

# 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

—室内濃度分布計算における吸脱着面のモデル化と数値解析—

Physical Model and Numerical Analysis of VOCs Emission from Building Materials (Part 1)

-Modeling and CFD Prediction for Diffusion and Adsorption within room-

山本 明\*・村上 周三\*・加藤 信介\*

Akira YAMAMOTO, Shuzo MURAKAMI and Shinsuke KATO

## 1. 研究目的

室内空気中の建材起源の揮発性有機化合物 (VOCs) 汚染性状を予測するための建材中・空気中における輸送方程式に基づいて、吸脱着が建材表面で起こると想定したモデルについての定式化を行う。また、吸着等温式を用いて室内汚染質分布の予測を行う。

## 2. 支配方程式 (表 1, 2, 図 1) 文<sup>1)</sup>

### 2.1 モル分率 (分圧比) による VOCs 量の評価と各種単位系

種々の化学種より成る VOCs を単一物質とみなしてモデル化する。ここでは、VOCs 量の評価として VOCs 分圧  $p$  に対し大気圧に対する VOCs 分圧の比であるモル分率  $C_{m/m}$  [Pa/Pa] を使用して表現する<sup>注1)</sup> ((1)式)。

### 2.2 室内空気中・建材中の輸送方程式

空気中は ((2)式)、建材中は建材空隙中を拡散移動し、建材実質部での拡散は無視。空隙間ではモル分率  $C_{m/m}$  により(3)式、実質部では吸着量  $C_{ad}$  により(4)式と表現される。

### 2.3 吸着等温式

温度一定条件における平衡状態のモル分率  $C_{m/m}$  と吸着量  $C_{ad}$  の関係は吸着等温式 ((6)式) により表現される。建材中の微小空隙中では局所的に吸着平衡 ( $C_{m/m}=C_{eq}$ ) の関係が成り立つ。

### 2.4 建材中の内部拡散に関する簡略輸送方程式・室内空気との界面輸送

(3), (4), (6)式より、内部拡散支配型材料内の VOCs 輸送に関する簡略化された拡散輸送方程式 ((7)式) が得られる。このとき  $D'_c$  ((8)式) は建材からの VOCs の放散履歴により実験的に推定する<sup>文2)</sup>。建材表面から空気中への VOCs 輸送量

と、建材内から建材表面への輸送量は保存される。((9)式)

### 2.5 吸脱着面に対する界面汚染質輸送の簡易モデル化

建材の見かけの表面でのみで建材全体の吸脱着効果を評価する簡易モデルを考察する<sup>注2)</sup>。吸脱着効果の大きい建材表面において、図 1 に示すような吸着材の見かけの微小表面要素  $dS$  を挟み、室内方向と吸着材内部方向に微小厚  $dh$  で構成される空気中と吸着材中の二つの C.V. を考える。(3)<sup>注3)</sup> (4)式をそれぞれの C.V. で体積積分を行う (表 2)。ただし空気中微小 C.V. 内は吸着平衡状態にありモル分率の時間変化がないと仮定。これらを整理して簡易モデルを得る ((12)式)。ここで  $\rho'_{sol} (= \rho_{sol} dS/dV)$  は吸着材の面密度を表す。

## 3. 吸着等温式及びその吸着速度 (表 2, 3, 図 2)

VOCs の吸着量とモル分率に線型関係が成り立つ Henry 型吸着等温式 ((14)式)、吸着物質が飽和吸着量  $C_{ads}$  に達すると、それ以上吸着せず単分子層を形成することをモデル化した Langmuir 型吸着等温式 ((15)式) および吸着材と吸着質の関係はその種類にかかわらず特性曲線により表すことができる PolanyiDR 型吸着等温式 ((15)式) について検討する。ここから吸着速度  $ads$  が計算できる。PolanyiDR 型吸着等温式には吸脱着現象の温度依存性が陽に組み込まれており、温度変化を考慮した吸脱着効果を組み込んだ室内空気質解析を行うのに都合がよい。各種定数については図 2 に Yu<sup>文4)</sup> の行った実験 (比較的空気中での低濃度のトルエンに関し

