

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 13)
蒸散支配型放散の温度依存性に関する CFD 解析

学生会員 ○朱 清宇 (東京大学大学院) 正会員 村上周三 (東大生産技術研究所)
 正会員 加藤信介 (東大生産技術研究所) 正会員 近藤靖史 (武蔵工業大学)
 学生会員 伊藤一秀 (東京大学大学院)

1 序

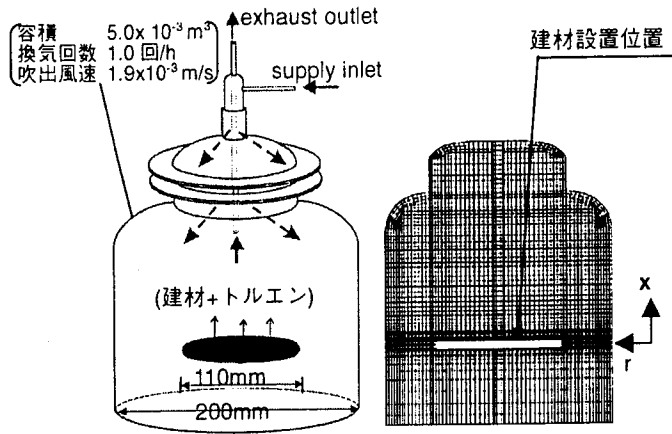
前報^{1),2)}に引き続き、建材からの揮発性有機化合物(以降 VOCs 等)の放散・拡散・吸着現象のモデル化、並びに CFD(計算流体力学)による解析法に関して検討する。本報では特に内部拡散支配型放散と蒸散支配型 VOCs 放散の両者の特性を含む複合建材に着目し、その放散過程の CFD 解析手法を検討する。検討では特に、飽和蒸気圧及び建材の有効拡散係数の温度依存性が放散量に与える影響を検討する。これは建材や空気温度の上昇により建材の有効拡散係数や材料表面における VOCs の蒸気圧を増加させて、短期的に空气中に放散する VOCs を増加させ、その後の放散量を減らす Bake-out 効果の検討の基礎となる。

2 小型デシケータを用いた解析概要(図 1,2)

図 1(1)に示す 小型のデシケータ(desiccator)内に設置した壁紙材及びその下部に接着剤をモデル化した液体トルエンからの VOCs 放散を解析対象とする。図 1(2)、2 に解析メッシュを示す。壁紙材の内部にもメッシュ(16(x)X21(r)のメッシュ)を設け、デシケータ内全領域を連成して解析する。デシケータ容積 V_0 は $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (5L)。換気量 Q_0 は 5.0 L/h ($5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$, 換気回数 1.0 回/h)。吹出風速は $1.9 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 。検討対象となる建材の設置面はデシケータ床面より高さ 70mm の位置。建材設置面積は $9.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ (直径 110mm の円形)。Loading Factor は $1.9 (\text{m}^2/\text{m}^3)$ である。建材上面からの一方向放散とする。デシケータ内では、吹出風速が遅いので、流れ場は層流と見なしてよい。現在、同条件の実験を準備中である。

3 解析対象建材、解析ケース、解析条件(図 1,2, 表 1,2,3)

(蒸散+内部拡散支配型)放散モデルとして、(壁紙材+液体トルエン)におけるトルエン放散量を扱う。トルエン内の輸送抵抗は無視できるとし、1 質点でモデル化する。即ちトルエン厚さ、トルエン液面位置の変動は無視する。壁紙材は 0.05mm と仮定する。壁紙材内部と空気中のトルエン初期



(1)概要図 (2)グリッドデザイン
 図 1 解析対象小型デシケータ

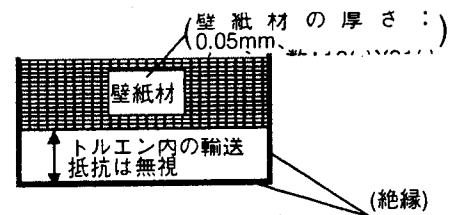


図 2 対象建材のモデル化

表 1 解析ケースと材料内有効拡散係数 D_c 。

温度(°C)	温度(°C)	$D_c(\text{m}^2/\text{s})$
case1	23	1.1×10^{-14}
case2	30	4.2×10^{-14}
case3	40	7.0×10^{-14}
case4	23	1.1×10^{-12}
case5	30	4.2×10^{-12}
case6	40	7.0×10^{-12}

