

揮発性有機化合物の化学反応等のモデリングとその数値予測に関する研究 (その5)

気中での Ozone 反応速度定数の推定と数値予測

化学反応 Ozone 模型実験

正会員 安福 勝^{*1} 同 伊藤一秀^{*2}
同 加藤信介^{*3} 同 細谷 聡^{*4}

1. 序

本報では、前報(その4)に引き続き、模型実験の結果を用いた Ozone の空気中での減衰に対する一次反応速度定数(k_u)の推定を行い、推定した k_u を用いた実験に対応する数値解析に関して報告する。

2. Ozone の化学反応モデリング

Ozone 濃度を C_o [ppm] とした場合、室内空気における Ozone の支配方程式は次式で表現される。

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_o}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_o \cdot \frac{\partial C_o}{\partial x_j} \right) + S_{b(o)} + S_{u(o)} \quad (1)$$

$$S_{u(o)} = -k_u \cdot C_o \quad (2)$$

ここで、 $S_{u(o)}$ は汚染質の極めて少ない Background 環境下における空気中での Ozone の反応(自己分解等)による C_o の Sink Term を、 $S_{b(o)}$ は Ozone と Terpene 類等気中に存在する他の化学物質との 2 分子反応による Sink Term を表す。 k_u は、 C_o の減衰速度と C_o の線形関係を仮定した、 C_o の減衰に対する速度定数[1/s]を示す。Atkinson らの実験³⁾では、296±2K の条件下で $k_u=3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ [1/s]程度と推定されている。

また、固体表面に面した数値解析上の離散定義点から固体表面まで(距離 Δy_1)の Ozone Flux J は、離散定義点から距離 $2\lambda/3$ [m] までの Flux が分子拡散により定まる場合(その条件として離散定義点において壁座標 $y^+ < 1$)、離散定義点における Ozone 濃度を $C_o|_{y=\Delta y_1}$ [ppm] とすれば、次式で表現される^{2,6)}。

$$J = -\frac{\gamma \cdot \langle v \rangle}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_o}} \cdot C_o|_{y=\Delta y_1} = -v_d \cdot C_o|_{y=\Delta y_1} \quad (3)$$

ここで、 γ は固体表面に衝突した Ozone が固体表面で減少する割合(sus 表面に対し $\gamma=2.0 \times 10^{-5}$ 程度)、 $\langle v \rangle$ は Boltzman 速度[m/s]、 v_d は離散定義点から壁面までの Ozone の輸送抵抗を含めた Ozone の Deposition Velocity (沈着速度) [m/s]、 D_o は Ozone の分子拡散係数 [m^2/s]である。

3. 空気齢を用いた Rate Constant の定義

Ozone の空気中での減衰に対する一次の速度定数 k_u は時間[sec.]のみの次元を有する。即ち、実験で得られた各点の Ozone 濃度減衰と空気齢より k_u を定義することが可能である。Ozone 流入濃度を C_{in} [ppm]、点 i における実験と Deposition のみを考慮した解析の Ozone 濃度の差を $\Delta C_{o(i)}$ [ppm]、空気齢を $t_{a(i)}$ [sec.] とすれば、次式が成立する。

$$k_u = \frac{\Delta C_{o(i)}}{C_{in} \cdot t_{a(i)}} \quad (4)$$

4. 数値解析概要

4.1 流れ場 乱流モデルは Low Re 型 k- (Abe-Nagano) model、吹出風速は 3 m/s ($=U_{in}=U_0$ 、換気回数 144 回/h)、吹出気流の乱れの強さは実験値に基づき 1.5% とし、模型の中央断面(前報、図 1 の X-Z

表 1 解析条件ケース

解析ケース	C_{in} [ppm]	k_u [1/sec]	Wall Deposition
Case (a1-1)	0.65	-	(3)式で示される flux を考慮
Case (a1-2)		2.4×10^{-3}	
Case (a2-1)	1.77	-	
Case (a2-2)		3.3×10^{-3}	
Case (a3-1)	2.44	-	
Case (a3-2)		3.2×10^{-3}	

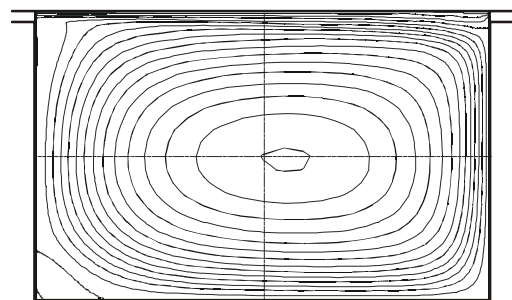
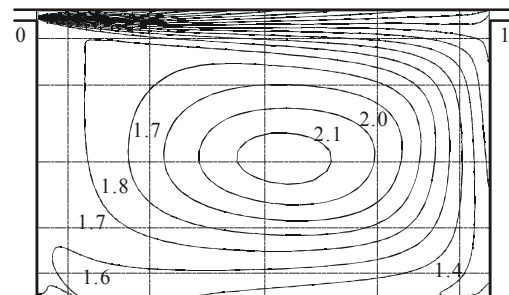


