

## 化学反応を考慮した室内化学物質濃度分布の数値予測

伊藤一秀 (東京工芸大学)

## 1. 序

室内化学物質濃度分布の数値予測に関しては、建材内部の拡散現象、建材表面での吸着・脱着現象および室内での移流・拡散現象のモデリングが行われ、高精度な室内化学物質濃度分布予測、ならびに放散速度の時間減衰予測が行われている。これらの数値予測結果は、Chamber 実験結果とは非常に良い一致を得ている。

しかし、住宅等における化学物質濃度の実測においては、測定された化学物質濃度と、室内各部位からの化学物質放散フラックスと換気量から予想される化学物質濃度が必ずしも一致せず、「lost TVOC」と呼ばれる現象が確認されている。この原因の一つとして、気中での化学反応による化学物質生成・分解の存在が指摘されている。特に室内空気中のOzone [O<sub>3</sub>]は、気中に存在する有機化合物および無機化合物との反応により活発に各種の Free Radical を生成することが確認されている。

上記のような背景のもと、本研究では各種の化学物質反応式を簡易にモデリングし、これらの現象を組み込んだ室内化学物質濃度の予測手法を確立することを目的とする。

## 2. 化学反応式のモデリング

室内空気中における化学反応は多種存在すると推測されている。特に化学反応による中間生成物質として多種の Free Radical が存在するが、これら Free Radical の存在は非定常現象であり、定性的および定量的な予測は大きな困難を伴う。さらに計算上で Free Radical を厳密に再現することは計算負荷の増大を招く。そのため、本報では最終生成物質の濃度を予測するという観点からモデリングを行う。

気中での化学反応モデリングは以下の(1) Uni-molecular Reaction および(2) Bi-molecular Reaction の2種類に大別可能である。

## 2.1 Uni-molecular Reaction

Uni-molecular Reaction とは、単体物質(分子)が何らかの外部エネルギー供給により反応を生じる現象であり、数値解析により空間の濃度分布を算出するためには単体物質(分子)のスカラ方程式の他、生成

物質の輸送方程式を解くこととなる。一般的な外部エネルギーによる反応としては光分解が主であるため、単体物質(分子)のスカラ方程式の他、photon (光子)の解析を連成して行うことが一般的となる。

## 2.2 Bi-molecular Reaction

Bi-molecular Reaction とは複数物質(分子)による化学反応であり、数値解析上では、反応物質と生成物質の数に応じて複数のスカラ方程式を解くこととなる。室内では反応性に富んだ O<sub>3</sub> (Ozone)と Terpene 類の Bi-molecular Reaction による非定常不快物質の生成が着目されている。

## 2.3 Rate Constant による反応モデリング

最も簡易な化学反応のモデリングは、Rate Constant による反応モデリングである。空間のある点  $p(i,j,k)$  における反応物質  $A$  の濃度を  $C_A(i,j,k)$  [ppb]と仮定すると、反応物質  $A$  の輸送方程式は(1)式、Uni-molecular Reaction は(2)式で表される。

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_A}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D \frac{\partial C_A}{\partial x_j} + S_A \quad (1)$$

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = k_u \cdot C_A \quad (2)$$

ここで  $S$  は Source Term、 $k_u$  は First Order Rate Constant [1/h]である。

(2)式により、Uni-molecular Reaction による物質  $A$  の濃度時間変化が算出される。さらに、反応による生成物質の濃度(全生成物質)を  $C_{prod}$  [ppb]とすると、その時間変化量は(2)式と同様に(3)式で表現される。

$$\frac{\partial C_{prod}}{\partial t} = k_{prod} \cdot C_{prod} = k_u \cdot C_A \quad (3)$$

ここで  $k_{prod}$  は反応生成物質  $C_{prod}$  の First Order Rate Constant [1/h]である。

反応物質  $A$  とともに反応物質  $B$ (濃度は  $C_B(i,j,k)$  [ppb]と仮定)が存在する場合には反応物質  $B$  の輸送方程式は(4)式、反応物質  $A$  および反応物質  $B$  による Bi-molecular Reaction は(5)式で表される。

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_B}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D \frac{\partial C_B}{\partial x_j} + S_B \quad (4)$$

$$-\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial C_B}{\partial t} = k_b \cdot C_A \cdot C_B \quad (5)$$

ここで  $k_b$  は Second Order Rate Constant [1/ppb·h]であ

る。

(5)式により、Bi-molecular Reaction による物質 A および物質 B の濃度時間変化が算出される。さらに、反応による生成物質の濃度(全生成物質)を  $C_{prod}$  [ppb]とすると、その時間変化量は(5)式と同様に(6)式で表現される。

$$\frac{\partial C_{prod}}{\partial t} = k_{prod} \cdot C_{prod} = k_b \cdot C_A \cdot C_B \quad (6)$$

