

居室模型を用いた気中での Ozone 反応量の測定と数値予測

空正 伊藤一秀 (東京工芸大学)
空正 安福 勝 (京都大学大学院)

空正 加藤信介 (東京大学生産研)
空正 村上周三 (慶應義塾大学)

1. 序

深刻度を増す室内化学物質汚染に関する対策は、国内外の室内化学物質濃度調査、微量化学物質による人体影響の解明、ならびに化学物質放散源・放散量の特定、等多面的に研究が行われている^{1,2)}。室内化学物質汚染対策を進める上では、事前に室内化学物質濃度を予測し、汚染源の削除、効率的な換気システムの導入等、室内空気質向上のための方策を提示することが重要となる。室内化学物質濃度の事前予測に関しては、各種の実験データをもとに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の結果が報告されている^{3,4)}。これらの結果は、特に境界条件が明確に設定された Chamber 実験結果とは十分に良い一致を得ている。しかし、近年になり気中の化学物質濃度決定要素として、室内の移流・拡散現状や固体-気体境界面における吸脱着現象の他、Ozone 等の活性化エネルギーの高い化学物質による気中での化学反応現象に注目が集まっている⁵⁾。特に、低換気量かつ高汚染源濃度の場合に化学反応が促進され、反応生成物質量が気中で測定されるターゲット物質濃度を大きく超える場合が存在することが指摘されている^{6,7)}。

このような背景のもと、本研究では 2 次元居室模型を用い、気中での化学反応による化学物質濃度低下ならびに濃度分布の測定を行うとともに、化学反応現象を Rate Constant を用いてモデリングし、実験と同条件で数値解析を行った結果を報告する。本報では特に Ozone の化学反応に着目する。

2. 模型実験概要

本研究で用いた 2 次元居室模型を図 1 に示す。模型は一般的な居室をモデル化したもので $1500^x \times 300^y \times 1000^z$ mm の空間容積を有する。Y 方向に均一な 2 次元的流れ場を形成することを意図し、キャビティ幅(y 方向)と同幅のスロット状吹出口と吸込口を備える。吹出・吸込口は共に幅(z 方向) 20mm である。この模型形状は別報⁸⁾で報告している精密室内気流模型の working cavity を厳密に再現したものである。天井、床及び左右両壁面は sus 304 で構成し、その他はガラス製である。この模型は、恒温室内に設置され、温度 20°C 一定、居室模型の吹出風速は 3.0 m/s (換気回数 144 回/h)に制御している。また Ozone の光化学反応による濃度低下を防ぐため、恒温室は暗室と同条件の設定とした。実験条件を表 1 に示す。

2.1 流れ場

既報⁸⁾で報告した精密室内気流模型実験では LDV(Laser Doppler Velocimeter)を用いて測定した平均風速分布の他、各種乱流統計量のデータが蓄積されている。居室模型内の風速を測定し、精密室内気流模型内の流れ性状を厳密に再現することを確認している。天井面に沿って吹出口、対向壁に吸込口を設置している本実験ケースの流れ場測定結果を図 2 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 of 2 次渦が観察される。

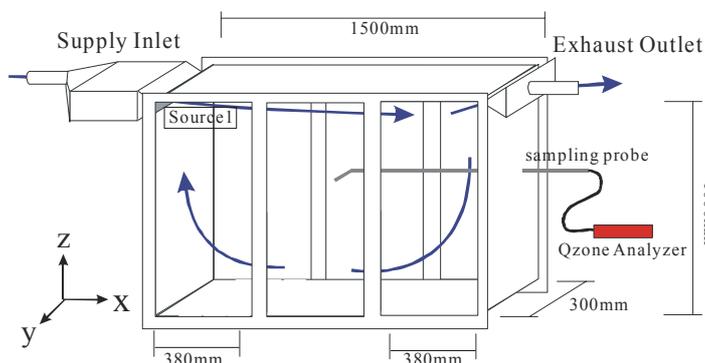


図 1 居室模型概要

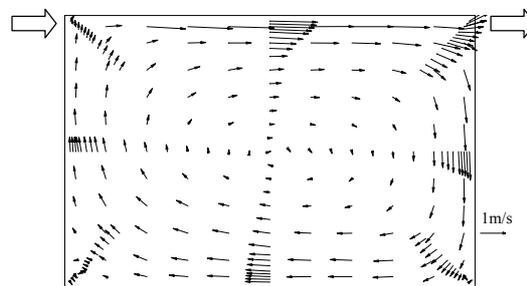


図 2 LDV による流れ場の測定結果

表 1 実験条件

Room Model Volume	1500(x)×300(y)×1000(z)mm
Air Inlet Velocity	$U_{in} = 3.0$ m/s
Air Change Rate	144 /h
Temperature	20 ±1°C
Relative Humidity	30 ±5%

