

居室模型を用いた気中での Ozone 濃度分布の測定と数値解析

CFD ANALYSIS AND MODEL EXPERIMENT OF OZONE DISTRIBUTION IN 2D TEST ROOM

伊藤一秀*, 加藤信介**

Kazuhide ITO, Shinsuke KATO

This paper reports the results of room model experiments and Computational Fluid Dynamics (CFD) analysis of Ozone distribution in indoor air. The analyzed room model had one supply inlet and one exhaust outlet, with a cavity of dimensions 1.5m (x) × 0.3m (y) × 1.0m (z) in which a two-dimensional flow field was developed. A clear re-circulating flow was observed in the room generated by the forced ventilation. In order to discuss the order of chemical reactions or wall surface deposition for ozone, the concentration distributions of ozone in the model room were measured. Furthermore, to estimate the first-order rate constant, which represents the decomposition of ozone, CFD analysis corresponding to the experimental conditions and with a built-in rate constant chemical reaction model was carried out. The estimated value of the first-order rate constant for ozone ranges from 8.67×10^{-3} to 15.42×10^{-4} [1/s] within an ozone concentration range from 0.65 to 2.44 [ppm] under temperature conditions of 293 K.

Keywords : CFD, VOCs, Emission, Diffusion, Ad-/ De-sorption, Ozone, Chemical Reaction

計算流体力学, 揮発性有機化合物, 放散, 拡散, 吸脱着, オゾン, 化学反応

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。

しかしながら、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 等の反応性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^{5,6)}。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^{7,8)}。

このような背景のもとで、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、ならびに室内化学物質濃度分布の測定を行うとともに、化学反応現象のモデリングを行い、実験と同条件で数値解析を行った結果を報告する。本報では特に気中での Ozone の化学反応に着目し、実験ならびに数値解析を行う。

気中での化学反応現象に着目し、居室模型を用いて室内濃度分布を詳細に測定した事例、ならびに移流・拡散が存在する 2 次元空間を対象として、化学反応モデルを適用して、その予測精度を検証した事例はほとんどなく、本研究はこの点に関して重要な意味を持つ。

2. 対象化学物質

本研究では、室内空気中に存在する化学物質として Ozone に着目する。Ozone [O₃]は、不安定で強い刺激臭ならびに酸化力を有する化学物質で、有毒である。Ozone は大気中において光化学反応により、特に大気上層部で生産されており、また室内ではコピー機器等が発生源となるケースが指摘されている。

近年、特に米国においては外気中の Ozone 濃度上昇が報告されており、地域によっては気中濃度が 160 ppb 以上となる測定結果も存在している⁹⁾。すなわち、換気により外気を室内に導入することで、外気由来の Ozone が室内に滞留している可能性があり、また OA 機器等からの発生と相まって、室内の Ozone 濃度の上昇が懸念されている。また、Ozone が強力な酸化力を有することから、室内での主たる化学反応物質としても着目されている。

このような背景のもと、本研究では外気由来の Ozone に着目し、換気により室内に導入された Ozone の室内滞在時間ならびに濃度減衰を化学反応速度論の立場より考察する。特に模型実験を行うことで、居室模型吹出口から供給された Ozone の室内濃度分布を測定し、同条件で CFD (Computational Fluid Dynamics) 解析を行うことで、反応モデ

* 東京工芸大学工学部 講師・工博

** 東京大学生産技術研究所 教授・工博

Assistant Prof., Tokyo Polytechnic Univ., Dr. Eng.

Prof., Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Dr. Eng.

ルを組み込んだ数値解析の予測精度の検証を行う。

3. Rate Constant を用いた化学反応モデリング

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ことが確認されており、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、反応物質の濃度減衰のみに着目した化学反応モデリングを行う。

汚染物質の気中での化学反応現象は、C.J. Weschler ら⁷⁾によれば、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)に対する沈着(deposition)や空気中での自己分解(decomposition)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 の単分子反応に相当する現象(deposition ならびに decomposition の2つの現象)を対象として検討を行う。

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、ならびに後述する Deposition flux を用いたモデリングを採用し、CFD(計算流体力学)への組み込みを行う。化学物質の濃度単位としては、特に反応系を対象とした場合には mol 濃度もしくは分子数等を用いることが一般的であるが、本研究では、C.J. Weschler らに従い、体積濃度比[ppm]を単位系として使用する⁸⁾。

Ozone の濃度を C_o [ppm]、気中に存在する他の化学物質濃度を C_v [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それぞれ次式で表現される。本研究では RANS モデルによる解析を前提とし、アンサンブル平均された方程式系を示す。

$$\frac{\partial \bar{C}_o}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_o}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_o + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_o}{\partial x_j} \right) + S_{b(o)} + S_{u(o)} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_v}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}_v}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D_v + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_v}{\partial x_j} \right) + S_{b(v)} \quad (2)$$

$$S_{u(o)} = -k_u \cdot \bar{C}_o \quad (3)$$

$$S_{b(o)} = S_{b(v)} = -k_b \cdot \bar{C}_o \cdot \bar{C}_v \quad (4)$$

ここで、オーバーバー()はアンサンブル平均値を、 D_o および D_v はそれぞれ Ozone、他の化学物質の分子拡散係数[m²/s]、 U_j は風速[m/s]を示す。また、 ν_t は渦動粘性係数を、 σ_t は乱流 Schmidt 数を示す。ここで、(1)式右辺第3項と(3)式は Back Ground 環境下における空気中の 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 と気中に存在する他の化学物質の2分子反応による C_o と C_v の Sink Term を表す。

k_u は、 C_o の減少速度と濃度レベル 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]を示す。Atkinson らがテフロン製の Smog Chamber を用いて行った実験⁹⁾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。

k_b は Ozone と他の化学物質の反応に対する2次反応速度定数 Second Order Rate Constant [1/ppm·s]を示す。Atkinson らによれば、一般的な Ozone と Terpene 類の Second Order Rate Constant k_b の値は、296±2K の環境下において Ozone / d-Limonene の反応系においては 5.1×10^{-9} 、Ozone / α -terpinene の反応系においては 2.1×10^{-7} 、Ozone / α -pinene の反応系においては 2.1×10^{-9} 程度と推定されている。

