高濃度短期暴露リスク評価のための化学物質放散モデルに関する研究

坂井, 健太郎
九州大学大学院総合理工学府環境エネルギー工学専攻

出版情報：九州大学, 2019, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：

令　和　元　年　度

修　　士　　論　　文

高濃度短期暴露リスク評価のための
化学物質放散モデルに関する研究

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

坂　井　健　太　郎

指導教員　伊　藤　一　秀

提出年月日　令和２年２月５日

目次

第1章　序論

化学物質による健康被害が問題となった事案の発生やうつ病等による労災認定件数の増加が背景にあり，労働者の安全と健康の確保をいっそう充実するため，平成 28 年 6 月に労働安全衛生法が改正され，一定の危険有害性のある化学物質(640 物質)に関して，事業場におけるリスクアセスメントが義務化された [1]．法制度改正後の化学物質管理の概要を Fig. 1 に示す．リスクアセスメントとは「化学物質の持つ有害性によって人体に生じる健康影響の程度を事前に見積もること」と定義されており，リスク低減対策に活かすためのものである．評価対象となる事業場は，化学物質を製造・使用する生産施設から化学物質を含む製品を使用する業種まで多岐にわたっており，労働災害リスクの未然防止が強く求められている．

リスクアセスメントの実施内容は，大きく分けて 3 つの段階からなる．1 つ目は，化学物質の有害性の特定，2 つ目はリスクの見積もり，3 つ目はリスク低減措置の実施である．現在，化学物質の危険有害性については，国際的に推奨されている化学品の危険有害性の分類・表示に関する世界調和システム GHS(Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals)に基づいて，ラベルや SDS(Safety Data Sheet)の記載から，化学品の危険有害性や取り扱い方法に関して，誰もが簡単に情報を得ることが可能である．一方で，リスクの見積もりや対策については化学物質リスク簡易評価法 (コントロール・バンディング)と作業環境測定が一般的である．前者は，化学物質に対しての専門的知識がなくとも，取り扱う化学物質と作業内容を入力することでリスクレベルと対策を確認できるため，事業者と労働者の双方にとって認知しやすく導入が進んでいる．また，作業環境測定は実環境におけるデータを得られるため，もっとも評価

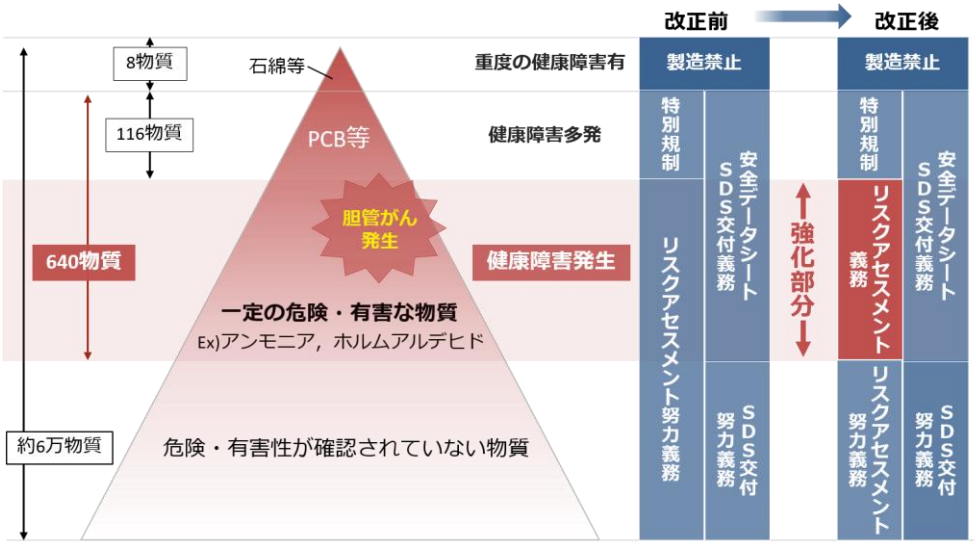

Fig. 1 化学物質管理の概要

しやすい方法といえる. ただし, 常時決められた作業環境と内容であるとは限らないため, 作業変更に柔軟に対応できないなどの問題も指摘されている.

工場などの室内環境では, 一般に換気や空調システムにて形成される室内流れ場には不均一性があり, また化学物質発生源も偏在するために室内濃度場も不均一且つ非定常となる. 作業者の暴露濃度を正確に予測するためには, これらの不均一性・非定常性を考慮した評価手法が重要となる. 特に, 化学物質の不慮の漏洩などに起因する高濃度短期暴露のリスク評価の際には, 作業者周辺に形成される非定常不均一濃度分布の情報が必須となる[2, 3].

化学物質濃度の不均一性や非定常性を実験や実測で評価することは容易ではなく, 計算流体力学 CFD の技術を用いた数値解析による評価がほぼ唯一の代替手法となる. 特に作業者の経気道暴露・経皮暴露の精緻な予測のためには CFD 手法に加え, 数値人体モデルを用いた連成評価が必要となる[4, 5].

CFD 解析による室内濃度分布予測手法に関しては, 化学物質発生源のモデル化[6]や, 吸着・脱着メカニズムのモデル化[7, 8], 化学反応のモデル化[9-12]など, 既に多くの研究報告例がある. しかしながら, 過半の既往研究は, 単一の化学物質を対象としたものが多く, 混合有機溶剤やその混合割合が蒸散量に与える影響の検討は十分ではない.

低濃度長期暴露の問題であれば, ある程度の平均化した濃度に非常に長い時間スケールを乗じることで一定精度の暴露リスク評価が可能となろうが, 急性の短期暴露の場合, 作業者の暴露リスクを正しく評価するためには経気道暴露濃度・経皮暴露濃度の正確な予測が必須となる. そのためには時間経過と共に大きく変化する化学物質蒸散量(ガス発生量)を精緻に見積もることが重要であり, リスク評価精度を律速する要因と云える. これまでに石油コンビナートの防災アセスメント指針の中で検討された事例はあるが, 水溶液からの有毒ガスの蒸発量の見積もりについては, 雰囲気温度や液面風速等の情報において不確かさが存在することが指摘されており, 雰囲気環境条件を考慮した予測モデルの開発が求められている.

このような背景のもと, 本研究では工場等の閉鎖空間で危険度の高い液体薬剤が存在する際の暴露リスク評価を行うための基礎的な数値解析手法の確立を目指す. 特に本研究では, 対象とする化学物質として液体薬剤であるアンモニア水溶液に着目し, 蒸発による気中濃度の非定常変化に関する基礎実験を行うと共に, 実験条件を再現する数値解析を併せて実施する. 混合溶液からの化学物質蒸散は, 気液平衡理論に基づいた化学物質放散モデルを作成し, 実験結果と比較することでその予測精度を検証する.

第 2 章　水溶液からのガス拡散モデル

2.1 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデル

溶液の蒸発に伴い空気中に発生する化学物質輸送のモデル化手法として二重境膜理論がある [6,7]. Fig.2 にその基本概念を示す. 溶液界面から液相, ガス相へは境膜を介して分子拡散によって輸送され, 空気中へは対流によって化学物質が輸送される. ここで, 化学物質の発生量 M [kg/s]は, 液相とガス相の界面濃度を $C_{l,s}$, $C_{g,s}$ [kg/m^3], 境膜における液相とガス相の濃度を $C_{l,i}$, $C_{g,i}$ [kg/m^3], 液相およびガス相の物質移動係数を k_l, k_g [m/s], 溶液表面積 A [m^2]とすれば, 化学物質発生量 M は (1)式で表現される.

$$M = k_g \left(C_{g,s} - C_{g,i} \right) A = k_l \left(C_{l,i} - C_{l,s} \right) A \qquad (2.1)$$

水溶液からの蒸発によるガスの放散性状, 特に複数の化学物質から成る混合系溶液を対象とした場合には, 内部拡散(液体内拡散)支配型放散と蒸散(表面蒸発)支配型放散の組み合わせにより現象が支配される. しかしながら, 一般には液面における物質伝達特性が, その揮発性化学物質の放散特性をほぼ決定する. この場合, 数値解析における境界条件としては液体内部を解析対象外とし, 境膜のガス相側に前述した飽和気相濃度 $C_{g,i}$ を与えるディリクレ型となる. 気液平衡理論に基づいた飽和気相濃度は, 気相の物質量および分圧を用いて気体の状態方程式(2)式より導出される.

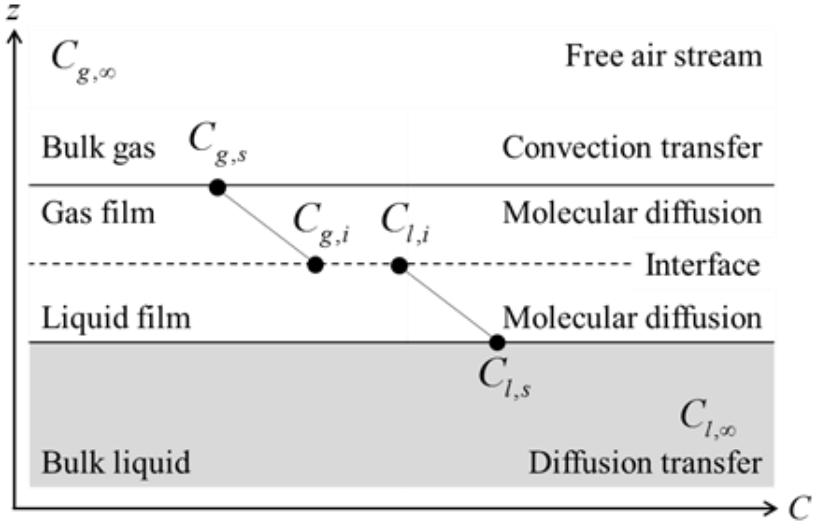

Fig.2　二重境膜論

$$C_{g,i} = \frac{mP}{RT} \tag{2.2}$$

上式中の m はモル質量[kg/kmol], P は分圧[Pa], R は気体定数 8.31×10^3 [Pa･m^3/kmol], T は絶対温度[K]である.

