

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 1) 空気中の化学反応を組み込んだ室内化学物質濃度の数値解析

正会員 ○伊藤一秀*¹ 同 加藤信介*²
 同 朱 清宇*³ 同 村上周三*⁴

化学反応 沈着速度 CFD

1. 序

Chamber 実験や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 [O₃]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フリーラジカル(遊離基)を生成することが確認されている。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開発する。

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フリーラジカルが存在するが、これらフリーラジカルの生成・存在は非定常現象であり、定性的および定量的な予測は非常に困難である。さらに計算上でフリーラジカルを厳密に再現することは計算負荷の面からみて容易ではない。そのため、本報では反応性に富んだ O₃ (Ozone) と Terpene 類の二分子反応(Bi-molecular Reaction)による非定常不快物質の生成に着目し、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。

2.1 反応速度定数による反応モデリング

最も簡易な化学反応モデリングは反応速度定数(Rate Constant)を用いる方法である^{1,2)}。空間のある点における反応物質 1 の濃度を $C_1(i,j,k)$ [ppb]と仮定すると、反応物質 1 の輸送方程式は(1)式で表される³⁾。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_1}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D \frac{\partial C_1}{\partial x_j} + S_1 \quad (1)$$

反応物質 1 とともに反応物質 2(濃度は $C_2(i,j,k)$ [ppb]と仮定)が存在する場合には反応物質 2 の輸送方程式は(2)式で示される。

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_2}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D \frac{\partial C_2}{\partial x_j} + S_2 \quad (2)$$

反応物質 1 および反応物質 2 による二分子反応は、二次反応速度定数を用いた簡易モデリングを用いる場合、(3)式で表される。

$$S_1 = S_2 = -k_b \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (3)$$

ここで D は分子拡散係数[m²/s]、 S は Source Term、 k_b は二次反応速度定数(Second Order Rate Constant) [1/ppb·h]である。さらに、反応による仮想生成物質の濃度(全生成物質)を C_{prod} [ppb]とすると、その時間変化量は(4)式および(5)式で表現される。

$$\frac{\partial C_{prod}}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_{prod}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D \frac{\partial C_{prod}}{\partial x_j} + S_P \quad (4)$$

$$S_P = k_{prod} \cdot C_{prod} = k_b \cdot C_1 \cdot C_2 \quad (5)$$

ここで k_{prod} は反応生成物質 C_{prod} の一次反応速度定数(First Order Rate Constant) [1/h]である。化学反応による生成物質 C_{prod} に関して

表 1 二次反応速度定数 (k_b)測定値および解析ケース

	C_1	C_2	k_b [[1/ppb·h]	v_d [m/s]
Case0	Ozone	d-Limonene	-	-
Case1		d-Limonene	0.0184	-
Case2		α -terpinene	0.756	-
Case3		α -pinene	0.00756	-
Case4		d-Limonene	0.0184	4.0×10^{-4}
Case5		α -terpinene	0.756	
Case6		α -pinene	0.00756	

(測定時の温度条件: 23±2°C)

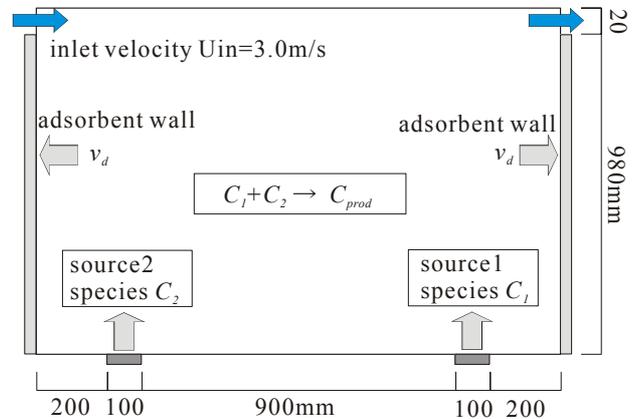


図 1 解析対象空間の概要

表 2 計算および解析条件

乱流モデル	Low Re 型 k- ϵ 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	$U_{in} = 3.0\text{m/s}$, $k_{in} = 3/2 \cdot (U_{in} \times 0.015)^2$, $C_{\mu} = 0.09$, $C_{in} = 0.0$ $\epsilon_{in} = C_{\mu} \cdot k_{in}^{3/2} / l_{in}$, l_{in} = 吹出スリット幅の 1/7,
流出境界	U_{out} = (質量保存), k_{out} = free slip, ϵ_{out} = free slip
壁面境界	速度 : no slip

