

LES を用いたマイクロスケール大気汚染予測システムの開発 LES を用いた乱流場における二分子化学反応モデルの検討

Development of prediction system for micro-scale atmospheric pollution by means of Large-Eddy Simulation
Study on Gas-Phase Reaction model of Ozone and Terpene using Large-Eddy Simulation

- 菊本英紀, 東京大学大学院, 東京都目黒区駒場 4-6-1, E-mail: kkmt@iis.u-tokyo.ac.jp
- 大岡龍三, 東京大学生産技術研究所, 東京都目黒区駒場 4-6-1, E-mail: ooka@iis.u-tokyo.ac.jp
- 黄弘, 清華大学, 中国北京清華大学劉卿樓公共安全研究中心, E-mail: hhong@tsinghua.edu.cn
- 香月壮亮, 東京大学生産技術研究所, 東京都目黒区駒場 4-6-1, E-mail: wtakeaki@iis.u-tokyo.ac.jp

Pollutants in atmosphere are chemically reactive, and the reaction plays a main role in the genesis of air pollution. In this paper, chemical reaction and wall deposition are modeled with Large-Eddy Simulation (LES) to investigate the effect of these phenomena in turbulent flow. Ozone and Limonene which is a kind of Terpene are employed as chemical species. As the gas-phase reaction between these substances is regarded as bi-molecular reaction, the Second Order Rate Constant model is used for the reaction between these chemicals. The CFD simulations are conducted for a two-dimensional enclosed region. The results of computational analysis are consistent with experimental data.

1. はじめに

大気環境の汚染は、1960 年代の高度経済成長期における工業化や都市化に伴って急速に進展し、主に化学工場から排出される硫黄酸化物を要因とする四日市喘息等が発生し、甚大な被害を及ぼした。その後、大気汚染防止法などの法整備が行われるとともに、汚染物質の排出源側において低硫黄原油や排煙脱硫黄・脱硝技術の導入等の対策が行われてきた結果、かなりの改善が行われ、現在、大気汚染問題は社会的には沈静化していると言える。しかし、今日においても、光化学オキシダントについては、依然として大都市地域を中心として環境基準達成率が極めて低い状態が続いており⁽¹⁾、この問題が終結したとは言えない。また、近年、都市域の空間の高密度利用も進展しており、都市の風通しが悪化することで、汚染物質の滞留時間の長期化が予測され、再び大気汚染の問題が顕在化する可能性もある。従って、今後とも都市の大気環境の把握及び改善への継続的な努力が必要であると考えられる。

この様な背景のもと、都市居住域の大気環境を考える際に重要な要素として汚染物質の化学反応性が挙げられる。光化学オキシダントの主要物質である Ozone の生成過程にも、窒素酸化物を始め炭化水素など複数種の物質が関与していることが知られ、気象規模の解析には早くから数値解析に化学反応のモデルが組み込まれてきた。しかし、一方で街区スケールにおいてこれらの化学反応を考慮した研究事例は少なく、これまでの解析においては、大気汚染物質は専ら非反応性の物質として、その移流・拡散性のみが検討の対象となってきた。これらの知見は、明確な発生源がある物質の場合には大変有効であるが、物理的な汚染源を持たず大気中での化学反応作用による発生を主とする先述の Ozone などに関しては十分な情報を与えてくれない。

数少ない例としてモデル化された street canyon 内における NOx と Ozone の平衡反応に関して、Baker ら(2004)は LES に、Baik ら(2007)は RNG k-ε モデルに反応モデルを組み込んだ解析を行っているが、特にその結果に対する精度評価は行われていない⁽²⁾⁽³⁾。

これまで乱流中における化学反応現象のモデリングが、多く扱われなかった理由として、化学反応を伴う実験が困難であり、精度検証に有用なデータ取得が難しかったためであると考えられる。特に建築スケールにおけるその挙動に焦点を当てた実験事例も少ないが、伊藤(2006)は VOC の一種 Terpene 類の中の Limonene と Ozone とが 2 次元閉空間内において二分子化学反応と、壁面への沈着現象を起こすことによって各々の濃度が減衰する過程を再現

した模型実験を行っている。また、その実験と同時に二分子化学反応と壁面沈着現象をモデル化し、低 Reynolds 数型 k-ε モデルを用いた数値解析を行い、両モデルの精度評価を行っている⁽⁴⁾。しかし、その CFD 解析においては完全な 2 次元の気流及び濃度場を仮定し、また RANS モデルを用いているため、化学反応速度に大きな影響を与えると予想される反応物質の変動する濃度の相関に関する検討を十分に行っているとは言えない。

このような状況において、ひとつの希望は近年の CFD 技術の進展と、計算機資源の拡充である。十分に詳細な格子を確保することで、個々の格子内では、多くの化学反応においてアレニウス則に基づく化学反応速度が成立すると考えられ、DNS あるいは LES によって非定常な挙動を陽に解析することが可能であれば、数値解析によって乱流場における化学反応を高精度で再現できることが期待される。

そこで、本研究では上記の伊藤による実験を参照し、LES に二分子化学反応と壁面沈着現象のモデルを組み込み、実験値との比較から両モデルの予測精度検証を行うとともに、空間的及び時間的変動が化学反応速度に与える影響を詳細に検討することを目的とする。