液体はその分子の有するエネルギーに起因する一定の蒸気圧を示す. 液体の表面から気相中へ飛び出していく分子のうち, 気相中での運動で液体表面に達した分子は, 液体中の分子にとらえられる. この蒸発および凝縮の間に動的平衡が成立するときの蒸気の示す圧力が蒸気圧である. すなわち, 液体が気体と平衡状態にあるとき, その気体の示す圧力が蒸気圧となる. この蒸気圧の推定には, 実験による経験式として様々なものが提案されているが, 本報では次式(3)に示すアントワン式により推算する.

$$\ln P = A - \frac{B}{C+T} \tag{2.3}$$

ここで, P は蒸気圧[Pa], A および B, C は定数[-], T は絶対温度[K]を示す. アントワン式は経験式として蒸気圧データの整理によく用いられている [8].

2.2 ラウールの法則

水溶液からの蒸散をモデル化するにあたり液体内の化学物質輸送抵抗を考慮する必要がある. 相平衡で問題となるのは, 温度, 圧力, 各相の組成であり, 特に気液平衡は液相と気相の組成により変化する. 加えて, 混合溶液において互いの成分が揮発性を示す場合, 蒸気分圧はその組成に依存する. ラウールの法則によれば, 温度一定条件下の理想溶液を想定すれば, 溶液中の各成分の分圧は, その成分が単独で存在するときの蒸気圧と混合比率である濃度(モル分率)で決定される. 2 成分系の混合溶液を想定した場合, 各成分の分圧は次式で示される.

$$p_1 = x_1 P_1 \quad p_2 = x_2 P_2 \tag{2.4}$$

ここで, P_1, P_2 は第 1 および第 2 成分が単独で存在するときの蒸気圧[Pa], p_1, p_2 は各成分の分圧[Pa], x_1, x_2 は各成分のモル分率[-]である. 気体成分の蒸気圧 P_1, P_2 は式(3)より算出することとすれば, 数値解析の気液界面の境界条件となる気相濃度 $C_{g,i}$ は, 式(2)および式(4)よ

り式(5)となる.

$$C_{1,g,i} = \frac{mp_1}{RT} = \frac{mP_1}{RT} x_1 \quad C_{2,g,i} = \frac{mp_2}{RT} = \frac{mP_2}{RT} x_2 \qquad (2.5)$$

ただし, ラウール則が成り立つ水溶液(理想溶液)は溶媒と溶質がいずれも非極性物質の場合に限られており, 実際には溶質が非極性物質で溶媒が極性物質の場合には補正が必要である.

$$p_1 = \alpha_1 x_1 P_1 \quad p_2 = \alpha_2 x_2 P_2 \qquad (2.6)$$

α は補正係数[-]であり, 溶媒に依存する定数である.

2.3 ヘンリーの法則 (Henry's Law)

非理想溶液への気体化学物質の溶解を線形モデルとして記述したものがヘンリーの法則である. ヘンリー定数は式(7)で与えられる.

$$k_H = \frac{p}{x} \qquad (2.7)$$

ここで, k_H はヘンリー定数 [atm/モル分率], p は蒸気圧[Pa], x はモル分率[-]を表す.
ヘンリーの法則は気体と液体との間に化学反応がみられず, 溶解度が低い場合に成立することが多い. 特に水に溶解する気体についてのヘンリー定数は経験的に広く求められており, この値は温度に依存する. ヘンリー則を用いた場合, 境膜界面における平衡状態を仮定し, 式(2)と式(7)を用いることで数値解析の境界条件となる界面気相濃度 $C_{g,i}$ は式(8)より求まる.

$$C_{g,i} = \frac{mp}{RT} = k_H \frac{m}{RT} x \qquad (2.8)$$

前述のとおり, ヘンリーの法則は経験則であり, ヘンリー定数を理論的に同定することは一般

に困難である. 実験により求められたヘンリー定数は, 化学物質ごとにその値が温度条件とともにデータベースとして纏められている [9-11].

また, ヘンリー定数を温度の関数として表現することで温度依存性を陽に組み込んだモデルとして改良することも可能である. ファント・ホッフの式を適用することで, ヘンリー定数を温度の関数として表現でき式(7)は式(9)で表される.

$$k_H = \frac{p}{k_H^0 \exp\left(-\frac{\Delta_{sol}H}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right)}x \qquad (2.9)$$

ここで, $\Delta_{soln}H$ は溶液のエンタルピー, k_H^0 は参照温度 T_{ref} におけるヘンリー定数である. 温度依存性は次式(10)で表される.

$$-\frac{d\ln\left(\frac{1}{k_H}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta_{sol}H}{R} \qquad (2.10)$$

2.4 分配係数 (Partition Coefficient model)

ラウールの法則やヘンリーの法則が成り立たない事例に対しては, 移動元の液相の濃度変数と移動先の濃度変数の比である分配係数の概念を適用することが多い. 気液平衡状態において液相とガス相の化学種のモル濃度が比例関係にあると想定した場合, 分配係数 $Y_{l,g}$ [-]は次式で表現される.

$$Y_{l,g} = \frac{C_{g,i}}{C_{l,i}} = \frac{C_{g,i}}{C_{l,s}} \qquad (2.11)$$

分配係数を用いた場合の界面気相濃度 $C_{g,i}$ は式(12)で表される.

$$C_{g,i} = Y_{l,g} C_{l,s} \tag{2.12}$$

実験により求められる分配係数は，定常状態において一意に決定されていることが多く，非定常現象への適用には制約がある．

3章　CFD 理論

本研究では人体呼吸器系での物質輸送に着目し，呼吸に伴う顕熱・潜熱移動や汚染物質の移流・拡散・沈着現象を高い精度で評価することを目的としている．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．

本章では，流れ及び各種スカラ量の輸送を記述する基礎方程式を示すと共に，本解析で用いた乱流モデル，差分スキーム，計算アルゴリズムについて解説する．

3.1 流体シミュレーションの基礎方程式

流れを記述する方程式は式(3.1)に示す連続式と式(3.2)に示すナビエ・ストークス方程式である．

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t}+\frac{\partial \tilde{\rho}\tilde{u}_j}{\partial x_j}=0 \tag{3.1}$$

①　②

$$\frac{\partial \tilde{\rho}\tilde{u}_i}{\partial t}+\frac{\partial \tilde{\rho}\tilde{u}_i\tilde{u}_j}{\partial x_j}=-\frac{\partial \tilde{P}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial x_j}\left[2\mu\tilde{S}_{ij}\right]+\tilde{\rho}\tilde{X}_i \tag{3.2}$$

①　②　③　④　⑤

ここに，ρ：流体の密度

u_i：速度ベクトルの x_i 方向成分

P：圧力

X_i：x_i 方向に作用する外力

μ：粘性係数

～：瞬時値を表す

$\tilde{S}_{ij}$：瞬時歪速度　$=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i}+\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j}\right)$

三次元非等温気流の未知数は風速三成分，圧力，密度と温度の6個となるので，式(3.1)，(3.2)にエネルギー方程式と状態方式を加えて，方程式を閉じることができる．

式(3.2.1)の①項は，単位体積に占める流体質量の時間変化率を示しており，これに関与するのは②項に示す移流によって流入流出する流体質量である．

式(3.2.2)の①項では時間微分の対象が密度[kg/m^3]×速度成分[m/s]で，その次元は $\left[\frac{\mathrm{kgm/s}}{\mathrm{m}^3}\right]$ となり，単位体積あたりの運動量の x_i 方向成分を表している．この変化率に関与するのは，移流による運動量の流入流出収支（②項），x_i 方向の圧力勾配による法線応力（③項），フィックの法則に従う歪速度に比例する応力（④項），及び外力（⑤項）である．

建築環境工学，建築設備分野で取り扱われる問題は，常温付近の低速気流がほとんどで，密度変化は温度変化による浮力のみを考慮すればよい場合が多い．そこで，式(3.1)を用いて式(3.2)を次のように変形する．

$$\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial t}+\tilde{u}_j\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j}=-\frac{1}{\tilde{\rho}}\frac{\partial \tilde{P}}{\partial x_i}+\frac{1}{\tilde{\rho}}\frac{\partial}{\partial x_j}\left[2\mu\tilde{S}_{ij}\right]+g_i \tag{3.3}$$

なお，外力として重力を想定しており，x_3を鉛直上向きの座標とすれば$g_3=-9.8\mathrm{m/s}^2$となる．次に，流体の温度$\tilde{T}$を基準絶対温度T_0とそれからの偏差$\tilde{\theta}$に分解すれば，$\tilde{T}=T_0+\tilde{\theta}$となり，密度$\tilde{\rho}$についても同様に，基準密度$\rho_0$とそれからの差$\Delta\tilde{\rho}$に分解すれば，$\tilde{\rho}=\rho_0+\Delta\tilde{\rho}$となる．ここに，$\rho_0$は基準絶対温度$T_0$における流体の密度である．

シャルルの法則より$\tilde{\rho}\tilde{T}=\rho_0 T_0$となるが，これを$\tilde{\rho}$について解き，$T_0$周りでテーラー展開し，一次の正確度で近似すれば，式(3.4)が得られる．

$$\Delta\tilde{\rho}=-\beta\rho_0\tilde{\theta} \tag{3.4}$$

ここに，βは体積膨張率と呼ばれ，流体が気体の場合は$\beta=1/T_0$となる．圧力$\tilde{P}$についても基準圧力P_0とそれからの偏差$\Delta\tilde{p}$に分解して，$\tilde{P}=P_0+\Delta\tilde{p}$とし，基準圧力を次のように表す．

$$P_0=\rho_0 g_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}}+\mathrm{const} \tag{3.5}$$

なお，式(3.5)ではiについて縮約は取らない．つまり，鉛直方向以外の座標では基準圧力は一定となるが，鉛直上向きの座標では，上部に行くほど基準圧力は低下する．

以上より，式(3.3)の右辺第1項を一次の正確度で分解すれば次のようになる

$$-\frac{1}{\tilde{\rho}}\frac{\partial \tilde{P}}{\partial x_i}\approx-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial P_0}{\partial x_i}-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial \Delta\tilde{p}}{\partial x_i}+\frac{\Delta\tilde{\rho}}{\rho_0^2}\frac{\partial P_0}{\partial x_i}=-g_i-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial \Delta\tilde{p}}{\partial x_i}-\beta g_i\tilde{\theta} \tag{3.6}$$

