

(27) 浄水処理施設におけるオゾン処理反応槽内の
溶存オゾン濃度再現モデルの構築

**Development of the Simulation Model to Predict Dissolved Ozone Concentration
for a Real Water Treatment Plant**

水野忠雄*、朴魯錫*、津野洋*、日高平*

Tadao MIZUNO*, No-Suk PARK*, Hiroshi TSUNO* and Taira HIDAKA*

ABSTRACT; The simulation model to predict dissolved ozone concentration in a real ozone contactor was developed. The hydrodynamic behavior in the contactor was investigated by CFD (Computational Fluid Dynamics) technique before developing the reaction model. The ozone contactor was divided into small compartments and interaction between compartments was evaluated based on the result of CFD. Mass balance equations were established in each divided compartment with reaction terms. As state variables, organic compounds, odor compounds, bacteria groups, bromide ion, bromate ion as well as dissolved ozone were selected. Organic compounds were classified into only two groups in this model. The concentration of dissolved ozone was favorably evaluated and reasonable results were obtained for other items. From these, we conclude that dissolved ozone concentration as well as organic compounds, bacteria groups, bromate ion can be predicted in this model.

KEYWORDS; Ozone water treatment, Dissolved ozone concentration, Prediction model, CFD

1. はじめに

水処理としてのオゾン処理は、浄水処理においては、色やにおいの除去を目的として使われ、その有用性が認識されつつある。また、近年の内分泌攪乱化学物質など、微量有害汚染物質の問題を解決する手段、およびクリプトスポリジウムなどの病原性微生物の不活化手段としても期待される技術のひとつである。その一方で、オゾン処理によって水中の臭化物イオンが酸化されて、発ガン性が指摘されている臭素酸イオンを生成することが知られている。水道水中の臭素酸イオンは、これまで、U.S.EPA および WHO によってその最大許容濃度がそれぞれ、10 および 25 $\mu\text{g/l}$ と示されていた^{1,2)}が、わが国でも本年2004年4月より10 $\mu\text{g/l}$ 以下の水道水質基準が設定され³⁾、臭素酸イオン生成状況の把握およびその生成抑制技術の確立が急務となりつつある。

このように、これまではオゾン処理導入において、においの除去や微生物の不活化など、対象物質の除去を主な目的としてきたが、今後は臭素酸イオンのような生成物質の生成特性を把握し、抑制のための制御方法を導入することも重要な要素になると考えられる。すなわち、上記のような様々な目的を同時に達成することが不可欠になると考えられる。しかしながら、一般に化学酸化剤を添加する場合、その濃度、すなわちオゾン処理においては溶存オゾン濃度を把握することは重要であると考えられるが、現状では溶存オゾン濃

* 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (Department of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University)

度は実測値によって把握され、その調整は経験的になされることが一般的である。これは、オゾン処理における水中へのオゾンの添加が気体から液体への物質移動を伴い、しかも水中でのオゾンの反応が非常に速いため、溶存オゾン濃度を定量的に把握することが難しいことに起因すると考えられる。

本研究では、溶存オゾン濃度の再現を第一目的として、一般的に浄水処理において検討対象となると考えられる、におい物質、微生物、臭素酸イオンおよびAOC (Assimilable Organic Carbon) の除去および生成特性を再現できるモデルの構築を目的とした。反応とは別に、反応槽内の流動は非常に重要となるが、本研究では典型的な運転状態において、CFD (Computational Fluid Dynamics) 解析を行い、その結果をもとに、反応槽内を分割し二次元完全混合槽列モデルを作成した。この二次元完全混合槽列モデルに反応モデルを組み込むことによって溶存オゾン濃度再現モデルの構築を行った。

2. 溶存オゾン濃度再現モデルの概要

2.1 モデル構築手順

溶存オゾン濃度再現モデル構築は以下の手順で行った。

- ① 対象となる反応槽の流動状況を CFD 解析
- ② CFD 解析の結果をもとに、二次元完全混合槽列モデルを作成
- ③ 二次元完全混合槽列モデルに反応モデルを組み込んだ溶存オゾン濃度再現モデルの構築
- ④ 実測値との比較による溶存オゾン濃度再現モデルの検証

2.2 CFD 解析

計算には市販の熱流体解析ソフト CFX.5 (CFX Inc.) を用いた。CFD 解析の対象としては、反応槽内 3 次元の気液二相とし、支配方程式としては、気液両相とも、連続および運動量保存を時間平均ナビエ-ストークス式で表した。乱流モデルとしては、標準 $k-\epsilon$ モデルを用いた。

2.3 反応モデル

本モデルにおける状態変数およびそれらの概念図をそれぞれ Table1 および Fig.1 に示す。ここで、 R_{ij} は反応速度である。Table2 にはそれぞれの反応における反応速度式、量論関係を表す定数であるモル換算係数 (molar ratio, η_{ij}) および物質転換を表す定数である物質転換係数 (conversion coefficient, γ_{ij}) を示す。また、 k_{ij} は反応速度定数である。 i (0~11) は、それぞれの反応速度式に対応し、 j は " O_3 " がオゾンとの反応、" HO " が HO ラジカルとの反応を表している。Table3 に本研究で用いた反応速度定数、モル換算係数および物質転換係数の値を示す。以下にそれぞれの状態変数および各定数に関する定義をまとめる。ただし、反応速度定数に関しては、後述する。