2. 数値計算手法

2. 1. 化学反応速度式のモデリング

一般に、多原子分子の化学反応は多くの素反応過程に分解され、多くの中間生成物を伴う。本研究における対象物質である、Ozone(O₃)と Limonene(C₁₀H₁₆)間の二分子反応においてもそれは例外ではない。しかし、それら全ての中間生成物の定量的予測は計算負荷の面からも困難であり、また本報における最大の興味は、乱流場における両物質の濃度減衰量の予測である。そこで、Ozone と Terpene 類の反応は Bi-molecular Reaction (二分子化学反応) と見なせるため、以下に示す反応のみを考慮の対象とする。



ここで、product とは Ozone と Limonene の反応によって瞬時に生成されると仮定した仮想的物質である。

数値解析においては、流れ場の基礎方程式の他に、上記の 3 物質各々に対応した濃度輸送方程式を解くこととなる。Ozone, Limonene, product の濃度をそれぞれ C_O, C_L, C_p [ppm]とすると、それらの濃度輸送方程式は、次の 3 式となる。

$$\frac{\partial \bar{C}_O}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_j \bar{C}_O}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(D_O + \frac{\nu_{SGS}}{\sigma_{Oj}} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_O}{\partial x_j} \right] + \bar{S}_O \quad (2)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_L}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_j \bar{C}_L}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(D_L + \frac{\nu_{SGS}}{\sigma_{Lj}} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_L}{\partial x_j} \right] + \bar{S}_L \quad (3)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_j \bar{C}_p}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(D_p + \frac{\nu_{SGS}}{\sigma_{pj}} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial x_j} \right] + \bar{S}_p \quad (4)$$

ここで、オーバーバー (—) は、LES におけるフィルタ操作によって粗視化された grid scale (以下、GS) 成分を表す。 D_O, D_L, D_p は、各物質の分子拡散係数[m²/s]、 ν_{SGS} は sub-grid scale (以下、SGS) の渦動粘性係数[m²/sec]、 $\sigma_{Oj}, \sigma_{Lj}, \sigma_{pj}$ は、乱流 Schmidt 数[-]であり、 S_O, S_L, S_p [ppm/sec] は化学反応により各物質が減少あるいは増加する速度を表す項である。

多くの二分子反応は、その反応速度が反応物質の濃度の積に比例することが実験的に明らかにされており、本報で扱う Ozone と Limonene 間の反応についても同様に成り立つと仮定すれば、次式で表現される。

$$S_O = S_L = -S_p = -k_b C_O C_L \quad (5)$$

ここで、 k_b は二次反応速度定数[1/ppm/sec]である。アレニウス則に基づけば等温では k_b は一定であるので、温度固定の条件下でこの反応速度式に対して空間フィルタを施せば、(5)式は次のように表現される。

$$\bar{S}_O = \bar{S}_L = -\bar{S}_p = -k_b \overline{C_O C_L} \quad (6)$$

また、(6)式中の $\overline{C_O C_L}$ は、(7)式のように変形できる。

$$\overline{C_O C_L} = \bar{C}_O \bar{C}_L + \overline{(C_O \bar{C}_L - \bar{C}_O C_L)} + C_O'' \bar{C}_L + \bar{C}_O C_L'' + C_O'' C_L'' \quad (7)$$

ここで、 C_O'', C_L'' は濃度の SGS 変動成分である。濃度に関して SGS での乱れは十分小さく、またそのスケールにおいて C_O と C_L とが無相関であると仮定すれば、(7)式において右辺第 1 項を除いて全てほぼ 0 とみなせるため、(6)式は、結局(8)式のように近似できる。

$$\bar{S}_O = \bar{S}_L = -\bar{S}_p = -k_b \bar{C}_O \bar{C}_L \quad (8)$$

2. 2. 基礎方程式の無次元化と第一 Damköhler 数

(2)式に(8)式を代入し、Ozone の濃度輸送方程式を無次元化することを考える。代表速度 u_n [m/sec]、代表長さ d_n [m]、代表濃度 C_n [ppm] を用いれば、その無次元化式は次のように表現される。

$$\frac{\partial \bar{C}_O^*}{\partial t^*} + \frac{\partial \bar{u}_j^* \bar{C}_O^*}{\partial x_j^*} = \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left[\left(D_O^* + \frac{\nu_{SGS}^*}{\sigma_{Oj}^*} \right) \cdot \frac{\partial \bar{C}_O^*}{\partial x_j^*} \right] - D_{ai} \bar{C}_O^* \bar{C}_L^* \quad (9)$$

ここで、アスタリスク (*) は、上記の代表値による無次元化量を意味し、 D_{ai} は(10)式で定義される第一 Damköhler 数である。

$$D_{ai} \equiv \frac{k_b d_n C_n}{u_n \tau_c} \quad (10)$$

$\tau_f = d_n / u_n$ 、 $\tau_c = 1 / k_b C_n$ は、それぞれ流れの特性時間[sec]、及び化学反応の特性時間[sec]と考えられ、第一 Damköhler 数は、ある位置の濃度変化に対する流れ場と化学反応の寄与度の比と解釈することができる。

2. 3. 壁面沈着フラックスのモデリング

伊藤らは、そのチャンバー実験によって、壁面への Ozone 及び

Limonene の壁面吸着、沈着現象が実空間レベルの濃度分布に無視できない程の影響を与えることを明らかにしており、また、気体の分子運動論的考察に基づいた、壁面沈着フラックスのモデル式も提案している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本報でも、このモデルを引用し LES に適用することとする。

