

オゾンの気液界面輸送反応の導入による ギ酸のオゾン分解シミュレーションモデルの改良

Improvement in Simulation Model of Ozonolysis of Formic Acid
by Introducing Ozone's Gas-Liquid Interfacial Transport Reaction

○渡辺泰一, 木原有也都, 秋元宏太, 全俊豪, 竹内希

* : 東京工業大学工学院

論文要旨

本論文は、気液界面輸送反応を導入することで、過酸化水素/オゾン ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) 法の、液中反応シミュレーションモデルの改良を試みた。簡単のため、今回は特に O_3 のみをバブリングする実験を行い、液相 O_3 濃度またはギ酸分解に伴うギ酸残留量の経時変化について、実験と計算とで比較検討を行った。液相 O_3 濃度の経時変化の実験結果を基に、気液界面輸送反応係数 k_{mt} は 0.003 s^{-1} 程度と算出された。この値を組み込んだモデルの計算結果は、条件によっては明らかな改善を示した一方で、まだモデル改良の余地があることも明らかになった。

キーワード：浄水処理, オゾン分解, シミュレーション

1. はじめに

オゾンは、現代の上水処理技術において重要な役割を担っている。日本では、1900年代後半から、水質汚染ならびにそれに伴う新たな問題を解決する手段として、オゾンが導入されてきている。具体的には、オゾンの強力な酸化作用を活用し、臭気物質の除去・トリハロメタンの低減化・脱色・有害化学物質の除去などを目的とした処理が行われてきている。[1] その一方で、オゾンでも分解できない難分解性有機物が、次なる問題として注目されつつある。難分解性有機物への対処方法として、促進酸化処理 (AOP) と呼ばれる高度水処理が存在し、当研究室はプラズマを利用した、省スペースな AOP 実現に向けた研究を進めてきている。先述したオゾンは、AOP の一種でその処理効率と汎用性の高さから特に期待されている、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 法においても重要な役割を果たす。当研究室では、酢酸を難分解性有機物のモデル物質として扱い、酢酸の分解過程に関する液相反応モデルを構築してきた。しかし、処理液 pH が中性以外である場合や、処理時間全体での計算結果が実験結果と一致しないという問題があった。従来のモデルでは、供給するオゾンガスの濃度に対して、液相への供給速度を一定としていた。しかし、現実には気液界面の条件ならびに液相のオゾン濃度は経時変化することを考えると、気液界面でのバランスによって液相へのオゾン供給速度が定まるモデルが望ましい。

そこで、本論文では、気液界面輸送反応係数 k_{mt} を酢酸分解の反応モデルに導入し、気相・液相それぞれのオゾン濃度のバランスによって、液相へのオゾン供給速度が決まるようにした。 k_{mt} は、気泡径、気相でのガス種の拡散係数、ならびに補正係数によって決まり、実験系とガスの供給条件によって決まる。 k_{mt} を用いた場合、液相への気体の供給速度は一般的に式 1 で表される。

$$\frac{dC(aq)}{dt} = k_{mt}C(g) - k_{mt} \frac{k_{mt}}{K_H RT} C(aq) + A_i \quad (1)$$

尚、 $C(aq)$ は液相のガス濃度、 $C(g)$ は気相のガス濃度、 K_H はヘンリー係数、 R は理想気体係数、そして A_i は液

相反応に伴うオゾン生成速度である。[2] そして、酸性・中性・塩基性それぞれの水溶液に対して、オゾンをバブリングした時の液相オゾン濃度の時間変化を測定し、新たなモデルによる計算結果との比較検討を行った。また、オゾンで分解することができ、当研究室が分解対象として扱ってきている酢酸の分解副生成物であるギ酸を対象に、オゾン処理による分解実験を行い、ここでも新たなモデルによる計算結果との比較検討を行った。

