

〈研究発表〉

オゾン溶解シミュレーション技術の開発
—— pH 影響の評価 ——大澤 俊¹⁾, 村山 清一¹⁾, 中嶋 可南子²⁾, 牧瀬 竜太郎²⁾¹⁾ 東芝インフラシステムズ(株) インフラシステム技術開発センター
(〒183-8511 東京都府中市東芝町1 E-mail:satoshi.osawa@toshiba.co.jp)²⁾ 東芝インフラシステムズ(株) 水・環境プロセス技術部
(〒212-8585 神奈川県川崎市幸区堀川町72-34 E-mail:kanako.nakajima@toshiba.co.jp)

概要

オゾン処理は臭気物質や難分解性物質に対する分解能力を有するため、浄水・下水処理への適用が進められている。当社ではオゾン設備の設計計画支援・オゾンの注入率制御に向けて、オゾン溶解を予測するシミュレーション技術を開発している。実プラントへ適用する際には、原水 pH の変化によりオゾンの自己分解速度も変化し、溶存オゾン濃度も変化するという課題がある。本報告では、pH とオゾン自己分解速度定数の関係を実験的に求め、シミュレーションに組み込むことで、様々な pH 条件下で溶存オゾン濃度を予測可能となることを示す。

キーワード：水処理, オゾン, シミュレーション, 溶解挙動, pH

原稿受付 2023.7.7

EICA: 28(2・3) 60-64

1. はじめに

オゾン処理は水中に溶解する臭気物質や有機物を分解し消毒する高度な水処理技術として浄水処理、下水処理で使用されている。国内では60を超える浄水場にオゾン処理が導入されており、今後さらに浄水へのオゾンの利用が進むと予想される。

そこで当社では、オゾン処理設備導入時の設計支援、オゾン注入率決定の最適化などに向けて、オゾンの溶解と反応に関するシミュレーション技術を開発中である。なかでもオゾン溶解シミュレーションによる水中オゾン濃度の予測は、水中でのオゾンの反応のベースとなるため重要である。オゾンの溶解シミュレーションについては、文献¹⁾にて気泡塔方式のオゾン接触塔を対象としたモデルに関して報告されており、部分分割されたオゾン溶解槽の各部分への流出入と物質収支を考慮したシミュレーションが提案されている。このシミュレーションがオゾンの物質収支として水中への溶解に加え自己分解も考慮している一方で、実際の浄水処理で用いる原水には pH の変化があるため、オゾン処理のシミュレーションを浄水処理に適用するには pH の変化にともなう影響を考慮する必要がある。pH がオゾンの反応性に与える影響として、pH が変化するとオゾンの自己分解速度定数が非線形に変化することが知られている²⁾。この現象をシミュレーションへ組み込むためには、実験とシミュレーションの両面からの定量的な把握・評価が必要である。

本研究では、原水の pH 影響を考慮したシミュレーション手法を確立することを目的として、水中へのオゾンの溶解現象を実験とシミュレーションにより評価し、その比較検証を行った。浄水場のオゾン処理装置を模擬した気泡塔方式の実験装置を構築し、原水の pH を 7.0~10.7 の範囲で変化させた実験を行い、pH 条件がオゾンの自己分解へ与える影響を評価した。その実験結果を用いてシミュレーションのオゾン自己分解速度定数 k をパラメータフィッティングで求め、 k の pH 依存性を確認した。この k と pH の関係を定式化しシミュレーションに組み込む改良を行うことで、原水 pH の影響をシミュレート可能となることを示した。最後に、水深を変化させた場合の溶存オゾン濃度をパラメータフィッティング後の k を用いたシミュレーションにより算出し、pH 条件ごとに水深を変化させたオゾン溶解実験結果との比較を行うことで、シミュレーションの有効性を検証した結果を報告する。

2. 対象システム

本研究では、浄水場向けのオゾン処理装置を対象とした。対象とするオゾン浄水処理装置は、処理対象物を含む液体とオゾンを含む気体が向流接触する方式で、オゾン接触塔下部に設置した散気版により気体オゾンが連続的に散気される。本研究では、実際の浄水場で用いられる多段式の接触塔のうち1塔分の実験装置を構築し、シミュレーションとの比較検証を行った。