表 2 実験および解析ケース

Experimental Case	Supply Inlet [Ozone]	
Case (e1)	1.63 [ppm]	-
Analytical Case	Supply Inlet [Ozone]	First Order Rate Constant k_{tr} [1/s]
Case (a1)	1.63 [ppm]	3.0×10^{-5}
Case (a2)		0.0
Case (a3)		1.2×10^{-3}

表 3 Ozone の分析条件

Ozone Analyzer	UV Photometric Analyzer (SOZ-3300, Seki Electronics)
Meas. Range	0 - 9.999 ppm
Min. Range	0.001 ppm
Sample Flow	1.5 L/min

2.2 対象化学物質および発生源

本研究では気中での活性化エネルギーの高い Ozone に着目する。吹出口から供給される吹出空気に Ozone を混入し、外気由来の汚染源を想定する。Ozone は Ozone Generator を用いて完全混合濃度 1.6ppm 程度をターゲットとして発生させる。実験ケース(Case (e1))を表 2 に示す。

2.3 化学物質サンプリング・分析法

模型内には活性炭フィルタならびに HEPA フィルタを通過した清浄空気を温度・湿度を制御した状態で供給する^{註1)}。室内各点の Ozone 濃度は模型内に挿入した sus304 製のサンプリングチューブを介して Ozone Analyzer により分析する。Ozone 濃度は 10 分間の時間平均値として示している。Ozone の分析条件を表 3 に、測定点を図 3 に示す。

3. 数値解析概要

居室模型実験と同条件で数値解析を行う。本報では特に気中での Ozone の化学反応に着目し、Rate Constant (反応速度定数)を用いた反応モデリングの精度検証を行う。

3.1 流れ場

居室模型内流れ場は、境界層粘性底層の拡散現象を解明するために低 Re 型 k-ε model (Abe Nagano Model^{※9)}により解析する。即ち、境界層粘性底層における化学物質濃度勾配の正確な予測が可能となる。吹出風速は 3.0 m/s (=U_{in}=U₀、換気回数 144 回/h)とし、吹出気流の乱れの強さは実験値に基づき 1.5%とする。解析は模型の中央断面(図 1 の x-z 面)を対象とし 2次元で行う。メッシュ数は 220(x)×110(z)分割とし、壁座標 y+=1 以内に 1 メッシュ以上確保している。移流項は QUICK、その他は中心差分を用いる。

3.2 汚染源のモデル化

吹出空気に含まれる Ozone は、吹出口位置で実験値に相当する一定濃度を与える。計算・解析条件を表 4 に示す。

3.3 化学反応のモデル化

室内空気中における汚染物質の化学反応および反応による生成物質は多種存在する。特に中間生成物質として生成される Free Radical は多種に及び、その寿命も短いため、定性的、定量的な予測には大きな困難を伴う。また、反応の経路も明確でない場合が多く、そのような反応過程を計算機シミュレーション上で再現することは極めて難しい。以上の経緯から、本研究では、反応過程を個々にトレースすることはせず、反応物質と最終的な生成物質のみに着目した化学反応モデリングを行う。汚染物質の化学反応は、単分子反応と 2 分子反応に大別される。数値解析上、Ozone の固体表面(壁面)での分解や空気中での自己分解等は前者に相当する。これに対し、反応に対する換気除去効果の複雑さが指摘されている Ozone と Terpene 類の反応等は 2 分子反応で表現される。特に本報では、Ozone の単分子反応を対象とした検討を行う。

室内汚染質の反応モデリングとして、本研究では不可逆反応を仮定し、以下の Rate Constant (反応速度定数)による反応モデリングを CFD へ組み込む。Ozone の濃度を C_o [ppm]、Terpene 類の濃度を C_t [ppm] とした場合、室内空気中における各反応物質の輸送方程式は次式で表される。

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

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_t}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_{m(t)} \cdot \frac{\partial C_t}{\partial x_j} \right) + S_{b(t)} \quad (2)$$

$$S_{u(o)} = -k_u \cdot C_o \quad (3), \quad S_{b(o)} = S_{b(t)} = -k_b \cdot C_o \cdot C_t \quad (4)$$

