

DMEの環境影響評価

環境システムコース 環境安全システム工学 26654 中嶋豊和

1 はじめに

ジメチルエーテル (DME) は人体への毒性のない安全で使いやすいガスとして知られている。これが国際的にも脚光を浴びているのは、自動車用、家庭用としてクリーンで取り扱いが容易な燃料であること、石炭や炭層メタンなどを原料にするため、エネルギーと環境問題の双方に効果的である点にある。石炭を採掘する際に発生する炭層メタンは、坑内火災を防止するため大気中に放出されているが、その温室効果は CO_2 の数十倍にも上る。これを回収し、エネルギーとして使用することは、地球環境から見ても極めて有益である。現在日本では年間 10 万 t 製造されているが、2006 年より発電用燃料として利用するために年間 170 万 t を製造する計画が進められている。

近い将来、大量に製造、貯蔵、輸送されることになるが、その過程において、生じる可能性のある予想外の漏えいなどにより、大気をはじめとする環境全般にどのような影響を及ぼすかをあらかじめ把握しておくことが重要である。本研究では、種々の漏えい条件を想定し、実験及び計算により DME による環境影響について評価する。評価は大気環境汚染 (オゾン生成)、土壌汚染 (地下水汚染) に関して行った。

2 大気環境影響 (オゾン生成)

2.1 DME 大気中光化学反応モデルの構築

大気中光化学反応によるオゾンの生成は、次のような機構で起きると考えられる。

一般的に有機化合物が大気中に放出された場合、その有機化合物は NO_x と太陽光の存在下で光化学的に反応し、光化学オキシダント (主としてオゾン) を生成する。有機化合物が放出された時に観測されるオゾン濃度は、 NO_x -air- $h\nu$ 系における NO_x の光分解によって生成するオゾン濃度に比べると遥かに高濃度である。

この事は有機化合物の存在下では高効率で $NO \rightarrow NO_2$ の変換が起きている事を意味している。それは有機化合物の大気酸化反応の過程で生成されるペルオキシラジカル RO_2 と NO との反応が $NO \rightarrow NO_2$ 変換を促進しているからである。

ここで、一般的に大気中で有機化合物は主に OH ラジカル、 NO_3 ラジカル、オゾンと反応する。DME に関しては、オゾンや NO_3 ラジカルとの反応は重要ではない (Wallington, T.J., et al Int.J.Chem.Kinet. 19, 243-249(1987))。そのため、本研究では流出した DME が主に大気中の OH ラジカルと反応するとして反応モデルを構築した。図 1 に主要反応を示す。

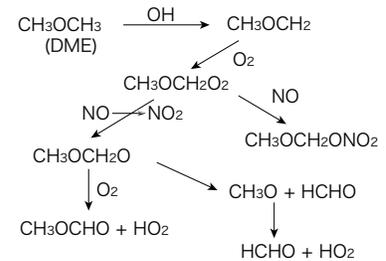


図 1: DME 光化学反応モデル

2.2 光化学反応計算

計算は、東京大学情報基盤センターの HITAC M-680H を用い、擬定常状態法 RMCHSS に基づくプログラム AKITAC を使用した。すなわち、DME のオゾン生成量を調べるために、先の反応モデルと大気中で起きる無機反応や有機反応を考慮し、一つ一つの反応の微分方程式を数値的に解いた。

計算結果を図 2 に示す。縦軸は濃度 (ppm) 横軸は時間 (分) である。初期濃度は DME、 NO 、 NO_2 それぞれ 0.1ppm、0.09ppm、0.01ppm である。光が照射している時間を 6 時間として計算した。

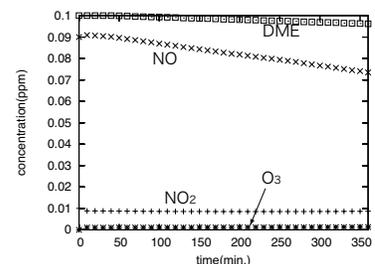


図 2: DME の光化学反応

2.3 チャンバー実験

DME 光化学反応モデルを評価するためにチャンバー実験を行った。大気中光化学反応を研究する上で、チャンバー実験は重要な手段である。チャンバー実験は、反応容器中に NO_x 、有機化合物、airなどを導入し、紫外線を照射して反応をおこし、反応物、生成物の濃度変化を追跡するものである。実験装置を図3に示す。