(1) オゾン

オゾンの供給はすべて、オゾン含有ガスによって行われ、ガスから水中への溶解は、総括物質移動容量係数 $K_L a$ によって表されることとした。飽和溶存オゾン濃度 O_3^* は、接触するガスとの間に成り立つ平衡濃度で、オゾン処理においてはヘンリー係数の逆数として分配係数 m が用いられる。すなわち、以下のような関係が成り立つ。

$$O_3^* = m \times GO_3 \quad (1)$$

ただし、 GO_3 は液体と接触しているガス中オゾン濃度である。分配係数 m は、温度の関数として、本研究では村木の式⁴⁾にしたがって求めた。

また、オゾンの分解については、有機物など反応物質との反応による分解はオゾンおよび有機物などに対してそれぞれに一次とする二次反応で、自己分解は一次反応で表されることとした。オゾン反応では一般に、

オゾンと反応する各個別物質との反応は、個別物質がその物質としての性質を失うことによって評価されていることが多い。すなわち基本的には、オゾンと各物質との反応は1対1反応、つまり量論関係は1対1であり、それぞれに関して一次反応である二次反応として表現される。本論文に示しているTable2および3の反応速度式および反応速度定数は、表3に示された参考文献において、この化学反応の基礎理論に則して立式され、反応速度定数の値は、実験結果よりその反応速度式を用いて計算されている。ただし、どちらかの濃度が卓越しているもしくは、その濃度変化がないと考えられる場合には、もう一方の物質の増減から速度定数が求められている。そこで、本研究では速度定数を求める際に実際に分析された物質に関しては、量論として“1”を与え、もう一方の物質に関してはモル換算係数として量論を定義することとした。本研究で定義している状態変数の中では、オゾンと有機物群の反応では、オゾンの分解から、臭気物質およびバクテリア類では、これらの物質の分解から反応速度定数が求められている。その他、総括的な反応を定義している臭素酸イオンの生成に関しては後述する。

また、HO ラジカルの生成は、オゾンの分解過程において行われるとした。

(2) HO ラジカル

HO ラジカルは、上記のとおり、オゾンの分解により生成されるものとした。ただし、実際には複雑な反応となることから、モデルの簡略化を目的として以下のように、HO ラジカル濃度と溶存オゾン濃度の比 (α) が一定^{5,6)}であるとした。自然水中では、 $10^{-7} \sim 10^{-10}$ 程度の値が報告されている⁵⁻⁷⁾が、温度、pHによっても影響を受ける値である。

$$\alpha = \frac{[HO \cdot]}{[O_3]} \quad (2)$$

HO ラジカルと各物質との反応の評価もオゾン反応と同様の基礎理論に則して行った。

(3) 有機物質群

ここでは、DOC1 (Dissolved Organic Carbon 1)、DOC2 (Dissolved Organic Carbon 2)およびAOC (Assimilable Organic Carbon)を有機物質群と呼ぶ。有機物質群とオゾンとの反応は、比較的速い反応の後、ゆっくりとした反応が起こる二段階反応といわれていることから、それぞれに対応するように大きくDOC1およびDOC2にわけ、DOC1からDOC2へと質転換を起こすこととした。ただし、速やかに無機化が起こる場合などを考

Table1 State variables

State variable	Symbol	Unit
Ozone	O_3	M
Hydroxyl Radical	$HO \cdot$	M
Dissolved Organic Carbon 1	DOC1	mgC/l
Dissolved Organic Carbon 2	DOC2	mgC/l
Assimilable Organic Carbon	AOC	mgC/l
Carbon Dioxide	CO_2	mgC/l
Geosmin	Geo	M
2-MIB	MIB	M
Bacteria	Ba	Count/l
Bromide ion	Br^-	M
Bromate ion	BrO_3^-	M