気体分子の平均自由行程のスケールを λ [m] とし、固体近傍 (固体表面より $2\lambda/3$ [m] 離れた位置) におけるある気相物質の濃度を $C_{ab=2\lambda/3}$ [ppm]、固体表面に衝突した分子のうち沈着する分子の割合 (reaction probability) を γ [-] として与えると、その沈着フラックス J [ppm m/sec] は次式のように表現される。

$$J = -\gamma \frac{\langle v_T \rangle}{4} C_a \Big|_{y=2\lambda/3} \quad (11)$$

ここで、 $\langle v_T \rangle$ は Boltzman 速度[m/sec]であり、次式で与えられる。

$$\langle v_T \rangle = \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2} \quad (12)$$

ここで、 R は気体定数 (=8.3145 [J/mol/K])、 T は絶対温度[K]、 π は円周率、 M は気相物質の分子量[-]である。

ただ、 λ は工学的に用いられる解析格子幅のスケールと比較して極めて小さい。そこで、壁面表面から Δy_l [m] の位置にある第一格子定義点から $y=2\lambda/3$ の位置まで、物質は分子拡散によるのみ移動すると仮定すると (条件としてその離散定義点における壁座標 $y^+ < 1$)、 $y=\Delta y_l$ における物質の濃度を $C_{ab=\Delta y_l}$ [ppm] とすれば、 J は、次のように表現される。

$$J = -\frac{\gamma \langle v_T \rangle}{1 + \gamma \frac{\langle v_T \rangle}{4} \cdot \frac{\Delta y_l}{D_a}} C_a \Big|_{y=\Delta y_l} \quad (13)$$

ここで、 D_a は物質の分子拡散係数[m²/sec]である。本解析においては、壁面近傍第一格子定義点における各物質の濃度の GS 成分を(13)式に代入し、それぞれの壁面沈着フラックスの効果を考慮することとする。

3. 解析概要

3. 1. 解析空間

本報で用いた解析空間の概要を Fig.1 に示す。1500(x)×300(y)×1000(z) [mm] の容積があり、吹出し口と吸込み口は共に 300(y)×20(z) [mm] の大きさを持つ。天井、床及び左右両壁面はステンレス(SUS 304)、その他の面はガラスで構成されている。また、床面に左端から x 方向幅の 3/4 位置に 10mm (x 方向) の幅を持つ Limonene の線源を設定した。

3. 2. 解析 Case

本報で解析した Case を Table.1 にまとめて記す。流入風速として、2.0 及び 3.0 [m/sec] を設定し、それぞれに対して、壁面沈着と化学反応ともに考慮しない Case と、壁面沈着のみを考慮した Case、及び両効果ともに組み込んだ Case の計 3 Case を解析した。また、温度は 20°C で一定とした。

流入風速 u_m (=2.0 or 3.0 [m/sec]) と、吹出し口幅 L_0 (=20 [mm])、空気の動粘性係数 ν (=1.505×10⁻⁵ [m²/sec]) を用い、各々の流入風速に対して Reynolds 数(= $u_m L_0 / \nu$) を定義すると、それぞれおよそ 2.7×10³、4.0×10³ となる。

3. 3. 計算条件

LES の SGS 応力モデルには標準 Smagorinsky モデルを用い、

Smagorinsky 定数 C_s は 0.16 とした。その他の詳細な計算条件は、Table.2 にまとめて示す。特に、Ozone は流入空気に 0.30 ppm の一定濃度で含ませ解析領域に供給する。また、Limonene は線源から Table.2 中に示した流量で発生させる。

3. 4. 各種物性値

計算に用いた物性値を Table.3 に示す。化学反応速度係数と reaction probability については、それぞれ Atkinson ら(1990)⁽⁶⁾、伊藤ら⁽⁴⁾の実験値を参照した。また、product は仮想的物質であり、物性値を持たないため、分子拡散係数は Schmidt 数 Sc を 0.72 とし、

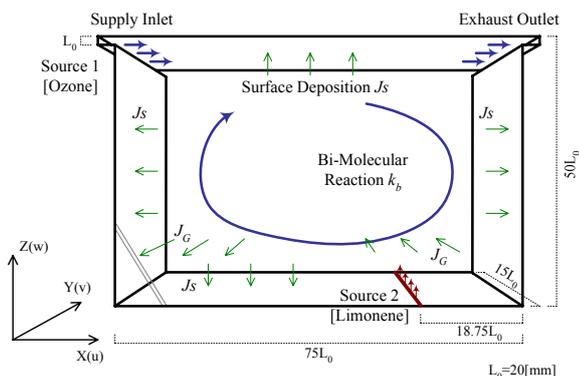


Fig. 1 解析空間概要

Table.1 解析 Case

Case	inlet velocity	wall deposition	chemical reaction
2a	2.0 m/sec	-	-
2b		○	-
2c		○	○
3a	3.0 m/sec	-	-
3b		○	-
3c		○	○