2.1 実験装置

Fig. 1 に、今回構築したオゾン接触塔を含む実験装置を示す。オゾン接触塔は内径 30 mm、高さ 3 m の円筒で、底部に気体オゾン进行散気するボールを備える。散気する気体オゾンは、空気を原料とする放電式オゾン発生装置を用いて生成したものを用いた。原水タンクの試験水は流入ポンプを通じてオゾン接触塔上方より流入し、塔内部で気体オゾンと接触し、下方より流出する。オゾン接触塔中の水深は、図右方のバルブの開閉により 0.5 m~2.6 m の 5 種類の高さで保持することができる。溶存オゾン濃度の測定の際はオゾン接触塔の滞留時間を考慮し、十分に平衡状態に達した状態（滞留時間の 4 倍以上経過）でサンプリングを行った。サンプリングは下方バルブより行い、そこに含まれる溶存オゾン濃度をインジゴ法にて測定した。

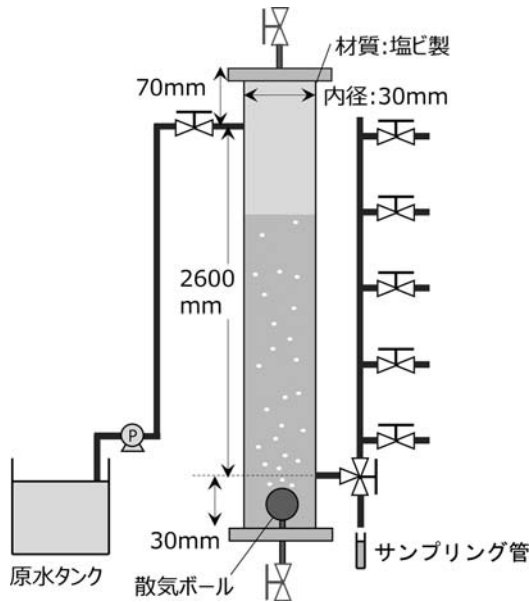


Fig. 1 The experimental equipment

2.2 シミュレーションモデル

オゾン接触塔の塔径、水深などの装置特性と、液体流量、気体オゾン濃度、気体流量、温度などの実験条件を入力として使用し、オゾン接触塔から流出する処理水の溶存オゾン濃度を算出する。

シミュレーションモデルには完全混合槽列モデル¹⁾を用いる。Fig. 2 にその模式図を示す。完全混合槽列モデルでは気相・液相についてそれぞれ N 槽（今回は N=6）に分割し、気相から液相へのオゾンの溶け込み、各槽間のオゾンの物質収支を考慮する。Fig. 2 において、液相、気相を槽 1~槽 6 に分割した計 12 槽がそれぞれ完全混合状態にあると仮定している。それぞれの槽は V_{L_n} 、 V_{g_n} の体積をもち、槽中のオゾン濃度は $[O_3]_n$ 、 $[O_3]_{g_n}$ である（ n は槽番号を示す）。液相では槽 1 から槽 6 へ向けて流量 Q_L の流れがあり、各槽間では流量 rQ_L の混合がある。気相では槽 6 から