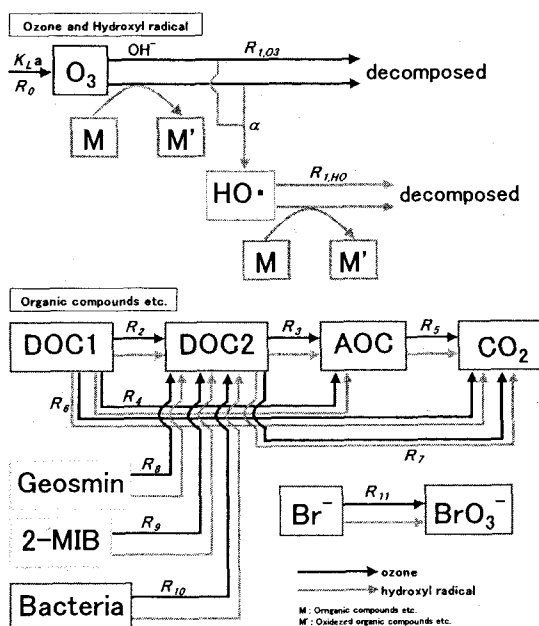


Figure1 State variables and transformation pathways

Table2 Reaction rate equations

Reaction equation	O ₃	HO	Organic compound				Geosmin	2-MIB	Bacteria	Br ⁻	BrO ₃ ⁻
			DOC1	DOC2	AOC	CO ₂					
	M	M	mgC/L	mgC/L	mgC/L	mgC/L	M	M	count/L CFU/L	M	M
$R_0 = K_L a * (O_3^* - O_3)$	1										
$R_{1,O_3} = k_{1,O_3} * O_3$	-1										
$R_{1,HO} = k_{1,HO} * HO$		-1									
$R_{2,O_3} = k_{2,O_3} * DOC1 * O_3$	-1		$-\eta_{2,O_3}$	η_{2,O_3}							
$R_{2,HO} = k_{2,HO} * DOC1 * HO$		-1	$-\eta_{2,HO}$	$\eta_{2,HO}$							
$R_{3,O_3} = k_{3,O_3} * DOC2 * O_3$	-1			$-\eta_{3,O_3}$	η_{3,O_3}						
$R_{3,HO} = k_{3,HO} * DOC2 * HO$		-1		$-\eta_{3,HO}$	$\eta_{3,HO}$						
$R_{4,O_3} = k_{4,O_3} * DOC1 * O_3$	-1		$-\eta_{4,O_3}$		η_{4,O_3}						
$R_{4,HO} = k_{4,HO} * DOC1 * HO$		-1	$-\eta_{4,HO}$		$\eta_{4,HO}$						
$R_{5,O_3} = k_{5,O_3} * AOC * O_3$	-1				$-\eta_{5,O_3}$	η_{5,O_3}					
$R_{5,HO} = k_{5,HO} * AOC * HO$		-1			$-\eta_{5,HO}$	$\eta_{5,HO}$					
$R_{6,O_3} = k_{6,O_3} * DOC1 * O_3$	-1		$-\eta_{6,O_3}$			η_{6,O_3}					
$R_{6,HO} = k_{6,HO} * DOC1 * HO$		-1	$-\eta_{6,HO}$			$\eta_{6,HO}$					
$R_{7,O_3} = k_{7,O_3} * DOC2 * O_3$	-1			$-\eta_{7,O_3}$		η_{7,O_3}					
$R_{7,HO} = k_{7,HO} * DOC2 * HO$		-1		$-\eta_{7,HO}$		$\eta_{7,HO}$					
$R_{8,O_3} = k_{8,O_3} * Geo * O_3$	$-\eta_{8,O_3}$			γ_{8,O_3}			-1				
$R_{8,HO} = k_{8,HO} * Geo * HO$		$-\eta_{8,HO}$		$\gamma_{8,HO}$			-1				
$R_{9,O_3} = k_{9,O_3} * MIB * O_3$	$-\eta_{9,O_3}$			γ_{9,O_3}				-1			
$R_{9,HO} = k_{9,HO} * MIB * HO$		$-\eta_{9,HO}$		$\gamma_{9,HO}$				-1			
$R_{10,O_3} = k_{10,O_3} * Ba * O_3$	$-\eta_{10,O_3}$			γ_{10,O_3}					-1		
$R_{10,HO} = k_{10,HO} * Ba * HO$		$-\eta_{10,HO}$		$\gamma_{10,HO}$					-1		
$R_{11,O_3} = k_{11,O_3} * Br^{-0.5} * O_3^{1.4}$	$-\eta_{11,O_3}$									$-\gamma_{11,O_3}$	1
$R_{11,HO} = k_{11,HO} * Br^{-0.5} * HO^{1.4}$		$-\eta_{11,HO}$								$-\gamma_{11,HO}$	1

Table3 Reaction rate constants, molar ratios and conversion coefficients

Reaction rate constant	Value	Ref.	Molar ratio	Value	Conversion coefficient	Value	
$K_L a$	s^{-1}	0.003	9)				
k_{1,O_3}	s^{-1}	0.0015 (RUN1)	21)				
		0.0012 (RUN2)	21)				
		0.001 (RUN3)	21)				
$k_{1,HO}$	s^{-1}	0					
k_{2,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{-4}	6,7,11~16)	η_{2,O_3}	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
$k_{2,HO}$	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	6,7,11~16)	$\eta_{2,HO}$	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
k_{3,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{-4}	6,7,11~16)	η_{3,O_3}	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
$k_{3,HO}$	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	6,7,11~16)	$\eta_{3,HO}$	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
k_{4,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		η_{4,O_3}	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
$k_{4,HO}$	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		$\eta_{4,HO}$	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
k_{5,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{-4}	6,7,11~16)	η_{5,O_3}	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
$k_{5,HO}$	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	6,7,11~16)	$\eta_{5,HO}$	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
k_{6,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	5.0×10^{-2}	6,7,11~16)	η_{6,O_3}	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^5	
$k_{6,HO}$	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	6,7,11~16)	$\eta_{6,HO}$	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^5	
k_{7,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		η_{7,O_3}	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
$k_{7,HO}$	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		$\eta_{7,HO}$	$(mgC/L) M^{-1}$	1.2×10^4	
k_{8,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	0	17,18)	η_{8,O_3}	$M M^{-1}$	1	
$k_{8,HO}$	$M^{-1}s^{-1}$	1.4×10^{10}	17,18)	$\eta_{8,HO}$	$M M^{-1}$	1	
k_{9,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	0	17,18)	η_{9,O_3}	$M M^{-1}$	1	
$k_{9,HO}$	$M^{-1}s^{-1}$	8.2×10^9	17,18)	$\eta_{9,HO}$	$M M^{-1}$	1	
k_{10,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	1.0×10^5	19,20)	η_{10,O_3}	$M (count/L)^{-1}$	0	
$k_{10,HO}$	$M^{-1}s^{-1}$	0	19,20)	$\eta_{10,HO}$	$M (count/L)^{-1}$	0	
k_{11,O_3}	$M^{-0.9}s^{-1}$	0	8)	η_{11,O_3}	$M M^{-1}$	3	
$k_{11,HO}$	$M^{-0.9}s^{-1}$	1.0×10^{10}	8)	$\eta_{11,HO}$	$M M^{-1}$	3	
					γ_{8,O_3}	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.44×10^5
					$\gamma_{8,HO}$	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.44×10^5
					γ_{9,O_3}	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.32×10^5
					$\gamma_{9,HO}$	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.32×10^5
					γ_{10,O_3}	$(mgC/L)(count/L)^{-1}$	0
					$\gamma_{10,HO}$	$(mgC/L)(count/L)^{-1}$	0
					γ_{11,O_3}	$M M^{-1}$	1
					$\gamma_{11,HO}$	$M M^{-1}$	1

