

Kemiske reaktioner inden døre

Reaktioner mellem forskellige luftbårne kemikalier i vores indeklima kan være stærkt forurenende. Beregninger viser endvidere, at sådanne reaktioner kan medføre store variationer i koncentrationer

Af civilingeniør, ph.d. Dan Nørtøft Sørensen, Mekanik, Energi og Konstruktion, DTU

Sammensætningen af de luftbårne stoffer, der forurener vores indeklima, afhænger bl.a. af kemiske reaktioner mellem flere stoffer. Sådanne reaktioner kan være meget komplekse og kan resultere i meget reaktive produkter. I visse tilfælde er produkterne farligere end de oprindelige reaktanter. Undersøgelser med forsøgsmus har vist, at reaktionen mellem ozon og forskellige typer af terpener danner produkter, der er mere irriterende for luftvejene end ozon eller terpener hver for sig [1].

Ozon optræder naturligt i udeluften og transporteres ind med ventilationsluften. Ozon er meget reaktivt, både for homogene reaktioner med andre gas-fasestoffer og for heterogene reaktioner med aerosoler og faste overflader. Terpener er flygtige organiske stoffer, der optræder i mange forskellige produkter. Et eksempel er duften af citrus i rengøringsmidler, der ofte stammer fra d-limonen.

Hypotesen for dette studie er, at ufuldstændig opblanding i nogle situationer medfører væsentlige variationer i reaktant- og produktkoncentrationer. Dels pga. rumlige variationer i reaktantkoncentrationer og dels pga. de forskellige tider, der er til rådighed for reaktionerne forskellige steder i rummet. Sådanne variationer kan f.eks. skyldes, at ventilationssystemet udskifter luften godt i nogen områder af et lokale, men resulterer i forholdsvis stillestående luft i andre områder.

Ekperimentelle undersøgelser af sådanne reaktioner er vanskelige at udføre, da det er svært at lave koncentrationsmålinger, der isolerer de indgående stoffer. Endvidere kan ikke-kontrollerede kemikalier indgå i reaktionen og dermed indvirke på resultaterne. Måleteknisk er det specielt vanskeligt at bestemme rumlige variationer.

Da målinger er vanskelige, blev det besluttet at lave strømnings- og koncentrationsberegninger med CFD (Computational Fluid Dynamics) i stedet [2]. Der blev lagt stor vægt på at vælge en opsætning, hvor der var adgang til måledata for hastighedsfeltet, så de beregnede hastigheder kunne valideres. Manglende måledata gjorde det umuligt at validere beregningerne af koncentrationer, men beregningerne blev udført så godt som muligt iht. diverse kriterier for kvalitetskontrol af CFD [3].

Opsætning og beregninger

Vi betragter en situation, hvor ozon kommer ind med ventilationsluften i en koncentration på 80 ppb. Dette er en forholdsvis høj værdi, repræsentativ for en storby om sommeren. Ozonen reagerer med d-limonen, der er fordelt over hele gulvet med en kildestyrke på 25 ppb/h, der repræsenterer en typisk situation kort tid efter rengøring af gulvet.

Den kemiske reaktion mellem ozon og d-limonen er den eneste kilde til dannelsen af produkt. Reaktionen er ikke fuldstændig klarlagt, men menes bl.a. at danne aerosoler [4]. Her antages det, at reaktionen kan beskrives ud fra en generel bimolekylær kemisk reaktion:



der styres af en anden ordens hastighedskonstant k_b , der er $k_b = 0.0184 \text{ (ppb h)}^{-1}$ for ozon/d-limonen reaktionen. Den hastighed, hvormed de enkelte komponenter omdannes, kan derfor beskrives ved sammenhængen (1):

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} - \frac{d[B]}{dt} = k_b[A][B] \quad (1)$$

hvor $[A]$, $[B]$, og $[P]$ angiver de (rumligt varierende) koncentrationer af hhv. ozon, d-limonen og produkt.

Rummets overflader antages at være malet med plastmaling, der reagerer moderat med ozon. Overfladerne virker altså som dræn for ozon. Ozondeponeringen afhænger af koncentrationen af ozon lokalt ved overfladen, hvilket modelleres som (2):

$$J_s = -\gamma \frac{\langle v \rangle}{4} C(\Delta y) \quad (2)$$

hvor J_s er den lokale flux, $\langle v \rangle$ er Boltzmann-hastigheden for ozon, $C(\Delta y)$ er ozonkoncentrationen nær væggen, der er bestemt af CFD-beregningen, og γ afhænger af overfladerne og angiver sandsynligheden for, at et ozonmolekyle, der rammer væggen, faktisk også deponeres. For en typisk plastmaling er $\gamma = 20 \cdot 10^{-6}$.

