第4章「実験用多段二重管式気泡塔反応器」では第3章の検討結果にもとづいて、まず、実験用多段二重管式気泡塔反応器の設計、製作をおこなった結果を述べた。電子加速器は日本原子力研究所高崎研究所の一号加速器（EBG）を用いた。製作された反応器は、長さ90 cm、塔径78.1 mm、内塔径47.8 mmの二重管5本を中央部で直列に連結したもので、総容積約20 ℓであった。さらに反応器内線量率、液循環流量および流動状態ならびに酸素溶解の総括容量係数など、製作された実験装置の特性を明らかにし、それらの検討をおこなった。

液循環流量とガス吹き込み速度との関係は、ガス吹き込み速度が小さい場合では計算結果と、ほぼ一致したが、ガス吹き込み速度が大きくなるにしたがって測定値はある一定値に近づく傾向を示した。また、塔内では液は確実に上下方向に循環しており、入口から次段へバイパスしている流れはないことを明らかにした。反応管内における電子線の飛程および線量率は、共に、両端ではやや小さく、中央付近では大きかった。その値はそれぞれ、 $0.650 \sim 0.705 \text{ g/cm}^2$ 、 $0.038 \sim 0.053 \text{ Mrad/sec} \cdot \text{mA}$ であった。酸素溶解の総括容量係数は各段によって、やや、ばらつきが大きかったが、染料のアシッドブルー-40水溶液の場合では 1.34 l/min という値を得た。

第5章「染色廃水処理へのEA-DBR システムの応用」では製作された実験装置を用い、EA-DBR システムの有効性を実証するため、現在広く用いられている活性汚泥法では分解困難な染料の中からアシッドレッド265、アシッドブルー40を選択し、それらのモデル廃液の脱色、分解実験をおこない、さらに染色工場の実廃水として捺染、浸染廃水を取りあげ、処理実験をおこなった。

脱色は非常に容易におこり、100 ppmのアシッドレッド265、50 ppmのアシッドブルー40水溶液を90%脱色するのに、それぞれ、0.18、0.20 Mrad という低線量で良いことを明らかにした。また、染料の分解率は両者ともに吹き込みガス中の酸素濃度が高いほど大きいことを見出した。さらに、活性種の酸化処理への有効利用係数 ϕ が溶存酸素濃度の関数として求め得ることを示した。

染色実廃水を照射した場合では、脱色率については酸素吹き込み下の方が常に有利であるとは限らないという結果が得られたが、分解という点まで考慮した場合、染色廃水一般について酸素供給が有効におこなえる二重管式気泡塔反応器が有効であるという結論が得られた。

第6章「フェノール廃水処理へのEA-DBR システムの応用」では、生物に対して極めて毒性の強いフェノールのガンマ線による分解機構および速度を検討し、この結果にもとづいて、多段二重管式気泡塔反応器で処理をおこなったときのフェノールおよび生成物濃度の計算をおこない、実験結果と比較した。さらに気泡塔内における酸素消費速度について検討した。

酸素存在下において、フェノールは照射によって生成するOHラジカルと反応し、その後、酸

素付加, HO_2 ラジカルの脱離によってヒドロキノン, ピロカテコールなどのジヒドロキシベンゼンとなり, さらに, これらの生成物も OH ラジカルと反応し, 同様の機構により, トリヒドロキシベンゼンとなり, さらに有機酸へと分解してゆく。また, 酸素が存在しない場合の分解機構は反応が複雑なため明らかとならなかったが, やはり, ジヒドロキシベンゼン, トリヒドロキシベンゼンなどが生成した。この場合, フェノールの分解速度は酸素が存在する場合の $1/6$ 程度であった。

多段二重管式気泡塔反応器を用いて得られた酸素存在下のフェノールおよび各生成物濃度はガンマ線により得られた知見にもとづいて算出した値と良好に一致し, 反応速度式と塔内の物質収支式が妥当なものであったことが示された。また, 塔内における酸素消費量は吹き込みガス中の酸素濃度が大きい場合では線量に対して, ほぼ, 直線的に増加し, 直線のかたむきは酸素濃度が高いほど, 線量率が小さいほど大きいことを見出した。さらに, 活性種の酸化処理への有効利用係数 ϕ が線量率および溶存酸素濃度の関数として求め得ることを示した。

第7章「活性汚泥法と放射線法による廃水のハイブリッド処理システム」は実際の廃水中には処理しようとする汚濁物の他に, 放射線法以外の方法で容易に処理できる有機物が含有されていることが多いことを考慮して, 放射線法と活性汚泥法とを併用する場合について検討した。

染料アシッドレッド 265 水溶液中に可溶性デンプン, グルコースなどの有機物を共存させて照射をおこなうと, 脱色に対する放射線エネルギーの利用効率が著しく低下する。しかし, 液を活性汚泥処理した後, 照射をおこなうことにより, 脱色率は染料が単独で溶解している場合の値に近づき, 照射エネルギーが有効利用されることを明らかにした。

また, 活性汚泥法と放射線法とを併用する場合に放射線エネルギーを低減化するプロセス構成のあり方について検討した。染色工場の糊抜工程におけるように, 主として BOD, COD 値を与える物質を含有する廃水と, 染色工程におけるような染料, および BOD, COD 値を与える物質とを含有する廃水を処理するときには, 先ず, 染色工程の廃水を活性汚泥処理して照射し, その後, 糊抜工程の廃水と一緒にして活性汚泥処理する方式が, 多くの場合において, 有利であることを明らかにした。

以上, 本研究により, 先ず, 放射線による廃水処理用の線源として, 現在のところ, 電子加速器が有利であり, 実際に電子加速器を用いる場合の技術的問題点を解決するため, 電子加速器と多段二重管式気泡塔反応器とから成る照射装置を用いる廃水処理システム - EA-DBR システムを提案し, 装置の設計に必要な諸条件について検討した。ついで, これらの検討結果にもとづいて実験用多段二重管式気泡塔反応器を設計, 製作し, 染色廃水, フェノール廃水の処理実験をおこなうことによって EA-DBR システムの有効性を実証した。

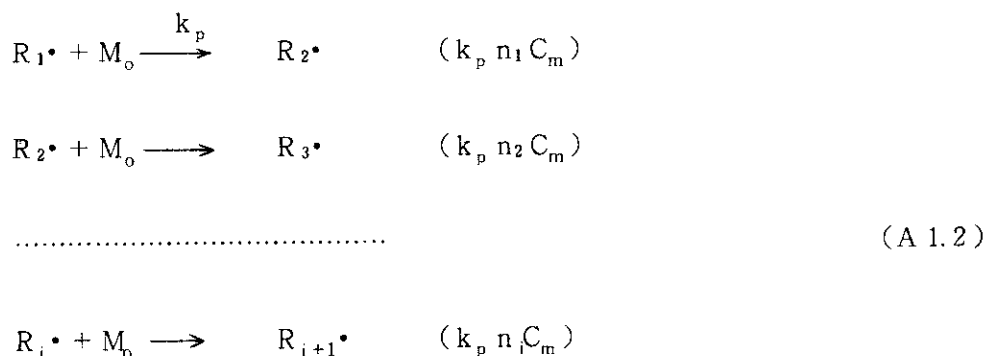
放射線による廃水処理は, すでに述べたように, 多くのすぐれた特長を有しているが, 放射線源の価格の点で必ずしも実用化にふみきられていない。しかし, 将来, 大容量の電子加速器が安価になった時点では多段二重管式気泡塔反応器と組み合わせた EA-DBR システムにより廃水処理がおこなわれることとなろう。本研究が公害問題の解決に多少でも役立てば幸いである。

Appendix 1 放射線化学反応における反応温度の制御

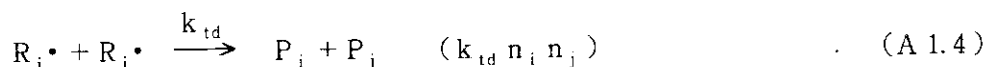
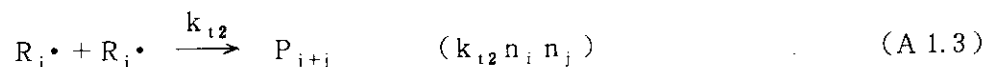
完全混合型の流通式反応器 (Fig. A 1.1) に放射線を照射し、モノマーを重合させる反応を想定する。放射線としてはガンマ線のように透過力の強いものを想定し、反応器内における線量率 I は均一であるとする。重合反応は照射によって生成したモノマーラジカルによって開始される。すなわち



ただし、() 内は速度をあらわす。モノマーラジカルは次の反応によってポリマー鎖へと生長する。



これらのラジカルは二分子結合あるいは不均化反応によって消滅する。



ここで総ラジカル濃度 N の変化は次式であらわされる。

$$dN/dt = GI - k_{tc} N^2 - N/\tau \quad (A 1.5)$$

Fig. A 1.2 はモノマーをメチルメタアクリレートとした場合のラジカル濃度の計算結果を示したもので、 $k_{tc} = k_{t2} + k_{td}$ であり、 $G = 5.88 \times 10^{-9} \text{ mol}/\ell \cdot \text{rad}$ 、 $k_{tc} = 1.89 \times 10^{-9} \exp(-2800/RT) \text{ } \ell/\text{mol} \cdot \text{sec}$ を用いた。ラジカル濃度は照射開始と共に直ちに上昇し、モノマーの滞留時間によって若干異なるが、1秒以内で定常値に達する。図中、3、4の破線は照射を止めた場合の変化を示したものであるが、3秒程度でほとんど零に近づいてゆく。