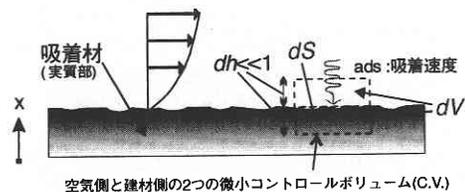


図 1 吸脱着面のモデル化

\*東京大学生産技術研究所 第 5 部

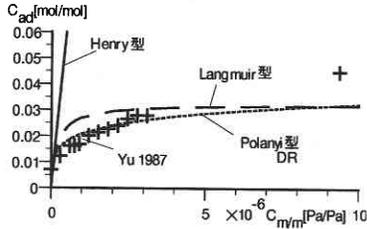


図2 モル分率と吸着量の関係—吸着等温式<sup>文4)</sup>  
(トルエンの活性炭吸着の場合, 25°Cにおいて)

表1 室内空气中, 建材中 VOC 輸送の支配方程式

1. モル分率 (分圧比) による VOCs 量の評価と各種単位系<sup>注1)</sup>

$$C_{m/m} = \frac{p}{P} = \frac{n/V}{n_{air}/V} = C_{w/w} \cdot \frac{M_{air}}{M_{VOC}} = \frac{C}{\rho_{air}} \cdot \frac{M_{air}}{M_{VOC}} \quad (1)$$

- $C_{m/m}$  : VOCs モル分率 (分圧比) [Pa<sub>VOC</sub>/Pa<sub>air</sub>]
- $p$  : VOCs の分圧 [Pa]  $P$  : 混合大気圧 (全圧) [Pa]
- $n$  : VOCs の物質質量 [mol]  $n_{air}$  : 気中総物質質量 [mol]
- $V$  : 単位体積 [m<sup>3</sup>]  $\rho_{air}$  : 混合空気密度 [g<sub>air</sub>/m<sup>3</sup>]
- $C_{w/w}$  : 質量濃度 [g<sub>VOC</sub>/g<sub>air</sub>]
- $C$  : 濃度 (単位体積あたりの VOCs 量) [g<sub>VOC</sub>/m<sup>3</sup>]
- $M_{VOC}$  : VOCs 分子量 [g/mol]  $M_{air}$  : 混合空気分子量 [g/mol]

2.1. 室内空气中の輸送方程式

$$\frac{\partial C_{m/m}}{\partial t} + \frac{\partial (u_j C_{m/m})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_a + \frac{v_i}{\sigma} \right) \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x_j} \right) \quad (2)$$

- $D_a$  : 空气中の VOCs 分子拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]
- $\sigma$  : 乱流シュミット数 (≒1.0)  $v_i$  : 乱流動粘性係数

2.2. 建材中の輸送方程式

$$\text{空隙中 (気相)} \quad k \frac{\partial C_{m/m}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D'_c \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x_j} \right) - \frac{M_{air}}{\rho_{air}} \text{adv} \quad (3)$$

$$\text{実質部 (吸着相)} \quad \rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = \text{adv} \quad (4)$$

$$\text{adv} = -\alpha S (C_{eq} - C_{m/m}) \quad (5)$$

$\text{adv}$  : (体積あたりの) 吸着速度 [mol/m<sup>3</sup>s]  
これは実質部表面でのみでおこる。

- $k$  : 建材中の空隙率 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]
- $D'_c$  : 建材空隙中の VOCs 分子拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]
- $C_{ad}$  : 建材表面の吸着率 [mol<sub>VOC</sub>/mol<sub>sol</sub>]
- $\rho_{sol}$  : 建材実質部密度 [mol<sub>sol</sub>/m<sup>3</sup>]
- $C_{eq}$  : 吸着相と平衡するモル分率 [Pa/Pa]
- $\alpha$  : 吸着相と空隙間の物質伝達率 [mol<sub>VOC</sub>/m<sup>2</sup>s (mol<sub>VOC</sub>/mol<sub>sol</sub>)]
- $S$  : 単位体積あたりの接触面積 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]