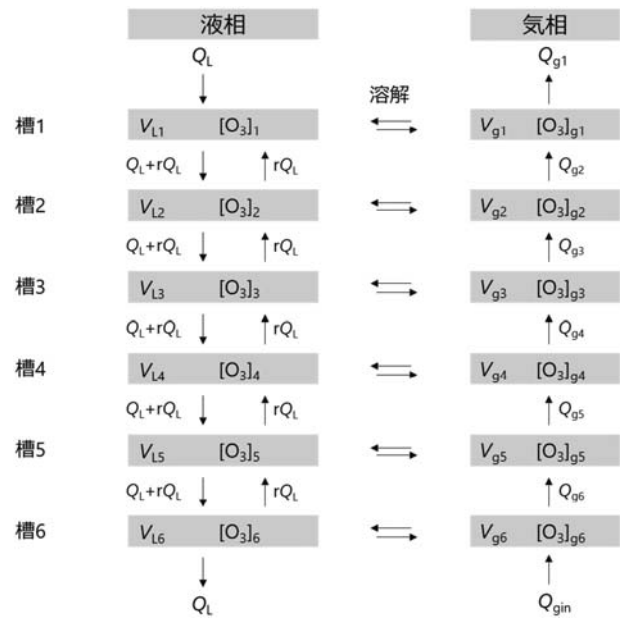


Fig. 2 The concept diagram of complete mixing-tank model

槽 1 に向けて気体の流れがあり、それぞれの槽で液相へオゾンが溶解する。そのため槽 6 へは気体流量 Q_{gin} で流入するが、その流量は槽 1 へ流れるにしたがい減少していく。それぞれの槽では (1)~(7) に示す式を用いて、1 ms の分解能でオゾン濃度の逐次計算を行う。

槽 1 について ($n=1$)、流入水のオゾン濃度を $[O_3]_{in}$ とすると、

$$\frac{d[O_3]_{g_1}}{dt} = \frac{Q_{g_2}}{V_{g_1}}[O_3]_{g_2} - \frac{Q_{g_1}}{V_{g_1}}[O_3]_{g_1} - \frac{V_{L_1}}{V_{g_1}}K_{La_1}(m[O_3]_{g_1} - [O_3]_1) \quad (1)$$

$$\frac{d[O_3]_1}{dt} = \frac{Q_L}{V_{L_1}}([O_3]_{in} - [O_3]_1) + r \frac{Q_L}{V_{L_1}}([O_3]_2 - [O_3]_1) + K_{La_1}(m[O_3]_{g_1} - [O_3]_1) - k[O_3]_1 \quad (2)$$

と表される。(1) 式は気相、(2) 式は液相のオゾン濃度変化を記述する微分方程式である。槽 1 のオゾン濃度に関して、槽 2、液体流入・気体流出部分との間の物質収支を記述している。今回は 1 塔分のシミュレーションであるため流入水は原水となり、 $[O_3]_{in}=0$ である。多段式接触塔のシミュレーションの場合は $[O_3]_{in}$ が 0 以外の値となる場合がある。

槽 2~5 について、($n=2\sim5$)、オゾン濃度式は、

$$\frac{d[O_3]_{g_n}}{dt} = \frac{Q_{g_{n+1}}}{V_{g_n}}[O_3]_{g_{n+1}} - \frac{Q_{g_n}}{V_{g_n}}[O_3]_{g_n} - \frac{V_{L_n}}{V_{g_n}}K_{La_n}(m[O_3]_{g_n} - [O_3]_n) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]_n}{dt} = & \frac{Q_L}{V_{L_n}}([\text{O}_3]_{n-1} - [\text{O}_3]_n) + r \frac{Q_L}{V_{L_n}}([\text{O}_3]_{n-1} - [\text{O}_3]_n) \\ & + r \frac{Q_L}{V_{L_n}}([\text{O}_3]_{n+1} - [\text{O}_3]_n) + K_{La_n}(m[\text{O}_3]_{g_n} - [\text{O}_3]_n) \\ & - k[\text{O}_3]_n \end{aligned} \quad (4)$$

と表される。それぞれ (3) 式は気相、(4) 式は液相の槽 n について表している。槽 n のオゾン濃度の、槽 $(n+1)$ 、槽 $(n-1)$ との間の物質収支を記述している。

槽 6 について ($n=6$)、流入気体の流量を $Q_{g_{in}}$ オゾン濃度を $[\text{O}_3]_{g_{in}}$ とすると、

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]_{g_6}}{dt} = & \frac{Q_{g_{in}}}{V_{g_6}}[\text{O}_3]_{g_{in}} - \frac{Q_{g_6}}{V_{g_6}}[\text{O}_3]_{g_6} \\ & - \frac{V_{L_6}}{V_{g_6}}K_{La_6}(m[\text{O}_3]_{g_6} - [\text{O}_3]_6) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]_6}{dt} = & \frac{Q_L}{V_{L_6}}([\text{O}_3]_5 - [\text{O}_3]_6) + r \frac{Q_L}{V_{L_6}}([\text{O}_3]_5 - [\text{O}_3]_6) \\ & + K_{La_6}(m[\text{O}_3]_{g_6} - [\text{O}_3]_6) - k[\text{O}_3]_6 \end{aligned} \quad (6)$$