図 1 流れ場の解析結果 (Stream Line)



(図中の値は名目換気時間 25[sec] で無次元化)

図 2 SVE3 (Age of Air) 解析結果

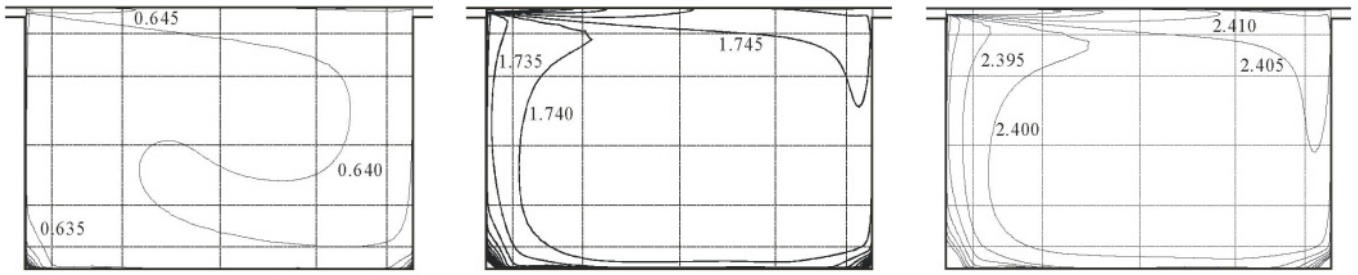
面)を対象とした 2 次元の解析を行う。メッシュ数は 220(x) × 110(z) で、壁座標 $y^+ < 1$ に 1 メッシュ以上確保した。差分スキームは、スカラー量の移流項に対し QUICK、その他は中心差分を用いる。

4.2 化学反応のモデル化

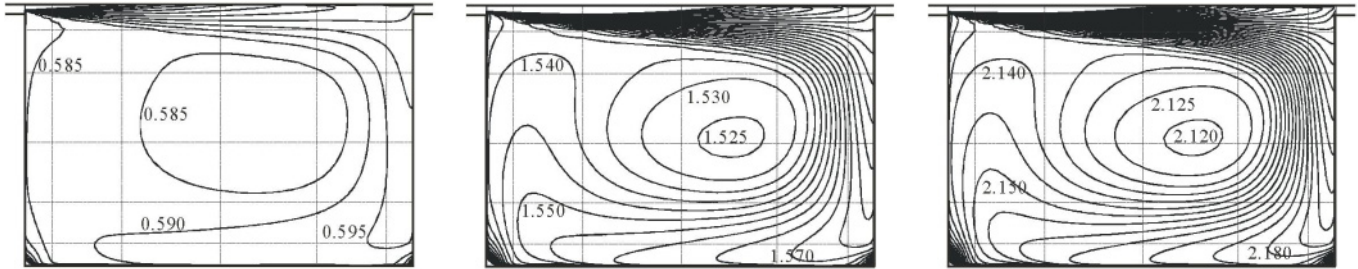
本解析では Ozone のみを対象とした解析を行うため、(1)式右辺第 2 項の 2 分子反応による C_o と C_v の Sink Term $S_{b(o)}$ は無視し、(2)式で示される 1 次の反応のみを扱う。また、模型固体壁面での Ozone の Wall Deposition の程度を検討するため、全ての解析ケースで Wall Deposition を組み込んだ解析を行う。

4.3 数値解析ケース

数値解析ケースを表 1 に示す。実験ケース(Case (e1) ~ Case (e3))との対応を検討するため、供給空気中の Ozone 濃度により大きく 3 種類の解析ケースを設定し(Case (a1) ~ Case (a3))、さらに各々のケースにおいて Ozone の Wall Deposition のみを組み込んだケースと Wall Deposition と k_u の両者を組み込んだケースの 2 種類を設定し、全 6 ケースの解析を行う。



(1) Case (a1-1) ($C_{in}=0.65$) (2) Case (a2-1) ($C_{in}=1.77$) (3) Case (a3-1) ($C_{in}=2.44$)
 図3 Ozone 濃度分布 (Wall Deposition のみを考慮) (図中の値は ppm)



