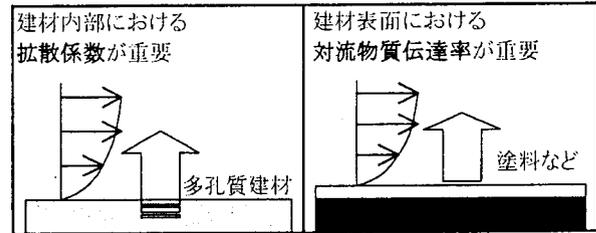


多孔質材料内部における吸脱着を考慮した拡散現象のモデル化と各濃度ポテンシャルの関係

正会員 ○加藤 信介(東京大学生産技術研究所) 正会員 村上 周三(東京大学生産技術研究所)
 正会員 近藤 靖史(武蔵工業大学) 学生会員 藤村 淳一(武蔵工業大学大学院)
 学生会員 伊藤 一秀(東京大学大学院) 学生会員 山本 明 (東京大学大学院)

1序 近年建材から放散される揮発性有機化合物^{注1)}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²⁾。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^{注2)}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^{注3)}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1(a)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1(b)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9)では、図1(a)、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^{注4)}。また、既報²⁾においては濃度ポテンシャルに質量濃度[kg(VOC)/kg(air)]を用いていたが、本報ではより



(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型原理的に厳密な取り扱いとなる化学ポテンシャルおよび分圧を用いる。その他の濃度ポテンシャルとの関係・変換方法については表1を参照されたい。

2 多孔質材料中における物質フラックス

多孔質材料内部におけるVOCs等の物質移動は、気相および吸着相のフラックスに大別でき、以下のように表される。

$$J = -\lambda_{11} \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} - F \right) - \lambda_{12} \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{13} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1a)$$

$$J_{ad} = -\lambda_{21} \left(\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial x} - F \right) - \lambda_{22} \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda_{23} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1b)$$

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[g(VOC)/m²s]である。 μ は空隙内

表1 代表的な濃度ポテンシャルと各濃度の相互関係

		記号	単位	関係式	トルエン濃度 $C=1000$ [μg/m ³] の場合における各濃度の値
有次元	分圧	p	[Pa](=[N/m ²])	基準	2.64×10^{-2} [Pa] (= 0.0264 [Pa])
	化学ポテンシャル	μ	[J/g(VOC)]	$RT / M_{VOC} \cdot \ln(p/p_{sat})$	-4.11×10^2 [J/g] (= -411 [J/g])
	濃度(単位体積あたりのVOCs量)	C	[g(VOC)/m ³ (air)]	$\rho_{air} M_{VOC} / M_{air} \cdot p/P$	1.00×10^{-3} [g/m ³] (= 1000 [μg/m ³])
	モル濃度	$C_{m/V}$	[mol(VOC)/m ³ (air)]	$\rho_{air} / M_{air} \cdot p/P$	1.09×10^{-5} [mol/m ³] (= 1.09 [μmol/m ³])
	質量モル濃度	$C_{m/W}$	[mol(VOC)/g(air)]	$1 / M_{air} \cdot p/P$	9.06×10^{-9} [mol/g] (= 9.06×10^{-6} [μmol/kg])
無次元	質量濃度	$C_{w/W}$	[g(VOC)/g(air)]	$M_{VOC} / M_{air} \cdot p/P$	8.33×10^{-7} [g/g] (= 0.833 [ppm] = 833 [ppb])
	分圧比	p_i	[Pa/Pa]	p/P	2.62×10^{-7} [Pa/Pa]
	体積濃度 (=分圧比)	$C_{V/V}$	[m ³ (VOC)/m ³ (air)]	$V_{VOC} / V_{air} (= p/P = p_i)$	2.62×10^{-7} [m ³ /m ³] (= 0.262 [ppm] = 262 [ppb])
	モル分率 (=分圧比)	$C_{m/m}$	[mol(VOC)/mol(air)]	$n_{VOC} / n_{air} (= p/P = p_i)$	2.62×10^{-7} [mol/mol]

ここで、 R : 気体定数(8.31 [J/K·mol]), T : 絶対温度(300[K]で一定とする), M_{air} : 空気の分子量(28.9), M_{VOC} : トルエンの分子量(92.0), p_{sat} : VOCsの飽和蒸気圧(トルエン: 300[K]の時 4.17×10^3 [Pa]), P : 大気圧(1.01×10^5 [Pa]), ρ_{air} : 空気の密度(300[K]の時 1.20×10^3 [g/m³])
 n_{VOC} : VOCsモル数[mol], n_{air} : 空気モル数[mol], V_{VOC} : VOCs容積[m³], V_{air} : 空気容積[m³]