式(3.6)を式(3.3)に代入し，流体の密度変化を無視し，非圧縮流体として取り扱うとすれば，基礎方程式はエネルギー方程式を加えて次のように表される．

$$\frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_j}=0 \tag{3.7}$$

$$\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial t}+\frac{\partial \tilde{u}_i\tilde{u}_j}{\partial x_j}=-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial \tilde{p}}{\partial x_i}+\frac{\partial}{\partial x_j}\left[2\nu\tilde{S}_{ij}\right]-\beta g_i\tilde{\theta} \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial t}+\frac{\partial \tilde{\theta}\tilde{u}_j}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}\left[a\frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial x_j}\right] \tag{3.9}$$

なお，$\Delta p\to p$と記号の書き換えを行なっており，aは温度拡散率を，νは動粘性係数を表す．状態方程式が省略されているのは密度を未知数から除いたためであり，先と同様閉じた系を構成している．

3.12 レイノルズ方程式

建築環境工学で取り扱われる流れのほとんどは乱流であり，流れ場の代表長さ L，代表速度 U とおくと，流れ場を代表する Re 数 : UL/ν は少なくとも数万のオーダーとなる．流れ場に発生する最大スケールの変動と最小スケールの変動の比は $Re^{3/4}$ に比例して増大することが知られており，Re 数が大きい乱流における最小スケールの変動までを数値的に取り扱ってミュレーションを行うことは現実的でない．そこで，計算負荷を削減するための工夫が必要となるが，乱流運動の全てをモデル化し，式(3. 7)～(3.9)に平均操作を加えた基礎式を解析対象とするアプローチを RANS（Reynolds-Averaged Numerical Simulation） と呼んでいる．

RANS で用いられるレイノルズ方程式は次のように導かれる．式(3.7)～(3.9)の未知数が大文字で表した平均値と小文字で表した変動値から成るものとする．

$$\tilde{u}_i = U_i + u_i \tag{3.10}$$

$$\tilde{\theta} = \Theta + \theta \tag{3.11}$$

アンサンブル平均をオーバーバーで表せば，次の式は自明である．

$$U_i = \bar{\tilde{u}}_i \tag{3.12}$$

$$0 = \bar{u}_i \tag{3.13}$$

また，次のように変動成分の積の平均が 0 とはならないことを考慮し，

$$\overline{\tilde{u}_i \tilde{u}_j} = U_i U_j + \overline{u_i u_j} + \overline{U_i u_j} + \overline{u_i U_j} = U_i U_j + \overline{u_i u_j} \tag{3.14}$$

式(3.7)～(3.9)に平均操作を施すと，式(3.15)～(3.17)となる．

$$\frac{\partial U_j}{\partial x_j} = 0 \tag{3.15}$$

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + \frac{\partial U_i U_j}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[2\nu S_{ij} - \overline{u_i u_j}\right] - \beta g_i \Theta \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\partial \Theta U_j}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[a\frac{\partial \Theta}{\partial x_j} - \overline{\theta u_j}\right] \tag{3.17}$$

ここに，　$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_j}{\partial x_i} + \frac{\partial U_i}{\partial x_j}\right)$ は平均流の歪速度を表す．

平均流の方程式中の式(3.16)は特にレイノルズ方程式と呼ばれている．これを平均化前の式(3.8)と比較すると，$-\overline{u_i u_j}$ なる項が新たに追加されているが，これは乱流変動による応力を表し，レイノルズ応力と呼ばれる．同様に平均化されたエネルギー方程式中の $-\overline{\theta u_j}$ は乱流熱フラックスと呼ばれる．乱流モデルはこれら変動量の相関項をいかに見積もるかが主要な課題である．

3.13 運動エネルギーの伝達過程

レイノルズ応力や乱流熱フラックスの作用は，運動エネルギーが異なるスケールに伝達していくプロセスの中で考察することが有用である．そこで，式(3.16)の両辺にU_iを乗じ，式(3.15)を用いることにより，以下に示す平均流の運動エネルギー方程式を求めることができる．

$$\underset{①}{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}U_iU_i\right)}+\underset{②}{\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{2}U_iU_iU_j\right)}=\underset{③}{\frac{\partial}{\partial x_j}\left(-\frac{P}{\rho_0}U_j+2\nu U_iS_{ij}-\overline{u_iu_j}U_i\right)}\underset{④}{+\overline{u_iu_j}S_{ij}}\underset{⑤}{-\beta g_i\Theta U_i}\underset{⑥}{-2\nu S_{ij}S_{ij}} \tag{3.18}$$

式(3.18)の①項は平均流の運動エネルギー(を密度で除した値，$\frac{1}{2}U_iU_i=\frac{1}{2}U_1U_1+\frac{1}{2}U_2U_2+\frac{1}{2}U_3U_3$)の時間変化率，②項は運動エネルギーの平均流による輸送を表している．③項はそれぞれ圧力勾配，粘性応力，レイノルズ応力による拡散を表しており，ガウスの発散定理によれば空間積分値が境界を横切る値を別にして 0 となることから，運動エネルギーの空間分配に関わる項であり，全体の増減には関係しない．残りの項は運動エネルギーの増減に影響する項であり，④項はレイノルズ応力による仕事，⑤項は浮力による仕事，⑥項は粘性による運動エネルギーの直接散逸を表している．

次に，式(3.8)の両辺に$\tilde{u}_i$を乗じ，平均操作をした後に式(3.17)を差し引くと，乱流エネルギーの方程式が得られる．

$$\underset{①}{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{2}\overline{u_iu_i}\right)}+\underset{②}{\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{2}\overline{u_iu_i}U_j\right)}=\underset{③}{-\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\overline{u_j\left(\frac{u_iu_i}{2}+\frac{p}{\rho_0}\right)}-\nu\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{2}\overline{u_iu_i}\right)\right]}\underset{④}{-\overline{u_iu_j}S_{ij}}\underset{⑤}{-\beta g_i\overline{\theta u_i}}\underset{⑥}{-\nu\overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_j}\frac{\partial u_i}{\partial x_j}}} \tag{3.19}$$

平均流の運動エネルギー同様，①項は乱流エネルギーの時間変化率，②項はその平均流による輸送を表し，③項の分配項は，乱流変動，圧力変動，粘性応力による拡散を表している．

残りの④～⑥項は乱流エネルギーの増減に関わるものであり，④項については絶対値が同じで逆符号のものが平均運動エネルギー方程式の④項にみられる．

3.2 乱流モデル

式(3.15)～(3.17)を数値的に解いて，平均流れ場を求めるためには，レイノルズ応力や乱流熱フラックスなどの変動量の相関項の値を推定する必要がある．そのため，これら相関項の輸送方程式を立てると，新たな未知の変動量の相関項が現れるため，いつまでも方程式を閉じることができないことが知られている(クロージャー・プロブレムと呼ばれる)．そこで，乱流モデルを導入して適当なところ方程式を閉じる必要がある．建築環境工学や建築設備工学などの実用問題では，計算予測精度や計算負荷，計算の安定性などの要素を総合的に考慮し，標準 k－ε モデルに代表される渦動粘性モデルが広く用いられている．ここでは本研究で用いた低 Re 型 k-ε モデルと共にいくつかの渦動粘性モデルについて解説する．

渦動粘性モデルは分子粘性の力学メカニズムを乱流にアナロジーとして適用した現象論的モデルである.

標準k-ε モデル

渦動粘性係数は変動速度 v と渦スケール l の積で表されることから, その分布を評価するには2つの追加方程式が必要である. k－ε モデルでは乱流エネルギー: $k\left(\propto v^2\right)$ と粘性散逸率: $\varepsilon\left(\propto v^3/l\right)$ のモデル方程式を解く.

高 Re 数流れでは, 3.1.3 で述べた乱流エネルギー生産項 ($P_k \equiv -\overline{u_i u_j} S_{ij}$) とその粘性散逸項 ($\varepsilon \equiv 2\nu \overline{s_{ij} s_{ij}}$) がバランスしていることが知られている. 即ち, $P_k \approx \varepsilon$ である. 対象を $x_1 x_2$ 平面の二次元気流とし, $\partial U_1 / \partial x_2$ のみが正で他はゼロとなる純せん断流れとすると, これに渦動粘性係数 ν_t を乗じると, 次のように表すことができる.

$$\nu_t \varepsilon \approx \nu_t P_k = \nu_t \left(-\overline{u_1 u_2} \frac{\partial U_1}{\partial x_2} \right) = \left(\overline{u_1 u_2} \right)^2 \approx C_\mu \cdot k^2 \tag{3.20}$$

ここに, C_μ はモデル定数であり, 一般に 0.09 が用いられる. これより渦動粘性係数は次式より求める.

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{3.21}$$

乱流エネルギー方程式は, 式(3.19)中の乱流拡散部分を勾配拡散近似し, さらに④項のレイノルズ応力と⑤項の乱流熱フラックスを近似して次のモデル式を用いる.

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{\partial k U_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k + G_k - \varepsilon \tag{3.22}$$

$$P_k = 2\nu_t S_{ij} S_{ij} \tag{3.23}$$

$$G_k = \beta g_i \frac{\nu_t}{\sigma_\Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial x_i} \tag{3.24}$$

ここに, σ_k はモデル定数である.

ε の輸送方程式は式(34)とのアナロジーから, 次元的に次のようにモデル化される.

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial \varepsilon U_j}{\partial x_j} = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + \frac{\varepsilon}{k} \cdot \left[C_{\varepsilon 1} \cdot \left(P_k + C_{\varepsilon 3} G_k \right) - C_{\varepsilon_2} \cdot \varepsilon \right] \tag{3.25}$$

ここに, $\sigma_\varepsilon, C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}, C_{\varepsilon 3}$ はモデル定数である.