と表される。(5) 式は気相、(6) 式は液相をそれぞれ表す。槽 6 のオゾン濃度の、槽 5、液体流出・気体流入部分との物質収支を記述している。

(1), (3), (5) 式において、 $[\text{O}_3]_{g_n}$ は気相オゾン濃度、 Q_{g_n} はガス流量、 V_{g_n} は気相体積、 V_{L_n} は液相体積、 K_{La_n} は総括オゾン移動容量係数、 m はヘンリー則の分配係数である (以降添え字の n は槽番号を示す)。

(2), (4), (6) 式において、 $[\text{O}_3]_n$ は液相オゾン濃度、 Q_L は液体流量、 r は逆流比、 k はオゾンの自己分解速度定数である。(1)~(6) 式中の K_{La_n} は、

$$K_{La} = p \cdot v_A^q \quad (7)$$

で表される K_{La} を塔の水深による水圧で補正したものであり、 v_A は $v_A = Q_g$ (標準状態)/水槽断面積で表される吹き込み率である。

(3) 式 (気相) の右辺第 1 項は気体流量 Q_{g_n} での槽への流入、第 2 項は気体流量 Q_{g_n} での槽からの流出、第 3 項は液相への溶け込みを表している。(4) 式 (液相) の右辺第 1 項は液体流量 Q_L での槽の流入/流出、第 2 項は逆流比 r での槽間移動 (流速方向と逆向きの混合)、第 3 項は逆流比 r での槽間移動 (流速方向と同じ向きの混合)、第 4 項は気相からの溶け込み、そして第 5 項がオゾンの自己分解を表している。

式中の p, q, m は装置条件によって異なるパラメータであり、これまでに同試験装置にて実施してきた各種条件の実験結果を用いて、最小二乗法によるパラメータフィッティングを行い事前に算出した。フィッ

ティングのデータには、純水 (pH 7.0) を用いてオゾン注入率 0.15~8 mg/L (気体オゾン濃度 1~16 mg/L, 気体流量 10~60 mL/min, 水流量 30~240 mL/min), 水温 19~27°C の範囲で行った 90 点の実験結果を用いた。

3. 方 法

3.1 pH 7.0 におけるシミュレーション精度の評価

(1) 実験

pH を 7.0 で一定とした場合の実験結果とシミュレーションの結果を比較するため、原水に純水を使用し、通水とオゾンガスの散気を行い、水深 $L=1.5$ m となるよう装置条件を設定し、処理水の溶存オゾン濃度を測定した。気体オゾン濃度は 4~12 mg/L, 気体流量は 30~60 mL/min, 液体流量は 90~240 mL/min で変化させた。Table 1 にこれらの実験条件を示す。

Table 1 The experimental and simulation conditions at pH 7.0 and $L=1.5$ m

Data ID	オゾン注入率 I_{O_3} [mg/L]	気体流量 $Q_{g_{in}}$ [mL/min]	気体オゾン濃度 Y_{in} [mg/L]	液体流量 Q_L [mL/min]
1	2.0	30	8	120
2	2.0	45	4	90
3	2.0	60	4	120
4	2.0	60	8	240
5	8.0	60	12	90

(2) シミュレーション

実験で測定した溶存オゾン濃度とシミュレーションで計算する溶存オゾン濃度が一致するように最小二乗法によるパラメータフィッティングを行うことで、オゾン自己分解速度定数 k を算出した。算出した k を用いてシミュレーションした際の溶存オゾン濃度を実験値と比較した。

3.2 pH を変化させた場合のオゾン自己分解速度の評価

(1) 実験

原水の pH 変化が液中オゾンの自己分解速度に与える影響を調査するため、原水を pH 7.0~10.7 の範囲で変化させて処理水の溶存オゾン濃度を測定した。pH 7.0, 8.7 の原水の作成にはそれぞれ、リン酸カリウム緩衝液 50 mmol/L を、pH 9.5, 10.7 の原水の作成にはホウ酸ナトリウム緩衝液 50 mmol/L を用いた。気体オゾン濃度は 12 mg/L, 気体流量は 60 mL/min, 水流量は 90 mL/min, 水深 $L=1.5$ m の条件で実験を行った。