線量率操作による温度制御の概念を Fig. A 1.3 に示した。反応系の除熱曲線を Q_c 、一定線量率 I_H および I_L で照射したときの発熱曲線を Q_{rH} 、 Q_{rL} とする。この場合、線量率を I_H および I_L に二位置変化させて反応温度を一定に保つためには、制御設定温度付近において、 Q_{rH} と

Q_{rL} が Q_c の上および下になるように I_H と I_L の値を決定しておくことが必要である。今、反応器が I_H で照射され、反応温度が設定値 T_s よりも δT だけ大きくなったとき、線量率を I_L に切り換えると反応温度は低下する。設定値より δT だけ小さくなったところで再び I_H に切り換えると反応温度は上昇し始める。この操作を繰り返すことにより反応温度を一定に保つことができる。Fig. A 1.4 にこの方法で制御をおこなった場合の反応温度および線量率の変化を計算した例を示す。ただし、制御にあたっては一次おくれとむだ時間を想定した。反応温度は線量率の変化に速やかに追従し、精度良い制御結果が得られている。

モノマーとしてメチルメタアクリレートを用い、Fig. A 1.5 に示すフローシートにもとづき実験をおこなった。ケーブ内には反応器および 100 kCi のコバルト 60 線源があり、線量率を変化させるため切り換え装置が配置されている。ケーブ外には温度制御記録計、モノマータンク、モノマー供給ポンプが置かれている。実験に使用した反応器 (Fig. A 1.6) はパイレックスガラス製で、反応器下部より攪拌のため窒素ガスを吹き込む構造となっている。温度検出には熱電対を用いており、反応器全体は保温されている。スタートアップおよび設定値を変化させた結果を Fig. A 1.7 に示す。反応温度は照射開始と共に速やかに上昇して設定値に達し、線量率を二位置変化させることによりほとんど一定に保たれている。さらに、モノマーの供給速度が異なる場合における制御結果を Fig. A 1.8 に示した。この場合においても反応温度は良好に制御されている。

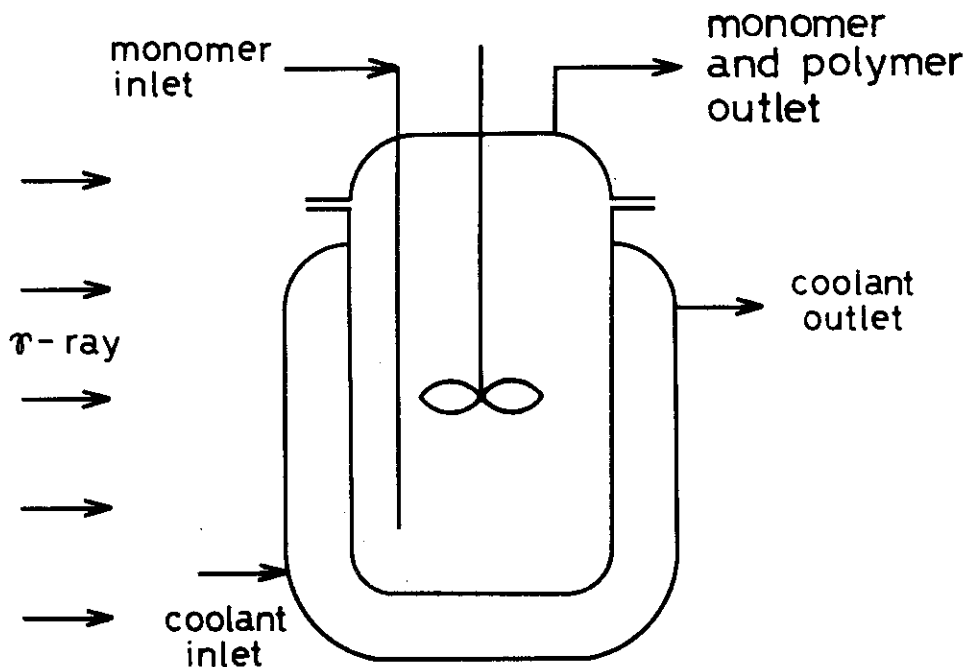
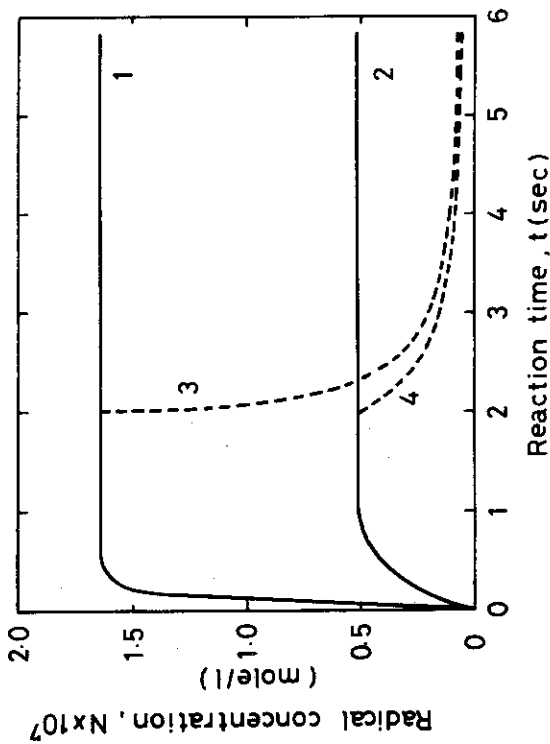


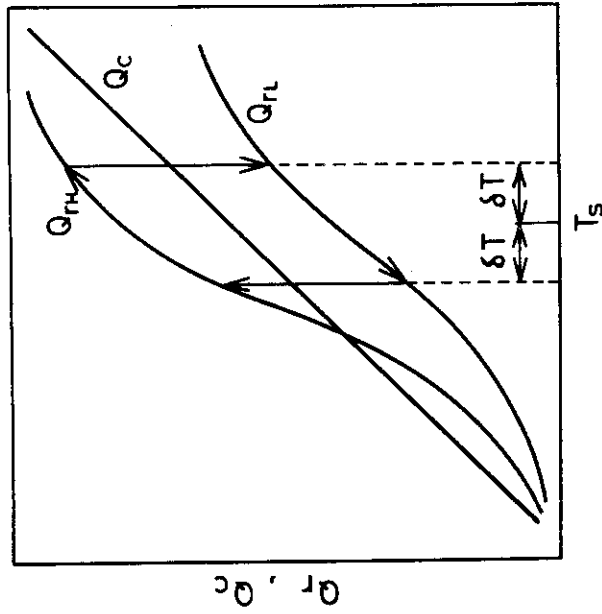
Fig. A1.1 CSTR assumed



$T = 373^\circ\text{K}$, $\tau = 100 \text{ sec}$, $C_m = 9.4 \text{ mol/l}$
 1 Response for start up ($I=0 \Rightarrow 200 \text{ rad/sec}$)
 2 " " ($I=0 \Rightarrow 20 \text{ rad/sec}$)
 3 Response for shutdown at $t=2 \text{ seconds}$
 4 " " ($I=200 \Rightarrow 0 \text{ rad/sec}$)
 " " ($I=20 \Rightarrow 0 \text{ rad/sec}$)

Fig. A1.2

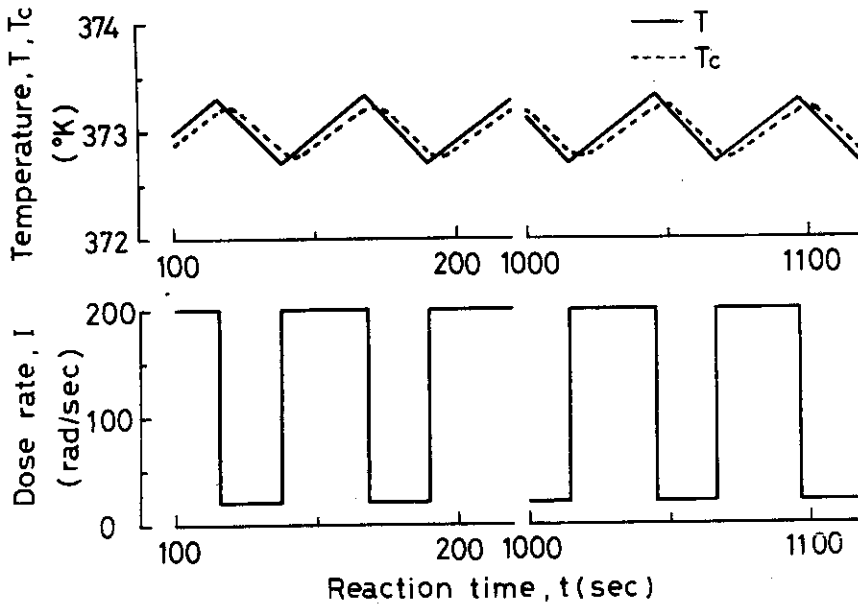
Radical concentration response to a step change of dose rate



