オゾン/UVプロセスのためのCFDシミュレータの開発

上村 美貴* 古川 誠司* 廣辻 淳二*

Development of Ozone/UV Simulator based on Computational Fluid Dynamics

Miki KAMIMURA*, Seiji FURUKAWA* and Junji HIROTSUJI*

* Advanced R&D Technology Center, Mitsubishi Electric Corp., 8-1-1 Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki City, Hyogo 661-8661, Japan

Abstract

A new Computational Fluid Dynamics (CFD) simulator for the ozone/UV process has been developed. The radical reaction model used in this simulator was validated by comparing both calculation and experimental results obtained from a completely stirred tank reactor system. Using this simulator, the distributions of relevant substances such as dissolved ozone, hydroxyl radical and organic compounds in the reactor can be investigated. The simulation results of the conventional ozone/UV reactor, i.e., the tube-type reactor where a UV lamp is inserted in parallel to water flow, showed that this conventional reactor is inefficient because hydroxyl radical concentration is high only at the inlet where ozone-containing water flows in. Furthermore, the results obtained from the simulations with various UV intensity distributions of the lamp showed that the intensified irradiation around the inlet caused 20% improvement in the organic removal efficiency. Thus, the developed simulator is expected to contribute towards the optimization of the ozone/UV reactor for decomposing refractory pollutants.

Key words : CFD, computer simulation, hydroxyl radical, ozone, ultraviolet light

1. はじめに

ダイオキシン等の難分解性有機物を処理できる方法として注目されている促進酸化処理のひとつにオゾンと紫外線を組み合わせた処理(オゾン/UV処理)がある。これはオゾンに紫外線を照射することにより強力な酸化剤であるヒドロキシルラジカルを生成させ、有機物を高速に分解する方法である。しかし、ヒドロキシルラジカルは反応性が非常に高いため、処理対象有機物以外の物質とも容易に反応し、自身の生成原料であるオゾンや処理中に生じる過酸化水素などによっても無効消費されてしまうという問題点がある。この問題点を解決し、単位有機物除去量当りのオゾン消費量($\Delta O_3/\Delta TOC$)を低減させリアクタを高効率化することがオゾン/UV処理の課題である。

このためには、複雑なラジカル競合反応を把握し操作条件とリアクタ形状を最適化する必要があるが、ラジカル濃度の正確な定量が難しい等の理由から従来の実験的研究ではこのような検討はまだ行われていない。筆者らは、反応だけでなく被処理水の流動状態も解析し溶存物質の濃度分布を考慮する計算流体力学(CFD)的なアプローチが有効と考え、CFDを導入したオゾン/UVシミュレータの開発に着手した。本稿ではオゾン溶解させた被処理水に紫外線を照射する方式のオゾン/UVリアクタを対象としてCFDシミュレータを構築し、溶存物質の濃度分布

を求めて紫外線照射強度の分布が処理に与える影響を調べた結果を報告する。

2. CFDシミュレータの構築

2.1 オゾン/UVリアクタの構成

Fig. 1 にシミュレーションで対象にした従来型オゾン/UVリアクタの構成を示す。予めオゾン溶解させた被処理水が流れる径0.3m、長さ0.8mの円筒型リアクタの中心軸上にUVランプを設置したものを想定した。このリアクタ全体を計算領域とし0.01m (軸方向)×0.01m (半径方向)×6° (円周方向)のメッシュで計算を行った。

2.2 流体力学モデル

流体の計算には以下の式(1)から式(3)に示す標準的な質量と運動量の保存方程式および化学種の質量保存式を用

Fig. 1 Configuration of O₃/UV reactor for simulation.

Table 1 Conditions for experiment and simulation.