図 3: 紫外線照射装置

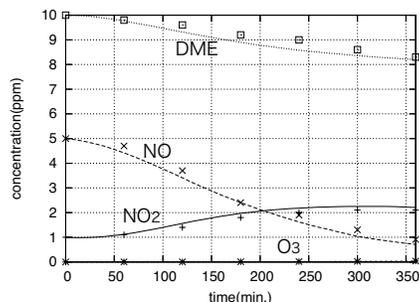


図 4: DME の光照射実験実験結果

初期濃度を DME、 NO 、 NO_2 それぞれ 10ppm、5ppm、1ppm とした。測定時間は 6 時間として 1 時間毎に記録した。測定結果を計算結果とともに図 4 に示す。測定結果は計算値とよく一致し、反応モデルの信頼性を得た。

2.4 他の有機化合物との比較

チャンバー実験により DME の光化学反応モデルの妥当性が評価できた。このモデルを用いて計算を行い、他の有機化合物と比較することで DME のオゾン生成ポテンシャルを評価する。パラフィン系炭化水素の中から n-ブタン、オレフィン系炭化水素の中からプロピレン、他にホルムアルデヒド、アルデヒドらによるオゾン生成と DME によるオゾン生成を比較した。

各有機化合物の初期濃度を 1.0ppm とした時（初期濃度 NO 0.09ppm、 NO_2 0.01ppm）のオゾン濃度の経時変化を図 5 に示す。これにより、DME はプロピレンなどと比べるとオゾン濃度の立ち上がりが遅く、また、オゾン生成ポテンシャルが低いと認知されているパラフィン系炭化水素と同程度のオゾン生成ポテンシャルであることがわかる。

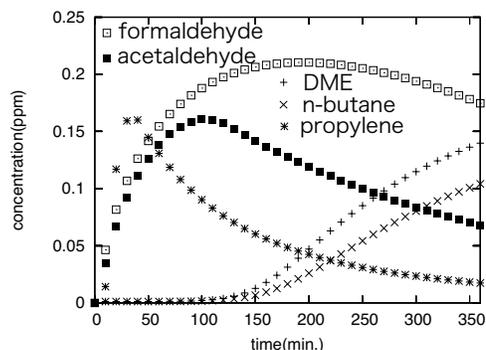


図 5: 各有機化合物のオゾン濃度の経時変化

2.5 漏えい事故を想定した評価

大気中に微量の DME が存在する場合（DME の初期濃度が低い場合（1ppm）程度）はほとんどオゾンを生成しないことがわかった。実際の漏えい事故では、一度に $30m^3$ （液体状態）程度の大量の DME が漏えいする可能性がある。大量の DME がどの程度のオゾンを生成するか、DME はどのように拡散をするかを調べた。

2.5.1 DME の初期濃度と最大オゾン濃度との関係

大気光化学反応は太陽光が照射している時間、すなわち 6 時間程度しか進まない。しかし、仮に継続的に 6 時間以上照射が続くとして、オゾン濃度が最大になるまで計算を行った。最大オゾン濃度と DME の初期濃度の相関を図 6 に示す。これにより、DME の初期濃度が大きい場合には、濃度の上昇とともに最大オゾン濃度は 0.3ppm 程度に収束することがわかった。

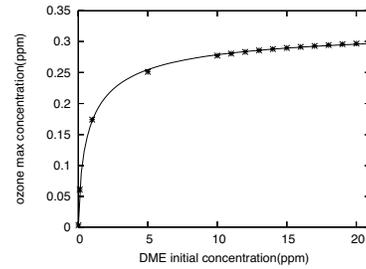


図 6: 最大オゾン濃度と DME の初期濃度

2.5.2 DME の拡散

大量の DME がどのように拡散をするかを調べるために、次の拡散方程式を差分法により解き計算した。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + Q \quad (1)$$

C は濃度、 u, v, w は風速、 K は拡散係数、 Q は単位時間あたりのガスの発生量である。

漏えいした DME が液体状態で $30m^3$ 相当（船から陸揚げ作業中の事故の想定）、風速が x, y 方向へ $1m/s$ （微風：拡散が起こりにくい状況を想定）の場合の 1、2、3 時間後の計算結果を図 7 から 9 に示す。 z 軸が DME 濃度、 x, y 軸が距離で、漏えい地点は原点である。