慮して、DOC1 から直接 CO_2 への変換も設定した。さらに、微生物増殖能と関係があると考えられる AOC を状態変数として加え、オゾン処理において有機物の低分子化過程における生成物として設定した。

一般に、有機物質群とオゾンとの反応は、有機物質群の炭素濃度とオゾンそれぞれに対する一次反応として評価され、その速度定数 $(\text{mgC/l})^{-1}\text{M}^{-1}$ はオゾンの分解から測定されている。つまり、オゾンの分解を評価する速度定数として評価されているが、有機物の分解や質転換としての評価はされていない。そのため、有機物の質転換を考える場合、有機物とオゾンとの量論関係を考慮する必要がある。ただし、この量論関係は必ずしも明らかでないため、本研究では有機物質群とオゾンとの反応におけるモル換算係数は、オゾン 1 モルに対して炭素原子 1 モルが反応するものとして η を $1.2 \times 10^4 (\text{mgC/l})\text{M}^{-1}$ とした。この値の妥当性は、有機物の無機化および AOC の生成を評価することによって行うことができると考えられる。また、HO ラジカルとの量論関係もオゾンに準ずるものとし、同値を与えた。

(4) 臭気物質

臭気物質として、Geosmin および 2-MIB を状態変数とした。これらの物質は、オゾンまたは HO ラジカルと反応し、それぞれの臭気物質としての性質を失った後、有機物群のひとつである DOC2 へと転換するとした。DOC2 は有機炭素濃度で表現しているため、物質転換係数 γ は、1 分子中の炭素数から計算した。Geosmin および 2-MIB それぞれの物質転換係数は 1.44×10^5 および $1.32 \times 10^5 (\text{mgC/l})\text{M}^{-1}$ である。このとき、臭気物質は 1 対 1 で一度酸化剤と反応すれば、その性質を失うと考え、モル換算係数 η は“1”とした。

(5) バクテリア類

バクテリア類に関しては、想定される存在濃度が非常に低く、オゾンおよび HO ラジカルともにその消費量はほとんどないため、本研究ではモル換算係数 η をゼロとした。また、物質転換の経路として、不活化後 DOC2 への転換を想定しているが、実際には有機物としての寄与が極めて小さいため、物質変換係数 γ もゼロとした。

(6) 臭化物イオンおよび臭素酸イオン

臭化物イオンから臭素酸イオンへの経路は実際には非常に複雑であるため、両物質の形状から、1 モルの臭化物イオンが 3 モルのオゾンもしくは HO ラジカルと反応するとして、1 モルの臭素酸イオンが生成するとし、モル換算係数 η および物質転換係数を設定した。また、臭素酸イオン生成の反応速度式は文献⁹⁾より臭化物イオンに対して 0.5 次およびオゾンもしくは HO ラジカルに対して 1.4 次とした。

3. 反応槽内流動の解析

3.1 CFD 解析

(1) 対象となる反応槽

本研究でシミュレーション対象とした浄水処理施設は阪神水道企業団猪名川浄水場である。反応槽の概要を Fig.2 に示す。(接触槽+滞留槽) × 3 の上下迂流 3 段向流接触方式の反応槽である。オゾンガスの吹き込み方式は散気式である。

3.2 運転条件

Table4 に運転条件を示す。CFD 解析には、典型的な運転条件として、RUN1 の条件を用いた。ホールドアップ⁹⁾は文献より計算した。

3.3 CFD 解析結果

Fig.3 に CFD による解析結果として速度分布を示す。接触槽では、中心から外側に向けて徐々に速度が低くなるような分布が認められた。一方、滞留槽ではほぼ一様な流れになっていると考えられた。