Table.2 計算諸条件

解析格子	127(x) × 44(y) × 99(z) 最小格子幅 : 0.01L ₀ (=0.2 [mm])
時間積分法	SMAC 法
Poisson 方程式解法	ICCG 法
時間離散スキーム	3 次精度 Runge-Kutta 法
空間離散スキーム	2 次精度中心差分 (濃度輸送方程式の移流項に対して Inlet 及び線源付近に QUICK を使用)
流入境界	$u_{in} = 2.0$ or 3.0 [m/sec] $C_{O, in} = 0.30$ [ppm], $C_{L, in} = 0.0$ [ppm], $C_{p, in} = 0.0$ [ppm]
流出境界	$u_{out} = 2.0$ and 3.0 [m/sec] C_i : free slip (i : Ozone, Limonene, product)
壁面境界	風速 : No-slip 濃度 : gradient zero or 壁面沈着フラックス
線源	$q_L = 0.92$ [ppm m/sec]

Table.3 物性値

	Ozone	Limonene
分子量[-]	48.0	136.23
分子拡散係数[m ² /sec]	1.81×10^{-5}	6.20×10^{-6}
化学反応速度係数 k_b [1/ppm/sec]	5.1×10^{-3}	
reaction probability γ [-]	Glass : 1.1×10^{-7} SUS 304 : 3.4×10^{-6}	Glass : 4.6×10^{-6} SUS 304 : 2.1×10^{-5}

動粘性係数を用いて ν/Sc であると仮定した。乱流 Schmidt 数については、全ての物質とも 0.5 とした。

(10)式に定義した D_{ai} に対して、Table.3 に示した化学反応速度係数と、 d_n として解析領域の x 方向長さ $75L_0$ 、 C_n として流入風の Ozone 濃度 $C_{O, in} (=0.3$ [ppm])、そして u_n として流入風速 u_{in} を代入すれば、 $u_{in}=2.0$ 及び 3.0 [m/sec]において、 D_{ai} はそれぞれ 1.15×10^{-3} , 7.65×10^{-4} [-]となる。そのオーダーは非常に小さく、濃度分布の決定には化学反応の効果は小さく、流れ場の影響が支配的である、ということが推察される。

4. 解析結果

4. 1. 流れ場

Fig.2 に Case 2a における奥行き方向中央位置の断面内での平均風速分布とその風速ベクトルを示す。吹き出し風によって閉空間内全体にわたる大きな循環流が形成されていることがわかる。また、床面と左右両壁面との入り隅近傍で 2 次渦の存在が確認された。

Fig.3 に平均風速の(a) x 方向成分及び(b) z 方向成分のプロファイルを示す。本解析の結果とともに、同対象に対して伊藤ら(2000)が計測した流入風速 3.0m/sec での実験値⁽⁷⁾も併せてプロットされている。ただし、全てそれぞれの流入風速で無次元化されている。

Case 2a と Case 3a の結果を比較すると、 u, w ともに同様の性状を示しており、異なる流入風速の Case の間で流れ場はほぼ相似になっていることがわかる。また、Case 3a の結果は実験値とよく整合しており、流れ場に関しては本解析結果が妥当なものであると判断できる。

Fig.4 に、Fig.3(a)と同位置における(a) normal stress と(b) Reynolds stress の鉛直プロファイルを示す。normal stress に関しては、流入風の到達位置で最大となり、次いで床近傍で大きな値を示していることがわかる。また、Reynolds stress を見れば、伊藤らの実験値との対応も良く、本解析が乱れの性状も妥当に再現していることがわかる。

4. 2. 濃度分布

流入風速 2.0m/sec の Case における各物質の平均濃度分布を Fig.5 に示す。ただし、全ての濃度は $C_{O, in}$ で基準化されている。

壁面沈着現象及び化学反応の効果を見れば、吹き出し気流に一定濃度含ませ供給された Ozone は解析空間全体で様な濃度となる。そこで、Case 2a については Limonene の分布のみを示すが、Fig.5 (i)より Limonene が、線源の後流域で濃度が高く、循環流に運ばれながら拡散し濃度が低下していく様子が見られる。

Fig.5 (ii)を見ると、一定の濃度で Ozone を含む流入気流が、閉空間内を循環する中で、壁に触れ、壁面沈着現象によってその濃度が徐々に低下していく様子が見受けられる。

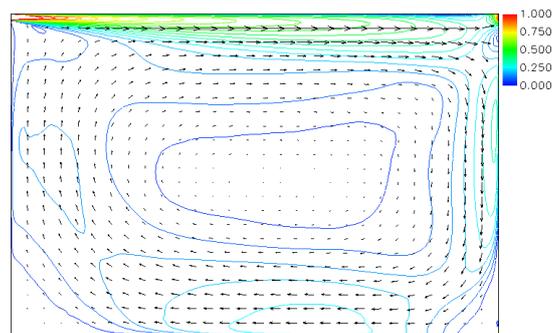
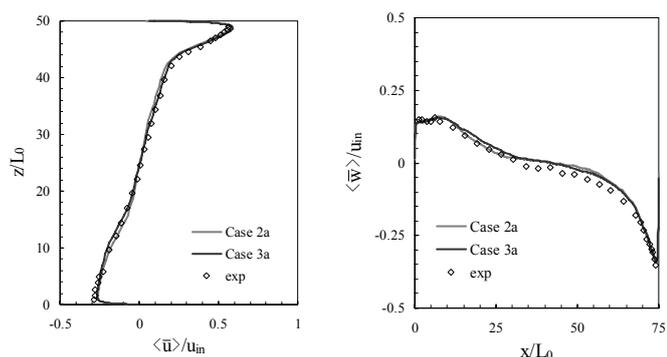
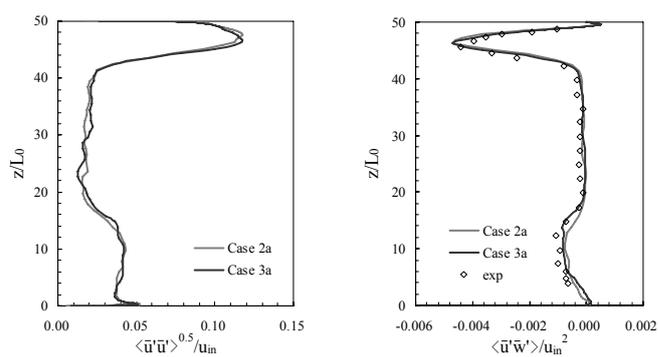