ただし、D_{m(o)}、D_{m(t)} はそれぞれ Ozone、Terpene 類の分子拡散係数[m²/s]、U_j は風速[m/s]を示す。

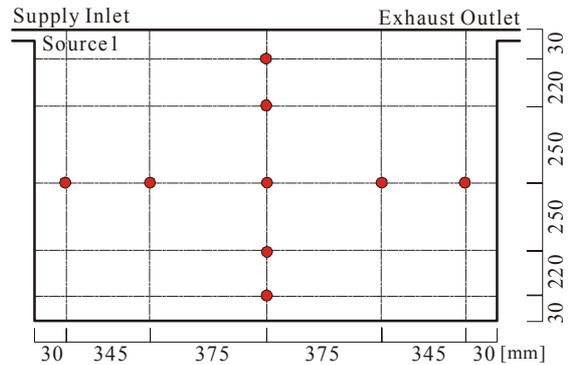
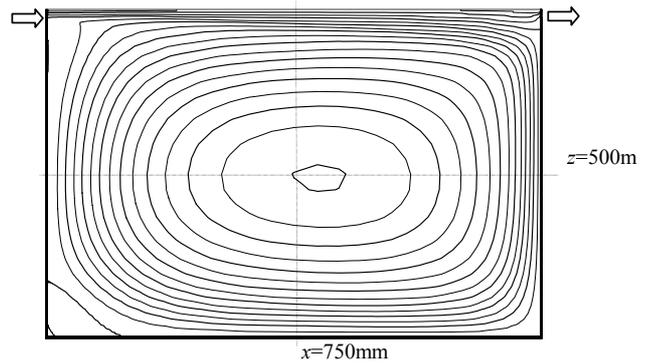


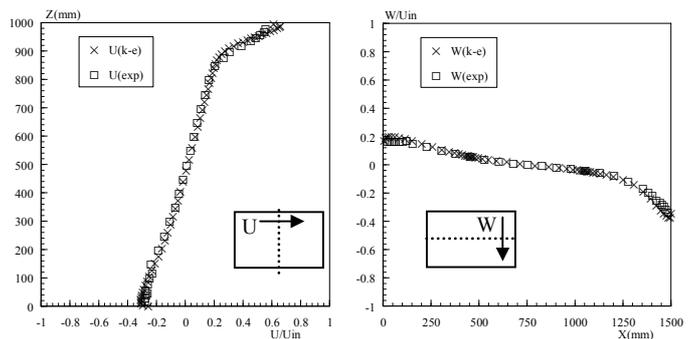
図 3 Ozone 測定点

表 4 計算および解析条件

乱流モデル	Low Re 型 k-ε model (Abe-Nagano model)
メッシュ分割	220(x) × 110 (z)
差分スキーム	移流項: QUICK
流入境界	$U_{in} = 3.0 \text{ m/s}$, $k_{in} = 3/2 \cdot (U_{in} \times 0.015)^2$, $\varepsilon_{in} = C_{\mu} \cdot k_{in}^{3/2} / l_{in}$, $C_{\mu} = 0.09$, $l_{in} = \text{吹出スリット幅の } 1/7$, $C_{in} = 0.09$
流出境界	$U_{out} = (\text{質量保存})$, $k_{out} = \text{free slip}$, $\varepsilon_{out} = \text{free slip}$
壁面境界	速度, k_{wall} : no slip, $\varepsilon_{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$



(1) Stream Line



(2) U/U_{in} (x=750mm ライン) (3) W/U_{in} (z=500mm ライン)

(図中 k-e は低 Re 型 k-ε model による解析結果を示す)

図 3 流れ場の解析結果

ここで、(1)式右辺第 3 項と(3)式は汚染質の極めて少ない Back Ground 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、(1)、(2)式右辺第 2 項と(4)式は Ozone と Terpene 類の 2 分子反応による C_o と C_t の Sink Term を表す。k_u は、C_o の減少速度と C_o との線形関係を仮定した、

Back Ground 環境における空気中での Ozone の反応に対する速度定数 First Order Rate Constant [1/s]で、Atkinson らの実験¹⁰⁾によると 296±2K の条件下で $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ [1/s]程度である。 k_b は Ozone と Terpene 類の反応に対する 2 次反応速度定数 Second Order Rate Constant [1/ppm·s]を示す。一般的な Ozone と Terpene 類の Second Order Rate Constant の値 k_b (296±2K) を表 5 に示す¹⁰⁾。