Reaction temperature, T
 Q_{rH} Heat generation curve at $I=I_H$
 Q_{rL} " " at $I=I_L$
 Q_c Heat removal curve

Fig. A1.3

Schematic diagram of heat generation and heat removal as functions of reaction temperature



$T_i = 368^\circ\text{K}, T_j = 373^\circ\text{K}, \tau = 100 \text{ sec}, t_f = 4 \text{ sec}$
 $T_f = 0.2^\circ\text{K}$

Fig. A1.4 Numerical example of temperature and dose rate behavior under two-position control (linear lag + dead zone)

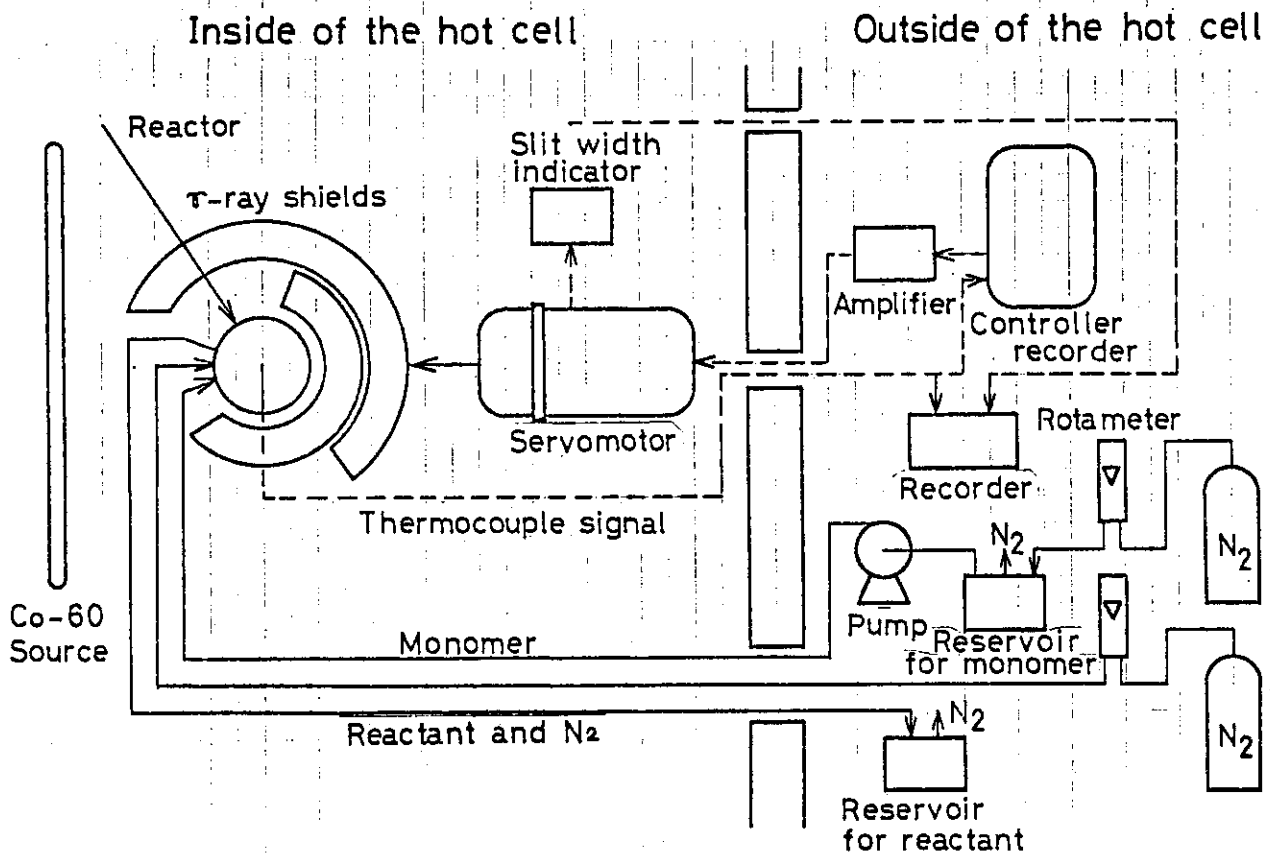


Fig. A1.5 Arrangement of experimental apparatus

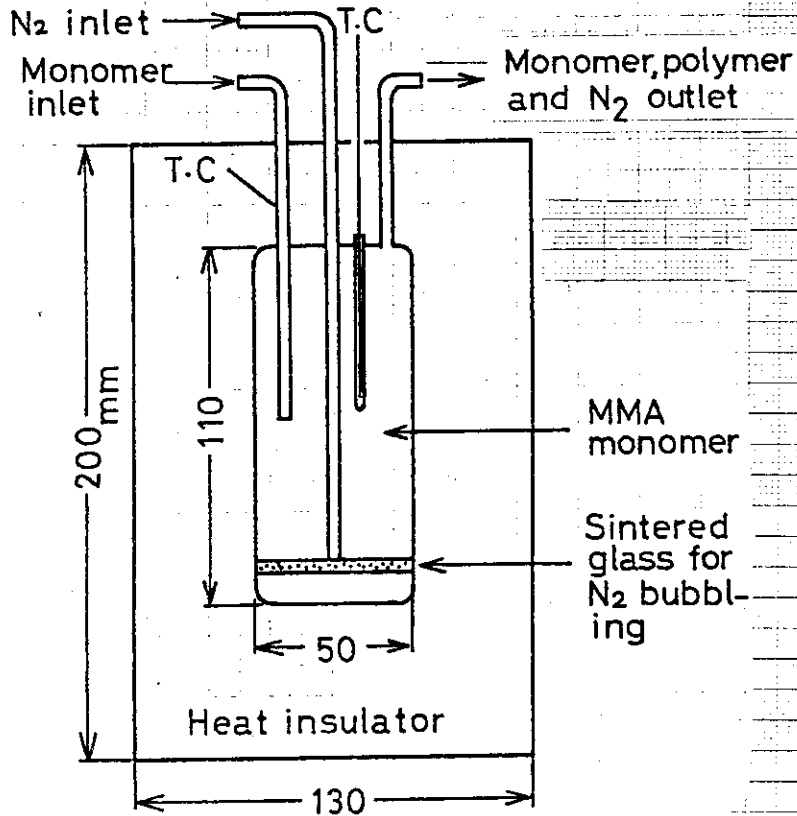


Fig. A1.6 Cross section of reactor system

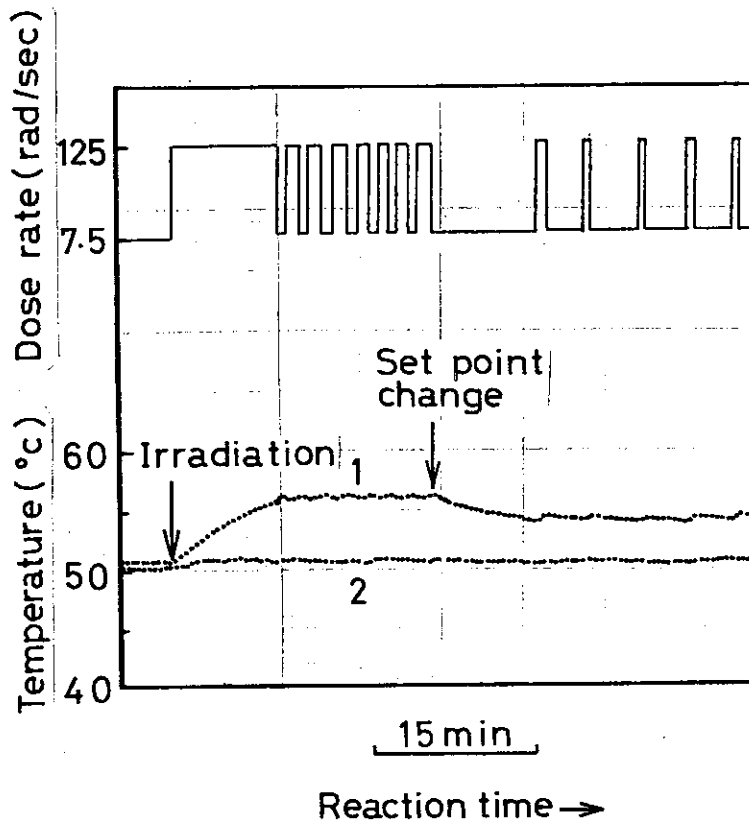


Fig. A1.7 Start up characteristics and temperature and dose rate responses to set point change

$\tau=490$ sec, curve 1; reaction temperature, 2; inlet temperature of monomer.

