

## 材料表面における吸着・分解速度に関する吸着等温式モデルと除去係数モデルとの比較

正会員 ○ 安福 勝\*1  
 同 加藤 信介\*2 同 伊藤 一秀\*3  
 同 朱 清宇\*4 同 安宅 勇二\*5

化学反応 吸着等温式 除去係数

### 1. 序

室内における揮発性有機化合物の汚染濃度予測の一環として、数値シミュレーションによる予測が検討されている<sup>文1~3</sup>。室内濃度を正しく予測するには、発生量や換気による除却量の正確な評価の他、材料表面における吸着・分解の正しい評価が必要である。

本報ではこれに対し、吸着等温式を用いたモデルと除去係数を用いたモデルを示し、更に両モデルの対応関係、沈着速度と別報で示した換算換気量との関係を示す。また、両モデルで評価される材料表面での汚染物質フラックス(本報ではオゾン)の差異を検討する。

### 2. 表面における吸着・分解モデル

材料表面における汚染物質の吸着・分解の扱いに関しては、大きく分けて2つのモデル化がある。1つは除去係数を用いて分子レベルでの吸着分解を評価するモデル<sup>文2~4</sup>であり、今1つは吸着等温式等を用いて材料表面の気相濃度を評価するモデル<sup>文5</sup>である。前者は、材料表面近傍における分子レベルでの表面との衝突吸着もしくは衝突分解を評価して汚染物質フラックスを評価し、マクロに定義される沈着速度を評価して、これより汚染物質フラックスを求める。このモデルは後述するように間接的に材料表面濃度を常に0として扱うことに対応する。これに対し後者のモデルは、吸着等温式等から得られる気相換算濃度で材料表面における汚染物質濃度を定義し、その表面濃度勾配と気中の分子拡散から汚染物質フラックスを評価する(勾配拡散)。

ここでは吸着等温式モデルと除去係数モデルとをオゾンの壁面分解モデルを参考に比較・検討する。両モデルとも CFD による気中濃度解析に用いられることを前提とし、材料表面に隣接する気中側の離散定義点1及び材料表面の離散定義点0に関し考察する。図1 離散点位置と汚染質フラックス

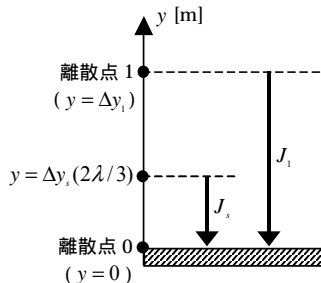


図1 離散点位置と汚染質フラックス

### 2.1 除去係数を用いたモデル<sup>文4</sup>

材料表面近傍から材料表面への汚染物質フラックス  $J_s$  は、次式で与えられる。

$$J_s = -\gamma \cdot \frac{\langle v \rangle}{4} \cdot C(\Delta y_s) \quad (1)$$

ここで、 $\gamma$  [-]は除去係数(uptake coefficient)、 $\langle v \rangle$  [m/s]はボルツマン速度(293[K]の時、 $3.6 \times 10^2$  [m/s] (オゾン分子)、音速に相当)、 $C(\Delta y_s)$  は材料表面近傍における汚染物質の濃度、 $\Delta y_s$  [m]は材料表面から  $2\lambda/3$  ( $\lambda$ : 分子の平均自由行程で 293 [K], 1 [atm]の時、 $6.5 \times 10^{-8}$  [m])離れた所までの距離。

離散点1から離散点0の汚染物質フラックス  $J_1$  は、(1)式に加えて、離散点1から  $2\lambda/3$  までのフラックスが分子拡散により定まることから次式で求められる<sup>注1</sup>。

$$J_1 = -\frac{\gamma \langle v \rangle / 4}{1 + \gamma \langle v \rangle / 4 \cdot \Delta y_1 / D} \cdot C(\Delta y_1) \quad (2)$$

$$= -v_d \{C(\Delta y_1) - 0\}$$

ここで、 $v_d$  [m/s]は沈着速度(deposition velocity)で、材料表面濃度を0とした場合の物質伝達率に対応する。

### 2.2 吸着等温式を用いたモデル<sup>文5</sup>

材料表面における汚染物質の気相換算濃度(表面に吸着した汚染物質に平衡した汚染物質の気相濃度)  $C(0)$  [ppb]は、吸着等温式により求める。

$$C(0) = f(C_a(0)) (= C(\Delta y_s)) \quad (3)$$

ただし、 $C_a(0)$  [ppb]は材料表面に吸着した汚染物質濃度。

材料表面近傍(離散点1)から表面(離散点0)への汚染物質フラックス  $J_1$  は、片側差分を用いて次式で求められる。

$$J_1 = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = -D \cdot \frac{C(\Delta x_1) - C(0)}{\Delta x_1} \quad (4)$$

