

揮発性有機化合物の放散・吸脱着等のモデリングとその数値予測に関する研究(その1)  
多孔質材料内部における温度依存性のある吸脱着を考慮した拡散現象のモデル化

正会員 ○村上 周三<sup>1</sup> 同 加藤 信介<sup>1</sup>  
同 近藤 靖史<sup>2</sup> 同 藤村 淳一<sup>3</sup>  
同 伊藤 一秀<sup>4</sup> 同 山本 明<sup>4</sup>

多孔質材料 吸脱着 VOCs

1 序 近年建材から放散される揮発性有機化合物<sup>1)</sup>が室内空気汚染質として注目されており、これらの拡散を考慮したIAQ予測モデルの開発が進められている<sup>2)</sup>。既往の研究により様々なモデルが提案されているが、VOCs等が建材表面あるいは多孔質材料<sup>3)</sup>の内部において吸脱着、拡散する現象について、その物理性状を厳密にモデル化した例は少ない。

本報ではVOCs等を室内汚染質の代表として選び、建材における放散<sup>3)</sup>のモデル化、および数値解析手法について系統的に述べる。図1に示すようにVOCs等の建材からの放散は2種に大別できる。図1aの状況では建材内部にVOCs等が含まれており、放散速度は材料内部の拡散性状に依存する。図1bはペイントなど材料表面にVOCs等がある場合で、表面近傍の流れ場により放散速度が支配される。本報(その1)としては、図1a、図2に示すような多孔質建材内部における吸脱着を考慮した拡散現象をモデル化し、それをを用いたIAQ予測モデルの導出について述べる。なお、本報で示す定式化に際しては松本・銚井らの熱水分同時移動理論<sup>4)</sup>を参考にした。

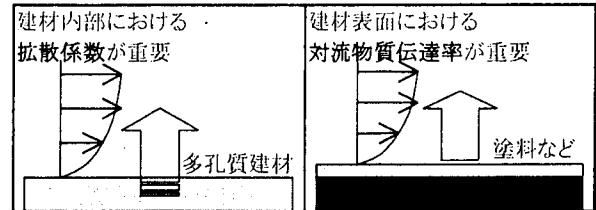
2 多孔質材料中における物質拡散方程式の導出

多孔質材料内部におけるVOCs等の物質フラックスは以下のように表される。

$$J = -\lambda_1 \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1a) \quad J_{ad} = -\lambda_3 \frac{\partial C_{ad}}{\partial x} - \lambda_4 \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1b)$$

ここで、 $J$ 、 $J_{ad}$ はそれぞれ気相、吸着相における物質フラックス[kg/m<sup>2</sup>s]、 $C$ は空隙内における気相濃度[kg(VOCs等)/kg(air)]、 $C_{ad}$ は固体実質部表面における吸着相濃度[kg(VOCs等)/kg(porous solid)]、 $T$ は温度[K]である。また、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ はそれぞれ多孔質材料中における気相VOCs等に関して、濃度勾配、温度勾配に対する伝導率[kg/m・s(kg(VOCs等)/kg(air))]、[kg/m・sK]、 $\lambda_3$ 、 $\lambda_4$ は吸着相に対する伝導率[kg/m・s(kg(VOCs等)/kg(porous solid))]、[kg/m・sK]である。ここで、(1a)式の右辺第2項はの寄与は小さいので一般に無視できる。またVOCs等の場合、気相における拡散が支配的( $J \gg J_{ad}$ )であるので $J_{ad} = 0$ とできる。 $\lambda_1$ を $\lambda_c$ と表記し直し、次式を得る。

$$J = -\lambda_c \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2a) \quad J_{ad} = 0 \quad (2b)$$



(a) 内部拡散支配型 (b) 蒸散支配型  
図1 VOCs等の放散の内部拡散支配型と蒸散支配

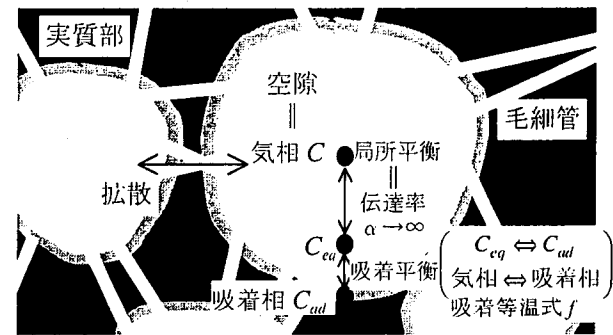


図2 多孔質固体内部の拡散現象

(1)式で示した物質フラックスを用いて気相・吸着相における物質収支から、次のVOCs等の拡散方程式が導かれる。

$$k\rho_{air} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_c \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \alpha S (C_{eq} - C) \quad (3a)$$

$$\rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = -\alpha S (C_{eq} - C) \quad (3b)$$