4. 固体壁面に対する Deposition flux のモデリング

室内での Ozone の輸送現象は、換気による移流・拡散、気中での化学反応の他、固体壁面に対する沈着(Deposition)等の現象を考慮する必要があり¹⁰⁾。

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_d 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 (本解析では $\gamma=8.0 \times 10^{-6}$ ¹¹⁾)とすると、次式で示される¹²⁾。

$$J_d = -\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot C_o|_{y=2\lambda/3} \quad (5)$$

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、(5)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⁾。

$$J = -\frac{\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4}}{1 + \gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_1}{D_o}} \cdot C_o|_{y=\Delta y_1} \quad (6)$$

本研究では、光化学反応を除いた background の汚染質がきわめて少ない環境下を対象として、気中での Ozone の単分子反応によるモデリング、ならびに固体壁面への沈着現象をモデル化した(6)式によるモデリングに着目する。

以下に示す模型実験ではキャビティ内の Ozone 濃度分布、すなわち供給濃度に対する濃度減衰を測定し、濃度減少の要素を First Order Rate Constant を用いた単分子反応¹²⁾ならびに壁面沈着の2要素によるモデリングを試みるものである。

5. 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次元流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¹³⁾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(±0.5°C)一定に制御される。居室模型の吹出風速は 3.0 m/s (換気回数 144 回/h)および 2.0 m/s (換気回数 96 回/h)の2ケースで制御している。模型に対する供給空気は、化学物質除去を対象とした活性炭フィルタを通過後、HEPA フィルタを通過させることで粒子状物質の除去を行う。

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。実験模型内の濃度測定点位置(y 方向にはキャビティ幅の中心位置)を図 2 に、実験条件を表 1 に示す。

5.1 流れ場

既報¹³⁾で報告している精密室内気流模型実験では吹出風速 $U_{in}=3.0$ [m/s] の条件下において、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。また $U_{in}=1.5$ [m/s] 以上の条件までは模型内流れ場に Re 数依存性が存在せず、流れ場が相似になることも確認されている¹⁴⁾。

精密室内気流模型に対し、幾何形状、吹出スロット形状等を厳密に再現した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完全に再現することを確認している。吹出風速 $U_{in}=3.0$ [m/s] の条件下で、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 3 に示す。模型内に時計回りの大循環流が生じ、床面隅部に主流とは逆向ききの 2 次渦が観察される。

5.2 対象化学物質・発生源ならびに実験ケース

本研究では気中での反応性の高い Ozone に着目する。本実験では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で 3 段階の濃度レベルを設定し、定常発生させる。実験に先立ち、吹出口断面において Ozone 濃度分布を測定しており、濃度のばらつきが 5%程度以内であることを確認している。

模型実験ケース(Case (e1)~Case (e3))を表 2 に示す。各実験ケース共に、汚染源は供給空気に含まれる Ozone のみである。吹出空気の Ozone 濃度を 0.65 [ppm] 一定に制御した Case (e1)、1.77 [ppm] 一定に制御した Case (e2)、および 2.44 [ppm] 一定に制御した Case (e3) の 3 段階の濃度レベルを対象とし、それぞれの濃度レベルにおいて吹出風速を 3.0 [m/s](実験ケース添え字 a)と 2.0 [m/s](実験ケース添え字 b)の 2 段階で実験を行う。居室模型は恒温室内に設置し、吹出空気を含め、温度 20°C ($\pm 0.5^\circ\text{C}$)、相対湿度 30 \pm 5%に制御している¹³⁾。

5.3 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。気中の 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ならびに Teflon 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 に示す。また、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、模型内空気を Tenax TA 管により吸着捕集(0.1L/min で全 1.0 L サンプルング)することで、供給空気に含まれる Back Ground の化学物質濃度を測定する。分析は加熱脱着の後、GC/MS で行う。GC/MS の分析条件を表 4 に示す。さらに、光散乱式デジタル粉塵計を用いて、実験模型吸込口位置で定常時の浮遊粉塵濃度の測定も行う。

6. 数値解析概要

居室模型実験と同条件で流れ場の解析を行うと共に、化学反応モデルを組み込んだ CFD 解析を行うことで、移流・拡散が存在する空間を対象として数値解析精度の検証および First Order Rate Constant の推定を行う。

6.1 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

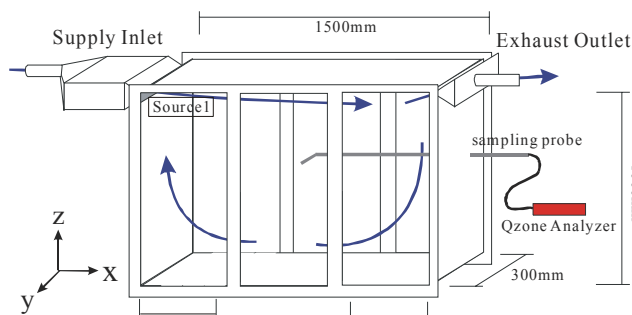


図 1 居室模型概要

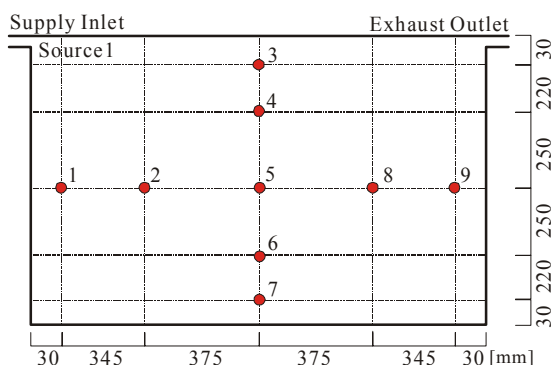


図 2 Ozone 濃度測定点

表 1 実験条件

Room Model Vol.	1500(x)×300(y)×1000(z) mm
Air Inlet Velocity	$U_{in} = 3.0$ m/s and 2.0 m/s
Air Change Rate	144 /h and 96 /h
Temperature	20 \pm 0.5°C
Relative Humidity	30 \pm 5%