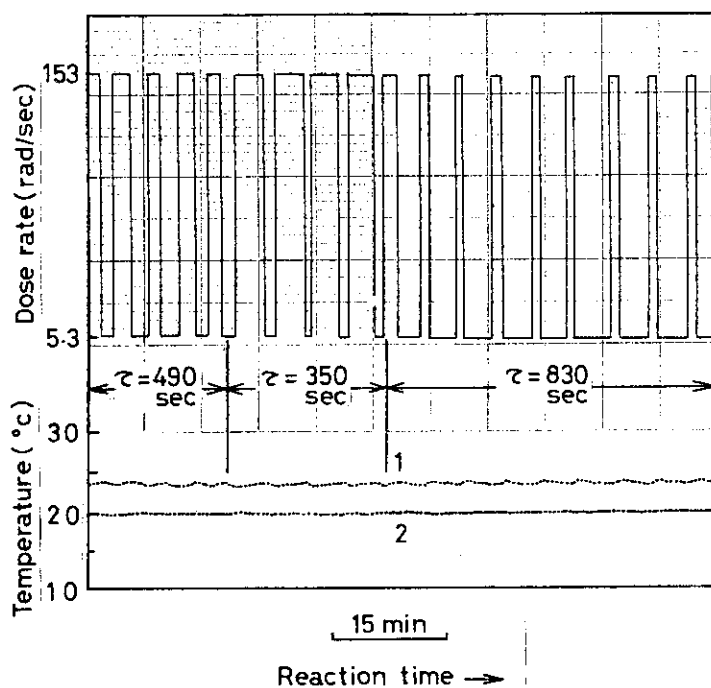


Fig. A1.8 Temperature and dose rate responses for various residence times

Set point 23.5 °C, curve 1; reaction temperature, 2; inlet temperature of monomer.

Appendix 2 負荷変動を伴う廃水中のフェノール濃度の制御

Appendix 1 と同様に流通式完全混合型反応器を想定する。制御方式は線量率の PID 変化によるフィードバック方式とする。Fig. A 2.1 に制御系のブロックダイアグラムを示す。汚濁物はフェノールとする。すでに報告したように、水中におけるフェノールの分解速度はフェノール濃度および線量率の積に比例し、初濃度に反比例する。すなわち、

$$r_A = \frac{k_d C_{Ph} I}{C_{Pho}} \quad (A 2.1)$$

一般に廃水中にはフェノール以外の汚濁物質も混入しており、これらの物質も活性種と反応するので (A 2.1) 式右辺の分母は次のようにおきかえることが必要である。

$$r_A = \frac{k_d C_{Ph} I}{C_T} = \frac{k_d C_{Ph} I}{C_{Pho} + \theta C_{MO}} \quad (A 2.2)$$

ただし、 C_T はみかけの反応物濃度、 C_{MO} は共存物濃度、 θ は共存物の活性種に対する反応性に依存する換算係数である。完全混合型反応器内におけるフェノールおよび反応物濃度は次式であらわせる。

$$\frac{dC_{Ph}}{dt} = \frac{C_I}{\tau} - \frac{C_{Ph}}{\tau} - \frac{k_d I C_{Ph}}{C_T} \quad (A 2.3)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = \frac{C_I + \theta C_{MI}}{\tau} - \frac{C_T}{\tau} \quad (A 2.4)$$

(A 2.3) 式からわかるように反応器入口におけるフェノール濃度、共存物濃度、および入口流量が負荷変動となり得る。また、 k_d も pH や液中の酸素濃度によって変化することが知られている。^{105), 66)} (A 2.3), (A 2.4) 式を線形化して整理すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\delta C_{Ph}}{C_s} = & G_1(s) \left(\frac{\delta I}{I_n} + \frac{\delta k_d}{k_{dn}} \right) + G_2(s) \frac{\delta \tau}{\tau_n} + G_3(s) \frac{\delta C_I}{C_{In}} \\ & + G_4(s) \frac{\delta C_{MI}}{C_{MI_n}} \end{aligned} \quad (A 2.5)$$

ただし、 $G_1(s) \sim G_4(s)$ は伝達関数で次式であらわされる。

$$G_1(s) = \frac{k_d I \tau}{k_d I \tau + C_T + \tau C_T s} \quad (\text{A 2.6})$$

$$G_2(s) = - \frac{C_T (C_I - C_s)}{C_s (k_d I \tau + C_T + \tau C_T s)} \quad (\text{A 2.7})$$

$$G_3(s) = \frac{C_I \{ C_T^2 (1 + \tau s) + \tau k_d I C_s \}}{C_T C_s (1 + \tau s) (k_d I \tau + C_T + \tau C_T s)} \quad (\text{A 2.8})$$

$$G_4(s) = \frac{\tau \theta k_d I C_{MI}}{C_T (k_d I \tau + C_T + \tau C_T s) (1 + \tau s)} \quad (\text{A 2.9})$$

(A 2.5) 式より負荷変動がおこっても線量率を変化させることによりフェノール濃度の変化を補なうことができることがわかる。制御装置およびフェノール検出装置の伝達関数を $G_c(s)$, $G_e(s)$ とすれば、これらは次式であらわされる。

$$G_c(s) = \frac{C_s}{I_n} S \left(1 + \frac{1}{T_I s} + T_D s \right) \quad (\text{A 2.10})$$

$$G_e(s) = e^{-t_e s} \quad (\text{A 2.11})$$

ただし、検出装置にはむだ時間 t_e を想定した。また、 I_n は定常負荷時の線量率、 S は比例感度、 T_I および T_D は積分および微分時間である。

実験装置のフローシートを Fig. A 2.2 に示した。フェノール水溶液は原液タンク 9 よりポンプ 11 によりケープ内の反応器に送入され、3 のコバルト 60 線源によりガンマ線照射される。ただし、コバルト 60 線源は均一な照射をおこなうため実験の便宜上利用したものである。照射中には 12 の酸素ポンプより反応器内に酸素が吹き込まれる。照射液および酸素ガスは 7 で分離され 8 の分光分析計により液中のフェノール濃度が測定される。この濃度信号は 6 の PID 制御計、5 の増幅器を通った後、4 のサーボモーターにより 2 の線量率調節装置にフィードバックされる。

Fig. A 2.3 に実験結果の 1 例を示した。フェノール濃度は照射開始と共に速やかに減少し、制御設定値に保たれる。C 点で液の流量を増加させる負荷変動を与えると線量率は増加し、フェノール濃度は一定に保たれる。D 点は設定値を変化させ、系が不安定になるような条件で制御をおこなったもので、フェノール濃度は設定値のまわりで振動する。しかし、制御定数を適正に選定することにより E 点にみられるように安定な制御をおこなうことができる。

次に電子加速器を用いた場合におけるような高線量率、小さい滞留時間を想定して負荷変動がおこった場合のフェノール濃度のシミュレーションについて述べる。負荷変動はコンピューター内に三つの乱数 x , y , z を発生させ、次式により決定した。

○ 負荷変動の種類

みかけの速度定数変動	$0 \leq x < 0.25$
入口フェノール濃度	$0.25 \leq x < 0.50$
入口共存物濃度	$0.50 \leq x < 0.75$
滞留時間	$0.75 \leq x$

○ 負荷の値

$$L = L_L + y (L_H - L_L)$$

○ 負荷の持続時間

$$T_d = T_{fac} z$$

ここで x , y , z は 0 から 0.999 までの値をとり, L_L と L_H は負荷の上限および下限値, T_{fac} は定数である。Table A 2.1 および 2 にシミュレーションに使用した数値を示した。表中の T_{I_0} , T_{D_0} , S_0 は Ziegler - Nichols の方法により算出した最適制御定数である。シミュレーション結果は Fig. 2.3 に示した通りである。