3. 吸着等温式

$$C_{ad} = f(C_{eq}) \quad (6)$$

4. 建材中の内部拡散に関する簡略化された輸送方程式

$$\frac{\partial C_{m/m}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D_c \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x_j} \right) \quad (7)$$

$$D_c = D'_c / \left( k + \rho_{sol} \cdot M_{air} / \rho_{air} \cdot \partial f / \partial C_{m/m} \right) \quad (8)$$

$D_c$  : 内部拡散支配型建材中の有効拡散係数 [m<sup>2</sup>/s]  
空气中への VOCs 輸送量は flux 量保存による界面輸送

$$-D_c \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x} \Big|_{B+} = -D_a \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x} \Big|_{B-} \quad (9)$$

B : 建材表面 B<sub>+</sub> は建材側, B<sub>-</sub> は室内空気側

表2 吸脱着面に関する支配方程式

1. 吸脱着効果に対する界面汚染質輸送のモデル化

図1の吸着表面を挟んだ空气中と吸着材中の二つのC.V.に関し, 空气中モル分率の時間変化がないものとして<sup>注3)</sup> (4)式を体積積分する。

$$\text{空气中} \quad 0 = D_a \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x} \Big|_{B-} - \frac{M_{air}}{\rho_{air}} \text{adv} \cdot dV \quad (10)$$

$$\text{吸着材中} \quad \rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} dV = \text{adv} \cdot dV \quad (11)$$

$dV$  : C.V.の体積  $dS$  : 2つのC.V.の界面の面積 (10(11)式より)

$$-D_a \frac{\partial C_{m/m}}{\partial x} \Big|_{B-} = -\frac{M_{air}}{\rho_{air}} \left( \rho_{sol} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} \right) \frac{dV}{dS} = \frac{\rho_{sol} M_{air}}{\rho_{air}} \frac{\partial C_{ad}}{\partial t} = -\alpha dS \quad (12)$$

$\alpha dS$  : 吸着速度 [mol/mol · m/s] (吸着材へ向かう方向を正)  
 $\rho_{sol}$  : 吸着材の面密度 (=  $\rho_{sol} dV/dS$ ) [mol<sub>sol</sub>/m<sup>2</sup>]

2. Henry型吸着等温式

$$C_{ad} = k_h \cdot C_{eq} = k_h \cdot C_{m/m} \Big|_{B-} \quad (13)$$

$k_h$  : Henry定数 [-]  
 $C_{m/m} \Big|_{B-}$  : 吸着材表面のモル分率 [Pa/Pa]  
(表面近傍で局所平衡  $C_{m/m} \Big|_{B-} = C_{eq}$  を仮定)

3. Langmuir型吸着等温式

$$C_{ad} = \frac{C_{ads} k_l C_{eq}}{1 + k_l C_{eq}} = \frac{C_{ads} k_l C_{m/m} \Big|_{B-}}{1 + k_l C_{m/m} \Big|_{B-}} \quad (14)$$

$k_l$  : Langmuir定数 [1/(Pa/Pa)]  $C_{ads}$  : 飽和吸着量 [mol/mol]

4. PolanyiDR型吸着等温式

$$C_{ad} = C'_{ads} \exp \left[ -k_p \left\{ \frac{T}{V_M} \ln \left( \frac{C_{sat}}{C_{eq}} \right) \right\}^2 \right] \quad (15)$$

$k_p$  : Polanyi定数 [(cm<sup>3</sup>/mol · K)<sup>2</sup>]  
 $V_M$  : モル容量 [cm<sup>3</sup>/mol]  $T$  : 絶対温度 [K]  
 $C'_{ads}$  : 飽和吸着量 [mol/mol]  $C_{sat}$  : 飽和蒸気圧比 [Pa/Pa]

表3 吸着等温式のパラメータ (25°Cにおいて)

吸着等温式	パラメータ	
Henry型	Henry定数: $k_h$ [-]	$= 1.25 \times 10^5$
Langmuir型	Langmuir定数: $k_l$ [1/(mol/mol)]	$= 4.79 \times 10^6$
	飽和吸着量: $C_{ads}$ [mol/mol]	$= 3.26 \times 10^{-2}$
PolanyiDR型	飽和蒸気圧: $C_{sat}$ [Pa/Pa]	$= 3.94 \times 10^{-2}$
	Polanyi定数: $k_p$ [(cm <sup>3</sup> /mol · K) <sup>2</sup> ]	$= 1.3 \times 10^{-3}$
	飽和吸着量: $C'_{ads}$ [mol/mol]	$= 5.6 \times 10^{-2}$
	モル容量: $V_M$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$= 106.0$