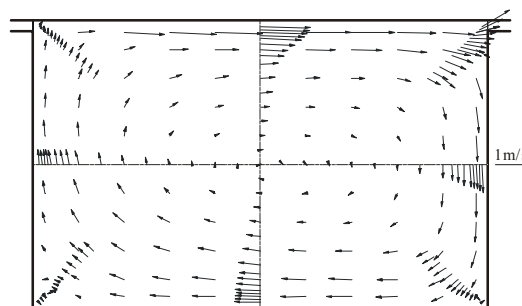


図 3 LDV による流れ場の測定結果

表 2 実験ケース

Experimental Case	C_{in} [Ozone]	Supply Velocity [U_{in}]
Case (e1-a)	0.65 [ppm]	3.0 m/s
Case (e1-b)		2.0 m/s
Case (e2-a)	1.77 [ppm]	3.0 m/s
Case (e2-b)		2.0 m/s
Case (e3-a)	2.44 [ppm]	3.0 m/s
Case (e3-b)		2.0 m/s

低 Re 型 $k-\epsilon$ model (MKC model)により解析する¹⁵⁾。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。吹出風速は実験と同条件で、 $U_{in}=3.0$ [m/s] ($=U_0$ 、換気回数 144 回/h)ならびに 2.0 [m/s] の 2 種類とし、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。

6.2 汚染源ならびに化学反応のモデル化

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5に示す。

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 は無視し、(3)式で示される First Order Rate Constant による Sink Term、もしくは模型固体壁面での Ozone の Deposition をモデル化した(6)式で示される Deposition Flux を組み込んで解析を行う。本報では Ozone の Sus 表面に対する Mass Accommodation Coefficient として $\gamma = 8.0 \times 10^{-6}$ の値を用いる^{註3)}。

6.3 数値解析ケース

数値解析ケースを表6に、解析対象の概略を図4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吹出風速 $U_{in}=3.0$ [m/s]の場合(添え字-aで表記)ならびに吹出風速 $U_{in}=2.0$ [m/s]の場合(添え字-bで表記)の場合のケースを設定する。更に Ozone の固体壁面に他する Deposition Flux を組み込んだケース(添え字-)と、Rate Constant model を組み込んだケースを設定し、全12ケースの解析を行う。

7. 模型実験結果

Ozone 測定に先立って、供給空気ならびに実験模型内の化学物質濃度の測定を行った結果、TVOC 濃度で30 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]以下であることを確認している。また光散乱式デジタル粉塵計で浮遊粉塵濃度の測定を行った結果、0.01 mg/m^3 (直径10 μm 以下の粉塵濃度)以下を達成していることを確認している。

各実験ケース(Case (e1)~Case (e3))の Ozone 濃度分布測定結果を図5に示す。濃度分布の測定は、吹出口濃度の他、図2に示すとおり居室模型内の9点で行っている。濃度測定は同条件で2回行っており、再現性を確認している。今回の実験ケースは供給空気に Ozone を混入しているため、気中での化学変化ならびに壁面吸着等が無視可能な場合、Mass Balance を満たすため、室内で均一な濃度分布を形成することとなる。

吹出風速を3.0 [m/s]に設定した Case (e1-a)では、大きな濃度低下は観察されないものの、Case (e2-a)および Case (e3-a)では、図3に示す流れ場の流線に従って Ozone 濃度の低下が観察され、特に Case (e2-a)では、供給 Ozone 濃度と比較し最大で10%、Case (e3-a)では、7%程度の濃度低下が測定された。

吹出風速を2.0 [m/s]に設定したケースでは Case (e1-b)、Case (e2-b)および Case (e3-b)のすべてにおいて、流れ場の流線に従って Ozone 濃度の低下が観察され、特に(e2-b)では、最大で12%、Case (e3-b)では、最大で9%の濃度低下が測定された。本実験ケースでは、図5に示すとおり Ozone の空間濃度分布が存在しており、かつ全体的傾向として、吹出風速が低く Ozone の室内滞在時間の長いケースで Ozone 濃度低下が大きくなっている。

以下に示す数値解析では、壁面に対する Deposition Flux によるモデリングの他、実験結果を用い、本実験条件下における First Order Rate

表3 Ozone の分析条件

Ozone Analyzer	UV Photometric Analyzer (SOZ-3300, Seki Electrons)
Meas. Range	0 - 9.999 ppm
Min. Range	0.001 ppm
Sample Flow	1.5 L/min
Average time	10 min

表4 GC/MS 分析条件

GC	HP6890
加熱脱着装置	Gestel TDS (Thermal Desorption System)
加熱脱着温度	20°C(5min)→60°C/min→280°C(2min)
CIS 温度	-100°C(0.01min)→12°C/sec→300°C(3min)
カラム	HP5 (60m×0.25mm×1 μm)
オープン温度	40°C(3min)→10°C/min→220°C(10min)
Split Ratio	100 : 1
検出器 (MS)	HP5973MSD

表5 計算および解析条件

Turbulence Model	Low Re Type k- ϵ model (MKC model, 2-Dimensional Cal.)
Mesh	220 (x) × 110 (z)
Scheme	Convection Term: QUICK
Inflow Boundary	$U_{in} = 3.0 \text{ m/s and } 2.0 \text{ m/s}$ $k_{in} = 3/2 \times (U_{in} \times 0.015)^2$, $\epsilon_{in} = C_{\mu} \times k_{in}^{3/2} / l_m$, $C_{\mu} = 0.09$, $l_m = L_{\theta}$ (Slot Width: 0.02) × 1/7
Outflow Boundary	$U_{out} = \text{free slip}$ $k_{out} = \text{free slip}$, $\epsilon_{out} = \text{free slip}$
Wall Treatment	Velocity; No-slip $k _{wall} = 0$; no slip, $\epsilon _{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$ $\gamma = 8.0 \times 10^{-6}$, $\langle v \rangle = 360 \text{ m/s}$

表6 解析条件ケース

Numerical Case	C_{in} [ppm]	U_{in} [m/s]	k_u [1/sec]	Wall Deposition J
Case (a1-a')	0.65	3.0	-	(6)式 flux
Case (a1-b')		2.0	-	
Case (a1-a)		3.0	9.76×10^{-4}	-
Case (a1-b)		2.0	9.96×10^{-4}	-
Case (a2-a')	1.77	3.0	-	(6)式 flux
Case (a2-b')		2.0	-	
Case (a2-a)		3.0	15.42×10^{-4}	-
Case (a2-b)		2.0	14.13×10^{-4}	-
Case (a3-a')	2.44	3.0	-	(6)式 flux
Case (a3-b')		2.0	-	
Case (a3-a)		3.0	8.62×10^{-4}	-
Case (a3-b)		2.0	8.67×10^{-4}	-

