

光触媒担持建材による室内汚染物質分解反応の工学モデル開発とそのモデルパラメータ同定手法の提案

中原, 康希
九州大学大学院総合理工学府環境エネルギー工学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/2558922>

出版情報 : 九州大学, 2018, 修士, 修士
バージョン :
権利関係 :

平成 30 年 度

修 士 論 文

光触媒担持建材による室内汚染物質分解反応の
工学モデル開発とそのモデルパラメータ同定手法の提案

九州大学大学院総合理工学府
環境エネルギー工学専攻
熱環境システム研究室

中 原 康 希

指導教員 伊 藤 一 秀

提出年月日 平成 31 年 2 月 6 日

目次

第 1 章 序論	1
第 2 章 光触媒反応の数理モデル化	4
2.1 序.....	4
2.2 光触媒反応の基礎.....	4
2.2.1 光触媒とは.....	4
2.2.2 光触媒反応とは.....	5
2.3 光触媒反応の既存の数理モデルの整理.....	8
2.3.1 触媒層表面での化学物質の反応メカニズム.....	8
2.3.2 Langmuir-Hinshelwood メカニズムでの反応モデル.....	10
2.3.3 照度の影響を組み込んだ光触媒反応モデル.....	12
2.4 湿度の影響を組み込んだ光触媒反応モデル.....	13
2.4.1 水分子の単層吸着 (Langmuir 型) を考慮したモデリング.....	14
2.4.2 水分子の多層吸着 (BET 型) を考慮したモデリング.....	15
2.5 建材表面の酸化チタン被覆率を考慮したモデル.....	17
2.6 まとめ.....	19
第 3 章 小形チャンバーを用いた光触媒反応性能評価試験	20
3.1 序.....	20
3.2 実験系概要.....	21
3.3 実験装置.....	23
3.3.1 20L 小形チャンバー.....	23
3.3.2 トルエン.....	24
3.3.3 トルエン発生装置.....	25
3.3.4 試験建材.....	26
3.3.5 捕集管.....	27
3.3.6 その他の実験装置.....	28
3.4 トルエンの定量分析.....	30
3.4.1 ガスクロマトグラフィー(GC).....	31
3.4.2 キャピラリーカラム.....	32
3.4.3 水素炎イオン化検出器(FID).....	33
3.4.4 分析方法.....	33
3.5 実験方法及び実験結果.....	34

3.5.1 実験方法	34
3.5.2 バックグラウンド吸着実験.....	36
3.5.3 実験条件	36
3.6 考察	40
第 4 章 TiO₂ とセラミックタイルに対するトルエンと水蒸気の吸着等温線測定試験	42
4.1 序	42
4.2 実験概要	42
4.3 結果と考察	44
4.4 まとめ	45
第 5 章 20L 小形チャンバーを対象とした数値解析概要と流れ場解析.....	46
5.1 序	46
5.2 数値解析の基礎	46
5.2.1 流体シミュレーションの基礎方程式.....	46
5.2.2 乱流モデル	49
5.3 小型チャンバー内流れ場解析.....	57
5.3.1 解析対象空間	57
5.3.2 流れ場解析結果	59
5.4 ナフタレン昇華法による建材表面の物質伝達率測定	60
5.4.1 ナフタレン昇華法	60
5.4.2 実験系概要	61
5.4.3 ナフタレンの成型	61
5.4.4 実験ケース	62
5.4.5 実験結果と放散フラックスの算出.....	63
5.4.6 数値解析結果	65
5.5 考察	66
第 6 章 実験と数値解析を併用したモデルパラメータ同定	68
6.1 序	68
6.2 反応モデル式の数値解析への組み込み.....	68
6.2.1 濃度場の数値解析	68
6.2.2 Passive contaminant の仮定.....	69
6.2.3 数値解析に組み込むための L-H モデルへのアプローチ	70
6.2.4 化学反応モデルを組み込んだ濃度場解析概要.....	71

6.3 L-H モデルのモデル定数同定.....	73
6.3.1 チャンバー試験と CFD 解析を併用したパラメータ同定.....	73
6.3.1.1 モデリング 1:単層 L-H モデル×チャンバー試験.....	73
6.3.1.2 モデリング 2:多層 L-H モデル×チャンバー試験.....	85
6.3.2 チャンバー試験と吸着等温線測定試験、CFD 解析を併用したパラメータ同定.....	86
6.3.2.1 モデリング 3:単層 L-H モデル×チャンバー試験+吸着等温線測定試験.....	87
6.3.2.2 モデリング 4:多層 L-H モデル×チャンバー試験+吸着等温線測定試験.....	96
6.4 考察.....	98
6.5 まとめ.....	100
第 7 章 モデルの予測精度比較.....	101
7.1 序.....	101
7.2 チャンバー試験の再現解析.....	101
7.3 考察.....	105
7.4 まとめ.....	107
第 8 章 総括.....	108
付録.....	110
参考文献.....	117
謝辞.....	123

第1章 序論

人間の居住環境を温熱環境・空気環境共に最適に維持する事は、建築環境工学の分野において最も基本的な条件として追及されてきた命題である。室内空気環境に視点を移せば、建築材料、家具・什器などから発生する VOC(揮発性有機化合物)や、人体起源ならびに微生物起源の臭気物質といった知覚汚染物質が多様に存在しており、GC/MS による分析によれば、数十から数百種類以上の VOC が検出されることも希では無い^{1-1,1-2)}。これらの物質は居住者に不快感を与えると共に、MCS(化学物質過敏症)やシックハウス症候群を引き起こす原因の一つともなっていると指摘されており、すでに様々な規制・対策が行われている¹⁻³⁾。「MCS」に関して、厚生労働省が設置した室内空気質健康影響研究会ではその症例を、『報告されている症候は多彩であり、粘膜刺激症状(結膜炎、鼻炎、咽頭炎)、皮膚炎、気管支炎、喘息、循環器症状(動悸、不整脈)、消化器症状(胃腸症状)、自律神経障害(異常発汗)、精神症状(不眠、不安、うつ状態、記憶困難、集中困難、価値観や認識の変化)、中枢神経障害(痙攣)、頭痛、発熱、疲労感等が同時にもしくは交互に出現する』と示している。また「シックハウス症候群」に関して、同研究会では、『医学的に確立した単一の疾病というよりも、「居住者の健康を維持するという観点から問題のある住宅において見られる健康障害の総称」を意味する用語であると見なすことが妥当である。これまでに得られた知見によれば、(1)皮膚や眼、咽頭、気道などの皮膚・粘膜刺激症状及び、(2)全身倦怠感、めまい、頭痛・頭重などの不定愁訴が訴えの多い症状であることが示されている。その原因については、化学物質等居住環境における様々な環境因子への曝露が指摘されているが、全てが解明されるに至っていない』¹⁻⁴⁾と公表している。皮膚科医師で、シックハウス症候群の研究者である笹川征雄(シックハウスを考える会)は、これまでのシックハウス症候群の実態調査や症例研究をもとにして、2001年にシックハウス症候群の定義と診断基準を発表した。それによれば、シックハウス症候群は、「建築物の室内空気汚染因子による健康障害である」とし、診断基準は「①健康障害発生の確認、②建築物と症状の相関性の確認、③室内空気汚染の確認。」の3項目を満たすこと、としている。その後笹川は、WHO や欧米における考え方に準拠する方がよいとして、シックハウス症候群の定義を「住環境による健康障害」¹⁻⁵⁾と改訂した。

また、厚生労働省はこのシックハウス問題に関する検討会を設置し、住宅内の空気質調査を元に住宅内に多く見られた物質を中心として、物質の人体に対する影響を考慮して13種類のVOCについて、濃度指針値を示している。室内濃度指針値(表 1.1)とは現時点で入手可能な毒性に係る科学的知見から、ヒトがその濃度の空気を一生涯にわたって摂取しても、健康への有害な影響は受けないであろうと判断される上限値を算出したものであり¹⁻⁶⁾、例えばトルエンの場合は

260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07ppm)と設定されている。この基準値は上限値であり、一般的にはその値以下が望ましいが、このように住環境の問題が発生している以上、化学物質を何らかの方法で分解除去する研究や開発により人体への原因物質の曝露対策を考えなければならない。

ところで近年、持続可能社会への移行が重要視されている中で、我々の住環境もサステナブルであることが求められるようになってきている。2015年に国連総会で採択された、持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals :SDGs)では、「持続可能な都市」として人間居住のサステナビリティを向上させることが掲げられている¹⁻⁷⁾。快適な空間を創造・維持するために住環境には様々なテクノロジーが導入されているが、それに比例して維持コストは増加してしまう。限られた資源を長く使い続けるためにも、住環境に費やすエネルギーコストの極度な増加は避けなければならない。そうした趨勢の中で、建築環境工学の視点から今現在求められている住環境の特徴は大別して二つある。一つは温熱環境的・空気環境的に上質で快適な空間を作り出すこと、もう一つはそれらの環境の維持にかかるエネルギーコストを最小に抑えることである。この二つを完全に切り離して考えることは非常に困難である。そこで注目を集めているのがパッシブ制御と呼ばれる制御手法である。このパッシブ制御とは、ファンや空調を用いて空気質を制御するようなアクティブ制御に対して、温度差からくる自然換気や太陽光等の自然エネルギー等を利用した制御手法である。エネルギーコスト削減の観点から、持続可能な住環境の実現のためにはこのパッシブ制御の導入が必要不可欠であると言える。そこで、近年では蛍光灯などの紫外光よりも低いエネルギーで有機化合物を分解する可視光応答型光触媒の研究が行われており、衛生的かつ快適な室内空気環境の実現に向けた製品開発が進められている¹⁻⁸⁾。このような背景のもと、本研究では、光触媒反応を期待して酸化チタン(TiO_2)を担持させた建築材料の実験的な性能評価法を確立すると共に、代表的なVOCの一つとしてトルエンを対象とした室内濃度の低減性能を数値的に定量評価するための、汎用的な工学モデル開発と室内CFD(数値流体力学)解析への統合に取り組むものである。

表 1.1 室内濃度指針値一覧

揮発性有機化合物	室内濃度指針値	設定日
ホルムアルデヒド	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.08 ppm)	1997.06.13
トルエン	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppm)	2000.06.26
キシレン	870 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.20 ppm)	2000.06.26
パラジクロロベンゼン	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	2000.06.26
エチルベンゼン	3800 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.88 ppm)	2000.12.15
スチレン	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.05 ppm)	2000.12.15
クロルピリホス	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.07 ppb) 但し小児は 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.007 ppb)	2000.12.15
フタル酸ジ-n-ブチル	220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppm)	2000.12.15
テトラデカン	330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.04 ppm)	2001.07.05
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (7.6 ppb)	2001.07.05
ダイアジノン	0.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.02 ppb)	2001.07.05
アセトアルデヒド	48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.03 ppm)	2002.01.22
フェノブカルブ	33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3.8 ppb)	2002.01.22
総揮発性有機化合物量 (TVOC)	暫定目標値 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2000.12.15

第2章 光触媒反応のモデル化

2.1 序

「本多—藤嶋効果」と呼ばれる光電気化学反応の発見を端緒とする光触媒研究は既に40年以上の研究蓄積があり、空気浄化や建材のセルフクリーニング技術として建築分野での実用化例も多い^{2-1,2-2,2-3}。しかしながら、その一連の反応系には現時点でも未解明の部分があり、特に建材に酸化チタン(TiO_2)を担持させた場合には、複合建材表面での物理吸着と光触媒反応が同時に作用することになるため、これらの現象を同時かつ精度良く予測する普遍的な数理モデルの提案には至っていないのが現状である。

本章では光触媒反応の反応機構や光触媒の内部構造の基礎について解説する。また、光触媒反応は化学反応であることから、CFD解析を基礎とした汚染物質濃度場解析の壁面境界条件への組み込みを前提とした光触媒反応のモデル化を行う。

2.2 光触媒反応の基礎

2.2.1 光触媒とは

光触媒とは、光を照射することによりのみ触媒作用を示す物質である。一般的に触媒とは、特定の化学反応の反応速度を速める物質で、適切な触媒を用いれば、通常では反応に寄与しないような活性の低い分子を反応させることが可能である。また、反応によって触媒自身の質量は変化しない特長を持っている。光触媒は化学反応の反応速度を速めることから正触媒と呼ばれている。光触媒として使用される物質は酸化チタン(TiO_2)であり、現在この物質に勝るものは見出されていない。その理由としては、半導体のバンド構造にある。図2.1は主な半導体のバンド構造を示したものである²⁻²。0Vの位置が水素発生電位であり、半導体の伝導帯がこれより上(マイナス側)にあることが水素発生の条件となる。一方、水を酸化する電位は1.23Vであり、価電子帯の位置がこれよりも下(プラス側)にあることが水の酸化条件である。この図から酸化チタンのバンドギャップが約3.0 eVであり、CdSeのほうが効率的であることが窺える。しかし、酸化チタンのバンドギャップよりも小さな物質は水の中で光照射により自己溶出現象を引き起こすため、水中では光触媒として機能しなくなる。対して、酸化チタンは自身が水中においても自己溶出しない特異性を持っていることから酸化チタンが光触媒として汎用的に用いられている所以である。本研究でも酸化チタンを建材に担持させている。

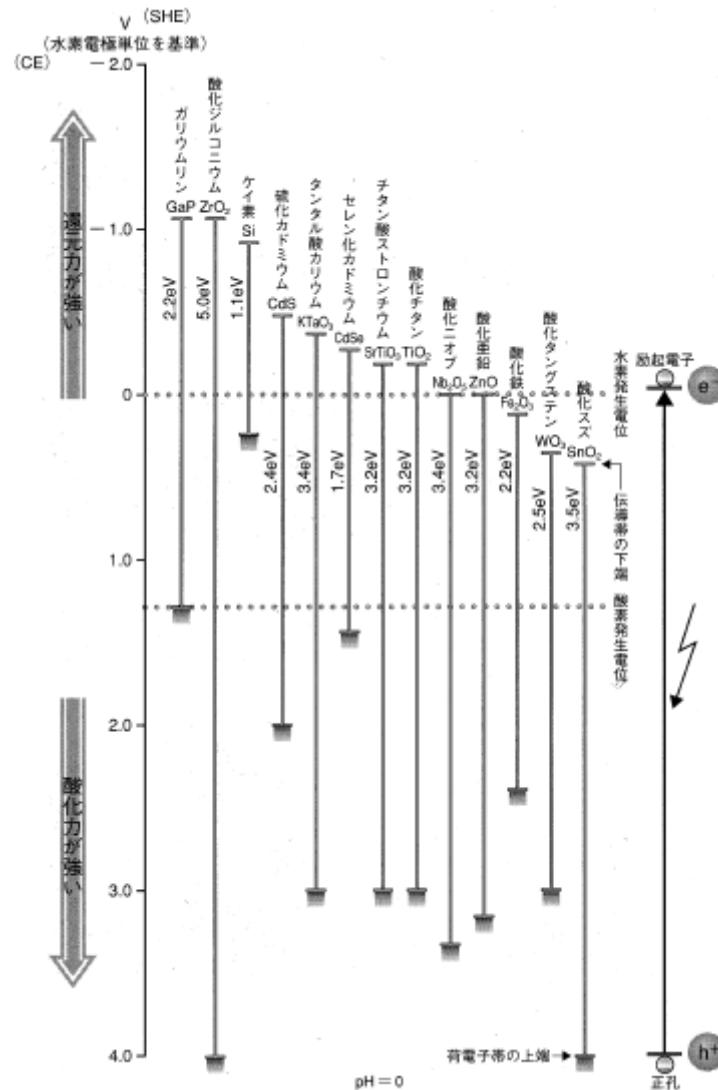


図 2.1 主な半導体のバンド構造図

2.2.2 光触媒反応とは

光触媒反応は、触媒自身は反応の前後では変化しない、所謂、触媒反応であり、光エネルギーを吸収することにより進行する。酸化チタン光触媒反応に利用できる光については、一般的に光の波長が 380 nm 以下の近紫外線のみである。しかし、近年、ルチル型の開発が進んでおり、可視光レベルでも一定の反応の進行が確認されている。

酸化チタンは真性半導体であり、半導体などの結晶性の個体は、原子・分子の離散的な電子の軌道がバンド構造と呼ばれる図 2.2 のような 3 つのエネルギー構造を持つ。

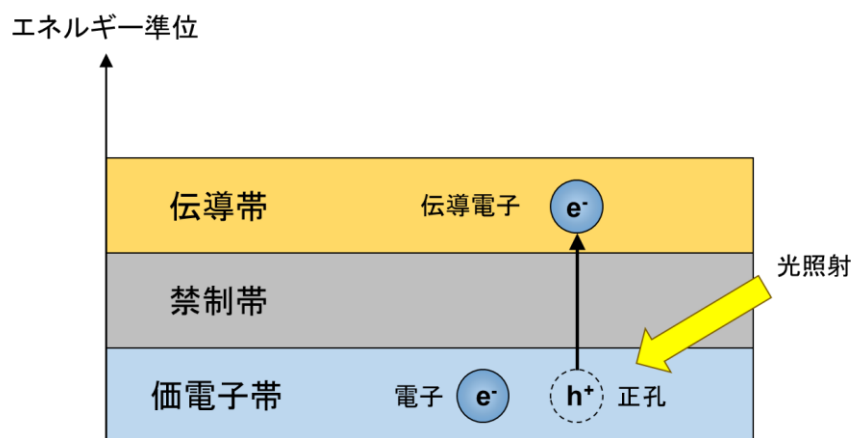


図 2.2 半導体のバンドギャップ図

電子のエネルギーが高い順に伝導帯・禁制帯・価電子帯であるが、禁制帯のエネルギーをもつところには電子は存在しない。価電子帯と伝導帯の間の禁制帯のエネルギー(バンドギャップ)において、真性半導体でキャリアが生じるには、このバンドギャップより大きな光エネルギーを加えることにより、価電子帯にある電子を伝導帯まで引き上げる必要がある。ルチル型の場合、バンドギャップエネルギーは約 3.0 eV であり、バンドギャップに与える光の波長を計算すると、約 413 nm 以下の光を照射すれば、価電子帯の電子が励起され伝導帯まで引き上げられると同時に伝導帯にあがった電子の個数と同じだけの正孔が価電子帯に生じる。このようにして生じた正孔と伝導電子が表面に移動して、正孔が化学物質に移動して酸化を起こし、伝導電子が化学物質に移動して還元し、光触媒表面で表面化学反応を起こす。

光触媒反応の歴史は、水を光により分解することを発見した「本多—藤嶋効果」と呼ばれる光電気化学反応にある。水溶液中に TiO_2 電極と白金(Pt)電極を置き、 TiO_2 に紫外線を照射すると、 TiO_2 電極から酸素、Pt 電極から水素が発生し両電極間に電流が流れた現象である。暗所では反応が生じなかったことから、植物系の光合成の過程とよい相関を持つ。この効果は Nature 紙に論文が掲載された後、第 1 次オイルショックを契機に世界中から注目され、太陽エネルギーとして石油代替エネルギーとして水素を利用する期待が高まった契機であり、さらに植物が二酸化炭素を還元して有機化合物を得ていることから、有機合成反応に利用しようという研究も開始された。現在でも精力的に研究が続けられているが、90 年代から環境中の有害物質などを分解し環境浄化に利用する試みが始まり、強力な酸

化力を活かした有害物質の除去に関する研究開発が継続している。

2.1 節で記述したとおり光触媒反応の詳細なメカニズムは明確にされていないが、2つの基本反応として「酸化分解」と「超親水化」が挙げられている。酸化分解の簡略図を図 2.3 に示す。

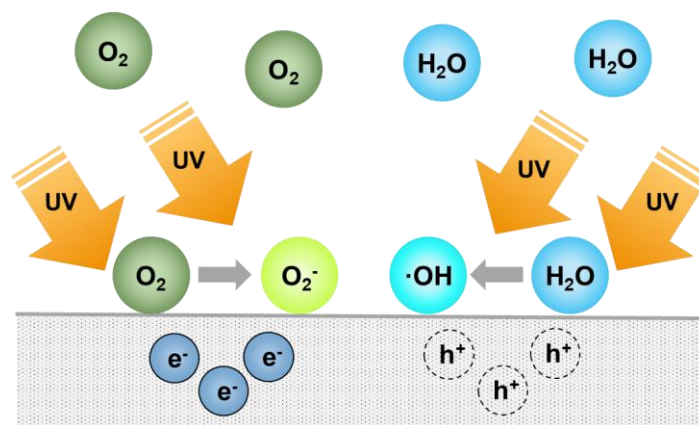


図 2.3 光酸化分解の概略図

光触媒表面に光が照射されることで有機物分解反応が引き起こされ、表面に付着した汚染物質(有機物)が分解される。TiO₂表面上では光を照射することにより励起された伝導電子と空気中の酸素が反応して強力な酸化分解力を持つ O₂^{•-}(スーパーオキシドイオン)と、励起により発生した正孔が空気中の水分と反応して、強力な酸化分解力を持つ・OH(水酸化ラジカル)の2つの活性酸素が生じる。活性酸素により、有機物は酸化分解され、二酸化炭素と水になり自然界へと放出される。この反応は光が照射された量のみで生じる。通常の燃焼反応とは異なり、反応による温度上昇がなく室温の状態で行われる。超親水化の簡略図を図 2.4 に示す。超親水化(光誘起超親水化)は、酸化チタン表面の親水性発現ではなく、酸化チタン表面の水酸基の増加を伴う構造変化に起因するものである。光触媒反応の過程で生成された正孔は、表面に拡散して格子酸素にトラップされ OH ラジカルを生成するか、直接吸着している物質を酸化すると考えられる。

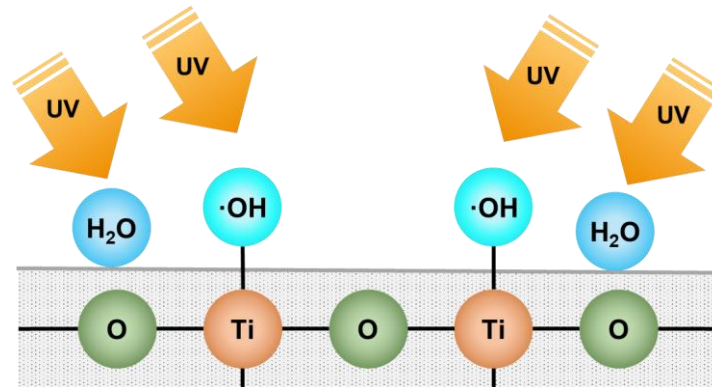


図 2.4 超親水性の概略図

図 2.5 のように正孔が格子酸素にトラップされた際に水が Ti に配位して新たな表面水酸基が形成され、 TiO_2 表面の水酸基密度が増加し、結果超親水性が発揮されるとする説が橋本らによって提唱されている²⁻⁴⁾。本研究では、この酸化チタン(TiO_2)を特殊なバインダーを使用せずに建材表面に担持させたパッシブ型の室内濃度低減建材を対象として、その濃度低減性能予測と数理モデル開発に取り組む。

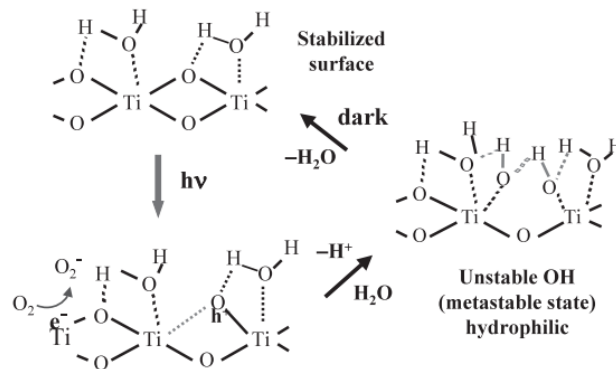


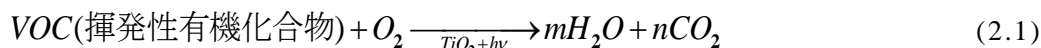
図 2.5 紫外線照射後の酸化チタン表面構造変化

(出典：橋本和仁，入江寛 (2004), pp259)

2.3 光触媒反応の既存の数理モデルの整理

2.3.1 触媒層表面での化学物質の反応メカニズム

光触媒が酸化チタンである場合の光触媒反応は(2.1)式で示される。



この反応は反応物と酸素(または酸素を含有する分子)間の典型的な二分子反応である。一般的な化学反応においては、反応物或いは生成物に関する成分量の時間変化を表す物理量である反応速度が重要な物理量となる。これは濃度のべき関数として表現される。また、光触媒反応は、2.2.2項で説明したとおり、中間生成物であるスーパーオキシドイオン O_2^- と水酸化ラジカル $\cdot\text{OH}$ を生成するので複合反応である。しかし、空気中における水酸化ラジカルの寿命は 1 ms と極めて短く、反応系内に存在するものの観測することが困難である為、今回はラジカル反応の反応速度は考慮しないことにする。つまり、反応物(化学物質)がスーパーオキシドアニオンによって酸化され、水と二酸化炭素を生成する単純反応として光触媒反応を捉え、反応速度を検討していく。触媒表面反応は前節の通り、反応物の吸着→触媒反応→反応物や生成物の脱離の3つの単純過程に分解できる。吸着と脱離を含めてもっとも単純だと思われる過程を、素過程あるいは素反応という。素反応の中で最も遅い素反応があり、他の素反応はそれより十分速い場合、その素反応は律速素反応あるいは律速段階と呼ばれる。律速段階を促進する触媒は理論上反応全体を促進する。しかしながら、触媒反応に律速段階が必ず存在するとは限らず、複数の素過程が同程度に遅い場合も多い。実際の触媒反応では、反応物が触媒に吸着する前の段階、すなわち反応物が触媒に近寄る段階が律速段階になることがよくある。この場合、拡散律速というが、本研究で用いる実験系では攪拌ファンで空気を攪拌するので、拡散は触媒反応に比べると速い反応であると考えられ、本研究におけるこの一連の過程で支配的な反応は光触媒表面反応であると考えられる。光触媒反応は(2.1)式で表現されることから、この反応の反応速度は経験的に反応物の減少量の時間変化もしくは生成物の増加量の時間変化として扱われるので、この反応の反応速度は(2.2)式で表現される。

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[m\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -\frac{d[n\text{CO}_2]}{dt} \quad (2.2)$$

通常、反応速度は濃度のべき乗則として表現されるので(2.3)式のように表現される。

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (2.3)$$

ここで[A]は反応物である揮発性有機化合物 A の濃度[mol/L], k は反応速度定数[mol/kg/s], r は反応速度[mol/L/s], n は反応オーダーとなり, 1/2 オーダー($n=0.5$)やゼロオーダー($n=0$)などが存在する.

しかし, この反応速度式では光照射による影響項が考慮されていない. さらに吸着や脱着による影響も加味されていない為, これらの影響を含めたより精密な反応速度式が実現現象再現の観点から必要不可欠となる. そこで, 吸着等温式や反応速度定数由来の反応速度式の1つとして Langmuir-Hinshelwood メカニズム(以下 L-H メカニズムとする)が挙げられる.

2.3.2 Langmuir-Hinshelwood メカニズムでの反応モデル

光触媒反応の数理モデル化には様々なアプローチがあるが, 対象とする汚染物質の触媒表面への吸着とその後の酸化分解反応に分けて整理されることが一般的である. Langmuir の式を導出するためには, [1]表面上に均質な吸着サイトが存在し, サイトと吸着質の相互作用により吸着が起こる. [2]吸着サイトにはひとつの吸着質のみが吸着できる(多重吸着は起こらない). [3]吸着サイトどうしの相互作用はない(吸着のあるなしがとなりの吸着サイトの吸着には影響しない). この 3 つの仮定が必要である⁽²⁾. また, 吸着脱着の際は, 吸着平衡が成立していることが条件である. つまり, 吸着平衡成立時, 反応物 A の吸着速度と反応物 A の脱着速度が等しい状態にある. 吸着速度 r_{ads} と脱着速度 r_{des} はそれぞれ(2.4)式, (2.5)式で表現される.

$$r_{ads} = k_{ads}[A](1-\theta_A) \quad (2.4)$$

$$r_{des} = k_{des}\theta_A \quad (2.5)$$

ここで k_{ads} は吸着速度定数, k_{des} は脱着速度定数である. 反応物 A は吸着平衡が成立しているので, $r_{ads}=r_{des}$ が成立する. これを被覆率 θ_A で整理すると(2.6)式となる.

$$\theta_A = \frac{K[A]}{1+K[A]} \quad (2.6)$$

ここで K は吸着平衡定数と呼ばれ、吸着速度定数と脱着速度定数の比(= ka/kd)で表される。汚染物質として VOC(本研究ではトルエンを実験に使用)を想定した場合、その光触媒建材表面への吸着現象は Langmuir の吸着等温式より、式(2.6)と同様に式(2.7)で示される。

$$\theta_T = \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} \quad (2.7)$$

ここで、 θ_T は建材表面のトルエンの被覆率[-]、 K_T は吸着平衡定数 [m^3/kg]、 C_T はトルエンの濃度 [kg/m^3]を示す。

トルエンの光触媒反応による分解反応メカニズムはその反応経路を含めて現時点でも完全に解明されている訳ではないが、気相のトルエンは光触媒反応によって発生した活性酸素種によって酸化分解されていると考えるのが通説であり、トルエンと酸素が吸着サイトを共有して両者の吸着現象が同時に同一サイトで生じていると考えるのが妥当である。この場合、物理吸着したトルエンの一部が光触媒反応により酸化分解される反応速度は式(2.8)の様に反応速度定数を用いた二分子反応モデルとして示される²⁻⁵⁾。

$$r = k_0 \theta_T \theta_{O_2} \quad (2.8)$$

ここで、 r は単位面積当たりの反応速度 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]、 k_0 は単位面積当たりの反応速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]、 θ_{O_2} は酸素の被覆率[-]を示す。しかし、今回の実験では、トルエンの濃度に比べて十分な量の酸素が供給されていることからその濃度変化は小さく、 θ_{O_2} は一定値であると仮定できる。そのため、式(2.7)と式(2.8)より光触媒反応モデルは式(2.9)となる。

$$r = k \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} \quad (2.9)$$

ここで、 k は θ_{O_2} の被覆率を内包した新たな反応速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]である。この反応モデルは Langmuir-Hinshelwood 型モデルと呼ばれ、光触媒反応を再現する数理モデルとして広く利用され

ている²⁻⁶⁾。本研究でもこの Langmuir-Hinshelwood 型モデルをベースとしている。

2.3.3 照度の影響を組み込んだ光触媒反応モデル

室内光環境は照度を指標とした設計法が一般であり、JIS 等による室内光環境基準も照度による。室内環境設計への適用を前提とした場合、光触媒反応のモデル化も照度 $E[\text{lx}]$ をパラメータとして組み込むことが汎用性の点で利点が多い。しかしながら、照度の概念には可視光領域の分光放射束の他、人間の感度を示す標準比視感度の情報が含まれており、光触媒反応を律速する物理化学モデルの変数として直接使用することは困難である。そのため、本章では光量子束密度 I [$\text{photons}/\text{m}^2/\text{s}$] と光触媒反応のモデルを整理したうえで、光量子束密度 I と照度 E の関係を明らかにすることで反応モデルへ照度をパラメータとして組み込むことを試みる。

さて、Langmuir-Hinshelwood 型モデルにおける K_T は吸着平衡定数であり、トルエンの脱着と吸着速度の比を示している。これは建材表面濃度と平衡する気相濃度、即ちトルエンの被覆率に関するパラメータである。これに対し、 k は反応速度定数であり、照度変化(即ち光量子束密度の変化)に伴う光触媒反応の変化と直接的に関連するパラメータと云える。

ここでは、David F. Ollis らの先行研究^{2-7,2-8,2-9)}を参考に、反応速度定数 k を光量子束密度 (light intensity or photon flux density) I の関数として式(2.10)で表現する。

$$k_{LH} = a_1 I^\beta \quad (2.10)$$

ここで、 k_{LH} は Langmuir-Hinshelwood 型モデルの反応速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]、 a_1 は比例定数 [$\text{kg}/\text{photons}$]、 I は光量子束密度 [$\text{photons}/\text{m}^2/\text{s}$]、 β は光量子束密度(光強度)により変化するモデルパラメータを示す。この β に関しては David F. Ollis らがパラメータ同定を行っており、一般室内環境中での低光量子束密度 I を想定した場合の値として $\beta=1.0$ が提案されているため、本研究もこの値を採用した²⁻⁸⁾。式(2.10)は光触媒反応が光を吸収することによって生じた励起電子と正孔が再結合することなく酸化還元反応に使われ、反応速度は建材表面に入射する光子数のみに依存する、との前提条件のもとで成立を仮定している。

また、T. himijan ら²⁻¹⁰⁾は、光量子束密度 I は照度 E [lx] の線形関数とみなすことができることを報告している。我々はこの理論を基に、本研究での実験系における光量子密度と照度の変換式を導出し(詳細は付録 A を参照のこと)、照度をモデルパラメータとして組み込んだ L-H 型の酸化分解反応モデルを次の式(2.11)で提案した。

$$r = (aE + b) \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} \quad (2.11)$$

ここでは、照度 0 lx 条件下での物理吸着によるトルエン濃度低減効果を反応速度定数 k に負担させてモデル化した。 a は酸化分解反応に関する速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$] で ($a E = a_1 I$)、 b は物理吸着に関する速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$] である。

2.4 湿度の影響を組み込んだ光触媒反応モデル

光触媒反応は光の強さ（光量子束密度）以外にも、湿度の影響を受けることが多くの研究で報告されている。その影響は大きく分けて2つ考えられる。ひとつは2.2節でも述べたとおり、水酸化ラジカルを生成することによる酸化分解反応である。水酸化ラジカルによる酸化分解反応は非常に強力で、オゾンでも分解不可能な有機物にも作用することが確認されている。しかしながら、水酸化ラジカルの寿命は非常に短く、今回想定するような汚染物質濃度が希薄な環境においてはほとんど作用が期待できないと考えられる。また、光触媒反応による酸化分解が行われた場合、二酸化炭素と水が生成されるまでに様々な有機化合物が生成される。例えば、Augugliaro らの報告によれば²⁻¹¹⁾、トルエンは酸化されベンズアルデヒドやベンゼンとなり、その後プロペンやプロパンを経てアルデヒド系の有機化合物になった後、二酸化炭素や水になるとされている。これらの中間生成物は反応過程で触媒表面上にとどまり、光触媒の性能を低下させる要因となりうるが、空気中に水蒸気から生成される水酸化ラジカルによる浄化が促進されることとなる。しかし、Timothy らの実験によれば 1 ppmv 以下のトルエン濃度ではその影響がほとんど無いことが確認されており、本研究で対象とする室内環境中の希薄な濃度域では、やはり作用しないと考えられる²⁻¹²⁾。

もうひとつは水蒸気の吸着による光触媒反応の阻害である。本来汚染物質が吸着され、光酸化分解が行われるはずの光触媒表面に、空気中に含まれる水分子が汚染物質と吸着サイトを取り合う形で吸着することで汚染物質の吸着を阻害、すなわち光触媒反応を阻害することとなる。酸素の吸着は汚染物質の吸着に影響を及ぼさないとされているが、トルエンと水蒸気は競争吸着の関係にあることが報告されている²⁻¹²⁾。

しかしながら、これまでの既往研究で光触媒反応による有機化合物分解反応における水蒸気の重要性は広く認知されてはいるものの、その関係性を物理的に解明した普遍的なモデルは未だ提案されていないのが現状である²⁻¹³⁾。というのも今回の湿度依存性モデリングの過程でも顕著なように、光触媒反応の湿度依存性は水酸化ラジカルによる酸化分解とその促進、更に吸着阻害といった要素が同時に作用し、それぞれが対象汚染物質濃度、湿度条件によって複雑に変化することが原因として挙げられる。そこで、本研究ではこの複雑な湿度依存性のモデリングに関して、室内空気環境条件下のトルエン分解という観点から水蒸気との競争吸着に対象を絞り、アプローチすることで汎用的な工学モデルを提案し、普遍的なモデル開発への第一歩とする。特に水分子の吸着に関して単層吸着(Langmuir型)と多層吸着(BET型)を想定したそれぞれ二種類のモデル理論を提案する。