ここで、 $k$ は空隙率[m<sup>3</sup>(pore)/m<sup>3</sup>(porous solid)]、 $\rho_{air}$ は空気の密度[kg(air)/m<sup>3</sup>(air)]、 $\rho_{sol}$ は多孔質材料の密度[kg(porous solid)/m<sup>3</sup>(porous solid)]である。また、 $\alpha$ は空隙内部における実質部表面の吸着相と空隙との間の物質伝達率[kg/m<sup>2</sup>s(kg(VOCs等)/kg(air))]、 $S$ は単位体積あたりの接触面積[m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>(porous solid)]、 $C_{eq}$ は吸着相濃度 $C_{ad}$ と平衡する気相濃度[kg(VOCs等)/kg(air)](図2参照)である。これらから構成される(3)式右辺の物質伝達に関する項 $\alpha S(C_{eq} - C)$ は、VOCs等が吸着、あるいは脱着する量を表したものである。次に、熱の拡散方程式を示す。

$$c\rho_{sol} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) + H\alpha S (C - C_{eq}) \quad (4)$$

ここで、 $c$ は多孔質材料の比熱[J/kg(porous solid)K]、 $\lambda_T$ は多孔質材料の伝導率[J/m・sK]、 $H$ は空隙中における気相のVOCsが実質部表面に吸着して、相が変化したことにより

発生、あるいは吸収される熱[J/kg]を表したものであるが、これは一般に無視することが可能である。(3a), (3b) および(4)式を整理することで次の2つの拡散方程式が得られる。

$$k\rho_{air} \frac{\partial C}{\partial t} = \lambda_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} \quad (5) \quad c\rho_{sol} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (6)$$

3 吸着等温式の組み込み (5)式における未知数は  $C, C_{ad}$  であり、方程式は閉じていない。これをクローズさせるため空隙内において局所平衡を仮定する。すなわち空隙内の気相濃度  $C$  と、固体実質部表面の吸着相と接する気相濃度  $C_{eq}$  が等しいとみなす<sup>4)</sup>。また、このことは図2に示すように伝達率  $\alpha \rightarrow \infty$  を仮定することと同義である。さらに  $C_{ad}$  と  $C_{eq}$  の関係を表現する吸脱着モデル関数  $f$  (一般に吸着等温式と呼ばれる)を導入することで閉じることができる。すなわち

$$C_{eq} = C \quad (7)$$

局所平衡:

$$\text{吸着等温式: } C_{ad} = f(C_{eq}, T) \quad (8) \quad \iff C_{ad} = f(C, T) \quad (9)$$

(5),(6)式に(9)式を連成させれば方程式系はクローズする。(9)式を用いて(5)式の吸着相における物質変化量に関する項は、次のように表せる。

$$\frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (10)$$

(10)式を(5)式へ代入し、以下に示すように整理する。

$$\left( k\rho_{air} + \rho_{sol} \frac{\partial f}{\partial C} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = \lambda_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_{sol} \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (11)$$

ここで、等温式の微分項を次のように定義して、(11)式を変形する。

$$\frac{\partial f}{\partial C} = \dot{f}_C, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = \dot{f}_T \quad (12)$$

$$\left( k\rho_{air} + \rho_{sol} \dot{f}_C \right) \frac{\partial C}{\partial t} = \lambda_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_{sol} \dot{f}_T \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (13)$$

4 熱、物質拡散方程式の連成 次に示すように各係数を定義する。

$$m_1 = \frac{\lambda_C}{k\rho_{air} + \rho_{sol} \dot{f}_C} \quad (14a) \quad m_2 = \frac{-\rho_{sol} \dot{f}_T}{k\rho_{air} + \rho_{sol} \dot{f}_C} \quad (14b)$$

$$m_3 = \frac{\lambda_T}{c\rho_{sol}} \quad (14c)$$

(6), (13)式へそれぞれ代入し、次式を得る。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = m_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + m_2 \frac{\partial T}{\partial t} \quad (15) \quad \frac{\partial T}{\partial t} = m_3 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (16)$$

(15), (16)式を連立し、物質拡散方程式を変形する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = m_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + m_2 m_3 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (17)$$

ここで、(16),(17)式を以下のように表記し直す。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{CT} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (18) \quad \frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (19)$$