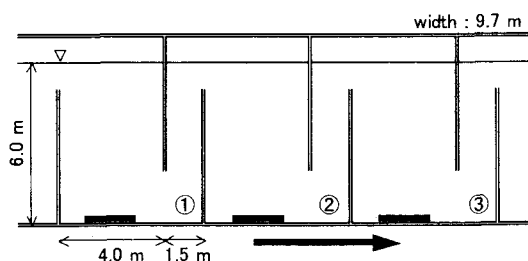


Figure2 Ozone reaction contactor

Table4 Operational condition

	Water flow rate (m ³ /s)	Gas flow rate (Nm ³ /s)	Gas conc. (g/Nm ³)	Exhaust gas conc. (g/Nm ³)	Water temp. (°C)	Hold-up	G-L coefficient
RUN1	1.12	0.039	14.6	2.4	26.7	0.006	0.247
RUN2	0.94	0.039	12	2.2	23.2	0.006	0.266
RUN3	0.78	0.040	6.6	1.1	18.3	0.006	0.299

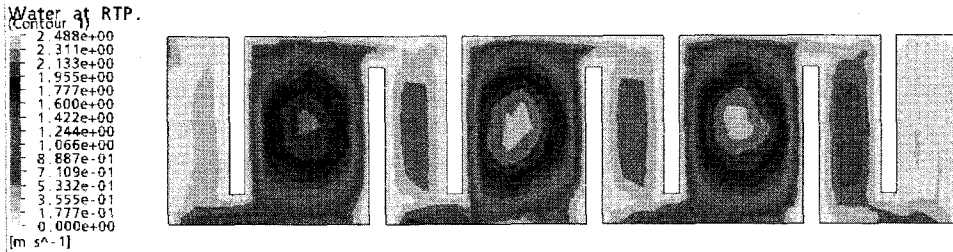


Figure3 Water velocity (side view)

3.4 二次元完全混合槽列モデル

CFD 解析の結果である Fig.3 をもとに、水の流れに対して横から見た断面を対象として、接触槽のひとつを 3×3 の 9 槽に、滞留槽のひとつを 1×3 の 3 槽に分割した。接触槽に関しては、ガスの吹込みにより旋回流が生じ、速度勾配が認められたと考えられ、CFD 解析の結果、反応槽壁際、底部および水面際での流速が中心部に比べて遅いことがわかった。これらの部分を分割することを目的として 3×3 の 9 槽に分割した。滞留槽に関しては、横方向の速度勾配は認められなかったため上下方向の分割のみとし、1×3 の 3 槽に分割した。各槽を分割後、それぞれの分割槽内での流速を計算することにより、分割槽間の相互流入出を評価した。その結果を、Fig.4 に示す。Fig.4 中の数値は流入速度を 1 としたときの割合で表した。本研究で行った 3 回の RUN では、液流速およびガス流速ともに若干異なるため、流動状態も異なることが予想されたが、基本的に Fig.4 に示された割合で相互流入出が起これとして計算を行った。

なお、本研究における溶存オゾン濃度再現モデルはすべて各分割槽において、Fig.4 に示された比を用い流入速度にかけることによって流出速度を計算し、さらに反応項を加えて物質収支をとった。

4. 溶存オゾン濃度再現モデルシミュレーション結果

4.1 初期条件

初期条件を Table5 に示す。有機物群は、実測値の TOC を DOC1 および DOC2 濃度の和として、速やかに無機化されたものを DOC1 として設定した。AOC、

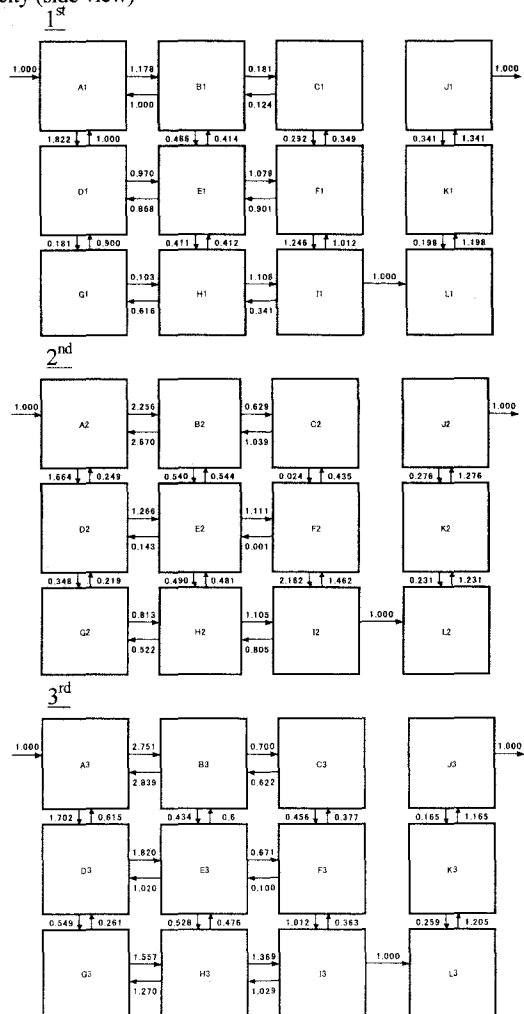


Figure 4 2-dimensional completely mixing tank model

Table5 Initial condition

	DOC1 mgC/L	DOC2 mgC/L	AOC μgC/L	Geosmin ng/L	2-MIB ng/L	Bacteria count/L, CFU/L	Br ⁻ μg/L	BrO ₃ ⁻ μg/L
RUN1	0.4	1.2	0	100	100	1.0×10^7	20	0.3
RUN2	0.3	1.3	0	100	100	1.0×10^7	19	0
RUN3	0	1.5	0	100	100	1.0×10^7	47	0