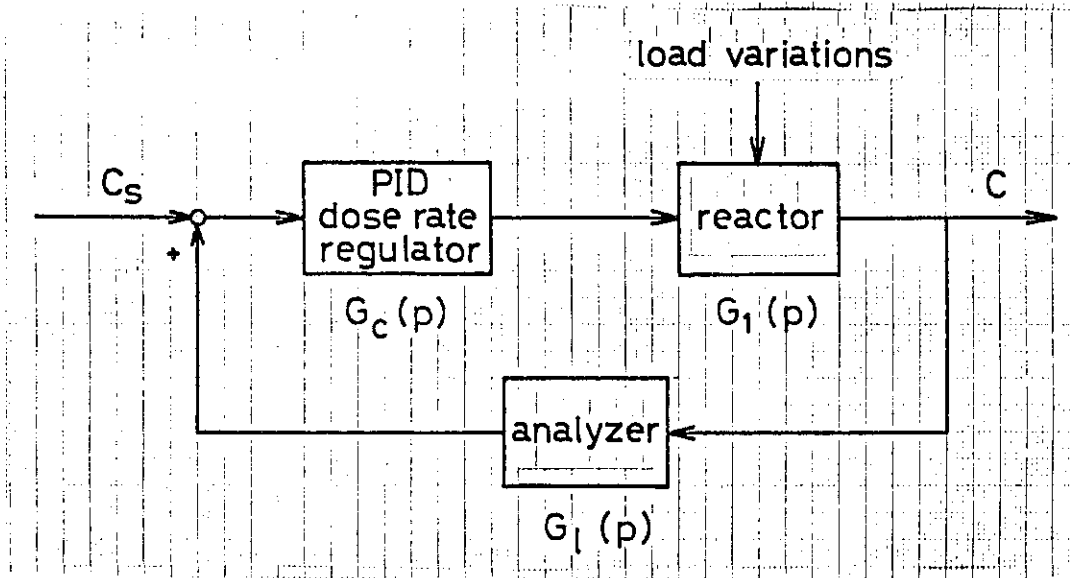


Fig. A2.1 Block diagram of control system

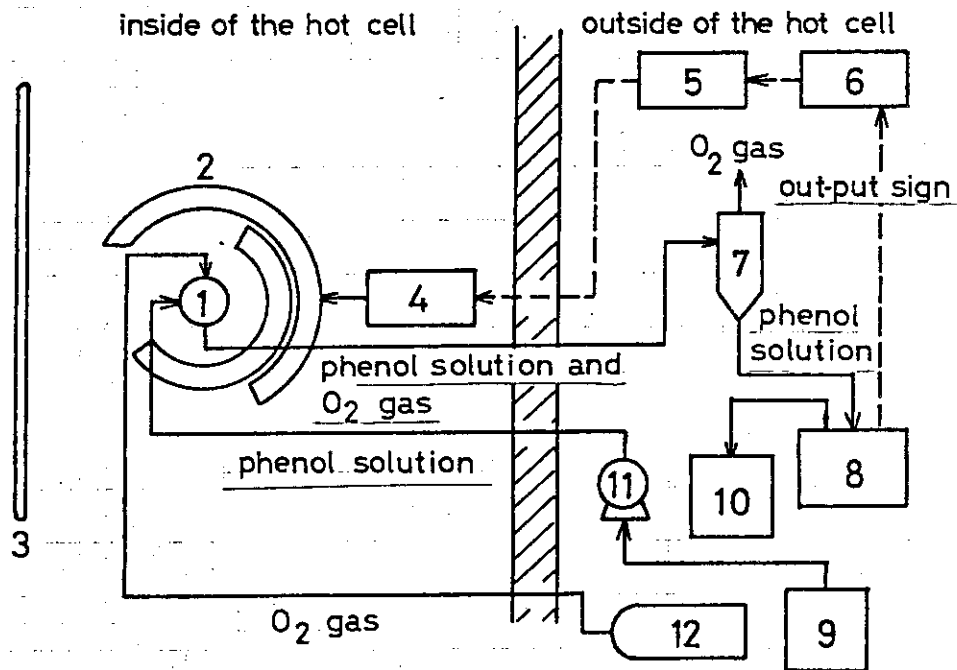


Fig. A2.2 Schematic diagram of experimental apparatus

- 1 reactor, 2 lead shields, 3 Co-60 source, 4 servo-motor, 5 amplifier, 6 PID controller, 7 gas separator, 8 fluorescence spectrophotometer, 9 phenol solution reservoir, 10 waste solution reservoir, 11 cylinder pump, 12 O₂ cylinder.

Table A2.1 Values used for simulation study

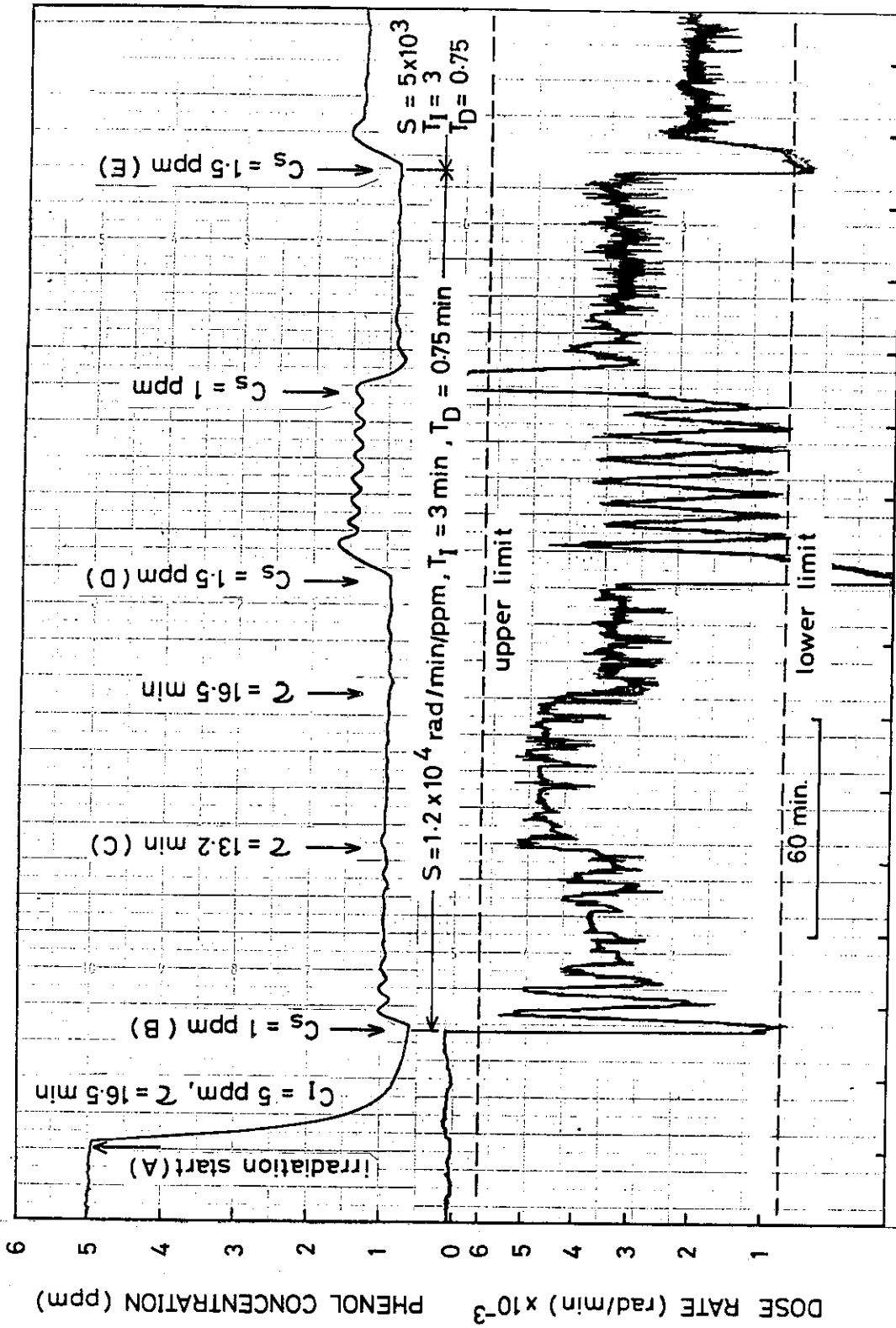
C_s	1.0	ppm
C_{In}	80	ppm
C_{Min}	100	ppm
θ	0.2	
k_{dn}	3×10^{-4}	ppm/rad
τ_n	25	min
t_l	1.0	min
T_{Io}	1.27	min
T_{Do}	0.316	min
S_0	8.10×10^5	rad/min/ppm

* Optimum controller settings calculated by Ziegler-Nichols rule.

Table A2.2 Upper and lower limits of load variation and dose rate

	L_H	L_L
C_I	200 ppm	10 ppm
C_{MI}	300 ppm	0 ppm
k_d	4×10^{-4} ppm/rad	2×10^{-4} ppm/rad
τ	50 min	10 min
I	2.5×10^6 rad/min	0 rad/min

$T_{fac} = 30$ min.