2.4.1 水分子の単層吸着(Langmuir型)を考慮したモデリング

水蒸気の吸着現象もトルエンのケースと同様にラングミュアの吸着等温式で表現できると仮定した場合、2.3.2節と同じ手順でそれぞれの吸脱着速度を定式化して、

$$r_{T,ads} = k_{T,ads} C_T (1 - \theta_T - \theta_W) \quad (2.12)$$

$$r_{T,des} = k_{T,des} \theta_T \quad (2.13)$$

$$r_{W,ads} = k_{W,ads} C_W (1 - \theta_T - \theta_W) \quad (2.14)$$

$$r_{W,des} = k_{W,des} \theta_W \quad (2.15)$$

ここで、 $r_{T,ads}$ と $r_{T,des}$ はトルエン分子の吸着及び脱着速度[kg/s]、 $r_{W,ads}$ と $r_{W,des}$ は水分子の吸着及び脱着速度[kg/s]、 k はそれぞれの反応速度定数[kg/s]である。また、 θ_W は水分子の被覆率である。式(2.12)から(2.15)において吸着速度と脱離速度が等しいとしてトルエンと水蒸気の競争吸着を考慮したトルエン被覆率を整理すると、 θ_T は以下の(2.16)式のように表現できる。

$$\theta_T = \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T + K_W C_W} \quad (2.16)$$

ここで K_W は水蒸気の吸着平衡定数[m³/kg]、 C_W は絶対湿度[kg/m³]を示す。

よって、単層吸着を仮定した水蒸気との競争吸着を考慮した L-H モデル(単層 L-H モデル)は式

(2.17)となる

$$r_{mono} = (a_{mono}E + b_{mono}) \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T + K_{W,mono} C_W} \quad (2.17)$$

2.4.2 水分子の多層吸着 (BET 型) を考慮したモデリング

水蒸気吸着における多層吸着のモデルは 1938 年に Brunauer らによって提案された²⁻¹⁴⁾。この吸着等温線は発案者である Brunauer、Emmett、Teller 各人の頭文字をとって BET 型と呼ばれ、水分子を始めとする気体の固体表面への多層吸着 (凝縮) 現象に対するモデルとして用いられている。この BET 型の吸着等温線は、2.3.2 節で言及した Langmuir 型における“吸着サイトにはひとつの吸着質のみが吸着できる (多重吸着は起こらない)”という仮定を拡張して導出される。すなわち、[1] 多層吸着可能である分子に関しては、その分子が吸着するとその分子自体が新たな吸着サイトとして作用する、[2] 多層吸着段階における固体表面からの影響は無視できる (二層以降の水分子に関しては吸脱着エネルギーが一定である)、という二つの仮定が追加される。この BET 型の吸着等温線は二層目以降に働く固体表面からの相互作用を無視するため、固体の細孔表面積を過大評価する傾向にあるが、Langmuir 型では表現できない水分子の複雑な吸着性状を再現可能である。

本節では、より精密な現象再現のために、水分子においては BET 型を、トルエン分子については Langmuir 型を適用した上でそれらの競争吸着を再現したモデルを提案する。つまり、何も吸着していない空のサイトはトルエン及び水分子を吸着可能、水分子が吸着したサイトは水分子のみを吸着可能、トルエンが吸着したサイトは水もトルエンも吸着不可となると想定する。BET 式の導出では、建材上の水分子が $0, 1, 2, \dots, i, \dots$ 層吸着した部分の表面積 $s_{w,i}$ の概念が導入される²⁻¹⁴⁾。同様にトルエンが吸着した部分の表面積を s_T とすると、なにも吸着していない空のサイトの表面積は $s_{w,0} - s_T$ で表すことが可能である。よって、トルエンの建材表面における吸着速度と脱離速度は次の式で表される。

$$r_{T,ads} = k_{ads} C_T (s_{w,0} - s_T) \quad (2.18)$$

$$r_{T,des} = k_{des} s_T \quad (2.19)$$

ここでも同様に吸脱着速度の局所平衡を仮定すると、式(2.18)、(2.19)と被覆率 θ_T の定義 (吸着面積 ÷ 全面積) を考慮して、

$$\frac{s_T}{A} = \theta_T = \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} \frac{s_{W,0}}{A} \quad (2.20)$$

ここで、 A は建材の全表面積である。一方、水蒸気の建材表面 ($i = 1$) における吸脱着速度とその局所平衡はトルエンの場合と同様に次の式で表される。

$$r_{W,ads,1} = k_{W,ads} C_W (s_{W,0} - s_T) \quad (2.21)$$

$$r_{W,des,1} = k_{W,des} s_{W,1} \quad (2.22)$$

$$s_{W,1} = K_W C_W (s_{W,0} - s_T) \quad (2.23)$$

この式 (2.23) における K_W は水蒸気—建材表面間の吸着平衡定数であり、式 (2.16) における K_W と同様の意味を持つ定数であるが、単層吸着のみを考慮した式 (2.16) と多層吸着も考慮した式 (2.23) では異なる値を持つと考えられる。続いて二層目以降における吸脱着速度とその局所平衡を定式化すると、

$$r_{W,ads,i} = k_{W,ads,i} C_W s_{W,i-1} \quad (2.24)$$

$$r_{W,des,i} = k_{W,des,i} s_{W,i} \quad (2.25)$$

$$s_{W,i} = K_i C_W s_{W,i-1} \quad (2.26)$$

この時、“多層吸着段階における固体表面からの影響は無視できる”という BET 式導出における仮定を適用すると、二層目以降の吸着平衡定数が一定になるので、

$$K_i = K_L \quad (i > 2) \quad (2.27)$$

K_L は気相水分子—吸着(液相)水分子間における吸着平衡定数 [m^3/kg] である。よって、式 (2.26) は、

$$s_{W,i} = (K_L C_W)^{i-1} s_{W,1} = \frac{K_W}{K_L} (K_L C_W)^i (s_{W,0} - s_T) \quad (2.28)$$

と変形される. この時、全表面積 A は $s_{w,i}$ の総和を取ったものに等しいので、

$$\begin{aligned}
 A &= \sum_0^{\infty} s_{w,i} \\
 &= s_{w,0} + \sum_1^{\infty} \left\{ \frac{K_w}{K_L} (K_L C_w)^i (s_{w,0} - s_T) \right\} \\
 &= s_{w,0} + \frac{K_w C_w}{1 - K_L C_w} (s_{w,0} - s_T) \\
 \frac{s_{w,0}}{A} &= \frac{K_w C_w}{1 - (K_L - K_w) C_w} \theta_T + \frac{1 - K_L C_w}{1 - (K_L - K_w) C_w} \quad (2.29)
 \end{aligned}$$

式(2.20)と式(2.29)から、

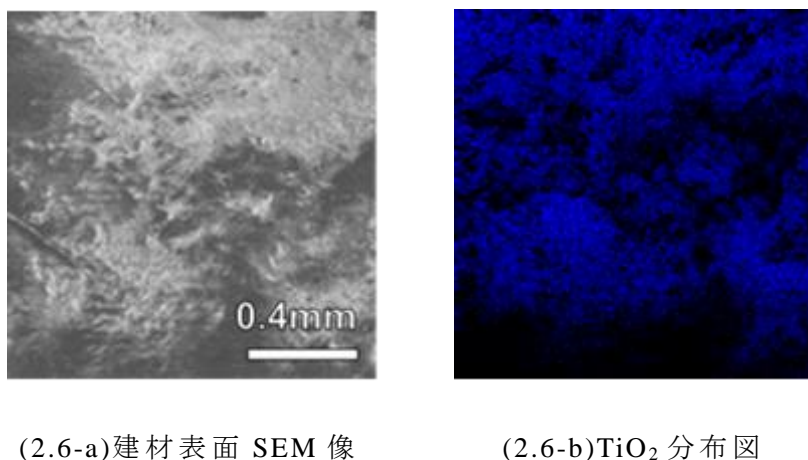
$$\theta_T = \frac{K_T C_T (1 - K_L C_w)}{(1 + K_T C_T)(1 - K_L C_w) + K_w C_w} \quad (2.30)$$

この被覆率 θ_T を採用することで、多層吸着する水蒸気とトルエンの競争吸着を考慮した L-H モデル(多層 L-H モデル)は式(2.31)のようになる.

$$r_{multi} = (a_{multi} E + b_{multi}) \frac{K_T C_T (1 - K_L C_w)}{(1 + K_T C_T)(1 - K_L C_w) + K_{w,multi} C_w} \quad (2.31)$$

2.5 建材表面の酸化チタン被覆率を考慮したモデル

一般に、酸化チタンによる光触媒反応の建築材料への応用では、建材表面が酸化チタンで完全に被覆されることは非常に稀であり、被覆率は表面の一部に留まる. 特に本研究で対象にしている建材は、バインダを使用せず超高速低温溶射技術で TiO_2 を対象建材表面に担持させる溶射法を用いて製作されており、建材表面に担持された酸化チタンが完全にかつ均一に建材表面を覆うことは難しい. すなわち、建材表面は、酸化チタンに被覆された箇所と、基材表面がそのまま表出している箇所より構成されていると見なすことが出来る.



(2.6-a) 建材表面 SEM 像

(2.6-b) TiO₂ 分布図

図 2.6 光触媒建材 SEM 解析結果

本研究で対象とした建材表面の SEM 解析結果を図 2.6 に示す. 図 2.6-a に示す SEM 画像を見ると、建材表面は酸化チタンによって完全に被覆されているわけではなく、基材であるタイル表面上に不均一に分布する様子が確認できる. 図 2.6-b に示す X 線解析結果より、本報で対象とする光触媒建材の酸化チタンの正味の担持率を見積もると約 44% 程度であった.

この結果をもとに、光触媒建材表面を酸化チタンに被覆された部分と、基材がむき出しになっている部分に大別し、各々の表面で生じる反応現象を被覆率で重み付けして線形結合することで、全体の表面反応を記述するモデリングを提案する.

$$r = \zeta r_1 + (1 - \zeta) r_2 \quad (2.32)$$

ここで、 r_1 は酸化チタンに被覆されている領域の反応速度 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]、 r_2 は基材がむき出しになっている領域の反応速度 [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]を示し、 ζ は酸化チタンの被覆率 [-]を示す. この(2.32)式を単層 L-H モデルと多層 L-H モデルにそれぞれ適用する.

酸化チタンに被覆された領域での反応速度は式(2.17)、(2.31)と同様に記述でき、また、基材に対する反応速度を単純な表面吸着現象と大胆に仮定すれば、それぞれ以下の式で表せる

$$r_{\text{mono}} = \zeta r_{1,\text{mono}} + (1 - \zeta) r_{2,\text{mono}} \quad (2.33)$$

$$r_{1,\text{mono}} = (a_{\text{mono}} E + b_{\text{mono}}) \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T + K_{W,\text{mono}} C_W} \quad (2.34)$$

$$r_{2,mono} = b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T + K'_{W,mono} C_W} \quad (2.35)$$

$$r_{multi} = \zeta r_{1,multi} + (1 - \zeta) r_{2,multi} \quad (2.36)$$

$$r_{1,multi} = (a_{multi} E + b_{multi}) \frac{K_T C_T (1 - K_L C_W)}{(1 + K_T C_T)(1 - K_L C_W) + K_{W,multi} C_W} \quad (2.37)$$

$$r_{2,multi} = b'_{multi} \frac{K'_T C_T (1 - K_L C_W)}{(1 + K'_T C_T)(1 - K_L C_W) + K'_{W,multi} C_W} \quad (2.38)$$

ここで、反応速度定数 b 、トルエン-材料間の吸着平衡定数 K_T と水分子-材料間の吸着平衡定数 K_W は対象となる材料に依存する物性値であり、酸化チタンとセラミックタイルで区別する必要がある。 K_L は水分子間の吸着平衡定数、すなわち気液平衡定数である。基材領域における反応量 r_2 には当然酸化分解反応は存在しないため、反応速度定数は b' のみとなる。本研究では、トルエン濃度、照度、湿度、表面酸化チタン担持率を考慮した、式(2.33)の単層 L-H モデルと式(2.36)の多層 L-H モデルについて、20 L チャンバー試験や吸着等温線測定などの実験結果と、数値解析を併用したパラメータ同定を行い、モデリング理論の違いやパラメータ同定のアプローチの違いによる最終的なモデルの予測精度について比較し、議論する。

2.6 まとめ

本章では、光触媒反応の基礎的な反応機構や構造の説明と実際に光触媒反応の数理モデル構築の検討を行った。光触媒反応と化学物質の光触媒表面への吸着脱着のモデルを合わせて表現可能な Langmuir-Hinshelwood メカニズムを適用することで一連の過程を表現可能とした。さらに、触媒表面の吸着脱着現象と化学物質の化学反応に加えて、光触媒反応に寄与すると考えられる光照射および湿度をモデルパラメータとして考慮し、なおかつ湿度および表面酸化チタン担持率をモデルパラメータとして考慮した数理モデルの構築を行った。湿度依存性において重要な水蒸気の吸着に関しては、単層吸着と多層吸着を仮定した2パターンのモデルを提案した。第3章では、20 L チャンバーを対象空間とした汚染物質低減性能実験を行うことで、光触媒建材による濃度低減性能とその濃度・照度・湿度依存性、酸化チタンを担持させたことによる吸着性状の変化を定量的に評価した結果を報告する

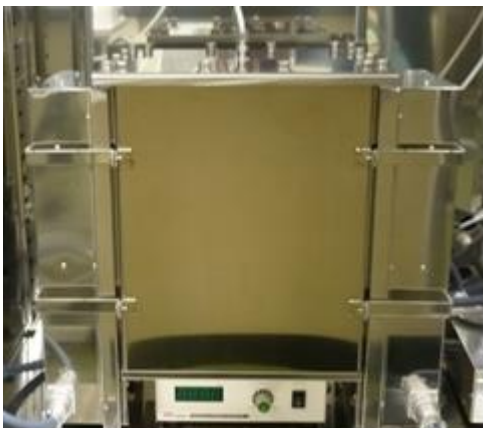
第3章 小形チャンバーを用いた光触媒反応性能評価試験

3.1 序

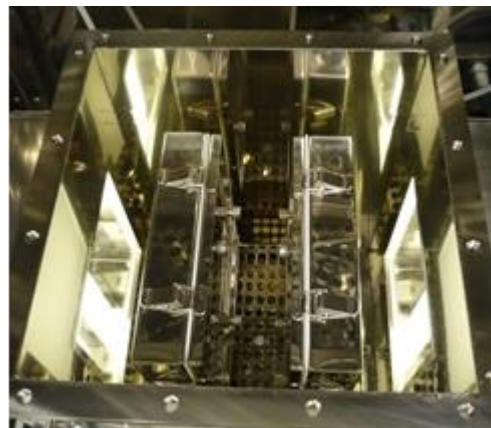
本研究では、室内環境中の揮発性有機化合物(以下、VOCとする)の光触媒反応によるVOCの気中濃度低減性能を定量的に評価するため、ISO16000-9³⁻¹⁾に準拠した小形チャンバーを作成し、揮発性有機化合物低減性能測定実験を行った。本実験の目的は、以下の通りである。

- [1] 光触媒建材を用いてVOCの低減を図る高浄化空調システムの開発
- [2] 酸化チタンを担持させていない建材へのトルエン物理吸着量測定
- [3] 光触媒反応の濃度依存性の検討
- [4] 照度を変化させた濃度低減性能試験の実施
- [5] 光触媒反応の湿度依存性の検討

実験で使用した角型20L小形チャンバー(以下チャンバーとする)の概観を図3.1に、また設計図を図3.2に示す。本実験では、対象とするVOCはトルエンを採用した。可視光応答型光触媒材料(またはセラミックタイル)の試験片をこのチャンバー内に設置し、チャンバー流入口から一定濃度のトルエンを含有する空気を供給する、所謂一定濃度供給法と呼ばれる試験法を採用した。見湯給されたトルエンの一部は建材表面で吸着さらに光照射(10W 蛍光灯を使用)によって誘起される光触媒反応によって酸化分解される。この時チャンバーから排出される空気濃度の差異によって試験建材のトルエンの除去性能を測定する。



(3.1-a)チャンバー外側



(3.1-b)チャンバー内部

図 3.1 チャンバー概観

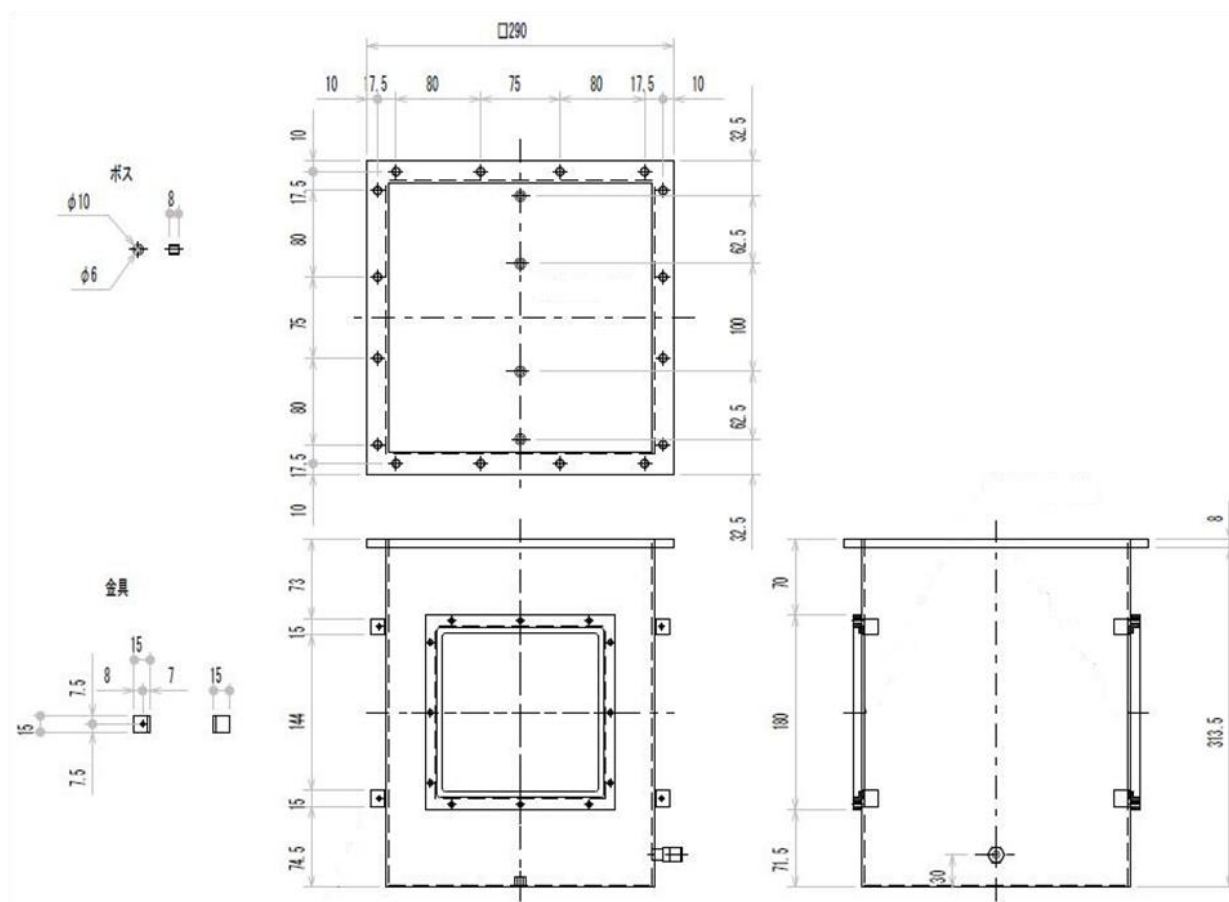


図 3.2 20L 小形チャンバー設計図

3.2 実験系概要

実験概略図を図 3.3 に示す。図 3.3-a は本試験を行う際の配管である。圧縮空気が封入されている専用ポンペから空気を供給する。次に有機物除去管で圧縮空気中に存在する不純物や水分を除去し、Permeater(以下、パーミエータとする)に清浄な空気を供給する。パーミエータは次節で詳細に説明するが、試験用ガスであるトルエンを目標とする濃度に濃度調整し定常的に一定供給させる為の装置であるが故、目標濃度に調整するために必要な希釈用の圧縮空気流量を設定しなければならない。その為、パーミエータに空気を供給する前にマスフローコントローラ(MFC)を設置して希釈用の圧縮空気流量を制御する。パーミエータで調整されたトルエンは、恒温槽内に設置されたチャンバーの流入口に接続されており、チャンバー内で建材への吸着や光触媒反応によりトルエンが分解され、チャンバー上部から排出される。この時、排出直後に排出される際のトルエン濃度を測定する為、トルエンが混入した空気を捕集しなければならない。今回はこの捕集装置に Tenax GR を採用し、サンプリングする。なおチューブを介して捕集するので、チャンバーとの間隔を可能な限り短くしチャンバーと同じ温度条件下で捕集する。つまり恒温槽内に Tenax を設置し捕集する。また、Tenax はガラ

ス管に充填剤を封入した装置なので、チューブを接続しただけではサンプリングは行われず、当然空気を引っ張らなければならない。その為にチャンバー出口後に十分な長さのチューブを介して積算流量計でポンピングする。この積算流量計でポンピングする為に設定する瞬時流量や積算流量は、チャンバー内の換気量から求まる。ポンピング後、有機物除去管を通してトルエン濃度を十分小さくして排出した。図 3.3-b はチャンバー及びパーミエータを換気する際の配管である。チャンバーを換気する場合、ポンベから直接空気を送り込んで換気を行う。チャンバーに圧縮空気に存在する不純物や水分を除去するため、またチャンバー内に存在していたトルエンがそのまま外気に排出されないように、チャンバー前後には有機物除去管を繋いでいる。パーミエータを換気する場合は、MFC で流量を調節しながら換気を行う。前述と同様の理由で有機物除去管も繋いでいる。

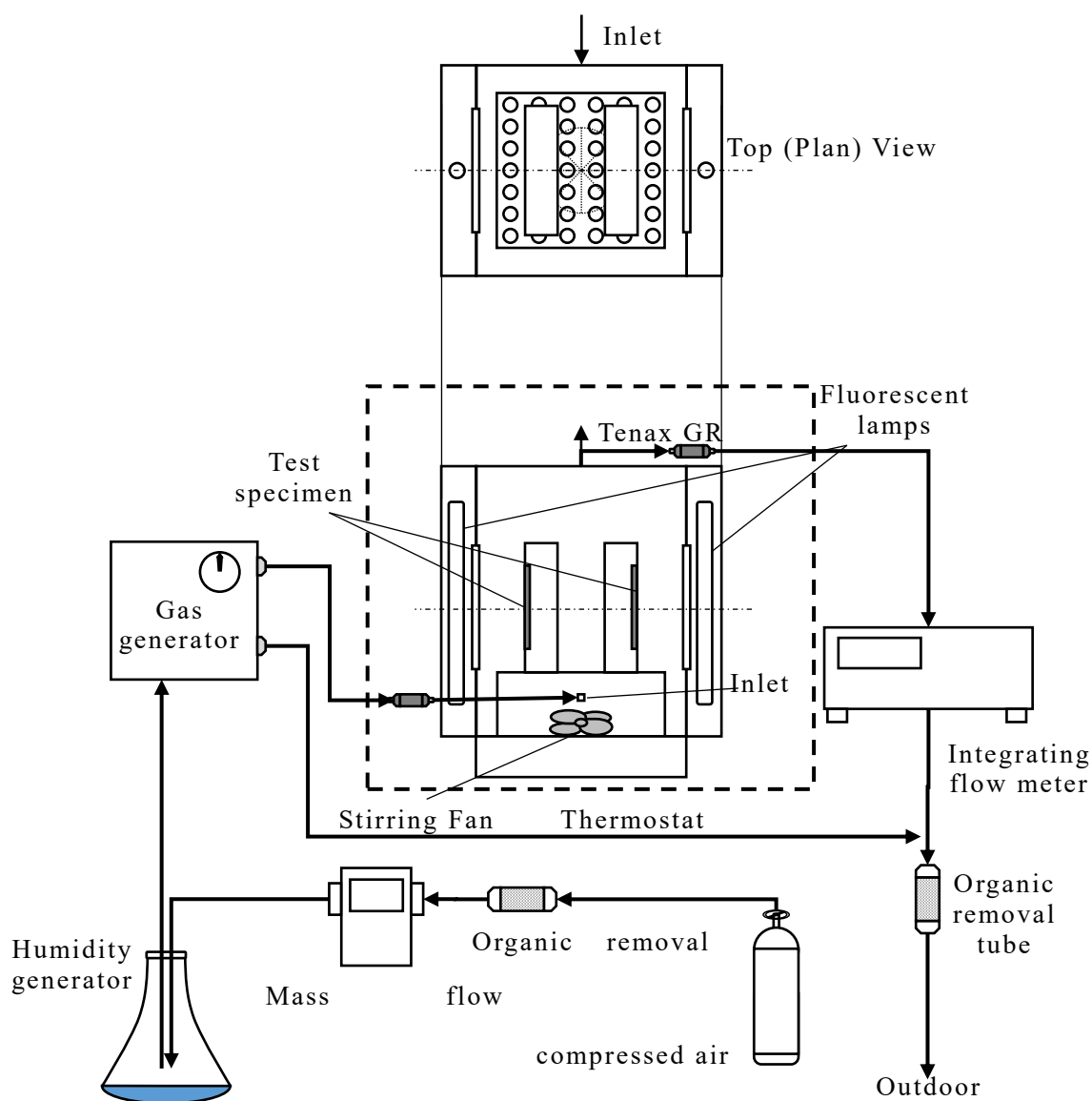


図 3.3-a 実験系簡略図

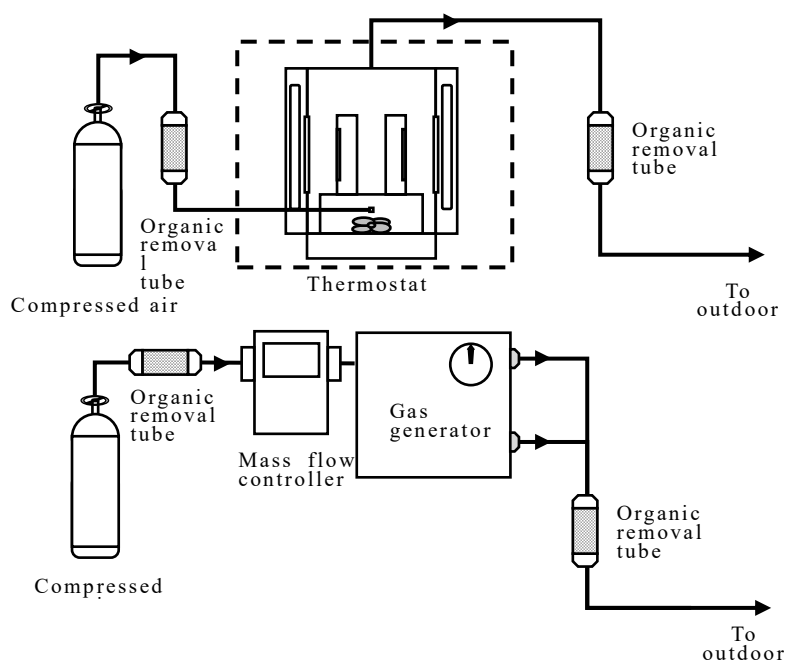


図 3.3-b 換気系簡略図

3.3 実験装置

3.3.1 20L 小形チャンバー

本実験で使用する 20L 小形チャンバー(図 3.1)は、横 250 mm×奥行 250 mm×高さ 320 mm の角型チャンバーである。前面中央部・底面から 30 mm の場所にある外径 6 mm の接続口からトルエンが流入する。チャンバーの底面内側中央部に、ベアリングに攪拌ファンを図 3.4 のように設置した。次に図 3.5 のようにパンチングテーブルを設置し、その上に底面内側から 30 mm、側面内側両端から 12.5 mm のとなるよう、シールボックス(図 3.6)の固定具を設置する。また、チャンバーの側面内側中央部には、147 mm×147 mm のパイレックスガラス製の光透過窓があり、その外側に光源ユニットを装着している(図 3.7)。試験片を取り付けたシールボックスを試験片が外側を向くように設置し、上から天板を付け、ビスで 16 箇所固定した。この天板の中央部にある外径 6 mm の流出口からトルエンが排出される。このチャンバーの底面外側には強磁力マグネチックスターラーが取り付けられており、このスターラーで攪拌ファンの回転数を調整する。光源ユニットには光量調整器が配管されており、これで照度を調整する。チャンバーやパンチングテーブルなどの材質はすべて SUS304 と呼ばれるステンレス鋼製でチャンバー内壁面は鏡面仕上げになっている。試験片をずれないようにする為のシール材はポリテトラフルオロエチレン(テフロン)製で、シール材にトルエンが吸着することはない。同様に、実験装置

間を接続するチューブの材質もテフロン製のものを用い、配管内でトルエンが沈着しないように考慮した。

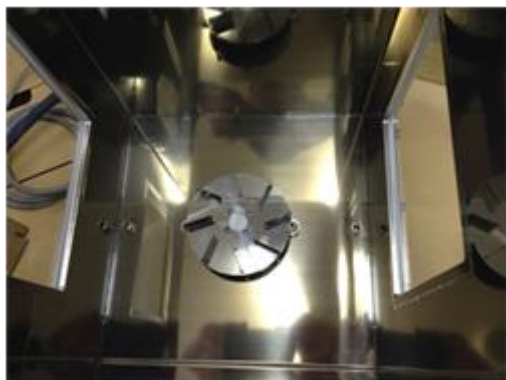


図 3.4 攪拌ファンの設置図



図 3.5 テーブル及び支持台設置図

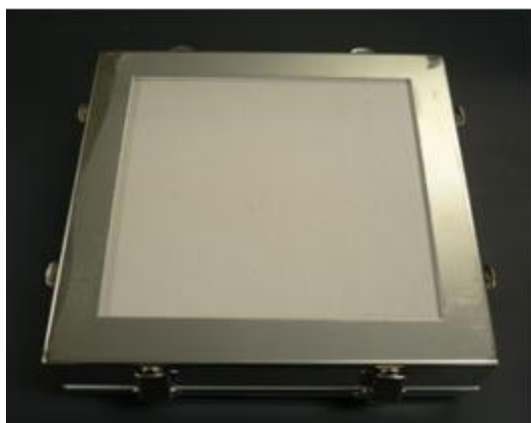


図 3.6 シールボックス

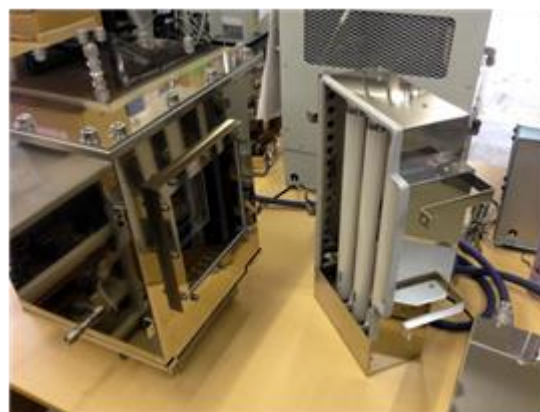


図 3.7 光源ユニットと光透過窓

3.3.2 トルエン

本実験で使用する試験用ガスはトルエンである。トルエンは分子式 C_7H_8 の芳香族炭化水素で、ベンゼンの水素原子の1つをメチル基で置換した構造を持つ。水には極めて難溶であり、アルコール類、油類などに可溶で有機溶剤として広く用いられる。常温で揮発性があり、引火性を有する為、消防法による危険物に指定されている。また、人体に対しては高濃度の存在下では麻酔作用がある他、毒性が強く、毒物及び劇物取締法により劇物に指定されている。塗料や樹脂などの建材の溶剤として用いられトルエンが室内に放散されることがあり、シックハウス症候群の原因物質でもある。

3.3.3 トルエン発生装置

a. パーミエータ

本実験で使用するトルエン定常発生装置はパーミエータ(ガステック社 型番:PD-1B)を使用する(図 3.8). この装置は付属の Permeation tube(以下 P-tube とする)及び Diffusion tube(以下 D-tube とする)をガス発生源とし, 連続的に微量濃度のガスを発生する動的校正用ガス調整装置である. 特長としては,

- [1] 校正用ガス濃度決定に, 対象ガスの重量減少量と希釈ガス量との基礎的な物理量の測定を根拠としている為, 高い信頼性が得られること
- [2] P-tube, D-tube の両方が使用できるため多くの化学物質の微量濃度校正ガスの調整が可能であること(本研究では P-tube を使用)
- [3] 校正用ガスを容易かつ長時間連続発生可能であること
- [4] 広範囲の濃度調整が可能であること

が挙げられる. 以下に, 濃度調整方法の手順を示す.

- [1] パーミエータ側の圧力の設定を行う
 - [2] 電源を入れ P-tube 設置 30 分以上前に, 恒温水槽温度を設定する
 - [3] P-tube をパーミエータ内に装填する. P-tube から安定的にトルエンが指定した浸透速度に達する為に, 校正用ガス濃度調整条件で設定した希釈ガス流量を設定し 24 時間流し続けた後, 実験開始.
 - [4] 実験終了後, P-tube をパーミエータ内から取り出し, パーミエータ内部に滞留しているトルエンを除去する為, 希釈ガス(空気)を 1L/min 程度で 3~5 分間程流し続けて, 全ての電源を切る
-



図 3.8 パーミエータ

b. Permeation tube(P-tube)

P-tube(ガステック, 図 3.9)は, 一定品質のフッ素樹脂管に高純度の液化ガスを封入したもので, 一定温度に保持すると, 液化ガスが単位時間に管壁を浸透拡散してくる量が一定になる. したがって, そこに希釈ガスを一定流量で供給すれば, 校正用ガスを得ることができる.

校正用ガス濃度を変更するには, 以下の方法がある.

- [1] 希釈ガス流量を変更する
- [2] パーミエータの温度を変更する
- [3] 有効長の長さを変更する
- [4] チューブの本数を変更する

有効長とは液化ガスが浸透する長さであり, 本実験では 10cm に固定している. さらに実験で使用するチューブは 1 本と限定されているため, 本実験では校正用ガス濃度の変更を, [1]希釈ガス流量を変更すること, [2]パーミエータの温度を変更することで調整する.



図 3.9 Permeation tube(P-tube)

3.3.4 試験建材

光触媒反応とは, その名の通り触媒反応であり, 光を吸収することにより進行する. 酸化チタン (TiO_2)光触媒反応に利用できる光については, 一般に光の波長が 380nm 以下の近紫外線のみとされてきたが, 近年, ルチル型の開発が進んでおり, 可視光レベルでも一定の反応の進行が確認されている (3-2,3-3,3-4).