臭気物質および Bacteria 類は本研究でシミュレーションを行う運転時には実測されていない。そこで、AOC は一般に、オゾン処理によって生成する物質であることから、初期をゼロとし生成量で評価することとした。また、臭気物質は実績で 100 ng/l 程度が流入してくることがあるとのこと¹⁰⁾より Geosmin および 2-MIB とも 100 ng/l と設定した。臭化物イオンに関しては実測値を用いた。

4.2 反応速度定数

反応速度定数は、文献値を参考に設定した (Table3 参照)。有機物群に関する反応速度定数はオゾンに関して $2.1 \times 10^{-4} \sim 4.1 \times 10^{-2} (\text{mgC/l})^{-1}\text{s}^{-1}$ が、HO ラジカルに関して $1.3 \times 10^4 \sim 6.8 \times 10^4 (\text{mgC/l})^{-1}\text{s}^{-1}$ の値が報告されている^{6,7,11-16)}。そこで、オゾンとの反応において、本研究では無機化率の結果から非常に反応が速いとしている反応 $R_6(k_{6,03})$ に関してのみ $5.0 \times 10^{-2} (\text{mgC/l})^{-1}\text{s}^{-1}$ と比較的大きく設定し、その他は遅い反応として $1.0 \times 10^{-4} (\text{mgC/l})^{-1}\text{s}^{-1}$ とした。また、HO ラジカルとの反応に関しては $2.0 \times 10^4 (\text{mgC/l})^{-1}\text{s}^{-1}$ とした。ただし、物質変換として想定していない経路についてはすべてゼロを与えた。

その他、Geosmin^{17,18)}、2-MIB^{17,18)}、臭化物イオン⁸⁾は、すべて HO ラジカルとの反応のみが起こるとされていることから、オゾンとの反応速度はゼロとし、HO ラジカルとの反応速度定数は文献値の値を採用しそれぞれ、 $1.4 \times 10^{10} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $8.2 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ および $1.0 \times 10^{10} \text{M}^{-0.9}\text{s}^{-1}$ とした。また、バクテリア類は様々な種が想定できるが一般にオゾンとの反応により不活化されるため、オゾンとの反応のみを考え、*E. coli* を想定して、文献値より $1.0 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と設定した^{19,20)}。

また、オゾン吸収を表す $K_L a$ は、吹き込み率との関係から文献⁹⁾より 0.003s^{-1} と設定した。

4.3 キャリブレーション

オゾンと有機物群との反応において、速やかに無機化される反応は、もっとも速い反応速度を与えてもシミュレーション上無機化しないため、検討を加えた。ここで、既報よりも大きく反応速度定数を設定すると、オゾン消費量が一般に考えられるよりも大きくなりすぎるため、本研究では RUN1 の実測値と計算値との比較により、モル換算係数 η を 1 オーダー高い $1.2 \times 10^5 (\text{mgC/l})\text{M}^{-1}$ とした。

オゾンの自己分解速度定数に関しては、実際には pH の影響も受けるが、pH の情報がないため、pH 7 と仮定し、温度の影響を表現することを目的としてとしてそれぞれの RUN において $0.001 \sim 0.0015 \text{s}^{-1}$ の範囲で与えた。反応速度定数は、温度に対して大きくなる傾向にあり文献値²¹⁾と比較して、増加度合いは低く、20°C 付近で文献値と本研究での設定値の大小が逆転し、本研究での値が低くなったが、本研究で検討を行った温度範囲内では、文献値と設定値との差は最大でも 2 倍以内であった。

なお、式(2)中の α は、RUN1 の臭素酸イオン濃度を用いてキャリブレーションを行い 3.0×10^{-8} とした。本値は、文献値の範囲⁵⁻⁷⁾である。 α は、温度や pH、水質によっても影響を受けるパラメータであるが、本研究ではそれらを評価できないため、RUN2 および 3 でも同値を用いて評価を行った。

4.4 シミュレーション結果

(1) オゾンの収支 (実測値との比較)

Fig.5 および Table6 に溶存オゾン濃度および出口ガス濃度のシミュレーション結果と実測値との比較を示す。溶存オゾン濃度および出口ガス濃度とも、添加側のガスオゾン濃度が 6.6~14.6 mg/l と比較的幅があったものの、よく再現されていた。特に、有機物とオゾンとの迅速な反応が起こる接触槽 1 においても、溶存オゾン濃度は良好に再現され、データとしては示していないが、同時に有機物の速やかな無機化も再現でき