モデル定数は格子背後の乱流エネルギーの減衰，平面混合層における長さスケールの発達，壁乱流の対数領域に関する実験データに基づいてチューニングがなされ，$\sigma_k = 1.0$，$\sigma_\varepsilon = 1.3$，$C_{\varepsilon 1}, = 1.44$，$C_{\varepsilon 2} = 1.92$と置くのが一般的である．

$C_{\varepsilon 3}$の設定法についてはいくつか提案がある．第一の方法は，ε の輸送方程式における浮力の影響は無視できるとして$C_{\varepsilon 3} = 0$とおく．第二の方法は，$G \geq 0 \Rightarrow C_{\varepsilon 3} = 1,\ G < 0 \Rightarrow C_{\varepsilon 3} = 0$と，浮力生産項の符号に応じて異なる係数を用いる．第三の方法は重力方向の平均速度成分を v，重力と直角方向の速度成分を u とおいて，$C_{\varepsilon 3} = \tanh\left|\frac{v}{u}\right|$とおく．この場合，流れが水平方向の場合は$C_{\varepsilon 3} = 0$，鉛直方向の場合は$C_{\varepsilon 3} = 1$とおいたことになる．

図 2 に示す安定成層では乱れが減少し，鉛直方向の乱流拡散が抑制されることが知られているが，この場合，水平方向の平均流が卓越し，かつ浮力生産項は負となるので，上記のいずれの方法を選択しても$C_{\varepsilon 3} = 0$となる．また，鉛直方向への浮力噴流では，浮力生産項はほぼ 0 となるので，$C_{\varepsilon 3}$の設定は計算結果にほとんど影響を与えない．冷却天井面に沿って流れる温風などの問題では設定法による差が生じると考えられるが，今のところ最適な設定法についてのコンセンサスは得られていない．

低 Re 数型 k-ε 型モデル

標準型 k-ε 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．低 Re 型 k-ε 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^+ ($=u_\tau y/\nu$，u_τ は壁面摩擦速度，y は壁面からの距離)，乱流 Reynolds 数 Rt ($=k^2/\nu\varepsilon$)等をパラメータとする減衰関数 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下記に示す．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 3-2 中の基礎方程式中で，$f_\mu = f_1 = f_2 = 0$ とし，更に $D=E=0$，$\bar{\varepsilon} = \varepsilon$ とすれば表 1-1 に示した通常の標準型 k-ε モデルとなる．

低 Re 型 k-ε モデルの基礎方程式 (流れ場のみ)

$$\frac{\partial \overline{U_i}}{\partial t} + \overline{U_j} \cdot \frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \overline{P}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial \overline{U_i}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U_j}}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{u_i' u_j'} \qquad (3.26)$$

$$-\overline{u_i' u_j'} = \nu_t \left(\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{U}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} k \delta_{ij} \qquad (3.27)$$

$$\nu_t = C_\mu \cdot f_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \qquad (3.28)$$

$$\frac{\partial k}{\partial t}+\overline{U}_j\frac{\partial k}{\partial x_j}=D_k+P_k-\left(\bar{\varepsilon}+D\right) \tag{3.29}$$

$$\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial t}+\overline{U}_j\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_j}=D_\varepsilon+\frac{\bar{\varepsilon}}{k}\cdot\left(C_{\varepsilon 1}\cdot f_1\cdot P_k-C_{\varepsilon 2}\cdot f_2\cdot\bar{\varepsilon}\right)+E \tag{3.30}$$

$$P_k=-\overline{u_i'u_j'}\cdot\frac{\partial \overline{U}_i}{\partial x_j} \tag{3.31}$$

$$D_k=\frac{\partial}{\partial x_j}\cdot\left(\left(\nu+\frac{\nu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right) \tag{3.32}$$

$$D_\varepsilon=\frac{\partial}{\partial x_j}\cdot\left(\left(\nu+\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial x_j}\right) \tag{3.33}$$

$$\bar{\varepsilon}=\varepsilon-2\nu\left(\frac{\partial\sqrt{k}}{\partial x_k}\right)^2 \tag{3.34}$$

本研究では低 Re 型 k-ε モデルの中で Abe-Kondo-Nagano モデルを使用している. 以下に Abe-Kondo-Nagano モデルの特徴とモデル関数及び数値定数を示す. また, 参考として Murakami-Kato-Chikamoto モデルの特徴とモデル関数及び数値定数も示す.

Abe-Kondo-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, この場合に渦動粘性係数 $\nu_t=0$ となるので物理的に不合理となる. その為, Abe-Kondo-Nagano モデルは y^+ の代わりに速度スケールとして kolmogorof 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-ε モデルとなっている. 実際に Abe-Kondo-Nagano モデルはバ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-Kondo-Nagano モデルのモデル関数及び数値定数を示す.

$$f_\mu=\left\{1-\exp\left(-\frac{y^*}{14}\right)\right\}^2\left[1+\frac{5}{R_t^{3/4}}\cdot\exp\left\{\left(\frac{R_t}{200}\right)^2\right\}\right] \tag{3.35}$$

$$f_1=1.0 \tag{3.36}$$

$$f_2 = \left\{1-\exp\left(-\frac{y^*}{3.1}\right)\right\}^2 \left[1-0.3\cdot\exp\left\{-\left(\frac{R_t}{6.5}\right)^2\right\}\right] \tag{3.37}$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon = 2\nu\left(\frac{\partial\sqrt{k}}{\partial y}\right)^2 \tag{3.38}$$

$$R_t = \frac{k^2}{\nu\varepsilon} \tag{3.39}$$

$$y^* = \frac{u_\varepsilon y}{\nu} = \frac{y}{\eta} \tag{3.40}$$

$$\eta = \frac{\nu^{3/4}}{\varepsilon^{1/4}} \tag{3.41}$$

$$u_\varepsilon = (\nu\varepsilon)^{1/4} \tag{3.42}$$

C_μ=0.09, σ_k=1.4, $C_{\varepsilon 1}$=1.5, $C_{\varepsilon 2}$=1.9, σ_ε=1.4, D=E=0

ここで, (3.38)式は ε の壁面境界条件を示す. また(3.41)式で示される η は kolmogorof の長さスケールを, (3.42)式で示される u_ε は kolmogorof の速度スケールを示す.

Murakami-Kato-Chikamoto モデル

Murakami-Kato-Chikamoto モデルは壁面近傍での層流化現象のみならず, 壁面の影響を直接受けない領域(non-near-wall region)で乱れが減衰し層流化した場合の流れを明確に対象としたモデルである. 上記の Abe-Kondo-Nagano モデルを基に, モデル関数中のパラメータである(3.40)式の y/η を, 部分的に l/η に変更し, 壁近傍の層流化効果に加え, 壁から離れた領域での層流化効果に対応しうるように改良したものである. 以下に Murakami- Kato- Chikamoto モデルのモデル関数及び数値定数を示す.

$$f_\mu = \left\{1-\exp\left(-\frac{y^*}{14}\right)\right\}^2 \left[1-\exp\left(-\frac{R_t^{3/4}}{2.4}\right)\right]\cdot\left[1+\frac{1.5}{R_t^{5/4}}\right] \tag{3.43}$$

$$f_1 = 1.0 \tag{3.44}$$

$$f_2 = \left\{1-\exp\left(-\frac{y^*}{3.1}\right)\right\}^2 \left[1-0.3\cdot\exp\left\{-\left(\frac{R_t}{6.5}\right)^2\right\}\right] \tag{3.45}$$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon = 2\nu\left(\frac{\partial\sqrt{k}}{\partial y}\right)^2 \tag{3.46}$$

$$\frac{l}{\eta} = R_t^{3/4} \tag{3.47}$$

$$l = \frac{k^{3/2}}{\varepsilon} \tag{3.48}$$

C_μ=0.09, σ_k=1.4, $C_{\varepsilon 1}$=1.5, $C_{\varepsilon 2}$=1.9, σ_ε=1.4, D=E=0

ここで, (3.46)式は ε の壁面境界条件を示す.

3.3 空間微分項の離散化

室内外気流のような実際に解析を実施する流れ場では, F/Dが比較的大きい場合が多いため, 移流項に中心差分を適用すると, 計算が不安定となりやすい. この問題に対する対策が種々提案されており, 移流項の離散化(差分)スキームと呼ばれている. 以下では, 本研究で用いたQUICKスキームについて概説する.

一般型2次精度風上スキーム

1次風上系のスキームでは, 2階微分項と□xの積に比例する打ち切り誤差項O(□x)が数値拡散項として作用することが問題となる. 本節では, 上流側に差分参照点を1点追加し, 2次精度の差分スキームを定式化する.

各定義点における変数のTaylor展開は以下となる.

$$\phi_E = \phi_P + \Delta x\phi'_P + \frac{(\Delta x)^2}{2!}\phi''_P + \frac{(\Delta x)^3}{3!}\phi'''_P + \frac{(\Delta x)^4}{4!}\phi''''_P + \cdots\cdots \tag{3.49}$$

$$\phi_W = \phi_P - \Delta x\phi'_P + \frac{(\Delta x)^2}{2!}\phi''_P - \frac{(\Delta x)^3}{3!}\phi'''_P + \frac{(\Delta x)^4}{4!}\phi''''_P + \cdots\cdots \tag{3.50}$$

$$\phi_{WW} = \phi_P - 2\Delta x\phi'_P + \frac{(2\Delta x)^2}{2!}\phi''_P - \frac{(2\Delta x)^3}{3!}\phi'''_P + \frac{(2\Delta x)^4}{4!}\phi''''_P + \cdots\cdots \tag{3.51}$$

ここで,

$$\phi'_P \equiv \left.\frac{\partial\phi}{\partial x}\right|_P \tag{3.52}$$

□pに関する1階微分項 ϕ'_P を3次精度で差分近似すると,

$$\phi'_P = \frac{\phi_E - \phi_W}{2\Delta x} - \frac{\phi_E - 3\phi_P + \phi_W - \phi_{WW}}{6\Delta x} + O\left(\Delta x^3\right) \tag{3.53}$$

$$\phi'_P = \frac{\phi_E - \phi_W}{2\Delta x} + O\left(\Delta x^2\right) \tag{3.54}$$

となる. 上式をCV界面での推定値に基づくFVMの定式結果と解釈し, 内挿値の差の形で表現すると, その結果はCFを任意の定数として以下で表すことができる.

$$\phi'_P = \frac{\phi_e - \phi_w}{2\Delta x} + O\left(\Delta x^3\right) \tag{3.55}$$

ここで,

$$\phi_e = \frac{1}{2}\left(\phi_E + \phi_P\right) - CF\left(\phi_E - 2\phi_P + \phi_W\right), \left(u_e \geqq 0\right) \tag{3.56}$$

$$\phi_w = \frac{1}{2}\left(\phi_P + \phi_W\right) - CF\left(\phi_P - 2\phi_W + \phi_{WW}\right), \left(u_w \geqq 0\right) \tag{3.57}$$

また, 界面風速が負の場合は以下となる.

