

Original Articles

Large-Scale Experimental Validation of a Model for the Kinetics of Ozone and Hydroxyl Radicals with Natural Organic Matter

天然有機物を用いたオゾンとヒドロキシルラジカル速度論モデルの大規模実験的検証

Pierre Mandel, Pascal Roche & Dominique Wolbert

Abstract

A unified model for the kinetics of O₃ and •OH with NOM was proposed, calibrated and validated based on large experimental data sets. Single-phase batch experiments were done on 11 water samples from seven resources. Seasonal variations were studied on three resources. Effects of reaction time with ozone, ozone dose, pH, temperature, radical scavenger adding, and NOM dilution were studied. The experiments represented more than 1200 and 900 concentration measurements, respectively, for ozone and pCBA (•OH tracer). Mechanistic models were used for ozone self-decomposition and carbonate species kinetics. Results showed that the proposed model is robust and can handle different water characteristics and different experimental conditions: 75% of the experiments were modeled satisfactorily (for ozone and pCBA). Next, the domain of validity was determined: $6 \leq \text{pH} \leq 8$; $1 \text{ meq.L}^{-1} \leq \text{alkalinity} \leq 6 \text{ meq.L}^{-1}$; $0-0.5 \text{ mgC.L}^{-1} \leq \text{TOC} \leq 3.1 \text{ mgC.L}^{-1}$. Only water samples with high organic (TOC > 2.4 mg.L⁻¹) and low inorganic contents (alkalinity < 0.3 meq.L⁻¹) could not be modeled adequately. Seasonal comparisons showed that the quality of the predictions decreases only for pCBA when having calibrated the model at another season. The model gave good results when using only 6 single batch experiments for calibration.

天然有機物(NOM)を用いた O₃および•OH との反応速度の統一モデルを提案し、大規模な実験データセットに基づいて校正・検証を行った。7つの資源から 1L の水試料を用いて単相バッチ実験を実施した。また、3つの資源について季節変動を調べた。オゾンとの反応時間、オゾン量、pH、温度、ラジカル消去剤添加、NOM 希釈の影響を調べた。実験では、オゾンと pCBA(•OH トレーサー)の濃度測定を、それぞれ 1200 回以上、900 回以上行った。オゾンの自己分解と炭酸塩種の動態については、メカニズムモデルを用いた。その結果、提案されたモデルは有用であり、異なる水の特性と異なる実験条件に対応できることが示された。実験の 75%は満足いくモデル化が可能であった(オゾンと pCBA について)。次に、妥当性の領域が $6 \leq \text{pH} \leq 8$; $1 \text{ meq/L} \leq \text{アルカリ度} \leq 6 \text{ meq/L}$; $0-0.5 \text{ mgC/L} \leq \text{TOC} \leq 3.1 \text{ mgC/L}$ と決定された。有機物含有量が高く (TOC > 2.4 mg/L)、無機物含有量が低い (アルカリ度 < 0.3 meq/L) 水のみが十分なモデル化ができなかった。季節の比較では、別の季節にモデルを校正した場合、pCBA のみ予測の質が低下することが示された。また、モデルは 6 回のシングルバッチ実験のみを用いて校正を行った場合にも良好な結果が得られた。

Keywords: Ozone, Ozone Decomposition, Natural Organic Matter, Kinetics, Drinking Water Treatment, Bromate, Model Calibration, Process Simulation, Micropollutants

キーワード: オゾン、オゾン分解、天然有機物、動力学、飲料水処理、臭素酸塩、モデル校正、プロセスシミュレーション、微小汚染物質