次に、Ozone と Terpene 類の反応による最終生成物質(全生成物質)の濃度を C_p [ppb]、 S_p を Ozone と Terpene 類の反応による生成物質の生成項 [ppb/s]とした場合、室内空気における最終生成物質の輸送方程式は、中間生成物の移流・拡散が無視でき、反応の Sink が、その場で最終生成物質の Source となることを仮定すると次式で表現される¹²⁾。

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial U_j C_p}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D \cdot \frac{\partial C_p}{\partial x_j} \right) + S_{b(p)} \quad (5)$$

$$S_{b(p)} = k_b \cdot C_o \cdot C_t \quad (6)$$

ただし、 D は生成物質の分子拡散係数 [m^2/s]である。

また、Ozone の壁面境界条件として、固体表面のごく近傍(固体表面より $2\lambda/3$ [m] 離れた所)から固体表面に至る Ozone Flux J_s は、固体表面のごく近傍における Ozone 濃度を $C_o|_{y=2\lambda/3}$ [ppm]、固体表面に衝突した Ozone が固体表面で減少する割合を γ (ステンレス表面に対し $\gamma=2.0 \times 10^{-5}$ と推定¹¹⁾)とすると、次式で示される¹¹⁾。

$$J_d = -\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot C_o|_{y=2\lambda/3} \quad (7)$$

ここで、 $\langle v \rangle$ は Boltzman 速度[m/s]である。

更に、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、(7)式に加え、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 $y < 1$)、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¹²⁾。

$$J = -\frac{\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_o}} \cdot C_o|_{y=\Delta y_1} = -v_d \cdot C_o|_{y=\Delta y_1} \quad (8)$$

ここで、 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。

3.4 数値解析ケース

本報では、模型実験ケースを対象とし、化学反応対象物質として Ozone のみに着目する。そのため、(1)式で示される支配方程式のうち、Ozone の反応(自己分解等)による C_o の Sink Term である $S_{u(o)}$ のみを考慮し、Terpene 類等との 2 分子反応による C_o と C_t の Sink Term は無視する。 $S_{u(o)}$ を組み込む際の(3)式で示される First Order Rate Constant k_u は、Atkinson らの実験値¹⁰⁾の中で平均的な k_u を採用した解析ケース (Case (a1))、および(1)式右辺第 3 項の C_o の Sink Term を無視したケース (Case (a2))の 2 ケースの他、実験結果から推定した k_u を用いたケース (Case (a3))の全 3 ケース設定する。

模型内の流れ場が 2 次元流である¹⁾ こと、模型側面のガラス

表 5 Second Order Rate Constant (296±2K)

反応物質	k_b [1/ppm·s]
ozone / d-limonene	5.1×10^{-9}
ozone / α -pinene	2.1×10^{-9}

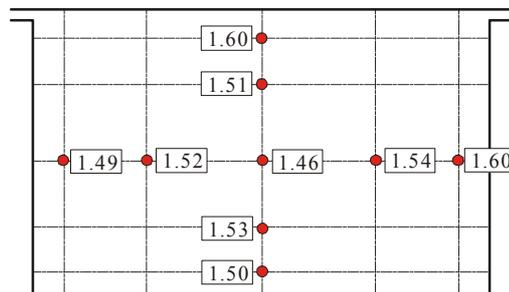
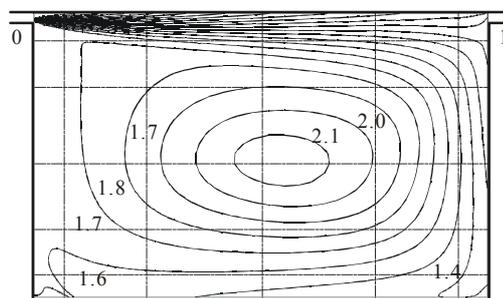


図 4 実験結果 (Case (e1)) [ppm]



(図中の値は名目換気時間[25[sec]で無次元化)

図 5 SVE3 (Age of Air)解析結果

面での (y 方向の) Ozone の分解速度は、ステンレス面での (x, z 方向の) 分解速度に比べ比較的遅い (約 10 分の 1)¹¹⁾ ことを考慮し、り解析は 2 次元で行っている。