$$\phi_e = \frac{1}{2}\left(\phi_E + \phi_P\right) - CF\left(\phi_P - 2\phi_E + \phi_{EE}\right), \left(u_e < 0\right) \tag{3.58}$$

$$\phi_w = \frac{1}{2}\left(\phi_P + \phi_W\right) - CF\left(\phi_W - 2\phi_P + \phi_E\right), \left(u_w < 0\right) \tag{3.59}$$

上式より, CF=1/6を用いると3次精度の差分近似式と一致する. しかし, この結果は□に関する1階微分の厳密なコントロール・ボリューム表現式を3次精度化したことにはならない. すなわち, □'のFVM表現は以下となるが,

$$\phi'_P = \frac{\phi_e - \phi_w}{2\Delta x} \tag{3.60}$$

コントロール・ボリュームの右側界面eに対し, 変数の各定義点においてTaylor展開を行うと,

$$\phi_E = \phi_e + \phi'_e\left(\frac{\Delta x}{2}\right) + \frac{1}{2!}\phi''_e\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 + \frac{1}{3!}\phi'''_P\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^3 + \frac{1}{4!}\phi''''_P\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^4 + \cdots\cdots \tag{3.61}$$

$$\phi_P = \phi_e - \phi'_e\left(\frac{\Delta x}{2}\right) + \frac{1}{2!}\phi''_e\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 - \frac{1}{3!}\phi'''_P\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^3 + \frac{1}{4!}\phi''''_P\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^4 + \cdots\cdots \tag{3.62}$$

$$\phi_W = \phi_e - \phi'_e\left(\frac{3\Delta x}{2}\right) + \frac{1}{2!}\phi''_e\left(\frac{3\Delta x}{2}\right)^2 - \frac{1}{3!}\phi'''_P\left(\frac{3\Delta x}{2}\right)^3 + \frac{1}{4!}\phi''''_P\left(\frac{3\Delta x}{2}\right)^4 + \cdots\cdots \tag{3.63}$$

となる.

上式を用いて, CV界面eの内挿式誤差評価を行うと, 次式となる.

$$\frac{1}{2}(\phi_E + \phi_P) = \phi_e + \frac{1}{2!}\phi''_e\left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2 + O(\Delta x^4) \tag{3.64}$$

$$\phi_E - 2\phi_P + \phi_W = (\Delta x)^2\phi'' - \frac{(\Delta x)^3}{2}\phi''' + O(\Delta x^4) \tag{3.65}$$

上式により

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}(\phi_E + \phi_P) - CF(\phi_E - 2\phi_P + \phi_W)\\ &= \phi_e + (1-8CF)\frac{(\Delta x)^2}{8}\phi''_e + CF\frac{(\Delta x)^3}{2}\phi'''_e + O(\Delta x^4)\end{aligned} \tag{3.66}$$

同様にして

$$\begin{aligned}&\frac{1}{2}(\phi_P + \phi_W) - CF(\phi_P - 2\phi_W + \phi_{WW})\\ &= \phi_w + (1-8CF)\frac{(\Delta x)^2}{8}\phi''_w + CF\frac{(\Delta x)^3}{2}\phi'''_w + O(\Delta x^4)\end{aligned} \tag{3.67}$$

これらの結果を式に代入すると,

$$\phi'_P = \frac{\phi_e - \phi_w}{\Delta x} + (1-8CF)\frac{(\Delta x)^2}{8}\left(\frac{\phi''_e - \phi''_w}{\Delta x}\right) + CF\frac{(\Delta x)^3}{2}\left(\frac{\phi'''_e - \phi'''_w}{\Delta x}\right) + \cdots\cdots \tag{3.68}$$

となる. 上式で$\Delta x \to 0$とすれば, 右辺第2項はϕ''', 右辺第3項はϕ''''となるので, 式(3.60)を2次精度近似したものと解釈できる. これより, 式(3.56)～(3.59)は一般型2次精度風上系スキームと呼ばれる.

QUICKスキーム

次に本解析で用いたQUICKスキームについて解説する. Leonard(1980)は式(3.68)のFVM表現式における精度を3次精度とするために, CF=1/8を採用し, 次のようなQUICKスキーム(Quadratic Upstream Interpolation for Convection Kinematics formulation)を提案している.

$$\phi_e^{QUICK} = \frac{1}{2}(\phi_E + \phi_P) - \frac{1}{8}(\phi_E - 2\phi_P + \phi_W), (u_e \geqq 0) \tag{3.69}$$

つまり，QUICKスキームでは

$$\phi_e^{QUICK} = \phi_w - \frac{(\Delta x)^3}{16}\phi_w''' + \cdots\cdots \tag{3.70}$$

となるので，式(3.68)は次のように近似されることになる．

$$\begin{aligned}\phi_P' &= \frac{\phi_e^{QUICK} - \phi_w^{QUICK}}{\Delta x} \\ &= \frac{\phi_e - \phi_w}{\Delta x} + \frac{(\Delta x)^3}{16}\left(\frac{\phi_e''' - \phi_w'''}{\Delta x}\right) + \cdots\cdots\end{aligned} \tag{3.71}$$

上式の右辺第2項の括弧内は$\Delta x \to 0$ではϕ''''とみなせるので，この場合，コントロールボリューム式は3次精度となる．

なお，式(3.56)～(3.59)は特定の*CF*に対して，名前がつけられており，*CF*=0とすれば中心差分，*CF*=1/8とすればQUICkスキーム，*CF*=1/4はFrommのスキーム，*CF*=1/2は2次精度風上スキームとなる．これらの内挿式は，通常のTaylor展開による誤差評価に対しては，*CF*=1/6の場合を除き2次精度差分式となり，コントロールボリューム式の観点に立てば，*CF*=1/8の場合を除き2次精度の差分表現となる．

一般型2次風上系スキームを1次元問題について離散化すると，以下の5点離散化方程式となる．

$$a_P\phi_P = a_E\phi_E + a_W\phi_W + a_{EE}\phi_{EE} + a_{WW}\phi_{WW} + b \tag{3.72}$$

ここで，

$$a_E = D_e - (0.5 - CF)u_e^+ - (0.5 + 2CF)u_e^- - CFu_w^- \tag{3.73}$$

$$a_W = D_w + (0.5 - CF)u_w^+ + (0.5 + 2CF)u_w^+ + CFu_e^+ \tag{3.74}$$

$$a_{EE} = CFu_e^- \tag{3.75}$$

$$a_{WW} = -CFu_w^+ \tag{3.76}$$

QUICKスキームを2次元問題で離散化すると，離散点を中心とした7点差分となる．一方，後述するSIMPLE法では，5点差分の離散式に対する解法となっており，QUCIKスキームの適用が困難となる．これに対し，Hayaseは，QUICKスキームを変形し，SIMPLE法に適応可能な式を提案している．以下では，HayaseによるQUICKスキームについて概説する．

前節で示したように，QUICKスキームは

$$u_e\phi_e^{QUICK} = \underbrace{u_e\frac{1}{2}(\phi_E+\phi_P)}_{A} \underbrace{-\frac{1}{8}\left[u_e^+(\phi_E-2\phi_P+\phi_W)+u_e^-(\phi_P-2\phi_E+\phi_{EE})\right]}_{B} \tag{3.77}$$

で表わされる. 上式の下線A部分は, 一次風上スキームとその他の部分に分離可能で,

$$\underbrace{u_e\frac{1}{2}(\phi_E+\phi_P)}_{A} = (u_e^+ + u_e^-)\frac{1}{2}(\phi_E+\phi_P) = \underbrace{u_e^+\phi_P+u_e^-\phi_E}_{\sim\sim\sim\sim\sim\sim\sim} + \underbrace{\frac{1}{2}(u_e^+\phi_E+u_e^-\phi_P-u_e^+\phi_P-u_e^-\phi_E)}_{A'} \tag{3.78}$$

と変形できる. 上式の～線部は, 一次風上の定式と一致する. 次に, 式(3.77)の下線Bと式(3.78)の下線A'を足しあわせると,

$$\underbrace{-\frac{1}{8}\left[u_e^+(\phi_E-2\phi_P+\phi_W)+u_e^-(\phi_P-2\phi_E+\phi_{EE})\right]}_{B} + \underbrace{\frac{1}{2}(u_e^+\phi_E+u_e^-\phi_P-u_e^+\phi_P-u_e^-\phi_E)}_{A'} = \frac{1}{8}\left[u_e^+(3\phi_E-2\phi_P-\phi_W)+u_e^-(3\phi_P-2\phi_E-\phi_{EE})\right] \tag{3.79}$$

となる. 最終的にHayaseのQUICKは,

$$u_e\phi_e = u_e^+\phi_P+u_e^-\phi_E+\underbrace{\frac{1}{8}\left[u_e^+(3\phi_E-2\phi_P-\phi_W)+u_e^-(3\phi_P-2\phi_E-\phi_{EE})\right]} \tag{3.80}$$

となる. 式(3.80)の下線部中の従属変数に既知の値(反復計算の前回値等)を用いれば, 5点差分の離散式に対する解法が適用可能となる. その際, 計算が定常に達した際に, QUICKスキームと完全に一致することになる. 計算途中では, 一次風上スキームに補正項を導入してQUICKを模擬していることから. 疑似QUICKとも呼ばれる.

3.4 計算アルゴリズム

CFD 手法の根幹となる N-S 方程式の計算アルゴリズムとして, 陽解法である MAC 法や HSMAC 法, SIMPLE 法を代表とする半陰解法等が挙げられるが, 商用・汎用コードの多くは, 工学的実用性から SIMPLE 系解法を採用している. Patanker-Spalding により提案された

SIMPLE 法は, 時間に関して陰解法となっているため, 時間差分間隔の制約がないことや, 計算が発散し難いこと等から, 多くの工学分野で適用されている. SIMPLE は, 速度・圧力を求める際に大胆な近似を導入している点や, 運動方程式および圧力修正量に対して個別の不足緩和係数を導入している点に特徴があり, また, 安定に解を求めるための緩和パラメータ設定に自由度が高いことから, アルゴリズム改良に関する研究が多くなされている. SIMPLE の改良版としては, Patanker による SIMPLER, Raithby らによる SIMPLEC, Issa による PISO, Date による SIMPLED 等が挙げられる. SIMPLE では, 運動方程式および圧力修正量に対して不足緩和が必要であるのに対し, SIMPLER, SIMPLEC, SIMPLED では, 緩和係数の導入は運動方程式のみであるため, 計算安定性の確保がより容易であると思われる. Raithby らは, 2次元層流流れ場解析を SIMPLE, SIMPLER, SIMPLEC で解析し, 計算安定性が不足緩和係数に依存すること, SIMPLEC が他に比べて計算時間を短縮可能であることを示している.