(2) シミュレーション

オゾンの自己分解速度を評価するにあたり、pH の変化はオゾンの溶け込み速度および槽間移動に影響せず、オゾンの自己分解速度定数 k のみに影響すると仮

定する。pHを変化させて測定した溶存オゾン濃度と、シミュレーションで計算する溶存オゾン濃度が一致するように、フィッティングによりオゾン自己分解速度定数 k を算出した。

3.3 水深を変化させた場合のシミュレーション精度の評価

3.2で算出した自己分解速度定数の妥当性の確認を行うために水深を変化させた場合の実験結果とシミュレーション結果の比較検証を実施した。

(1) 実験

3.2で示したpH条件において、水深 $L=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.6$ mの高さにあるバルブ操作により水深を変化させた実験を行い、それぞれの高さにおける溶存オゾン濃度の測定を実施した。

(2) シミュレーション

3.2で算出したpHごとの k の値（水深 $L=1.5$ m時の値）を用い、完全混合槽列モデルにおけるそれぞれの水深に対応するオゾン濃度をシミュレーションにより求めた。

4. 結果・考察

4.1 pH 7.0におけるシミュレーション精度の評価

Fig. 3に、水深 $L=1.5$ m, pH 7.0におけるオゾン溶解実験の結果と、同条件でのシミュレーションの結果を示す。Table 1にはその際の実験条件を示す。

いずれの条件においても、シミュレーション結果は実験値とよく一致していることがわかる。溶存オゾン濃度の実験値に対する誤差が最大となる場合でも 0.13 mg/L（実験値 0.81 mg/L に対してシミュレーション値 0.94 mg/L、誤差は 14% ）となった。このときのオゾン自己分解速度定数は $k=0.19$ s⁻¹と算出された。

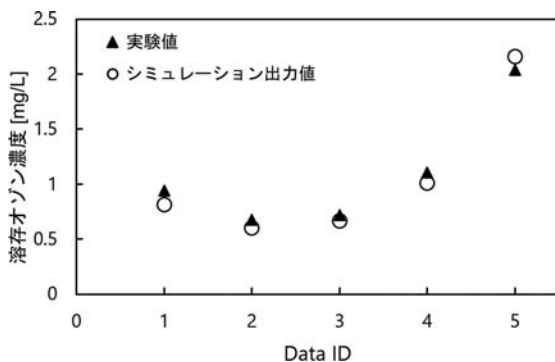


Fig. 3 The experimental and simulation results of dissolved ozone concentration under the conditions showed in Table 1

4.2 pHを変化させた場合の自己分解速度の評価

次に、Table 2にpHを変化させた際の溶存オゾン濃度の実験値、実験値とシミュレーションにより算出

Table 2 The experimental values of dissolved ozone concentration and calculated ozone decomposition rate constant under various pH conditions

pH	溶存オゾン濃度 DO3 [mg/L]	分解速度定数 k [s ⁻¹]
7.0	2.04	0.18
8.7	1.68	0.34
9.5	0.41	2.6
10.7	0.03	44

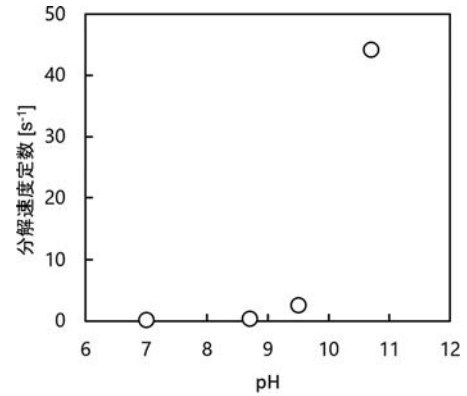


Fig. 4 Relationship between calculated ozone decomposition rate constant and pH

した自己分解速度定数 k の値を示す。Fig. 4に、pHと k の関係をプロットした。pHの上昇にともない溶存オゾン濃度の低下が観察された。pH以外の実験条件は同じであるため、pH変化によるオゾンの溶け込み・槽間移動への影響がないと仮定すると、溶存オゾン濃度の変化はpHの上昇に伴いオゾンの自己分解速度が上昇したことによると考えられる。pHに対する自己分解速度定数 k の変化を見ると、pHの上昇に対して k が非線形に増加することがわかる。自己分解速度定数 k の非線形な変化は高橋ら²⁾によっても報告されており、特にアルカリ性域では k が著しく増加するという特徴も報告と一致する。