(1) Case (a1-2) ($C_{in}=0.65$) (2) Case (a2-2) ($C_{in}=1.77$) (3) Case (a3-2) ($C_{in}=2.44$)
 図4 Ozone 濃度分布 (Wall Deposition + k_u) (図中の値は ppm)

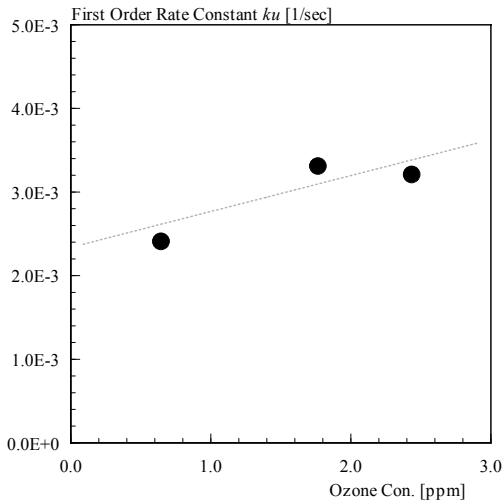


図5 First Order Rate Constant 推定値

5. 数値解析結果

5.1 流れ場の解析結果 CFD による流れ場の解析結果(Stream Line)を図1に示す。模型内に時計回りの大循環流が生じ、床面隅角部に主流とは逆向きの大渦が観察される様子は前報の図2の実験結果と同様である。

5.2 空気齢の解析結果 図2に空気齢SVE3の解析結果を示す。図中の値は名目換気時間(=V/Q)で無次元化されている⁷⁾。循環流に沿った空気齢分布となっており、室中央部で滞在時間が長い。

5.3 濃度場解析結果と k_u の推定 図3に Wall Deposition のみを考慮した Ozone 濃度分布解析結果(Case (a1-1) ~ Case (a3-1))を示す。各解析ケース共に、室内濃度分布形成の要因は固体壁面に対する Wall Deposition の効果のみである。(4)式を用いて k_u [1/sec]を推定した結果を図5ならびに表1中に示す。 k_u [1/sec]の値は、実験データの存在する室内9点の算術平均値として評価している。図5より、Case (e2)において、 k_u [1/sec]の値が若干高く評価されているものの、濃度依存性の存在が示唆される¹⁾。

推定した k_u [1/sec]、ならびに Wall Deposition の両者を組み込んだ

*1 京都大学大学院 Graduate Student, Kyoto University. (研究当時東大大学院)
 *3 東京大学生産技術研究所 教授 工博 IIS, University of Tokyo

表2 室平均濃度と Ozone の除去割合

解析ケース	室平均濃度 [ppm]	完全混合濃度 [ppm]	除去割合 [%]
Case (a1-1)	0.64	0.65	換気 : 98.4 Wall Dep. : 1.6
Case (a1-2)	0.59		換気 : 92.8 Wall Dep. : 1.8 空気中での減衰 : 5.4
Case (a2-1)	1.74	1.77	換気 : 98.4 Wall Dep. : 1.6
Case (a2-2)	1.55		換気 : 90.8 Wall Dep. : 1.7 空気中での減衰 : 7.5
Case (a3-1)	2.40	2.44	換気 : 98.4 Wall Dep. : 1.6
Case (a3-2)	2.16		換気 : 91.2 Wall Dep. : 1.7 空気中での減衰 : 7.1

数値解析結果(Case (a1-2) ~ Case (a3-2))を図4に示す。各解析ケース共に、空気齢分布に対応した濃度分布となっている。また、換気、Wall Deposition ならびに化学反応の各効果による Ozone の除去割合の値を表2に示す。吹出口から供給された Ozone の除去割合は、換気効果が91%程度、Wall Deposition の効果が2%程度、Background 空気中での減衰の効果が7%程度となった。

6. 結論

(1) 本解析条件では、供給 Ozone 濃度 0.65 ppm から 2.44 ppm の範囲における k_u の推定値が $2.4 \times 10^{-3} \sim 3.3 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲となり、濃度依存性が確認された。

(2) 推定された k_u を用いて実験と同条件で数値解析を行った結果、吹出口から供給された Ozone の除去割合は、Wall Deposition の効果が2%程度、Background 空気中での減衰の効果が7%程度となり、Wall Deposition と Background 空気中での減衰による Ozone の除去量が無視し得ない程度であることが確認された。

注：1次の反応速度成分以外、即ち2次以上の反応速度定数で表現される反応分を含め、総合的に ku 算出を行っていることが一因と推測される。

参考文献：前報(その4)にまとめて示す。

*2 東京工芸大学 講師 工博 Assist. Prof., Tokyo Polytechnic Univ.

*4. 東京工芸大学 Tokyo Polytechnic Univ.