前述のとおり、光触媒(TiO_2)を担持させることで室内汚染物質濃度低減を目指した多くの製品が開発されているが、 TiO_2 を担持させる際に用いるバインダにより光触媒反応速度が低下、もしくは基材となる建材の物理吸着性能まで低下する可能性が指摘されている。本研究では、バインダを使用せず超高速低温溶射技術で TiO_2 を表面に担持させる溶射法を用いてセラミックタイルに TiO_2 を担持させた建材を試験片として使用した。この方法は溶融した TiO_2 を超高速で基材に打ち込むため、特殊なバインダを使用せずとも高密度の光触媒皮膜を形成することが可能で、耐久性も検証されている。また、本研究での実験では、ルチル型の TiO_2 を採用することで可視光域の413 nm波長の光に高い光触媒特性を有した可視光応答型光触媒建材(光触媒建材)を対象とした。これは一般的な蛍光灯の光でも光触媒活性を期待するものである。光触媒を担持させたセラミックタイル(フジコー株式会社)は一般的に流通している物であり、サイズは0.147 m×0.147 mである。建材の片面のみ光触媒皮膜を施している。本試験では、酸化チタンを担持させていないセラミックタイルと、二章で言及した約44%の酸化チタン担持率を確認済みの光触媒建材を試験対象とした。



図 3.10 試験片(タイル)

3.3.5 捕集管

本実験では、トルエンをサンプリングする際、捕集管の充填剤を Tenax GR(シーエルサイエンス社製)(図 3.11)を使用した。Tenax GR は 0.5 μm のグラファイトカーボンを Tenax 重合時に 23%配合したものである。

以下に特徴を示す。

- [1] 大気中・水中の微量有機化合物の捕集・濃縮に利用可能
- [2] 短いコンディショニング時間で、ベースラインの安定が得られる
- [3] 最高使用温度が 350 $^{\circ}\text{C}$ と他のポーラスポリマービーズに比べて高く、Tenax 自体に含まれる不純物を可能な限り除去している為、測定精度が高い

[4] 疎水性・熱安定性に優れている

Tenax GR の特性を表 3.1 に示す。

本実験では、実験装置や分析装置に合わせて、図 3.11 のようなガラス管の中に Tenax GR を充填し、サンプリングを行った。サンプリング手法については 3.5 節で詳細に説明する。



図 3.11 Tenax GR(捕集管)

3.3.6 その他の実験装置

その他の実験装置の写真や図は巻末の付録 B に示す。

a. 希釈ガス

希釈ガスは圧縮空気を用いた(圧縮空気ボンベ(容量 8 m³)).

b. 有機物除去管

有機物除去管はジーエルサイエンス社製を使用した(型番:3001-17201)。除去管の中には活性炭が充填されており、圧縮空気内の不純物や水分を除去及び排出する直前でのトルエンの除去に使用した。

c. マスフローコントローラ(MFC)

流量制御装置は、Kofloc 社製の MODEL8500 シリーズを使用した(型番:8500CM-0-2-1)。このマスフローコントローラのフルスケールは 5 SLM であり、1 SLM=1 L/min に換算できる。パーミエータ内に希釈ガスを供給する際、実験で使用する目標濃度に調整する際、希釈ガスの流量制御に用いた。

表 3.1 Tenax GR の特性

重量(容量)	10 g(約 33 mL)
比表面積	25 m ² /g
密度	30 g/cm ³
細孔容積	2.4 cm ³ /g
平均細孔長さ	200 nm
トルエンの破過容量(20 °C)	127,000 mL/mL

d. 温度制御装置

温度制御装置には、恒温槽(アルプ社、型番:ADI-110HLC)と温度調節器(アルプ社、型番:ALP600)を使用した。室内環境に適合するため、恒温槽内を温度調節器により 28 °C一定にして実験を行った。恒温槽内にはチャンバー・光源装置・攪拌ファン回転装置が設置されており、サンプリングの際は恒温槽内にて捕集管でサンプリングを行った。

e. 湿度発生装置

湿度発生装置には、バブリング式のものと同非バブリング式のものを使用し、供給空気の相対湿度が 50%、80%程度を目標としたケースには前者を、20%程度のケースには後者を、それぞれ実験条件に合わせて使用した。バブリング式湿度発生装置には攪拌を促進するモーターが付属しているが、今回は使用せず、ポンベからの乾燥空気を水が入ったタンクに通すのみとしている。非バブリング式湿度発生装置は三角フラスコに穴付のゴム栓を取り付けたものである。流入口と排気口に試験管を取り付けることで、バブリングすること無く一定の湿度の空気を送り出すことができる。また、湿度 0%の実験条件の際にはこの装置を系から取り除いている。

f. 配管

実験系の配管には、主にテフロンチューブを用いた。テフロンは耐熱性・耐薬品性に優れ、テフロンチューブ内のトルエンの沈着がほとんど無く、実験結果に影響がないことから、この実験には適している。

g. 積算流量計

積算流量計は、ジーエルサイエンス社製の SP208-1000Dual シリーズを使用した。チャンバー内の空気をポンピングする際に使用した。また、気体捕集管でトルエンを捕集する際、積算流量計で捕集

する空気のサンプリング積算流量やサンプリングする際の瞬時流量を制御した。

i.光源装置

光源装置は、蛍光ランプ装置と光量調節器である。光源装置には 10W の蛍光ランプを 2 本使用し、出力制御はインバータ方式で、光量の制御範囲は 600~10000lx で制御可能である。

3.4 トルエンの定量分析

トルエン試験本実験では、気体捕集管 Tenax でトルエンが含まれている空気を捕集した後、空気の定量分析を行い、分析結果からトルエンを同定した後、さらに濃度を求める。今回、分析装置としてガスクロマトグラフ(島津製作所, 型番:GC-2014)(図 3.12), 検出器として水素炎イオン化検出器(島津製作所, FID-2014)(図 3.13)を用いてトルエンの定量分析を行った。なおこの分析については、フジコー株式会社に依頼している。



(a) GC-2014 正面

(b) 加熱脱着装置

図 3.12 ガスクロマトグラフ GC-2014



図 3.13 水素炎イオン化装置(FID)



(3.14-a) キャピラリーカラム



(3.14-b) GC

図 3.14 キャピラリーカラム

3.4.1 ガスクロマトグラフィー(GC)

ガスクロマトグラフィー(図 3.12)は、気体や移動相として、カラム(図 3.14)と呼ばれる管の中に保持された固定相と物質の相互作用によって混合物を分離・検出する分析法である。対象とする試料を移動相によって運ばれ、試料中の各成分は「固定相」との相互採用により分離される。固定相との相

相互作用が弱い成分はすぐに固定相から溶出し、固定相との相互作用が強い成分は固定相に長い時間保持される。移動相としてキャリアガスと呼ばれるヘリウムや窒素などの不活性ガスが用いられる。試料はシリンジや計量管などによって一定量が移動相中に導入される。試料の状態としては、GC では試料導入部で試料を加熱気化させることが多く、再現性の良い結果を得るためには、気化の状態を制御することが求められる。

試料は分離部に設置された固定相を保持するキャピラリーカラムにより分離され、検出器でその濃度に対応した信号として検出される。検出器から得られる信号は、クロマトグラムと呼ばれ、専用のデータ処理装置やPCによって処理される。クロマトグラムの保持時間によって定性つまり化合物の種類の同定、そして対象とする成分に対する応答であるピークの高さと面積によって定量つまり対象とする成分の濃度を求める。

3.4.2 キャピラリーカラム

キャピラリーカラム(図 3.14)は、試料中に含まれる混合物を分離する装置中空の熔融シリカ細管の内面に、吸着剤を塗布または化学結合させたものである。キャピラリーカラムの中空トンネルの直径に対して固定相は薄く、中空のためにキャリアガスの圧力損失が少なく、カラム長を長くできる。キャピラリーカラム中の狭いドーナツ状の部分を考えてときに、キャリアガスで運ばれてきた分析種は、瞬時に固定相中と移動相中の濃度が平衡になることが望ましい。しかし実際には、移動相中の固定相の近くにいる分析種の分子は早く固定相に到着するのに対し、中心部にいる分子は、到達までに時間がかかる。一方、固定相に到着した分子は、固定相の表面と内部の濃度差により浸透していくが、固定相表面の分析種がキャリアガスにより運ばれ希薄になると、逆に内部より表面に移動する。キャリアガスの移動速度に対して、相平衡に到達するまでの移動相中と固定相中の移動時間が長いと、ピークが広がることを意味している。

キャピラリーカラム内の固定相の各分析種の保持力は、夫々のピークの保持時間 t_r となって顕れる。保持時間は、カラムの長さやキャリアガスの線速によって変わるので、固定相の保持特性などを比較するために保持係数 k を使用する。保持係数 k は、分析種の保持時間 t_r と固定相に保持されない成分の溶出時間 t_0 から求められる。分析種は移動相中に存在するときは移動相の速さで移動し、固定相中に存在するときは移動しない。保持係数 k は分析種がキャリアガス中にいる時間と固定相中にいる時間の比を示している。 k の大小は、固定相と分析種の親和力の差により生じる。極性の固定相には、アルコールなどの極性物質は良く溶解し大きな保持を得るが、無極性の n -アルカン類はほとんど保持されない。逆に無極性の固定相には炭化水素類は良く保持されるが、強極性物質は保

持が少ないだけでなく、溶解されにくいのでリーディング状のピークになりやすい。

3.4.3 水素炎イオン化検出器(FID)

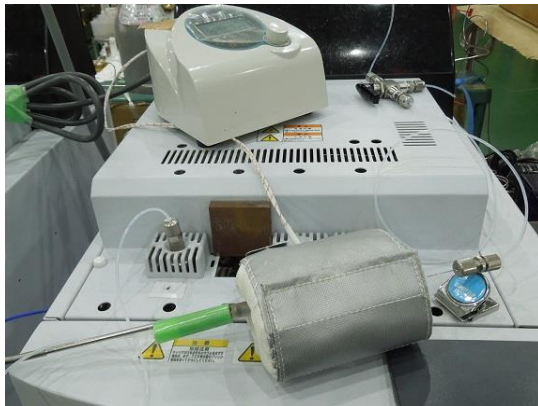
水素炎イオン化検出器は、現在最も多用されている検出器で、ほとんどの有機物に感度がある。水素と空気で形成された水素炎の中にカラムで分離されてきた化合物が入ってくると、その化合物が分解、燃焼する際に一部がイオン化され、コレクターがそのイオンを捕集、検出する。その際、イオン電流を増幅して測定する。FIDの特長としては、安定性・感度の高さから広く汎用的に普及されている。最近の装置では、キャピラリーカラムの使用によるピークの判別がしやすくなったことや、水素や空気などの流量制御の改善、電気系回路のノイズ減少などで、有機物を0.01ngを検出することが可能な場合もある。一方、窒素化合物など無機物はほとんど感度がなく、炭素に酸素やハロゲンなどの水素以外のものが結合された有機化合物には、燃焼による炭素のイオン化が阻害され、感度が低下する。FIDはほぼ炭素数に比例して応答が見られる為、今回のトルエンの定量分析には適している検出器であると言える。また、キャリアガスはN₂を使用しているが、FIDにおける感度は、キャリアガス流量にあまり依存しない。

3.4.4 分析方法

分析手順を以下に示す。

- [1] 捕集管を装置に装着する前に、オープンを昇温させておく。分析装置内(GCとFID)も250℃に昇温しておき温度が安定することを確認する。FIDの点火装置で火が点いていることを確認する。
- [2] 実験でサンプリングを行った捕集管を図3.15-aのように装着する。捕集管の周りを図3.15-aのように包み、加熱脱着装置を280℃まで昇温させて2分間保持する。この過程で、Tenaxにトラップしたトルエンを気化させる。
- [3] キャリアガスN₂をTenaxに流す。この過程で、加熱脱着により気化されたトルエンが、カラム内へとキャリアガスと共に流れこむ。
- [4] GCの温度が安定したことを確認後、で分析を開始する。分析時間は捕集管1本につき約55分要する。
- [5] 分析完了後、図3.15-bのデータ処理機でクロマトグラフを書き出す。

次のサンプルの際は、[2]から行う。クロマトグラフの定量分析結果から捕集管にサンプリングされたトルエンの濃度を算出する。



(3.15-a) 加熱脱着装置の接続図



(3.15-b) データ処理機

図 3.15 GC 分析装置

3.5 実験方法及び実験結果

3.5.1 実験方法

実験条件を表 3.2 に、各実験 Case の一覧を表 3.3 に示す。

どの Case においても 20 L チャンバーの換気回数は 0.5 回換気[1/h]とする。この換気回数は清浄な空気が 20 L チャンバー内で 1 時間に何回外気と入れ替わるかを表現している。また、室内環境を想定した実験であるため、建築基準法令に従って設定した。

実験方法を以下に示す。

- [1] P-tube は冷蔵庫で保存しており、結露を防ぐために 30 分ほど常温で放置した。MFC, 積算流量計, 恒温槽, パーミエータの電源を ON にし, パーミエータのメモリを目標の温度に設定した。設定温度に達するのに要する時間は 30 分である。設定温度まで上昇し, 温度が安定したことと配管が換気系であることを確認後, パーミエータに P-tube を装填した。
- [2] 光源ユニットの電源を ON にし, 目標照度になるように設定した。
- [3] (湿度調整が必要な Case の場合)湿度発生装置内の水量を想定湿度に合わせて調節した。
- [4] チャンバー内からシールボックスを 2 つ取り出し, アルコールで軽く拭いた後, 建材をそれぞれに設置し, チャンバー内に戻した。
- [5] 攪拌ファンの電源を ON にして, ファン回転数 1000 rpm に設定した。
- [6] P-tube からトルエンが定常発生するのに 24 時間要する為, また実験中の建材の含水率を

なるべく平衡に保つため、配管を実験系に繋ぎ変えた後、MFC で希釈空気流量を 1.0 L/min に設定し、積算流量計を 167 mL/min に設定、チャンバー内に混合空気が送り込まれた状態で、装填開始から 24 時間以上放置した。

- [7] 約 23.5 時間後、[8]で用いる捕集管を冷蔵庫から取り出し、恒温槽内に保管しておく。以下、サンプリングを行うごとに、次のサンプリングで用いる捕集管を恒温槽内で保管する。
- [8] [6]から 24 時間以上経過していることを確認した後、初めにチャンバー給気濃度を計測するため、積算流量計を一旦停止し、捕集管をチャンバー流入側の管に接続した。積算流量計の設定は瞬時流量を 167 mL/min、積算流量を 5 L に設定しサンプリングを行った。そのため、サンプリング時間はおおよそ 30 分となる。このときの給気濃度を C_0 とした。
- [9] 初期濃度 C_0 サンプリング終了後、一旦積算流量計を停止し、配管を実験系に接続し直した。積算流量計で一定流量 167 mL/min に設定し、再び積算流量計を作動させ、一定流量チャンバー内にトルエンを供給した。サンプリングが完了した捕集管は、捕集管下部をキャップで、上部は専用の蓋で閉じ、トルエンが気化して漏れないようにした。専用のプラスチックのケースに入れ、冷蔵庫で冷蔵保管した。
- [10] 6 時間後、積算流量計を一旦停止させチャンバー出口側すぐに捕集管を接続し、[8]と同様の条件で積算流量計を設定し、チャンバー出口濃度を計測した。計測後は[9]と同様に冷蔵保存した。このときの排気濃度を C_1 とした。
- [11] 12 時間後、24 時間後も[8]と同様の作業を行い、捕集管を冷蔵保存した。それぞれの時間でサンプリングを行った時の排気濃度を C_2 , C_3 とした。
- [12] 24 時間後の測定を行ったすぐ後に、給気濃度の変動がないか調べるため、[8]と同様の作業を行い、捕集管を冷蔵保存した。このときの給気濃度を C_0' とした。
- [13] 5 本のサンプリング終了後、積算流量計・MFC を停止させた。
- [14] 配管を換気系に繋ぎ変え、ポンベ 2 次圧を 0.3MPa でチャンバー内に直接空気を送り込み 5 分以上換気を行った。同時に、P-tube をパーミエータ内から取り出し専用のケースに入れ、冷蔵庫で冷蔵保管した。また、パーミエータ内に滞留しているトルエンを除去する為、MFC で流量を 1.00 L/min に設定しパーミエータ内の換気を 10 分以上行った。
- [15] 換気終了後、攪拌ファン・パーミエータ・MFC の電源を OFF にして、ポンベを閉めた。
- [16] 実験に用いた捕集管 5 本と、実験に用いずそのまま冷蔵保存していた捕集管 1 本の計 6 本が入ったケースを厳重に梱包し、分析を依頼している会社に発送した。

表 3.2 実験条件

恒温槽温度(雰囲気温度)	28 °C	チャンバー側流入流量	167 mL/min
恒温槽湿度(雰囲気湿度)	0%	サンプリング瞬時流量	167 mL/min
希釈用空気相対湿度	0~70%	サンプリング時間	30 min
試験片負荷率	2.2 m ² /m ³	サンプリング積算流量	5.0 L
攪拌ファン回転数	1000 rpm	換気回数	0.5 回/h
照度	0~1500 lx	VOC(トルエン)濃度	0~1400 µg/m ³
希釈空気流量	1.0 L/min	パーミエータ温度	35 °C

3.5.2 バックグラウンド吸着実験

本試験を行う前に、チャンバー及びその他実験器具にトルエンの吸着がないか確認する試験を行った。その結果を表 3.3 に示す。表 3.3 のトラベルブランクとは、実験に使わずそのまま冷蔵庫に保管していた捕集管から測定したトルエン濃度である。すべての実験 Case でこのトラベルブランクは測定しており、今後示す値はすべてトラベルブランクの値を、実際に分析結果として与えられた値から差し引いたものである。給気濃度と各時間での排気濃度を比べると、比較的安定した値を示していることがわかる。給気濃度が 317 µg/m³ に対して、 $t=12$ h での排気濃度が 353 µg/m³ と排気濃度が 36 µg/m³ 上昇しているが、これはパーミエータから供給される混合空気の濃度に若干のばらつきがあるためと考えられる。 $t=4$ h で 313 µg/m³, $t=24$ h で 292 µg/m³ と、濃度が低減しているが、 $t=12$ h の増加分を考えると±5%程度と誤差範囲と考えることが妥当である。本研究では、チャンバーのバックグラウンド吸着分は、光触媒建材を対象とした場合の濃度低下よりも十分に小さい値であり、無視可能と判断した。

表 3.3 バックグラウンド吸着実験結果

建材	なし
建材表面照度	0lx
トラベルブランク [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	69
$C_0(C_{in}, [\mu\text{g}/\text{m}^3], t=0)$	317
$C_1(C_{out} [\mu\text{g}/\text{m}^3], t=4\text{h})$	313
$C_2(C_{out} [\mu\text{g}/\text{m}^3], t=12\text{h})$	353
$C_3(C_{out} [\mu\text{g}/\text{m}^3], t=24\text{h})$	292

3.5.3 実験条件

本試験での実験条件を整理して表 3.4 に示す. また, 以降記述する $C_{T,in}$ は給気濃度, $C_{T,out}$ は排気濃度を示す. 表に示している吸排気濃度は各測定値の平均値としている. 試験建材によるトルエン濃度の低減率は式(3.1)を用いて評価した.

$$\eta = \frac{C_{T,in} - C_{T,out}}{C_{T,in}} \quad (3.1)$$

また, チャンバー内部の完全混合系を仮定、すなわち質点系を想定することでチャンバー試験の結果から式(3.2)を用いて反応速度 r_{EXP} [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]を算出することが可能である.

$$r_{EXP} = \frac{Q}{A} (C_{T,in} - C_{T,out}) \quad (3.2)$$

ここで, Q は体積流量 [m^3/s], A は建材表面積 [m^2]である. しかし, この算出式を導出する過程として, CFD に導入されるこの反応モデルは触媒層のみで生じる化学反応モデルであり, 厳密には, モデルの反応速度はその反応面での時間変化による濃度変化で表現するべきである. しかし, この実験では濃度の情報は流入側と流出側しか得られず, 触媒層表面の濃度の情報を得ることは不可能である. つまり触媒層表面で反応による濃度差の情報は得られない. また, このチャンバーは, 流

通式リアクタのような流入側から流出側にトルエンが到達するまでに触媒層が一様に存在する構造ではなく、複雑な構造上の理由から触媒層表面でのトルエンの局所流量の情報を得ることが不可能である。しかし本実験では、攪拌ファンにより流入口から流入してきたトルエンの混入した空気を常に攪拌し、容器内に瞬時に混合が完全に進み、トルエンが均一に分布している完全混合状態であると設定している。つまり、完全混合であるということは実験で用いるチャンバーのような複雑形状ではなく、単純に仮想的な面積が建材の表面積 A と等しい光触媒性能を持った透過膜を持った簡易的な仮想モデルを考え、濃度差が生じる要因としては単に希釈したトルエン混合空気が、給気濃度 $C_{T,in}$ で透過膜を流量 Q で通過し、その通過過程で瞬時に光触媒反応が生じ、流出した濃度は $C_{T,out}$ として排出されるモデルによると置き換えることも可能である。そのモデル内における単位時間当たりのトルエンの質量変化量は、濃度変化分に体積流量を乗じたものと考えられる。さらに建材の単位面積当たりの性能として、反応速度 r_{EXP} を求めている。

表 3.4 トルエン濃度低減性能試験ケース一覧

Case	温度 (°C)	試料負荷率 (m ² /m ³)	換気回数 (回/h ⁻¹)	TiO ₂ 担持率 (-)	湿度 (%)	照度 (lx)	トルエン 平均供給濃度 (μg/m ³)							
1	28	2.2	0.5	0 (セラミックタイル)	0	0	196							
2							275							
3							353							
4							358							
5							733							
6							317							
7				0	0	0.44 (光触媒建材)	0	0	84					
8									356					
9									477					
10									1428					
11									600	0	0.44 (光触媒建材)	0	0	128
12														131
13														134
14														163
15				600	0	0.44 (光触媒建材)	0	0	379					
16									412					
17									393					
18									284					
19									347					

3.6 考察

表 3.5 に小型チャンバーを用いた一定濃度供給試験各ケースの結果を示す。TiO₂ を担持させていない基材である($\zeta = 0$)セラミックタイルのみをセットし、給気トルエン濃度を変化させた実験ケース (Cases 1 から Case 5) では、トルエン濃度の低減率は 0.1~0.2 となった。セラミックタイルをセットした条件で湿度を変化させたケースは、実験データの欠損のため湿度 50%での測定結果 (Case 6)のみが得られたが、低減率は 0.07 と乾燥空気条件時よりも大きく性能が低下した。Case 2 の結果を考慮すると、実験結果のばらつきの範疇である可能性はあるものの、湿度による影響が示唆された。この点を定性的に判断するためには湿度条件に関してより多くの測定点の結果が必要である。一方セラミックタイルに酸化チタンを担持させた建材 (本研究では $\zeta = 0.44$) を対象として、給気トルエン濃度を変化させた実験ケース (Cases 7 から Case 10) では、トルエン濃度低減率は 0.2~0.3 程度の結果となった。Case 1 から Case 5, Case 7 から Case 10 の実験ケースは照度ゼロ、相対湿度ゼロの条件であり、基材であるセラミックタイルならびに酸化チタンへのトルエン物理吸着性能を議論するための実験ケースである。セラミックタイルに酸化チタンを担持させることで、物理吸着性能が若干向上することが確認された。湿度 0%の設定条件の下、段階的に照度を変化させた実験ケース (Case 11 から 14) では、照度 600 lx の設定条件でトルエン濃度の低減率は 0.7 程度であり、照度 1000 lx や 1500 lx の条件下ではトルエン濃度の低減率は 0.92 ならびに 0.96 となり、光触媒反応による大きなトルエン濃度低減効果を確認した。照度を増加させると共に、トルエン濃度の低減効果も大きく評価される傾向も確認され、照度 1500 lx 条件下ではほぼ perfect sink と見做しても良い低減性能が確認できた。また、照度 0 lx の条件下で一定のトルエン濃度低減量が確認され、光照射に伴いトルエン濃度低減効果が大きく評価されたことから、対象建材表面では、物理吸着と酸化分解反応が同時に生じていることが確認できる。一方、湿度条件を段階的に変化させた実験ケース (Case 15 から 19) では、相対湿度の上昇に伴い、急激にトルエン濃度の低減効果が低下した。トルエン濃度低減率は、相対湿度ゼロの条件で 0.69, 相対湿度 13%程度の条件で 0.34 となり、相対湿度 70%程の条件では低減率は 0.05 となった。高湿度条件下では、酸化分解反応だけでなく、物理吸着に伴うトルエン濃度低下効果も確認出来なくなり、Case 6 の結果も鑑みると、明らかに水蒸気とトルエンとの競争吸着の影響が確認できる。以上の結果から、建材によるトルエン濃度低減反応は、セラミックタイルと TiO₂ への物理吸着、光照射によって促進される TiO₂ 上で起こる酸化分解反応によって構成され、さらに湿度とトルエンの競争吸着によるトルエン濃度低減性能に対する阻害効果が存在すると推測できる。

表 3.5 トルエン濃度低減率および反応速度

Case	$C_{T,in}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	$C_{T,out}$ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	η [-]	r_{EXP} [$\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$]
1	196	149	0.24	2.98×10^{-12}
2	275	249	0.09	1.65×10^{-12}
3	353	286	0.19	4.32×10^{-12}
4	358	312	0.13	2.96×10^{-12}
5	733	620	0.16	7.30×10^{-12}
6	317	293	0.07	1.51×10^{-12}
7	84	60	0.29	1.54×10^{-12}
8	356	255	0.28	6.43×10^{-12}
9	477	378	0.21	6.37×10^{-12}
10	1428	1005	0.30	2.72×10^{-11}
11	128	41	0.68	5.78×10^{-12}
12	131	41	0.69	5.62×10^{-12}
13	134	11	0.92	7.89×10^{-12}
14	163	6	0.96	1.01×10^{-11}
15	379	120	0.69	1.66×10^{-11}
16	412	273	0.34	8.92×10^{-12}
17	393	341	0.13	3.35×10^{-11}
18	284	252	0.12	2.09×10^{-12}
19	347	307	0.05	2.58×10^{-12}

第4章 TiO₂とセラミックタイルに対するトルエンと水蒸気の吸着等温線測定試験

4.1 序

チャンバー試験で測定した反応量をもとに、式(2.33)～式(2.35)からなる単層 L-H モデルと、式(2.36)～式(2.38)からなる多層 L-H モデルのパラメータ同定が可能である。しかし、チャンバー試験の結果は建材表面における吸着現象を直接観測した物ではないため、その結果のみを用いて同定したパラメータ、特に各種吸着平衡定数 K については大きな誤差を含む可能性が高い。そのため、別途に吸着等温線測定試験を実施した際の結果と比較することが重要であるが、実際にその差異について議論している例は少ない⁴⁻¹⁾。よって、本研究ではトルエンと水蒸気の、酸化チタンとセラミックタイルに対する吸着等温線測定試験を実施し、6章で行うパラメータ同定においてその影響を議論する。

4.2 実験概要

本試験ではモデリングの対象であるトルエンと水蒸気について、光触媒建材を構成する酸化チタンとセラミックタイルに対する吸着等温線を対象とした計 4 ケースの測定を行った。本試験は Micromeritics 社の細孔分布測定装置である 3Flex を用いて実施された。装置全体の概略図を図 4.1 に、装置の外観を図 4.2 に示す。

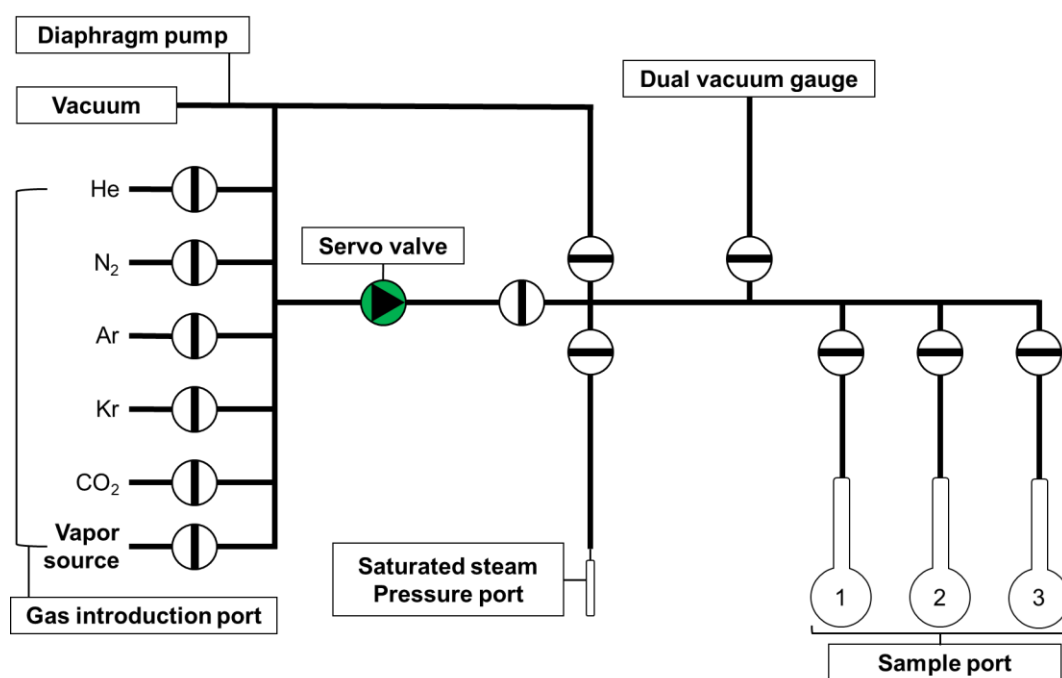


図 4.1 実験装置概略図



図 4.2 実験装置外観

この装置は、サンプルを挿入した試験管を装置にセットし、測定対象となる気体を各測定圧力における平衡状態になるまで注入した時のサンプルの重量変化を測定することにより吸着量を測定するものである。混入物やサンプルへの付着物による影響を排除するために、各ケースは以下の手順で試験を行う。

- [1] 測定対象となる気体の蒸気源(液体トルエン or 水)を蒸気コンテナに挿入し、液体窒素を用いて凝固、融解を繰り返すことで液中の空気を排出した。
- [2] 試験管を洗浄し、100 °Cで2時間過熱した。
- [3] サンプル(酸化チタンとセラミックタイル)を5 g程度挿入し、110 °Cで2時間真空引きした。
- [4] サンプル+試験管の重量を測定した。
- [5] 試験管を3Flexにセットし、解析を開始した。

なお、サンプルとして挿入する酸化チタンについては担持させる前の粉末状の物を使用した(Tayca, MT-500B, 図 4.3)。セラミックタイルについては光触媒が担持される表面を保持し、建材内部の二次

構造が破壊されないよう配慮しつつ 3 mm 程度 (± 0.5 mm) に砕いたタイル片 (図 4.4) をサンプルとして扱っている。

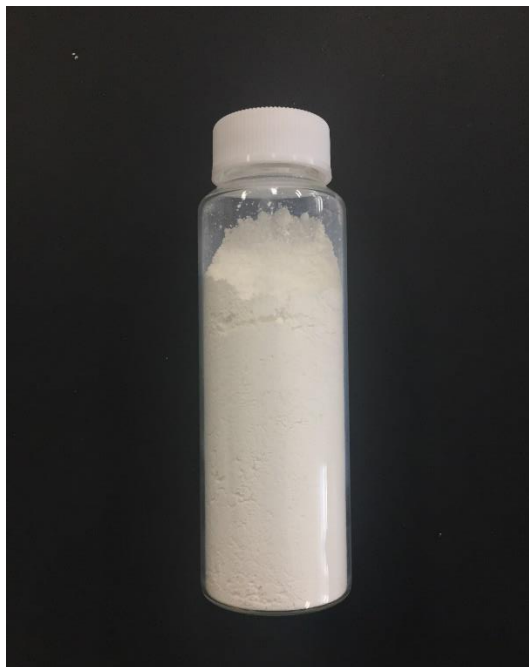


図 4.3 酸化チタン粉末

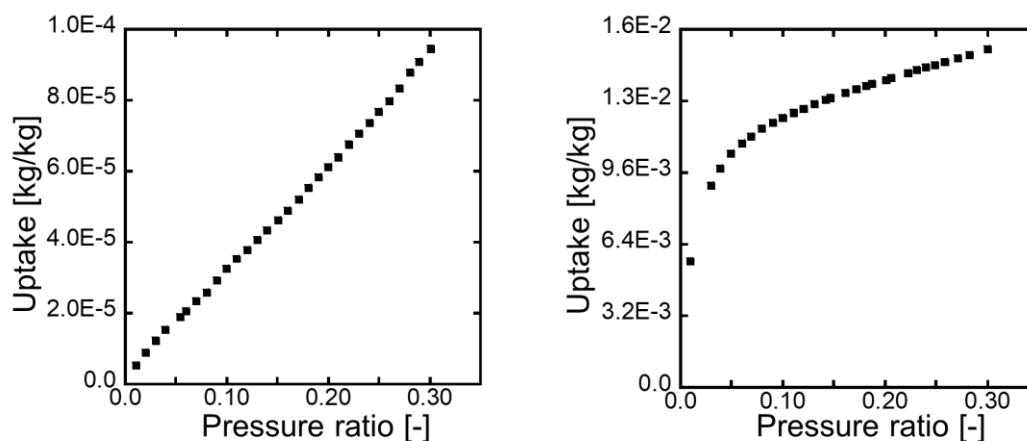


図 4.4 セラミックタイル片

なお、今回の測定は室内環境程度の条件を想定しているため、298 K の温度条件で測定を行った、同様の理由で、トルエンに関しては相対圧が 0 から 0.3 程度の低濃度領域、水蒸気に関しては 0 から 1 の範囲 (相対湿度 0%~100%) を対象として測定を行った。

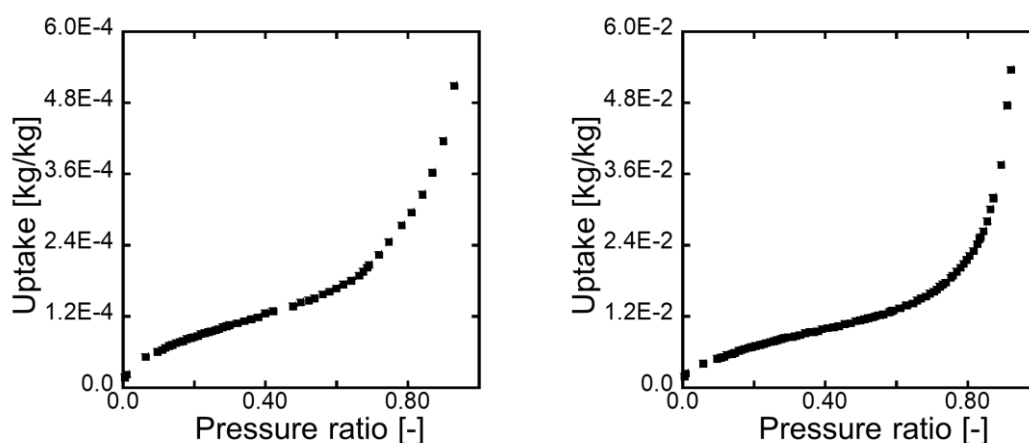
4.3 結果と考察

図 4.6、4.7 に各ケースの吸着等温線の測定結果を示す。セラミックタイルへのトルエン吸着量 (図 4.5-a) は、この相対圧範囲では直線的に変化しており、吸着等温線としてほぼ線形モデルで記述できる領域と言える。酸化チタン粉末に対するトルエン吸着量 (図 4.5-b) は低相対圧領域で急激に上昇した後、平衡 (飽和) に向かう傾向が確認できる。これは単層吸着であるラングミュア型の吸着等温線によくみられるプロファイルである。一方、図 4.6 に示す水蒸気に関する吸着等温線では、セラミックタイルならびに酸化チタン粉末の両者ともに BET 型によくみられる二つの領域で特徴づけられるようなシグモイド型の吸着等温線を示している。この結果から、トルエンにはラングミュア型の吸着を、水蒸気には BET 型の吸着を想定した多層 L-H モデルのモデリング理論の妥当性が確認された。しかし、単層 L-H モデルでもある程度の再現が可能であると推測でき、以降はこの結果を踏まえてモデリングの比較を行っていく。



(4.5-a)トルエン-セラミックタイル(4.5-b)トルエン-酸化チタン

図 4.5 トルエン吸着等温線



(4.6-a)水蒸気-セラミックタイル(4.6-b)水蒸気-酸化チタン

図 4.6 水蒸気吸着等温線

4.4 まとめ

本章では光触媒建材を構成する素材である酸化チタンとセラミックタイルを対象として、トルエンと水蒸気の吸着等温線を測定した。この結果から、単層 L-H モデルと多層 L-H モデルのモデル理論の妥当性が確認できた。次章では、CFD の基礎理論やモデルパラメータ同定のベースとなる解析について解説する。