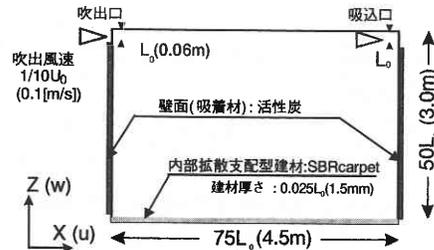


図3 解析対象 (2次元)

モル分率と活性炭への吸着量との関係)から推定した(表3)。

#### 4. 解析対象及び解析条件

床面に内部拡散支配型の汚染源である SBR (合成ゴム), 左右壁面に活性炭の吸着材を配置した2次元居室を対象として解析する(図3)。吹出・吸込口幅  $L_0 (= 0.06 \text{ m})$ , 吹出風速  $U_0$  及び空気密度  $\rho_{\text{air}}$  で諸量の無次元化を行う。解析条件などについては表4に示す。この解析対象については精密模型実験により詳細な風速データが得られている。流れ場は低 Re 型 k- $\epsilon$  モデル (MKC model) を用いて解析した<sup>5,6)</sup>。

床面(汚染源)は, SBR (polypropene Styrene Butadiene Rubber) 製の合成ゴム床とする。合成ゴムの厚さは  $0.025 L_0$  ( $1.5 \text{ mm}$ ) とし, 合成ゴム中の VOCs に関しては均一に初期吸着濃度  $C_0 = 1.92 \times 10^2 \text{ [g/m}^3]$  ( $p_0 = 5.26 \times 10^3 \text{ [Pa]}$ ) を与える<sup>2)</sup>。また, 吸着材を設置した壁面は吸着材の面密度や材料特性により吸着量が非常に異なる。ここでは, 石炭を原料とした活性炭を対象とした。活性炭は一般に  $1.0 \text{ [g]}$  あたり吸着の有効表面積が約  $10^3 \text{ [m}^2]$  である。壁面面積が壁面に設置した活性炭の総表面積に等しくなるよう吸着面の面密度  $\rho'_{\text{sol}}$  を  $1.0 \times 10^{-3} \text{ [g/m}^2]$  ( $= 8.33 \times 10^2 \text{ [mol/m}^2]$ ) とした。さらに活性炭量をふやした検討もあわせて行った。

#### 5. 解析ケース (表5)

壁面に吸着材を設置せず床面に内部拡散支配型の汚染源のみをもつ場合を基本ケース (Case1) とする。Case2, Case3, Case4 は壁面に吸着材のあるケースで, それぞれ実験<sup>4)</sup> により推定した Henry 型, Langmuir 型, PolanyiDR

表4 計算・解析条件 (2次元)

メッシュ分割	室内領域: $68(x) \times 64(z) (= 4.5 \text{ m(W)} \times 3.0 \text{ m(H)})$ 汚染源: $68(x) \times 41(z) (= 4.5 \text{ m(W)} \times 1.5 \times 10^3 \text{ m(H)})$ 汚染源面の最上部 mesh 間隔: $0.6 \times 10^{-9} \text{ [m]}$ 吸脱着面 (両側壁面): $55(z) (= 2.94 \text{ m(H)}) \times 2$
Reynolds 数	$U_0 L_0 / \nu = 4.2 \times 10^3$
空気中 VOCs 分子拡散定数 <sup>4)</sup>	$D_a = 5.94 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$
建材内 VOCs 有効拡散係数 <sup>4)</sup>	$D_c = 1.1 \times 10^{-14} \text{ [m}^2/\text{s]}$
汚染源初期吸着濃度 <sup>4)</sup>	$C_0 = 1.92 \times 10^2 \text{ [g/m}^3]$ ( $P_0 = 5.26 \times 10^3 \text{ [Pa]}$ , $C_{m/m_0} = 0.05 \text{ [Pa/Pa]}$ )
流入風速	$0.1 U_0 (= 0.1 \text{ [m/s]})$ (換気回数 $1.6 \text{ [回/h]}$ )
分子量	VOCs: $M_{\text{VOC}} = 92.0 \text{ [g/mol]}$ (トルエンを代表) 空気: $M_{\text{air}} = 28.8 \text{ [g/mol]}$ 吸着材: $M_{\text{sol}} = 12.0 \text{ [g/mol]}$ (炭素とみなす)
空気密度	$\rho_{\text{air}} = 1.20 \times 10^3 \text{ [g/m}^3]$
大気圧	$P = 1.01 \times 10^5 \text{ [Pa]}$
解析温度	$23 \text{ [}^\circ\text{C]}$ (拡散係数 $D_c$ ) $25 \text{ [}^\circ\text{C]}$ (吸着等温式)