化学反応による生成物質  $C_{prod}$  に関しては、各化学反応式(6)により生成量が決定される。すなわち、 $C_{prod}$  は化学反応式に依存する濃度であり、(6)式で表現される  $C_{prod}$  は物質 A および物質 B の化学反応によりダイレクトに生成される物質のみを表現している。

### 3. Rate Constant に関する既往の研究

Atkinson らによる実験では、多くの Second Order Rate Constant が測定されている<sup>文1)</sup>。特に室内空気中の存在が予想される反応では、296 K (23 )における  $O_3$  (Ozone)と Terpene 類の Second Order Rate Constant のデータが蓄積されている。Atkinson らによる測定結果の一部を表 1 に示す。本報では表 1 に示すデータを使用し、室内空気中の化学反応ならびに濃度分布予測を行う。

### 4. 数値解析概要

精密室内気流模型実験を対象として、流れ場および拡散場を解析する。解析対象空間の概要を図 1 に示す。吹出スリット幅を代表長さ( $L_0=20\text{mm}$ )とし、(x) × (z)= $75L_0 \times 50L_0$  (=1500mm × 1000mm)の 2 次元居室を対象とする。流れ場は低 Re 型 k- model により解析する。計算および解析条件を表 2 に示す。

解析対象室内には汚染源を 2 カ所設定(source1 および source2)する。汚染源 1 からは汚染物質 1(濃度  $C_1$ )が、汚染源 2 からは汚染物質 2(濃度  $C_2$ )が定常的にかつ同量発生すると仮定する。室温は 25 一定と仮定する。解析ケースを表 3 に示す。

汚染源からの化学物質発生量と吹出換気量を代表スケールとして、解析は全て無次元で行っている。

### 5. 数値解析結果

各解析ケースの結果を図 2~図 4 に示す。図中の  $C_{1\_source}$  は基本ケース Case0 の  $C_1$  の濃度履歴、 $C_{2\_source}$  は基本ケース Case0 の  $C_2$  の室平均濃度履歴を示す。 $C_{1\_reaction}$  および  $C_{2\_reaction}$  は化学反応を有する場合の  $C_1$  および  $C_2$  の室平均濃度履歴を、

表 1 Second Order Rate Constant 測定値

反応物質	$k_b$ [[1/ppb·h]
Ozone / d-Limonene	0.0184
Ozone / -terpinene	0.756
Ozone / -pinene	0.00756

(温度  $23 \pm 2$  )

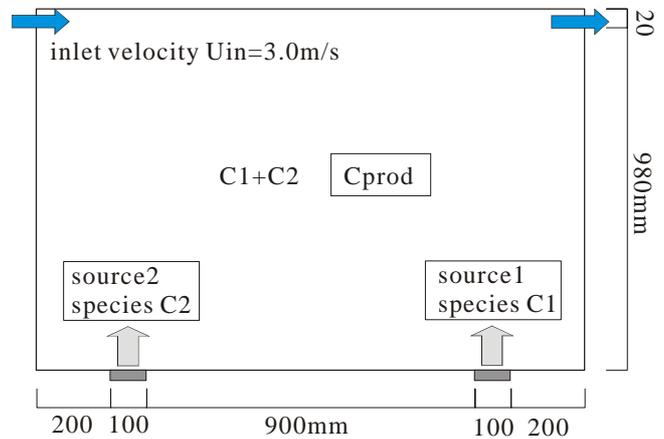


図 1 解析対象空間 (2D)

