

気中での Ozone-Terpene 類の化学反応モデリングと数値予測 (その 2) 二分子反応モデルを用いた Ozone-Limonene 反応量の数値予測

○正会員 菊池世欧啓*¹
同 伊藤 一秀*²

数値解析 オゾン リモネン

1. 序

本報では前報(その 1)に引き続き Ozone ならびに Limonene の化学反応量と濃度分布に関する検討を行う。特に本報では模型実験に対応する数値解析結果に関して報告する。

2. 化学反応のモデリング

2.1 二分子反応と Rate Constant による反応モデリング

Ozone と Terpene 類の反応は二分子反応と見なすことができる。この最も簡易な化学反応のモデリングは、Rate Constant(反応速度定数)によるもので輸送方程式中の Source Term として(1)式のように表現可能である。

$$S_1 = S_2 = -k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 \quad (1)$$

ここで、 S_1 ならびに S_2 は化学物質 1 ならびに 2 の輸送方程式中の Source Term、 C_1 ならびに C_2 は対象化学物質濃度 [ppm]を示す(オーバーバー(¯)はアンサンブル平均値を示す)。 k_b は Second Order Rate Constant (二次反応速度定数) [1/ppm/sec]であり、本報で対象とする Ozone と Limonene の反応は 1 : 1 であると仮定している。

さらに、反応による生成物質の濃度(仮想全生成物質)を C_p [ppm]とすると、その輸送方程式は(2)式、反応生成物の時間変化量は質量バランスより(3)式で表現される。

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_p}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_p + \frac{v_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial x_j} \right) + S_p \quad (2)$$

$$S_p = k_p \cdot \bar{C}_p = k_b \cdot \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 \quad (3)$$

ただし、(2)式および(3)式で表現される C_p は仮想的に物質 1 (C_1) および物質 2 (C_2) が反応直後にその場で生成されると仮定した仮想的な最終生成物質濃度を表現している。言い換えれば、(3)式は中間生成物質の移流・拡散が無視でき、物質 1 (C_1)ならびに物質 2 (C_2)の Sink がその場での C_p の生成となることを仮定している。

2.2. 壁面沈着 flux のモデリング

本報では、Ozone ならびに Limonene を対象とした居室型模型実験を対象とした数値解析を行うものであり、その正確な予測のためには気中での化学反応モデルに加え、模型壁面に対する沈着現象をモデル化して組み込む必要がある。本報では Ozone ならびに Limonene の固体壁面に対する沈着現象は、既往研究^{5, 1)}で報告した分子運動論をベースとした沈着フラックス式を適用する。

$$J = - \frac{\gamma \cdot \langle v_T \rangle}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v_T \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_1}} \cdot C_1 \Big|_{y=\Delta y_1}, \quad \langle v_T \rangle = \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 γ は Reaction Probability [-]、 $\langle v_T \rangle$ は対象化学物質分子の平均熱運動速度(Boltzman 速度とも呼ばれる) [m/s]、 R は気体定数 [8.3145 J/mol/K]、 T は絶対温度 [K]、 π は円周率、 M は対象化学物

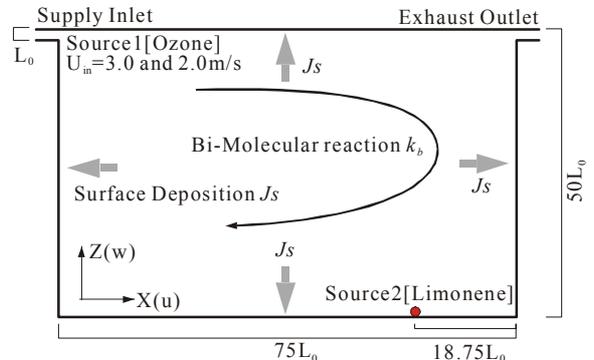


図 1 数値解析対象空間概要

表 1 計算ならびに解析条件

| Turbulence Model | Low Re Type k-ε model (MKC model, 2-Dimensional Cal.) |
|------------------|---|
| Mesh | 220 (x) × 110 (z) |
| Scheme | Convection Term: QUICK |
| Inflow Boundary | $U_{in} = 3.0$ [m/s] and 2.0 [m/s] $k_{in} = 3/2 \times (U_{in} \times 0.015)^2$, $\epsilon_{in} = C_\mu \times k_{in}^2 / l_{in}$, $C_\mu = 0.09$, $l_{in} = L_0$ (Slot Width: 0.02) × 1/7 |
| Outflow Boundary | $U_{out} =$ free slip $k_{out} =$ free slip, $\epsilon_{out} =$ free slip |
| Wall Treatment | Velocity; No-slip, $k _{wall}$; no slip, $\epsilon _{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$ $\gamma = 2.1 \times 10^{-5}$ [-] (Limonene) $\gamma = 3.4 \times 10^{-6}$ [-] (Ozone) $\langle v_T \rangle = 213.4$ [m/s] (Limonene) $\langle v_T \rangle = 360.0$ [m/s] (Ozone) |