表 2 アレニウスの関係による D_c の温度依存性

材料内有効拡散係数 D_c (m^2/s)

$$D_c = D_{\text{ref}} \exp \left[-E \left(\frac{1}{T+273.16} - \frac{1}{296} \right) \right] \quad (1)$$

D_c : 材料内有効拡散係数(m^2/s)、 D_{ref} : 23°C 時の有効拡散係数(m^2/s)、 E : 経験係数(°C)、 T : 材料の温度(°C)。

濃度は 0 とする。建材温度として 23°C、30°C と 40°C の三つの条件を想定し、Bake-out の評価に必要な温度依存性を検討する。壁紙材内部の有効拡散係数 D_c は、実験値^{2,3)}及び表 2 に示す有効拡散係数の温度依存性の式を利用し、表 1 のように仮定した^{注 1)}。トルエンの飽和気相濃度 C_0 、蒸気

圧 P_w と空気中のトルエンの拡散係数 D_a は表 3 に示す関係式を用いた^{3,4)}。

4 (蒸散+内部拡散支配型)の化学物質放散解析 (表 3,4,5,6)

(蒸散+内部拡散支配型)の化学物質放散過程は、①液体トルエンが壁紙材に蒸散する過程と②壁紙材内のトルエン拡散、及び③壁紙材中から空気中へのトルエンの放散の三つ過程に区別できる。

4-1. 液体トルエンの蒸散

液体トルエンと壁紙材の境界面におけるトルエンの気相換算濃度は、液面におけるトルエン飽和蒸気圧より求める(表 3)。液体トルエン初期量 M_0 は $8.22 \times 10^{-2} \text{g}$ (約 0.1cc)とした^{注2)}(表 4)。液体トルエン量が蒸散により 0 になる時点で、蒸散過程は終了する。蒸散したトルエンは、壁紙材を通過して空気中に放散される。

4-2. 壁紙材内拡散と室内拡散の CFD 連成解析

4-2-1. 壁紙材内部での拡散輸送

表 6(5)式に示すように壁紙材中のトルエンは円筒座標系に基き、2次元拡散方程式で表現されるものと仮定する。

4-2-2. 壁紙材表面・空気境界面での輸送

表 6(6)式に示すように壁紙材表面での空気中への放散量と壁紙材中の輸送量は保存される。

4-2-3. 空気中での移流・拡散による輸送

表 6(7)式に示すように壁紙材から空気中に放散されたトルエンは室内気流により移流・拡散され、排出口より排出される。室内気流計算条件を表 5 に示す。

5 bake-out の解析(表 7)

液体トルエンがすべて蒸散するまでの時間を評価する無次元化された放散継続特性時間 t_T を表 7(8)式で考える。また、(蒸散+内部拡散支配型)の化学物質放散の促進に関連する bake-out 効果を検討するために、標準温度(ここでは 23°C)における放散継続特性時間 t_{23c} と bake-out 温度 T における放散継続特性時間 t_T の比である無次元 bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$ を表 7(10)式で考える。

6 流れ場の解析結果(図 4)

流れ場は層流を仮定して解析した。図 4(1)に鉛直断面の風速分布を示す。デシケータの吹出口と排出口に近い領域以外では、風速は $1.0 \times 10^{-3} \text{m/s}$ 以下となっている。図 4(2)には建材の設置面近傍の風速分布を示す。風速は非常に小さく、最大風速は $1.0 \times 10^{-4} \text{m/s}$ である。