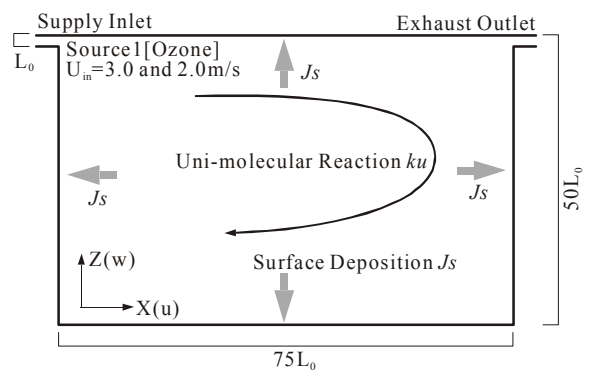
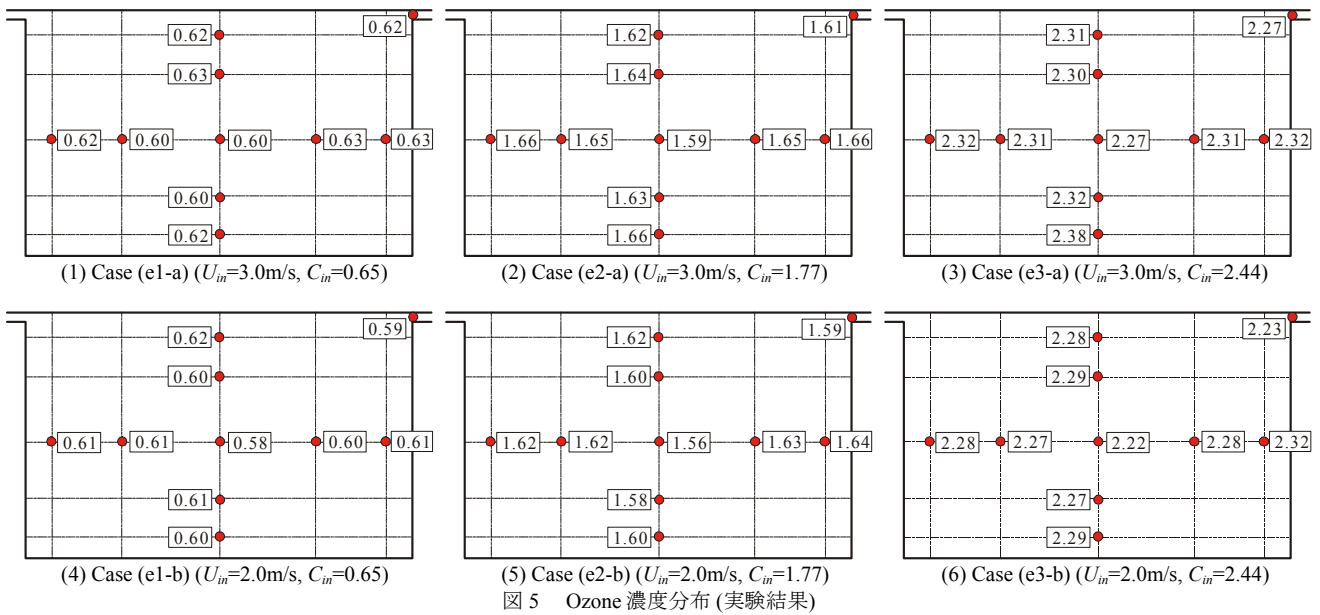


図4 解析対象空間



Constant k_u [1/sec]の推定を行うと共に、推定した k_u を用いて Ozone 濃度分布の解析を行った結果を示す。

8. 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。

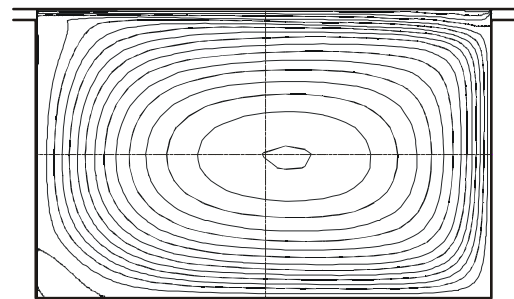
CFD による吹出風速を 3.0 [m/s]に設定した場合の流れ場解析結果(Stream Line)を図 6(1)に示す。模型内に時計回りの大循環流が生じ、床面隅角部に主流とは逆向きの2次渦が観察される様子は図3の実験結果と同様である。また図 6(2)および図 6(3)に $x=750\text{mm}$ ラインおよび $z=500\text{mm}$ ラインにおける数値解析結果と実験結果との比較を示す。両者は十分な精度で一致している。

図7に壁面に対する Ozone の Deposition Flux ((6)式)のみを組み込んだ数値解析による Ozone 濃度分布解析結果(Case (a1-a')~Case (a3-a') および Case (a1-b')~Case (a3-b'))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 Deposition の効果のみである。

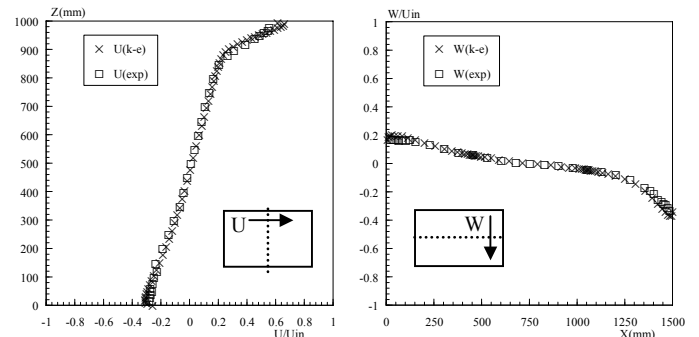
各ケースともに、壁面に沿って濃度低下が観察される。Deposition を組み込んだ場合の室平均 Ozone 濃度の値と換気ならびに Deposition による Ozone の除去割合の値を表7に示す。本解析条件の下では、吹出風速 3.0 [m/s]の場合、換気による室内からの除去割合が 95 %程度、Deposition による除去割合が 5 %程度、吹出風速 2.0 [m/s]の場合、換気による室内からの除去割合が 92 %程度、Deposition による除去割合が 8 %程度となり、換気に対して Deposition の効果は相対的に小さい値であるものの、比較的 Ozone の Deposition の小さい Sus304 においても 5~8 %程度の濃度減少が再現された。