ELAPSED TIME

Fig. A2.3 Transient responses of phenol concentration and dose rate at startup, residence time change and set point change

Appendix 3 二重管式気泡塔内における液循環速度

二重管式気泡塔内の液循環流量の算出方法については板垣ら,⁷²⁾ 高坂ら⁷³⁾による研究があるが、ここでは廃水の供給速度は循環流量に比して小さいとし、板垣らの手法による。

多孔質板より生じる気泡の大きさについてはHoughtonらの¹¹³⁾ また、多孔板の場合では只木ら¹¹⁴⁾ 小出ら¹¹⁵⁾の研究がある。ここでは多孔板を用いることとし、小出らの式を用いると気泡径 d_b は次式で与えられる。

$$d_b = 2.94 (W_e / F_r^{0.5})^{0.071} \left(\frac{g \rho}{\sigma \delta} \right)^{-1/2} \quad (\text{A 3.1})$$

ここで F_r はFroude数 ($u^2 / g \delta$)、 W_e はWeber数 ($\delta u^2 \rho / \sigma$)、 u は孔からのガス流速 (cm/sec)、 ρ は液密度 (g / cm^3)、 σ は液の表面張力 (dyne/cm)、 δ は孔径 (cm)、 g は重力加速度 (cm / sec^2) である。ただし、

$$2.2 < 4 V_c g \rho / \delta^2 m (P_o + P_{hs}) < 22.2$$

$$0.7 < W_e / F_r^{0.5} < 64$$

が成立しなければならない。ここで V_c は蓄気室容積 (cm^3)、 m は孔の数、 P_o 、 P_{hs} は気圧および多孔板面での水圧 ($g / \text{cm} / \text{sec}^2$) である。

単一気泡上昇として終末速度 (u_t (cm/sec)) は只木らによる式¹¹⁶⁾

$$u_t = (4 g d_b / 3 C_D)^{1/2} \quad (\text{A 3.2})$$

を用いる。ここで C_D は抵抗係数で

$$16.5 < R_e M_p^{0.23} \text{ のとき} \quad C_D = 2.6$$

$$6 < R_e M_p^{0.23} < 16.5 \text{ のとき} \quad C_D = 1.25 (R_e M_p^{0.23})^{0.26}$$

$$R_e M_p^{0.23} < 6 \text{ のとき} \quad C_D = 0.076 (R_e M_p^{0.23})^{1.82}$$

ただし

$$R_e = d_b u_t \rho / \mu$$

$$M_p = g \mu^4 / \rho \sigma^3$$

であり、 μ は液の粘度 ($g / \text{cm} \cdot \text{sec}$) である。

液流速とガスホールドアップとの関係については小出らによる下記の式¹¹⁵⁾を用いる。

$$\frac{u_s}{u_t} = \left\{ 1 + 0.0167 \left(\frac{d_b^2 g \rho}{\sigma} \right)^{2.16} \right\} \left\{ 0.27 + 0.73 (1 - \psi)^{2.80} \right\} \quad (\text{A 3.3})$$

ただし、 $d_b^2 g \rho / \sigma < 8.0$ 、 $0.240 < (1 - \psi) < 1.0$ 、 ψ はガスホールドアップ、 u_s は次式で定義されるスリップ速度 (cm/sec) である。

$$u_s = \frac{u_g}{\psi} - \frac{u_2}{1 - \psi} \quad (\text{A 3.4})$$

u_g はガス線速度 (cm/sec)、 u_2 は内筒内液線速度 (cm/sec) である。板垣らによる気泡塔内の圧力バランス式は本文 2.4.4 で示したが (2.7式)、式中の f_A は次式で与えられる。

$$f_A = 0.685 R_e^{-0.205} \quad (\text{A 3.5})$$

ただし、この場合のレイノルズ数は次式であらわされる。

$$R_e = 4 r_H \rho u_1 / \mu \quad (\text{A 3.6})$$

ここで、

$$r_H = (D_0 - D_2) / 4 \quad (\text{A 3.7})$$

f_i は次式で与えられる。⁶⁵⁾

$$f_i = f \phi_\ell^2 \quad (\text{A 3.8})$$

ただし、 $0 < u_2 \leq 49.2$ 、 $0 < u_g \leq 7.80$ 、 $0 < \psi \leq 0.541$ のとき

$$\phi_\ell = 4.46 \psi^{0.3} (u_s / u_2)^{0.75} \quad (\text{A 3.9})$$

また、 f は次式で与えられる。¹¹⁷⁾

$$1 / f^{1/2} = 4.0 \log (R_e f^{1/2}) - 0.4 \quad (\text{A 3.10})$$

$$R_e = \rho u_2 D_1 / \mu \quad (\text{A 3.11})$$

有効長 l_e (cm) は次式で与えられる。⁶⁴⁾

$$l_e = 75 (D_0 - D_2) \quad (\text{A 3.12})$$

以上の式より、吹き込みガス流量ならびに気泡塔の寸法が与えられれば塔内の液速度は試行錯誤法により求められる。環状部の線速度 u_1 が求められれば液循環流量 F_c は本文中 (2.8) 式より容易に算出される。

Nomenclature

A	= pollutant	
A_{oc}	= amount of consumed oxygen per unit volume of liquid	(mol/l)
a	= value defined by k_t/k_o^2	(mol·sec/l)
a, b	= optical density of irradiated solution	(-)
a_o, b_o	= optical density of unirradiated solution	(-)
B	= products	
C_A	= concentration of pollutant or colored materials	(mol/l)
C_B	= concentration of products or decolored materials	(mol/l)
C_{ai}	= concentration of colored materials before irradiation	(mol/l)
C_{bi}	= concentration of colored materials after irradiation	(mol/l)
C_D	= drag coefficient	(-)
C_f	= concentration of colored materials in effluent	(mol/l)
C_{HH}	= concentration of hydroxyhydroquinone	(mol/l)
C_{HQ}	= concentration of hydroquinone	(mol/l)
C_I	= inlet concentration of phenol	(mol/l)
C_M	= concentration of coexistent material	(mol/l)
C_{MI}	= inlet concentration of coexistent material	(mol/l)
C_{Mo}	= initial concentration of coexistent material	(mol/l)
C_{M1}	= concentration of coexistent materials after activated sludge treatment in Case I	(mol/l)
C_{M2}	= concentration of coexistent materials after activated sludge treatment in Case II	(mol/l)
C_m	= concentration of monomer	(mol/l)
C_o	= initial concentration of dye	(mol/l)
C_{PA}	= concentration of of OH adduct radical	(mol/l)
C_{PC}	= concentration of pyrocatechol	(mol/l)
C_{Ph}	= concentration of phenol	(mol/l, ppm)
C_{Pho}	= initial concentration of phenol	(mol/l, ppm)
C_s	= set point	(ppm)
C_T	= overall concentration of reactants	(ppm)

C_{TD}	= TOC of dye solution	(mol/l)
C_{TS}	= TOC of solution	(mol/l)
C_{UD}	= concentration of undetectable materials	(mol/l)
D	= dose	(Mrad)
D_A	= dose for one pass. into the reaction zone	(Mrad)
D_F	= dose absorbed by Fricke solution	(Mrad)
D_L	= diffusion coefficient	(cm ² /sec)
D_O	= diameter of bubbling column	(cm)
D_{c1}	= dose for Case I	(Mrad)
D_{c2}	= dose for case II	(Mrad)
D_1	= inner diameter of inner tube	(cm)
D_2	= outer diameter of inner tube	(cm)
d_b	= equivalent spherical diameter of bubble	(cm)
d_F	= depth of Fricke solution	(cm)
d_t	= penetration range of electron beam	(cm)
F	= feed rate of liquid	(ml/sec)
F_C	= flow rate of circulation	(ml/sec)
F_g	= flow rate of gas	(ml/sec)
F_L	= flow rate of liquid	(ml/sec)
F_R	= Froude number, $u^2/g\delta$	(-)
f	= friction factor in single-phase liquid flow	(-)
f_A	= friction factor in annular flow	(-)
f_a	= flow rate of wastewater from Process A	(m ³ /hr)
f_b	= flow rate of wastewater from Process B	(m ³ /hr)
f_i	= friction factor in inner flow	(-)
G	= constant	(mol/l·Mrad)
G_C	= transfer function of controller	(-)
G_{dec}	= G-value of decoloration	(molecules/100eV)
G_i	= G-value of active species formation	(molecules/100eV)
G_ℓ	= transfer function of analyzer	(-)
G_{OH}	= G-value of OH radical formation	(molecules/100eV)
$G_1(s)$ - $G_4(s)$	= transfer functions	(-)
g	= gravitational acceleration	(cm/sec ²)
g_c	= conversion factor	(g·cm/G·sec ²)

H_0	= inner tube length	(cm)
H_1	= distance from bottom of inner tube to that of bubbling column	(cm)
I, I_d	= dose rate	(Mrad/sec)
\bar{I}	= average value of dose rate	(Mrad/sec)
I_H, I_L	= upper and lower dose rate for two-position control	(Mrad/sec)
K	= value defined by G/C_{Pho}	(l/Mrad)
K_a	= constant defined by eq. (7.4)	(-)
K_b	= constant defined by eq. (7.5)	(l/mol)
K_{La}	= overall coefficient for oxygen absorption	(l/sec)
k	= reaction constant of activated material with oxygen	(l/mol·sec)
k_d	= overall rate constant of phenol reduction	(ppm/rad)
$k_1-k_6, k_9, k_{11}-k_{15}, k_{t1}-k_{t3}, k_m,$ $k_o, k_p, k_t, k_{tc}, k_{td}$	= reaction constants	(l/mol·sec)
k_7, k_8	= reaction constants	(l/sec)
k_L	= mass transfer coefficient for liquid film	(cm/sec)
L	= load	
L_H, L_L	= upper and lower limit of load	
l_e	= equivalent length	(cm)
M	= coexistent material	
M_o	= monomer	
M_p	= dimensionless parameter, $g\mu^4/\rho\delta^3$	(-)
m	= number of pores	(-)
N	= total radical concentration	(mol/l)
n_1-n_j	= monomer and polymer radical concentration	(mol/l)
P_{hs}	= hydrostatic pressure at perforated plate	(g/cm·sec ²)
P_i, P_j	= polymer	
P_o	= barometric pressure	(g/cm·sec ²)
p	= value defined by eq. (3.23)	(-)
P_{HQ}	= ratio of hydroquinone formation from phenol	(-)