における気相の VOCs 等の化学ポテンシャル $[J/g(\text{気相 VOC})]$ ($[J]$ はジュール), μ_{ad} は固体実質部表面における吸着相の VOCs 等の化学ポテンシャル $[J/g(\text{吸着相 VOC})]$ である(図 2 参照)。ここで、化学ポテンシャル μ は、VOCs 等の状態(相)に関わらず統一的なポテンシャルとして扱うことができる。また、多層壁体のように異種材料間の境界においても化学ポテンシャル μ は連続な値をもつ。 F は単位重量の VOCs 等に作用する外力 $[N/g(\text{VOC})]$, T は温度 $[K]$, P は全圧 $[Pa]$ である。また、 λ_{ij} はそれぞれのスカラー勾配に対する物質伝導率である。なお μ には VOCs 等の飽和蒸気圧 p_{sat} $[Pa]$ 基準の化学ポテンシャルを用いる。この時、 μ は次のように与えられる。

$$\mu = g(p, T) = \frac{RT}{M} \ln \frac{p}{p_{sat}} \quad (2)$$

ここで、 p は μ に対応する VOCs 等の分圧 $[Pa]$ 、 M は VOCs 等の分子量とする。(2)式より、温度が与えられている場合、分圧 p と化学ポテンシャル μ が一意の関係にあることがわかる。この場合、物質移動のポテンシャルとして分圧 p を用いることが可能である。また後述するように質量濃度 C と μ もある条件の下で一意の関係にある。

本報では、分圧をポテンシャルとした拡散方程式⁵⁾を導出するので、化学ポテンシャル勾配に関する項を次に示すように分圧を用いて表す。

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3)$$

次に、固体実質部表面に吸着している VOCs 等の化学ポテンシャルを μ_{ad} とし、それと接する気相 VOCs の化学ポテンシャルを μ_{eq} とすれば、次式の関係が得られる(図 2 参照)。

$$\mu_{ad} = \mu_{eq} = g(p_{eq}, T) \quad (4)$$

ここで、 p_{eq} は μ_{eq} に対応する VOCs 等の分圧 $[Pa]$ である。(4)式に示した $\mu_{ad} = \mu_{eq}$ の関係を、吸着平衡という。(4)式を空間微分して(5)式が得られる。

$$\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial p_{eq}} \cdot \frac{\partial p_{eq}}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5)$$

(5)式を(1)式へ代入して、(6)式を得る。ただし、外力 F は VOCs 等の移動に対して無視でき、全圧差 $(\partial P / \partial x)$ が無いものと仮定した。

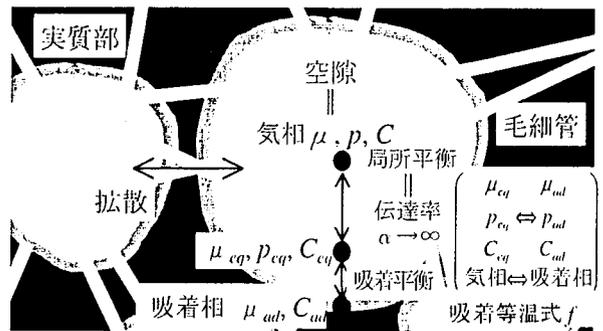


図 2 多孔質固体内部の拡散現象

$$J = -\lambda_{11} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \lambda_{12} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6a)$$

$$J_{ad} = -\lambda_{21} \left(\frac{\partial g}{\partial p_{eq}} \cdot \frac{\partial p_{eq}}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \lambda_{22} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6b)$$

次に、(6)式を整理したものを示す。

$$J = -\lambda_{11} \frac{\partial p}{\partial x} - \lambda_{12} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7a)$$

$$J_{ad} = -\lambda_{21} \frac{\partial p_{eq}}{\partial x} - \lambda_{22} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7b)$$

ただし、各々の伝導率は次のように定義される。

$$\lambda_{11}' = \lambda_{11} \frac{\partial g}{\partial p} \quad (8a) \quad \lambda_{12}' = \lambda_{11} \frac{\partial g}{\partial T} + \lambda_{12} \quad (8b)$$

$$\lambda_{21}' = \lambda_{21} \frac{\partial g}{\partial p_{eq}} \quad (8c) \quad \lambda_{22}' = \lambda_{21} \frac{\partial g}{\partial T} + \lambda_{22} \quad (8d)$$