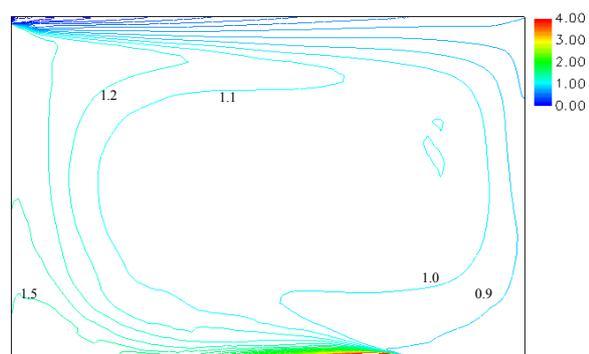
Fig. 2 平均風速 $((\bar{u}^2 + \bar{w}^2)^{1/2} / u_{in})$ の分布とそのベクトル (Case 2a, $u_{in}=2.0$ m/sec, $y=75L_0$ 位置)



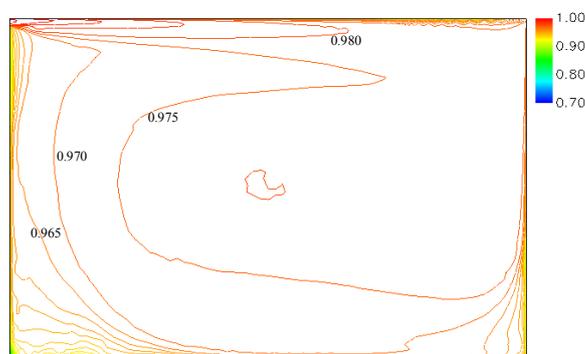
(a) $\langle \bar{u} \rangle / u_{in}$ ($x=37.5 L_0$ 位置) (b) $\langle \bar{w} \rangle / u_{in}$ ($z=25 L_0$ 位置)
Fig. 3 平均風速プロファイル ($y=7.5L_0$ 位置)



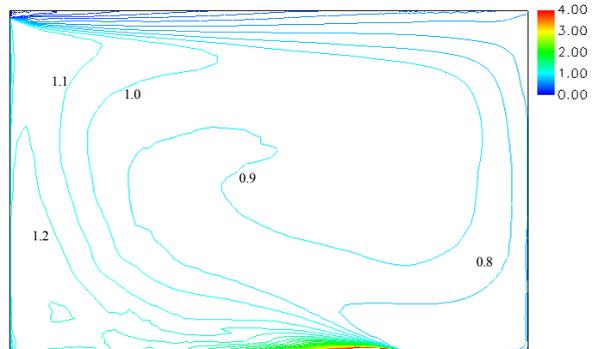
(a) $\langle \bar{u}'u' \rangle^{0.5} / u_{in}$ ($x=37.5 L_0$ 位置) (b) $\langle \bar{u}'w' \rangle / u_{in}^2$ ($x=37.5 L_0$ 位置)
Fig. 4 乱れ性状 ($y=7.5L_0$ 位置)



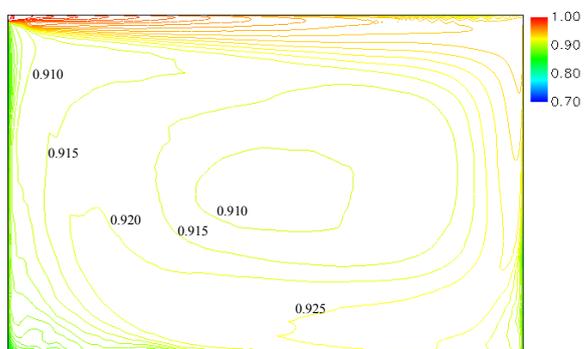
(i) Case 2a - Limonene (no-deposition)



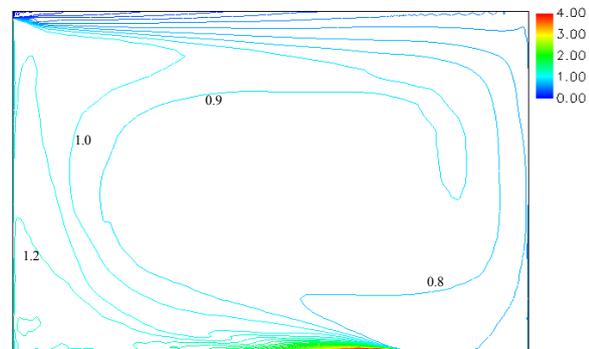
(ii) Case 2b - Ozone (wall deposition)