ただし、 $D$  は空気中における汚染物質の拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $\partial C / \partial y|_s$  は表面における濃度勾配[ppb/m]、 $C(\Delta y_1)$  ( $\Delta y_1$ : 離散点0から離散点1までの距離[m])は離散点1における汚染物質の濃度[ppb]。

### 2.3 両モデルの対応

(2)式と(4)式の比較により、次式が得られる。

$$C(0) = \frac{D - v_d \cdot \Delta y_1}{D} \cdot C(\Delta y_1) = f(C_a(0)) \quad (5)$$

すなわち、(5)式を満たす適当な  $v_d$  と  $C(0)$  を用いれば、 $J_1$  が両モデルで一致する。ただし、材料表面で分解されるオゾンの  $v_d$  に関しては測定値がある( $2.5 \sim 7.5 \times 10^{-4}$  [m/s])<sup>文4</sup>のに対し、オゾンの様に材料表面で分解する物質の材料表面における気相濃度(平衡濃度)  $C(0)$  に関しては、反応が見かけ上停止する平衡状態を作成して測定することが出来ないため、 $v_d$  の測定値から  $C(0)$  を換算することになる。

### 2.4 沈着速度と換算換気量との関係

加藤ら<sup>文6</sup>は室内の汚染低減に関し、換気の効果とパッシブ吸着の効果と同じ尺度で比較検討するため、パッシブ吸着材の吸着速度を、清浄空気を導入した場合の換気量に換算して換算換気量  $Q_e$  [m<sup>3</sup>/hm<sup>2</sup>] <sup>注2</sup>を定義した。換算換気量は、建材表面濃度を0とした場合の物質伝達率に対応しており、その意味では沈着速度と定義を同じくしている。沈着速度は材料表面近傍の気中側の離散定義点から表面への汚染物質フラックスを評価するミクロな簡易モデル、換算換気量はパッシブ吸着材の吸着速度を室の換気量に換算して評価するマクロな簡易モデルであると言える。

### 3. 数値実験

#### 3.1 解析概要

汚染物質の吸着・反応の扱いに関する2つのモデルを、単純な流れ場で検討する。図2に今回検討した材料表面の境界層流れ(2次元)を示す。この流れ場で定常状態の汚染物質分布を解析

する。また、(5)式に基づき、材料表面の汚染物質フラックスに影響する諸パラメータに関して感度解析を行い、両モデルの検討をする。材料表面での吸着・分解物質としてはオゾンを検討する(空气中のオゾンは固定表面で分解されて酸素分子となるが、その反応速度は必ずしも速くなく、一般に材料表面でのオゾンのフラックスは材料表面でのオゾンの分解速度に律速される)。

3.1.1 流れ場 流入風速を  $U_{in}/U_0 = (y/L_0)^{1/2}$  ( $U_0 = 0.1$ [m/s],  $L_0 = 0.2$ [m])とした場合の流れ場を、低 Re 数型  $k-\epsilon$  モデル(abe-nagano model)を用いて解析<sup>注3)</sup>(表1)。

3.1.2 濃度場(表2) 始めに、除去係数モデルで計算(case1)をする。その結果得られた  $C(\Delta y_1)$  ( $\Delta y_1 = 0.005$  [m])より与えられる  $C(0)$  の平均値  $\bar{C}(0)$ <sup>注4)</sup>を考え、吸着等温式モデルを用いて(その  $C(0)$  を材料表面上に一定値として与えて)解析(case2)。

表1 計算・解析条件(2次元)