表 3 トルエンの飽和気相濃度 C_0 , 蒸気圧 P_w , 拡散係数 D_a 。液面におけるトルエン飽和気相濃度 C_0 ($\text{g}_{\text{voc}}/\text{m}^3$)

$$C_0 = \rho_a \frac{M_1 P_w}{M_2 P - P_w} \quad (2)$$

液面におけるトルエン飽和蒸気圧 P_w (Pa)^{3,4)}

$$\log_{10} P_w = A - B/(C + T) - 3 \quad (3)$$

空気中におけるトルエン拡散係数 D_a (m^2/s)^{3,4)}

$$D_a = \frac{6.7 \times 10^{-8} \times T^{1.83}}{P} \left[\left(\frac{T_{c1}}{P_{c1}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{c2}}{P_{c2}} \right)^{1/3} \right]^{-3} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (4)$$

P_w : 液面におけるトルエン飽和蒸気圧(Pa), P : デシケータ内の空気圧(Pa), P_{c1}, P_{c2} : トルエン, 空気の臨界圧力(Pa), ρ_a : 空気の密度(g/m^3), A, B, C : トルエン定数, T : トルエン温度($^\circ\text{C}$), T_{c1}, T_{c2} : トルエン, 空気の臨界温度($^\circ\text{C}$), M_1, M_2 : トルエン, 空気の分子量, D_a : 空気中のトルエンの拡散係数(m^2/s)^{注3)}。

表 4 トルエンの飽和気相濃度 C_0 , 初期量 M_0 と拡散係数 D_a 。

温度 ($^\circ\text{C}$)	C_0 ($\text{g}_{\text{voc}}/\text{m}^3$)	M_0 (g)	D_a (m^2/s)
23	132	8.22×10^{-2}	7.79×10^{-6}
30	161		8.04×10^{-6}
40	288		8.52×10^{-6}

表 5 計算条件 (2次元層流解析 円筒座標系(x,r))

メッシュ分割	34(r)×63(x)	差分スキーム	2次精度風上
流入境界	$V_{x,\text{in}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{m/s}$ $V_{r,\text{in}} = 0$	流出境界	質量保存
壁面境界	No-slip	対称面	$\partial V_r / \partial r = 0$

表 6 支配方程式 (円筒座標系に基づく)

壁紙材内部での拡散輸送

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (5)$$

C : 気相換算濃度($\text{g}_{\text{voc}}/\text{m}^3$), D_c : 壁紙材の有効拡散係数(m^2/s)。壁紙材表面・空気境界面での物質フラックス保存

$$-D_c \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{B+} = -D_a \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{B-} \quad (6)$$

$B+$: 建材側 $B-$: 空気側

空気中での移流・拡散による輸送

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \left(V_r \frac{\partial C}{\partial r} + V_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D_a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (7)$$

D_a : 空気中におけるトルエン拡散係数(m^2/s)。

表 7 放散継続特性時間 t_T , bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$

$$t_T = \frac{M_0}{\text{Flux}} / t_0 \quad (8)$$

$$t_0 = V_0 / Q_0 \quad (9)$$

$$t_{\Delta T} = t_T / t_{23c} \quad (10)$$

M_0 : トルエン初期量(g), t_0 : デシケータの名目換気時間(s), Flux: 単位時間当たりのトルエンの蒸散フラックス総量(g/s), V_0 : デシケータ容積(m^3), Q_0 : デシケータ換気量(m^3/s), t_{23c} : 23°C の放散継続特性時間。

7 放散速度の温度依存性解析結果(図 5,表 8)