Flow rate of circulating water	$0.4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Flow rate of supplied O_3 gas	$1.5\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Concentration of supplied O_3 gas	$17\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}(\text{N})$
Initial concentration of TOC	$3\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

また、一方で実験装置と同じ系を完全混合槽列で近似してシミュレーションを行い、実験結果とシミュレーション結果を比較した。Table 1 に実験およびシミュレーションの条件を示す。

3. 2 結果および考察

Fig. 4 に実験およびシミュレーションから得られた被処理水TOC濃度の時間変化の一例を示す。実験結果に着目すると、TOC濃度は徐々に減少して75分後には検出限界以下まで低下した。TOC源として用いた酢酸ナトリウムとオゾンとの反応速度は十分小さく両者の反応は無視できるので、TOC濃度が減少する実験結果が得られたことでヒドロキシルラジカルの生成が裏付けられたといえる。シミュレーション結果は実験結果とよく一致し、シミュレーションに用いた反応モデルはオゾン/UV反応によるTOCの減少傾向をよく再現することが確認された。

また、Fig. 5 には、同様に得られた過酸化水素濃度の時間変化を示す。実験結果については、測定に用いた過酸化水素濃度計の公称測定下限値である $0.5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の値は参考値とされたい。実験では、過酸化水素濃度は時間とともに増加し約 $2\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の最大値を取った後減少する傾向を示し、この傾向はシミュレーションでも再現することができた。

Fig. 5 に示したように過酸化水素濃度が一旦上昇した後低減したのは、TOCの分解により過酸化水素が生成することに関係している。即ち、初期にはTOCの分解が急激に進むため過酸化水素の生成量が多くなるが、TOCの分解が終了すると過酸化水素の生成量も減少するためである。Fig. 2 に示したように、過酸化水素の生成経路にはオゾンのUV照射によるものとTOCの分解によるものの2つがあるが、Fig. 5 に示した結果ではTOC分解が終了した後は過酸化水素は非常に低濃度になっており、本実験の条件では前者による過酸化水素の生成量は少なく、後者が支配的であったことがわかった。

溶存オゾンに関しては、実験ではほとんど検出されず、被処理水に溶解したオゾンのほぼ全量が反応に消費されていた。図示しないが、これについてもシミュレーション結果と一致することを確認した。

以上の結果から、シミュレーションで用いた反応モデルは実際の現象をほぼ再現すると結論でき、反応モデルの妥当性が確認できたといえる。

4. CFDシミュレーション

前述のようにラジカル反応モデルの妥当性が確認できたので、構築したシミュレータによるCFDシミュレーションを実行し、リアクタ内のTOCやヒドロキシルラジカルの濃度分布を調べた。さらに、最適化のための検討の一例として、紫外線の照射強度の分布の違いがTOC分解特性にどのような影響を与えるのかを調べた。ここでは、照射する紫外線エネルギーの総量は同じだが軸方向の紫外

Fig. 4 Change in concentration of TOC.

Fig. 5 Change in concentration of H_2O_2 .

線強度分布が異なるランプを仮定したシミュレーションを行った。

4. 1 方法

4. 1. 1 各溶存物質の濃度分布の検討

Table 2 に本シミュレーションの計算条件を示す。初期TOC濃度が $0\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合(Case1-A)と $5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合(Case2-A)とについて計算を行った。

4. 1. 2 ランプ照射特性の影響の検討

上述の通常の紫外線ランプを対象とした計算(Case1-A, Case2-A)の他に、照射する紫外線エネルギーの総量は同じだが軸方向紫外線強度分布が異なるランプを想定した計算も行った。Table 3 に各ケースのランプの紫外線照射特性と計算条件をまとめて示す。なお紫外線強度以外の計算条件はTable 2と同じとした。

Table 2 Simulation conditions.

Flow rate	$1.0\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
UV intensity of the lamp	$25\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}$
Concentration of dissolved O_3 in influent	$5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$
Concentration of TOC in influent	$0\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Case1-A)
	$5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Case2-A)

Table 3 Simulation conditions for UV intensity.