図8に吹出風速を 3.0 [m/s]に設定した場合の空気齢 SVE3^{※10)}の解析結果を示す。図中の値は名目換気時間(=V/Q)で無次元化している。模型内で流れ場は、壁面に沿った大循環流を形成しているため、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くなっている。

Ozone の化学反応現象が First Order Rate Constant k_u [1/sec]によってモデル化される場合、Ozone の減衰速度は単純に経過時間[sec]のみに依



(1) Stream Line



(2) U/U_{in} ($X=750\text{mm}$ ライン)

(3) W/U_{in} ($Z=500\text{mm}$ 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6 流れ場の解析結果

存する関数となる。即ち図8に示す空気齢分布ならびに図5に示す実験結果より、First Order Rate Constant k_u [1/sec]を推定することが可能となる。すなわち対象空間内で化学反応の存在しない一様濃度を仮定し、実験結果と比較することで化学反応による濃度低下分の評価が可能である。

Ozone の流入濃度を $C_{o(in)}$ [ppm]、実験と空間一様を仮定した Ozone 濃度、すなわち流入濃度の差を $\Delta C_{o(i)}$ [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。

$$k_u = \frac{\Delta C_{o(i)}}{C_{o(in)} \cdot t_{a(i)}} \quad (7)$$

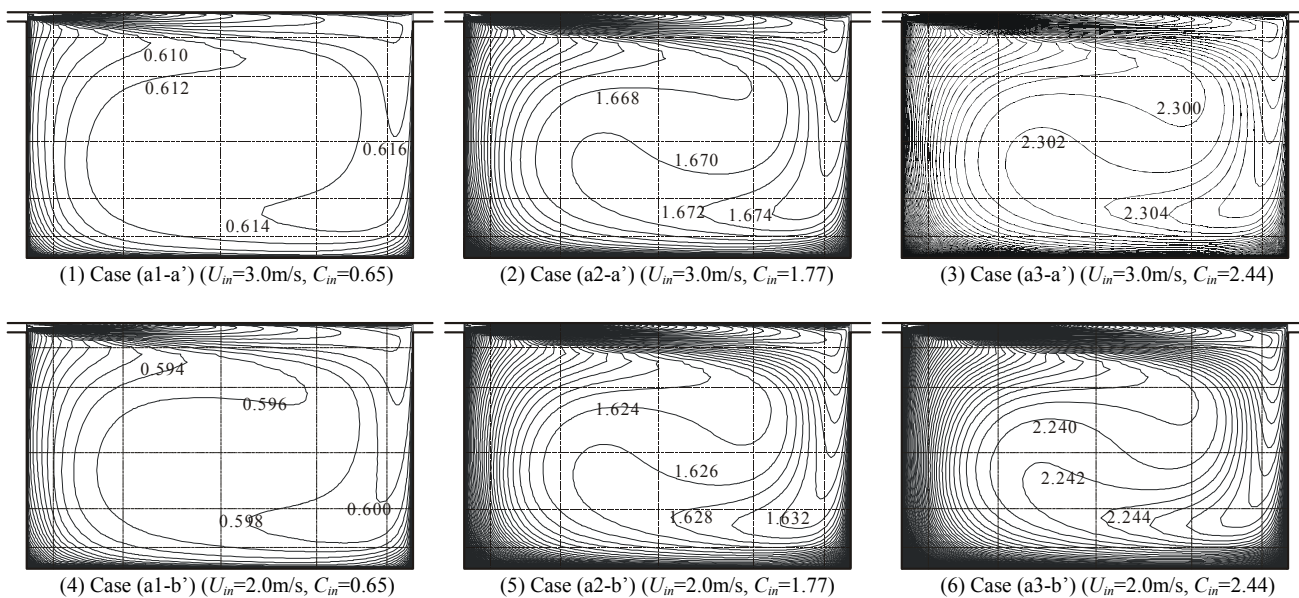


図7 Ozone 濃度分布 (Deposition Flux によるモデリング)

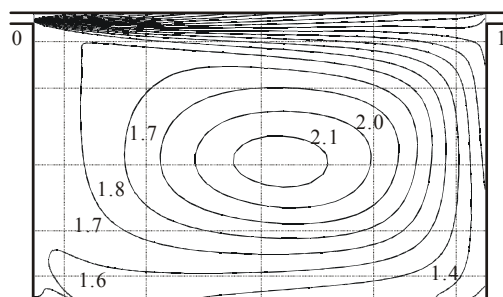
図5に示した実験結果ならびに図8に示した Age of Air の解析結果より、(7)式を用いて First Order Rate Constant k_u [1/sec]を推定した結果を表6中に示す。First Order Rate Constant k_u [1/sec]の値は、実験データの存在する室内9点の算術平均値として評価している。吹出風速 3.0 [m/s]で、供給空気の Ozone 濃度が 0.65 [ppm]である実験ケース Case (e1-a)では、 k_u [1/sec]の値は $5.48 \times 10^{-4} \sim 1.59 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲の値をとり、平均で 9.76×10^{-4} [1/s]となった。吹出風速 2.0 [m/s]で、供給空気の Ozone 濃度が 0.65 [ppm]である実験ケース Case (e1-b)においても k_u [1/sec]の値はほぼ同様の値をとり、 $7.60 \times 10^{-4} \sim 1.49 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲の値をとり、平均で 9.96×10^{-4} [1/s]となった。供給空気の Ozone 濃度が 1.77 ppm である実験ケース Case (e2-a)では、 k_u [1/sec]の値は $1.16 \times 10^{-3} \sim 3.55 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲の値をとり、平均で 15.42×10^{-4} [1/s]となった。Case (e2-b)では、 k_u [1/sec]の値は $1.03 \times 10^{-3} \sim 2.37 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲の値をとり、平均で 14.13×10^{-4} [1/s]となった。供給空気の Ozone 濃度が 2.44 ppm である実験ケース Case (e3-a)では、 k_u [1/sec]の値は $2.31 \times 10^{-4} \sim 2.03 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲の値をとり、平均で 8.62×10^{-4} [1/s]となった。Case (e3-b)では、 k_u [1/sec]の値は $7.65 \times 10^{-4} \sim 1.75 \times 10^{-3}$ [1/s]の範囲の値をとり、平均で 8.67×10^{-4} [1/s]となった。供給空気の Ozone 濃度が 1.77 ppm である実験ケース 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、ほぼ 1×10^{-3} [1/s]程度のオーダーと評価された^{注4)}。