今回は実験結果とシミュレーション結果が合致するように k の値を算出したが、今回得られた知見に基づき、このpHと k の関係を定式化しシミュレーションモデルに組み込むことにより、今回実験したpH条件以外においても溶存オゾン濃度へのpH影響をシミュレート可能となると考える。

4.3 水深を変化させた場合のシミュレーション精度の評価

Fig. 5 a)~d)に、pH 7.0~10.7それぞれで水深を変化させて測定した溶存オゾン濃度と、Table 2に示した自己分解速度定数 k の値を用いてシミュレーションした溶存オゾン濃度を示す。水深を変化させた場合でも、実験値とシミュレーション値の誤差は最大 0.27 mg/Lの誤差（実験値 1.82 mg/L に対してシミュレーション値 1.54 mg/L、誤差は 15% ）となり、おおむね

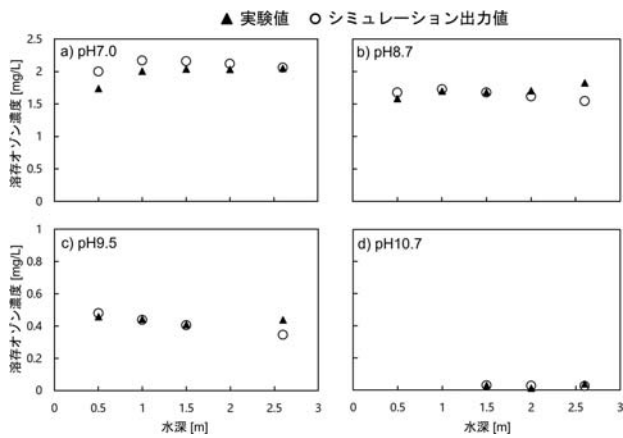


Fig. 5 Relationship between dissolved ozone concentration and water depth

一致した。しかしながら、pH 7.0, 8.7, 9.5 の場合、実験値が水深に対して右肩上がり、もしくは横ばいとなりほぼ変化しないのに対し、シミュレーション値は水深に対して極大をもつ、もしくは右肩下がりとなる傾向にあった。この挙動の違いについては、塔の水深が今回の実験設備よりも大きい4~6 m程度となる実機の場合には、より顕著に溶存オゾン濃度に影響する可能性が考えられる。今回はオゾンの自己分解反応を一次反応として記述したが、二次反応で記述するなど反応次数についての検討も行い、オゾン溶解モデルの改良を進めていく。

5. おわりに

本報告では、原水の pH 影響を考慮したシミュレーション手法を確立することを目的として、水中へのオゾンの溶解現象を実験とシミュレーションにより求め、その比較検証を行った。実験によりオゾン自己分解速度定数 k の pH 依存性を確かめ、シミュレーションと比較検証した結果、以下の知見が得られた。

- ・ pH 7.0 において気体オゾン濃度、気体流量、水流量を様々に変化させたときも、シミュレーション結果は実験値と近い値をとり、その誤差は最大 0.13 mg/L (14%) であった。
- ・ pH を変化させた場合、pH の上昇に対して自己分解速度定数 k が非線形に増加した。この pH と k の関係を定式化することで、様々な pH 条件下における溶存オゾン濃度をシミュレート可能となる。
- ・ 水深を変化させた場合、それぞれの pH で実験結果とシミュレーションの挙動に違いがみられた。実機の場合には水深変化による溶存オゾン濃度への影響がより顕著になる可能性が考えられるため、今後、自己分解反応を二次反応で記述するなど反応次数についての検討も行い、オゾン溶解モデルの改良を進める。

参考文献

- 1) 増子 敦：オゾンハンドブック 改訂版，特定非営利活動法人日本オゾン協会，pp.163-174 (2016)
- 2) 高橋信行，香月 収：水溶液中でのオゾンの溶解度，自己分解及び物質移動特性，日本化学会紙 Vol. 4, pp.486-493 (1981)