第5章 20 L 小形チャンバーを対象とした数値解析概要と流れ場解析

5.1 序

第3章で示した小形チャンバー試験において、測定できるトルエン濃度は給気および排気に限定されるため、実験結果から修正 L-H モデルのモデル定数を同定する際には、完全混合を仮定した反応速度 r_{EXP} を用いることになる。しかし実際にはチャンバー内で不均一な流れ場および濃度場が形成されていることは容易に推測でき、それらを考慮することで本研究の目的である室内汚染物質濃度の低減性能を数値的に精度良く定量評価することが可能となる。そのため、20 L 小形チャンバーに形成される不均一な流れ場、汚染物質濃度場の把握が最も重要な課題であり、CFD 解析をベースとした予測方法を用いる点では正しい計算モデルを用いた正確な数値解析が求められる。従って、本研究では商用 CFD 解析ソフトである ANSYS FLUENT を使用し、物質輸送解析のための流れ場解析、Passive scalar 輸送方程式による汚染物質輸送の解析を実施する。

本章では、本研究の数値解析対象モデル内の流れ場の計算に必要とされる流体基礎方程式ならびに使用する乱流モデルに関して解説する。さらに、本研究で使用する 20L 小形チャンバーの形状ならびに境界条件を忠実に再現した条件での流れ場解析を実施し、ナフタレン昇華法を利用して建材表面での物質伝達率測定結果と比較することによって、流れ場予測の精度検証を行う。

5.2 数値解析の基礎

本研究では化学物質の室内濃度分布性状の数値予測を主なテーマとしており、最終的に提案される化学物質(スカラ量)の反応モデルは数値解析の手法が基礎となっている。特に建築空間を対象とした場合、空間における流れ場と、その流れ場に起因する熱エネルギー、湿気、化学物質等の輸送現象は重要な情報である。従って、この流れ場の正確な数値予測は本研究の根底をなす重要課題となる。本節では、流れ場性状を把握するために必要な基礎方程式を示すと共に、解析で用いた乱流モデルを解説する。

5.2.1 流体シミュレーションの基礎方程式

等温条件における非圧縮性($\partial\rho/\partial x_i=0$)の流体现象は(5.1)式に示す連続の式と(5.2)式に示す Navier-Stokes 方程式により記述される。

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \cdot \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) \quad (5.2)$$

ここで、 U_i は瞬時風速の各成分、 P は圧力、 ρ は流体の密度、 ν は動粘性係数である。(5.1)式で示された連続の式は質量保存則（非圧縮性流体の場合、密度変化を無視するため(5.1)式に示すように体積保存則となる）より導かれる。(5.2)式に示される Navier-Stokes 方程式は運動量保存則を示し、Newton の第 2 法則に基づいて導かれる。

方程式系の無次元化

(5.1)式から(5.3)式に示した方程式系の無次元化を行う。(5.2)式に示された Navier-Stokes 方程式を対象空間の代表長さ L_0 (例えば、吹出スロット幅等)、代表風速 U_0 (例えば、吹出風速)を用いて無次元化すると(5.4)式となる。

$$\frac{\partial U_i^*}{\partial t^*} + U_j^* \cdot \frac{\partial U_i^*}{\partial x_j^*} = -\frac{\partial P^*}{\partial x_i^*} + \frac{1}{\text{Re}} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\frac{\partial U_i^*}{\partial x_j^*} + \frac{\partial U_j^*}{\partial x_i^*} \right) \quad (5.4)$$

ここで、添字*は無次元量を示し、 $U_i^* = U_i / U_0$, $x_i^* = x_i / L_0$, $t^* = t / t_0 = t / (L_0 / U_0)$, $P^* = P / P_0 = P / U_0^2$, を示す。また Re に関しては次式に示されるように流れ場の相似性を支配するパラメータとなる。

$$\text{Re} = \frac{U_0 L_0}{\nu} \quad (5.5)$$

(5.5)式は Reynolds Number (Re 数)と呼ばれる無次元パラメータである。(5.4)式は各流れ場において Re 数の値が等しい場合、どのような流れ場においても流れ性状が同一に示されることを示している。

(5.4)式より、Re 数が大きくなると拡散項(粘性項)が小さくなり、移流項(非線形慣性項)が相対的に大きくなる。そのため流れの不安定性が大きくなる。また十分に Re 数が大きい場合、移流項に対して拡散項が相対的に無視できるため、Re 数に関係なく流れを相似と見なすことが可能となる。この Re 数を Critical Reynolds Number と呼ぶ。

方程式系の平均化

(5.1)式から(5.3)式に示した方程式系は全て瞬時の物理量を対象としている. この瞬時の方程式系を直接解くことが可能であれば, 完全な流体現象を把握する事ができる. しかし, (5.2)式に示した Navier-Stokes 方程式は移流項に代表される非線形項を含んでおり, 非常に複雑であるため解析解を得ることは不可能となる. そのため, 時間的, 空間的に連続する物理量を有限量に離散化して近似を行うことで解を求める. 連続量を離散化することは差分間隔に対応した cut off 周波数を与えたことと同値であり, 差分間隔以下の物理量の変動を捉えることが不可能となる. 例えば, 乱流現象に着目した場合, Kolmogorov の micro-scale に相当する風速変動まで解析するためには対象空間の分割数を 10^{13} 以上 ($Re=10^6$ の推定値)確保することが必要となる. 現状では計算機的能力上, 十分に細かい格子数を確保することが困難であるため, 差分間隔以下で生じる物理現象を平均化し, 近似解を得る方法を採用するのが妥当となる.

各種の平均化操作が存在するが, 本研究ではアンサンブル平均 (5.9)式を行った方程式を用い, 流れ場の解析を行っている.

$$\overline{f_k(x_i, t)}_E = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N f_i(x, t) \right) \quad (5.9)$$

$$\overline{f(x_i)}_F = \iiint_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{i=1}^3 G(x_i - x'_i) \right) \cdot f(x'_i) dx'_i \quad (5.10)$$

ここで, 添字 E はアンサンブル平均, 添字 F は空間平均(filtering)を示す. また, (5.10)式は, 1次元フィルタ関数 $G(x_i)$ を3方向に課したものであり, 本研究では $G(x_i)$ として Top hat フィルタを用いている.

アンサンブル平均による方程式系の平均化

(5.1)式から(5.3)式に示した方程式系において, 瞬時値を平均量と変動量に分離し, アンサンブル平均を施すと次式を得る.

$$\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i u_j} \quad (5.12)$$

ここで、 U_i , P は平均量、 u_i' は変動量を示し、オーバーバーはアンサンブル平均を示す。(5.12)式の右辺に現れた $\overline{u_i u_j}$ は Reynolds 応力である。Reynolds 応力の本来の定義は密度 ρ と $\overline{u_i u_j}$ の積の形であるが、ここでは簡略化して $\overline{u_i u_j}$ のみで表現する。(5.12)式は Reynolds 方程式と呼ばれている。(5.11)式と(5.12)式は Reynolds 応力を除けば平均量のみで記述されている。そのため、未知量の Reynolds 応力を平均量でモデル化し方程式系を閉じる必要がある。Reynolds 応力に対する勾配拡散近似、及び渦粘性モデルに関しては後述する。

次項で示す RANS(Reynolds Averaged Navier-Stokes)モデルは、アンサンブル平均された Navier-Stokes 方程式 (Reynolds 方程式)を出発点とする乱流モデルである。

5.2.2 乱流モデル

本項ではアンサンブル平均された Navier-Stokes 方程式 (Reynolds 方程式)を出発点とする乱流モデルである RANS(Reynolds Averaged Navier-Stokes)モデルの内、代表的なモデルである k - ε 型 2 方程式モデル、低 Reynolds 数型 k - ε 型 2 方程式モデルを解説する。

k - ε 型 2 方程式モデル

(5.12)式で示された Reynolds 方程式中における Reynolds Stress は速度変動量の相関項であり、この項を平均量等でモデル化し、方程式系を閉じる必要がある。ここでは Reynolds Stress が平均速度勾配に比例すると仮定する渦粘性モデル(Eddy Viscosity Model)を用いる。

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (5.14)$$

(5.14)式において、渦動粘性係数 ν_t が算出されれば、Reynolds Stress が算出されることになる。ここで示す k - ε 型 2 方程式モデルは、渦動粘性係数 ν_t を乱流エネルギー k と乱流エネルギーの散逸率 ε を用いて記述するモデルであり、乱流エネルギー k 及び乱流エネルギーの散逸率 ε を算出するために、両者の輸送方程式を解くことになる。渦動粘性係数 ν_t を乱流エネルギー k と乱流エネルギーの散逸率 ε を用いて記述すると次式となる。

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5.15)$$

ここで、 C_μ は Spalding と Launder らにより $C_\mu=0.09$ が提案されている。以下に乱流エネルギー k と乱流エネルギーの散逸率 ε の輸送方程式を示す。

(5.2)式に示された Navier-Stokes 方程式から(5.12) 式に示された Reynolds 方程式を引くと、速度の変動量に関する運動方程式が導かれる。更にその方程式に変動成分 u_i' をかけてアンサンブル平均を施し、乱流エネルギーの定義 $k = \overline{u_i' u_i'} / 2$ を用いて整理すると次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial k}{\partial t} + \overline{U_j} \frac{\partial k}{\partial x_j} + \overline{u_i' u_j'} \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j' k} \\ = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u_j' p} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u_i' \left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right)} - \nu \cdot \overline{\left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i'}{\partial x_j}} \end{aligned} \quad (5.16)$$

(5.16)式で示される方程式は厳密な乱流エネルギー k の輸送方程式である。厳密な k の輸送方程式を以下のように簡略化し、モデル化した k の輸送方程式を導出する。まず、右辺第 2 項 (分子拡散による k の輸送) 及び右辺第 3 項 (分子粘性により k が熱エネルギーに変換される割合=粘性消散率) を書き換えると以下ようになる。

$$\begin{aligned} \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u_i' \left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right)} - \nu \cdot \overline{\left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i'}{\partial x_j}} \\ = \nu \frac{\partial^2 k}{\partial x_j^2} + \nu \left(\overline{\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_j'}{\partial x_i}} \right) + \nu \left(\overline{u_i' \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right)} \right) - \nu \left(\overline{\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_i'}{\partial x_j}} \right) - \nu \left(\overline{\frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_j'}{\partial x_i}} \right) \\ = \nu \frac{\partial^2 k}{\partial x_j^2} - \nu \cdot \overline{\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_i'}{\partial x_j}} \end{aligned} \quad (5.17)$$

(5.17)式の右辺第 2 項は乱流エネルギー k の散逸率 ε の定義式である。乱流エネルギー散逸率は乱流速度 U_i 及び乱れの長さスケール l を用いて表現すると次式となる。

$$\varepsilon = C \cdot \frac{U_t^3}{\ell} = C_\mu \frac{k^{3/2}}{\ell} \quad (5.18)$$

ここで、 C は比例定数である。また、長さスケール ℓ に関して、その空間分布を事前に決めることが出来れば ε の輸送方程式を解く必要は無く、また $v_t = k^{1/2} \cdot \ell$ と表現されることから、方程式系が閉じることとなる。この様に k の輸送方程式のみを解くモデルは 1 方程式モデルと呼ばれる。

続いて左辺第 3 項(Reynolds Stress による k の生産)を(5.14)式に示される渦動粘性係数 ν_t を用いて表現すると次式となる。

$$\begin{aligned} -\overline{u_i u_j} \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} &= \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \\ &= \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (5.19)$$

左辺第 4 項(k の乱流拡散による輸送)及び右辺第 1 項(圧力変動による k の方向成分間の再分配)に関しては、両者をまとめて勾配拡散近似を行う。

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j k} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j p} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(-\frac{\nu_t}{\sigma_k} \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (5.20)$$

ここで、 σ_k は Spalding と Launder らにより $\sigma_k = 1.0$ が提案されている。

以上をまとめると、モデル化された乱流エネルギー k の輸送方程式が導かれる。

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} - \varepsilon \quad (5.21)$$

続いて乱流エネルギー散逸率 ε の輸送方程式を導出する。(5.2)式に示された Navier-Stokes 方程式から(5.12) 式に示された Reynolds 方程式を引くと、速度の変動量に関する運動方程式が導かれ

る. 更にその方程式を x_k で微分した後, 両辺各項に $2\nu(\partial u_i / \partial x_k)$ をかけてアンサンブル平均を施すと次式となる.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \overline{U_j} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = & \\
 & -2\nu \frac{\partial^2 \overline{U_i}}{\partial x_k \partial x_j} \cdot \overline{u_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} - 2\nu \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u_j}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \right\} \\
 & -2\nu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \overline{u_j} \varepsilon - \frac{2\nu}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_k} \right) \\
 & + \nu \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_j^2} - 2\nu^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k} \right)^2 \quad \text{ここで } \varepsilon' = \nu \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (5.22)
 \end{aligned}$$

ここで, (5.22)式の各項に近似を施し, モデル化を行う. 乱れの拡散は主に大規模なエネルギーを含んだ速度変動によって生ずるため, 乱れの拡散スケールとして k 及び ε を用いることが妥当である. この前提が k 及び ε の輸送方程式を解く k - ε 型 2 方程式モデルの基本となっている.

ここで, 乱れの長さスケールは $\ell = k^{3/2} / \varepsilon$, 乱れの時間スケールは $t = k / \varepsilon$, 乱れの速度スケールは $u = k^{1/2}$ と表現されるため, これらを用いて(5.22)式の右辺第 4 項(速度変動の寄与による ε の拡散項)及び右辺第 5 項(圧力変動の寄与による ε の拡散項)をモデル化すると次式となる.

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_j} \varepsilon - \frac{2\nu}{\rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ -\overline{u_j} \varepsilon - \frac{2\nu}{\rho} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_k} \right\} \\
 &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ C_\varepsilon \left(\frac{\ell^2}{t} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right\} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ C_\varepsilon \frac{k^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right\} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \right\} \quad (5.23)
 \end{aligned}$$

(5.23)式中の $C_\varepsilon \cdot k^2 / \varepsilon$ は流れの方向に関係なく等方性のスカラー量となるため, 等方性拡散モデルと呼ばれている.

(5.22)式において ε の生産項は右辺第 1 項と右辺第 2 項が存在する. 右辺第 1 項の生産項と右辺第 3 項の散逸項を比較すると, 通常散逸項が十分に大きいと見なされる. また, 右辺第 2 項の生産項に関しては $i \neq j$ の場合, 等方性散逸の過程より 0 となり, また $i = j$ の場合は, 連続式(5.1)式よ

り同様に 0 となる. よって, ε の生産項はモデル化を行う上で無視される.

更に ε の散逸を示す散逸項は右辺第 3 項と右辺第 7 項の 2 つ存在する. これらの散逸項は, 局所平衡の過程より k の輸送方程式における k の生産項 (P_k) と k の散逸項 (ε) が釣り合うとの仮定を用い, マクロな観点より次式のようにモデル化される.

$$\begin{aligned} -2\nu \left(\overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_j}} \right) - 2\nu^2 \cdot \left(\overline{\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_k}} \right)^2 &= \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon 1} \cdot P_k - C_{\varepsilon 2} \cdot \varepsilon) \\ &= C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \cdot \overline{u_i u_k} \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (5.24)$$

以上をまとめると, モデル化された乱流エネルギー散逸率 ε の輸送方程式は次式となる.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} &= \\ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma \varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \left\{ \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \right\} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (5.25)$$

ここで, Spalding と Launder らにより $C_{\varepsilon 1}=1.44$, $C_{\varepsilon 2}=1.92$, $\sigma_\varepsilon=1.3$ が提案されている.

(5.19)式で示された乱流エネルギー k の輸送方程式及び(5.21)式で示された乱流エネルギー散逸率 ε の輸送方程式を解くことで, (5.15)式より渦動粘性係数 ν_t が算出され, (5.14)式より Reynolds Stress を算出する事ができ, (5.12)式で示したアンサンブル平均された Navier-Stokes 方程式が閉じることとなる. 標準型 k - ε モデルで用いる方程式系をまとめて表 5.1 に示す.

表 5.1 標準型 k - ε モデルの基礎方程式

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i u_j} \quad (5.26)$$

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (5.27)$$

$$v_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5.28)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = D_k + P_k - \varepsilon \quad (5.29)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = D_\varepsilon + \frac{\varepsilon}{k} \cdot (C_{\varepsilon 1} \cdot P_k - C_{\varepsilon 2} \cdot \varepsilon) \quad (5.30)$$

$$P_k = -\overline{u_i u_j} \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \quad (5.31)$$

$$D_k = \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \left(\left(\nu + \frac{v_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (5.32)$$

$$D_\varepsilon = \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \left(\left(\nu + \frac{v_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad (5.33)$$

上式中の各定数は $C_\mu=0.09$, $\sigma_k=1.0$, $C_{\varepsilon 1}=1.44$, $C_{\varepsilon 2}=1.92$, $\sigma_\varepsilon=1.3$

以上までに示した標準型 $k-\varepsilon$ モデルは、 Re 数が十分に大きく、等方的な流れ場を対象としており、非等方性の強い流れ場や壁面近くの粘性底層等の Re 数が小さい場合には正しい解を得ることは困難となる。また標準型 $k-\varepsilon$ モデルは壁面近傍の粘性の影響が強い領域に関しては解析対象としないことが多く、壁面と流体側第 1 セルの間の関係を示す普遍関数、即ち壁法則を仮定し、これにより壁面境界条件を与えている。例えば付着境界層においては、 $\log \text{ law}$ や power law 等の壁関数が提案されており十分な解析精度を持つことが示されているが、壁面近傍では付着、衝突、再付着及び熱移動に伴う温度境界層の問題等が存在し、1 種類の普遍関数を定義して解析を行うことには問題が多い。こういった標準型 $k-\varepsilon$ モデルの問題点を改善するために低 Re 型 $k-\varepsilon$ モデルが開発されている。

低 Reynolds 数型 $k-\varepsilon$ 型モデル

標準型 $k-\varepsilon$ モデルは高 Re 数の流れ場を対象とした乱流モデルである。更に、上記のような標準型 $k-\varepsilon$ モデルの問題点を改善するために低 Re 型 $k-\varepsilon$ モデルが提案されている。低 Re 型 $k-\varepsilon$ モデルでは、渦動粘性係数 ν_t を算出する際に壁座標(wall unit) y^+ , 乱流 Reynolds 数 Rt を考慮する減衰関数 f_μ を導入している点、 ε 方程式中の生産項及び消散項に関してモデル関数 f_1, f_2 を導入してい

る点, 壁面近傍では十分に細かいメッシュ分割を施し, no-slip の壁面境界条件を用いる点, 等の改善が為され, 壁近傍の乱流挙動, 低 Re 数効果, 乱れが減衰し疑似層流化する流れ場等の再現性に関して実績を上げている.

最も一般的な低 Re 型 k - ε モデルの基礎方程式を表 5.2 に示す. f_μ 及び f_1, f_2 はモデル関数, D 及び E は $\bar{\varepsilon}$ を用いる場合の付加項である. 表 5.2 中の基礎方程式中で, $f_\mu = f_1 = f_2 = 0$ とし, 更に $D=E=0, \bar{\varepsilon} = \varepsilon$ とすれば以下に示した通常の標準型 k - ε モデルとなる.

 表 5.2 低 Re 型 k - ε モデルの基礎方程式

$$\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial t} + \bar{U}_j \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i u_j} \quad (5.34)$$

$$-\overline{u_i u_j} = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \quad (5.35)$$

$$\nu_t = C_\mu \cdot f_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5.36)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \cdot \frac{\partial k}{\partial x_j} = D_k + P_k - (\bar{\varepsilon} + D) \quad (5.37)$$

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial t} + \bar{U}_j \cdot \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_j} = D_\varepsilon + \frac{\bar{\varepsilon}}{k} \cdot (C_{\varepsilon 1} \cdot f_1 \cdot P_k - C_{\varepsilon 2} \cdot f_2 \cdot \bar{\varepsilon}) + E \quad (5.38)$$

$$P_k = -\overline{u_i u_j} \cdot \frac{\partial \bar{U}_i}{\partial x_j} \quad (5.39)$$

$$D_k = \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (5.40)$$

$$D_\varepsilon = \frac{\partial}{\partial x_j} \cdot \left(\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_j} \right) \quad (5.41)$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon - 2\nu \left(\frac{\partial \sqrt{k}}{\partial x_k} \right)^2 \quad (5.42)$$

Abe-Kondoh-Nagano モデル

多くの低 Re 型 k - ε モデルでは, 壁座標 y^+ を利用するモデル関数が一般的に用いられている. しかし, y^+ は壁面摩擦速度 $u_\tau = 0$ となる位置において $f_\mu = 0$ となるモデルが多く, この場合には渦動粘性係

数 $\nu_i=0$ となるので物理的に不合理となる。その為、Abe-Kondoh-Nagano モデルは y^+ の代わりに速度スケールとして Kolmogorov の速度スケールを用いたパラメータ y^* を利用し、剥離、再付着を伴う流れ場にも適用可能な低 Re 型 $k-\varepsilon$ モデルとなっている。実際に Abe-Kondoh-Nagano モデルはボックステップ流れを精度良く再現することが示されている。以下に Abe- Nagano モデルのモデル関数及び数値定数を示す。

表 5.3 Abe-Kondoh-Nagano モデルの関数及び数値定数

$$f_\mu = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{y^*}{14}\right) \right\}^2 \left[1 + \frac{5}{R_t^{3/4}} \cdot \exp\left\{-\left(\frac{R_t}{200}\right)^2\right\} \right] \quad (5.43)$$

$$f_1 = 1.0 \quad (5.44)$$

$$f_2 = \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{y^*}{3.1}\right) \right\}^2 \left[1 - 0.3 \cdot \exp\left\{-\left(\frac{R_t}{6.5}\right)^2\right\} \right] \quad (5.45)$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon = 2\nu \left(\frac{\partial \sqrt{k}}{\partial y} \right)^2 \quad (5.46)$$

$$R_t = \frac{k^2}{\nu \varepsilon} \quad (5.47)$$

$$y^* = \frac{u_\varepsilon y}{\nu} = \frac{y}{\eta} \quad (5.48)$$

$$\eta = \frac{\nu^{3/4}}{\varepsilon^{1/4}} \quad (5.49)$$

$$u_\varepsilon = (\nu \varepsilon)^{1/4} \quad (5.50)$$

上式中の各定数は $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1.4$, $C_{\varepsilon 1} = 1.5$, $C_{\varepsilon 2} = 1.9$, $\sigma_\varepsilon = 1.4$, $D = E = 0$

ここで、(5.46)式は ε の壁面境界条件を示す。また(5.49)式で示される η は Kolmogorov の長さスケールを、(5.50)式で示される u_ε は Kolmogorov の速度スケールを示す。

この節では流れ場解析に必要な支配方程式と乱流モデルをすべて記した。次節では実際の解析対象空間概要および解析結果を纏める。

5.3 小形チャンバー内流れ場解析

5.1 節で述べたとおり、20 L チャンバー内の不均一な流れ場および濃度場を把握することは、本研究において重要な課題である。本節では本研究で用いている 20 L 小形チャンバーの形状を再現したジオメトリを対象として、前節までに記した支配方程式ならびに低 Re 型の乱流モデルを用いた数値解析概要および流れ場解析結果を記す。

5.3.1 解析対象空間

図 5.1 に本解析で用いた解析対象空間を示す。実験に使用した 20 L チャンバーの幾何形状をほぼ正確に再現した^{注 1)}。攪拌ファンに関しては、チャンバー内の解析が煩雑にならぬよう、回転翼を再現するのではなく、ファンの土台部とその周辺気流が再現されるように一定の風速を与えた。チャンバーを開放系にした状態でのファン周りの風速を測定したところ、ファン上部において 1.0 m/s 程度でファンに引き込む流れが形成されており、今回はこの値を境界条件として設定した^{注 2)}。図 5.2 にそのメッシュ分割図を示す。構造系のメッシュを用いることで、少ないメッシュ数でも解析の精度を担保させるように配慮した。建材表面上では 6 章で解説するとおり、汚染物質輸送および化学反応をモデルとして組み込むことを考慮して、粘性低層域に 5 層以上のメッシュが含まれることを想定して細かいメッシュを作成した。上記解析概要も含めて、表 5.4 に境界条件を纏めて示す。乱流モデルについては 5.2 節で示したとおり、Abe-Kondoh-Nagano モデルを採用した。給気風速に関しては、実験時の体積流量を満たすように風速 0.111m/s を与えた。

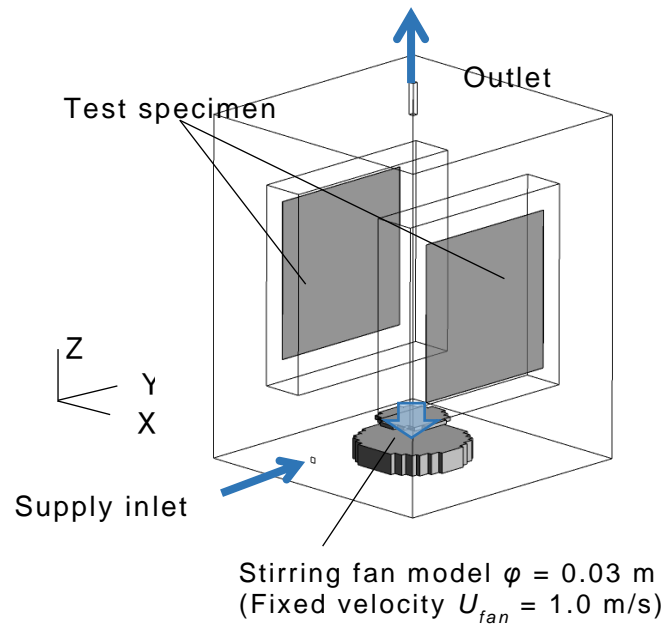
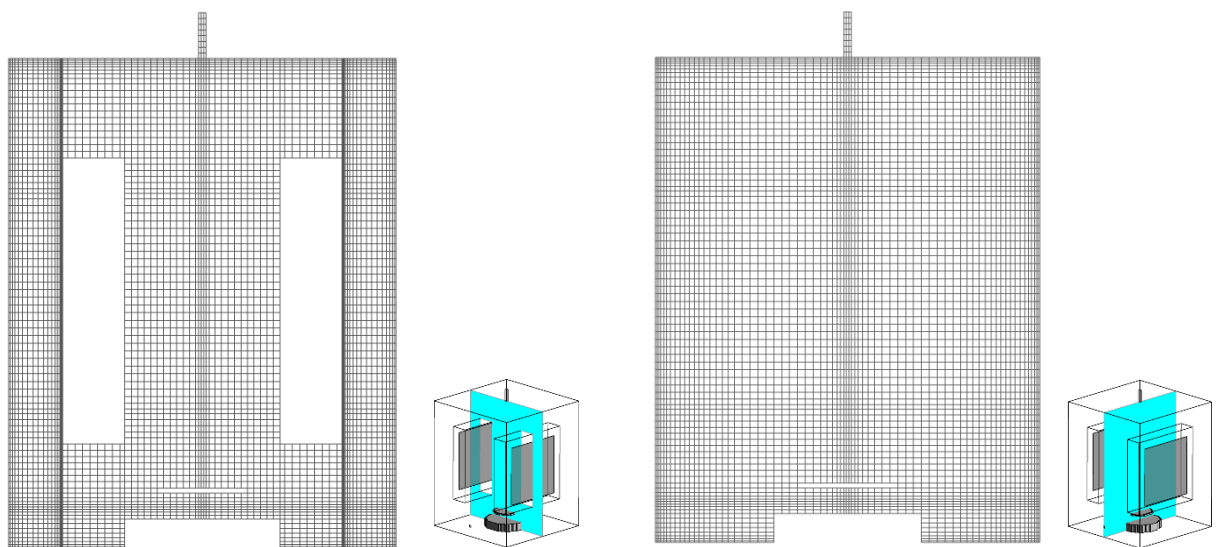


図 5.1 解析対象空間



(5.2-a) z-x 断面 ($y=0.125$ m)

(5.2-b) yz 断面 ($x=0.125$ m)

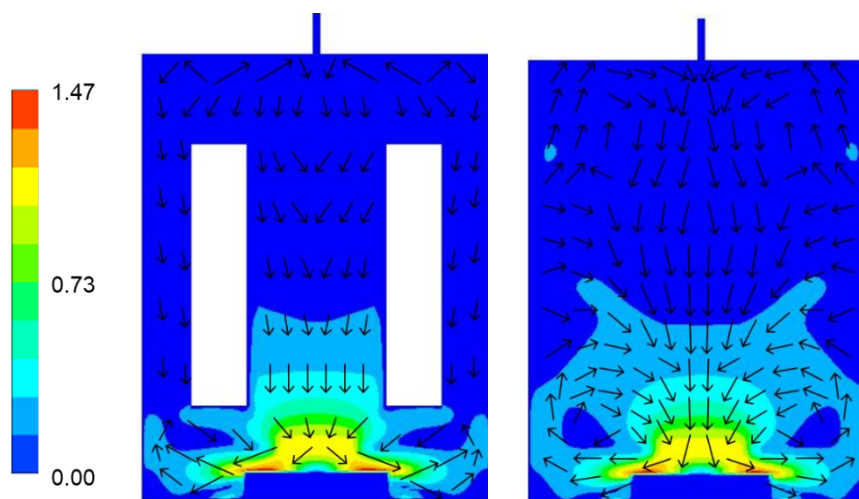
図 5.2 小形チャンバー内の格子分割中央断面図

表 5.4 数値解析概要

Geometry	0.25m(x) × 0.25 m(y) × 0.32m(z)
Meshes	306,456 (Structured)
Turbulence Model	Low Re type k - ε model (Abe-Kondoh-Nagano Model)
Scheme	Convection term: QUICK
Inflow Boundary	Area: 0.005m(x) × 0.005m(y) $U_{in} = 0.111\text{m/s}$ (0.5ACH), $TI = 10\%$, $l_{in} = 0.005/7\text{ m}$ $k_{in} = 3/2 \times (U_{in} \times 0.1)^2$, $\varepsilon_{in} = C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$, $C_{\mu} = 0.09$
Outflow Boundary	Area: 0.005 m(x) × 0.005 m(y), U_{ext} : Free slip, k_{ext} : Free slip, ε_{ext} : Free slip
Wall Treatment	Velocity: No slip, $k _{wall}$: No slip, $\varepsilon _{wall} = 2\nu(\partial\sqrt{k}/\partial y)^2$

5.3.2 流れ場解析結果

小形チャンバー内流れ場解析結果を図 5.4 に示す。ファン上部より吸引し、ファンの横方向に向かう流れを再現していることが確認された。チャンバー内部の最大風速は 1.4 m/s であるが、建材表面付近では風速 0.1 m/s 以下と、実験でも想定している室内環境を十分に再現しているといえる。



(a) z-x 断面 (y=0.125m) (b) y-z 断面 (x=0.125m)

図 5.4 流れ場解析結果 [m/s]

5.4 ナフタレン昇華法による建材表面の物質伝達率測定

通常、CFD解析結果の予測精度を検証するためには対応する実験を行う必要があるが、20Lチャンバーは相対的に体積が小さく、内部には建材設置のためのシールボックスが設置されるため、風速計等を挿入しての計測は大きな乱れを引き起こし、適切な計測が不可能である。また、PIVを用いた計測ではチャンバーがSUS304で作成されているため、カメラによる撮影も困難である。そこで、チャンバー内の流れ場によって規定されると推測される建材表面での物質伝達率(放散フラックス)を測定し、CFDによる流れ場解析結果を用いてその実験を再現した解析結果と比較することで、間接的に流れ場予測精度の検証を試みる。特に本節ではナフタレン昇華法による物質伝達率測定の概要とその結果の考察を行う。

5.4.1 ナフタレン昇華法

物質伝達率を測定する際には、試験中の揮発量より算出を行う。食塩水の濃度変化より算出を行う塩分法や濡れた濾紙からの水蒸気揮発量より算出を行う濾紙法は、ともに対象面に液体を用いるため、今回のような鉛直に立てた建材表面での物質伝達率を測定することは困難である。そこで今回は、対象面に固体を用いるナフタレン昇華法を採用した。物質伝達率を測定したい面或いは形状にナフタレンを加工し、試験前後の質量変化によって平均的な物質伝達率を測定する。建材表面でのフラックス F [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$]は以下の式(5.51)より求められる。

$$F = m / (A\tau) \quad (5.51)$$

ここで、 m は試験前後の質量変化[μg]、 A は建材表面積[m^2]、 τ は試験前後で質量測定を行った時間間隔[s]である。物質伝達率 h [m/s]はフラックス F を参照濃度差で除した式(5.52)より算出される。

$$h = F / (\rho_w - \rho_0) \quad (5.52)$$

ここで、 ρ_0 はナフタレン表面における飽和蒸気密度[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、 ρ_w はナフタレンの代表点濃度[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]である。今回は代表点を給気とし $\rho_0 = 0$ とすると、ナフタレンの飽和蒸気密度は温度の関数として与えられるため、温度一定条件下では物質伝達率とフラックスは比例関係にある。そこで、本試験ではナフタレンの物質伝達率をフラックスで代用し、比較検討を行う。

5.4.2 実験系概要

ナフタレン昇華法によるフラックス測定試験は光触媒低減性能評価試験で使用した 3.3.1 項の小形チャンバーと同一のチャンバーを使用する。実験系を図 5.5 に示す。3.2 節で説明した実験系とおおむね同じ系で、有機物除去管で圧縮空気内の存在する不純物や水分を除去し、MFCによって流入流量を制御する。チャンバー内にはボンベ空気を流入させるため、トルエンを発生させる Permeater は実験系から取り除いている。チャンバー内の建材設置用シールボックスには、鋳造法によって固形のナフタレンを塗布したアルミ板を設置している。本試験ではチャンバー内部の対称性を考慮して、片側のシールボックスにのみにナフタレンを塗布したアルミ板を設置し、もう一方にはアルミ板のみを設置した。なお、ナフタレンの鋳造法に関しては 5.4.3 項で説明する。チャンバー内に流入する流量はチャンバー出口後に接続した積算流量計によって規定する。積算流量計内部へのナフタレンの再結晶を防ぐ目的として、積算流量計上流側にも有機物除去管を設置した。チャンバー入口前に MFC を接続している理由としては、ボンベ圧を減少させる 3 次圧の役割を果たしている。

5.4.3 ナフタレンの成型

ナフタレンを加工する方法には固形からそのまま切り出す切削加工や機材に溶解したナフタレンを吹き付ける溶射法、溶かしたナフタレンに基材を浸けて付着させる浸漬法など、様々な方法が検証されている。本研究ではその中でも、平らな面に塗布する際に適しているとされる「鋳造法」を用いて加工を行った。基材には重量変化を測定する点と高温のナフタレンへの耐久性を考慮して、アルミ板を

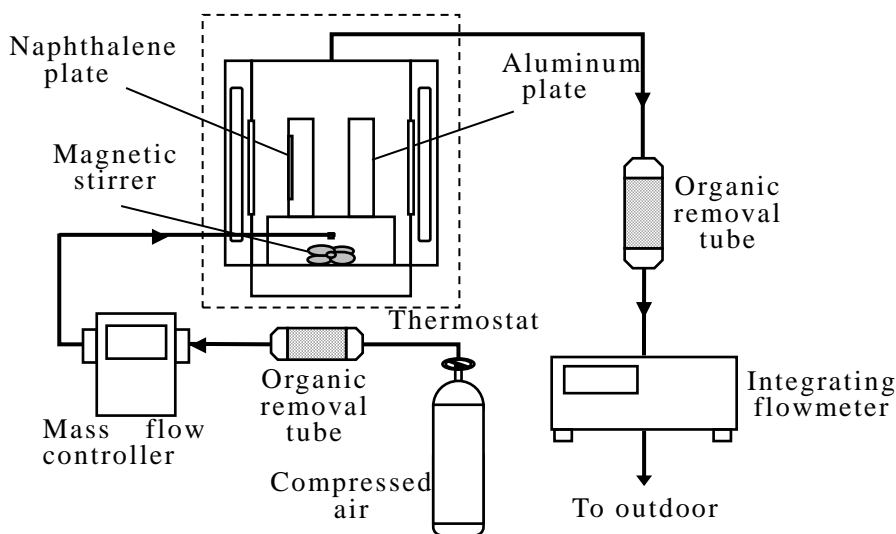


図 5.5 実験経路図

用いた。また、塗布したナフタレンが建材設置用のシールボックスから飛び出し、流れ場に支配的な影響を与えないように、厚さは 3 mm 程度となるように調整した。以下に作成手順を示す。