表 2 計算および解析条件

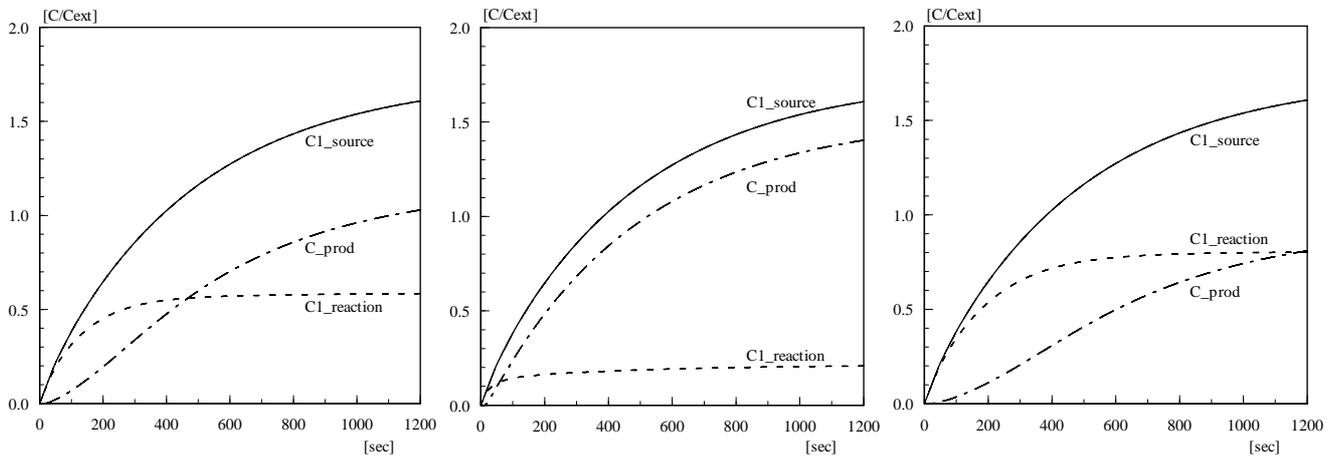
乱流モデル	低 Re 型 k- model (MKC model)
メッシュ分割	68(x)×64(z)
差分スキーム	移流項：1 次風上
流入境界	$U_{in} = 3.0\text{m/s}$ , $k_{in} = 3/2 \cdot (U_{out} \times 0.015)^2$ , $C_{in} = C_{\mu} \cdot k_{in}^{3/2} / l_{in}$ , $C_{\mu} = 0.09$ , $l_{out} = \text{吹出スリット幅の } 1/7$ , $C_{in} = 0.0$
流出境界	$U_{out} = (\text{質量保存})$ , $k_{out} = \text{free slip}$ , $C_{out} = \text{free slip}$
壁面境界	速度 : no slip

表 3 解析ケース

ケース	$C_1$	$C_2$	$k_b$ [[1/ppb·h]
Case0	Ozone	d-Limonene	-
Case1	Ozone	d-Limonene	0.0184
Case2	Ozone	-terpinene	0.756
Case3	Ozone	-pinene	0.00756

(温度  $23 \pm 2$  )

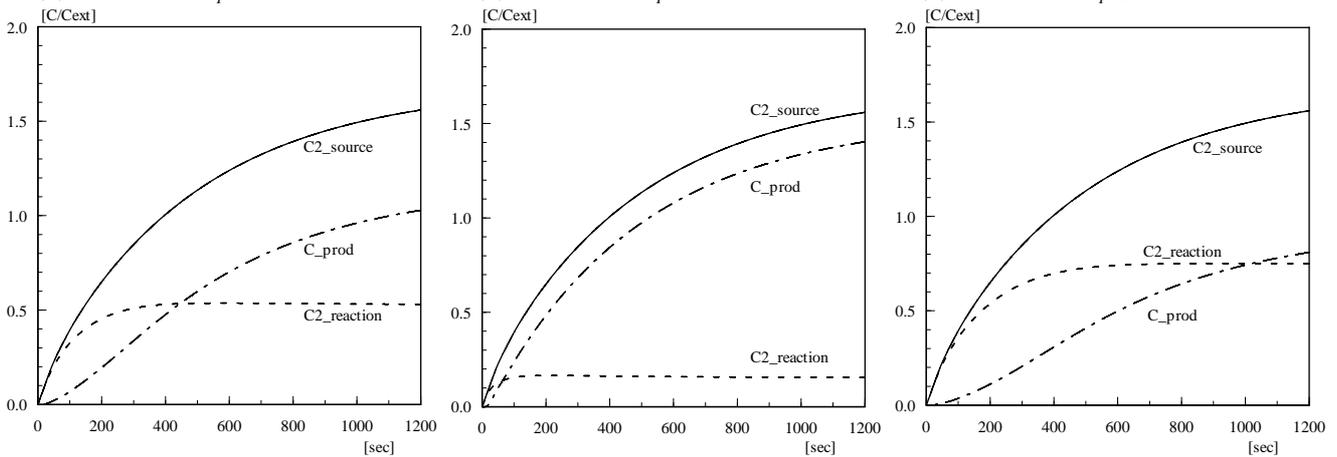
$C_{prod}$  は反応生成物  $C_{prod}$  の室平均濃度履歴を示す。図 2~図 4 は、各ケースにおいて室内濃度 0 からの室平均濃度履歴を示したものである。(3)式および(4)