2. 実験方法および手順

2.1 実験

図1に実験構成を示す。円筒型のアクリル製リアクタには、実験条件に応じて、酢酸水溶液・リン酸緩衝液水溶液・水酸化ナトリウム水溶液・ギ酸水溶液 2 L を入れた。酢酸水溶液 (pH3.2) は酸性水溶液へのオゾン溶解を見る目的で、リン酸緩衝液水溶液 (pH7.0) は中性水溶液へのオゾン溶解を見る目的で、水酸化ナトリウム水溶液 (pH11.5) は塩基性水溶液へのオゾン溶解を見る目的で、そしてギ酸水溶液 (pH7.0, 30 mgC/L) はオゾンによる分解実験を行う目的で使用した。実験の間、攪拌器 (ヤマト科学, MD200) によって水溶液を循環させた。気相オゾンを、オゾナイザ (エコデザイン, ED-OG-R5) で生成し、マスフローコントローラー (コフロック, Model 3660) で流量を 2 L/min に制御して、散気管を通して水溶液に導入した。散気管手前で、気相オゾン濃度計 (荏原実業, EG-600) を用いて濃度を測定し、その表示値を参考に、オゾナイザから供給される気相オゾンの濃度を 20, 50, 100 g/m³ となるように調整した。リアクタから水溶液を紫外分光光度計 (JASCO, V-630) にポンプ (Master Flex, 7554-90) を用いて送液し、30 秒おきにスペクトルフィッティングすることによって液相オゾン濃度を測定した。液相オゾン濃度が小さい場合には、式 1 の第 2, 3 項は無視することができるため、特に pH7.0 の条件での実験結果を基に、処理開始 30 秒間での液相オゾン濃度の増分から k_{mt} を算出した。ギ酸分解実験においては、30 分ごとに 10 mL サンプルングを行い、全有機炭素 (TOC) メーター (島津製作所, TOC-LCSN) で TOC 濃度を測定した。

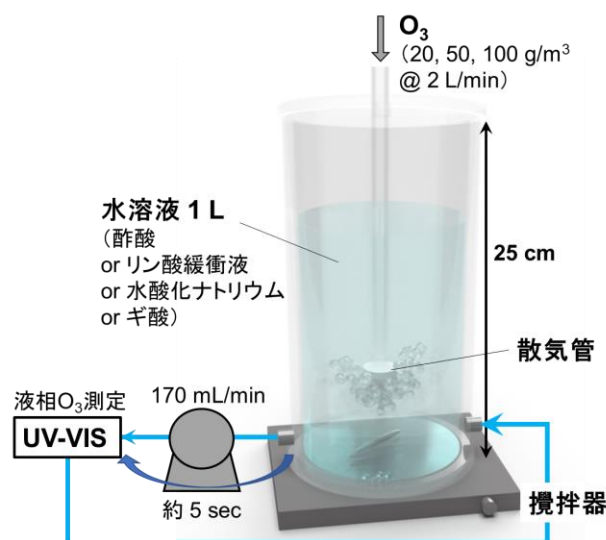


図 1 : 実験構成

2.2 シミュレーション

オゾン溶解実験とギ酸分解実験の両方について、COMSOL Multiphysics ® Ver. 5.6 を用いて液相反応の 0D 計算を行った。オゾン溶解実験のシミュレーションにおいては、表 1 に示す反応式をはじめとする 30 本の液相反応を考慮したモデルを用いた。ギ酸分解実験のシミュレーションにおいては、先の計算モデルに加えて、表 2 の反応式を考慮したモデルを用いた。また、両方のシミュレーションにおいて、式 1 の右辺第 1, 2 項によって液相オゾンが供給されているとみなすことで、気液界面輸送反応を反応モデルに組み込んだ。

表 1 : オゾン溶解反応モデルにおける代表的反応式

No.	反応	反応速度係数 [L/mol/s]
1	$O_3 + OH \cdot \rightarrow O_2 + HO_2 \cdot$	$7.0 \times 10^{[3]}$
2	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + HO_2 \cdot + O_2$	$6.5 \times 10^{-2[4]}$
3	$O_3 + O_2 \cdot \rightarrow O_2 + O_3 \cdot$	$1.6 \times 10^9[5]$
4	$O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + O_2$	$1.1 \times 10^8[6]$
5	$O_3 + HO_2 \cdot \rightarrow \cdot OH + O_2 + O_2 \cdot$	$5.5 \times 10^6[3]$
...		

表 2 : ギ酸分解反応モデルにおける追加反応式

No.	反応	反応速度係数 [L/mol/s]
31	ギ酸 + $\cdot OH \rightarrow CO_2$	$3.2 \times 10^9[7]$
32	ギ酸 + $O_3 \rightarrow CO_2$	$1.4 \times 10^2[7]$

3. 結果および考察

3.1 オゾン溶解

pH が 3.4, 7.0, 11.5 の条件において, 供給オゾンガス濃度 50 g/m^3 でオゾンバブリングを行ったとき, 液相オゾン濃度は 2 分 30 秒程で飽和し始め, それぞれの場合での飽和値は 11.3 ppm, 9.4 ppm, 測定下限