UV intensity of the lamp	Concentration of TOC in influent
0mg·l ⁻¹ (Case1-A) 5mg·l ⁻¹ (Case2-A)
0mg·l ⁻¹ (Case1-B) 5mg·l ⁻¹ (Case2-B)
0mg·l ⁻¹ (Case1-C) 5mg·l ⁻¹ (Case2-C)

4. 2 結果および考察

4. 2. 1 各溶存物質の濃度分布の検討

Fig. 6 にCase1-A (有機物の共存なし, 通常のUVランプ) における紫外線強度分布の計算結果を示す。紫外線強度はランプの周辺では高く, ランプから離れた反応器の壁面付近では低くなっており, 妥当な分布が得られた。また, 図示しないが, 有機物が共存するCase2-Aの紫外線強度分布はCase1-Aとほぼ同じ結果となった。ある位置での紫外線強度は式(4), (5)で示したように溶存オゾン濃度に依存するにも拘らずこのような結果になったのは, 後述するように溶存オゾン濃度の分布がTOCの有無に関係なくCase1-AもCase2-Aもほぼ同じであったためである。

Fig. 7 に反応器内流速分布の計算結果を示す。得られた計算結果は二重円筒内の妥当な速度分布であった。今回の計算のように, 流入面で一様な速度分布を与えても, 壁面でno-slip条件 (壁面で流速0に固定) を仮定すると, 流出面ではランプ壁面と反応器壁面との間で放物線状の分布となることが知られており, Fig. 7 に示したように今回の結果も同様の分布を示した。

Fig. 8 および Fig. 9 には, それぞれCase1-A(有機物の共存なし, 通常のUVランプ), Case2-A(有機物の共存あり, 通常のUVランプ)における溶存オゾン濃度分布の計算結果を示す。Fig. 8 および Fig. 9 に示したように, 溶存オゾン濃度は反応器の流入面でのみ高くなっていた。これは, 紫外線の照射によるオゾンの分解速度が非常に速いため, オゾンからヒドロキシルラジカルや過酸化水素が生成する反応が進み, 反応器内部では溶存オゾンはほとんど消失することを示唆している。また, Fig. 8 と Fig. 9 を比較すると, 両者の溶存オゾン濃度分布はほぼ同じであることがわかった。これは, 上述したように紫外線照射によるオゾンの分解反応が非常に速く起こるためであり, 流入水中のTOCによる影響が少ないことを意味している。

Fig. 10 および Fig. 11 には, それぞれCase1-A(有機物の共存なし, 通常のUVランプ), Case2-A(有機物の共存あり,

Fig. 6 Distribution of the UV intensity in Case1-A.

Fig. 7 Velocity profile in the reactor.

Fig. 8 Distribution of ozone in Case1-A.

Fig. 9 Distribution of ozone in Case2-A.

り, 通常のUVランプ)におけるヒドロキシルラジカル濃度分布の計算結果を示す。両者を比べると, 有機物が共存の方が濃度が高い領域が少なくなっており, 流入水に含まれるTOCによりヒドロキシルラジカルがほとんど消費されたことがわかった。また, これらの図を見ると, どちらのケースでも反応器の流入部で高濃度のヒドロキシルラジカルが生成している。これは, この領域で溶存オゾン濃度が高いため, ヒドロキシルラジカルの生成が促進されたことが原因と考えられる。さらに, これらの結果から, TOCを分解するヒドロキシルラジカルの反応器内分布に偏りがあることがわかり, 従来の反応器には最適化の余地があることが示唆された。

Fig. 10 Distribution of HO· in Case1-A.

Fig. 11 Distribution of HO· in Case2-A.

Fig. 12 Distribution of TOC in Case2-A.

Fig. 13 Distribution of the UV intensity in Case1-B.

Fig. 14 Distribution of the UV intensity in Case1-C.

Fig. 15 Distribution of TOC in Case2-B.

Fig. 16 Distribution of TOC in Case2-C.

Fig. 12 にCase2-A(有機物の共存あり, 通常のUVランプ)におけるTOC濃度分布の計算結果を示す。TOC濃度は紫外線ランプ周辺で低くなっており, この部分でTOCの分解が進んだことがわかった。これは, Fig. 10 に示したようにこの領域でヒドロキシルラジカル濃度が高いだけでなく, Fig. 7 に示したように流速が遅いため滞留時間が長くなったこと, 即ちヒドロキシルラジカルが高濃度に存在する領域に被処理水が長く滞留したことが原因と考えられる。一方, ランプと反応器壁面との中間の領域は, ヒドロキシルラジカル濃度は高いが流速が速いため, TOC分解反応が進まないことがわかった。これらの結果から, TOCの分解はヒドロキシルラジカルの濃度分布だけでなく, 被処理水の流動状態の影響も受けることが確認された。