数値解析の解析ケースを表 2 (Case (a1)~(a3))に示す。

4. 模型実験結果

室内濃度分布の測定は、図 3 に示すとおり居室模型内で 9 点と吹出口、吸込口位置の全 11 点で行っている。

汚染源として吹出空気に Ozone を混入させた Case (e1)の測定結果を図 4 に示す。この実験ケースは、Ozone の自己分解等が存在しない場合、質量保存則より空間一様濃度となるべきケースである。

図 5 に CFD による流れ場解析結果を基に、SVE3 (Age of Air) 分布を算出した結果を示す¹³⁾。図 4 に示す Ozone の空間濃度分布は、ほぼ空気齢分布に対応した結果となっており、First Order Rate Constant k_u [1/s]に支配された自己分解の存在が予想される。

5. 数値解析結果

解析は居室模型 Y 方向中心位置(模型中央)の 2 次元断面($x-z$ 平面)を対象として行っている。

図 6 に数値解析による Ozone 濃度分布解析結果を示す。全ての解析ケースで壁面での Ozone Deposition (式(8))を考慮している。Atkinson らによって推定された k_u を用いた Case (a1)と、単分子反応を無視し、 $k_u=0.0$ とした Case (a2)を比較すると、若干 Case (a1)で Ozone 濃度減少が大きく評価されているが、室平均濃度を比較すると、Case (a1)で 1.60、Case (a2)で 1.61 とほぼ同一の値を示しており、Case (a1)では(3)式で評価され

る Ozone の減少が Ozone の総量に及ぼす影響は小さく、(8)式で評価される壁面での分解が Ozone 濃度分布に及ぼす影響が比較的大きく現れた結果となっている。解析ケース Case (a1) および Case (a2)は、実験 Case (e1)と比較し室平均濃度で 10% 程度の差異が生じている。

解析 Case (a2)では、(3)式で評価される Ozone の減少を考慮せずに解析を行っている。実験 Case (e1)と解析 Case (a2)の結果の差が(3)式で評価される自己分解のみに起因するとすれば、この差と解析された模型内の空気齢分布を考えることにより、Ozone の空気中での自己分解に対する速度定数 k_u が求まる。すなわち、Ozone の流入濃度を $C_{o(in)}$ [ppm]、実験と解析の Ozone 濃度の差を $\Delta C_{o(i)}$ [ppm]、点 i における空気齢を $t_{a(i)}$ [sec]とすれば、次式が成立する。

$$k_u = \frac{\Delta C_{o(i)}}{C_{o(in)} \cdot t_{a(i)}} \quad (9)$$

実験 Case (e1)と解析 Case (a2)との Ozone 濃度の差、及び空気齢分布(図 5)より(9)式を用いて各測定点における k_u を算出した結果、その範囲は $1.4 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-3}$ [1/s]、平均で 1.2×10^{-3} [1/s]となった。ここで予測された値は、Atkinson らの測定値 ($3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ [1/s] 程度) に対し比較的大きな値を示している。この原因として、極めて低濃度の汚染質の影響^{注1)}、及び本実験で扱った Ozone 濃度が Atkinson らの実験で対象とする濃度に比して大きいこと等が考えられる。ここではこれらの影響を考慮していないので、算出された k_u は上述の影響を含めた総合的な値である。

推定された k_u の平均値を用いて解析 Case (a3)を行った結果を図 6 (3)に示す。Case (a1)では壁面での分解が Ozone 濃度分布に及ぼす影響が支配的であったのに対し、Case (a3)では(3)式で評価される Ozone の減少が Ozone の総量を大きく変え、当然のことながら空気齢分布に対応した分布となった。実験と比較した場合、室平均濃度では Case (a1)で 0.07ppm の差があったのに対し、Case (a3)では 0.03ppm となった。しかしながら、完全に実験との再現性を確認するには至らなかった。この点に関しては今後の課題である。