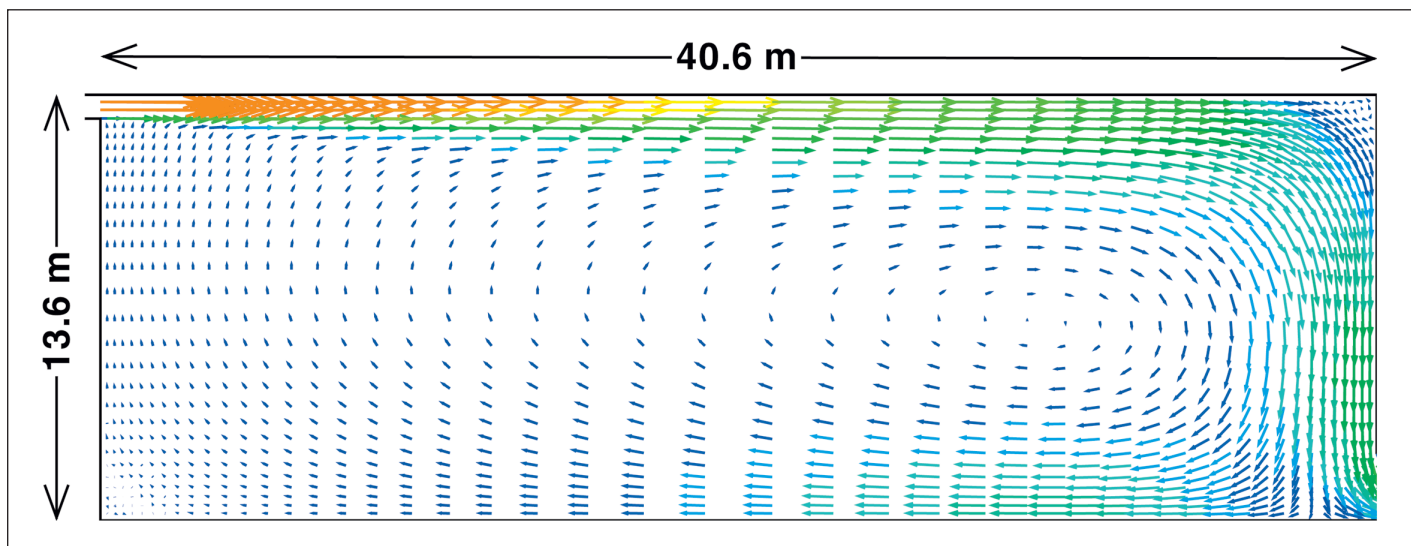
Af valideringshensyn er rummet meget stort. Opsætningen er todimensional, hvilket betyder, at indløb og udløb har rummets bredde. Dimensioner og konfiguration af indløb og udløb er vist i figur 1. De præsenterede resultater er for et luftskifte på en halv gang i timen. Se [2] for yderligere detaljer om metoden.

Resultater

Hastighedsfeltet er illustreret med vektorer i figur 1. Indløbet medfører en stor hastighed langs loftet (fra venstre mod højre), der afbøjes ved højre væg. Derefter løber luften langs væggen og hen langs gulvet fra højre mod venstre. Figur 2 viser fordelingen af reaktanter og produkt. Alle koncentrationer er i ppb.

For ozon reduceres koncentrationen fra 80 i indløbet til 40, før indløbs-jetten når højre endevæg. Denne reduktion er dels en konsekvens af den heterogene reaktion langs loftet, og dels et resultat af opblandingen med den recirkulerende luft inde i rummet, der har en lavere koncentration af ozon. Langs gulvet ses et fald i ozonkoncentration fra højre mod venstre i overensstemmelse med, at luften transporteres langs gulvet fra højre mod venstre. Tæt på gulvet er der et stort fald i ozonkoncentration vinkelret ind mod overfladen. Det skyldes dels, at ozon reagerer med overfladen, og dels at d-limonen-kilden er smurt ud over gulvet, og derfor har en specielt høj koncentration i dette område. Det bemærkes, at koncentrationen af ozon varierer fra under 20 i venstre side af rummet til over 30 i højre side af rummet. Fjernelsen af ozon fra rummet fordeler sig med ca. 20% deponeret på væggene, knap 40% indgår i reaktionen med d-limonen, og godt 40% forlader rummet gennem udløbet.

Koncentrationen af d-limonen er nul i indløbet, men stiger pga. opblanding hen mod højre side af rummet. Langs gulvet



Figur 1. Dimensioner og hastighedsfelt for det betragtede todimensionale rum.

giver kombinationen af strømning fra højre mod venstre og kilden på gulvet en stigning i koncentrationen af d-limonen fra højre mod venstre fra omkring 20 til over 100. Fjernelsen af d-limonen fra rummet fordeler sig med 60% der indgår i reaktionen med ozon, og 40% der forlader rummet gennem udløbet.