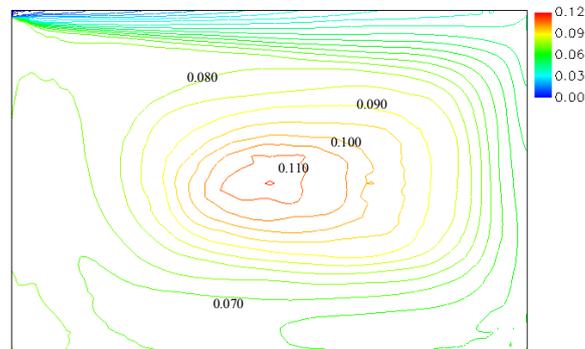
(iii) Case 2b - Limonene (wall deposition)



(iv) Case 2c - Ozone (chemical reaction)



(v) Case 2c - Limonene (chemical reaction)



(vi) Case 2c - product (chemical reaction)

Fig. 5 平均濃度分布 ($u_{in}=2.0m/sec, y=7.5L_0$ 位置, $C_{O,in}$ で基準化)

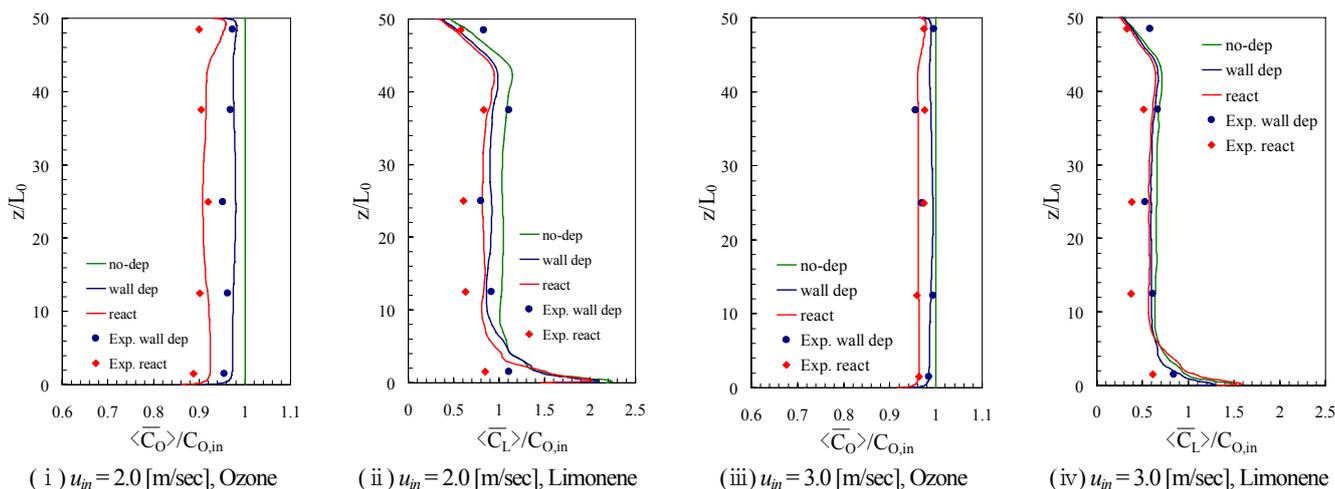


Fig.6 平均濃度プロファイル ($x=37.5L_0, y=7.5L_0$ 位置, $C_{O,in}$ で基準化)

Fig.5(iii)の Limonene についても、Fig.5(i)と同様の分布性状を持ちつつも、壁面沈着によって壁面近傍で濃度が下がり、その結果、空間全体としても減少の傾向が見られる。

Fig.5(iv)~(vi)は、化学反応の効果も考慮した解析結果であり、Ozone と Limonene 共に Case 2b の結果より解析空間全体にわたってさらに濃度が低下している。また、特に Ozone は滞留時間が長いと思われる、中心部付近の濃度が小さくなっていることがわかる。product については、この Ozone の傾向とは反対に、中心部付近の濃度が最も高いという結果になった。

4. 3. 濃度プロファイル

中央位置での鉛直方向の平均濃度プロファイルを Fig.6 に示す。なお、実線が本報の解析結果であり、点は伊藤による実験値⁽⁴⁾である。Ozone, Limonene とともに、流入風速に関わらず、壁面沈着や化学反応の効果に加わるとともに全体的に濃度が低下していく様子が再現されている。

また、流入風速が 3.0m/sec の Case は 2.0m/sec の Case に比べ、同量の Limonene の発生量に対して換気回数が多くなるため、Limonene の濃度は低くなっている。

Fig.6 の(ii)及び(iv)を見ると、計算結果は Limonene の化学反応による減少量が実験値よりも若干小さく評価されているが、壁面沈着現象及び化学反応のモデルは概ね良好な結果を示していると言える。

5. 化学反応モデル式に関する考察

本解析では、LES を用いて時間変動を陽に解きながら化学反応の効果を検討した。しかし、LES の計算コストの高さを考えると、都市街区規模の大きなスケールでの大気汚染質の拡散解析では現在もなお RANS モデルの使用が現実的であると言える。そこで、本解析の結果を用いて、RANS モデルにおける化学反応速度式のモデル化に関して考察を加える。