質の分子量、 Δy_1 は壁面第一セルの定義点距離 (y^+ (Wall Unit) < 1 の条件で設定)を示す。

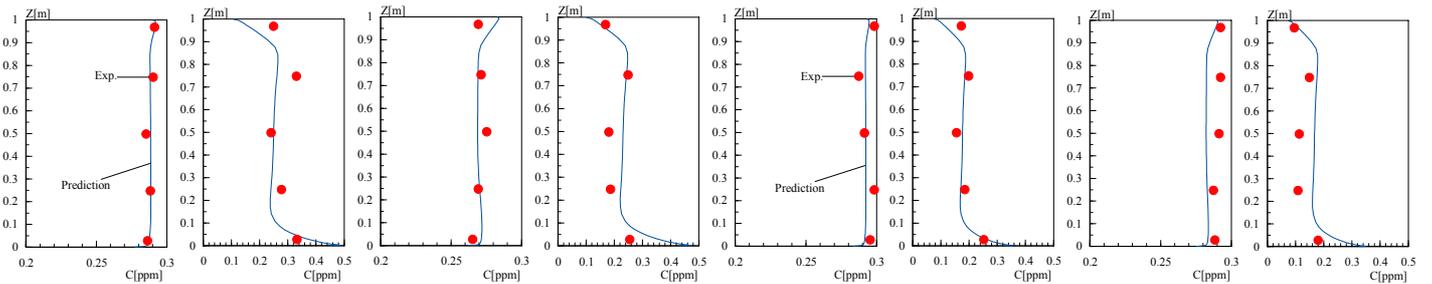
3. 数値解析概要

前報(その 1)で報告した居室模型実験は、流れ場ならびに化学物質の拡散場の 2 次元性が確保されているため、数値解析は 2 次元にて行う。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($L_0=20$ mm)とした場合、(x)×(z)= $75L_0 \times 50L_0$ (=1500mm × 1000mm)の 2 次元居室となる。流れ場は低 Re 型 k-ε model (MKC model)により定常解析する。計算および解析条件を表 1 に示す。解析は実験と同条件とするため、吹出口位置に Ozone の発生源を、床面位置に Limonene の発生源を設置する。また壁面は Ozone ならびに Limonene の沈着面と仮定する。室温は一定と仮定する。Second Order Rate Constant および壁面吸着の有無により設定した解析ケースを表 2 にまとめて示す。Case b は床面から発生した Limonene に対し、(4)式で示した壁面沈着モデルを使用せず、沈着無しの条件(Free Slip 条件)で解析を行うケースである。Case1 から Case3 は表 1 で示した実験ケースと対応する解析ケースであり、

表2 排気口濃度(C_{ext})、室平均濃度(C_{ave})ならびに除去割合の数値解析結果

| ケース | 吹出風速 | Ozone | Limonene | C_{ave} [ppm] | C_{ext} [ppm] | Removal Ratio [%] | |
|-------------|--|--|--|--|-------------------------------------|---|---|
| Case b-2(a) | $U_{in}=2.0$ [m/s] | - | $q_L=15.64$ [$\mu\text{g/s}$] $\gamma=0$ | - [O] 0.326 [L] | - [O] 0.231 [L] | Ventilation : 100.0 [L] Wall Dep. : 0.0 [L] Chem. React : 0.0 [L] | |
| Case 1-2(a) | | $C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-] | - | 0.288 [O] - [L] | 0.289 [O] - [L] | Ventilation : 96.3 [O] Wall Dep. : 3.7 [O] Chem. React : 0.0 [O] | |
| Case 2-2(a) | | - | $q_L=15.64$ [$\mu\text{g/s}$] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-] | - [O] 0.254 [L] | - [O] 0.176 [L] | Ventilation : 76.2 [L] Wall Dep. : 23.8 [L] Chem. React : 0.0 [L] | |
| Case 3-2(a) | | $C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-] | $q_L=15.64$ [$\mu\text{g/s}$] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-] | 0.271 [O] 0.238 [L] 0.018 [P] | 0.278 [O] 0.165 [L] 0.012 [P] | Ventilation : 92.6 [O] Wall Dep. : 71.4 [L] Chem. React : 3.4 [O] 24.6 [L] 4.0 [O] 4.0 [L] | |
| | | $k_{ir}=5.1 \times 10^{-3}$ [1/ppm/sec] | | | | | |
| Case b-3(a) | | $U_{in}=3.0$ [m/s] | - | $q_L=15.64$ [$\mu\text{g/s}$] $\gamma=0$ | - [O] 0.217 [L] | - [O] 0.154 [L] | Ventilation : 100.0 [L] Wall Dep. : 0.0 [L] Chem. React : 0.0 [L] |
| Case 1-3(a) | | | $C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-] | - | 0.292 [O] - [L] | 0.293 [O] - [L] | Ventilation : 97.7 [O] Wall Dep. : 2.3 [O] Chem. React : 0.0 [O] |
| Case 2-3(a) | | | - | $q_L=15.64$ [$\mu\text{g/s}$] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-] | - [O] 0.180 [L] | - [O] 0.126 [L] | Ventilation : 81.8 [L] Wall Dep. : 18.2 [L] Chem. React : 0.0 [L] |
| Case 3-3(a) | $C_{in}=0.30$ [ppm] $\gamma=3.4 \times 10^{-6}$ [-] | | $q_L=15.64$ [$\mu\text{g/s}$] $\gamma=2.1 \times 10^{-5}$ [-] | 0.283 [O] 0.172 [L] 0.009 [P] | 0.287 [O] 0.120 [L] 0.006 [P] | Ventilation : 95.7 [O] Wall Dep. : 77.9 [L] Chem. React : 2.3 [O] 20.1 [L] 2.0 [O] 2.0 [L] | |
| | $k_{ir}=5.1 \times 10^{-3}$ [1/ppm/sec] | | | | | | |