設計手法の一つとして実用問題に CFD 手法を適用する場合, 収束解が確実に得られることや, より速く解が得られることが重要な条件となろう. 本節では, 本解説で使用した汎用コードで採用されている SIMPLE 系解法の SIMPLE について解説する.

SIMPLE

2次元計算領域において, 定常の N-S 方程式をスタガード格子上で Patanker に従って離散化すると式(3.81)の基礎方程式が得られる.

$$\begin{aligned} a_e u_e &= \sum a_{nb} u_{nb} + S_e - (p_E - p_P) A_e \\ a_n v_n &= \sum a_{nb} v_{nb} + S_n - (p_N - p_P) A_n \end{aligned} \tag{3.81}$$

更に, 既存値を($u^{old}, v^{old}, p^{old}$), 緩和した運動方程式のみを満たす変数を(u*,v*,p*)とし, 緩和係数 α を用いて不足緩和を行うと次式となる.

$$\begin{aligned} \frac{a_e}{\alpha_u} u_e^* &= \sum a_{nb} u_{nb}^* + S_e - (p_E^{old} - p_P^{old}) A_e + (1-\alpha_u) \frac{a_e u_e^{old}}{\alpha_u} \\ \frac{a_n}{\alpha_u} v_n^* &= \sum a_{nb} v_{nb}^* + S_n - (p_N^{old} - p_P^{old}) A_n + (1-\alpha_u) \frac{a_e v_n^{old}}{\alpha_u} \end{aligned} \tag{3.82}$$

SIMPLE では, 式(3.82)の連立一次方程式を解いて得られる(u*,v*)を暫定値とする. 次に運動方程式・連続式ともに満たす変数を(u,v,p)とし, 速度・圧力の修正量を(u',v',p')とすると,

$$p = p^* + p', \quad u = u^* + u', \quad v = v^* + v' \tag{3.83}$$

の関係が得られる. (u*,v*)は, 連立一次方程式となる式(3.82)を解くことにより求まる.

前提より, (u,v,p)は, 運動方程式の緩和式と連続条件を満たす必要がある. 従って,

$$\frac{a_e}{\alpha_u}u_e = \sum a_{nb}u_{nb} + S_e - (p_E - p_P)A_e + (1-\alpha_u)\frac{a_e u_e^{old}}{\alpha_u}$$
$$\frac{a_n}{\alpha_u}v_n = \sum a_{nb}v_{nb} + S_n - (p_N - p_P)A_n + (1-\alpha_u)\frac{a_e v_n^{old}}{\alpha_u} \quad (3.84)$$

$$(u_e - u_w)\Delta y + (v_e - v_w)\Delta y = 0 \quad (3.85)$$

式(3.84)から式(3.82)を差引くと, 以下の速度修正量の方程式が導かれる.

$$\frac{a_e}{\alpha_u}u'_e = \underline{\sum a_{nb}u'_{nb}} - (p'_E - p'_P)A_e$$
$$\frac{a_n}{\alpha_u}v'_n = \underline{\sum a_{nb}v'_{nb}} - (p'_N - p'_P)A_n \quad (3.86)$$

SIMPLE 法では, 上式下線部を大胆に省略し, 式(3.83), 式(3.86)を連続式に代入する. これにより, 以下の圧力修正量方程式を得る.

$$a_P p'_P = \sum a_{nb}p'_{nb} - \frac{1}{\alpha_u}Sc \quad (3.87)$$

ここに, $a_E = A_e / a_e\Delta y = d_e\Delta y$, $a_W = A_w / a_w\Delta y = d_w\Delta y$,

$a_N = A_n / a_n\Delta x = d_n\Delta y$, $a_S = A_s / a_s\Delta x = d_s\Delta y$,

$a_P = \sum a_{nb}$, $Sc = (u_e^* - u_w^*)\Delta y + (v_n^* - v_s^*)\Delta y$

この省略は, 収束解が得られれば妥当なものであるが, 建築分野で多用される扁平 mesh を用いた場合収束性が損なわれることが村上らにより示されている.

式(3.87)の連立一次方程式を解いて p'が求まり, 求める(u,v,p)は,

$$u_e = u_e^* - (p'_E - p'_P)d_e / \alpha_u$$
$$v_n = v_n^* - (p'_N - p'_P)d_n / \alpha_u \quad (3.88)$$
$$p = p^* + p'$$

となるが, SIMPLE 法では, 圧力の更新に際し, 以下の緩和が推奨されている.

$$p^{new} = p^* + \alpha_p p' \quad (3.89)$$

速度および圧力の緩和係数は, 必須とされており, 以下の値が推奨されている.

$\alpha_p = 0.8, \quad \alpha_u = 0.5$

ただし, Patanker は, 緩和係数について, αp =0.5,αp＝0.8 程度の値が最適値ではないが多くの流れ場で十分なものであることや, 設定には若干の経験を要すること, 最適値は問題により異なることを示している.

SIMPLE の解析手順を以下にまとめる.

①式(3.82)より, (u*,v*)を求める.【連立一次方程式】

②圧力修正量方程式(式(3.87))より p'を求める.【連立一次方程式】

③p'より u',v'を求める(式(3.86)).

④式(3.88)より速度・圧力の更新を行う.

第 4 章　小型ガラスチャンバーを用いた基礎実験

4.1 序

本実験では, 2 章で提案した化学物質放散モデルを組み込んだ数値解析のベンチマークとするために, 小型ガラスチャンバーを用いて各種溶剤の蒸発挙動試験を行う.

4.2 実験概要

試験系の概略を fig.1 に示す. 試料溶液は下記の4種類である.

・塩酸（35～37%）

・アンモニア水溶液（28～30%）

・トルエン（99%以上）

・ホルマリン（35%）3倍希釈溶液

溶液 10g を fig.2 に示すガラスシャーレ(φ4.7cm)に入れ, ガラスチャンバー内に設置した. ガラスチャンバーが設置されている恒温槽は, 塩酸, トルエンは 25℃, アンモニア, トルエンは 15, 25, 35℃の 3 種類で設置した. 圧縮空気を流量 10L/min で通気し, 実験開始より 10, 20, 30, 40, 50, 60min 及び 2, 3hr 経過後に三方バルブを操作し, サンプリングバッグ(5L 容量)に採取した. 気中濃度はサンプリング後のバッグ内ガスを適宜希釈後, 検知管で測定した. チャンバー上流と下流の 2 か所で温湿度を計測した. 実験終了後, アンモニア水溶液濃度はイオンクロマトグラフで測定した. 試験前後の試料溶液重量変化は電子天秤で測定した.

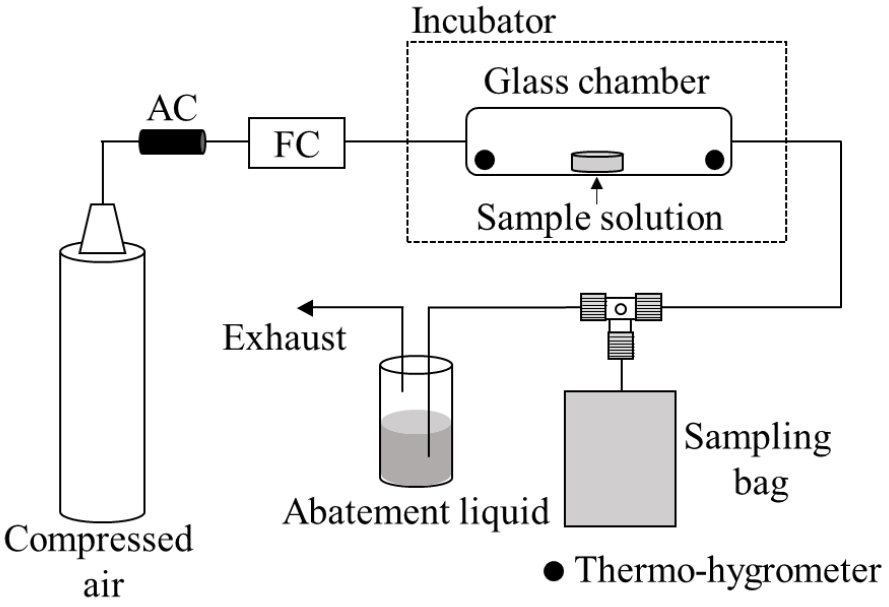

Fig.1 実験系統図

Fig.2 ガラスチャンバー及びガラスシャーレ

4.3 溶剤と検知管の仕様

4.3.1 塩酸蒸発試験

［溶剤］

・製造会社:三菱化学株式会社

・製品名:電子工業用　塩酸

・含有量:35%～37%

［検知管］

・製造会社:株式会社ガステック

・製品名:塩化水素検知管　No.14M

・測定範囲:10～1000PM

4.3.2 アンモニア蒸発試験

［溶剤］

・製造会社:関東科学株式会社

・製品名:アンモニア水

・含有量:28%～30%

［検知管］

・製造会社:株式会社ガステック

・製品名:アンモニア検知管　No.3M

・測定範囲:10～1000PM

4.3.3 トルエン蒸発試験

［溶剤］

・製造会社:関東化学株式会社

・製品名:トルエン

・含有量:99%以上

［検知管］

・製造会社:株式会社ガステック

・製品名:トルエン検知管　No.122

・測定範囲:5～690PM

4.3.4 ホルムアルデヒド蒸発試験

［溶剤］

・製造会社:関東化学株式会社

・製品名:ホルムアルデヒド液

・含有量:35%

［検知管］

・製造会社:株式会社ガステック

・製品名:塩化水素検知管　No.91M

・測定範囲:8～6400PM

4.4 分析・試験結果

検知管でガス濃度を測定した例を Fig.3 に示す. また, 各試料溶液の測定結果を表 1-10 に示す.