- [1] 166 mm×166 mm のアルミ板(厚さ 1 mm)の上に型枠を置き、クリップで留めた
- [2] 粉末のナフタレン約 400 g をビーカーに入れ、電気ヒーターで(270°C)で加熱した
- [3] ナフタレンが溶解し、気泡が出始めた頃に型枠にすべて注いだ
- [4] 常温に冷えるまで待ち、型枠を外した
- [5] ナフタレンの表面が滑らかになるように金やすりで表面を削った

なお、手順[1]の状態で作成した型を図 5.6 に、ナフタレンを塗布したアルミ板を図 5.7 に示す。

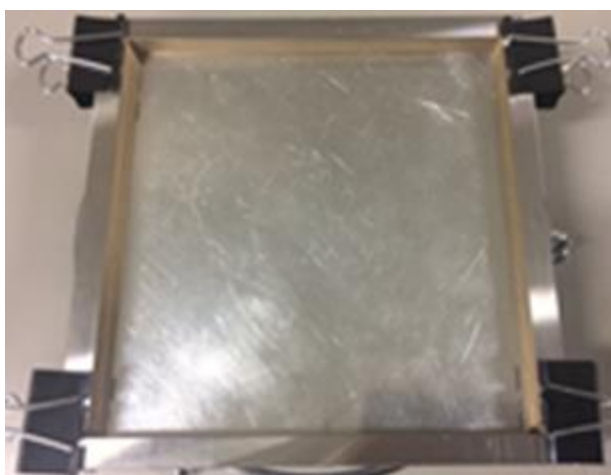


図 5.6 ナフタレン鑄造用型枠 (手順[1]後)

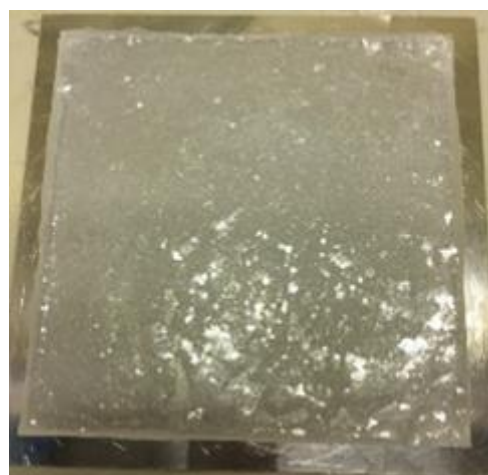


図 5.7 ナフタレン塗布建材

5.4.4 実験ケース

光触媒建材性能評価試験と同様、チャンバーは恒温槽(28 °C一定)で管理し、相対湿度 0%、攪拌ファン回転数 1000 rpm と設定し実験を行う。本実験で行ったケース一覧を表 5.5 に示す。Case1, 2 は光触媒建材の性能評価試験と同様にチャンバー換気回数を 0.5 [回/h] (流入流量 167 mL/min)とし、定常状態での試験時間 t [h]をそれぞれ $t = 12, 24$ と設定した基本ケースである。Case 3, 4 は試験時間 $t = 12$ とし、換気回数をそれぞれ 1.0, 1.5[回/h]と設定した。このケースは換気回数の変化に伴う物質伝達性状の変化を把握した上でバックグラウンドのナフタレン吸着量を比較検討するために設定した。試験時間はチャンバー内へボンベ空気を供給始めてからの時間を示している。そのため実験結果には、チャンバー内が定常状態に達するまでの昇華量とナフタレンを塗布したアルミ板の設置・取り外し作業中における昇華量を含み、大きな誤差要因となりうる。これらを取り除くため、

すべてのケースにおいて試験時間 $t=6$ の助走試験を実施し、定常待ちおよび作業中のナフタレン昇華量を算出し、結果を整理する際に用いた。

Case1, 2 については、別々に作成したナフタレン塗布建材（建材 A, B, C）で試験を行い、再現性の確認を行った。Case3, 4 については、改めてナフタレン塗布建材（建材 D）を制作し、放散実験を行った。実験ケース名はケース番号と建材名を合わせて表示する。

表 5.5 実験ケース一覧

Case	試料負荷率 [m ² /m ³]	試験時間 t [h]	換気回数 [回/h]	流入流量 [mL/min]
1	1.1	12	0.5	167
2		24	0.5	167
3		12	1.0	333
4		12	1.5	500

5.4.5 実験結果と放散フラックスの算出

表 5.6 に各ケースの助走試験もあわせて実験結果を示す。測定時間 T は助走試験においてナフタレン塗布建材の質量測定を行ってから、実験後に再度測定を行うまでの時間を示している。正味測定時間 τ は式(5.51)で計算できる、定常状態を仮定した期間で実験を行った時間である。

チャンバー内平均温度を連続測定した結果、 31.1 ± 0.2 °C となった。恒温槽を 28 °C 一定に制御しているものの、攪拌ファンが発熱源となりチャンバー内部の温度を上昇させた可能性が高い。恒温槽内の温度は 28.3 °C 程度で一定であることを確認している。

同一建材において、Case1 のフラックス F は Case2 と比べて小さい値を示したが、その差は 10% に収まる結果となり、本試験条件下において試験時間と昇華量に比例関係が示唆された。また、同一実験条件で対象としたナフタレン塗布建材のみを変化させたケース（建材 A, B, C）で比較しても、その差は 10% 程度となり、実験系全体を含めた再現性も担保されている。放散フラックスの算出には (5.51) 式を用いた。

表 5.6 実験結果

Case	測定間隔 T [min]	助走昇華量 m [mg]	正味試験時間 τ [min]	質量変化 m [mg]	昇華速度 \dot{q} [mg/min]	フラックス F [$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$]
1-A	374	120	374	97	0.259	200
2-A			1065	299	0.281	217
1-B	374	134	361	98	0.271	209
2-B			1085	332	0.306	236
1-C	371	108	361	86	0.238	184
2-C			1082	291	0.269	207
3-D	375	192	356	141	0.396	305
4-D	371	225	361	205	0.568	438

シールボックス内平均温度 : 31.1 ± 0.2 °C

物質伝達率測定を行う場合、本来ナフタレン昇華法は開放系や換気回数が十分に大きい条件で有効であるとされている。この理由として、ナフタレンの揮発性の高さにより周囲への再結晶の可能性があるためである。本試験でも 24 時間を越える試験ではチャンバー壁面への再結晶が視認できた。そのためフラックスを算出する際には、換気回数が 0 回、すなわち定常的な壁面への吸着量を算出することにより、建材表面でのフラックスを算出する。

図 5.8 に Case 1(A, B, C の平均), Case 3, Case 4 におけるナフタレン昇華量測定結果を示す。換気回数と昇華量には良い線形性が確認された。これより線形近似することで換気回数 0 [回/h], すなわちバックグラウンドのチャンバー壁面吸着分を求めると、吸着速度は 9.84×10^{-2} mg/min となった。Case 1, 2 に関して内壁に対するバックグラウンド吸着分を差し引き、正味の揮発量を算出した結果を図 5.9 に示す。原点を含めた線形近似より昇華速度を算出すると 0.183 mg/min となり、これよりフラックスを算出すると $141 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$ となった。

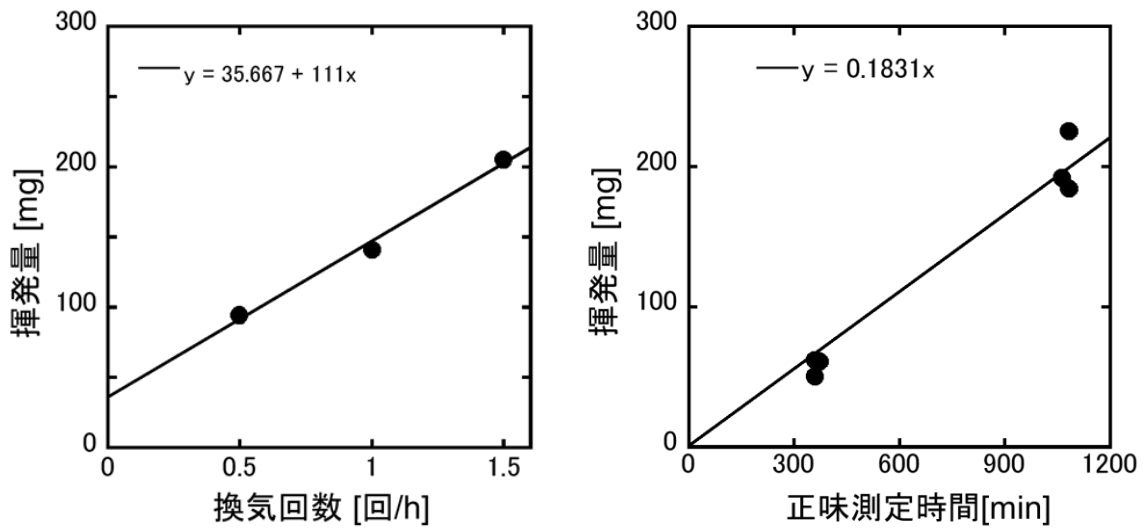


図 5.8 換気回数と昇華量 図 5.9 測定時間と昇華量

5.4.6 数値解析結果

数値解析の流れ場精度を検証するために、チャンバー内におけるナフタレンの濃度場解析を実施した。解析概要等は表 5.4 に示した条件に加えて、Passive contaminant の仮定の解析を行った。これら物質輸送に関する仮定や支配方程式については、第 6 章にて詳しく説明する。濃度場解析の境界条件としては、Inlet におけるスカラ濃度を $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とし、実験同様新鮮空気を想定した。ナフタレンを塗布した建材表面には、試験時のチャンバー内平均温度である $31.1 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるナフタレンの飽和蒸気密度を設定した。算出には Ambrose らによって提唱されている以下の(5.53)式および(5.54)式を用いた⁵⁻³¹⁾。

$$\log P_{v,w} = \frac{1}{T_w} \left(\frac{1}{2} a_0 + a_1 x + a_2 (2x^2 - 1) + a_3 (4x^3 - 3x) \right) \quad (5.53)$$

$$\rho_{v,w} = P_{v,w} / RT_w \quad (5.54)$$

ここで、 $x = (2T_w - 574) / 114$, $a_0 = 301.6247$, $a_1 = 791.4937$, $a_2 = -8.2536$, $a_3 = 0.4043$ である。 $P_{v,w}$ はナフタレンの飽和蒸気圧 [Pa], $\rho_{v,w}$ は固体ナフタレンの飽和蒸気密度 [kg/m^3], T_w は固体ナフタレンの表面温度 [K] を示している。 T_w については、ナフタレンの昇華による熱損失が極めて小さいことから、チャンバー内平均温度を用いて算出している。

解析結果を図 5.10 に示す. 図中の値は飽和蒸気密度 $\rho_{v,w}$ で無次元化した値である. ナフタレン表面からナフタレンが昇華し, チャンバー内で混合された後, 排気されていることが確認された. この解析結果より固体のナフタレンを仮定した面における平均フラックスを算出すると $142 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{s}$ という値が得られ, 間接的な流れ場の整合性は 98% となり, 十分な予測精度が担保された.

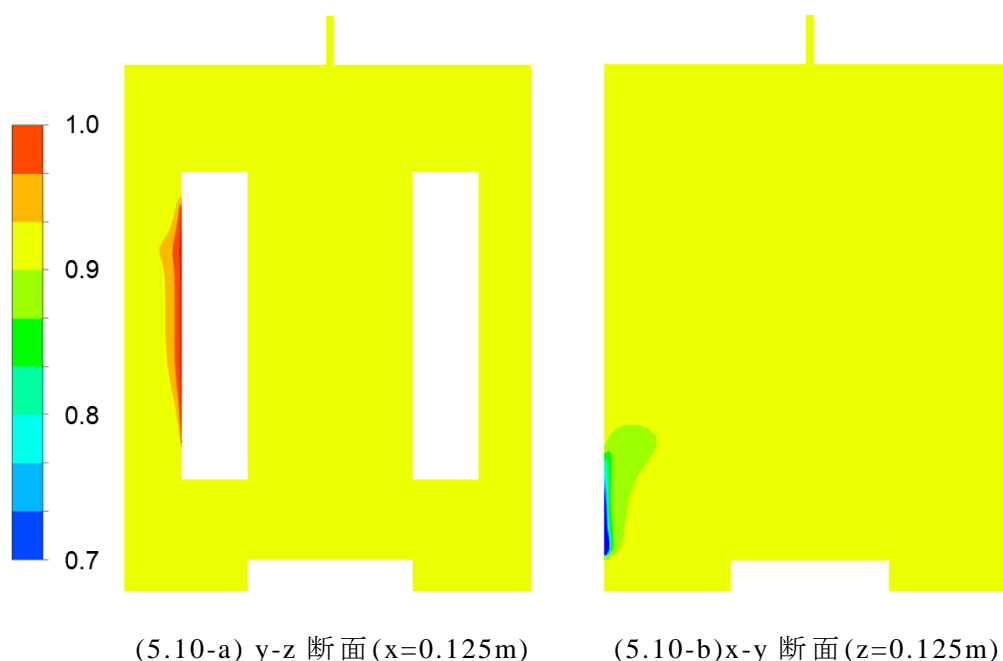


図 5.10 ナフタレン昇華法濃度場解析結果[-]

5.5 考察

CFD 解析を行う上で解析対象空間に対して適切な乱流モデルを選択し, 実験条件を再現したモデルおよび境界条件を用いることは数値解析の精度を担保する上で極めて重要である. 第 5 章では数値解析における基本的な支配方程式と, 対象とする解析空間について説明した後, 流れ場解析を行った. またその精度を担保するために, ナフタレン昇華法を用いて間接的にはあるが実験との比較を行った. ナフタレン昇華法を用いる上での問題点である「閉鎖空間におけるナフタレンの再結晶」に対して, 本章では換気回数を変化させた解析から, バックグラウンド吸着量(換気回数 0 回での吸着速度)を算出し, 数値解析との整合をはかる必要性を示した.

次章では, チャンバー試験や吸着等温試験の結果を用いてモデルパラメータの同定を行う. 更に, モデルを CFD 解析に導入するために, 本章で予測精度が確認された流れ場を用いて 20L チャンバー試験を再現したトルエン濃度分布解析を行い, 実験と比較することでパラメータの修正を行う.

[注]

1) 小形チャンバー内を対象とした CFD 解析では、実験に使用した小形チャンバー内の気流性状が ISO 16000-23 ならびに-24 で規定された物質伝達率条件を満たすように設計されていることを前提として、試料表面付近の代表点(中心点)の気流速度は 0.1 m/s 程度、物質伝達率が 15m/h 程度になるように試験建材設置面であるパンチングメタル位置に模擬的な移流風速分布を与えている。これは所謂 BOX 法と同一のコンセプトであり、チャンバー下部に設置されているファンを直接モデル化せず、パンチングメタル通過後にある程度均一化された流れの分布を規定することでチャンバー内の流れ場予測を行うものである。

2) CFD 解析については、メッシュ依存性の検討や乱流モデルの選定などにおいて必要な品質管理(Quality Control)を行い、CFD による流れ場解析の精度が担保されているとの前提のもとでモデル定数を同定している。CFD 解析精度の品質管理を行った際には文献⁵⁻¹⁻⁵⁻⁵⁾を参考にした。また、メッシュ依存性の検討を行い、建材の反応面表面に細密なメッシュを配した。

第6章 実験と数値解析を併用したモデルパラメータ同定

6.1 序

本研究の目的である室内汚染物質濃度の低減性能を数値的に定量評価するための準備として、前章では流れ場解析の実施とその精度検証を行った。本章では、本研究の数値解析対象モデル内の汚染物質などのスカラ量の移動式に関して説明した上で、本研究で使用する汚染物質を Passive scalar と仮定したスカラ量輸送方程式に関して解説する。

さらに、第2章で示した単層 L-H モデルと多層 L-H モデルの二種類の反応モデルを CFD 解析へ組み込むと共に、チャンバー試験と吸着等温線測定の実験結果と CFD 解析を併用することで、CFD 解析に適したモデルパラメータ同定を検討する。特に本研究では、単層 L-H モデルと多層 L-H モデルの二種類について、チャンバー試験の結果のみを基準とするパラメータ同定手法と、チャンバー試験と吸着等温線測定試験の両方の結果を参照する二種類の手法、すなわち4パターンモデリングでパラメータ同定を行い、その結果を比較する。

6.2 反応モデル式の数値解析への組み込み

スカラの輸送現象は輸送方程式から考えれば境界条件および流れ場が定まると、その線形性が担保される。本節では、濃度場解析の基礎的な方程式を説明した上で、各 L-H モデルを数値解析へ組み込むための整理を行う。

6.2.1 濃度場の数値解析

建材から放散される揮発性有機化合物の室内気流による輸送現象の解析を行う上で、室内濃度分布を数値的に予測することは本研究の根底をなす最も重要な課題である。本項では本研究で用いた基本的な支配方程式と解析に必要な仮定をまとめる。

湿度、化学物質等のスカラ量は(6.1)式で示される輸送方程式によりその挙動が支配される。

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial U_j \phi}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} D \frac{\partial \phi}{\partial x_j} + S' \quad (6.1)$$

ここで、 ϕ は湿度、化学物質等のスカラ量、 D は物質の拡散係数を示す。この式を流れ場解析結果とあわせて解くことにより、流体内に存在する物理量の輸送現象を記述することが可能となる。

6.2.1 項で説明した同様の方法で(6.1)式の無次元化を行うと次式となる。

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial t^*} + \frac{\partial U_j^* \phi^*}{\partial x_j^*} = \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\frac{1}{\text{Re}} \cdot \frac{1}{\text{Sc}} \cdot \frac{\partial \phi^*}{\partial x_j^*} \right) + S^* \quad (6.2)$$

ここで、 $\phi^* = \phi/\phi_0$ である。Scは物質拡散係数 D と分子拡散係数 ν の比を示す無次元数で Schmitt Number (Sc 数と略記) と呼ばれる。

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \quad (6.3)$$

(6.2)式より $\text{Re} \times \text{Sc}$ の値が同一である場合、スカラ量の分布性状は相似となる。また、Re数が十分に大きい場合、拡散項の寄与が移流項に対して相対的に小さくなるため、スカラ量の分布性状は相似となる。

6.2.2 Passive Contaminant の仮定

最も簡易的に濃度分布を算出する方法は、対象とする汚染物質(化学物質)を Passive Contaminant と仮定することである。Passive Contaminant とは対象とする汚染物質は空気と全く同質のものである、との仮定を示し、即ち Sc 数(Schmit Number ; $\text{Sc} = \nu/D$; ν は分子拡散係数、 D は対象汚染質の空気中での拡散係数)が 1 である仮定の汚染物質を示す。例えば、アンサンブル平均されたスカラ量 ϕ の輸送方程式において Prandtl 数が $\sigma = 1.0$ と仮定され、乱流拡散を含む拡散係数は空気の場合と全く同様に $(\nu + \nu_t)$ を用いることが可能となるため、室内の流れ場に関する情報(解析結果)が得られれば、濃度分布は容易に解析することが出来る。(6.4)式に(6.1)式で示したスカラ量の輸送方程式に勾配拡散近似を施した方程式を示す。

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_i \bar{\phi}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \left(D + \frac{\nu_t}{\sigma} \right) \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_i} \right\} \quad (6.4)$$

本研究で行う化学物質の濃度場解析はこの Passive Contaminant の仮定を前提として行っている。この仮定の下、室内環境中における化学物質の挙動はスカラ輸送方程式(6.5)式に支配される。

$$\rho_{air} \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{air} \frac{\partial(u_j C)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \left(\lambda_a + \frac{\rho_{air} v_t}{\sigma} \right) \frac{\partial C}{\partial x_j} \right\} + S \quad (6.5)$$

ρ_{air} は空気の密度 [$\text{kg}_{air}/\text{m}^3$], C は化学物質濃度 [$\text{kg}_{voc}/\text{kg}_{air}$], u_j は風速 [m/s], λ_a は化学物質の拡散係数 [$\text{kg}_{voc}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot (\text{kg}_{voc}/\text{kg}_{air}))$], v_t は動粘度 [m^2/s], σ は乱流シュミット数 [-], S はソース項 [$\text{kg}_{voc}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$]である。光触媒による化学物質の酸化分解反応は、所謂、触媒層表面での表面反応であり、室内を想定した場合には、建材表面近傍と室内全体とそれぞれ別に考えなければならない。つまり室内空気中に存在する化学物質の建材表面近傍までの化学物質輸送と、触媒表面での化学反応効率を分けて検討しなければならない。建材表面近傍までの化学物質輸送は(6.5)式で示す移流・拡散方程式を解くことにより数値的に予測可能である。建材表面近傍を除く室内空気中においては化学物質が新しく生成もしくは消滅する要因が無いので、(6.5)式におけるソース項 S は 0 となる。

触媒層表面近傍では、(1)反応物(ここでは揮発性有機化合物)の吸着、(2)吸着した揮発性有機化合物の光触媒反応による分解と水と二酸化炭素の生成、(3)水や二酸化炭素の脱離が考えられる。触媒層表面に関しては光照射による光触媒反応が生じ、対象とする揮発性有機化合物が酸化され、水と二酸化炭素に分解されることから対象とする化学物質は減少する。つまり理論的には(5.58)式においてマイナスのソース項が生じるはずである。(6.5)式におけるソース項 S は、反応物の吸着現象と光触媒反応による反応物の減少が関係するパラメータの影響を受けてマイナスのソース項が生成される。

6.2.3 数値解析に組み込むための L-H モデルへのアプローチ

室内環境中に顕れる一般的な建材は多孔質であり、ガス状物質を対象とする場合は、建材内部の空隙を拡散移動する。その為建材内部の濃度勾配を解析するために、拡散方程式を解くことになる。ガス状物質は空隙内の拡散移動を考慮するには粒径サイズが相対的に大きい。その為、建材内部の拡散移動は考慮せず、吸着層(触媒層)-気相(室内空気中)界面のみ、即ち、見かけ上の建材表面のみで吸着脱着現象が生じると仮定することで吸着脱着モデルを検討する。

固相-気相界面に仮想的な吸着層(多孔質建材の空隙(pore)に相当する空気層)を仮定する。この仮想的な吸着層を数値解析用のコントロールボリューム(CV)として捉え、微小面積要素 dS 、固体面の法線方向微小厚 dh 、体積 dV を想定する。CV内では移流は無視され気相側での化学物質の熱拡散やブラウン拡散等の拡散現象と表面での吸着現象のみが存在する局所空間となり、気相

側の化学物質濃度と表面濃度は局所平衡が仮定される。そのための dh は壁座標 (Wall Unit) $y^+ \ll 1$ が必要条件となる。また吸着効果のみを対象とするため界面に対して法線方向の1次元を仮定する(本項では法線方向を x で示す)。

単なる化学物質の建材表面での吸着脱着現象のみを考えるのであれば、ある一定温度下で、ガス状の化学物質(気相)と建材表面(固相)間との化学物質の濃度とその吸着量の相関関係を示す吸着等温式を導入し、建材表面での表面濃度を気相中の化学物質の濃度で一貫して表現すればよいが、本研究では化学物質の表面化学反応も化学物質の吸着と同時に進行するので、化学反応も考慮したモデルを検討しなければならない。

6.2.4 化学反応モデルを組み込んだ濃度場解析概要

本節では、式(2.33)から式(2.35)の単層 L-H モデルと式(2.36)から式(2.38)の多層 L-H モデルをそれぞれ CFD 解析へ組み込むと共に、濃度場解析結果と各実験結果を併用するモデルパラメータ同定手法の概要を説明する。

空間のある点におけるトルエン濃度を C とすると、トルエン濃度の移流・拡散方程式は(6.6)式で示される。本研究では RANS モデルによる解析を前提とし、アンサンブル平均された方程式系を示す。

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{U}_j \bar{C}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(D + \frac{\nu_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \right) + S_{PCO} \quad (6.6)$$

ここで、オーバーバー($\bar{\quad}$)はアンサンブル平均値を、 D はトルエンの分子拡散係数 [m^2/s]、 U_j は風速 [m/s] を、 ν_t は渦動粘性係数 [m^2/s]、 σ_t は乱流シュミット数 [-]、 S_{PCO} はトルエン濃度の低減効果を再現する Source Term [$\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$]を示す。

本研究では、建材表面に接する第一セル(ここでは低 Re 型モデルによる解析を前提として、Wall Unit $y^+ < 1$ の領域となる粘性底層内を想定)のみに Source Term S_{PCO} を Sink Term として与えることで光触媒現象および物理吸着現象をモデル化する。モデル化の概念図を図 6.1 に示す。例えば 2章で示した単層 L-H モデルを Source Term として、即ち、表面反応と粘性底層内の仮想空間 ($y^+ < 1$)での体積反応としてモデル化すると式(6.7)となる。

$$S_{PCO} = \frac{\partial}{\partial x} (-r_{mono})$$

$$= - \left[\zeta (a_{mono} E + b_{mono}) \frac{K_{T,mono} C_T}{1 + K_{T,mono} C_T + K_{W,mono} C_W} + (1 - \zeta) b'_{mono} \frac{K'_{T,mono} C_T}{1 + K'_{T,mono} C_T + K'_{W,mono} C_W} \right] \Bigg|_{y=\Delta y_1} \quad (6.7)$$

ここでの b および a は体積当たりの反応速度定数 [$\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$]を示し、どちらも y_1 で除した値である (y_1 は壁面第一セルの法線方向高さ)^{※注 1}である。

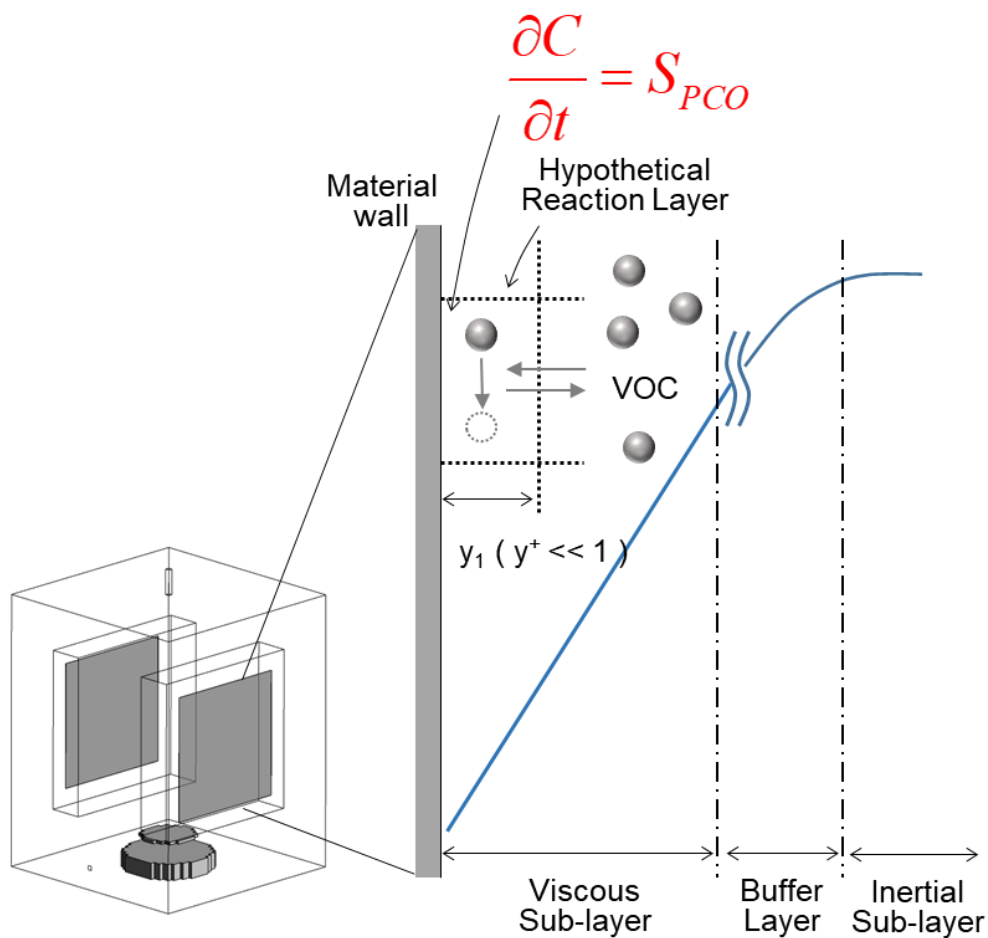


図 6.1 建材近傍の光触媒反応モデル化概略図

このモデル化は、(6.7)式が壁面表面の粘性底層内に適用されることを前提とし、物理吸着量が建材表面の吸着相濃度に依存せず、気相側の参照濃度と流体特性のみによって決定可能、との前提条件のもとで成立を仮定している。また、今回の実験は室温 28 °C の条件下で行っているため温度影響は考慮せず一定とする。多層 L-H モデルについても同様の様式で CFD 解析に導入する。

6.3 L-H モデルのモデル定数同定

本研究で提案する L-H モデルには同定すべきパラメータが大きく分けて二種類存在する. すなわち a, b などの反応速度定数と、 K_T, K_W などの吸着平衡定数である. 本研究ではこれらのモデルパラメータ同定に際して、チャンバー試験の結果のみをベンチマークとしてモデルパラメータを同定する手法と(モデリング 1: 単層 L-H モデル、モデリング 2: 多層 L-H モデル)、チャンバー試験と吸着等温線測定結果両方を基準としてパラメータ同定を行う手法(モデリング 3: 単層 L-H モデル、モデリング 4: 多層 L-H モデル)を提案する.

6.3.1 チャンバー試験と CFD 解析を併用したパラメータ同定

6.3.1.1 モデリング 1: 単層 L-H モデル×チャンバー試験

3 章において求めた各ケースにおける r_{EXP} の結果をもとに、段階的に全てのモデルパラメータを同定していく. 図 6.2 にモデリング 1 における同定手順のフローチャートを示す.