図 5(1)に、case1~case6 のデシケータ排出口におけるトルエン濃度の時間変化を示す。但しトルエン濃度は 23℃ の場合の飽和気相濃度 $C_{0,23c}=132(g_{voc}/m^3)$ で無次元化して示す。case6 では、飽和蒸気圧が高く蒸散初期段階で液体トルエン表面において最も大きな濃度勾配が存在し、且つ壁紙材の有効拡散係数も大きいため、トルエンは壁紙材を通じて最も速く空气中に蒸散する。case6 では、約 20 時間経過後、デシケータ排出口におけるトルエン濃度と壁紙材への液体トルエン蒸散フラックス量は一定となる。その後、液体トルエンはすべて蒸散するまで、定常放散を続ける。液体トルエンがすべて蒸散するまでの時間は、壁紙材へのトルエンの蒸散フラックス総量(単位時間当たり)の時間積分値が初期量 M_0 に達する時間であり、case6 では、59.7 時間となる。その後、図 5(1)に示すようにデシケータ内のトルエンの濃度は減衰する。図 5(2)に示すように、case1 では約 25 時間後に定常放散となり、すべて蒸散するまでの時間は約 9.4 年間かかる。これは、壁紙材内部のトルエン拡散係数が小さく液体トルエンの蒸散フラックス量が小さいためである。表 8 に各解析ケースにおける放散継続時間 t と放散継続特性時間 t_r を示す。壁紙材温度を上昇させると、壁紙材内部のトルエン拡散が速くなるため、空气中に放散するトルエン量は多くなり、液体トルエンの放散継続特性時間 t_r は短くなる。

8 bake-out 効果(表 9, 図 5,図 6)

表 9 には、温度を 23℃ から 30℃ と 40℃ まで上昇させた場合の bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$ を示す。壁紙材から空气中への濃度フラックスは壁紙材に接する液体トルエンの気相換算濃度(飽和気相濃度 C_0)と空气中濃度の差及び拡散係数に比例する。今回の解析では、壁紙材に接する液体トルエンの気相換算濃度 C_0 が空气中濃度に比べ $10^3 \sim 10^6$ 倍(図 5)と極めて高く、多少の空气中濃度の変化でも濃度の差に大きな影響がなく、拡散係数と蒸散フラックス量がほぼ比例し、拡散係数を 100 倍とすると、蒸散量も 100 倍となっている。また温度の違いによる有効拡散係数の比(基準温度の拡散係数に対する bake-out 温度における拡散係数の比)は表 2(1)式に示すように、有効拡散係数のオーダが 10^{-14} とした場合との 10^{-12} オーダとした両者で一致するため、bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$ は両者で一致する。7℃ 昇温の 30℃ で bake-out する場合には、初期量 M_0 に関係なく bake-out 放散短縮時間