乱流モデル	低 Re 数型 $k-\epsilon$ モデル(abe-nagano model)
メッシュ分割	$50(x) \times 20(y)$ ( $=2$ [m] $\times$ $0.2$ [m])
流入境界	$U_{in}/U_0 = (y/L_0)^{1/2}$ [m/s] ( $U_0 = 0.1$ [m/s], $L_0 = 0.2$ [m]) $C_{in} = C_0$ [ $\mu$ g/m <sup>3</sup> ] ( $C_0 = 1.0$ [ $\mu$ g/m <sup>3</sup> ]) $k_{in} = (0.1 \cdot U_{in})^2 / 2$ , $\epsilon_{in} = C_{in} k_{in}^{3/2} / l$ ( $l$ : 乱れの長さスケール)
流出境界	$U_{out}$ , $C_{out}$ : 質量保存, $k_{out}$ , $\epsilon_{out}$ : free slip
Reynolds 数	$U_0 L_0 / \nu = 1300$ [-] ( $\nu$ : 動粘性係数[m <sup>2</sup> /s])
空気中のオゾンの分子拡散係数	$1.82 \times 10^{-5}$ [m <sup>2</sup> /s]

表2 解析に用いた吸着・分解モデルと解析ケース

ケース名	吸着・分解モデル
Case1	除去係数モデル: $v_d = 5.0 \times 10^{-4}$ [m/s] (一定)
Case2	吸着等温式モデル: $C(0) = 0.70$ [ppb] (一定)

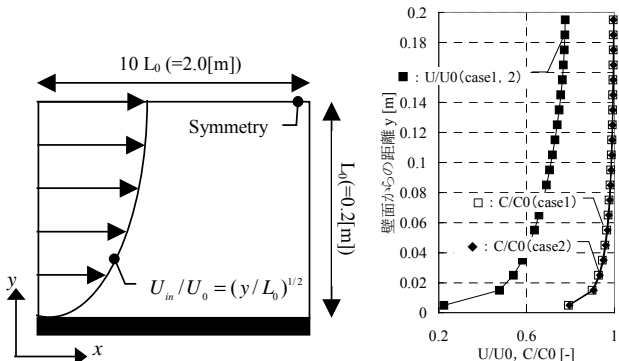


図2 解析対象・条件(2次元) 図3  $U(y)/U_0, C(y)/C_0$

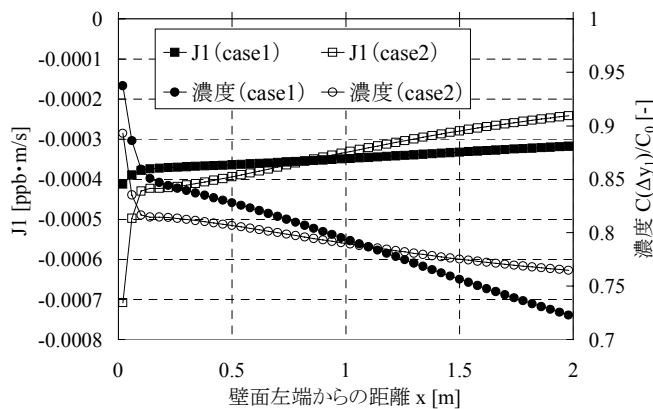


図4 オゾンフラックス  $J_1$  とオゾン濃度  $C(\Delta y_1)/C_0$

### 3.2 解析結果・考察

両ケースの  $x = 1$  [m]における断面の  $U(y)/U_0, C(y)/C_0$  を図3に、オゾンフラックス  $J_1$  とオゾン濃度  $C(\Delta y_1)/C_0$  を、両ケース

で比較したものを図4に示す。風上側の濃度低減効果が風下側に反映され、両ケースの  $C(\Delta y_1)/C_0$  は、風下側に行くにつれ小さくなっている(その結果として、 $J_1$  も風下側に行くにつれ小さくなっている)。また、case1 のフラックスより算出された  $C(0)$  の平均値  $\bar{C}(0)$  は、case2 の解析において材料表面に与えられたとき、風上側で case1 の  $J_1$  よりも大きな  $J_1$  を生じさせ、その結果として、case2 の  $C(\Delta y_1)/C_0$  は風上側で case1 よりも小さくなっていると考えられる。両ケースの  $C(\Delta y_1)/C_0, J_1$  の上下関係は途中で逆転している( $x = 1$  付近でほぼ一致(図3, 4))が、これは case2 における材料表面の  $C(0)$  を case1 のフラックスより算出された  $C(0)$  の平均値として与えていることから当然の結果であると考えられる。 $J_1$  の平均値  $\bar{J}_1$ <sup>注5)</sup>を case1 と case2 で比較すると、case1 は  $-3.49 \times 10^{-4}$ , case2 は  $-3.43 \times 10^{-4}$  と同程度であるが、case1 の方がわずかに大きい値を示した。