推定した k_u [1/sec]の値を用い、(3)式の Sink Term を組み込んだ場合の数値解析結果(Case (a1-a)~Case (a3-a)および Case (a1-b)~Case (a3-b))を図9に示す。

各解析ケース共に、当然のことながら空気齢分布に対応した濃度分布となっている。また、換気、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7に示す。本解析条件の下では、吹出風速 3.0 [m/s]の場合、換気による室内からの除去割合が 96 %程度、反応による除去割合が 4 %程度、吹出風速 2.0 [m/s]の場合、換気による室内からの除去割合が 94 %程度、反応による除去割合が 6 %程度となり、換気に対して化学反応の効果は相対的に小さい値となったが、Deposition Flux を組み込んだ解析結果と同様に、比較的反応の小さい Sus304 を対象とした解析においても 4~6%程度の濃度減少が再現された。

表7 室平均濃度と Ozone の除去割合

Numerical Case	給気濃度 (C_{in}) [ppm]	排気濃度 (C_{out}) [ppm]	室平均濃度 [ppm]	除去割合 [%]
Case (a1-a')	0.65	0.62	0.61	Ventilation : 94.7 Reaction : 5.3
Case (a1-b')		0.60	0.60	Ventilation : 92.4 Reaction : 7.6
Case (a1-a)		0.62	0.62	Ventilation : 96.1 Reaction : 3.9
Case (a1-b)		0.61	0.60	Ventilation : 94.3 Reaction : 5.7
Case (a2-a')	1.77	1.68	1.67	Ventilation : 94.7 Reaction : 5.3
Case (a2-b')		1.64	1.62	Ventilation : 92.4 Reaction : 7.6
Case (a2-a)		1.68	1.65	Ventilation : 94.9 Reaction : 5.1
Case (a2-b)		1.65	1.61	Ventilation : 93.0 Reaction : 7.0
Case (a3-a')	2.44	2.31	2.30	Ventilation : 94.7 Reaction : 5.3
Case (a3-b')		2.25	2.24	Ventilation : 92.4 Reaction : 7.6
Case (a3-a)		2.35	2.33	Ventilation : 96.4 Reaction : 3.6
Case (a3-b)		2.31	2.28	Ventilation : 94.7 Reaction : 5.3



(図中の値は名目換気時間($U_{in}=3.0m/s$ の場合 25[sec])で無次元化)
図8 SVE3 (Age of Air)解析結果

図10に $x=750mm$ 位置の高さ方向($z=0 \sim 1000mm$)における模型実験ならびに数値解析による Ozone 濃度分布比較を示す。吹出 Ozone 濃度を 1.77 [ppm]に設定した Case 2 において実験結果と数値解析結果に差が見られるものの、その他のケースでは定性的な濃度分布の傾向は一

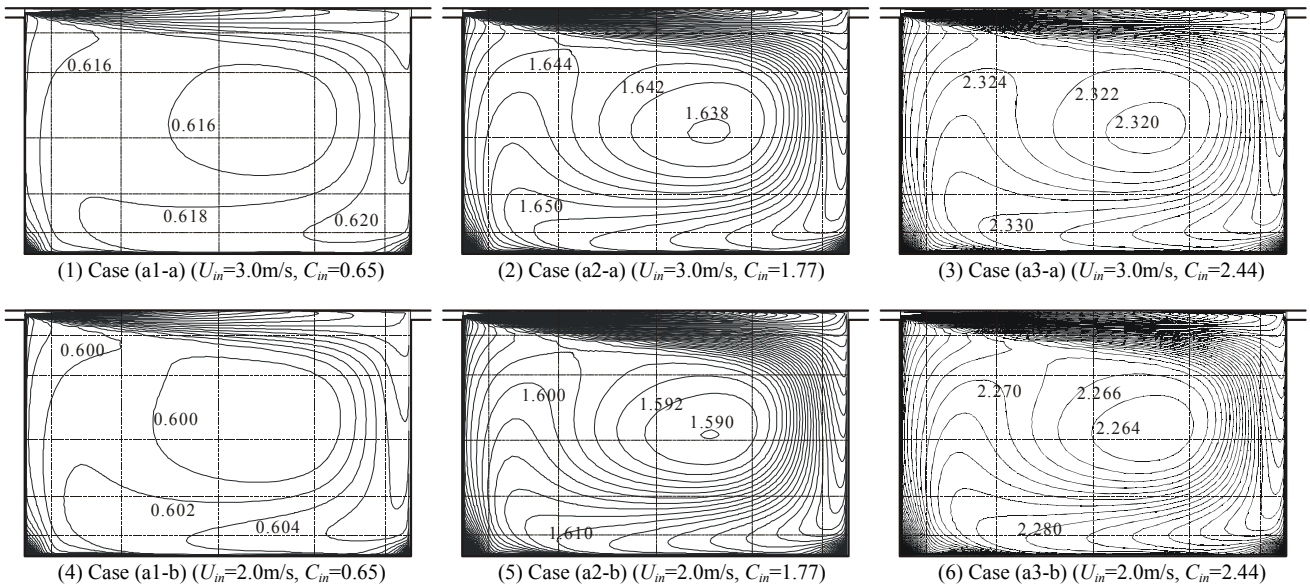


図9 Ozone 濃度分布 (kuによるモデリング)

致していると言えよう。今回の解析で用いた Deposition Flux モデリングならびに First Order Rate Constant モデリングの精度を改善すると共に、更に高次のモデル化を検討する必要がある。