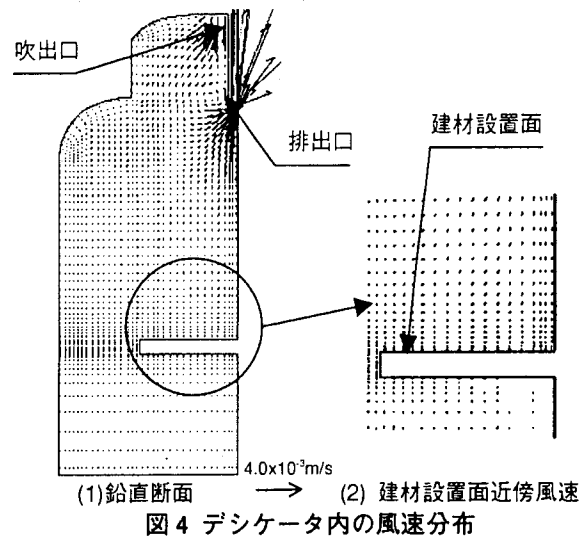


図 4 デシケータ内の風速分布

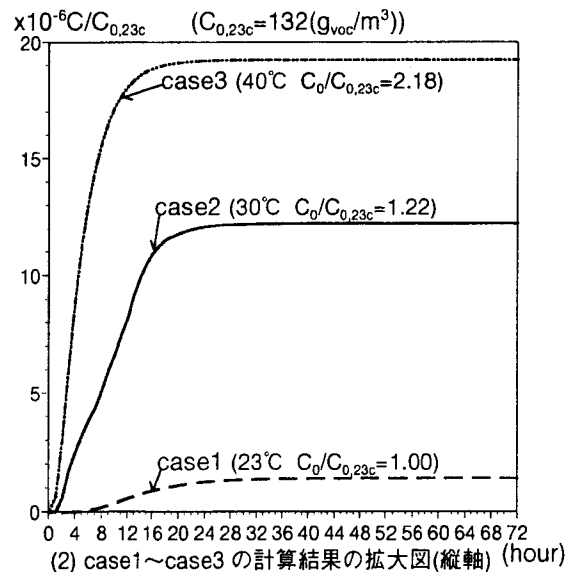
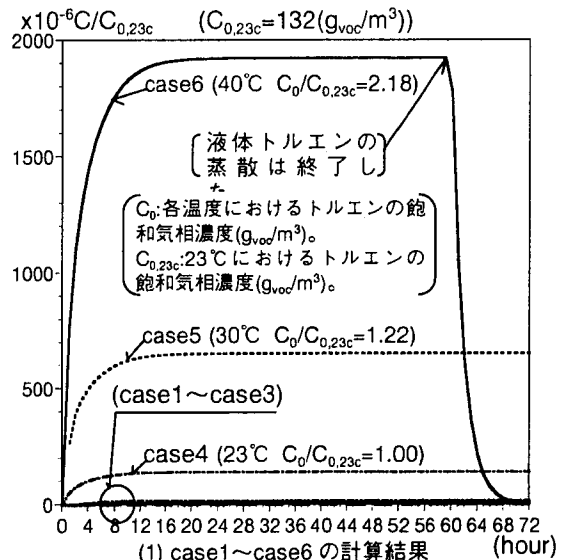


図 5 デシケータ排出口におけるトルエン濃度の時間変化

比 $t_{\Delta T}$ は 0.21 となり、蒸散が終了するまでに必要となる時間は 5 倍短縮される。17°C 昇温の 40°C では bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$ は 0.07 であり、放散継続時間が約 14 倍短縮される結果となる。図 6 には、定常放散時の 23°C と 40°C のデシケータ内のトルエン濃度分布を示す。濃度の絶対値は異なるが分布性状は全く相似となっている。

9 結論

(1) 壁紙材等建材の接着剤から放散される化学物質を (蒸散+内部拡散支配型) の化学物質放散にモデル化して壁紙等建材で覆われたトルエン液面からの放散現象を解析した。

(2) 初期量 M_0 の (蒸散+内部拡散支配型) の放散終了時間の温度依存性を評価するため、無次元化した放散継続特性時間 t_T と bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$ を提案した。

(3) 建材やその周囲空気温を 23°C から 7°C 昇温して 30°C で bake-out した場合、蒸散が終了するまでに必要となる時間は 5 倍短縮された。17°C 昇温の 40°C では、放散継続時間は約 14 倍短縮された。

(4) 本研究では、建材中の有効拡散係数 D_c として $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーを仮定すると共に建材厚さを 0.05mm に仮定して検討を行った。これらのデータの妥当性を検討するため、今後対応する実験を行う予定である。

注

1) 壁紙材内部の有効拡散係数 D_c は、例えば、SBR に関して Q.Chen らの結果 ($10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダー)、J.C. Little らの結果 ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダー)、H.N. Knudsen らの結果 ($10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダー) 等、広範囲にわたる様々なデータが提供されている。本研究では $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーの壁紙材内部の有効拡散係数 D_c を使用している。また壁紙材内部の有効拡散係数 D_c の温度依存性に関してはアレニウスの式を利用した。

2) 液体トルエン初期量 M_0 は面積 $9.5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 、厚さ $1 \times 10^{-5} \text{ m}$ を仮定して計算する。前報¹⁾ (その 8) も同様の検討を行っているが、トルエンの初期量 M_0 は今回の $1/10^3$ の $1 \times 10^4 \text{ cc}$ と極微量としている。今回は、比較的多量のトルエンがある場合に検討している。