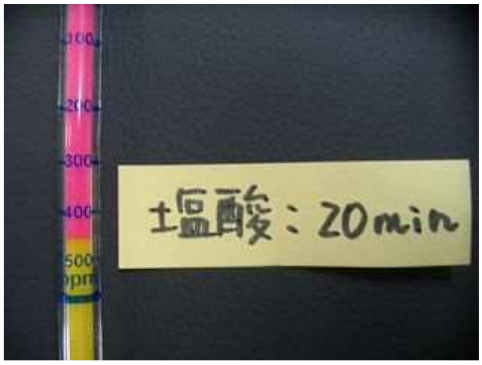

Fig.3 塩酸 20min 後

表1 塩酸(35%～37%)蒸発試験結果

	試験前	20min後	40min後	60min後	2Hr後	3Hr後	4Hr後	5Hr後	6Hr後	試験後
試料溶液重量[g]	10.04	-	-	-	-	-	-	-	-	5.74
試料溶液濃度[%]	35	-	-	-	-	-	-	-	-	24
気中濃度[volpm]	-	900	620	580	340	260	210	200	170	-

表 2 アンモニア(28～30%, 15℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min後	40min後	60min後	2Hr後	3Hr後	4Hr後	5Hr後	6Hr後	試験後
試料溶液重量[g]	10.01	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6
試料溶液濃度[%]	28	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16
気中濃度[volpm]	-	2150	1200	1000	460	90	0	0	0	-

表 3 アンモニア(28～30%, 25℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min 後	40min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.06	-	-	-	-	-	-	-	-	2.78
試料溶液濃度 [%]	28	-	-	-	-	-	-	-	-	0.059
気中濃度 [volpm]	-	2950	2000	950	130	20	0	0	0	-

表 4 アンモニア(28～30%, 25℃)蒸発試験 2 回目結果

	試験前	20min 後	40min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.01	-	-	-	-	-	-	-	-	6.1
試料溶液濃度 [%]	28	-	-	-	-	-	-	-	-	0.14
気中濃度 [volpm]	-	2650	1350	1000	220	32.5	0	0	0	-

表 5 アンモニア(28～30%, 35℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min 後	40min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.01	-	-	-	-	-	-	-	-	4.6
試料溶液濃度 [%]	28	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06
気中濃度 [volpm]	-	4000	1750	1000	85	0	0	0	0	-

表 6 トルエン(99.%, 25℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min 後	40min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.05	-	-	-	-	-	-	-	-	0
試料溶液濃度 [%]	100	-	-	-	-	-	-	-	-	0
気中濃度 [volpm]	-	1200	1200	1050	1100	1080	0	0	0	-

表 7 ホルマリン(35.%, 15℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min 後	30min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	7.3
試料溶液濃度 [%]	35	-	-	-	-	-	-	-	-	100
気中濃度 [volpm]	-	-	37.5	-	35	37.5	35	-	37.5	-

表 8 ホルマリン(35.%, 25℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min 後	40min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.07	-	-	-	-	-	-	-	-	4.9
試料溶液濃度 [%]	11.7	-	-	-	-	-	-	-	-	23
気中濃度 [volpm]	-	20	20	20	25	25	27.5	30	30	-

表 9 ホルマリン(35.%, 25℃)蒸発試験 2 回目結果

	試験前	20min 後	30min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.5	-	-	-	-	-	-	-	-	4.8
試料溶液濃度 [%]	35	-	-	-	-	-	-	-	-	100
気中濃度 [volpm]	-	-	45	-	50	-	50	-	47.5	-

表 10 ホルマリン(35.%, 35℃)蒸発試験 1 回目結果

	試験前	20min 後	30min 後	60min 後	2Hr 後	3Hr 後	4Hr 後	5Hr 後	6Hr 後	試験後
試料溶液重量 [g]	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	3.8
試料溶液濃度 [%]	35	-	-	-	-	-	-	-	-	100
気中濃度 [volpm]	-	-	62.5	-	77.5	-	72.5	-	50	-

4.5 考察

4.5.1 塩酸蒸発試験

塩化水素の気中濃度の変化を図4に示す. 実験終了後に, 溶液は残存していた. 試料溶液濃度は低下していることから, 塩化水素が先行して蒸発していることが確認できる. 塩化水素, 水蒸発速度が異なることから, それぞれの性質に応じたモデル化が重要であることが示唆された.

4.5.2 アンモニア蒸発試験

アンモニア水溶液の気中濃度(すなはち気中への放散量に相当)の変化を Fig5 に示す. 雰囲気温度が高いほど初期に高濃度を示したが, 実験経過とともに急激な濃度の減衰が見られ, 40 分後にはその差はほとんど見られなくなり, その後は温度が高いほど早く排気濃度がゼロに近づき, 検出限界値以下となった. 実験前後の溶液重量および溶液濃度から, 溶液中の水分は雰囲気温度に関係なくほぼ一定で蒸発したことが確認された. また, 実験終了時, アンモニア水溶液はほとんど水のみであった. 塩酸と同様に, 化学物質の性質に基づいた発生源のモデル化をすることが重要であることが示唆された.

4.5.3 トルエン蒸発試験

トルエンの気中濃度の経時変化を Fig6 に示す. 実験開始後からおよそ 3.5 時間後に消失を確認した. 単一物質にも関わらず, 3 時間後の排気濃度の値が下がっているのは, 蒸発液面の表面積が乾燥により変化したことが考えられる. 発生源のモデル化に加え, 蒸発による液面変化も考慮する必要性が示唆された.

4.5.4 ホルムアルデヒド蒸発試験

ホルムアルデヒドの気中濃度の経時変化を Fig.7 に示す. 25℃の1回目の実験以外は液体が固化してしまい, 溶液濃度を測定することができなかった. 温度が高いほど排気濃度が高くなる傾向を示し, 25℃の 1 回目の実験では開始時の約2倍に増加した.

4.5 まとめ

各溶液とも発生速度に違いがあり, 組成に応じてヘンリーの法則, ラウールの法則を適応するモデル化の必要性が示唆された.