9. Mass Balance Model による検討

上述した数値解析結果と既往研究結果⁷⁾の比較を行うため、質点系・定常を仮定し、Ozone 濃度低下の評価を試みる。完全混合を仮定した場合の Mass Balance 式を(8)式に示す。

$$E_x \cdot C_{o(in)} = E_x \cdot C_{o(out)} + v_d \cdot \left(\frac{A}{V}\right) \cdot C_{o(in)} \quad (8)$$

$$\frac{C_{o(out)}}{C_{o(in)}} = \left(1 - \frac{v_d \cdot \left(\frac{A}{V}\right)}{E_x}\right) \quad (9)$$

ここで、 C_o は Ozone 濃度、 E_x は換気回数 [1/sec]、 v_d は Deposition Velocity [m/s]、 A は Sus 表面積 [m²]、 V は Chamber 容積 [m³]を示す。本節では Nazaroff ら¹⁰⁾の Sus を対象とした Deposition Velocity 測定結果($v_d=0.6 \times 10^{-3}$)を用い、実験と同条件で(8)式を変形した(9)式より Ozone 濃度 C_o の低下分を評価可能すると、 $[C_o]_{out}/[C_o]_{in}=0.95$ となり、本実験結果ならびに数値解析結果とほぼ同様のオーダーとなった。

10. 考察

Atkinson らによって推定された k_u は $296 \pm 2K$ の条件下で $3.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ [1/s]程度であり、今回の推定結果は若干大きめの値となっている。これは、Atkinson らの実験で対象とした濃度に比して、今回実験対象とした濃度が大きいこと、供給空気に TVOC 値で $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の Back Ground 濃度が存在していること、サブミクロンオーダー以下の粒径を有するの浮遊粒子が完全に除去されていないこと、ならびに相対湿度 30%の存在下における値であること等が差となって現れた要因であると推察される。また Atkinson らによって推定された k_u の値は Teflon 製 Chamber を使用している点も大きな相違点である^{注5)}。

今回推定した k_u の値は、Ozone の壁面に対する Deposition を First Order Rate Constant の形で表現したものである。すなわち実験で使用した Sus 製のキャビティ内を対象とした場合の値であり、そのまま実

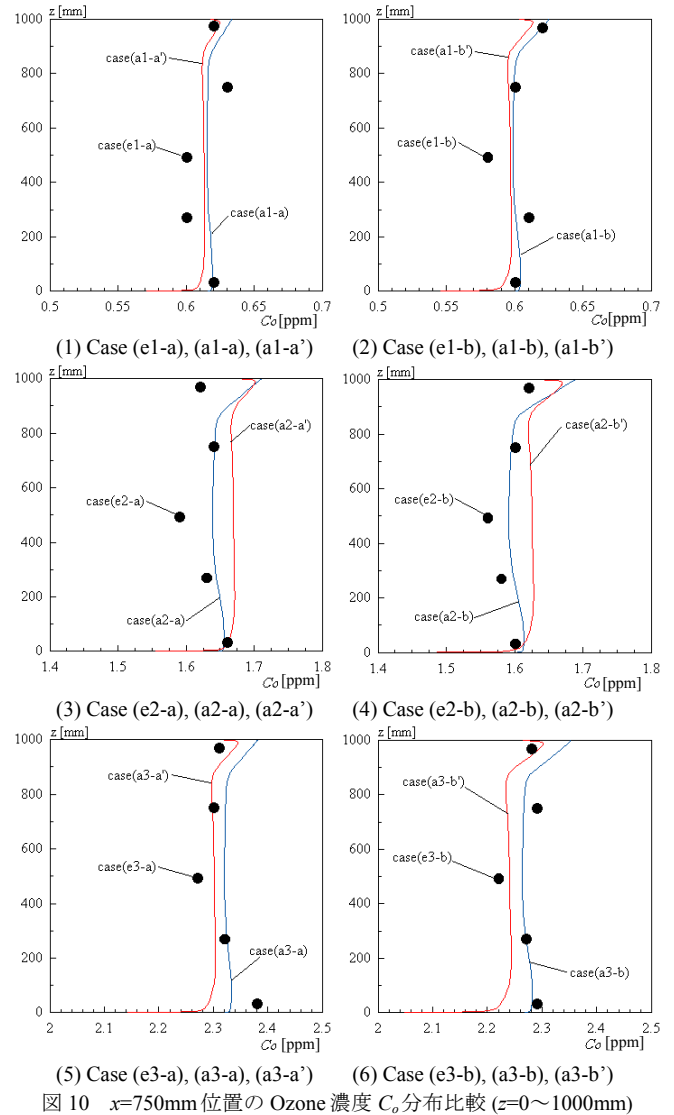


図10 $x=750\text{mm}$ 位置の Ozone 濃度 C_o 分布比較 ($z=0 \sim 1000\text{mm}$)

空間への適用は困難である。しかしながら、Ozone 反応の簡易的な第一次近似モデルとしてその有効性が示されたと言える。

11. 結論

- (1) 居室模型を用いた気中での Ozone を対象として、気中での化学反応による濃度低下ならびに濃度分布の測定を行った。また実験と同条件で、Deposition Flux モデルを用いた数値解析を行い、室内の Ozone 濃度分布を定性的には十分な精度で解析可能なことを確認した。
- (2) 実験結果、ならびに空気齢解析結果を基に First Order Rate Constant ku の推定を行った結果、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 ku の推定値が 1×10^{-3} [1/s] 程度のオーダーと評価された。
- (3) 推定された ku を用いて実験と同条件で数値解析を行った結果、今回の解析条件下では、吹出口から供給された Ozone の除去割合は、吹出風速 3.0 [m/s] の場合、換気による室内からの除去割合が 96 % 程度、反応による除去割合が 4 % 程度、吹出風速 2.0 [m/s] の場合、換気による室内からの除去割合が 94 % 程度、反応による除去割合が 6 % 程度となった。
- (4) 外気の Ozone 濃度が一定の場合、換気量すなわち室内の滞在時間に比例して Ozone 反応量が大きくなるのが模型実験ならびに数値解析により実証され、Deposition Flux モデルならびに First Order Rate Constant を用いたモデルの有効性が確認された。