供給オゾンガス濃度 [g/m^3]	k_{mt} [$1/\text{s}$]
20	0.0036
50	0.0027
100	0.0026

未満となった。続いて, pH7.0 かつ供給オゾンガスの濃度を 20, 50, 100 g/m^3 とした 3 条件において, 液相オゾン濃度の経時変化から算出した k_{mt} を表 3 に示す。供給オゾンガス濃度が高いほど, k_{mt} は小さい値となった。この傾向は, オゾンガスの気液界面輸送反応を, 気相-気液界面の液相側-液相の 3 層を通じてのオゾン輸送とみなして説明できる。気液界面の液相側における液相オゾン濃度は, 供給オゾンガス濃度が高いほど, 局所的に高い状態が保たれる。その結果, 気相からその中間層へのオゾン輸送は妨げられ, 結果として気相から液相へのオゾン輸送が起こりづらくなると考えられる。ただし, ここで注目すべきなのは, 供給オゾンガス濃度を変えても, k_{mt} がオーダーにおいては一貫したことであり, 実験系によって k_{mt} が定まることを確認できた。そこで, さらにこれら k_{mt} の算出値の妥当性を確認する目的で, 気液界面輸送反応を組み込んだモデルで, 液相オゾン濃度の経時変化をシミュレーションした。

図 2 に, 液相オゾン濃度の経時変化のシミュレーション結果を示す。図中では, 気液界面輸送反応を組み込む前のモデルによる計算結果も破線で示す。気液界面輸送反応を考慮することにより, pH3.4 の場合に生じていた, 飽和濃度 11.3 ppm となった実験結果との明らかな誤差は解消された。その一方で, pH7.0 および 11.3 の条件では, シミュレーション結果の改善は見られなかった。特に, pH7.0 の条件においては, 飽和濃度の値に関して計算値と実験値で明らかな誤差があり, モデル改善の余地があることを示す結果が得られた。

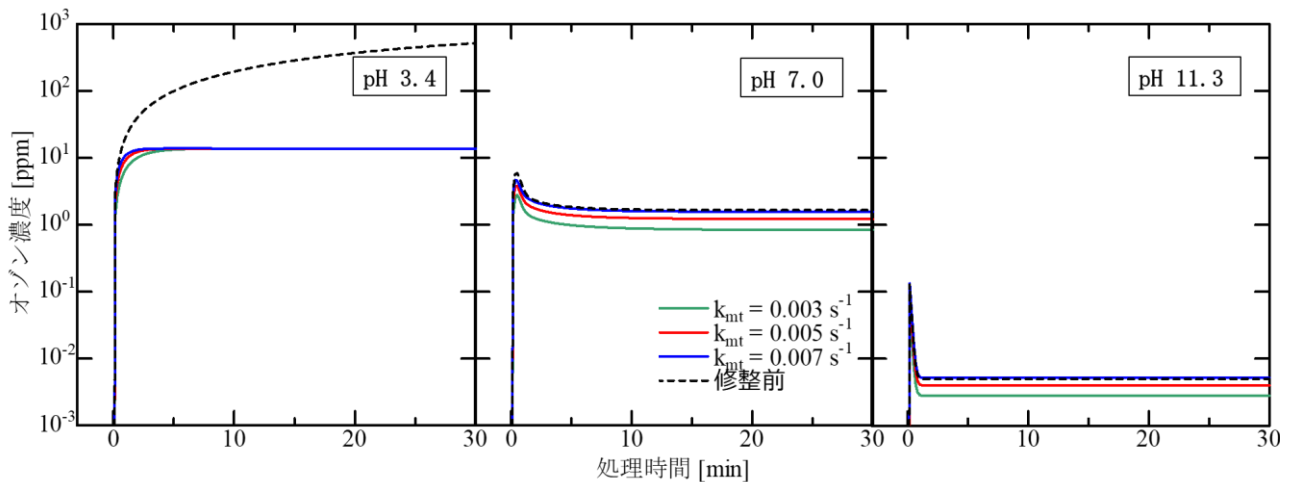


図 2: 液相オゾン濃度の経時変化

3.2 ギ酸分解

図 3 に, オゾンバブリングによるギ酸分解実験の結果と, 前節で検討したシミュレーションモデルによる計算結果を示す。ここでも, 気液界面輸送反応を導入する前のモデルによる計算結果も比較として示す。供給オゾンガス濃度が 20 または 50 g/m^3 の条件においては, 実験的に得られた値に近い, k_{mt} が 0.003 s^{-1} の場合の計算結果が, 実験結果を良好に再現された。従来, 液相オゾン濃度の変化に関係なく, 液相へのオゾン濃度供給速度が一定であるとしていたモデルにおいて, ギ酸分解に寄与する液相オゾンが過剰であったと考えると, 気液輸送界面反応を導入したことによって, 計算上の液相へのオゾンの過剰供給が抑制され, 実験値に近い計算結果が得られたのは妥当である。その一方で, 供給オゾンガス濃度が 100 g/m^3 の条件においては, 実験結果と計算結果の乖離が大きくなった。表 3 に示した, 供給オゾンガス濃度の変化に応じて k_{mt} が変化する傾向は, 気液界面における輸送反応に変化が出ることを示唆していると述べた。今回, 液相にオゾンを消費するギ酸加えたこ