(1)  $C_1$  および  $C_{prod}$  の濃度履歴

(1)  $C_1$  および  $C_{prod}$  の濃度履歴

(1)  $C_1$  および  $C_{prod}$  の濃度履歴



(2)  $C_2$  および  $C_{prod}$  の濃度履歴

(2)  $C_2$  および  $C_{prod}$  の濃度履歴

(2)  $C_2$  および  $C_{prod}$  の濃度履歴

図 2 Case1 ( $k_b=0.0184$ )解析結果

図 3 Case2( $k_b=0.756$ )解析結果

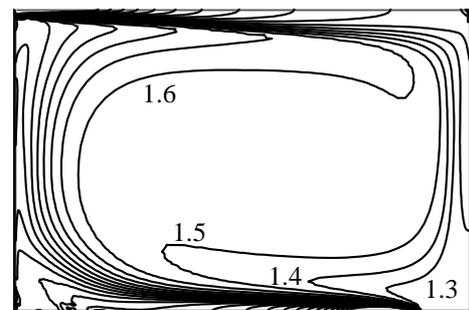
図 4 Case3( $k_b=0.00756$ )解析結果

(Case0 の完全混合濃度で無次元化)

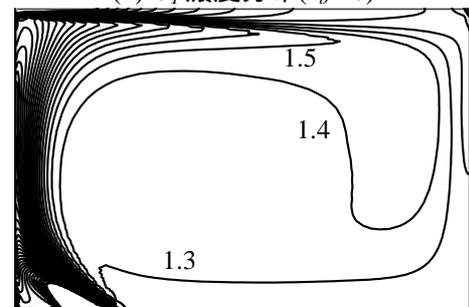
式の成立を仮定した場合、室内で化学反応が生じる場合には各化学物質の濃度積算値である TVOC は必ず減少することになる。また反応生成物質である  $C_{prod}$  は Second Order Rate Constant  $k_b$  [1/ppb·h] に比例するため、 $C_{prod}$  は Case2 でもっとも大きく、Case3 で最も小さい。

Free Radical を含む反応生成物を実験的に測定することは困難であるが、Ozone および Terpene の濃度測定は可能である。上記計算結果は実験により検証することは今後の課題である。

また各ケースにおける室内濃度分布を図 5 ~ 図 8 に示す。室内では時計回り(右回り)の大循環流が生じているために汚染源 1 および 2 で発生した汚染質は床面および左壁面に沿って流れ、室内に濃度分布を形成する。化学反応を組み込んだ Case1,2,3 の全てにおいて、汚染物質  $C_1$  および  $C_2$  の両者が高濃度となる床面の汚染源 2 付近で、反応生成物質  $C_{prod}$  が高濃



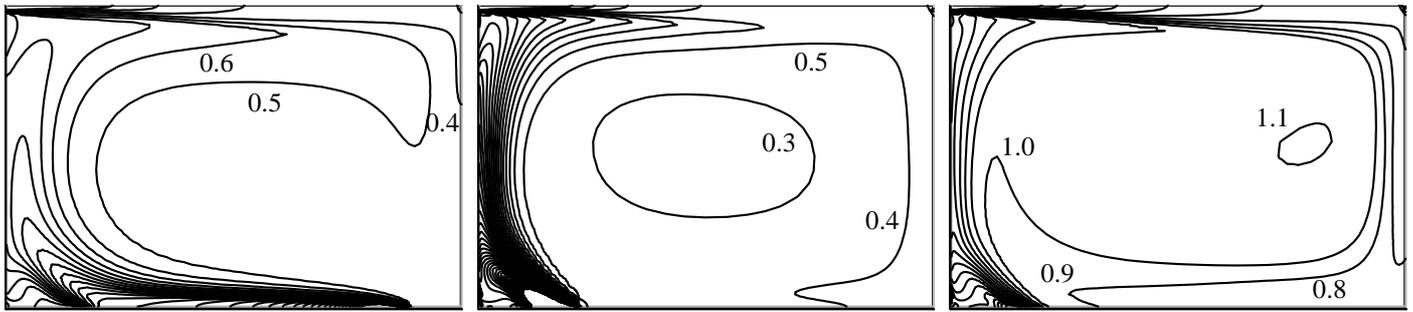
(1)  $C_1$  濃度分布( $k_b=0$ )



(2)  $C_2$  濃度分布( $k_b=0$ )

図 5 Case0 解析結果

(Case0 の完全混合濃度で無次元化)