p_m	= value defined by eq. (7.7)	(-)
Q_a	= treatment capacity of electron accelerators	(m ³ /hr)
Q_c	= rate of heat removal	
Q_o	= treatment capacity of unit accelerator	(m ³ /hr)
Q_{rH}, Q_{rL}	= rate of heat production for dose rate I_H, I_L	
Q_w	= flow rate of wastewater	(m ³ /hr)
Q_{wmax}	= maximum value of flow rate of wastewater	(m ³ /hr)
\bar{Q}_w	= average flow rate of wastewater	(m ³ /hr)
q	= value defined by eq. (3.24)	(-)
q'	= value defined by k_5/k_6	(-)
q_a	= value defined by Q_a/\bar{Q}_w	(-)
q_{HH}	= ratio of hydroxyhydroquinone formation from hydroquinone	(-)
q_o	= value defined by Q_o/\bar{Q}_w	(-)
q_{wmax}	= value defined by Q_{wmax}/\bar{Q}_w	(-)
R_e	= Reynolds number	(-)
R_1-R_j	= monomer and polymer radicals	
r_A	= rate of pollutant reduction	(mol/l·sec, ppm/sec)
r_H	= value defined by eq. (A3.7)	(cm)
r_{HH}	= ratio of hydroxyhydroquinone formation from pyrocatechol	(-)
r_Y	= rate of oxygen consumption	(mol/l·sec)
S	= sensitivity	(rad/min·ppm)
S_c	= cross section of bubbling column	(cm ²)
S_i	= area of electron beam irradiation	(cm ²)
S_o	= optimum value of sensitivity	(rad/min·ppm)
S_1	= cross section of inner tube	(cm ²)
S_2	= cross section of annular part	(cm ²)
s	= Laplace operator	
T	= temperature	(°K)
T_c	= detected temperature	(°K)
T_D	= derivative time	(min)
T_{Do}	= optimum value of derivative time	(min)

T_d	= loading interval	(min)
T_f	= dead zone	(°K)
T_{fac}	= time factor	(min)
T_I	= integral time	(min)
T_{Io}	= optimum value of integral time	(min)
T_i	= inlet temperature	(°K)
T_j	= jacket temperature	(°K)
T_p	= period	(hr, sec)
t	= time	(sec)
t_d	= penetration range of electron beam	(cm)
t_f	= time constant of linear lag	(sec)
t_ℓ	= delay time	(min)
u	= gas velocity through pore	(cm/sec)
u_g	= average gas velocity over the cross section of inner tube	(cm/sec)
u_s	= slip velocity	(cm/sec)
u_t	= terminal velocity of single bubble	(cm/sec)
u_1	= liquid velocity in annular flow	(cm/sec)
u_2	= liquid velocity in inner column	(cm/sec)
V	= volume of reactor	(cm ³)
V_c	= volume of gas chamber	(cm ³)
V_p	= volume of storage pond	(m ³)
V_r	= volume of reaction zone	(cm ³)
V_u	= volume of oxygen absorption zone	(cm ³)
v_p	= value defined by V_p/\bar{Q}_w	(-)
We	= Weber number, $\delta u^2 \rho / \sigma$	(-)
w	= output power of electron accelerators	(kW)
w_o	= output power of unit accelerator	(kW)
X	= active species and their concentration	(mol/l)
x, y, z	= random numbers	(-)
Y	= dissolved oxygen and its concentration	(mol/l)
Y_s	= saturated oxygen concentration	(mol/l)
α	= value defined by eq. (3.25)	(-)
α_j	= value defined by eq. (6.24)	(-)
β	= value defined by eq. (3.26)	(-)
β_r	= value defined by eq. (2.2)	(-)

γ	= value defined by eq. (2.3)	(-)
γ_{HH}	= value defined by C_{HH}/C_{Pho}	(-)
γ_{HQ}	= value defined by C_{HQ}/C_{Pho}	(-)
γ_{PC}	= value defined by C_{PC}/C_{Pho}	(-)
γ_{Ph}	= value defined by C_{Ph}/C_{Pho}	(-)
δ	= pore diameter of gas distributor	(cm)
ϵ	= value defined by eq. (7.13)	(-)
η	= degree of decoloration	(-)
θ	= conversion factor	(-)
λ	= ratio of radiation output in Case I and Case II	(-)
μ	= liquid viscosity	(g/cm·sec)
ν	= value defined by F_c/F	(-)
ξ	= degree of degradation	(-)
ρ	= liquid density	(g/cm ³)
ρ_g	= gas density	(g/cm ³)
σ	= surface tension	(dyne/cm)
σ_r	= ratio of G-value of oxygen consumption to that of OH radical formation	(-)
τ	= residence time	(sec)
τ_r	= residence time in reaction zone	(sec)
τ_u	= residence time in oxygen absorption zone	(sec)
ϕ	= fraction of active species used for oxidation	(-)
ϕ_l	= parameter defined by eq. (A3.9)	(-)
ψ	= gas holdup	(-)

Subscript

e	= index for oxygen absorption zone inlet
f	= index for column outlet
i	= index for column inlet
j	= index for j-th column
n	= index for normal operation condition
p	= index for oxygen absorption zone outlet

References

- 1) 環境白書 (1979).
- 2) 安; 原子力工業, **24**, No 11, 41 (1978).
- 3) 原子力工業の展望 (下); 日本原子力産業会議関西原子力懇談会 (1972).
- 4) 町; 原子力工業, **25**, No 3, 53 (1979).
- 5) C.G. Dunn; *Sewage Ind. Wastes*, **25**, 1277 (1953).
- 6) W.A. Selke, et al., NYO-3330 (1954).
- 7) 砂田, 谷戸, 加藤; 食品照射, **2**, No 1, 126 (1967).
- 8) 砂田; 原子力工業, **16**, No 11, 68 (1970).
- 9) N. Suzuki, T. Nagai, H. Hotta and M. Washino; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**, 2158 (1978).
N. Suzuki, T. Nagai, H. Hotta and M. Washino; *ibid*, **49**, 600 (1978).
- 10) T. Nagai and N. Suzuki; *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29**, 255 (1978).
- 11) 佐藤, 作本, 鷺野; 用水と廃水, **18**, 49 (1976).
- 12) 沢井; 原子力工業, **18**, No 12, 43 (1972).
沢井; 原子力工業, **19**, No 10, 29 (1973).
- 13) H. Ogura; *J. Radiat. Research*, B-34, 93 (1967).
- 14) C.J. Touhill, E.C. Martin, M.P. Fujihara, D.E. Olesen, J.E. Stein and G. MacDonell; *J. Water Pollut. Control Fed.*, **41**, No.2, R44 (1969).
- 15) D.M.J. Compton, S.J. Black, F.L. Lieurance and W.L. Wittemore; *IAEA Symp.*, Munich (1969).
- 16) A. Suess and T. Lessel; *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 353 (1977).
- 17) J.G. Trump, et al.; *Proceeding of the Second International Conference of ESNA*, Uppsala (1977).
- 18) J.B. Straforelli, L. Passmer and J.W. Wilson; *Presented at the 3rd Canadian Wood Chemistry Symposia, Svensk Papers Tidn.*, **73**, 706 (1970).
- 19) J. Lind, B. Bjellquist and T.E. Erikson; *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **5**, 479 (1973).
- 20) 河邑, 青木; 日本原子力学会誌, **5**, 479 (1972).
- 21) O. Tokunaga, K. Nishimura and M. Washino; *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29**, 87 (1978).
- 22) 町; 原子力工業, **17**, No 2, 45 (1971).
- 23) I. Ishigaki, N. Kamiya, T. Sugo and S. Machi; *Polymer J.*, **10**, No.5, 513 (1978).
- 24) T. Wada, H. Sekiya and S. Machi; *J. Appl. Poly. Sci.*, **20**, 3233 (1976).