謝辞

本研究を推進するにあたり、Prof. C.J.Weschler、Prof. D.Sorensen から貴重なご助言を頂いた。また細谷聡氏(研究当時東京工芸大学)、安福勝氏(研究当時東京大学大学院)から多大なるご協力を得た。関係各位に深甚なる謝意を表する次第である。

記号

U_{in}	: 吹出風速=代表風速 [= 3.0 m/s]
U_0	: 代表風速 [= 3.0 m/s]
U_j	: 風速成分 [$i=x, y, z$]
L_0	: 代表長さ [= 0.02m]
C_o	: Ozone 濃度 [ppm]
$C_{o(in)}$: 供給空気の Ozone 濃度 [ppm]
$C_{o(out)}$: 排出空気の Ozone 濃度 [ppm]
C_v	: 化学物質濃度 [ppm]
D_o	: Ozone の分子拡散係数[m ² /s]
D_v	: 化学物質の分子拡散係数[m ² /s]
ν_t	: 渦動粘性係数
σ_t	: 乱流 Schmidt 数
k_u	: First Order Rate Constant [1/s]
k_b	: Second Order Rate Constant [1/ppm·s]

注

- (1) 本報の定式化では濃度単位として体積濃度比 ppm を使用している。体積濃度比 V/V_{air} は、モル分率 n/n_{air} ならびに分圧比 p/P に直接変換が可能であり、反応系において体積濃度比を用いることには一定の合理性がある。
- (2) 一般的に光化学反応を無視した場合、Ozone の自己分解の時間スケールは今回示した first order rate constant のオーダーと比較して、遙かに長いことが知られている。本研究で示した k_u の値は、壁面に対する Deposition 効果をマクロの見地から first order rate constant に変換したものであり、第一次近似のモデリングとして、簡易的な室内の Ozone 濃度分布の予測という観点からは一定の合理性を有すると考えられる。
- (3) 本研究で用いた Mass Accommodation Coefficient γ ($\gamma=8.0 \times 10^{-6}$) の値は文献 10 から引用している。文献 10 によれば、Sus を対象とした Mass Accommodation Coefficient の値はその表面仕上げにも強く依存し、 $8.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-8}$ 程度の幅を有する。本研究では実験で使用した Chamber の Sus 表面が Hand Polish であったことから、大きめの値を使用して解析を行っている。Chamber に使用した Sus を対象とした Mass Accommodation Coefficient ならびに Deposition Velocity の測定結果は別報で報告する予定である。
- (4) 本研究では、Ozone の個体壁面に対する単分子反応を First Order Rate Constant k_u で表現し、その値を推定した。しかしながら既往の研究^{12,17)}

^{12,17)}では乱流拡散による輸送分も含めた表現である Deposition Velocity v_d [m/s] として Ozone の壁面沈着を表現しているものも多い。当然の事ながら First Order Rate Constant の推定値より Deposition Velocity のオーダーを推定することが可能であり、 $v_d=0.5 \times 10^{-3}$ 程度と推定される。詳細の報告は別報に譲ることとする。

- (5) 気中の相対湿度の存在が Ozone の単分子反応に与える影響は明確ではなく、本来ならば湿度 0% の状態で実験を行うことが望ましい。本実験では 30% 程度の相対湿度が存在していることから、本実験結果はこの点において Atkinson らの測定と大きく異なる。

参考文献

- 1) 例えば、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) 例えば、健康住宅研究会、設計・施工ガイドライン、ユーザーズマニュアル、1999
- 3) 近藤靖史、村上周三、加藤信介、藤村淳一、伊藤一秀、山本明：多孔質固体内部における物質拡散のモデル化とマイクロマクロモデルによる室内濃度予測 揮発性有機化合物(VOCs)の吸脱着・放散現象のモデル化とその数値予測 第 1 報：日本建築学会計画系論文集、No. 535、2000.9、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 CFD 解析による室内の化学物質空気汚染の解明 第 2 報：日本建築学会計画系論文集、No. 563、2003.1、pp33-38
- 5) P Wolkoff, et al.(2000) Formation of Strong Airway Irritants in Terpene / Ozone Mixture, Indoor Air, 10, pp. 82-91
- 6) Weschler CJ (2000). Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry. Indoor Air 10 (4), pp. 269-288.
- 7) C J. Weschler and Helen C. Shields (2000), The Influence of Ventilation on Reactions Among Indoor Pollutants - Modeling and Experimental Observation, Indoor Air, Vol. 10, No. 2, pp.92-100
- 8) 安福 勝、伊藤一秀、加藤信介、朱清宇：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 2) 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
- 9) 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
- 10) Cano-Ruiz JA, Kong D, Balas RB, Nazaroff WW (1993). Removal of Reactive Gases at Indoor Surfaces: Combining Mass Transport and Surface Kinetics. Atmospheric Environment 27A (13), pp. 2039-2050.
- 11) DN Sorensen and CJ Weschler (2002) Modeling gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics, Atmospheric Environment, 36(1): 9-18
- 12) Nazaroff WW, and Cass GR (1986). Mathematical Modeling of Chemically Reactive Pollutants in Indoor Air, Environ. Sci. Technol. Vol. 20, No. 9, pp.924-934.
- 13) 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
- 14) 大川 泉、村上周三、加藤信介、伊藤一秀：不完全混合室内の居住域換気効率の評価に関する研究(その 13) 精密モデルを用いた室内気流測定-流れの Reynolds 数依存性の検討：日本建築学会関東支部研究報告集 1998.3
- 15) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Tomoyuki Chikamoto (1996) New low Reynolds-number k-ε model including damping effect due to buoyancy in a stratified flow field. Int. J. Heat Mass Transfer, 39, 3483-3496
- 16) Shinsuke Kato and Shuzo Murakami (1988) New Ventilation Efficiency scales based on Spatial distribution of Contaminant concentration aided by numerical Simulation, ASHRAE Transactions 94 (2), pp.309-330
- 17) Kleno J G., Clausen P A., Weschler C J., Wolkoff P., (2001) Determination of Ozone Removal Rate by Selected Building Products Using the FLEC Emission Cell, Environmental Science & Technology, Vol 35, No. 12, 2548-2553