は、各化学反応式によりその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、(4)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仮想的な全最終生成物質を表現することとなる。

2.2 反応速度定数に関する既往の研究

Atkinson らによる実験では、多くの二次反応速度定数 (k_b) が測定されている³⁾。特に室内空気中での存在が予想される反応では、296 K (23°C)における Ozone と Terpene 類の二次反応速度定数(k_b) のデータが蓄積されている。Atkinson らによる k_b の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、室内空気中での化学反応ならびに濃度分布予測を行う。

3. Ozone 壁面沈着 flux のモデリング

本研究では、室内での反応物質として Ozone に着目する。室内で

の Ozone の輸送現象は、換気による移流・拡散、化学反応の他、固体壁面に対する吸着・分解等の現象までも考慮する必要がある。本報では、Ozone の固体壁面沈着に着目し、沈着速度 v_d [m/s] (Deposition Velocity)を用いた沈着モデリングを採用する²⁾。沈着速度 v_d を用いた固体壁面に対する沈着 flux は次式で表現される。

$$J_s = v_d \cdot (C_s - 0) \quad (6)$$

ここで、 J_s は沈着 flux、 C_s は参照濃度を示す。(6)式から明らかのように v_d は固体壁面に対する物質伝達率に一致する。Nazaroff らによれば一般的な建築材料における Ozone の沈着速度は 2.5×10^{-4} から 7.5×10^{-4} [m/s]程度と推定されている³⁾。

4. 数値解析概要

精密室内気流模型実験⁴⁾で用いた居室モデルを対象として、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。吹出スロット幅を代表長さ($L_0=20\text{mm}$)とした場合、 $(x) \times (z)=75L_0 \times 50L_0 (=1500\text{mm} \times 1000\text{mm})$ の2次元流れ場である。流れ場は低 Re 型 $k-\epsilon$ model により解析する。解析ケースを表1、計算・解析条件を表2に示す。解析対象室内には汚染源を2カ所設定する(source1 および source2)。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し、室内での化学反応を解析する。また左右両壁面を Ozone 沈着面と仮定する。沈着速度 v_d [m/s]は一般的建材を仮定し 4.0×10^{-4} [m/s]とする。室温は 23°C 一定と仮定する。汚染源からの化学物質発生量($q_1=q_2$)と吹出換気量($U_{in} \times L_0$)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 室平均濃度の時間履歴 解析結果

各解析ケースにおける室平均濃度履歴の解析結果を図2に示す。本解析は室内濃度0からの室平均濃度履歴を示したものである。比較のため、図中には化学反応および壁面沈着効果を無視し汚染源のみを設置した case0 の結果を併せて示す。 C_1 および C_2 は表1に示す各化学物質を、 C_{prod} は化学反応による反応生成物質を示す。各ケースにおいて(3)式および(5)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(C_1 および C_2)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} は二次反応速度定数 k_b [1/ppb·h]に比例するため、 C_{prod} は Case2 で最も大きくなっている。特に Case2 の場合、室内に存在する C_1 および C_2 の定常濃度値に対し7倍程度の反応生成物質 C_{prod} が存在しており、室内での化学反応は室内化学物質濃度形成上、重要な要因となっている。固体壁面における Ozone (本解析では C_1) の沈着効果を考慮した Case4~Case6 では、沈着効果を考慮していない Case1~Case3 の結果と比較して Ozone (C_1) の室内濃度低減効果は1%程度であり、本解析条件ではその効果は相対的に小さい。

6. 結論

(1) 気中での化学反応をモデリングし、Ozone と Terpene 類を対象として反応速度定数が成立する条件下での化学反応量と室内濃度分布の予測を行った結果、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。

(2) 沈着速度 v_d を用いた Ozone の固体壁面に対する沈着モデルを組み込んだ解析を行った結果、今回の解析条件では、沈着による室内濃度低減効果は化学反応量ならびに換気除去量と比較して相対的に小さいことが明らかとなった。

注 本報の定式化では濃度単位として体積濃度比 ppb を使用している。(体積濃度比 V/V_{air} = モル分率 n/n_{air} = 分圧比 p/P)