6. 結論

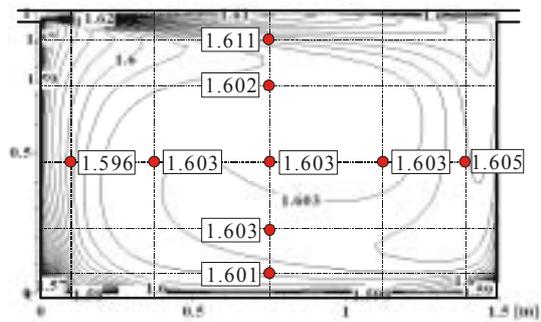
- (1) 2次元居室模型を用いて Ozone を対象とした気中での化学反応量に関する検討を行い、Ozone 濃度低下量ならびに濃度分布の測定を行った。
- (2) 数値解析で得られた空気齢分布を基に実験結果より反応速度定数 k_u の推定を行った結果、本実験条件下では 1.2×10^{-3} [1/s] 程度の値が推定された。

注

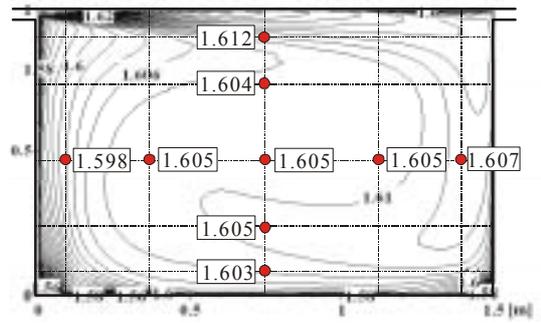
- [1] 活性炭フィルタならびに HEPA フィルタ通過後の空気を分析した結果、揮発性有機化合物ならびに粒子状物質は測定限界以下であることを確認している。また実験模型内は純水で洗浄し、Back Ground 濃度が測定限界値以下の状態を作出している。
- [2] バックグラウンド環境における空気中でのオゾンの反応と固体表面における反応により生成される物質に関しては汚染質としてはほとんど問題とならないと考えられるので、本研究では無視した。

参考文献

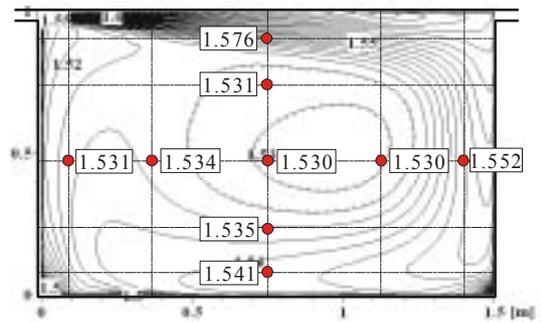
- [1] 日本建築学会、室内化学物質空気汚染調査研究委員会「化学物質による室内空気汚染の現状と対策」最終成果報告書、2001
- [2] 健康住宅研究会、設計・施工ガイドライン、1999
- [3] 近藤靖史、村上周三、加藤信介、藤村淳一、伊藤一秀、：多孔質固体内部における物質拡散のモデル化とミクロマクロモデルによる室内濃度予測：日本建築学会計画系論文集、No. 535、2000.9、



(1) Case (a1) [$k_u=3.0 \times 10^{-5}$], 室平均 $C_o=1.60$



(2) Case (a1) [$k_u=0.0$], 室平均 $C_o=1.61$



(3) Case (a1) [$k_u=1.2 \times 10^{-3}$], 室平均 $C_o=1.56$

図 6 数値解析結果 [ppm]

pp 15-21

- [4] 加藤信介、伊藤一秀、村上周三、朱清宇：各種吸着等温式を用いた吸着モデルによる室内化学物質濃度分布予測：日本建築学会計画系論文集、No. 563、2003.1、
- [5] P Wolkoff, et al.: Formation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, *Indoor Air*, 10, pp. 82-91, 2000
- [6] 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
- [7] 安福 勝、伊藤一秀、加藤信介、朱清宇：CFD への化学反応モデルの組み込みと換気除去効果に関する数値解析：空気調和衛生工学会講演論文集、2002.9、II、pp705-708
- [8] 伊藤一秀、加藤信介：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
- [9] Nagano, Y., et al., A new turbulence model for predicting fluid flow and heat transfer in separating and reattaching flows- 1. Flow field calculations, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 38, No.1., 139-151, 1994
- [10] 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
- [11] Nazaroff W and Glen R. Cass. Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 20, No. 9, pp.924-934, 1986
- [12] DN Sørensen and CJ Weschler, Modeling gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics, *Atmospheric Environment*, 36(1): 9-18, 2002
- [13] Shinsuke Kato and Shuzo Murakami, : New Ventilation Efficiency scales based on Spatial distribution of Contaminant concentration aided by numerical Simulation, *ASHRAE Transactions* 94 (2), pp.309-330, 1988