以上に示したように, 本シミュレータを用いて, 溶存オゾン, ヒドロキシルラジカル, TOCなどの濃度分布を

計算することができ妥当な結果が得られたと結論できる。

4. 2. 2 ランプ照射特性の影響の検討

Fig. 13 および Fig. 14 には, それぞれCase1-B(有機物の共存なし, 流出口側で強い紫外線強度をもつUVランプ), Case1-C(有機物の共存なし, 流入側で強い紫外線強度をもつUVランプ)における紫外線強度分布の計算結果を示す。これらの結果を通常のUVランプを想定したCase1-Aの紫外線強度分布(Fig. 6)と比較すると, Case1-Bではランプの紫外線照射強度の高い反応器下流で紫外線強度が高く, 逆にCase1-Cでは上流側で紫外線強度が高くなっており, 妥当な分布が得られた。

次に, Fig. 15 および Fig. 16 に, Case2-B(有機物の共存あり, 流出口側で強い紫外線強度をもつUVランプ), Case2-C(有機物の共存あり, 流入側で強い紫外線強度をもつUVランプ)におけるTOC濃度分布の計算結果を示す。これらの結果を通常のUVランプを想定したCase2-AにおけるTOC濃度分布(Fig. 12)と比較すると, 流入側で強い紫外線を照射したCase2-Cの場合に最もTOCの分解が進んだことがわかった。このように, たとえ被処理水に与える紫外線エネルギーの合計は同じでも, その分布の違いがTOC分解特性に影響を与えることがわかった。次に, Fig. 16 に示したCase2-CにおけるTOC濃度の分布形状に注目すると, 反応器の後部ではTOCの濃度変化は非常に緩やかであることがわかる。TOC分解反応がほとんど進まないこの部分を削除することにより, TOC分解特性を損なわずに反応器を小型化できると考えられる。

Fig. 17 Distribution of HO· in Case1-B.

Fig. 18 Distribution of HO· in Case1-C.

Fig. 19 Mean value of the concentration of HO· in the reactor.
 (Case1-A: uniform irradiation using ordinary UV lamp, without TOC
 Case1-B: intensified irradiation around the outlet part, without TOC
 Case1-C: intensified irradiation around the inlet part, without TOC)

Fig. 20 TOC reduction rate in each case.
 (Case2-A: uniform irradiation using ordinary UV lamp, with TOC
 Case2-B: intensified irradiation around the outlet part, with TOC
 Case2-C: intensified irradiation around the inlet part, with TOC)

Fig. 17 および Fig. 18 に、Case1-B(有機物の共存なし、流出口側で強い紫外線強度をもつUVランプ)、Case1-C(有機物の共存なし、流入口側で強い紫外線強度をもつUVランプ)におけるヒドロキシルラジカル濃度分布の計算結果を示す。これらの結果を通常のUVランプを想定したCase1-Aにおけるヒドロキシルラジカル濃度分布(Fig. 10)と比較すると、どのケースも反応器流入口付近で濃度が高いという共通点があった。これは前述したように、この領域では他の領域に比べて溶存オゾン濃度が高いため、ヒドロキシルラジカルの生成が促進されたためと考えられる。また、Fig. 17 に示したCase1-Bの場合には反応器後部でヒドロキシルラジカル濃度が高く、Fig. 18 に示したCase1-Cの場合には逆に前半で濃度の高い領域が大きくなっており、ヒドロキシルラジカルの分布はUV強度の分布とも強い相関があることがわかった。これは、UV強度が強い領域では、反応により生成した過酸化水素に紫外線が照射されてヒドロキシルラジカルが生成する反応が促進されるためである。

以上の結果を定量的に評価するために、Fig. 19 にそれぞれのケースのヒドロキシルラジカル濃度の反応器内平均値を示す。Fig. 19 に示したように、流入口側で強い紫外線を照射するCase1-Cの場合にヒドロキシルラジカルの平均濃度が最も高かった。なお、全てのケースで流出水の溶存オゾン濃度は $0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となっており、被処理水に予め溶解させたオゾンは反応器内で完全に消費されたといえる。オゾン消費量が同じであるのに、紫外線の照射方