型吸着等温式を利用する。活性炭量をふやしたケースは Case3 を基準として Case3', Case3'' (表5注) 検討する。

#### 6. 解析結果・考察

##### 6.1 室内空間における VOCs 濃度履歴

室内に汚染質が存在しない状態において汚染源, 吸着材を設置した後から24時間後までの室平均濃度履歴を図4に示す。吸着面の有無による気相濃度の変化はそれほど大きくなく, 約6時間後以降の室平均濃度に対して吸脱着の影響はほとんど見られない。Case2 と Case3 において吸着面近傍の VOCs 濃度は非常に希薄なので, Henry 型, Langmuir 型吸着等温式の評価がほとんど変わらず違いは見られない。希薄濃度域で吸着量を大きく評価する PolanyiDR 型吸着等温式を用いた Case4 では室平均濃度の最大値が低下している。さらに, 図5に示す Case3 において吸着材の量を増加させた Case3', Case3'' の場合, 室平均濃度の最大値が低下し, Case3'' においては, 落ち着いてからも室平均濃度が約半分まで低下している様子が見られる。

##### 6.2 室内濃度分布

解析開始から1時間後の Case1 と Case4 における VOCs の室内濃度分布を図6に示す。吸着材が壁面に設けられることにより, 室全体に高濃度の VOCs が拡散することが抑制されている。気流性状の影響により左壁面近傍の汚染質濃度が右壁面近傍に比べて4倍ほど(1時間経過後)高い。対応して左壁面の吸着量は右壁面に比べかなり大きく, 吸着材は室全体の濃度分布の関連から最適配置がありえることがわかる。24時間後の無次元濃度  $C/C_0$  の最大値はコー