Koncentrationen af produkt er nul i indløbet og varierer fra under 35 i højre side af rummet til over 45 i venstre side. Denne variation er i overensstemmelse med de høje koncentrationer af ozon og d-limonen langs gulvet. Kombineret med de lave hastigheder giver det mulighed for dannelsen af meget produkt, der transporteres til venstre side af rummet, før det opblandes med den renere luft (med lavere koncentration af produkt).

Konklusion

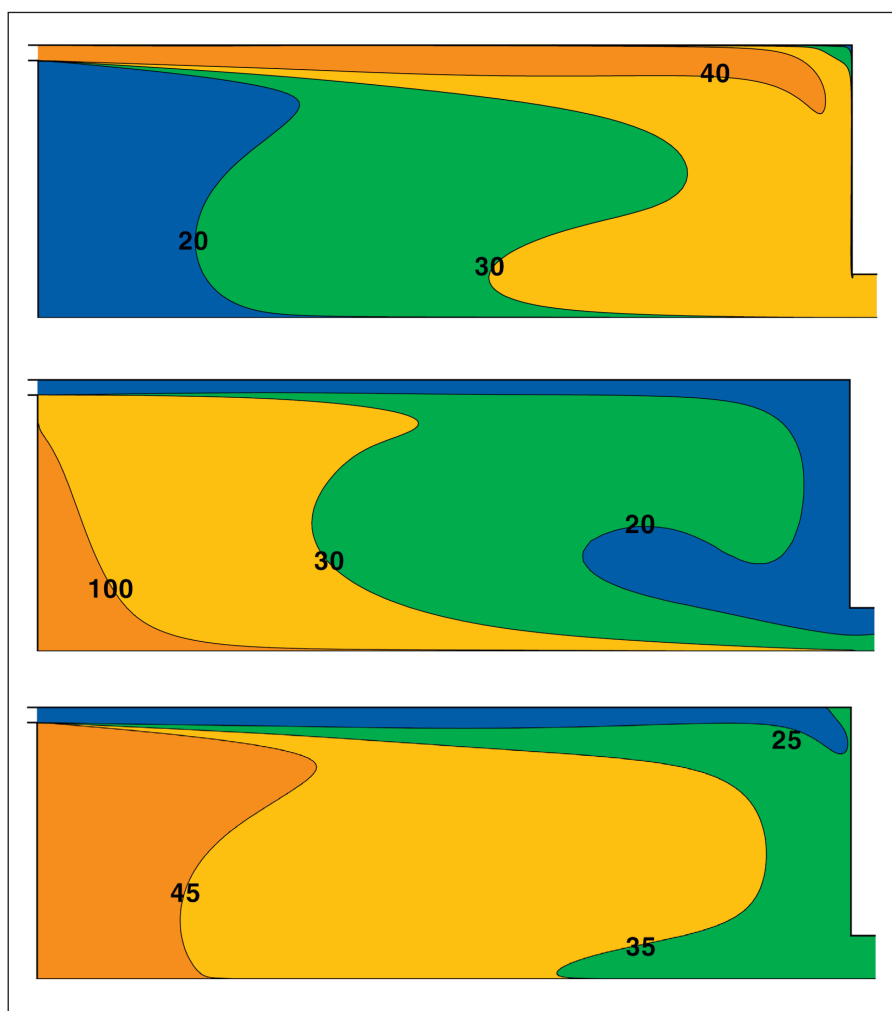
Det viste eksempel illustrerer, at væsentlige variationer i reaktant- og produktkoncentrationer kan optræde inden for et enkelt rum. Reaktionen mellem ozon og d-limonen forløber forholdsvist langsomt og ozon og d-limonen kan optræde samtidigt. For væsentligt hurtigere reaktioner er der kun en af reaktanterne til stede et vilkårligt sted i rummet, idet reaktionen hurtigt vil fjerne reaktanten med den laveste koncentration [2].

E-mail-adresse:

Dan Nørtoft Sørensen: dns@mek.dtu.dk

Referencer

1. Wolkoff, P., Clausen, P.A., Wilkins, C.K., Nielsen, G.D. (2000). »Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures«. *Indoor Air*, 10, 82-91
2. Sørensen, D.N. and Weschler, C.J. (2002). »Modeling gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics«. *Atmospheric Environment*, 36, 9-18
3. Sørensen, D.N. and Nielsen, P.V. (2003). »Quality control of computational fluid dynamics in indoor environments«. *Indoor Air*, 13, 2-17.
4. Weschler, C.J. and Shields, H.C. (1997). »Potential reactions among indoor pollutants«. *Atmospheric Environment*, 31, 3487-3495.



Figur 2. Koncentrationsfordelinger af ozon (øverst), d-limonen (midt) og produkt (nederst) for et luftskifte på 0,5 h⁻¹.