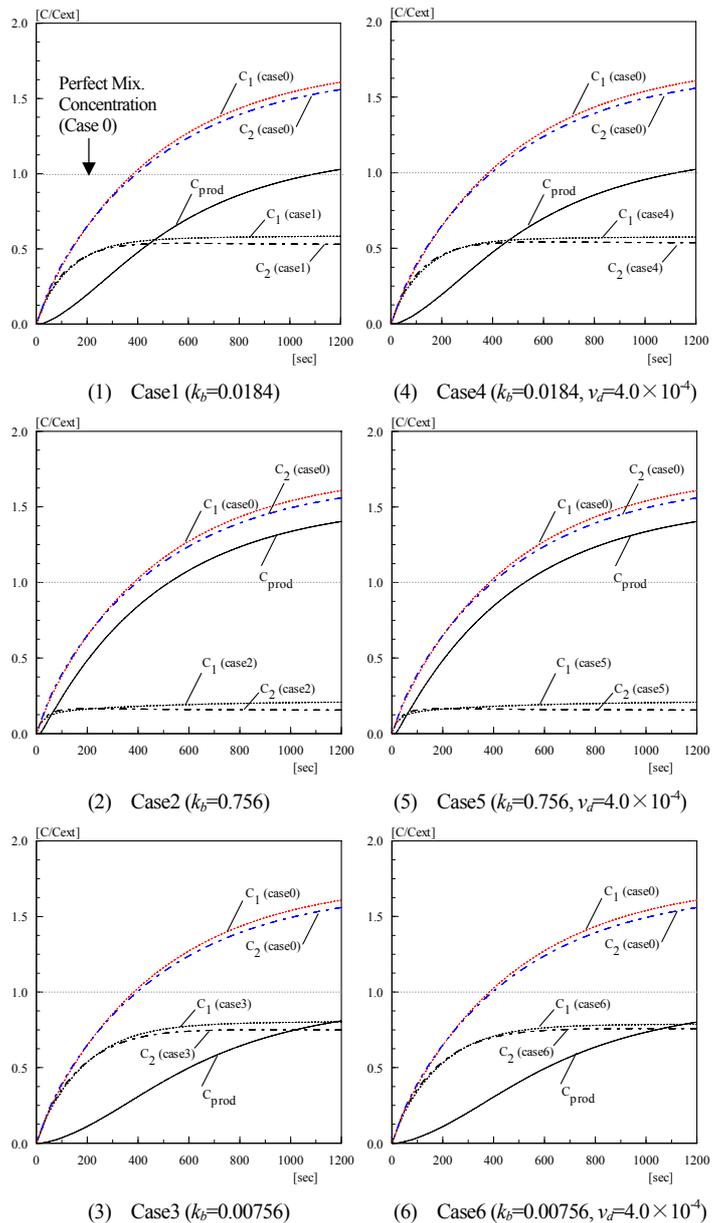


図2 室内平均濃度の時間履歴 (値は case0 の完全混合濃度で無次元化)

記号表 C : 体積濃度比[ppb]、 C_{prod} : 仮想反応生成物質の体積濃度比[ppb]、 k_b : 二次反応速度定数[1/ppb·h]、 k_{prod} : 一次反応速度定数[1/h]、 J_s : 沈着 flux、 v_d : 沈着速度[m/s]、 C_s : 参照濃度

参考文献

- [1] 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
- [2] William W. Nazaroff and Glen R. Cass, Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air, Environ. Sci. Technol. Vol. 20, No. 9, pp.924-934, 1986
- [3] Atkinson R., Hasegawa, D. and Aschmann, S.M., Rate constants for the gas-phase reactions of O3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296 K, International Journal of Chemical Kinetics, 22, 871, 1990
- [4] 伊藤一秀、加藤信介、村上周三: 換気効率指標の数値解析検証用の2次元室内気流実験 不完全混合室内の居住域換気効率の評価に関する研究: 日本建築学会計画系論文集、No. 534、2000.8、pp 49-56

謝辞 本研究の一部は、建築学会特別調査委員会・シックハウス問題の解明とヘルシーな居住環境の開発特別研究委員会(委員長:村上周三 慶応義塾大学理工学部教授)の活動の一環として実施したものである。関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。また汚染メカニズム・放散量と事前予測のリンクの確立 WG 委員(武蔵工業大学: 近藤先生、長澤先生、大成建設: 洞田氏)各位にご助言頂いた。

*1 東京工芸大学 講師 工博 Tokyo Institute of Polytechnics

*3 東京大学生産技術研究所 工博 IIS, University of Tokyo

*2 東京大学生産技術研究所 教授 工博 IIS, University of Tokyo

*4 慶応義塾大学理工学部 教授 工博 Keio University