### 4. 結論

(1) 吸着等温式モデルと除去係数モデルとの対応を示した。適当な  $v_d$  と  $C(0)$  を用いれば、 $J_1$  が両モデルで一致する。(2)  $v_d$  に関しては、測定された値がいくつかあるが、オゾンの様に材料表面で化学反応するような物質の  $C(0)$  に関しては測定された値がない。吸着等温式モデルを用いて解析する場合、材料表面上で適当な  $C(0)$  の値を考える必要がある。その点、実用的な簡易モデルとしては、除去係数モデルに一利ある。(3) 沈着速度と換算換気量との関係を示した。(4) 単純な同一の流れ場における、汚染物質の吸着・反応の扱いに関する2つのモデルを用いた解析を行い、モデルの差がオゾン濃度分布、表面オゾンフラックスに与える差異について検討した。

[注] 1)本モデルを用いて解析する場合、粘性低層内( $y^+ < 20 \sim 30$  程度)に2.3メッシュの空間解像を必要とする、という制約があることに注意。本報の解析では、壁面第一セルの幅を  $1.0 \times 10^{-2}$ [m]とした( $y^+$ (壁面第一セルの壁面標(= $U^* L_0 / \nu$ ,  $U^*$ : 摩擦速度[m/s])が0.2程度)。2) 吸着速度  $ads$  [ $\mu$ g/hm<sup>2</sup>]は、 $ads = (C_i - C_o) \cdot Q_c / a = C_o \cdot Q_c$  で定義される。ここで、 $Q_c$  は換算換気量(= $(C_i / C_o - 1) \cdot Q_c / a$ ) [ $m^3$ /hm<sup>2</sup>],  $C_i$  は入口濃度 [ $\mu$ g/m<sup>3</sup>],  $C_o$  は出口濃度 [ $\mu$ g/m<sup>3</sup>],  $Q_c$  は換気量 [ $m^3$ /h],  $a$  は建材表面積 [ $m^2$ ] 3) Cano-Ruiz<sup>ら</sup><sup>3)</sup>は、壁面第一セルの幅を  $2\lambda/3$ ( $\lambda$ : 分子の平均自由行程)まで分解しているが、これでは流体の連続体としての仮定が成り立たない。CFD は、連続体の力学に基づいた流体力学の方程式を離散化して、数値的に解くものである。4)  $C(0)$  の平均値  $\bar{C}(0)$  は、(5)式より次式で求められる。

$$\bar{C}(0) = \frac{D - v_d \cdot \Delta y_1 \cdot \overline{C(\Delta y_1)}}{D}$$

5)  $J_1$  の平均値  $\bar{J}_1$  は次式で求められる。

$$\bar{J}_1 = \frac{1}{10L_0} \int_0^{10L_0} J_1(x) dx$$

[参考文献] 1) 村上ら, 床材からの内部拡散支配型物質放散に対する材料温度の影響と換気除去効果(CFD 解析による室内の化学物質空気汚染の解明 第1報), 日本建築学会計画系論文集, 1999.9. 2) Kazuhide Ito et al, CFD analysis of chemically reactive pollutants in 2D test room, Indoor Air, 2002. 3) Dan Nortoft Sorensen et al, Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics, Atmospheric Environment 36 pp.9-18, 2002 4) J.A.Cano-Ruiz et al, Removal of reactive gases at indoor surfaces: combining mass transport and surface kinetics, Atmospheric Environment Vol.27A, No.13, pp.2039-2050, 1993. 5) 加藤ら, 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5), 日本建築学会大会学術梗概集, 1999. 6) 加藤ら, 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26), 日本建築学会大会学術梗概集, 2001.

[謝辞] 本研究の一部は、建築学会特別調査委員会・シックハウス問題の解明とヘルシーな居住環境の開発特別研究委員会(委員長:村上周三慶応義塾大学理工学部教授)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る次第である。

\*1 東京大学大学院 Graduate Student, Univ. of Tokyo

\*3 東京工芸大学 講師 工博 Tokyo inst. of Polytechnics, Lecture, Dr. Eng.

\*5 吉野石膏株式会社 工修 Yoshino gypsum Co., Ltd., M. Eng.

\*2 東京大学生産技術研究所 教授・工博 Prof., IIS, Univ. of Tokyo, Dr. Eng.

\*4 東京大学生産技術研究所 工博 IIS, Univ. of Tokyo, Dr. Eng.