表5 解析ケース

吸着等温式	ケース名
吸着面なし	Case 1
Henry 型	Case 2
Langmuir 型	Case 3
PolanyiDR	Case 4

なお, Case 3 において活性炭の量を100倍, 10000倍にしたものをそれぞれ Case 3', Case 3'' とした。

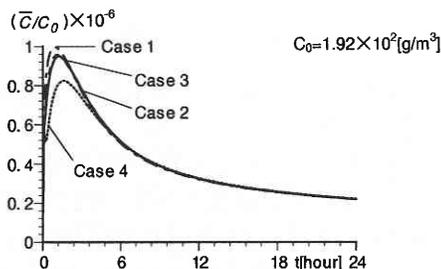


図4 室平均濃度履歴

研 究 速 報

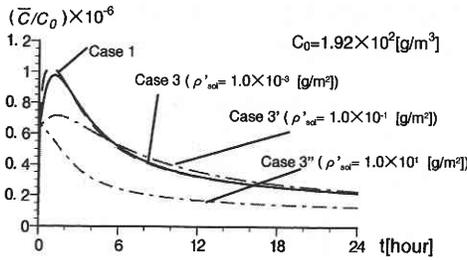


図 5 室平均濃度履歴

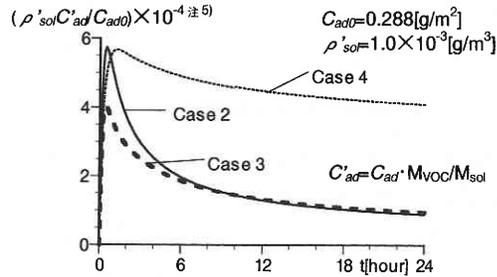


図 7 左壁面吸着材の面平均吸着量の履歴

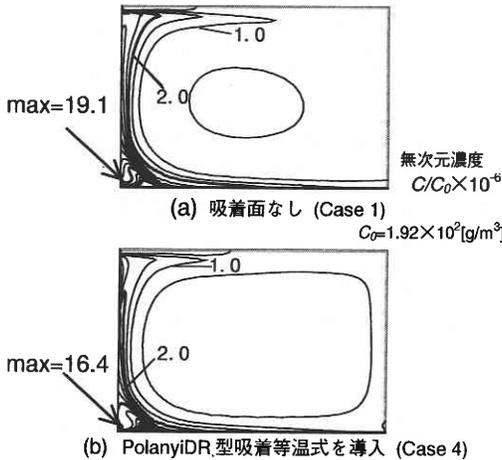


図 6 VOCs の室内濃度分布 (解析開始より 1 時間後)

ナー部床付近で  $2.43 \times 10^6$  と平均濃度の約 11.0 倍となる。

6.3 吸脱着面における吸着量の履歴・分布 (図 7)

今回の解析対象の場合、汚染質は室内気流により主に左壁面の方向に輸送されることから (図 6)、吸脱着量は左壁面側が大きくなる。左壁面への単位面積あたりの平均吸着量  $\rho'_{sol} \cdot C'_{ad}$  [ $\text{g}/\text{m}^2$ ] ( $C'_{ad} = C_{ad} M_{VOC} / M_{sol}$ ) の解析開始から 24 時間の履歴を図 7 に示す。汚染源 SBR プレートの初期濃度  $C_0$  を利用した、SBR プレートの単位面積あたりの VOC 初期吸着量  $C_{ad0}$  ( $= 0.288 [\text{g}/\text{m}^2]$ ) により無次元化した値を示す。壁への吸着量は  $\rho'_{sol}$  を小さく設定したため汚染源に比べて極めて少ない。Case2 は Case3 に比べて解析開始後の高濃度領域で吸着量を大きく評価している。また Case4 では継続的に吸着量が大きく評価される。

7. 結 論

- (1) 建材の吸脱着効果を簡易にモデル化して、室内空気汚染質計算への組み込みを行った。
- (2) 放散量の時間変化の小さい VOCs 発生源がある場合、解析初期に発生する高濃度の VOCs 放散は抑制されるが、定常状態に近づくにつれてその影響は小さくなる。しかし、室平均濃度の最大値は低下するので、間欠的な換気などを行う非定常状態では有効であると思われる。

(3) 室内濃度分布は一様ではないので、吸着材の設置場所は重要となる。

(1999 年 11 月 8 日受理)

注

- 1) VOC 量の指標は物質移動の原理により忠実である観点からモル分率  $C_{m/m}$  で表現した方程式を用い、数値解析結果に関しては実際の空気質制御における理解の容易さから濃度  $C$  (単位体積当りの質量) で表現した。
- 2) VOCs の物質移動を建材表面のみに着目した簡易なモデル化により計算負荷を減らせるという利点がある。
- 3) 吸着材表面では  $D'_c$  は  $D_a$  に等しくなると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 加藤, 山本他: 揮発性有機化合物の放散・吸脱着現象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・衛生工学会梗概集, 1999.9.
- 2) X.Yang and Q. Chen et al, Prediction of short-term and long-term VOC emissions from SBR bitumen-backed carpet under different temperatures, ASHRAE 1998.
- 3) 荒井他: 工学のための物理化学, pp. 121-123
- 4) Axley. New mass transport elements and compounds for the NIST IAQ model. NIST GCR, pp. 95-676 1995.
- 5) 鈴木他: 不完全混合室内の居住域換気効率の評価に関する研究 (その 3) 空気調和衛生工学会講演論文集, 1996.9.
- 6) Chikamoto et al: Numerical Simulation of Velocity and Temperature Fields within Atrium based on Modified k- $\epsilon$  model Incorporating Damping Effect due to Thermal Stratification Room Air Convection and Ventilation Effectiveness, ASHRAE Transaction 1997 pp. 501-509.

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。