(7a)式の右辺第 2 項の寄与は小さいので一般に無視できる。また前述したように、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。 λ_{11}' を λ_p と改めて表記し、次式を得る。

$$J = -\lambda_p \frac{\partial p}{\partial x} \quad (9a) \quad J_{ad} = 0 \quad (9b)$$

3 拡散方程式の導出 (9)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 等に関する拡散方程式を導出する。質量保存則を用いるにあたって、分圧を質量系の単位に変換する。まず、気相 VOCs 等についての状態方程式を示す⁵⁾。

$$pV = nRT \quad (10)$$

ここで、 V は容積 $[m^3]$, n はモル数 $[mol]$, R は気体定数 $8.31451 [J/K \cdot mol]$ である。アボガドロの法則より、VOCs 等の分子量を M とすれば、VOCs 等のモル数は

$$n = \frac{G}{M} \quad (11)$$

ここで、 G は気相 VOCs 等の質量[g]である。(10)式において $V = 1.0$ [m^3]とし、(11)式を代入して次式を得る(温度 T 一定を仮定)。

$$C = \frac{G}{V} = \frac{M}{RT} p \quad (12)$$

ここで、 C は単位体積あたりの気相 VOCs 量 [$\text{g}(\text{VOC})/\text{m}^3(\text{air})$]である。これにより、気相 VOCs の拡散方程式は、(9)式を基に多孔質固体の微小要素に関する物質収支から次式のように表せる。

$$k \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = k \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_p \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \alpha S (p_{eq} - p) \quad (13)$$

ここで、 k は空隙率 [$\text{m}^3(\text{pore})/\text{m}^3(\text{porous solid})$]である。また、 α 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 [$\text{g}/\text{m}^2 \text{ s Pa}$]、 S は単位体積あたりの接触面積 [$\text{m}^2/\text{m}^3(\text{porous solid})$]である。(13)式の左辺は物質量の時間変化を表す。右辺第1項は拡散を、第2項 $\alpha S (p_{eq} - p)$ は物質伝達、すなわち VOCs 等が吸着、あるいは脱着する量を表す。

次に、吸着相濃度を C_{ad} [$\text{g}(\text{吸着相 VOC})/\text{g}(\text{porous solid})$]とすれば、 $J_{ad} = 0$ であるので、吸着相の物質収支式は次のように表せる。

$$\rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = -\alpha S (p_{eq} - p) \quad (14)$$

ρ_{sol} は多孔質材料の密度 [$\text{g}(\text{porous solid})/\text{m}^3(\text{porous solid})$]である。次に、熱の拡散方程式を示す。

$$c \rho_{sol} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_T \frac{\partial T}{\partial x} \right) + H \alpha S (p - p_{eq}) \quad (15)$$

ここで、 c は多孔質材料の比熱 [$\text{J}/\text{g}(\text{porous solid}) \text{ K}$]、 λ_T は熱伝導率 [W/mK]である。 H は、空隙中における気相の VOCs 等が実質部表面に吸着して相が変化したことにより発生する、あるいは吸収される熱 [$\text{J}/\text{g}(\text{VOC})$]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。(13)、(14)および(15)式を整理することで次の2つの拡散方程式が得られる。

$$k \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = \lambda_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} \quad (16)$$

$$c \rho_{sol} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (17)$$

4 吸着等温式の組み込み (16)式における未知数は p 、 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 VOCs 等の分圧 p と、固体実質部表面の吸着相と接する VOCs 等の分圧 p_{eq} が等しいとみなす^{注6)}。このことは、すなわち図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、吸着相濃度 C_{ad} は、前述したようにその化学ポテンシャル μ_{ad} と、ある温度条件下で一意的関係にある。

$$C_{ad} = h(\mu_{ad}, T) \quad (18)$$

(18)式、および(4)式から次式が成り立つと考えられる。

$$C_{ad} = f(p_{eq}, T) \quad (19)$$

(19)式は C_{ad} と p_{eq} との間における平衡関係を記述するもので、一般に吸着等温式と呼ばれる。

(19)式および局所平衡の仮定を導入することで方程式をクローズすることができる。すなわち

$$\text{局所平衡: } p_{eq} = p \quad (20)$$

$$\text{吸着等温式: } C_{ad} = f(p_{eq}, T) \quad (21)$$

(20)、(21)式より次式を得る。

$$C_{ad} = f(p, T) \quad (22)$$

(16)、(17)式に(22)式を連成させて方程式系をクローズさせる。(22)式を時間について微分することで、(16)式右辺第2項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。

$$\frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (23)$$

(23)式を(16)式へ代入する。

$$k \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} = \lambda_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \rho_{sol} \left(\frac{\partial f}{\partial p} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (24)$$