- 25) J.A. Ghormley, C.J. Hochanadel and J.W. Boyle ; J. Chem. Phys., **50**, 419 (1969).
- 26) I.P. Alimarin and Bilomovich ; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **7**, 169 (1960).
- 27) A.A. Smales and B.D. Pate ; Analyst, **77**, 188 (1952).
- 28) A.J. Condren and J.E. Etzel ; Effluent Water Treat. J., **7**, 528 (1967).
- 29) F.N. Case, D.L. Kau, et al.; IAEA-SM-142a/52 (1971).
- 30) 宮田, 新井, 作本, 鷺野 ; RADIOISOTOPES, **28**, No.8, 479 (1979).
- 31) Unidynamics ; USAEC Report COO-275, Sept. 6, 1963.
- 32) S. Hashimoto, T. Miyata, M. Washino and W. Kawakami ; ES&T, **13**, 71 (1979).
- 33) T. Nagai and N. Suzuki ; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **27**, 699 (1976).
- 34) N. Suzuki, T. Nagai, H. Hotta and M. Washino ; *ibid*, **26**, 726 (1975).
- 35) 砂田 ; Isotope News, **14** (1972).
- 36) 砂田, 谷戸 ; 食品照射, **3**, No.1, 111 (1968) .
- 37) 砂田 ; ソーダと塩素, **20**, No.4, 123 (1969) .
- 38) L.E. Brownell ; Univ. Michigan, Atomic Energy Commission, 255 (1961).
- 39) H.N. Lowe, W.J. Lacy, B.F. Surkiewiez and R.F. Jaeger ; J. Am. Water Works Assn., **48**, 1963 (1956).
- 40) T. Lessel, et al.; "Radiation for a Clean Environment", IAEA, Vienna, 447 (1975).
- 41) A.F. Groneman ; *ibid*, 491 (1975).
- 42) J.W.T. Spinks and R.T. Woods ; "An Introduction to Radiation Chemistry (Second Edition)", A. Wiley-Interscience Publication (1976).
- 43) 砂田 ; 水道公論, **8**, No.6, 62 (1972) .
- 44) 砂田 ; 原子力工業, **19**, No.10, 33 (1973) .
- 45) 大島, 田村, 田中 ; 原子力工業, **25**, No.6, 79 (1979) .
- 46) 山本, 石原, 岩本 ; 第3回原子カシンポジウム報文集 2, 78 (1959) .
- 47) L.V. Spencer ; NBS Monograph 1, National Bureau of Standards (1959).
- 48) T. Tabata and R. Ito; Nucl. Sci. Eng., **53**, 226 (1974).
- 49) M.R. Cleland, J.P. Ferrel, R.L. Malanati and K.H. Morganstein ; IAEA-SM-194/502, 325 (1975).
- 50) D.S. Ballantine ; IAEA-SM-194/501, 309 (1975).
- 51) 大島, 綿貫, 亀山, 田中 ; 日本原子力研究所 JAERI-M-5233 (1973) .
- 52) D.S. Ballantine, et al.; J. Water Pollut. Control Fed., **41**, 445 (1969).
- 53) 原子力ポケットブック (1978) .

- 54) 坂本, 水沢; 原子力工業, **17**, No.1, 45 (1971).
- 55) 橋詰; 日本医学放射線学会雑誌, **28**, No.5, 101 (1978).
- 56) K. Komolrit and A.F. Gaudy; J. Water Pollut. Control Fed., **38**, No.1, 85 (1966).
- 57) J.H. Sherrad and A.W. Lawrence; *ibid*, **47**, No.7, 1848 (1975).
- 58) S. Hashimoto, W. Kawakami and T. Akehata; Ind. Eng. Chem., **15**, 244 (1976).
- 59) S. Hashimoto, W. Kawakami and T. Akehata; *ibid*, **15**, 549 (1976).
- 60) S. Hashimoto and W. Kawakami; *ibid*, **18**, 269 (1979).
- 61) 田畑; 原子力工業, **19**, No.5, 9 (1973).
- 62) 八田; 新化学工学講座VII-4, 日刊工業社 (1957).
- 63) B. Cerek; J. Phys. Chem., **72**, No.11, 3832 (1968).
- 64) 化学工学便覧.
- 65) 小出, 久保田; 化学工学, **30**, 801 (1966).
- 66) 川上, 橋本; 化学工学協会第8回秋季大会, B-308 (1974).
- 67) G.E. Long; Chemical Engineering, **13**, 73 (1978).
- 68) H.F. Johnstone; Ind. Eng. Chem., **46**, No.8, 1601 (1954).
- 69) L.B. Andersen and H.F. Johnstone; AIChE J., **1**, No.2, 135 (1955).
- 70) W. Kawakami and S. Machi; AIChE J., **19**, 94 (1973).
- 71) 菊地, 只木, 前田; 化学工学, **34**, No.7, 762 (1970).
- 72) 板垣ら; 化学工学協会第36年会, C-206 (1971).
- 73) 高坂ら; 化学工学協会第8回秋季大会, D-112 (1974).
- 74) F. Yoshida, A. Ikeda, S. Imamura and Y. Miura; Ind. Eng. Chem., **52**, 435 (1960).
- 75) 内藤, 内藤; システムと制御, **17**, No.4, 258 (1973).
- 76) 布川, 内藤, 乙間, 内藤; 水処理技術, **16**, No.9, 845 (1975).
- 77) 日本原子力研究所高崎研究所照射施設課; 未発表データ.
- 78) 化成品工業協会報告 (1978).
- 79) 通産省工業統計.
- 80) 塚村; 公害, **9**, No.3, 1 (1974).
- 81) E.H. Snider and J.J. Porter; J. Water Pollut. Control Fed., **46**, No.5, 887 (1974).
- 82) 中野, 北川; 科工, **48**, 365 (1974).
- 83) W. Kawakami, S. Hashimoto, K. Nishimura, T. Miyata and N. Suzuki; ES&T, **12**, 189 (1978).
- 84) N. Suzuki, T. Miyata, A. Sakumoto, S. Hashimoto and W. Kawakami; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, **29**, 103 (1978).
- 85) S. Hashimoto, T. Miyata, N. Suzuki and W. Kawakami; Radiat. Phys.

- Chem., 13, 107 (1979).
- 86) 川上, 橋本, 宮田, 作本, 徳永, 千明, 鷺野; JAERI-M-7994, 1978.
 - 87) A.E. Gillan and E.S. Stern; "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry", Edward Arnold LTD., London (1960).
 - 88) J.R. Dyer; "Application of Absorption Spectroscopy of Organic Compound", Prentice-Hall Inc., New Jersey (1965).
 - 89) M. Amber and P. Neta; Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 18, 493 (1967).
 - 90) K. Shimada, N. Suzuki, N. Itatani and H. Hotta; Bull. Chem. Soc. Jpn, 37, 1143 (1964).
 - 91) J.W.T. Spinks and R.T. Woods; "An Introduction to Radiation Chemistry", Chap. 8, Willey, New York (1964).
 - 92) A.O. Allen, "The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions", Van Nostrand, New Jersey (1961).
 - 93) S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, J. Rabini and J.K. Thomas; J. Am. Chem. Soc., 85, 1395 (1963).
 - 94) J.K. Thomas; J. Phys. Chem., 67, 2593 (1963).
 - 95) G. Czapski and L.M. Dorfman; ibid, 68, 1169 (1964).
 - 96) H.R. Eisenhauer; J. Water Pollut. Control Fed., 43, No.2, 200 (1971).
 - 97) 公害防止ハンドブック; 日刊工業社 (1976).
 - 98) G. Stein and J. Weiss; J. Chem. Soc., 3265 (1951).
 - 99) 桜井, 肥塚, 小山, 吉田; 日本化学会第32年会予稿集, 871 (1975).
 - 100) 若生; 日本化学会誌, 1530 (1976).
 - 101) S. Hashimoto, T. Miyata and W. Kawakami; Radiat. Phys. Chem., 16, 59 (1980).
 - 102) O.I. Micic, M.T. Nenadovic and V.M. Markovic; IAEA-SM-194/402, 1975.
 - 103) L.M. Dorfman, I.A. Taub and R.E. Buhler; J. Chem. Phys., 36, 3051 (1962).
 - 104) G.E. Adams, B.D. Michael and E.J. Land; Nature (London), 211, 293 (1966).
 - 105) E.J. Land and M. Ebert; Trans. Faraday Soc., 63, 1181 (1967).
 - 106) G. Dobson and L.I. Crosswiner; ibid, 61, 708 (1965).
 - 107) G.E. Adams and B.D. Michael; ibid, 63, 1171 (1969).
 - 108) G. Stein and J. Weiss; J. Chem. Soc., 3254 (1949).
 - 109) O.S. Saveleva, L.G. Shevchuk and N.A. Vysotskys; J. Org. Chem. USSR, 8, No.2, 283 (1972).
 - 110) 作本, 鷺野, 佐藤; 用水と廃水, 18, No.12, 43 (1976).
 - 111) L.A. Mann; Isotopes & Radiat. Technol., 8, No.4, 439 (1971).

- 112) 橋本, 川上; 用水と廃水, **22**, No 11, 28 (1980).
- 113) G. Houton, A.M. McLean and P.D. Ritchie ; Chem. Eng. Sci., **7**, 40 (1957).
- 114) 只木, 前田; 化学工学, **27**, 402 (1963).
- 115) 小出, 平原, 久保田; 化学工学, **30**, 712 (1966).
- 116) 只木, 前田; 化学工学, **25**, 254 (1961).
- 117) J. Nikuradse ; Forshungsheft, 365 (1932).

謝 辞

本論文は高崎研究所研究部において実施された研究を、著者の責任においてまとめたものである。本研究を通じて御指導、御助言をいただいた武久正昭研究部長、川上和市郎主任研究員ならびに東京工業大学大学院総合理工学研究科の明畠高司教授に深く感謝いたします。また、本研究における染色廃水処理に関する研究、フェノール廃水処理に関する研究の遂行にあたり、御指導、御協力をいただいた鈴木伸武、宮田定次郎副主任研究員に感謝の意を表します。