各々の拡散係数は(14)式より、次のように定義される。

$$D_C = m_1 = \frac{\lambda_C}{k\rho_{air} + \rho_{sol} \dot{f}_C} \quad (20a) \quad D_T = m_3 = \frac{\lambda_T}{c\rho_{sol}} \quad (20b)$$

$$D_{CT} = m_2 m_3 = \frac{-\lambda_T \dot{f}_T}{c(k\rho_{air} + \rho_{sol} \dot{f}_C)} \quad (20c)$$

吸着等温式を表す関数  $f$  (8)式が濃度や温度の線形関数で表すことができる場合(Henry のモデル)は、 $\dot{f}_C$  や  $\dot{f}_T$  は定数となり、数値計算上扱いやすい。また、それぞれの拡散係数には次のような意味がある。

$D_C$ : 吸脱着を考慮した総合的な物質拡散係数 (以下、有効拡散係数と呼ぶ)。

$D_{CT}$ : 温度依存性に起因する物質拡散係数。

$D_T$ : 熱拡散係数 (対象とする多孔質材料の物性値)。

温度依存性を考慮しない場合、 $\dot{f}_T = 0$  であり単純な物質拡散方程式が得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_C \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (21)$$

5 室内境界条件の扱い (18), (19)式に下記の境界条件を組み合わせることで、多孔質材料内部と室内側との間において伝達される物質・熱フラックスの数値解析が可能となる。すなわち、

$$-\lambda_C \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{B+} = -\lambda_{C-air} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{B-} \quad (22)$$

$$-\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{B+} = -\lambda_{T-air} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{B-} \quad (23)$$

ここで、 $B+$ が材料内部を、 $B-$ が室内側を表す。また  $\lambda_{C-air}$ ,  $\lambda_{T-air}$  はそれぞれ空気中における物質伝導率[kg/m · s (kg(VOCs)/kg(air))], 熱伝導率[J/m · s K]である。

6 まとめ VOCs の多孔質材料内部における吸脱着を考慮した物質拡散方程式(18)式を導出した。この定式化では、熱拡散方程式(19)式との連成による吸脱着現象の温度依存性を考慮している。これらに(22),(23)式の境界条件を加えることで、数値解析手法に基づく IAQ 予測モデルを構築することができる。次報以降に具体的な数値解析例を示す。

[注]

- 1) 本報では VOCs(Volatile Organic Compounds)や、ホルムアルデヒド等の VVOCs(Very Volatile Organic Compounds)等を含めこれらを総称して揮発性有機化合物と呼ぶ。また本報では簡便のためこれを単に VOCs等と表記する。
- 2) ここで多孔質材料とは、実質部と無数の空隙部からなる固体材料を指す。金属、ガラス等を除くほとんどの建材は多孔質材料である。
- 3) ここでは建材からの空気中への VOCs等の各種の移動現象、すなわち、蒸散、吸脱着、表面拡散などを総称して、放散と呼ぶ。
- 4) 一般に建材内の空隙は十分小さく、また建材内部で生じている温度や濃度などの勾配  $\nabla T$  や  $\nabla C$  もそれほど大きくないと仮定して良い。この場合、空隙内部の気相濃度  $C$  と、固体実質部表面の吸着相濃度  $C_{ad}$  と吸着平衡している気相濃度  $C_{eq}$  が平衡していると考えられる。これを局所平衡の仮定という。また、建材内には無数の微細な空隙があり、VOCs 等は空隙間の濃度勾配に応じて移動する。

[参考文献]

- 1) たとえば、*New Mass Transport Elements and Components for the NIST IAQ Model*: James W. Axley, 1995.7
- 2) たとえば、*建築環境学2*: 木村健一 編著、丸善株式会社、1993年、第12章 (鉾井 修一 著) / あるいは、*新建築学大系 10 環境物理*、朝国社、第3章 (松本 衛 著)、1984年

[謝辞]

本報をまとめるにあたり、京大教授 鉾井修一先生より貴重な助言を頂いた。ここに記して謝意を表す。

また、本研究は科学技術庁科学技術振興調整費(生活・社会基盤研究生活者ニーズ対応研究「室内化学物質空気汚染の解明と健康・衛生居住環境の開発」)に基づいて設けられた建築学会学術委員会・室内化学物質空気汚染調査研究委員会(委員長: 村上周三 東京大学生産技術研究所教授)の活動の一環として実施したものである。関係各位に深甚なる謝意を表す次第である。

\*1 東京大学生産技術研究所 教授・工博

\*2 武蔵工業大学 助教授・工博

\*1 Prof., IIS, University of Tokyo, Dr. Eng.

\*2 Assoc. Prof., Musashi Institute of Technology, Dr. Eng.