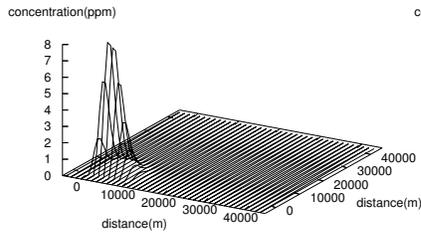


図 7: 1 時間後

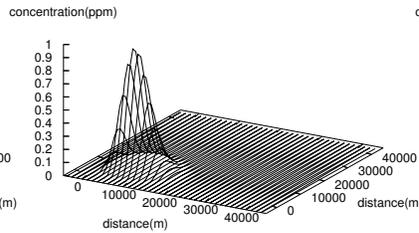


図 8: 2 時間後

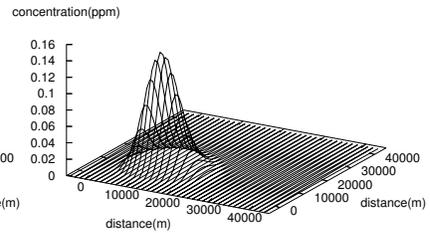


図 9: 3 時間後

3 土壌環境影響（地下水汚染）

DME の特性として、沸点 $-25.1^\circ C$ （気化しやすい）、液密度 $0.067g/cm$ （水より軽い）、ガス比重 1.59（空気より重い）、水溶性（水 1 リットルに 37 リットル溶ける）などを考慮に入れると、土壌へ漏洩した場合の DME の挙動として考えられるのは次の二つの場合である。

- 地表面で地中にしみ込み、地下水面まで達した後、そこで留まり水中を拡散する。
- 地表面付近で大部分が蒸発し、大気に拡散していく。

本研究では、土壌中にある気相が環境に与える影響は小さいとし、DME の液相が地下水面まで到達する可能性があるかどうかを調べた。

3.1 野外漏えい実験

クラフト材容器（直径 30cm 高さ 100cm）を用いて実験を行った。土壌としては、一般的な土壌として東京大学工学部 柿岡実験施設内の敷地土壌（含水率 30%）、また、しみ込みやすい土壌として乾燥砂（ケイ砂 5 号：平均粒径 0.5mm）、それに水分を含ませた湿潤砂（ケイ砂 5 号：含水率 20%）を用意した。熱電対を土壌面から 10cm、20cm、30cm、40cm、50cm、60cm に埋め込むことができるように加工し、状況により測定位置を変えた。温度測定によって DME の液相の位置を知ることができる。実験装置を図 10 に示す。実験は先の 3 種類の土壌に対して DME を液面深さ 10cm（7 リットル程度）を流し込み、土壌への DME のしみ込み挙動を調べた。

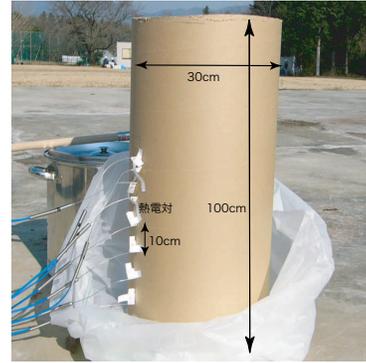


図 10: 土壌漏えい実験実験装置

柿岡実験施設内の敷地土壌（含水率 30%）、乾燥砂（ケイ砂 5 号：平均粒径 0.5mm）での実験結果を図 11 図 12 に示す。

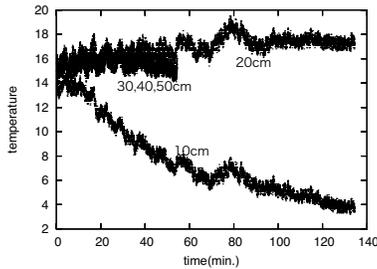


図 11: 柿岡実験施設内の敷地土壌（含水率 30%）

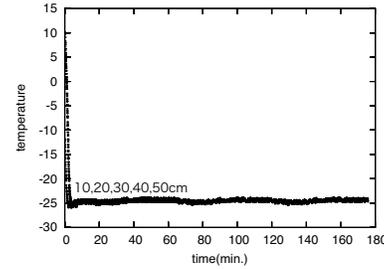


図 12: 乾燥砂（ケイ砂 5 号：平均粒径 0.5mm）

4 まとめ

4.1 大気環境影響

大気中の DME は低濃度（1ppm 程度）で、プロピレンなどと比べると光化学反応によるオゾン濃度の立ち上がりが遅く、また、オゾン生成ポテンシャルが低いと認知されているパラフィン系炭化水素の n-ブタンと同程度のオゾン生成ポテンシャルであることがわかった。事故により DME が多量に漏えいし高濃度に存在する場合には、オゾン濃度は最大で 0.3ppm 程度になる可能性がある。また、そのオゾン濃度は微風であっても、1 時間後には環境基準値（一時間に 0.06ppm）以下になることがわかった。

4.2 土壌環境影響

DME が漏洩した場合の DME の土壌中への浸透は、土壌の含水率に大きく影響を受ける。乾燥した土壌ではしみ込みが早いのにに対し、含水率が高い土壌では、土壌中の水分が DME の気化熱により凍結し、それが DME の浸透を妨げる。一度凍結した水分はすべての DME が気化するまで、凍結したままであるために、大部分の DME は大気中に蒸発する。実際の土壌では水分が含まれている場合が多いため、特殊な環境以外では土壌への浸透（地下水汚染）は考えなくてもよいのではないかと考える。