た。この際、無機化反応を伴う RUN1 および 2 においては、全体のオゾン消費に対する有機物による消費は 60% 程度であった。このように、速やかに無機化する有機物群のオゾンとの反応は非常に速いが、その後の反応の遅い有機物はほとんどオゾンを消費せず、滞留槽 1 以降では、オゾンの消費はほぼ自己分解に依存する結果となった。本研究では、温度の影響を表現するために自己分解速度定数を各 RUN 毎にキャリブレーションしたが、非常に速い有機物の無機化反応を伴う接触槽 1 においても、その有機物の有無 (RUN3 においては無機化反応は無い) にかかわらず接触槽 1 の出口においても溶存オゾン濃度は良好に再現できており、それに加えて、出口ガス濃度も良好に再現できていたことから、オゾンの収支を表現するモデルとしては妥当であると考えられる。また、キャリブレーションを行った自己分解速度定数の温度影響の傾向は、既報²¹⁾と一致し、絶対値としても最大で 2 倍程度の差であり妥当な評価といえる。もともとオゾンと有機物との反応速度定数は、オゾンの分解から求められており、オゾンの消費を表現する速度としては、信頼性が高いと考えられ、溶存オゾン濃度および排出ガス濃度の実測値と計算値の良好な一致は、有機物との反応を含めて、オゾンの消費が妥当に評価されているためであると考えられる。これらのことより、オゾンのガスから液体への吸収量および液体中濃度である溶存オゾン濃度の両観点から、オゾンの物質移動および液体中での反応が妥当に評価されているものと考えられる。また、溶存オゾン濃度が良好に再現できたことによって、臭気物質などの個別物質のオゾンおよび HO ラジカルとの反応に関しても、その挙動を評価するためのモデルとして、その適用性が示されたと考えられる。

(2) 臭素酸イオン濃度 (実測値との比較)

Fig.6 に臭素酸イオン濃度の 2 地点 (Fig.2 参照) におけるシミュレーション結果と実測値との比較を示す。臭素酸イオンは、地点③において、RUN1 および 2 に対しては、おおむね妥当な結果が得られたが、RUN3 においては大きな差が認められた。これは、RUN3 において 1 および 2 と比べて温度が低く、RUN3 における α の設定値が大きかったためと考えられる。一方で、RUN1 および 2 において初期の段階 (地点①) での臭素酸イオン濃度が評価できなかった。これは、同様に α に起因する現象と考えられる。一般に、オゾン処理

Table6 Comparison of calculated and detected exhaust gas concentration

	Calculated	Detected
	mg/l	
RUN1	2.4	2.4
RUN2	2.1	2.2
RUN3	1.3	1.1

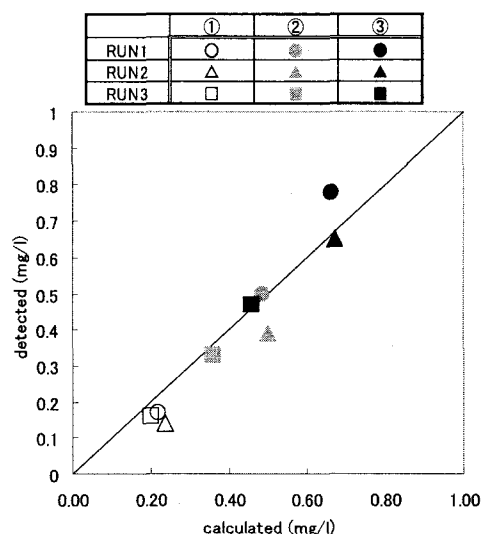


Figure5 Comparison of calculated dissolved ozone concentration and detected dissolved ozone concentration

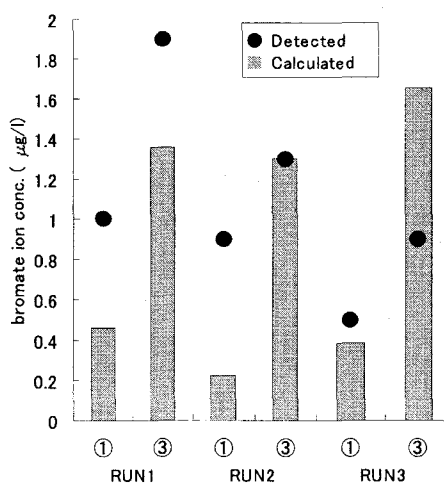


Figure6 Comparison of bromate ion between calculation and detected concentrations

では、有機物とオゾンとの反応初期に HO ラジカル濃度が高くなるといわれており、実際の処理では、反応初期には HO ラジカル濃度がかなり高くなっていたためと考えられる。このことは、逆に RUN3 において初期の値が比較的良好に評価され、処理が進むにしたがって過大評価となったことと一致する傾向である。

(3) AOC、臭気物質および Bacteria 類

AOC は、RUN1 から 3 において 62~89 $\mu\text{g/l}$ の生成が認められた。本処理施設では、オゾン処理後に 90 $\mu\text{g/l}$ 程度の AOC 濃度の増加があるとされていること¹⁰⁾から妥当な結果がえられたと考えられる。

また、Geosmin は 10 ng/l 以下に除去できたが、2-MIB はどの条件でも 20 ng/l 前後の残存が見られた。実際の流入水では、Geosmin および 2-MIB とも本研究で設定したような高い濃度で検出されることはまれであるため、現状問題ないが、臭気物質濃度が高くなる時には、オゾン処理のみによって除去するためには、オゾン注入率をあげる必要があることを示唆している。別に RUN1 において初期濃度を 30 ng/l として計算したところ、Geosmin および 2-MIB ともに 10 ng/l 以下まで除去できていた。