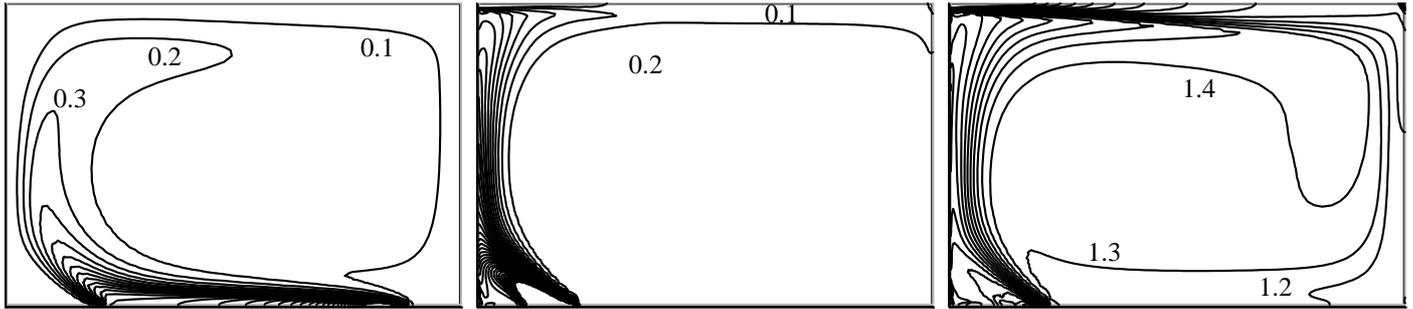


(1)  $C_1$  濃度分布 ( $k_b=0.0184$ )

(2)  $C_2$  濃度分布 ( $k_b=0.0184$ )

(3)  $C_{prod}$  濃度分布 ( $k_b=0.0184$ )

図 6 Case1 解析結果 (Case0 の完全混合濃度で無次元化)

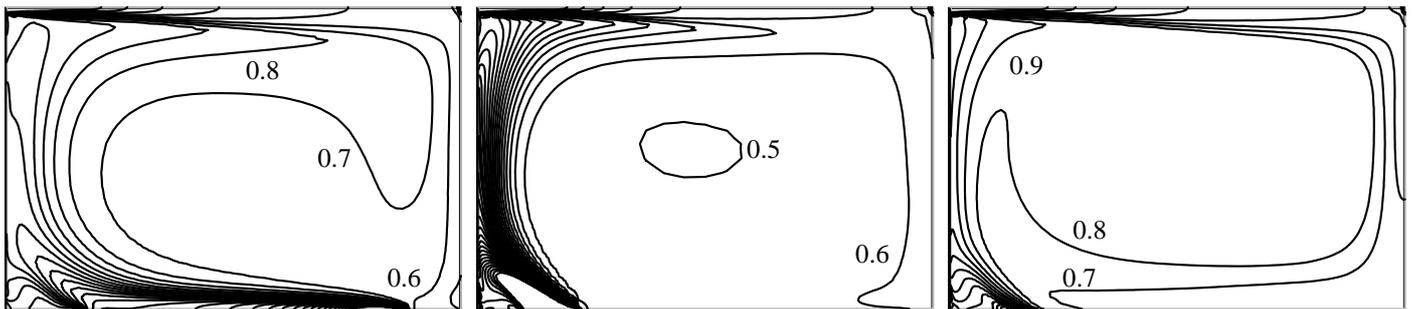


(1)  $C_1$  濃度分布 ( $k_b=0.756$ )

(2)  $C_2$  濃度分布 ( $k_b=0.756$ )

(3)  $C_{prod}$  濃度分布 ( $k_b=0.756$ )

図 7 Case2 解析結果 (Case0 の完全混合濃度で無次元化)



(1)  $C_1$  濃度分布 ( $k_b=0.00756$ )

(2)  $C_2$  濃度分布 ( $k_b=0.00756$ )

(3)  $C_{prod}$  濃度分布 ( $k_b=0.00756$ )

図 8 Case3 解析結果 (Case0 の完全混合濃度で無次元化)

度となっている。

## 7. 結論

- (1) 化学物質反応式を Rate Constant を用いて簡易にモデリングし、CFD(計算流体力学)への組み込みを行った。
- (2) Ozone と Terpene 類を対象として、Rate Constant が成立する条件下での化学反応量ならびに室内濃度分布予測を行った結果、汚染源物質による室内濃度を上回る反応生成物質の存在が予測された。

## 参考文献

- [1] Atkinson R., Hasegawa, D. and Aschmann, S.M., Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related com-

pounds at 296 K, International Journal of Chemical Kinetics, 22, 871, 1990

- [2] Charles J. Weschler and Helen C. Shields, The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants : Modeling and Experimental Observation, Indoor Air, Vol. 10, No. 2, pp.92-100, 2000
- [3] William W. Nazaroff and Glen R. Cass, Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air, Environ. Sci. Techno. Vol. 20, No. 9, pp.924-934, 1986