法によってヒドロキシルラジカル濃度の差が生じたのは、溶存オゾン濃度の高い領域で強い紫外線を照射したCase1-Cでは他のケースに比べて、ヒドロキシルラジカルやヒドロペルオキシドラジカルと反応して消費されるオゾン量の消費オゾン量全体に占める割合が少なくなり、ヒドロキシルラジカルの生成に使われるオゾン量の割合が多くなったためである。前述したように、この照射方法の場合にTOCの分解が最も進んでおり、ヒドロキシルラジカルの生成量が多くなるように照射方法を工夫することによりTOC分解率を増加させることができるといえる。

さらに、Fig. 20 にそれぞれのケースについて、TOC濃度の流出面内平均値から求めたTOC分解率を示す。TOC分解率は前述したように流入口側で強い紫外線を照射するCase2-Cで最も高いことが確かめられ、通常のランプを用いたCase2-Aと比べると2割近く高くなっていた。なお、TOC分解率は全体的に10%前後と低い値であったが、これは前述したように溶存オゾンが流入面ですぐに消費されてしまうことが原因であり、オゾンの供給方法を工夫する必要があると考えられる。

また、実際の装置で、本シミュレーションで想定したような紫外線強度分布を精確に再現するには、紫外線ランプの開発を待たねばならないが、例えば、リアクタ前半部には高輝度の紫外線ランプを、後半部には低輝度のランプを配置するようにすれば、本論文で紹介したような効果が期待できる。

5. ま と め

オゾン/UV反応器の高効率化を目的として、反応器内部の溶存物質濃度分布をシミュレーションにより調べる検討を行った。オゾンを溶解させた被処理水に紫外線を照射する方式のオゾン/UV反応器を対象とし、反応器内で起こる複雑なラジカル反応のモデルを計算流体力学に組み込んだCFDシミュレータを開発した。

1) シミュレーションに組み込んだラジカル反応モデルの妥当性を完全混合系の実験で評価した。TOC濃度と過酸化水素濃度の経時変化のシミュレーション結果が実験結果と一致し、妥当性が確認できた。

2) 構築したCFDシミュレータによる計算の結果、溶存オゾン濃度が高い流入口付近と紫外線強度が大きいランプ周辺とでヒドロキシルラジカル濃度が高くなることや、ランプ周辺でTOC濃度が低くなることがわかった。TOCを分解するヒドロキシルラジカルが反応器内に一様に分布していないことから、従来のオゾン/UV反応器には最適化の余地が残されていることが示唆された。

3) 最適化のための検討の一例として、紫外線照射強度の分布の違いがTOC分解特性に与える影響を調べた。溶存オゾン濃度の高い流入口付近で強い紫外線を照射するような分布を与えた場合にTOCの分解が最も進んで分解率が2割近く高くなり、溶存オゾン濃度の高い領域で強い紫外線を照射すればTOCの分解が促進されることが示唆された。

本稿で報告したようなCFDシミュレーションにより、これまでブラックボックスであった反応器内部の濃度分布を調べることができ、反応器の最適化に貢献できると考える。

謝 辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)殿の御協力を得て実施したものである。ここに記して、謝意を表します。

(原稿受付 2002年 7月 8日)

(原稿受理 2003年 4月29日)

参 考 文 献

- 1) Koura, K. and Somiya, I. (1997) Direct Degradation of Humic Acid by UV-Ozonation. *Proceedings of 13th World Congress of the International Ozone Association*, **1**, 493-498.
- 2) Kawaai, Y., Hirotsuji, J., Ikeda, A. and Nakayama, S. (1995) New Approach for Optimization of Ozone-Hydrogen Peroxide Combination System. *Proceedings of 12th World Congress of the International Ozone Association*, **1**, 279-290.
- 3) Akehata, T. and Shirai, T. (1972) Effect of Light-Source Characteristics on the Performance of Circular Annular Photochemical Reactor. *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 385-390.
- 4) Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J. and Hart, Edwin J., (1992) Decomposition of Ozone in Aqueous Acetic Acid Solutions (pH 0-4). *J. Phys. Chem.* **96**, 1005-1009.