Bacteria 類として設定した *E.coli* は、どの条件でも第 1 接触槽の出口で、ほぼすべてが不活化されていた。すなわち、一般的な Bacteria 類を想定すれば、消毒に関しては問題ないと考えられる。

5. 結論

本研究では、実際の浄水処理施設内におけるオゾン処理反応槽中の溶存オゾン濃度の再現を目的として、モデル化を行った。また同時に、一般的に浄水処理において検討対象となると考えられる、におい物質の除去、微生物の不活化、臭素酸イオンおよび AOC の生成特性を再現できることを目的とした。反応槽内の流動は事前に CFD を用いて解析を行い、その結果をもとに、二次元完全混合槽列モデルを作成した。この二次元完全混合槽列モデルに反応モデルを組み込むことによって溶存オゾン濃度再現モデルの構築を行った。以下にえられた主な結果を示す。

- (1) 比較的幅広い 6.6~14.6 mg/l のオゾンガス濃度に対して、溶存オゾン濃度および排出オゾンガス濃度ともに良好に再現することが可能であった。
- (2) 有機物の質転換過程に微生物増殖能を表すと考えられる AOC を設定したが、妥当な濃度範囲で評価することができた。
- (3) HO ラジカル濃度をオゾン濃度との比率が一定 (α) であるとして評価を行ったが、臭素酸イオンの結果から、平均的な曝露量として HO ラジカルを評価する値としては妥当であると考えられた。ただし、時間的な変化を考慮していないために、処理初期の HO ラジカル濃度が高くなると考えられる領域において、過小評価となった。
- (4) 本研究で評価対象とした、臭気物質および臭素酸イオンは HO ラジカルとの反応により酸化が行われると考えられることからこれらの物質をモニタリングすることにより、 α を評価することができると考えられる。また、これらより対象水中における α の変化特性を把握することによって本モデルの精度がよくなると考えられる。

謝辞

本研究遂行にあたり、阪神水道企業団殿より実測データなどを提供いただいた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) US Environmental Protection Agency (1998). Disinfectants and Disinfection byproducts. Final rule, Federal Register, 63; 241; 69390
- 2) World Health Organization (1993). Guidelines for drinking water quality, WHO; Geneva

- 3) 厚生労働省令第 101 号 (2003). 水質基準に関する省令
- 4) 村木安司 (1970). オゾンの水への吸収, 水道協会雑誌, 434, pp.30-38
- 5) Elovitz, M. S., and von Gunten, U. (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{d} concept, *Ozone Science & Engineering*, 21, pp.239-260
- 6) Elovitz, M. S., von Gunten, U., and Kaiser, H. (2000). Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Science & Engineering*, 22, pp.123-150
- 7) Haag, W. R., and Yao, C. C. D. (1993). Ozonation of U.S. drinking water sources: $\text{HO}\cdot$ concentration and oxidation-competition values, *Proceeding of 11th Ozone World Congress*, San Francisco, pp.S-17-119-126
- 8) 水野忠雄 (2001). 連続式オゾン処理における臭素酸イオンの生成特性, 京都大学大学院修士論文
- 9) 宗宮功, 津野洋 (1975). 連続向流接触筒による二次処理水のオゾン処理に関する研究 (1), *水処理技術*, 1, 7, pp. 647-658
- 10) 上嶋善治, 大谷真巳, 小林健一, 北野幸治, 勝祐子 (2004). 猪名川浄水場オゾン処理プロセスにおける反応モデルの構築, 第 14 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.125-128
- 11) Hoigné, J., and Bader, H. (1978). Ozonation of water : Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals, *Environ. Science & Technology*, 12, pp.79-84
- 12) Elovitz, M. S. and von Gunten, U. (1999). The effect of DNOM on the kinetics of ozone decomposition and hydroxyl radical scavenging, *Proceedings of 14th Ozone World Congress*, London, pp.95-105
- 13) Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G. and Debroux, J. (1999). Relationships between the structure of Natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Research*, 33, pp.2265-2276
- 14) Lio, C. H. and Gurol, M. D. (1995). Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, 29, pp.3007-3014
- 15) Brezonik, P. . and Fulkerson-Brekken, J. (1998). Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents, *Environmental Science & Technology*, 32, pp.3004-3010
- 16) Goldstone, J. V., Pullin, M. J., Bertilsson, S. and Voelker, B. M. (2002). Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates, *Environmental Science & Technology*, 36, pp.364-372
- 17) Neta, P., Maruthamuthu, P., Carton, P. M. and Fessenden, R. W. (1978). Formation and reactivity of the amino radical, *Journal of Physical Chemistry*, 82, pp.1875-1878
- 18) von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, 37, pp.1443-1467
- 19) Driedger, A., Staub, E., Pinkernell, U., Mariñas, B., Köster, W. and von Gunten, U. (2001). Inactivation of *Bacillus Subtilis* spores and formation of bromate during ozonation, *Water Research*, 35, pp.2950-296
- 20) Rennecher, J. L., Mariñas, B., Owens, J. H. and Rice, E. W. (1999). Inactivation of *Cryptosporidium Parvum* oocysts with ozone, *Water Research*, 33, pp.2481-2488
- 21) 高橋信行, 香月収 (1981). 水溶液中でのオゾン溶解度, 自己分解および物質移動特性, *日本化学会誌*, 4, pp.486-493