(24)式を整理して次式を得る。

$$\left(\frac{kM}{RT} + \rho_{sol} \frac{\partial f}{\partial p} \right) \frac{\partial p}{\partial t} = \lambda_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \rho_{sol} \frac{\partial f}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (25)$$

ここで、吸着等温式の微分項を次のように定義する。

$$\frac{\partial f}{\partial p} = \dot{f}_p \quad (26a)$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \dot{f}_T \quad (26b)$$

(26)式を(25)式へ代入する。

$$\left(\frac{kM}{RT} + \rho_{sol} \dot{f}_p \right) \frac{\partial p}{\partial t} = \lambda_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \rho_{sol} \dot{f}_T \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (27)$$

5 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。

$$m_1 = \frac{\lambda_p}{kM/RT + \rho_{sol} \dot{f}_p} \quad (28a)$$

$$m_2 = \frac{-\rho_{sol} \dot{f}_T}{kM/RT + \rho_{sol} \dot{f}_p} \quad (28b)$$

$$m_3 = \frac{\lambda_T}{c\rho_{sol}} \quad (28c)$$

これらを用いて(27), (17)式を変形して、次式を得る。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = m_1 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + m_2 \frac{\partial T}{\partial t} \quad (27)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = m_3 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (28)$$

(27), (28)式を連立させ、次式を得る。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = m_1 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + m_2 m_3 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (29)$$

ここで、(29), (28)式を以下のように改めて表記し直す。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + D_{pT} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (30)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (31)$$

各々の拡散係数は次のように定義される。

$$D_p = m_1 = \frac{\lambda_p}{kM/RT + \rho_{sol} \dot{f}_p} \quad (32a)$$

$$D_{pT} = m_2 m_3 = \frac{-\lambda_T \dot{f}_T}{c(kM/RT + \rho_{sol} \dot{f}_p)} \quad (32b)$$

$$D_T = m_3 = \frac{\lambda_T}{c\rho_{sol}} \quad (32c)$$

吸着等温式を表す関数 f ((22)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}_p 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_p : 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_{pT} : 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、 $\dot{f}_T = 0$ ($D_{pT} = 0$)

であり、(30)式は単純な物質拡散方程式となる。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (33)$$

6 室内空間との境界条件の取り扱い (30), (31)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。

$$\text{すなわち、} \quad -\lambda_p \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{B+} = -\lambda_{p-air} \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{B-} \quad (34)$$

$$-\lambda_T \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{B+} = -\lambda_{T-air} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{B-} \quad (35)$$

ここで、 $B+$ が材料内部を、 $B-$ が室内側を表す。また λ_{p-air} , λ_{T-air} はそれぞれ空気中における物質伝導率[g/m・s Pa]、熱伝導率[W/mK]である。

7 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(30)式を導出した。この定式化では、熱拡散方程式(31)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(34), (35)式の境界条件を加えることで、数値解析手法に基づく材料⇔室内空間を一つの系としたIAQ予測モデルを構築することができる^{注7)}。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VOCs(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) 本報で示す定式化は松本・鉢井らの熱水分同時移動理論²⁾を参考にした。
- 5) 本報ではVOCs等と空気の混合気体を扱うが、常温域、大気圧であれば、それは理想気体と見なすことができる。
- 6) 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 ∇T や ∇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_{int} と吸着平衡している気相蒸気圧 p_{eq} が平衡している考えられる。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。
- 7) 表1の関係をいれれば、濃度ポテンシャルとして濃度 C (単位体積あたりのVOCs量)や質量濃度 C_{wm} (単位質量空気あたりのVOCs量)を用いた方程式系に変換することは容易である。

[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) 村上周二・加藤信介・近藤靖史・藤村淳一・伊藤一秀・山本明: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、日本建築学会大会、(99発表予定)
- 3) 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(鉢井修一著) / あるいは、新建築学大系 10 環境物理、彰国社、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 鉢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。