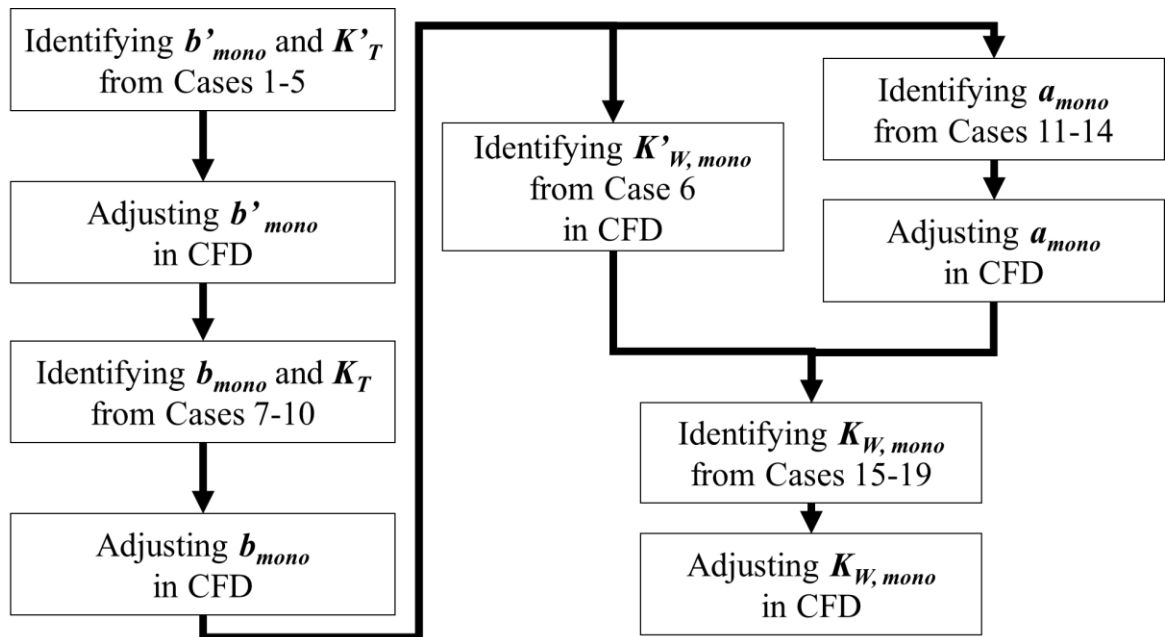


図 6.2 モデリング 1 フローチャート

反応速度定数 b'_{mono} , 吸着平衡定数 K'_T の同定

単層 L-H モデルにおいて、チャンバー試験 Case1 から 5 の条件 ($\zeta=0, E=0, C_w=0$) を適用すると、式(6.8)のようになる.

$$r = b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T} \quad (6.8)$$

ここで、両辺の逆数を取ると、式(6.9)となる。

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{b'_{mono} K'_T C_T} + \frac{1}{b'_{mono}} \quad (6.9)$$

ここでの b'_{mono} , K'_T は定数であるため、 $1/r$ は $1/C_T$ の線形関数になる。したがって、Case1 から 5 の実験結果から求めた r_{EXP} を用いて、 $1/r_{EXP}$ を $1/C_{T,in}$ に対して線形プロットすることにより得られた近似曲線の傾き及び切片の値から b'_{mono} と K'_T を同定することが理論上は可能である。図 6.3 に線形プロットの結果を示す。最小二乗法にて b'_{mono} と K'_T を同定した結果、 $b'_{mono} = 8.95 \times 10^{-12}$ kg/m²/s, $K'_T = 1.62 \times 10^6$ m³/kg が得られた。

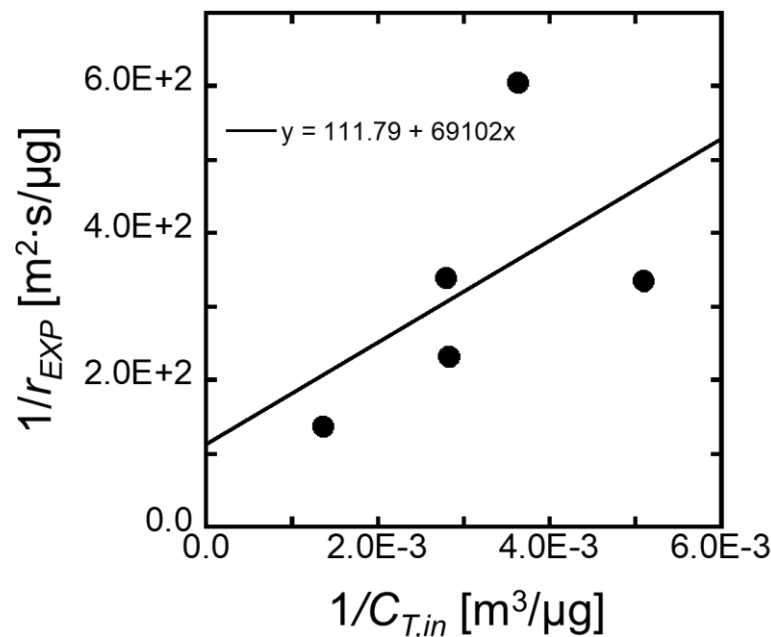


図 6.3 $1/r_{EXP}$ と $1/C_{T,in}$ の関係

数値解析を併用したパラメータの再同定

小型チャンバー実験の結果を用いて反応速度を算出する場合、チャンバー内での完全混合を仮定した上で、参照濃度として給気口濃度と排気口濃度を用いることになる。しかしながら、実際にチャンバー内の建材表面で生じる光触媒反応は、建材表面近傍のトルエン濃度に対応して生じるものであり、厳密には参照濃度として建材表面濃度を用いる必要がある。また、建材表面には濃度境界層

が形成されるため、建材表面には不均一なトルエン濃度分布が形成される。CFD 解析の壁面境界条件として L-H モデルを適用する場合には、完全混合系を仮定して同定したモデルパラメータでは無く、この建材表面に形成されるトルエンの不均一濃度場を考慮して同定されたモデルパラメータを適用する必要がある。そこで、実験に使用した 20L 小形チャンバーの幾何形状ならびに実験の境界条件を再現し、不均一濃度場形成の影響を考慮した CFD 解析を実施し、パラメータの修正を行った。実験結果に対応させ、5 章で計算した定常流れ場を用いて濃度場の定常解析を行った。解析対象空間や境界条件も 5 章で用いたものと同様のモデルを用いた。スカラ輸送については *passive contaminant* の仮定を適用し壁面濃度境界条件は $\partial C/\partial x = 0$ と設定した。前項で示したとおり L-H モデルは試験建材表面の第一セル ($y^+ < 1$) のみに適用する。その際、実験結果のみから同定したパラメータの値を初期値として段階的に変化させながら、実験結果を正確に再現するパラメータを同定する。このモデル定数の同定には式(6.10)の単純比例制御(P制御)を CFD 解析に組み込んだ。

$$B^{(n+1)} = B^{(n)} + \alpha \times (C_{out,CFD} - C_{out,EXP}) \quad (6.10)$$

ここで、 $B^{(n)}$ は反復解法中の現ステップでの対象モデルパラメータ、 $B^{(n+1)}$ は次ステップでの対象モデルパラメータである。 $C_{out,CFD}$ は反復解法中での CFD 解析による小形チャンバー出口トルエン濃度、 $C_{out,EXP}$ は目標とする実験での小形チャンバー出口トルエン濃度を示す。また、 α は比例定数(ここでは経験定数の意)であり、試行錯誤的^{※注2}に値を設定した。実験から同定した b'_{mono} の値を数値解析によるパラメータ同定の初期条件として設定し、 $E=0$, $C_w=0$, 環境指針値である $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より少し高濃度である流入トルエン濃度 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の境界条件で CFD 解析を実施した。その結果を図 6.4 に示す。



図 6.4 トルエン濃度場解析結果

$$(C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3, \zeta=0, E=0 \text{ lx}, C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3, b'_{mono}=8.95 \times 10^{-12} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s})$$

この解析条件ではトルエン濃度低減率は0.14となり、実験値から完全混合条件を仮定して算出される値である0.15とは約10%程度の差異が生じる結果となった。これは、実験結果のみからトルエン濃度低減反応速度を算出する場合の参照濃度が給気口濃度であるのに対し、数値解析の場合は建材表面の壁面境界条件として適用されるために壁面近傍の第一セル濃度が参照濃度となっている点に明確な差異がある。また、建材表面に形成される濃度境界層の存在により、建材表面で不均一なトルエン濃度分布が形成されており、数値解析の場合の参照濃度が一定値ではない、という点も重要な相違点である。

CFD解析の境界条件として適切な b' を再同定するため、再度、CFD解析を実施した。(6.10)式の比例制御を用いて、実験値から同定した K'_T は固定し、 b' を段階的に調整しながら反復計算を実施した。数値解析による排気口濃度が実験結果と一致するように調整した結果、 $b'_{mono} = 1.01 \times 10^{-11} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$ の場合に実験と数値解析結果が完全に一致する結果が得られた。数値解析結果を図6.5に示す。建材表面にトルエン濃度境界層の形成が確認できる。また、CFD解析における酸化分解反応モデルの参照濃度値が、実験値から反応量を算出する際に参照した給気口(流入)濃度よりも、明らかに低いことが確認できる。

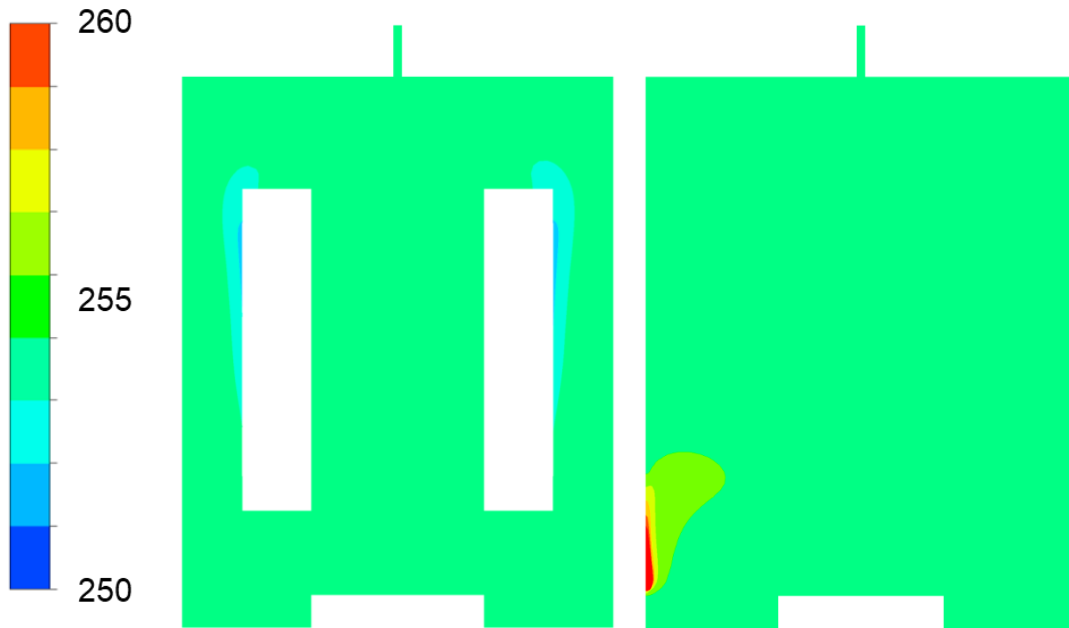


図 6.5 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $b'_{mono}=1.01 \times 10^{-11} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$)

吸着平衡定数 $K'_{w,mono}$ の同定

Case6 の条件 ($\zeta=0$, $E=0$, $C_w \neq 0$) を単層 L-H モデルに適用すると、次の(6.11)式のようになる。

$$r = b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T + K'_{w,mono} C_w} \quad (6.11)$$

ここで、両辺の逆数を取る。

$$\frac{1}{r} - \frac{1 + K'_T C_T}{b'_{mono} K'_T C_T} = \frac{K'_{w,mono}}{b'_{mono} K'_T C_T} C_w \quad (6.12)$$

よって、 C_T が定数であれば、前ステップで同定した b' と K'_T を用いて算出した左辺と C_w をプロットした時の傾きから $K'_{w,mono}$ を同定することが可能である。しかし、今回のチャンバー試験では Case 6 と同じ条件で湿度を振った試験結果が不足している。よって、今回は最小二乗法による同定は行わず、直接 Case 6 の結果 ($C_{T,in}=317 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=1.36 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3$, $r=1.51 \times 10^{-12} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$) を

対象として式(6.10)式によるパラメータの同定を行った. その結果、 $K'_{w,mono}=1.18 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた.

反応速度定数 b_{mono} , 吸着平衡定数 K_T の同定

同様に, Cases 7から10の条件 ($\zeta \neq 0, E=0, C_w=0$)を単層 L-Hモデルに適用すれば, 次式を得る.

$$r - (1 - \zeta)b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T} = \zeta b_{mono} \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} \quad (6.12)$$

$$\frac{1}{r - (1 - \zeta)b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T}} = \frac{1}{\zeta b_{mono} K_T} \frac{1}{C_T} + \frac{1}{\zeta b_{mono}} \quad (6.12)$$

このときの(6.12)式の左辺を $1/C_T$ についてプロットすると, その傾きと切片から b_{mono} が同定できる. 前ステップで同定した b'_{mono}, K'_T を用い, 最小二乗法で b_{mono}, K_T を同定すると $b_{mono} = 1.59 \times 10^{-10} \text{ kg/m}^2/\text{s}$, $K_T = 1.81 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ となった. プロットの結果を図 6.6 に示す.

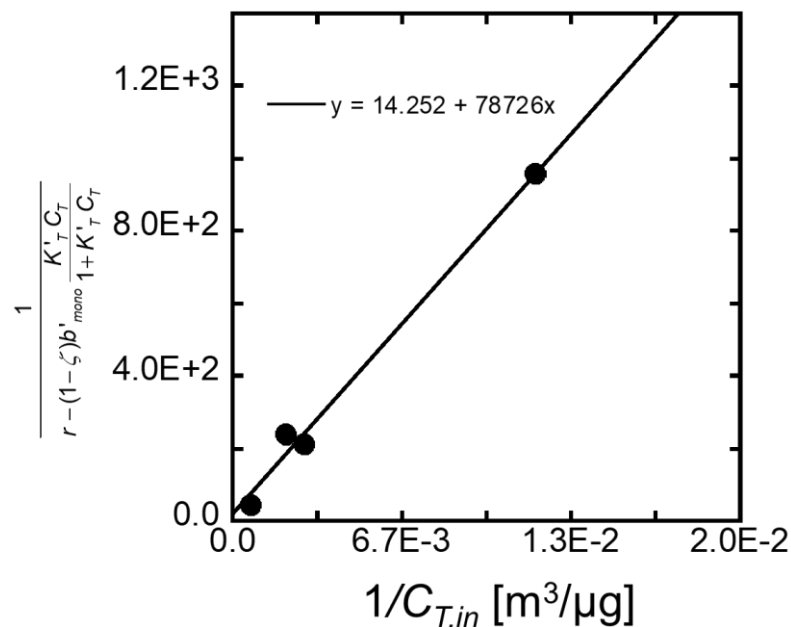


図 6.6 (6.12)式左辺と $1/C_{T,in}$ の関係

この値を用いて $C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$ の条件で CFD 解析を実施すると, トルエン濃度低減率は 0.23 となり, 実験結果の 0.26 よりも小さな低減率に評価された(図 6.7). そのため, この b_{mono} を初期条件に設定し, 前ステップと同様に K_T は固定しつつ比例制御を用いて反復

計算を実施し、数値解析による排気口濃度が実験結果と一致するように b_{mono} を段階的に調整した結果、排気濃度を正しく再現する b_{mono} の値が $b_{mono}=2.16\times 10^{-10}$ kg/m²/s と同定された。この値を用いたトルエン濃度分布解析結果を図 6.8 に示す。



図 6.7 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=0$ lx, $C_w=0$ kg/m³, $b_{mono}=1.59\times 10^{-10}$ kg/m²/s)

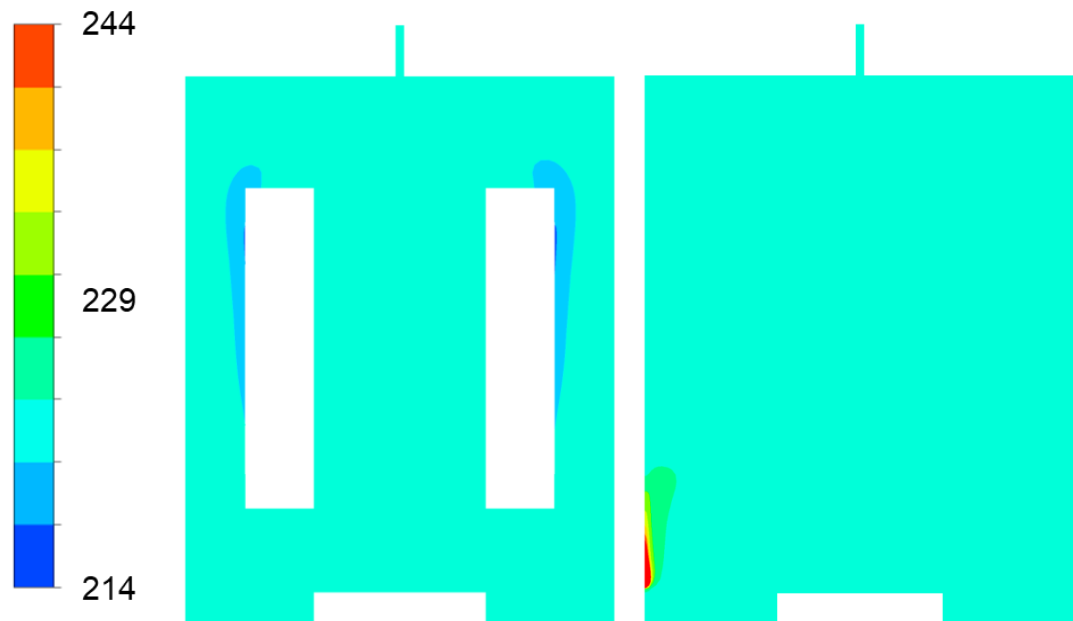


図 6.8 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=0$ lx, $C_w=0$ kg/m³, $b_{mono}=2.16\times 10^{-10}$ kg/m²/s)

反応速度定数 a_{mono} の同定

Case11 から Case14 の条件 ($\zeta \neq 0, E \neq 0, C_w = 0$) を単層 L-H モデルに適用すると、次式のようになる。

$$r = \zeta (a_{mono} E + b_{mono}) \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} + (1 - \zeta) b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T} \quad (6.13)$$

$$r - \zeta b_{mono} \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} - (1 - \zeta) b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1 + K'_T C_T} = \zeta a_{mono} E \frac{K_T C_T}{1 + K_T C_T} \quad (6.14)$$

この時、トルエン濃度 C_T が定数であれば、式(6.14)の左辺を E について線形プロットした時の傾きから a_{mono} を求めることができる。しかし、Case11 から 14 において、供給トルエン濃度にはバラツキがある。そこで、次の手順で実験結果を補正し、対象供給濃度である $C_{T,in} = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のときの実験値を算出した。対象供給濃度を $C^*_T (=300)$ とすると、対象濃度を供給した時の予想反応量 r^*_{EXP} は式(6.13)から次式で見積もることができると考えられる。

$$r^*_{EXP} = \zeta (a_{mono} E + b_{mono}) \frac{K_T C^*_T}{1 + K_T C^*_T} + (1 - \zeta) b'_{mono} \frac{K'_T C^*_T}{1 + K'_T C^*_T} \quad (6.15)$$

式(6.13), (6.15)より次式を得る。

$$r^*_{EXP} = \frac{1 + K_T C_T}{1 + K_T C^*_T} \frac{C^*_T}{C_T} r_{EXP} + (1 - \zeta) b'_{mono} \frac{K'_T C^*_T}{1 + K'_T C^*_T} \left(1 - \frac{1 + K'_T C^*_T}{1 + K'_T C_T} \frac{1 + K_T C_T}{1 + K_T C^*_T} \right) \quad (6.16)$$

よって、既知のパラメータのみを用いて r_{EXP} を補正し、 r^*_{EXP} を求めることができる。各ケースの結果を補正し、 r_{EXP} の代わりに r^*_{EXP} を用いた式(6.14)の左辺を E について線形プロットすると、 $a_{mono} = 6.05 \times 10^{-13} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$ となった。プロットの結果を図 6.9 に示す。

この値を用いて CFD 解析を実施する。照度分布のシミュレーションは Radiosity 法ベースの簡易照明解析ソフト (DIALux ver4.12) による解析結果を用いた Quasi-Coupling 法にて導入した。照度分布の解析条件とその結果の詳細は付録 C を参照のこと。照度分布による影響を考慮した上で、 $C_{T,in} = 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta = 0.44$, $E = 600 \text{ lx}$, $C_w = 0 \text{ kg}/\text{m}^3$ の条件で CFD 解析を行うと、トルエン

濃度低減率は 0.45 となり、予想される低減率 0.60 とは大きく異なる結果となった(図 6.10).

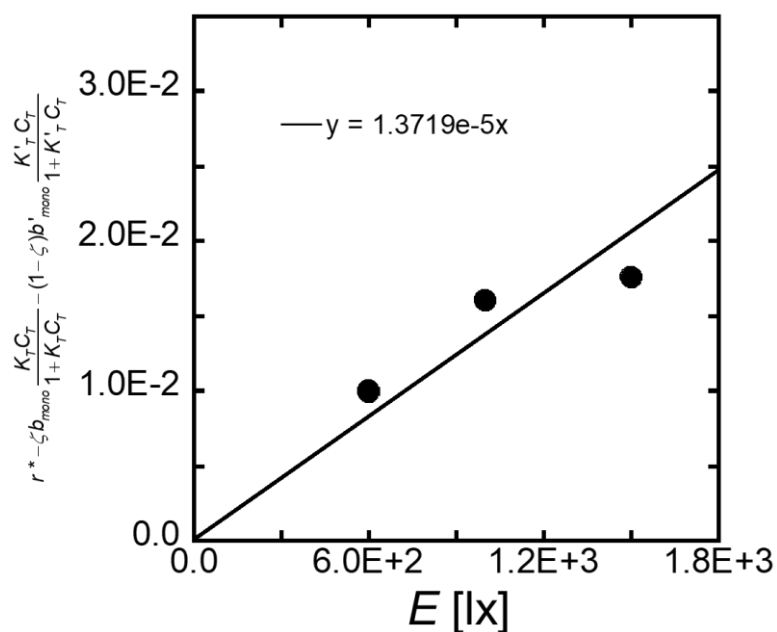


図 6.9 (6.14)式左辺と E の関係



図 6.10 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=600 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $a_{mono}=6.05 \times 10^{-13} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$)

この a_{mono} の値を比例制御で修正すると、最終的な値は $a_{mono}=1.50 \times 10^{-12} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$ となった. その時の解析結果を図 6.11 に示す.

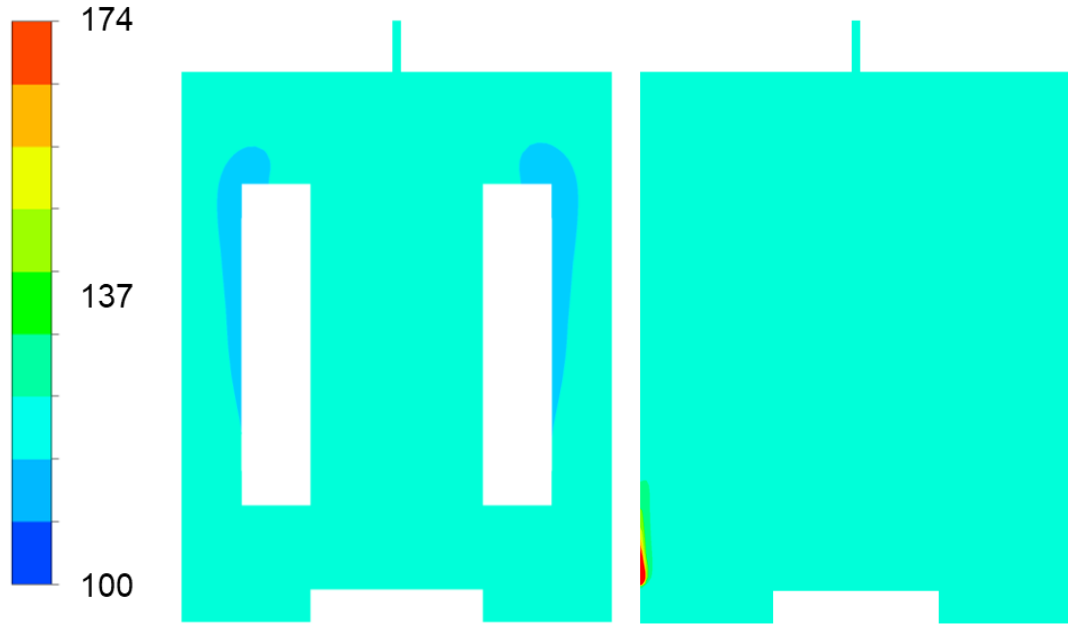


図 6.11 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=600 \text{ lx}$, $C_W=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $a_{mono}=1.50 \times 10^{-12} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$)

吸着平衡定数 $K_{W,mono}$ の同定

Case15 から Case19 の条件 ($\zeta \neq 0$, $E \neq 0$, $C_W \neq 0$) 下では単層 L-H モデルは次式のように変形できる.

$$\frac{1}{r_{mono} - (1-\zeta)b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1+K'_T C_T + K'_{W,mono} C_W}} - \frac{1+K_T C_T}{\zeta(a_{mono} E + b_{mono}) K_T C_T} = \frac{K_{W,mono}}{\zeta(a_{mono} E + b_{mono}) K_T C_T} C_W \quad (6.17)$$

また、Case15 から Case19 においても流入トルエン濃度は一定ではないため、パラメータ同定のためには実験結果を補正して対象とする濃度に揃える必要がある. 前項と同じ手順で r_{EXP} と r^*_{EXP} の関係を求めると、式(6.18)を得る.

$$r^* = \frac{1}{r - b'_{mono} \frac{K'_T C_T}{1+K'_T C_T + K'_{W,mono} C_W}} - \left(1 - \frac{C_T^*}{C_T}\right) \frac{1}{a_{mono} E + b_{mono}} \frac{C_T^*}{C_T} + b'_{mono} \frac{K'_T C_T^*}{1+K'_T C_T^* + K'_{W,mono} C_W} \quad (6.18)$$

よって、 $K'_{W,mono}$ の時と同様に、既知のパラメータを用いて補正した実験結果 r^* を用いて算出した(6.17)式の左辺と C_W を線形プロットした時の傾きから $K_{W,mono}$ が同定できる. プロットの結果を図 6.12 に示す. この時 $K_{W,mono} = 8.48 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ を得た. この値を用いて $C_{T,in} = 300 \text{ } \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta = 0.44$, $E = 600 \text{ lx}$, $C_W = 1.36 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3$ (相対湿度 50%) の条件で CFD 解析を行うと、トルエン濃度低減率は 0.17 となった. 実験値から予想される低減率は 0.12 であったので、他のパラメータと異なり初期値を用いた結果が実験値よりも大きく評価される結果となった(図 6.13). 本来であれば流入濃度 > 参照濃度であるため、初期値を用いた解析は実験値よりも低減率が過小評価され、パラメータ $K_{W,mono}$ を下方修正する必要があるはずである. この点については第7章にて行うモデルの予測精度検証の際に詳細に議論していく. この際も同様に比例制御による修正を行うと $K_{W,mono} = 1.20 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた. この時の濃度分布予測結果を図 6.14 に示す.

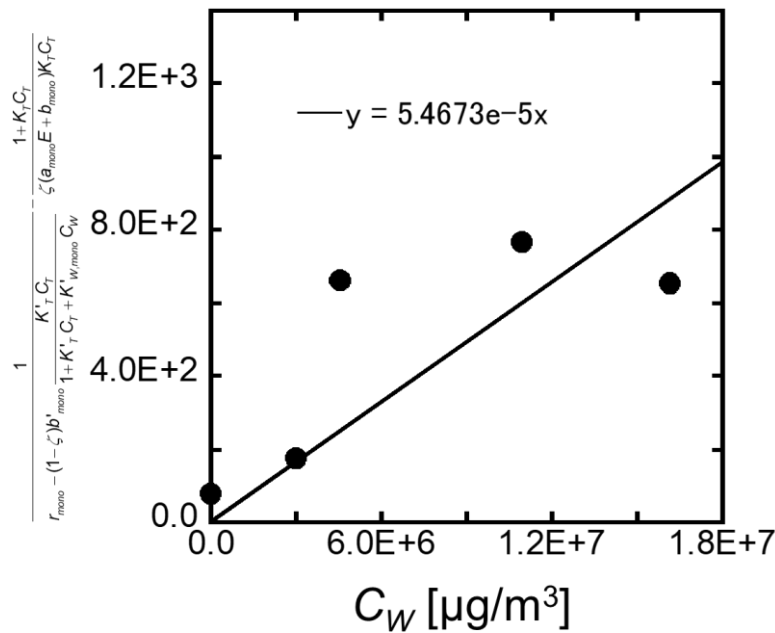


図 6.12 式(6.17)左辺と C_W の関係

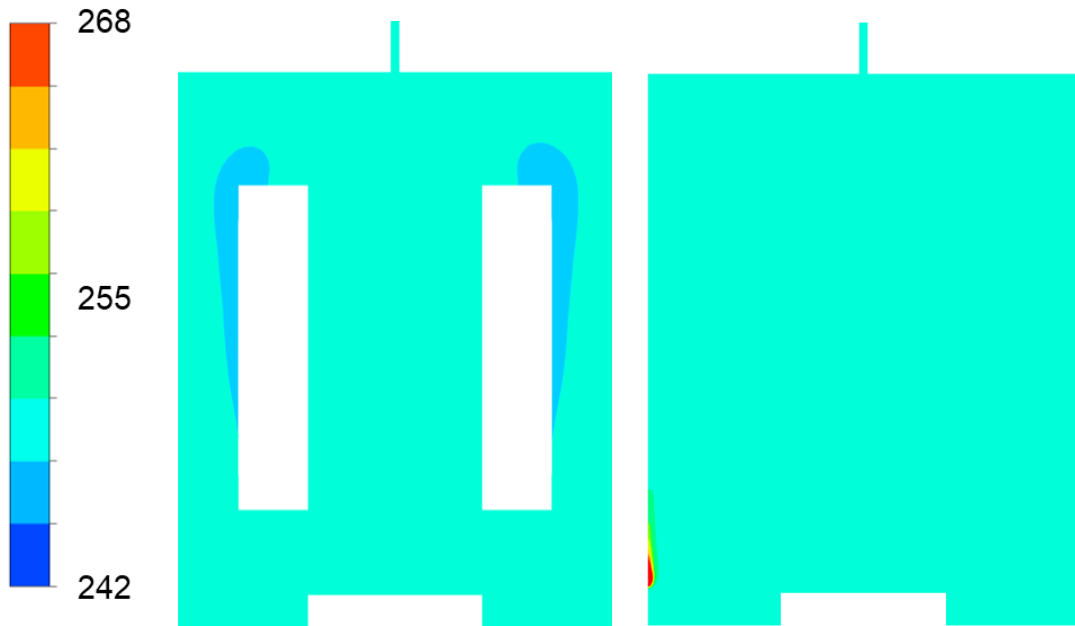


図 6.13 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=600 \text{ lx}$, $C_w=1.36 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3$, $K_{w,mono}=8.48 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$)



図 6.14 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=600 \text{ lx}$, $C_w=1.36 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3$, $K_{w,mono}=1.20 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$)

6.3.1.2 モデリング 2:多層 L-H モデル×チャンバー試験

続いて多層 L-H モデルのパラメータをチャンバー試験の結果のみから同定する. 単層 L-H モデルと見比べると、 $C_w=0$ で2つのモデル式が一致することは自明である. よって、このモデル間で同じ同定手法を用いた場合、差異が生じるのは湿度に依存するパラメータ、即ち K'_w , K_w , K_L に関する部分のみである. 図 6.15 にモデリング 2 における同定手順のフローチャートを示す.

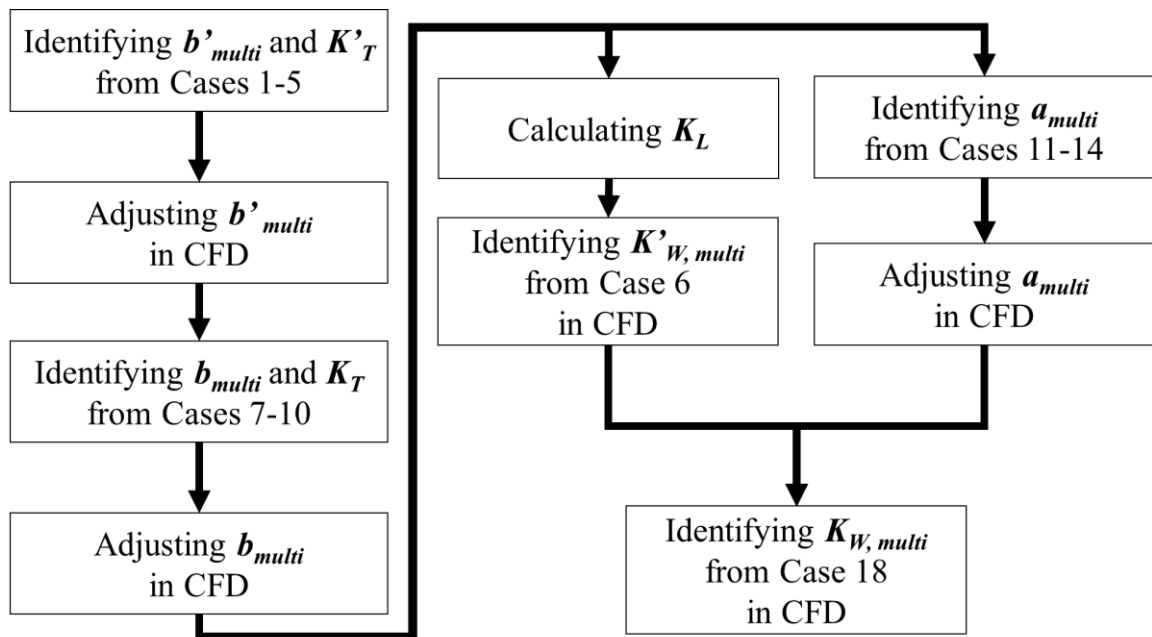


図 6.15 モデリング 2 フローチャート

吸着平衡定数 K_L の算出

2.5 節で述べた通り、 K_L は水分子間の吸着平衡定数、すなわち気液平衡時の平衡定数であるため、その値は理想気体の状態方程式を用いて次式で算出できる.

$$K_L = \frac{[\text{H}_2\text{O}(l)]}{[\text{H}_2\text{O}(g)]} = \frac{RT}{p_0 M_w} \quad (6.19)$$

ここで、 $[\text{H}_2\text{O}(l)]$ は液体状態の水の活量(=1)、 $[\text{H}_2\text{O}(g)]$ は水蒸気モル濃度(mol/m^3)であり、 M_w は水の分子量($1.8 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{mol}$)である. この結果、 $K_L = 43.4 \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた.

吸着平衡定数 $K'_{w,multi}$ の同定

Case6 における条件 ($\zeta=0, E=0, C_w \neq 0$) を単層 L-H モデルのケースと同様に多層 L-H モデルに適用すると、次のようになる。

$$r = b'_{multi} \frac{K'_{T,multi} C_T (1 - K_L C_w)}{(1 + K'_{T,multi} C_T)(1 - K_L C_w) + K'_{w,multi} C_w} \quad (6.20)$$

$$\frac{1}{\frac{1}{r} - \frac{1 + K'_{T,multi}}{b'_{multi} K'_{T,multi} C_T}} = \frac{b'_{multi} K'_{T,multi} C_T}{K'_{w,multi}} \left(\frac{1}{C_w} - K_L \right) \quad (6.21)$$

よって、(6.21)式の左辺と $(1/C_w - K_L)$ を線形プロットした時の傾きから $K'_{w,multi}$ を同定することができる。しかし、前項と同様の理由により、今回は直接 Case6 の結果 ($C_{T,in}=317 \mu\text{g}/\text{m}^3, \zeta=0, E=0 \text{ lx}, C_w=1.36 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3, r=1.51 \times 10^{-12} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$) を対象として $K'_{w,multi}$ を比例制御にて調整した。結果として、 $K'_{w,multi}=4.84 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた。

吸着平衡定数 $K_{w,multi}$ の同定

本研究ではチャンバー試験による実験結果から最小二乗法を用いて近似曲線の傾きや切片からパラメータを同定する手法を用いているが、多層 L-H モデルはその式が複雑であり、線形化することができない。そのため、最小二乗法による同定ではなく、 $K'_{w,multi}$ と同様に対象条件に近いある1ケースの実験結果を目的関数としてパラメータを同定することとした。Case 18 の結果 ($C_{T,in}=284 \mu\text{g}/\text{m}^3, \zeta=0.44, E=600 \text{ lx}, C_w=1.10 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^3, r=2.09 \times 10^{-12} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$) を対象とすると、比例制御の結果、 $K_{w,multi}=9.54 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ が得られた。

6.3.2 チャンバー試験と吸着等温線測定試験、CFD 解析を併用したパラメータ同定

続いてチャンバー試験と吸着等温線測定試験の結果の両方をパラメータ同定に用いるモデリング 3、4 について解説する。モデリング 1、2 ではチャンバー試験の結果から反応速度定数と吸着平衡定数を算出し、反応速度定数と水蒸気吸着平衡定数のみを調整することでモデルパラメータを同定した。そのため、吸着平衡定数、特にトルエンに関する吸着平衡定数 K_T, K'_T が実際の物性値と異なる可能性が高い。そこで、実際に吸着等温線を測定した4章の結果から吸着平衡定数を算出し、それをパラメータ同定手順に組み込むことでモデルの予測精度向上を試みる。

6.3.2.1 モデリング 3: 単層 L-H モデル×チャンバー試験+吸着等温線測定試験

図 6.16 にモデリング 3 における同定手順のフローチャートを示す. 基本的な流れは前項と変わらないが、事前に $K_T, K'_T, K_{W,mono}, K'_{W,mono}$ を算出し、それらの値を用いてパラメータ同定を行っていく.

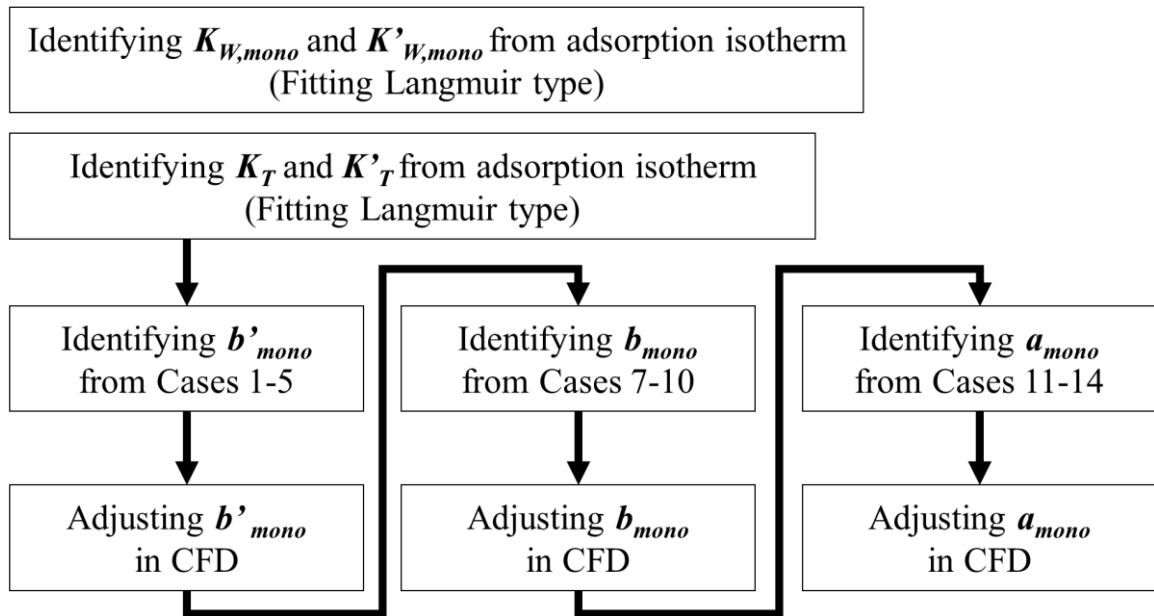


図 6.16 モデリング 3 フローチャート

吸着平衡定数 $K_T, K'_T, K_{W,mono}, K'_{W,mono}$ の同定

単層 L-H モデルはトルエンと水蒸気の両方の気体について単層吸着を仮定したモデルである. よって、その吸着平衡定数は以下のラングミュア型の式を用いて同定可能である.