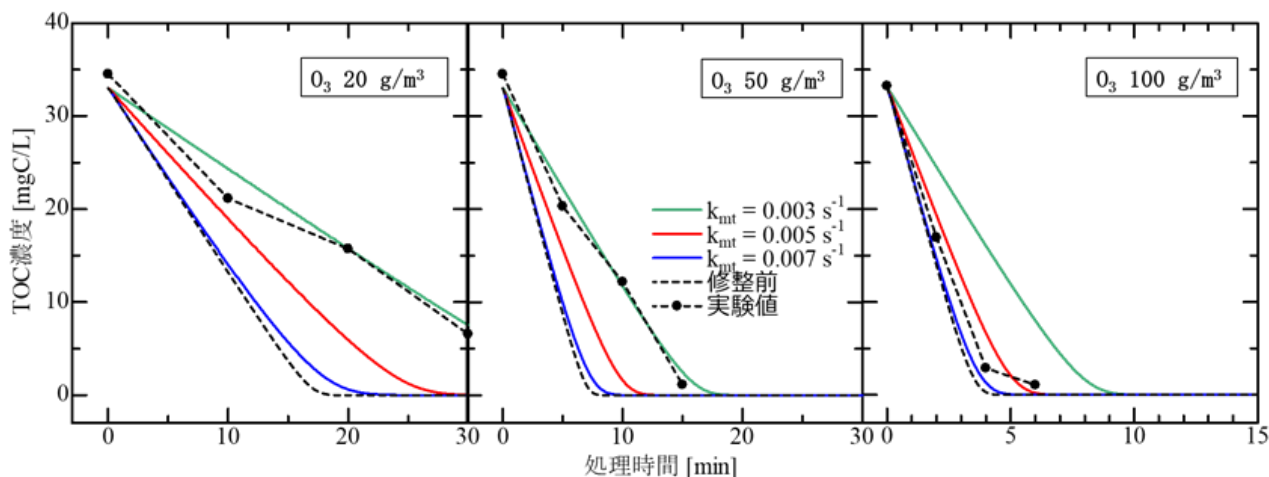


図3：ギ酸分解実験結果とシミュレーション結果

とで、気液界面におけるオゾン消費反応が加わり、オゾンの気液界面輸送反応にさらなる変化を生じた可能性が考えられる。追加の実験とより詳細な議論によって、供給オゾンガス濃度 100 g/m^3 の場合に広がった誤差を説明できる可能性があると考えているが、それは今後の課題とする。

4. 結論

本論文は、液中反応シミュレーションモデルに気液界面輸送反応を導入した影響を検証した。 O_3 を pH の異なる水溶液やオゾンで分解できるギ酸の水溶液にバブリングする実験を行った。その上で、液相 O_3 濃度またはギ酸分解に伴うギ酸残留量の経時変化について、実験と計算とで比較検討を行った。液相 O_3 濃度の経時変化の実験結果を基に、気液界面輸送反応係数 k_{mt} は 0.003 s^{-1} 程度と算出された。この値を計算モデルに組み込んだことにより、液相 O_3 濃度の経時変化は、pH3.4 の場合においてのみ、明確な改善が見られ、ギ酸残留量の経時変化は、供給オゾンガス濃度が 20 または 50 g/m^3 の条件では改善を示した。一方で他の条件においては、計算結果は改善されず、まだモデル改良の余地があることも明らかになった。

参考文献

- [1] 日本オゾン協会：オゾンハンドブック（2004）
- [2] S. N. Pandis and J. H. Seinfeld: Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry, J. of Geophys. Res., 94, D1, (1989) 1105-1126
- [3] J. Staehelin and J. Hoign'e: Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 16, (1982) 676-681.
- [4] K. Sehested et al.: Decomposition of ozone in aqueous acetic acid solutions (pH 0-4), J. Phys. Chem. 96 (1992) 1005-1009.
- [5] J. Staehelin et al.: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO_4 as chain intermediates, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5999-6004.
- [6] K. Sehested et al.: A pulse radiolytic study of the reaction $\text{OH} + \text{O}_3$ in aqueous medium, J. Phys. Chem. 88 (1984) 4144-4147.
- [7] N.K.V. Leitner and M. Dore: Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 99 (1996) 137-143.