[O] : Ozone、[L] : Limonene、[P] : Hypothetical Products、[Wall Dep.] : Wall Surface Deposition、[Chem. React] : Chemical Reaction



(1) Case 1-2 (2) Case 2-2 (3) Case 3-2 (O) (4) Case 3-2 (L) (5) Case 1-3 (6) Case 2-3 (7) Case 3-3 (O) (8) Case 3-3 (L)
図2 $x=750\text{mm}$ 位置の Ozone ならびに Limonene の濃度分布比較 ($z=0\sim 1000\text{mm}$ 、CFD と実験結果)

添え字(a)は数値解析ケースであることを示している。

Ozone ならびに Limonene の SUS304 に対する Reaction Probability (γ)は筆者らの実験データを適用する(前報(その1)の注釈参照)。また Ozone ならびに Limonene の Second Order Rate Constant は Atkinson らの測定データ($k_b=2.1 \times 10^{-16}[\text{cm}^3\text{molecules}^{-1}\text{sec}^{-1}] = 5.1 \times 10^{-3}$ [1/ppm/sec]、 23°C)を適用して解析を行う。

4. 数値解析結果

4.1 流れ場の解析結果

本解析では、床面近傍では粘性低層まで解析するため壁座標 $y^+=1$ 以内に1メッシュ以上確保している。図は割愛するが、低 Reynolds 数型 $k-\epsilon$ model による解析は、模型内流れ場を十分な精度で再現することを確認している。

4.2 模型内濃度分布解析結果

図2に $x=750\text{mm}$ 位置における Ozone ならびに Limonene の濃度分布比較を示す。吹出口から供給された Ozone の濃度分布と比較して、床面から発生した Limonene は、模型内で大きな不均一濃度分布を形成する。特に Limonene のみを発生させた Case 2-2(図2(2))ならびに Case 3-2(図2(4))において実験結果と数値解析結果の若干の差が見られるものの、二分子反応モデルによる数値解析結果は、Ozone ならびに Limonene の反応による濃度低下現象を精度良

く再現することが確認された。

4.3 換気効果と Ozone および Limonene の除去割合

数値解析結果を基に、各解析ケースにおける Ozone ならびに Limonene の換気による除去割合、壁面沈着による除去割合、二分子反応による除去割合を算出した結果を表2にまとめて示す。吹出風速 $U_{in}=2.0$ m/s のケースでは二分子反応による除去割合は4%程度であり、Limonene の壁面沈着割合24.6%ならびに換気除去割合71.4%と比較して相対的に小さい値となった。吹出風速 $U_{in}=3.0$ m/s のケースでは換気量増加に伴う換気除去効果が増加し、名目換気時間の低下に伴い壁面沈着割合、化学反応割合が低下する結果となった。

5. 結論

2次元居室模型実験を対象とした数値解析を実施した結果、壁面沈着モデルならびに二分子反応モデルを用いた Ozone、Limonene の濃度分布予測結果は十分な精度で実験結果を再現することを確認した。

注[1] 本報の定式化では濃度単位として体積濃度比 ppm を使用(体積濃度比 $V/V_{air} = \text{モル分率 } n/n_{air} = \text{分圧比 } p/P$)。また一般に、Second Order Rate Constant (二次反応速度定数)の単位系として $[\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{sec}^{-1}]$ が用いられる場合が多い。本研究では濃度単位系として ppm を使用しているため、単位系をそろえて理解を容易にするため Second Order Rate Constant の単位として $[1/\text{ppm}/\text{sec}]$ を使用。
参考文献は前報(その1)にまとめて示す。