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \tag{6.22}$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m K C} + \frac{1}{q_m} \tag{6.23}$$

このとき q は吸着量[kg], K は各種吸着平衡定数[m³/kg], C は各種気体濃度[kg/m³]である. 気体の状態方程式を用いて圧力を濃度に変換し、4 章の測定結果に式(6.23)を適用して近似曲線を引くことで、その時の傾きと切片からラングミュア型を仮定した吸着平衡定数を求めることができる. なお、トルエンについては相対圧 0 から 0.3 の領域、水蒸気に関しては、単層吸着する分子が存在して

いと推測される相対圧 0 から 0.6 までの領域を対象に最小二乗法を適用した. トルエン吸着等温線測定結果より、本研究で対象としたセラミックタイルならびに酸化チタン粉末では、 $K_T = 4.24 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$, $K'_T = 2.74 \times 10 \text{ m}^3/\text{kg}$ がそれぞれ得られた. この時のフィッティング結果を図 6.17, 6.18 に示す.

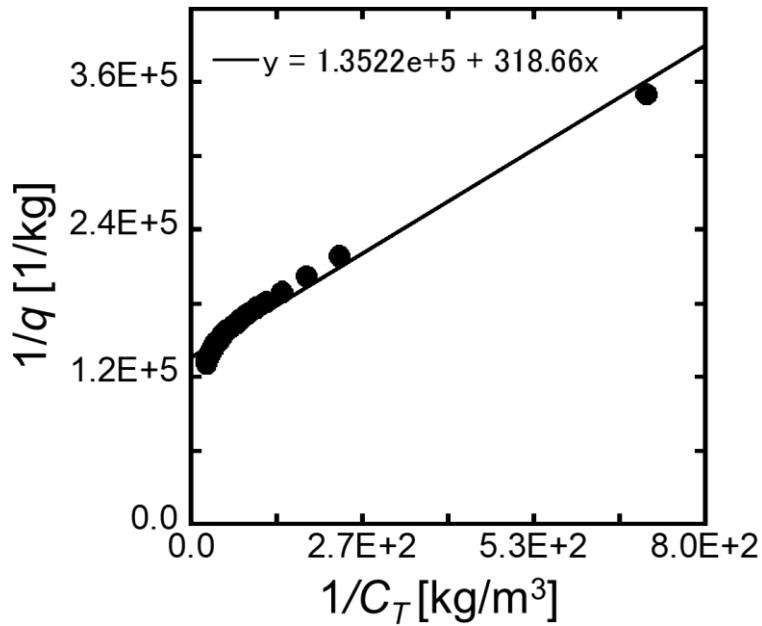


図 6.17 $1/q$ と $1/C_T$ の関係(酸化チタン)

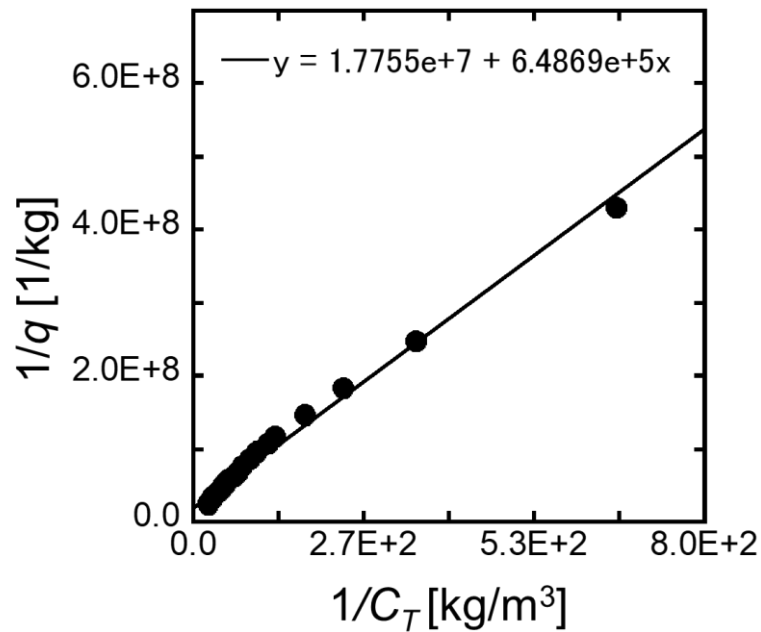


図 6.18 $1/q$ と $1/C_T$ の関係(セラミックタイル)

同様にして水蒸気吸着等温線測定結果より、 $K_{w, mono} = 2.25 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$, $K'_{w, mono} = 1.50 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ がそれぞれ得られた。この時のフィッティング結果を図 6.19, 6.20 に示す。

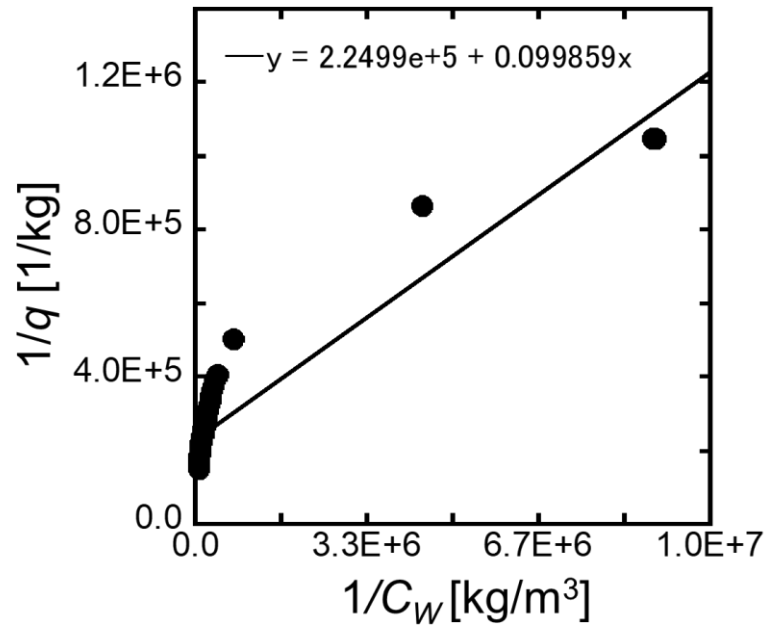


図 6.19 $1/q$ と $1/C_w$ の関係(酸化チタン)

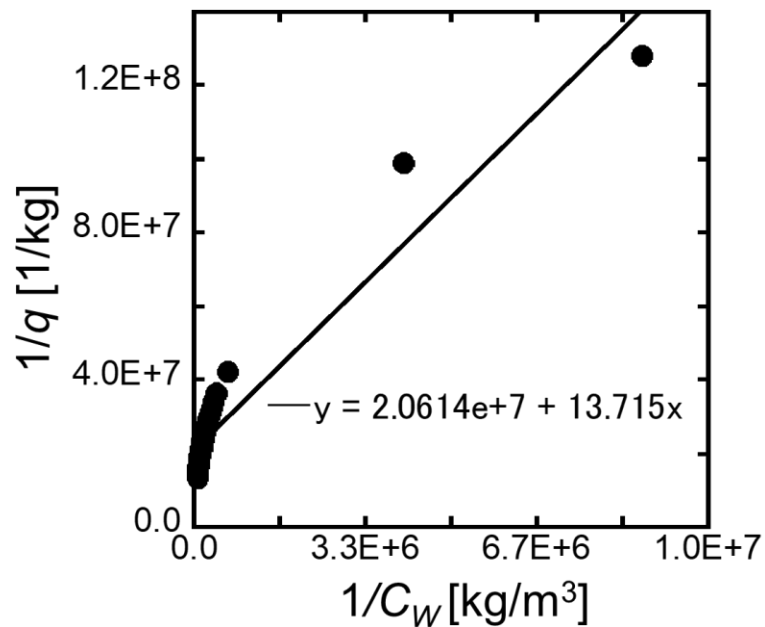


図 6.20 $1/q$ と $1/C_w$ の関係(セラミックタイル)

反応速度定数 b'_{mono} の同定

式(6.8)より、吸着等温線の結果から同定した K'_T を用いて Case1 から 5 の r_{EXP} を $(K'_T C_T / I + K'_T C_T)$ についてプロットした時の傾きから b'_{mono} を算出することができる。最小二乗法によるプロットの結果、 $b'_{mono} = 3.63 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2/\text{s}$ が得られた(図 6.21)。

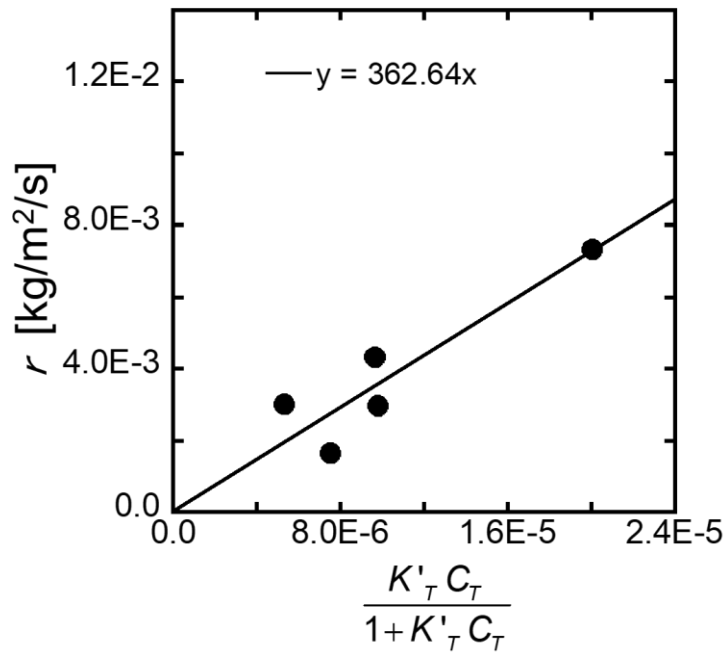


図 6.21 r_{EXP} と $(K'_T C_T / I + K'_T C_T)$ の関係

この結果を用いて $C_{T,in} = 300 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, $\zeta = 0$, $E = 0 \text{ lx}$, $C_w = 0 \text{ kg/m}^3$ の境界条件で濃度場解析を行った結果を図 6.22 に示す。この時のトルエン濃度低減率は 0.13 となった。低減率の実験値は 0.15 であるため、比例制御にて b'_{mono} の修正を行ったところ、 $b'_{mono} = 4.32 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2/\text{s}$ となった。この時の濃度分布を図 6.23 に示す。



図 6.22 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $b'_{mono}=3.63 \times 10^{-7} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$)



図 6.23 濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $b'_{mono}=4.32 \times 10^{-7} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$)

反応速度定数 b_{mono} の同定

同様に、式(6.12)より、既知のパラメータと Case7 から 10 の結果を用いて(6.12)左辺と $(K_T C_T / (1 + K_T C_T))$ をプロットすることで、その近似曲線の傾きから b_{mono} が算出できる。プロットの結果を図 6.24 に示す。この時 $b_{mono} = 7.39 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^2/\text{s}$ となった。

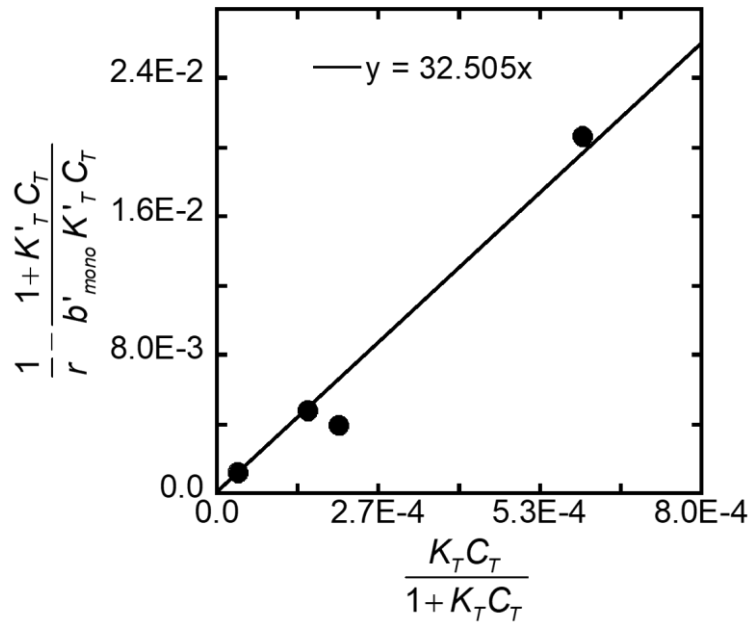


図 6.24 (6.12)式左辺と $(K_T C_T / (1 + K_T C_T))$ の関係

この時の b_{mono} を用いて $C_{T,in} = 300 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, $\zeta = 0.44$, $E = 0 \text{ lx}$, $C_w = 0 \text{ kg/m}^3$ の条件で濃度場解析を行うと、トルエン濃度低減率は 0.24 となった。この時の濃度分布を図 6.25 に示す。実験値である 0.26 のトルエン濃度低減率を目的関数としてパラメータ b_{mono} を修正すると、 $b_{mono} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ kg/m}^2/\text{s}$ を得た。この値を用いた濃度場解析結果を図 6.25 に示す。



図 6.24 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $b_{mono}=7.39 \times 10^{-8} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$)

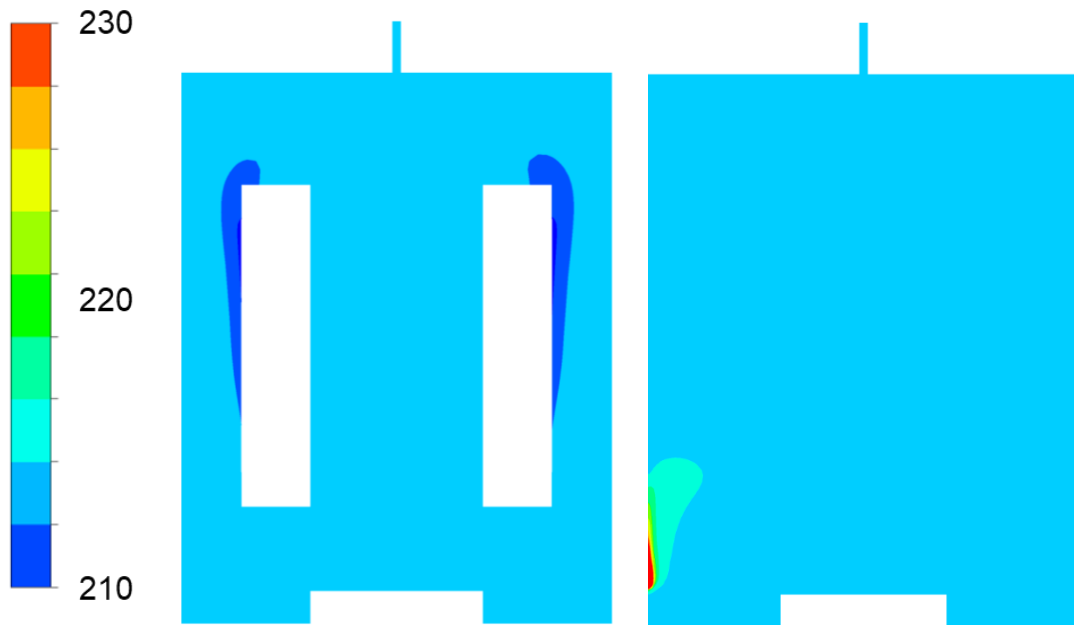


図 6.25 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=0 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $b_{mono}=1.05 \times 10^{-7} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}$)

反応速度定数 a_{mono} の同定

Case11 から 14 において式(6.16)による実験値の補正を行った後、式(6.14)の左辺を E に対してプロットした時の傾きから a_{mono} を算出すると $a_{mono}=2.61 \times 10^{-10}$ kg/m²/s /lx を得た. 近似曲線を図 6.26 に示す.

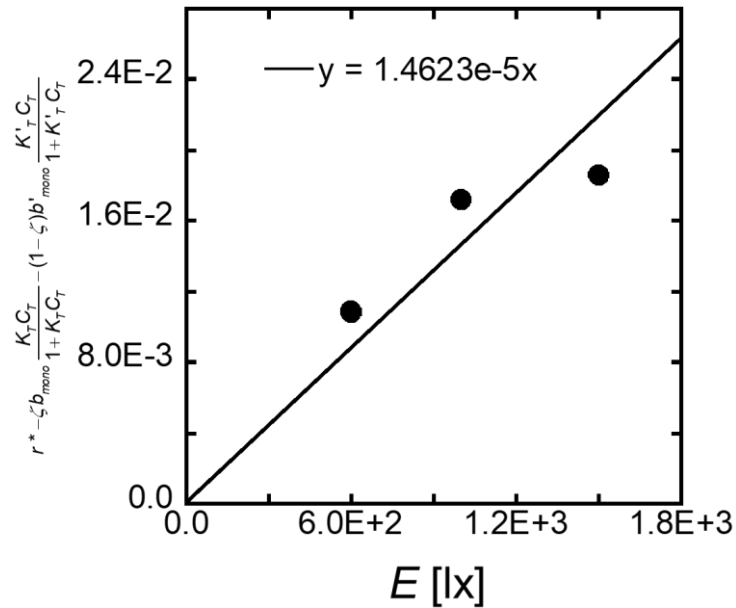


図 6.26 (6.14)式左辺と E の関係

$a_{mono}=2.61 \times 10^{-10}$ kg/m²/s/lx を用いて $C_{T,in}=300$ μg/m³, $\zeta=0.44$, $E= 600$ lx, $C_w=0$ kg/m³ の条件で CFD 解析を行うと、トルエン濃度低減率は 0.46 となり、実験値から予想される低減率 0.62 と比較するとモデリング 1,2 の場合と同様に大きく異なる結果となった(図 6.27). パラメータの修正を行うと最終的に $a_{mono}=7.31 \times 10^{-10}$ kg/m²/s/lx を得た. この時の濃度分布を図 6.28 に示す.



図 6.27 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=600 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $a_{mono}=2.61 \times 10^{-10} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$)



図 6.28 トルエン濃度場解析結果

($C_{T,in}=300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\zeta=0.44$, $E=600 \text{ lx}$, $C_w=0 \text{ kg}/\text{m}^3$, $a_{mono}=7.31 \times 10^{-13} \text{ kg}/\text{m}^2/\text{s}/\text{lx}$)

6.3.2.2 モデリング 4:多層 L-H モデル×チャンバー試験+吸着等温線測定試験

続いて多層 L-H モデルのパラメータをチャンバー試験と吸着等温線測定試験の結果から同定する。モデリング 2 の項でも述べた通り、単層 L-H モデルと見比べると、 $C_w=0$ で 2 つのモデル式は一致する。また、吸着等温線から吸着平衡定数を求める際、トルエン吸着に関しては単層 L-H モデルにおいても多層 L-H モデルにおいてもラングミュア型を想定している。よって、モデリング 4 の場合、モデリング 3 で得たパラメータと差異が生じるのは湿度に依存するパラメータ、即ち K'_w, K_w, K_L に関する部分のみであり、他のパラメータはモデリング 3 と同じ値になる。また、 K_L に関しては物性値から算出されるパラメータであるため、この値はモデリング 2 で求めた値と等しい。モデリング 4 の同定低手順を図 6.29 に示す。

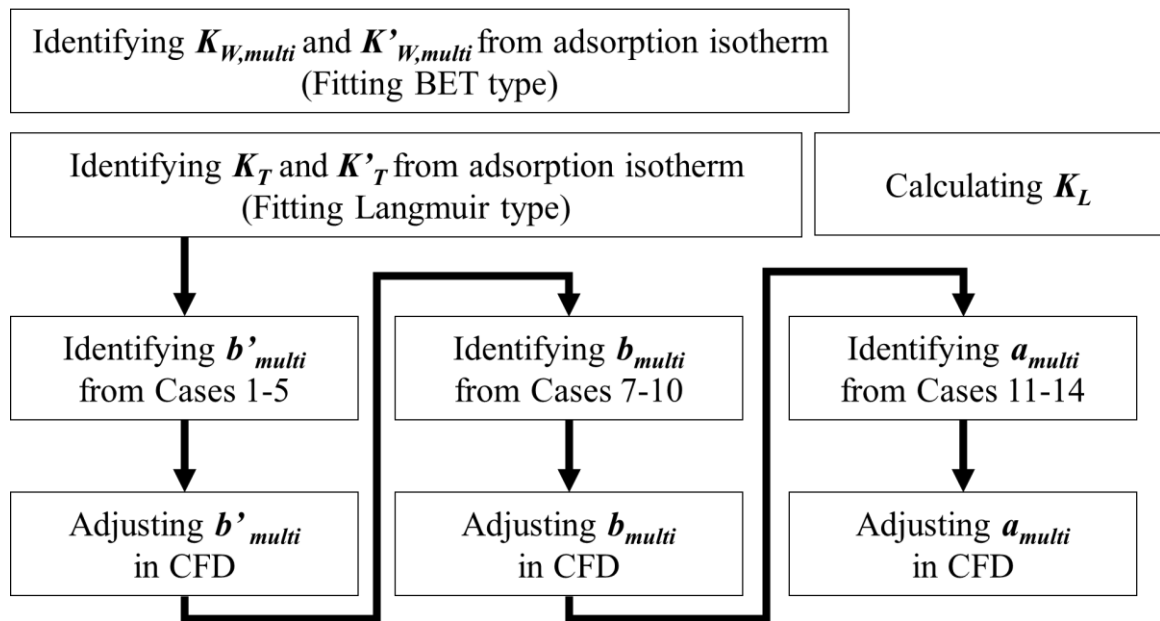


図 6.29 モデリング 4 フローチャート

吸着平衡定数 $K_{w,multi}, K'_{w,multi}$ の同定

水蒸気吸着の場合、BET 型吸着等温線における吸着量を水蒸気濃度(絶対湿度) C_w [kg/m³]の関数で表すと次式となる。

$$q = \frac{q_m K_w C_w}{(1 - K_L C_w) [1 + (K_w - K_L) C_w]} \quad (6.24)$$

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{K_L C_w} - 1\right)q} = \frac{K_w - K_L}{q_m K_w} K_L C_w + \frac{K_L}{q_m K_w} \quad (6.25)$$

一般的にこの BET プロットは相対圧が 0.05 から 0.35 の領域において良い線形性を示すと言われている²⁻¹⁴⁾.

各素材に対する水蒸気吸着等温線において、相対圧 0.05 から 0.35 の結果を対象に(6.25)式の左辺を C_w に対してプロットすると $K_{w,multi} = 7.95 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$, $K'_{w,multi} = 8.51 \times 10^2 \text{ m}^3/\text{kg}$ がそれぞれ得られた. この時のフィッティング結果を図 6.30, 6.31 に示す.

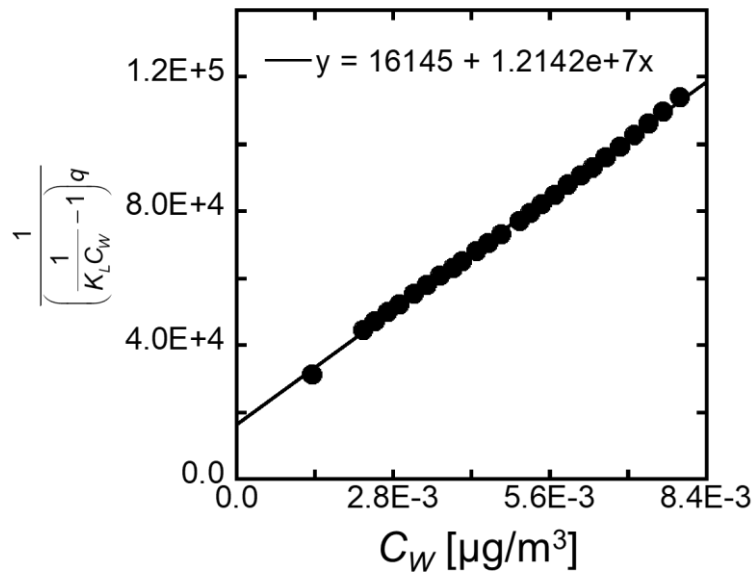
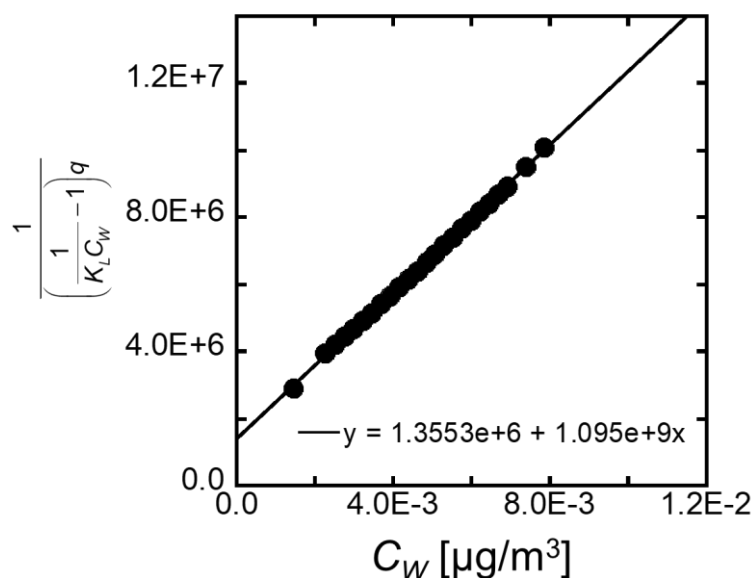


図 6.30 (6.25)式左辺と C_w の関係(酸化チタン)

図 6.31 (6.25)式左辺と C_W の関係(セラミックタイル)

6.4 考察

各モデリングにおいて最終的に同定されたパラメータ一覧を表 6.1 に示す. チャンバー試験の結果のみをベンチマークとしたモデリング 1, 2 と、吸着等温線測定試験の結果も用いたモデリング 3, 4 の間で、特にトルエン吸着平衡定数 K_T , K'_T の違いが顕著である. 吸着等温線測定結果からパラメータを算出したモデリング 3, 4 ではトルエンと水蒸気の吸着平衡定数 [m^3/kg] が 10^2 程度のオーダーであるのに対し、モデリング 1, 2 の K_T , K'_T はその約 10^3 倍のオーダーである. これは、4.1 節でも触れたように、吸着現象を直接観測した物ではないチャンバー試験の結果を用いて吸着に関するパラメータを同定したことに起因する可能性が高い. そのため、チャンバー試験の実験値のばらつきを吸着モデルの濃度依存性の感度として評価した結果、吸着平衡定数が実際の値よりも過大評価されたと推測される. また、パラメータのチューニングを行った際に、モデリング 1, 2 において K_T, K'_T は初期値のままであったことも大きな要因であると言える. 水蒸気吸着平衡定数 K_W については実験結果を再現するように比例制御によるパラメータ同定が為されたため、実際の吸着等温線測定結果に近いオーダーの値となったと推定できる. 実際に、チャンバー試験の結果から推測された $K_{W,mono}$ の初期値は $8.48 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{kg}$ であり、最終的にはその 10^{-3} 倍の値へと修正された. 反応速度定数もモデリング 1, 2 と 3, 4 の間で大きなオーダーの差があるが、これは吸着平衡定数の差から受ける影響が大きい.

6.5 まとめ

本章では単層 L-H モデルと多層 L-H モデルを CFD 解析に導入するためのスカラ輸送に関する方程式について解説した。また、その二つのモデルについて、3章で行ったチャンバー試験と4章で行った吸着等温線測定試験の結果を組み合わせ、合計4パターンのモデリングを提案し、そのすべてのパターンにおいて CFD 解析を併用したパラメータ同定手法を提案した。パラメータ同定の結果から、チャンバー試験の結果のみを基準としたパラメータ同定では特に吸着平衡定数において実際の値との乖離が生まれる可能性が高いことが示唆された。第7章ではこれらの同定されたモデルを用いて、チャンバー試験の各ケースの再現解析を行うことでモデル予測精度を比較し、モデリングに関してさらに詳細に議論する。

[注]

3) 実験では反応速度定数 a , b , b' を単位表面積当たりの吸着量 $[\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}]$ として定義したが、本研究でのモデル化では壁面に隣接する第一セルを仮想反応空間としその微小空間のみに **Source Term** を与えるため、モデル式を数値解析に適応する際の次元変換には仮想反応領域(壁面第一セル)の反応面からの法線方向距離 y_1 を代表長さスケールとして用いた。

4) 定常解法にて式(6.10)の P 制御を単純に適用する場合、初期値依存性ならびに反復解法中での扱い方により収束解に一定の影響が顕れるが、本解析ではこれらを試行錯誤的に決定している。

第7章 モデルの予測精度比較

7.1 序

前章までに単層 L-H モデル多層 L-H モデルに現れるすべてのモデルパラメータを、チャンバー試験と吸着等温線測定試験の結果と CFD 解析を併用した 4 パターンのハイブリッド型の同定手順で逐次的に同定した。これらの最終的に得られたモデルパラメータの値は、酸化分解反応モデルを CFD 解析による濃度場解析の際の壁面境界条件として適用する場合の最適値となっている。しかしながら、これらの一連のモデルパラメータ同定手順では、基本条件(流入トルエン濃度 $300\mu\text{g}/\text{m}^3$, 建材表面照度 600lx , 相対湿度 50% の条件)を固定した上で、最適化を行う対象となるパラメータのみを変化させている。そのため、異なる実験条件を解析対象とした場合の予測精度に関しては検討が必要である。よって、本章では、全モデリングについて、チャンバー試験の各ケースを対象とした再現解析を行い、結果を比較することでモデルの予測精度について議論する。

7.2 チャンバー試験の再現解析

図 7.1 から 7.4 に各モデリング結果を用いてチャンバー試験の再現解析を行った際の、予想反応速度 r ならびにトルエン低減率 η 、その実験値のグラフを示す。今回の再現解析では、比較可能な実験結果が不足している Case 6 を除いた全 18 ケースを対象としている。

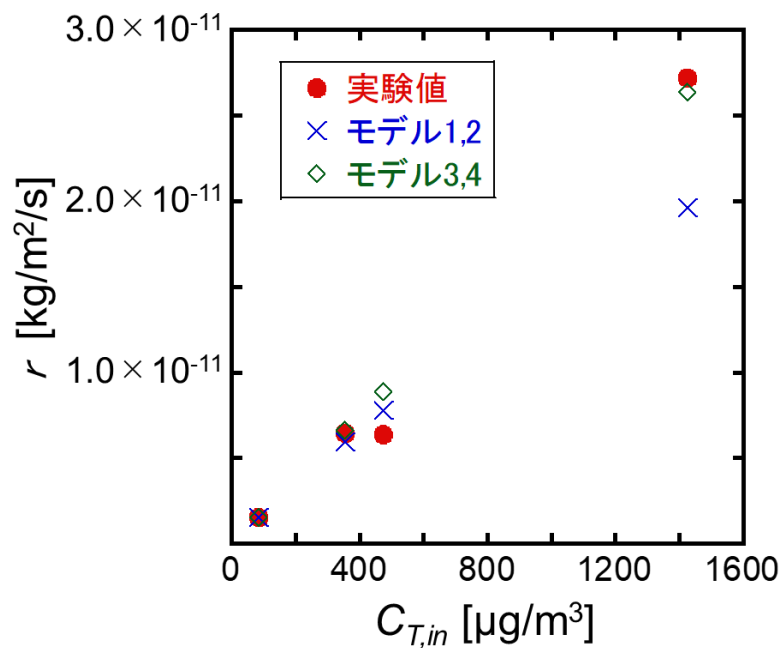


図 7.1-a Case 1 から Case 5 (反応速度)

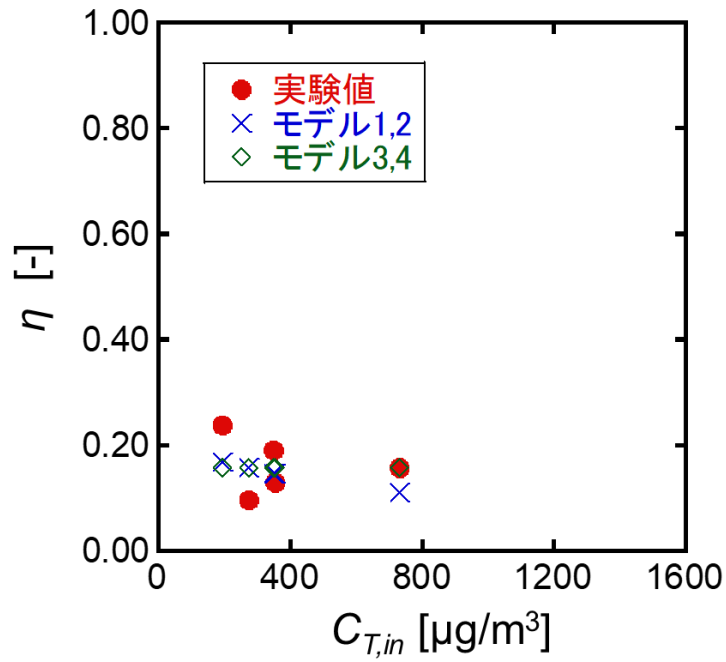


図 7.1-b Case 1 から Case 5 (トルエン低減率)

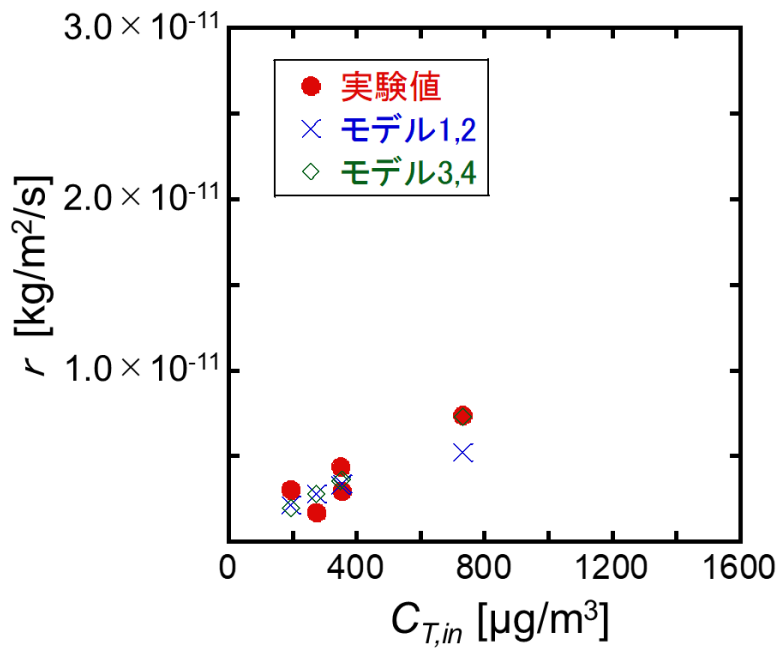


図 7.2-a Case7 から Case10 (反応速度)

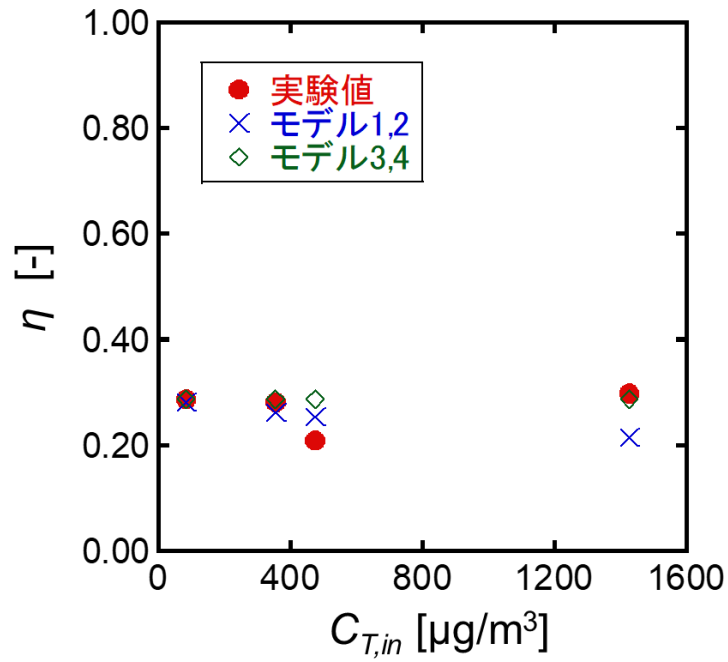


図 7.2-b Case7 から Case10 (トルエン低減率)