(5)式に対して、アンサンブル平均操作を行うと次式のようになる。

$$\begin{aligned} \langle S_o \rangle &= \langle S_L \rangle = -\langle S_p \rangle = -k_b \langle C_o C_L \rangle \\ &= -k_b [\langle C_o \rangle \langle C_L \rangle + \langle C_o' C_L' \rangle] \end{aligned} \quad (14)$$

ただし等温であるため、 k_b は一定と仮定し、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均操作を表す。また、変数右肩のダッシュ(′)はアンサンブル平均値からのずれを表すことに注意されたい。

RANS においては $\langle C_o' C_L' \rangle$ の項に何らかのモデル化が必要となるが、最も簡単なものは、この項の影響が無視できるものとして化学反応速度を反応物質のそれぞれのアンサンブル平均濃度の積として表現するものである。これは、時間的変動に関しても両反応物質間に相関がないものと仮定することを意味する。しかし、(2), (3)式を見ても分かるように反応物質の拡散挙動は同じ流れ場に強く依存している。また化学反応速度項にお互いの濃度が含まれていることから、一概にそれらの時間的変動性状が無相関であるとは言えない。

そこで、まず実際どれ程の化学反応速度の差が生じるか検討する。そこで次式に定義する誤差指標 $Er(x, y, z)$ を用いる。

$$Er(x, y, z) = \frac{\langle \bar{C}_o \bar{C}_L \rangle - \langle \bar{C}_o \rangle \langle \bar{C}_L \rangle}{\langle \bar{C}_o \bar{C}_L \rangle} \quad (15)$$

本解析では、化学反応速度定数が一定値であるため、 Er の値によって、反応物質の濃度変動の相関を無視した際に、化学反応速度にどれ程の割合の誤差が生じるかを概算することができる。これは本来、全スケールの濃度の影響を考慮する必要があるが、本報では LES の結果を用いるため、GS 成分の値を用いた近似的な予測量である。Fig.7 に Case 3c におけるこの値の分布を示す。Inlet と Limonene の線源近傍で比較的大きな負値を示しているが、全領域にわたってほぼ $\pm 1.0\%$ の間に収まる結果となった。

次に、次式で表すそれぞれの空間位置における Ozone と Limonene の濃度変動の相互相関係数 $R_{OL}(x, y, z)$ を考える。

$$R_{OL}(x, y, z) = \frac{\sum (\bar{C}_o - \langle \bar{C}_o \rangle) (\bar{C}_L - \langle \bar{C}_L \rangle)}{\sqrt{\sum (\bar{C}_o - \langle \bar{C}_o \rangle)^2} \sqrt{\sum (\bar{C}_L - \langle \bar{C}_L \rangle)^2}} \quad (16)$$

ここで、右辺に現れる濃度は全て位置 (x, y, z) での値であり、 Σ は各座標におけるサンプル数の和をとるものとする。

Case 3c におけるこの値の分布を Fig.8 に示す。空間の位置により相関の正負、あるいはその大小の違いがあるものの、反応物質間の時間変動は互いに無相関ではなく、変動の相関項は化学反応のモデル化において無視できないことが示唆される。また特に Inlet 及び Limonene 発生源近傍で大きな負の相関を示していることがわかる。Fig.9 は $(x, y, z) = (18.5L_0, 7.5L_0, 48.5L_0)$ の位置 (Fig.8 中の赤点位置) における Ozone と Limonene の濃度の時間変動の相関であり、これからは Inlet 近傍で大きな負の相関の存在が示唆される。これは、流入風は 0.3ppm の Ozone を含むが、Limonene 濃度がゼロであるため、流入風のそれぞれの濃度は、解析空間内の濃

度と比較して Ozone は高く、Limonene は低い。その結果、流入風と領域内の空気との混合が進むにつれ、Ozone 濃度は減少し、Limonene 濃度は増加するためであると理解できる。

それでは、部分的には高い相関を見せる濃度場において、何故化学反応速度の予測誤差は比較的小さな値をもつ結果となったのであろうか。これは以下のように考察される。

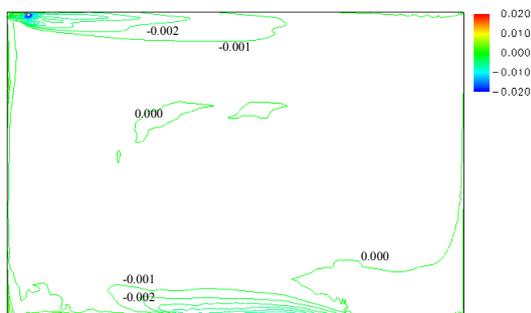


Fig. 7 Er (Case 3c, $u_{in} = 3.0$ [m/sec], chemical reaction, $y=7.5L_0$ 位置)

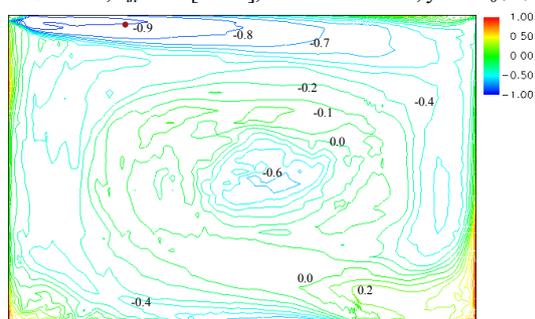


Fig. 8 R_{OL} (Case 3c, $u_{in} = 3.0$ [m/sec], chemical reaction, $y=7.5L_0$ 位置)