3) トルエン定数 $A=6.07954$, $B=1344.8$, $C=219.482$; P_{c1}, P_{c2} : トルエン, 空気 の臨界圧力 (Pa) ($P_{c1}: 4.2 \times 10^6$, $P_{c2}: 3.8 \times 10^6$); T_{c1}, T_{c2} : トルエン, 空気 の臨界温度 (°C) ($T_{c1}: 320.6$, $T_{c2}: 140.7$); M_1, M_2 : トルエン, 空気 の分子量 ($M_1: 92.13$, $M_2: 28.97$)。

4) 本解析は Fluent5.0 (Fluent Inc.®) を用いている。

参考文献

(1) 朱清宇、村上周三、加藤信介、近藤靖史、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 1~8)、日本建築学会梗概集、1999.9。

(2) 加藤信介、村上周三、近藤靖史、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 9~12)、空気調和・衛生工学会講演会講演論文、1999.9。

(3) Xudong, Y., Qingyan, Philomena M.B. (1998) Prediction of Short-Term and Long-Term VOC Emissions from SBR Bitumen-Backed Carpet Under Different Temperatures, ASHRAE.

(4) 化学工学協会編：化学工学便覧、改訂三版 (1968 年)。

謝辞 本研究の一部は、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る次第である。

表 8 液体トルエン放散継続時間 t と液体トルエン放散継続特性時間 t_T

	温度 (°C)	D_c (m^2/s)	t	t_T ($\times 10^3$)
case1	23	1.1×10^{-14}	9.4 年	82.90
case2	30	4.2×10^{-14}	740 日	17.82
case3	40	7.0×10^{-14}	249 日	5.96
case4	23	1.1×10^{-12}	827 時間	0.83
case5	30	4.2×10^{-12}	178 時間	0.19
case6	40	7.0×10^{-12}	59.7 時間	0.06

表 9 bake-out 放散短縮時間比 $t_{\Delta T}$

	温度 (°C) D_c (m^2/s)	ΔT (°C) D_c (m^2/s)	$t_{\Delta T}$
case1	23 1.1×10^{-14}	7(case2) 4.2×10^{-14}	0.21 (case2/case1)
		17(case3) 7.0×10^{-14}	0.07 (case3/case1)
case4	23 1.1×10^{-12}	7(case5) 4.2×10^{-12}	0.21 (case5/case4)
		17(case6) 7.0×10^{-12}	0.07 (case6/case4)

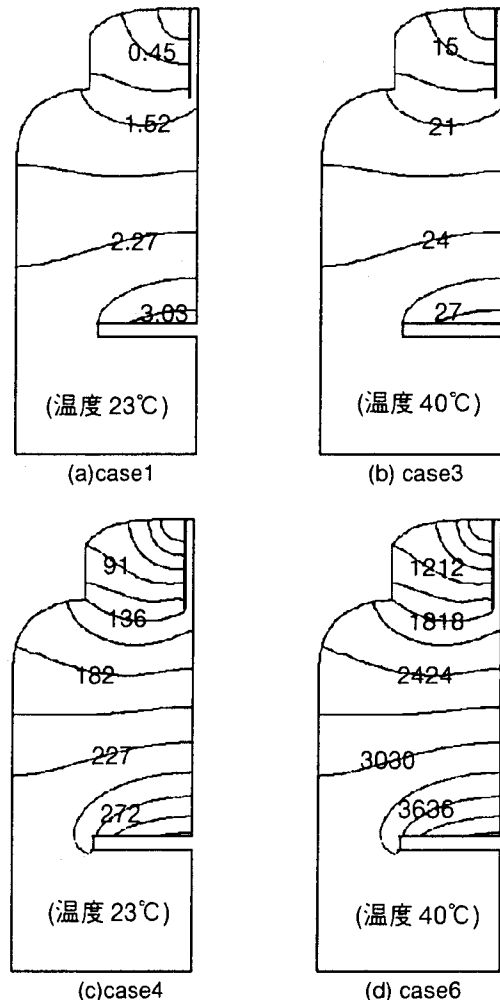


図 6 トルエン濃度分布 (time=50h)
($C/C_{0,23c} \times 10^{-6}$, $C_{0,23c} = 132 (\text{g}_{\text{voc}}/\text{m}^3)$)