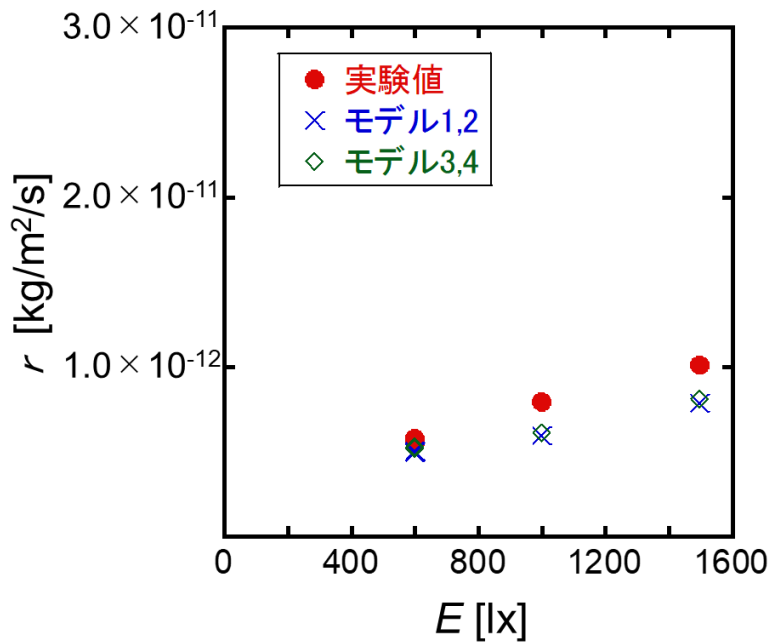


図 7.3-a Case11 から Case14 (反応速度)

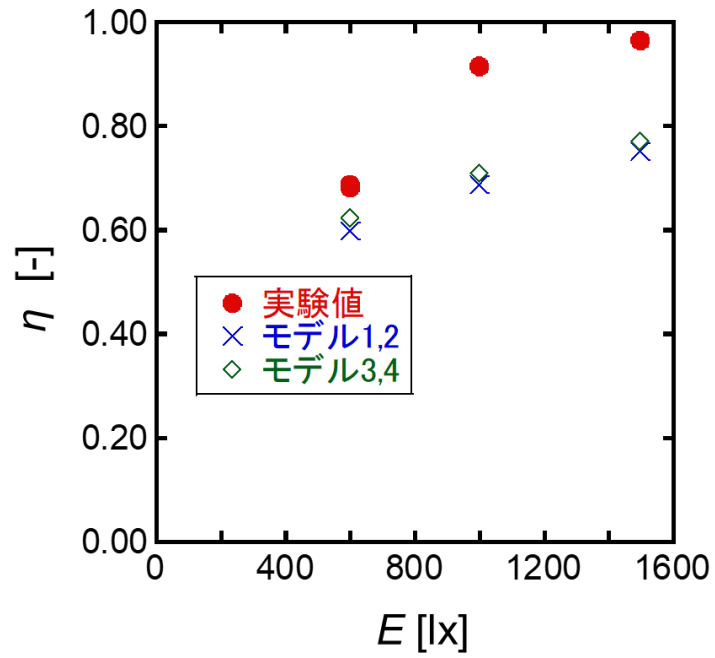


図 7.3-b Case11 から Case14 (トルエン低減率)

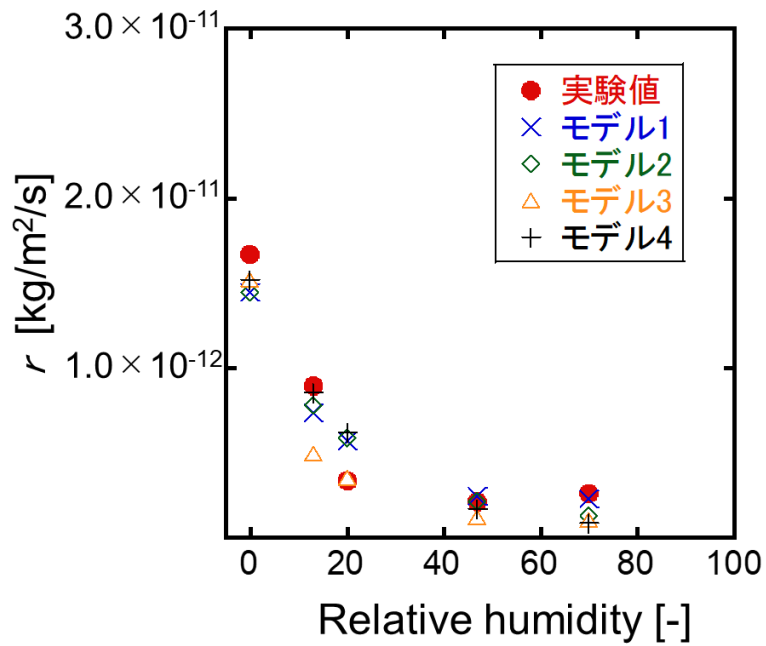


図 7.4-a Case15 から Case19 (反応速度)

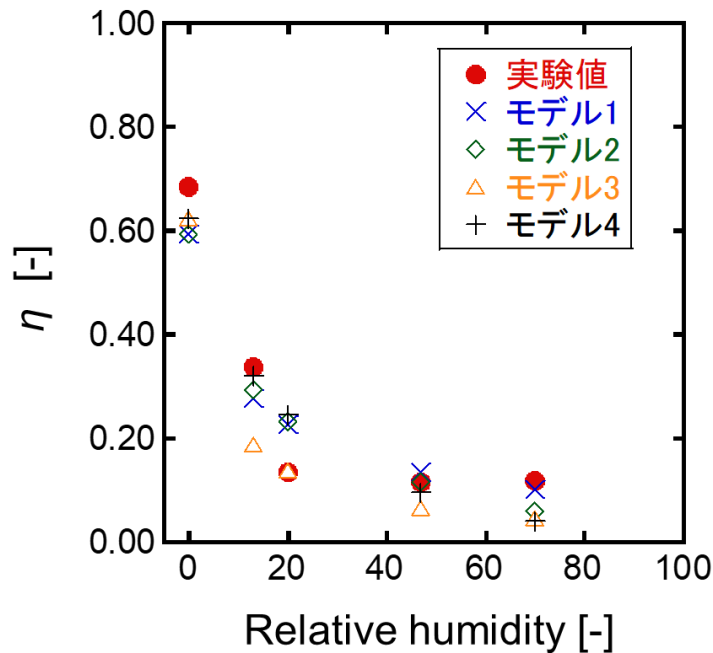


図 7.4-b Case15 から Case19 (トルエン低減率)

7.3 考察

図 7.1, 7.2 で比較されている濃度依存性に関して、チャンバー試験のみからパラメータを同定したモデリング 1,2 は吸着等温線の結果を用いたモデリング 3,4 に比べて高濃度領域での反応量が若干低下していることが確認できた。これはモデリング 1, 2 において、実験値のばらつきを濃度依存性として評価してしまい、感度を過大評価してしまったことが主な原因であると推測できる。供給トルエン濃度の制御やサンプリングの精度による測定誤差を極限まで小さくし、ばらつきを濃度依存性感度の幅以下まで抑えることができなければ、チャンバー試験のみから吸着現象を精確に評価することは困難であるだろう。よって、モデリング 3,4 のように吸着等温線測定試験の結果も参照してチャンバー試験の測定誤差による影響をできる限り排除することは重要である。

図 7.2 で示している照度依存性の比較では、どのモデルも反応量を過小評価する結果となった。これは特に Case 13, 14 において、光触媒建材の浄化性能に対して十分な濃度のトルエンが供給できておらず、供給したトルエンの過半が分解されたために高照度下での実験値を過小評価してしまったことに起因すると考えられる。これを改善するためには、より高濃度のトルエンを供給した条件での再実験が必要である。

図 7.4 に示す湿度依存性については、どのモデルも水分子の単層吸着と多層吸着が複合的に発生する低湿度領域での性能低下と、高湿度域での性能の低減幅の減少の両方を十分に再現でき

ていない。この誤差の要因として、前ステップで同定された他のパラメータの誤差の影響、モデリング 1,3 の単層 L-H モデルではパラメータ数が少なく水蒸気の複雑な吸着性状を再現できていないこと、すべてのモデリングにおいて光触媒の特徴の一つである超親水性の影響が未考慮であることが挙げられる。今回のパラメータ同定では、パラメータを段階的に同定する手法を採用している。つまり前ステップで同定したパラメータは次のステップで既知の値として扱われるため、最後に同定される湿度依存性に関するパラメータは他の全てのパラメータに含まれる不確かさに大きく影響される。例えばモデリング 1 における実験結果の補正式(6.18)などは照度依存性を示す a_{mono} の誤差に大きく影響を受ける。 $K_{w,mono}$ の初期値を用いた解析においてトルエン低減率の解析値が実験値よりも大きく評価されてしまったことも、 $K_{w,mono}$ や予想実験値を算出する際に使用した各式に含まれる a_{mono} の誤差の影響が大きいと考えられる。

次に超親水性に関して、小型チャンバー実験時の基本条件は 600 lx の光照射条件下であったのに対し、吸着等温線測定時は、実験装置の制約上、光照射無しの条件で実験を実施した。本研究で報告したモデリング 3, 4 のパラメータ同定手順では、湿度依存性に関与するパラメータ K_w , K_w' については吸着等温線の測定結果から直接同定しているが、これらのモデルパラメータの中で特に K_w の値が光照射時に一定の影響を受ける可能性、つまり超親水性の発現の有無が水蒸気吸着に影響を与えている可能性に関しては、本研究とは別に詳細な実験による検証が必要である。また、BET 式を導出した際の” [2]多層吸着段階における固体表面からの影響は無視できる(二層以降の水分子に関しては吸脱着エネルギーが一定である)”という仮定についても、超親水性が発現した場合には、多層吸着過程にある水分子が吸着面の第一層である酸化チタンから少なからず影響を受ける可能性があり、 $K_{w,i}$ ($i > 2$) が一定値 K_L でなくなる可能性がある。よって L-H モデルの r_1 に含まれる水蒸気吸着に関するパラメータ K_w , K_L の両方について照度依存性の検証が必要となる。

水蒸気吸着平衡定数 K_w は TiO_2 と水蒸気間の吸着平衡定数であるため、BET 型の吸着等温線においては単層吸着の起こりやすさに関するパラメータとなる。 TiO_2 近傍の水蒸気は、空いているサイトへの吸着(単層吸着)か既に水蒸気が吸着しているサイトへの吸着(多層吸着)どちらかを選択することになるが、 K_w の値が大きくなると前者のサイトへの吸着の割合が増加する。よって K_w の値が大きく評価されることは、同じ湿度条件下でも単層吸着の割合が増加し、トルエンが吸着可能なサイトの割合が減少することになり、最終的に濃度低減率の低下となる。

以上の観点から、濃度依存性から照度依存性、湿度依存性を高精度にモデル化するためには多層 L-H 型を用いて、尚且つ実験精度向上や追加検証によるモデルパラメータ同定精度の向上が

重要である。

7.4 まとめ

同定されたモデルを用いて、チャンバー試験の再現解析を行うことでモデルの予測精度の比較を行った。比較の結果から、吸着等温線測定試験の結果を併用することはモデルの予測精度向上において重要であることが確認できた。今回のチャンバー試験の条件設定では照度依存性が正しく評価できていないため、事件の境界条件を修正した再実験が必要である。湿度依存性については、超親水性の影響を明らかにするために更なる検証実験が必要である。

第 8 章 総括

研究では、「光触媒担持建材による室内汚染物質分解反応の工学モデル開発とそのモデルパラメータ同定手法の提案」をテーマとして、室内環境中のガス状汚染物質濃度をパッシブに濃度制御する技術である光触媒反応に着目し、可視光応答型の酸化チタン(TiO_2)を担持させた建築材料の性能評価法を確立すると共に、室内汚染物質濃度の低減性能を数値的に精度良く定量評価するための工学モデル開発に取り組んだ。

第 2 章では、光触媒反応の反応機構や光触媒の内部構造の基礎について解説した上で、CFD 解析を基礎とした汚染物質濃度場解析の壁面境界条件への組み込みを前提とした光触媒反応のモデル化について解説した。特に水蒸気の吸着現象再現の観点から、単層 L-H モデルと多層 L-H モデルの 2 種類のモデルを提案した。

第 3 章では、室内環境での使用を前提として、縮小模型実験にて、可視光応答型光触媒建材を使用した濃度低減性能実験を報告した。縮小模型として小形チャンバーを作成し、チャンバー内に可視光応答型光触媒建材を設置、VOC としてトルエンを採用し低減性能を検証した。実験結果から、光触媒反応によるトルエン濃度の低減率の酸化チタン担持率、濃度、照度、湿度依存性を確認した。

第 4 章では、光触媒建材を構成する酸化チタンとセラミックタイルに対する、トルエン及び水蒸気の吸着等温線の測定試験を定容法にて実施した。試験の結果から、トルエンの吸着は Langmuir 型、水蒸気の吸着は BET 型の吸着等温線が適用可能であることを確認した。

第 5 章では、本研究の基盤となる CFD 解析と乱流モデルについて解説した上で、小形チャンバー内流れ場解析を行った。また、ナフタレン昇華法による物質伝達率の計測結果と CFD 解析の結果を比較することにより、小形チャンバー内流れ場の予測精度を確認した。

第 6 章では、実験で得られた結果を使用し Langmuir-Hinshelwood 型の反応モデルを CFD 解析へ組み込むと共に、実験結果と CFD 解析を併用することで、CFD 解析に最適化されたモデルパラメータの同定を検討した。更にチャンバー試験のみをベンチマークとする場合と、吸着等温線測定試験の結果も併用する場合の 2 種類と、2 種類の L-H モデルを組み合わせた 4 パターンのモデリング実施し、結果を比較した。特にモデリング 1,2 と 3,4 の間で、トルエンの吸着平衡定数 K_T , K'_T の値に 1000 倍程度のオーダーの差があることを確認した。

第 7 章では、同定されたモデルを用いて、チャンバー試験の再現解析を行うことでモデルの予測精度の比較を行った。照度依存性と湿度依存性については改善の余地があり、追加検証の実施や実

験精度向上によって、多層 L-H モデルを用いたパラメータ同定の精度を向上させることが重要であることを確認した。

付録 A

A.1 光量子束密度と照度の関係の定式化

第 2 章で式(2.10)において光量子束密度 I が用いられているが、照度をモデルパラメータとして組み込むことを想定すると、光量子束密度 I と照度の関係を明らかにする必要がある。本研究での実験には蛍光灯を使用しているが、可視光域において光触媒反応に寄与していると考えられる波長域帯 (380nm から 413nm) の分光放射エネルギーを測定し、光子 1 つのエネルギーで除した上で積分することで建材表面に入射する光子数を推定することが出来る。この場合の光触媒反応に使用される光子数の総量を表す関数は式(A.1)となる。

$$I_{fl} = \int \frac{\Phi(\lambda)}{e_{h\nu}} d\lambda = \int_{380}^{413} \frac{\Phi(\lambda) \cdot \lambda}{hc} d\lambda \quad (\text{A.1})$$

ここで、 I_{fl} は本研究で使用した蛍光灯の光量子束密度 [photons/m²/s], $e_{h\nu}$ は光子 1 つのエネルギー [W/s], h はプランク定数 6.626×10^{-34} [J·s], c は光速 2.998×10^8 [m/s], λ は波長 [m], $\Phi(\lambda)$ は分光放射照度 [W/m²] を示す。

実験に使用した蛍光灯の分光スペクトル分布を図 A.1 に示す。測定には分光放射照度計 (KONICAMINOLTA CL-500A) を使用した。また、各照度条件下における光量子束密度を図 A.2 に示す。この結果より、照度の変化により分光放射エネルギーは変化するものの、その変化量はほぼ線形関係にあるとみなせる。この測定結果より、式(A.1)を 600 lx 条件下で測定して得られた結果を基準として整理した上で、照度変化に対応する反応速度定数 k_{LH} を定式化すると式(A.2)となる。

$$\begin{aligned} I_{fl} &= f(E) = a_0 E \quad (a_0 = 2.0 \times 10^{14}) \\ k_{LH} &= a_1 I_{fl} = a_0 \cdot a_1 E = aE \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

ここで、 a_0 は比例定数 [photons/m²/s/lx], a_1 は式(2.16)中の比例定数 [kg/photons], $a (=a_0 \cdot a_1)$ は単位照度あたりの反応速度定数 [kg/m²/s/lx], E は照度 [lx] を示す。

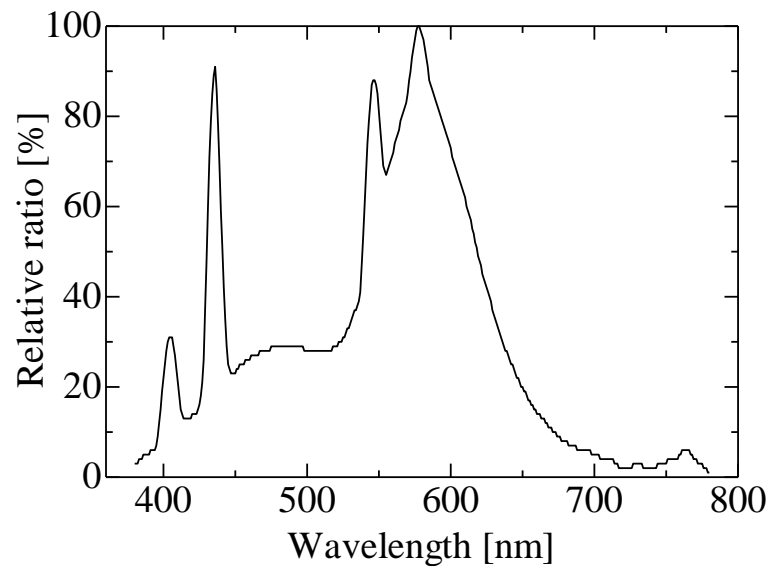


図 A.1 蛍光灯の分光スペクトル分布

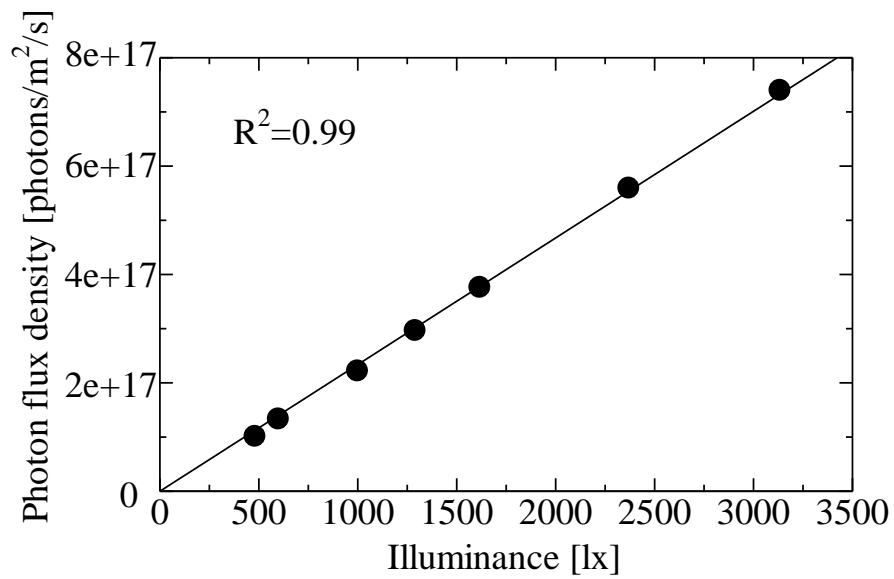


図 A.2 各照度条件下における光量子束密

付録 B

その他実験器具



図 B.1 圧縮空気入りポンペ



図 B.2 有機物除去管



図 B.3 Mass Flow Controller



図 B.4 恒温槽



図 B.5 温湿度調整器



図 B.6 積算流量計



図 B.7 テフロンチューブ



(a)バブリング式湿度発生装



(b)非バブリング式湿度発生装

図 B.8 湿度発生装置

付録 C

C.1 建材表面における照度分布の解析

本報では Radiosity 法ベースの簡易照明解析ソフト(DIALux ver4.12)を用いて小形チャンバーを対象とした光触媒建材表面の照度分布を計算した. 図 C.1 に解析モデルを示す. 図面および実測に基づき設定した解析条件を表 C.1 に示す.

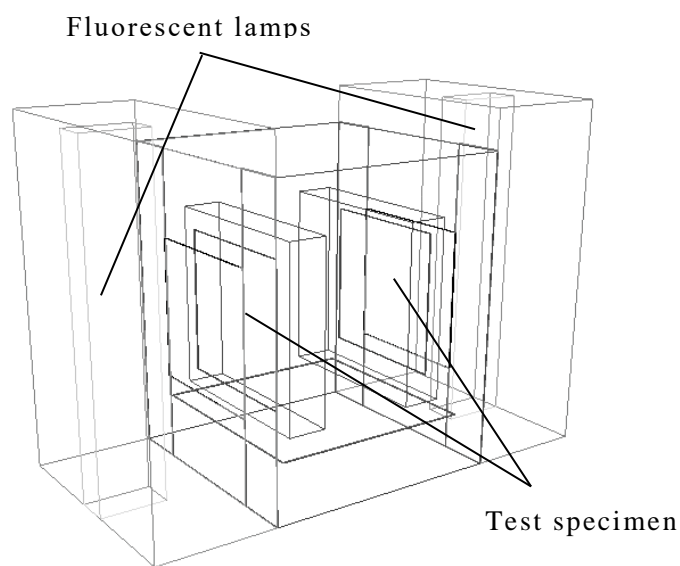


図 C.1 小形チャンバー解析モデル

表 C.1 照度分布解析条件

アルゴリズム	Radiosity 法
材料特性	パイレックスガラス (透過率:100%) SUS304 (チャンバー天井・床・壁反射率:90%) シールボックス (反射率:90%) パンチングテーブル(反射率:50%)

C.2 建材表面における照度分布の解析結果

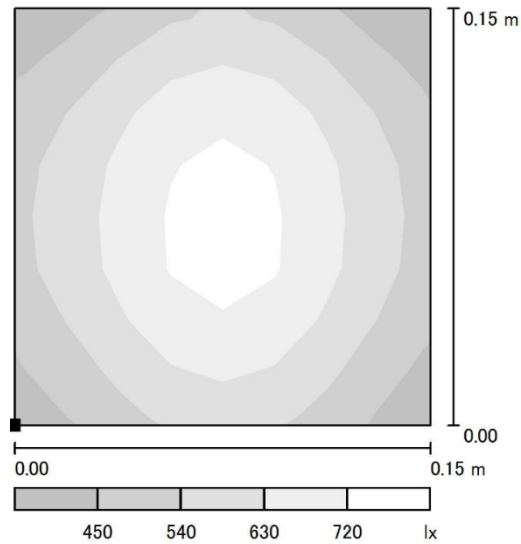


図 C.2 建材表面における照度分布

建材表面の平均照度が 600 lx となるように設定した照度分布解析の結果を図 C.2 に示す。実験に使用したチャンバーでは、建材表面に光を照射するため、パイレックスガラスを介してチャンバー外部に光源が設置されている。そのため、建材表面で不均一な照度分布が形成されていることが解析結果より明らかとなった。本研究ではこの不均一な照度分布の解析結果を **Quasi-Coupling** 法によって CFD 解析へとフィードバックし、照度の影響を考慮する。

参考文献

[第 1 章]

- 5-1) CJ Weschler (2011) Chemistry in indoor environments: 20 years of research, *Indoor Air* 21 (3), 205-218
- 5-2) WHO (1989) Indoor air quality: organic pollutants. Report on a WHO meeting, EURO Report and Studies, pp. 1-70.
- 5-3) 伊藤一秀:ISO/TC146/SC6 (Indoor Air)における換気・空気質関連標準化の動向:第 5 回空気環境シンポジウム, 2014.03, pp9-12
- 5-4) 厚生労働省 (2004)「室内空気質健康影響研究会報告書:～シックハウス症候群に関する医学的知見の整理～」<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2004/02/h0227-1.html>, 参照日 2019/02/01
- 5-5) シックハウス症候群の定義(笹川 2001Ver3 改定), 日本住環境医学研究会, <http://www.njki.jp/JSIEH/igaku/2004igaku/ver3.html>, 参照日 2016/02/09
- 5-6) シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書その 4—第 8 回及び第 9 回のまとめ, 厚生労働省, <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>, 参照日 2019/02/01
- 5-7) 持続可能な開発のための 2030 アジェンダ, 環境省, <http://www.env.go.jp/earth/sdgs/index.html>,参照日 2019/02/01
- 5-8) 橋本和仁, 藤嶋昭:光触媒のすべて, 工業調査会, 2004

[第 2 章]

- 2-1) Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode: *Nature*, 238, 1972, pp37-38
- 2-2) 橋本和仁, 藤嶋昭:光触媒のすべて, 工業調査会, 2004
- 2-3) 橋本和仁, 藤嶋昭:酸化チタン光触媒研究動向 1992-1997, シーエムシー出版, 2005
- 2-4) 橋本和仁, 入江寛:酸化チタン表面の光誘起親水化反応, 表面科学, 25[5],2004, pp252-259
-

- 2-5) Keith J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper&Row
- 2-6) Hisahiro Einaga, Junnya Tokura, Yasutake Teraoka, Kazuhide Ito: Kinetic Analysis for TiO₂-Catalyzed Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Processes for Ethylene using Computational Fluid Dynamics: *Chemical Engineering Journal*, 263, 2015, pp325-335
- 2-7) Craig S. Turchi and David F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *Journal of Catalysis* 122, 1990, pp178-192
- 2-8) David F. Ollis, Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: An illuminating approach, *Journal of Physical Chemistry, B*, 109, 2005, pp2439-2444
- 2-9) Mills A, Wang J, Ollis DF, Kinetics of liquid phase semiconductor photoassisted reactions: Supporting observations for a pseudo-steady state model, *Journal of Physical Chemistry, B*, 110, 2006, pp14386-14390
- 2-10) Richard W. Thimijan, Royal D. Heins, Photometric, radiometric, and quantum light units of measure: a review of procedures for interconversion, *HortScience*, 18, 1983, pp 818-822.
- 2-11) V. Augugliaro et al.: Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation: *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.20, 1999 pp15-27
- 2-12) Timothy N. Obee, Robert T. Brown: TiO₂ Photocatalysis for Indoor Air Applications: Effects of Humidity and Trace Contaminant Levels on the Oxidation Rates of Formaldehyde, Toluene, and 1,3-Butadiene : *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29 (5), pp1223-1231
- 2-13) Zahra Shayegan, Chang-Seo Lee, Fariborz Haghghat: TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase –A review, *Chem. Eng. J.*, 334, 2018, pp2408-2439
- 2-14) Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, pp309-319.
-

[第 3 章]

- 3-1) ISO 16000-9:2006: Indoor air -- Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- Emission test chamber method
- 3-2) Higuchi T. et al (2010) Development of Photocatalyst of Rutile TiO₂ Coating Responding to Visible Light by Thermal Spraying Process. Tsukuru, FUJICO technical Report 2010, 18, pp. 50–55 (in Japanese)
- 3-3) J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu et al (2009) Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review, *Atmospheric Environment*, 43, pp. 2229–2246.
- 3-4) 橋本和仁, 藤嶋昭:酸化チタン光触媒研究動向 1991-1997, シーエムシー出版, 2005 年
- 3-5) JIS R 1751-6「ファインセラミックスー可視光応答形光触媒材料の空気浄化性能試験方法ー第 6 部:小形チャンバーを用いたホルムアルデヒドの除去性能」,日本工業規格, 2013 年
- 3-6) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会:ガスクロ自由自在 Q&A 準備・試料導入編, 丸善, 2007 年
- 3-7) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会:ガスクロ自由自在 Q&A 分析・検出編, 丸善, 2007 年
- 3-8) JIS A 1966 「室内空気中の揮発性有機化合物(VOC)の吸着捕集/溶媒抽出/キャピラリーガスクロマトグラフ法によるサンプリング及び分析ポンプサンプリング」,日本工業規格, 2005 年
- 3-9) JIS A 1965「室内及び放散チャンバー内空気中揮発性有機化合物の Tenax TA 吸着剤を用いたポンプサンプリング, 加熱脱着及び MS/FID を用いたガスクロマトグラフィーによる定量」, 日本工業規格, 2007 年

[第 4 章]

- 4-1) 大谷文章:光触媒標準研究法, 東京図書, 2005 年
-

[第 5 章]

- 5-1) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W, Tu J. CFD Benchmark Tests for Indoor Environmental Problems: Part 1 Isothermal/non-isothermal flow in 2D and 3D room model, *International Journal of Architectural Engineering Technology*, 2015, Vol.2, No.1, 01-22
- 5-2) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W, Tu J. CFD Benchmark Tests for Indoor Environmental Problems: Part 2 Cross-ventilation airflows and floor heating systems, *International Journal of Architectural Engineering Technology*, 2015, Vol.2, No.1, 23-49
- 5-3) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W, Tu J. CFD Benchmark Tests for Indoor Environmental Problems: Part 3 Numerical thermal manikins, *International Journal of Architectural Engineering Technology*, 2015, Vol.2, No.1, 50-75
- 5-4) Ito K, Inthavong K, Kurabuchi T, Ueda T, Endo T, Omori T, Ono H, Kato S, Sakai K, Suwa Y, Matsumoto H, Yoshino H, Zhang W, Tu J. CFD Benchmark Tests for Indoor Environmental Problems: Part 4 Air-conditioning airflows, Residential kitchen airflows and Fire-induced flow, *International Journal of Architectural Engineering Technology*, 2015, Vol.2, No.1, 76-102
- 5-5) Sørensen DN, and Nielsen PV. Quality control of computational fluid dynamics in indoor environments, *Indoor air*, 13, (1), 2003, 2-17
- 5-6) 荒川忠一: 数値流体力学, 東京大学出版会, 1994
- 5-7) Boussinesq, J: *Theorie Analytique de la Chaleur*, 2:157-158, Gauthier-Villars, Paris., 1903,
- 5-8) 近本智行, 村上周三, 加藤信介: 浮力ダンピング下の低 Re 数流れに対応可能な新しい $k-\epsilon$ モデル, 温度成層した室内気流の数値解析に関する研究(その 2), 日本建築学会計画系論文集, 第 481 号, pp 67-74, 1995
- 5-9) E. R. van Driest: On Turbulent Flow near a Wall, *Journal of the Aeronautical Sciences*, Vol. 23, pp. 1007-1011, 1956

- 5-10) Germano, M., Piomelli, U., Moin, P. and Cabot, W. H. : A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model, *Phys. Fluids*, A3, 1760., 1991
- 5-11) Ghosal, S., Lund, T. S. and Moin, P. : A local dynamic model for large-eddy simulation, Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs., 1992
- 5-12) 日野 乾雄 : 流体力学, 朝倉書店, 1974
- 5-13) H. Werner, H. et al. : Large - Eddy simulation of Turbulent Flow over and around A Cube in A Plane Channel 8th Symposium on Turbulent Shear Flows, 1991
- 5-14) J. S. Smagorinsky : General Circulation Experiments with the Primitive Equations, Part I, Basic Experiments, Monthly Weather Review, Vol.91, pp99-164, 1963
- 5-15) K. Abe, T. Kondo, Y. Nagano : A New Turbulent Model for Predicting Fluid Flow and Heat Transfer in Separating and Reattaching Flows – 1, Flow Fields Calculations, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 37. No. 1., pp139-151, 1994
- 5-16) K. Abe, T. Kondo, Y. Nagano : A New Turbulent Model for Predicting Fluid Flow and Heat Transfer in Separating and Reattaching Flows – 1, Thermal Fields Calculations, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 38. No. 8., pp1467-1481, 1995
- 5-17) K. Akselvoll and P. Moin : Engineering Applications of Large Eddy Simulation, FED-Vol.1162, ASME, 1993
- 5-18) Launder, B. E., and Spalding, D. B. : Mathematical Models of Turbulence, Academic Press, 1972
- 5-19) Launder, B. E., and Spalding, D. B. : The Numerical Computation of Turbulent Flows, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1974
- 5-20) L. C. Rotta : 乱流, 岩波書店, 1975
- 5-21) Lilly, D. K. : A proposed modification of the Germano subgrid-scale closure method, *Phys. Fluids* A4, 633, 1992
- 5-22) Meneveau, C., Lund, T. S. and Cabot, W. : Center for Turbulence Research, Summer Program, 1994
- 5-23) 村上周三 : 風工学のための乱流数値シミュレーション, 第 138 回生研セミナーテキスト, 1988
-

- 5-24) 村上周三, 加藤信介, 近本智行: 低 Re 数領域にも適用可能な新しい k-ε モデル, 温度成層した室内気流の数値解析に関する研究(その 1), 日本建築学会計画系論文集, 第 476 号, pp9-17, 1995
- 5-25) Patankar, S., V.: コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, 森北出版, 1985
- 5-26) 数値流体力学編集委員会編: 3 乱流解析, 東京大学出版会, 1995
- 5-27) S. Murakami, S. Kato, T. Chikamoto, D. Laurence and D. Blay: New Low-Reynolds-Number k-ε model including damping effect due to Buoyancy in a stratified Flow Field, *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 39, No. 16, pp 3483-3496, 1996
- 5-28) Squires, K. D et al.: Particle Deposition in Large Eddy Simulation of Turbulent Channel Flow *int. J. of Multiphase Flow* 1995
- 5-29) Tennekes, H., and Lumly, J. L.: A First Course in Turbulence, The MIT Press, 1972
- 5-30) W. Rodi: Turbulence Models for Environmental Problems, Prediction Methods of Turbulent Flows, A von Karman Institute Book, 1980, pp259-350
- 5-31) R. J. Goldstein, H. H. Cho : A Review of Mass Transfer Measurements Using Naphthalene Sublimation, Nusselt-Reynolds Prize Paper, 1994, pp416-pp434,

[第 6 章]

- 6-1) Queffeuilou A, Geron L, Archambeau C, Gall HL, Marquaire PM and Zahraa O, Kinetic Study of Acetaldehyde Photocatalytic Oxidation with a Thin Film of TiO₂ Coated on Stainless and CFD Modeling Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (15) , 2010, pp 6890-6897
- 6-2) Kim SB and Hong SC, Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catalysis B - Environmental*, 35, 2002, pp305-315
- 6-3) 西島一元, 横野照尚: 酸化鉄ナノ粒子担時可視光応答型二酸化チタンの開発と性能評価: 粉体工学会誌, Vol.44, No.9, 2007, pp664-672
- 6-4) 橋本和仁, 藤嶋昭: 光触媒のすべて, 工業調査会, 2004
-

謝辞

本研究に関して、常にご指導ご鞭撻を頂きました九州大学院・伊藤一秀教授に心から深謝致します。研究が行き詰まったときのご助言だけでなく、研究に取り組む姿勢、論文の書き方に至るまで、日頃から研究者として非常に多くの事柄を学ばせていただきました。

本研究室秘書の前任者である皆見さん、後任者である神田さんには様々な日常業務においてサポートして頂きました。感謝致します。

研究室の皆にも、先輩後輩関係なく、研究生活や日常生活に刺激を与えてもらいました。大学院に入学して以来、自分がこの大学に、研究室に居た証を残したいと思い、全力で研究に取り組んできました。結果がどうであったかはわかりませんが、立ち止まらず走り続けられたのは伊藤先生を始めとする助言をくださった諸先生方、先輩方、そして研究に限らず日常生活でも私の周囲にいてくれた友人たちのおかげに他なりません。輝かしい大学生活の思い出を授けてくれた全ての方々に深い謝意を表して、謝辞といたします。

平成 31 年 2 月

中原 康希