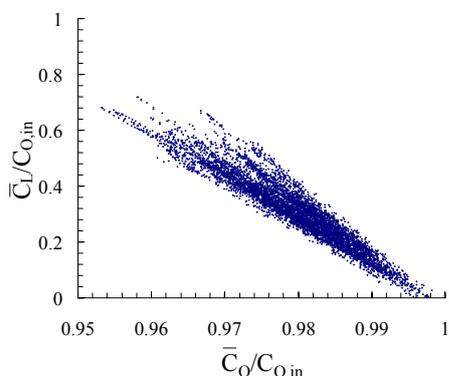


Fig. 9 Ozone と Limonene の濃度の相関(Case 3c, $u_{in} = 3.0$ [m/sec], chemical reaction, $(18.5L_0, 7.5L_0, 48.5L_0)$ 位置)

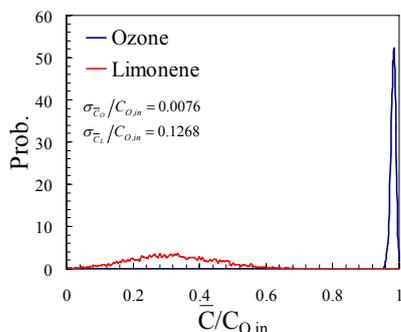


Fig. 10 Ozone と Limonene の濃度の確率密度分布(Case 3c, $u_{in} = 3.0$ [m/sec], chemical reaction, $(18.5L_0, 7.5L_0, 48.5L_0)$ 位置)

相互相関係数の定義から、次の関係が導かれる。

$$\langle \bar{C}_O' \bar{C}_L' \rangle = R_{OL} \times \sigma_{\bar{C}_O} \times \sigma_{\bar{C}_L} \quad (17)$$

ここで、 $\sigma_{\bar{C}_O} = \langle \bar{C}_O' \bar{C}_O' \rangle^{0.5}$ 、 $\sigma_{\bar{C}_L} = \langle \bar{C}_L' \bar{C}_L' \rangle^{0.5}$ は Ozone と Limonene のある座標における濃度変動の標準偏差である。Fig.10 は、Fig.9 と同じ点における濃度の確率密度分布である。これから Limonene の濃度変動は大きいものの、Limonene と比較して Ozone の変動はオーダーにして 10^2 程度しかなく大変小さいことが分かる。これは、Ozone を流入風に一定濃度含ませて解析領域へ供給するという、領域全体としてほぼ均一な濃度性状となりやすい解析条件によるものと考えられる。このことから、(17)式を見れば相関 R_{OL} の大きな領域においても、Ozone 濃度の変動の小ささから、結果として濃度変動の相関が化学反応速度へ与える影響がとて小さくなったことが理解できる。

以上、ここまでの考察をまとめれば、Ozone と Limonene の濃度の時間変動には、領域全体を通して少なからず相関が見られるものの、今回の解析条件下では Ozone の濃度変動が小さいものであったため、その相関が化学反応速度に与える影響も極めて小さいものになったと結論づけられる。

6. まとめ

2 次元的流れ場を持つ閉空間内において、乱流中における Ozone と Limonene の二分子化学反応と、それらの壁面沈着現象をモデル化し LES によって数値解析を行った。Limonene に対する化学反応の濃度低減効果にやや過小評価の傾向が見られるが、濃度分布の定性的性状は再現できていることがわかった。

また、LES の結果を用いて、RANS における化学反応のモデリングの際に問題となりうる反応物質間における濃度の時間変動の相互相関について考察を加えた。本解析条件下では、Ozone の濃度変動性状や、化学反応の効果が流れ場に対して小さかったことから、結果としてこの相互相関の影響は小さいものとなったが、より普遍的なモデルの開発においては、この相互相関の効果のモデリングが重要となることが予想される。

参考文献

- (1) 環境省, 平成 21 年版環境・循環型社会・生物多様性白書.
- (2) Baker et al., 2004. A study of the dispersion and transport of reactive pollutants in and above street canyons – a large eddy simulation. Atmospheric Environment 38, 6883-6892.
- (3) Baik et al., 2006. Modeling reactive pollutant dispersion in an urban street canyon. Atmospheric Environment 41, 934-949.
- (4) 伊藤一秀, 2006.9, 乱流場におけるオゾン-テルペン反応量の測定と二分子反応モデルによる数値解析, 日本建築学会環境系論文集, 第 607 号, 51-58.
- (5) 伊藤一秀, 加藤信介, 2005.10, ガラス製境界層型テストチャンバーの開発と Mass Accommodation Coefficient の推定, 日本建築学会環境系論文集, 第 596 号, 37-43.
- (6) R. Atkinson, D. Hasegawa, S. M. Aschmann, 1990, Rate constants for the gas-phase reactions of O_3 with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 K, International Journal of Chemical Kinetics, 22, 871.
- (7) 伊藤一秀, 加藤信介, 村上周三, 2000, 換気効率指標の数値解析検証用の 2 次元室内気流実験, 日本建築学会計画系論文集, 第 534 号, 49-56.