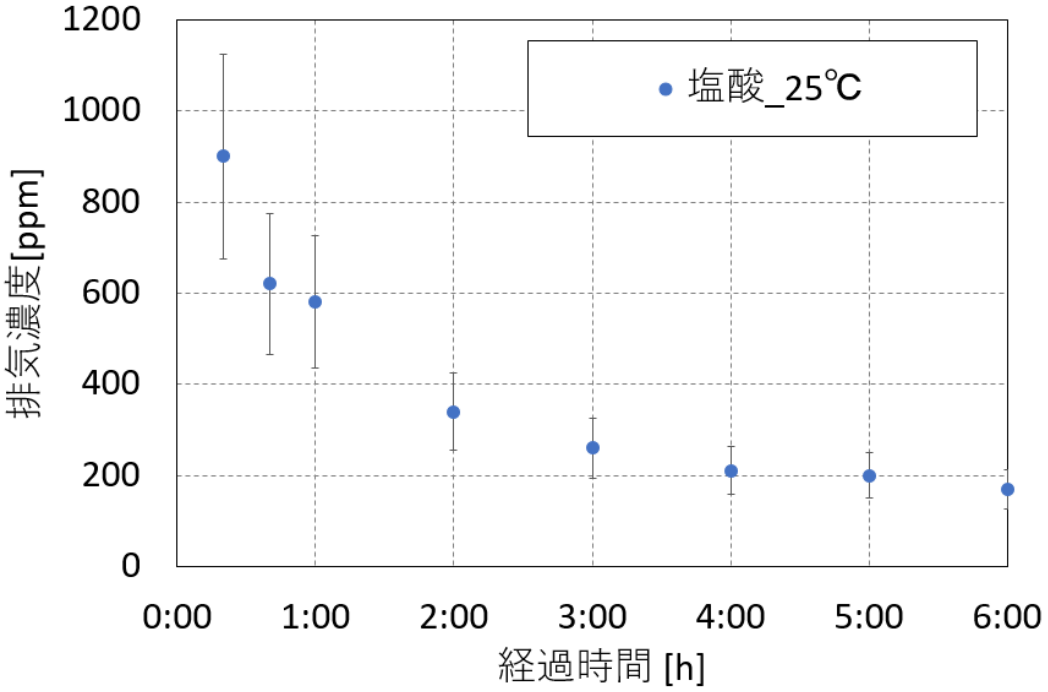

Fig.4 塩化水素の気中濃度の経時変化

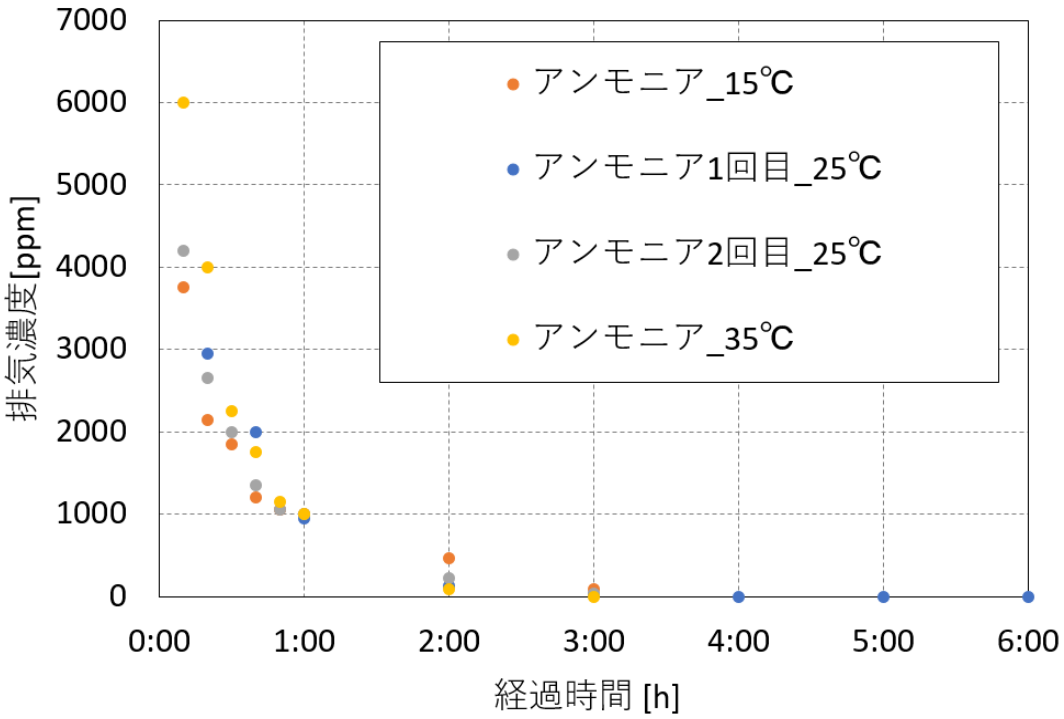

Fig5 アンモニア気中濃度の経時変化

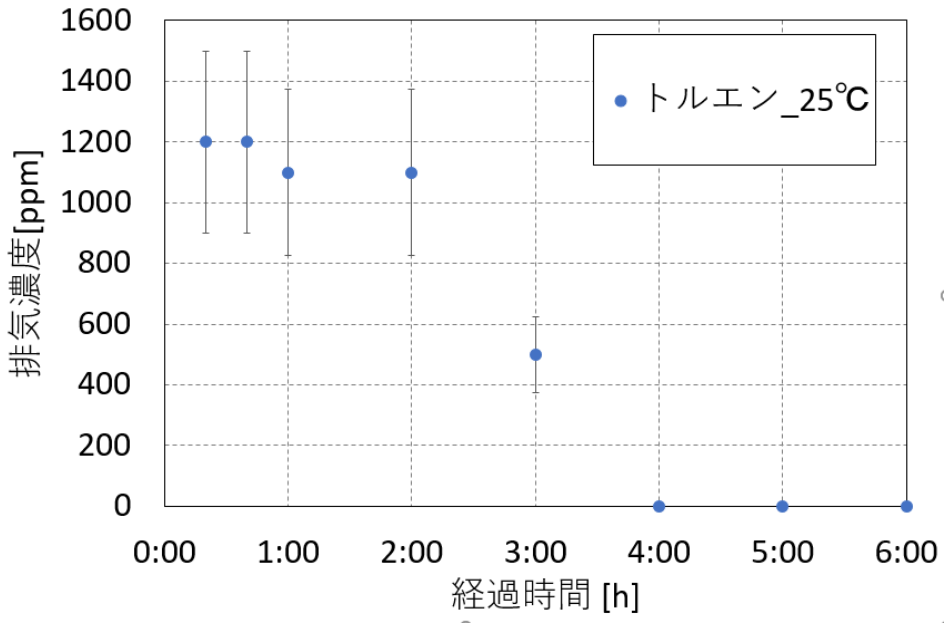

Fig6 トルエン気中濃度の経時変化

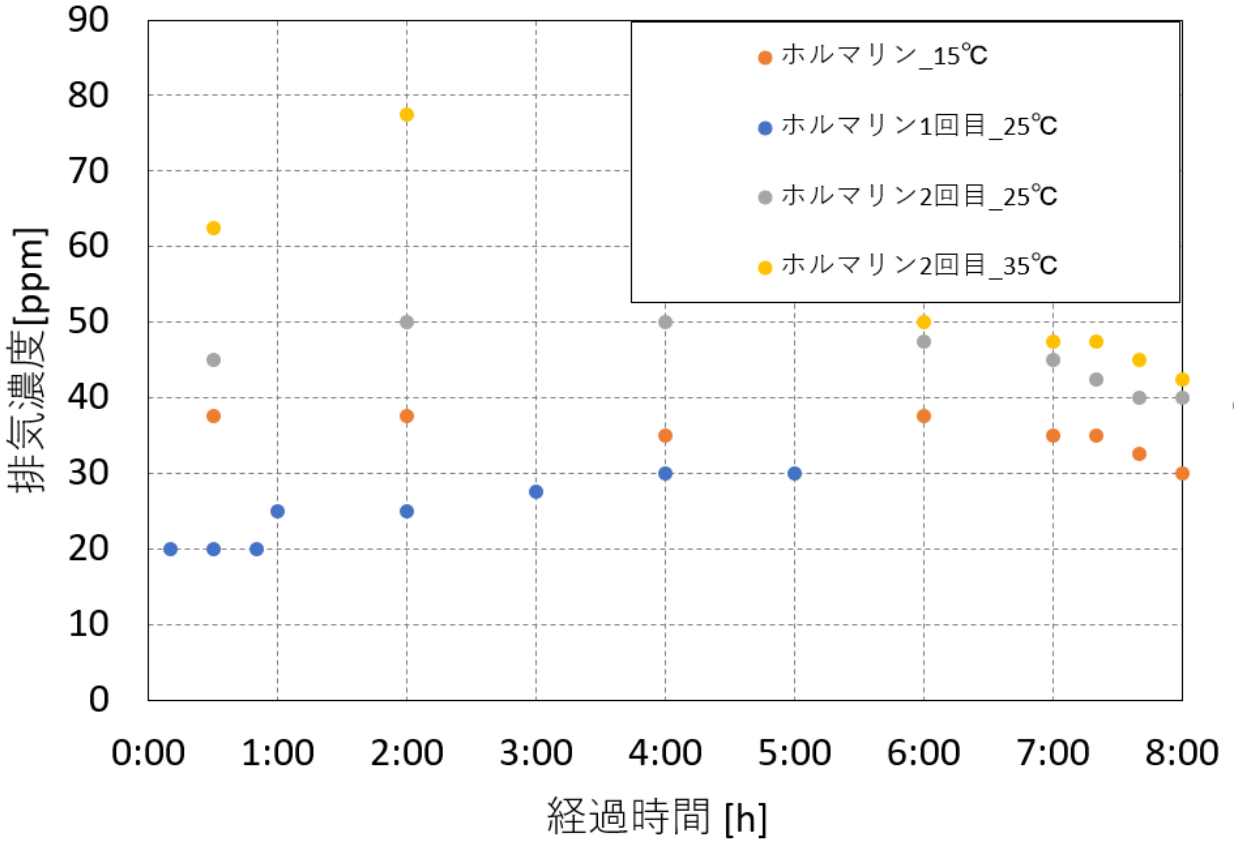

Fig7 ホルムアルデヒド気中濃度の経時変化

第 5 章　小型ガラスチャンバーを対象とした数値解析

5.1 序

第 2 章で提案した化学物質放散モデルの予測精度を検討するため，対象とする化学物質をトルエン，アンモニア水溶液として，第4章で示したチャンバー実験の結果をベンチマークとして，数値解析を実施する．

5.2 流れ場解析

モデルの精度を検討するためには，実験条件となる小型チャンバー内の不均一な流れ場を把握することは，本解析において非常に重要な課題である．本節では本研究で用いている小型ガラスチャンバーの形状を再現したジオメトリを対象とし，解析空間の概要を Fig1 に示す．ガラスチャンバーは，280mm$^{(x)}$× 35mm$^{(y)}$× 70mm$^{(z)}$の容積を有し，吹出風速は U_{in}=13.27[m/s]とし，吹出気流の乱れ強さは 5%とする．メッシュ分割については Fig2, Fig3 に示す．液面近傍において壁座標 y^+=1 以内に 1 メッシュ以上確保している．Table 1 に流れ場解析に関する数値解析条件を纏めて示す．チャンバーの Y 方向については対称条件のため，領域の半分のみを解析対象とした．本解析では，チャンバー内の流れ場は定常状態を仮定した．

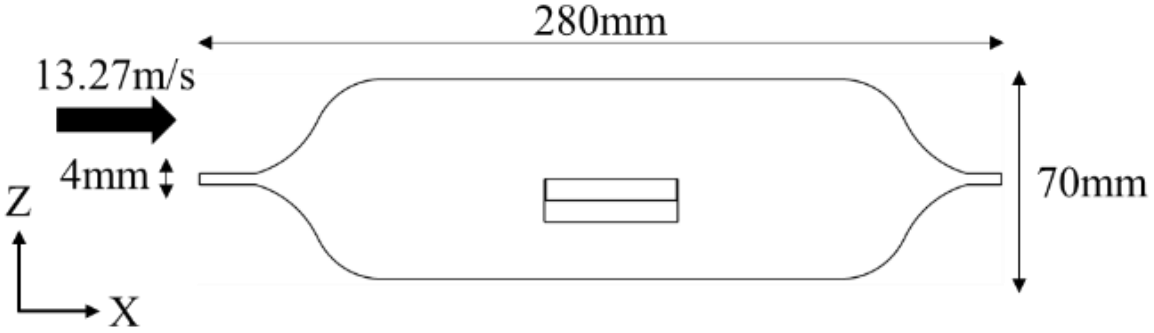

Fig1 0.1Lチャンバー概要

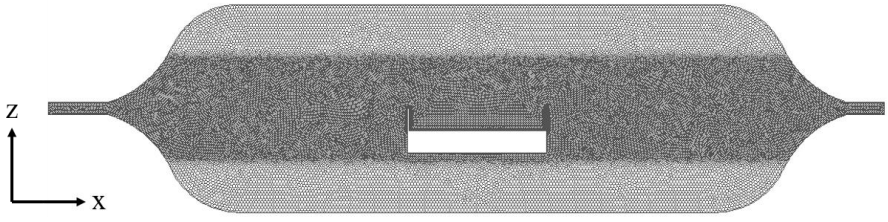

Fig.2Mesh 分割（zx 平面）

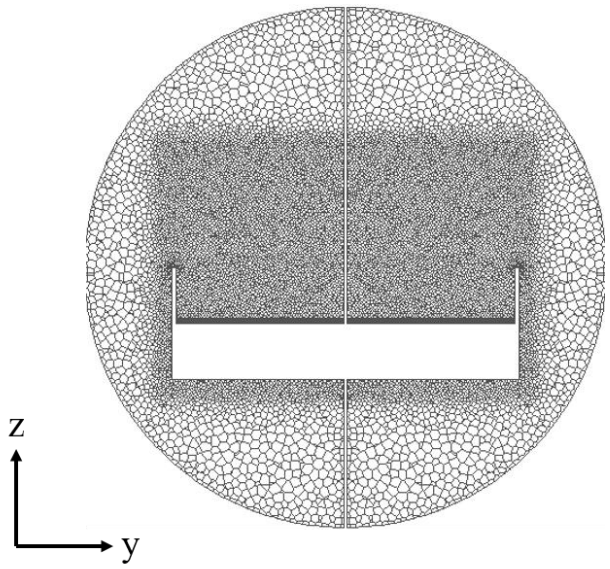

Fig.3.1 Mesh 分割（yz 平面）

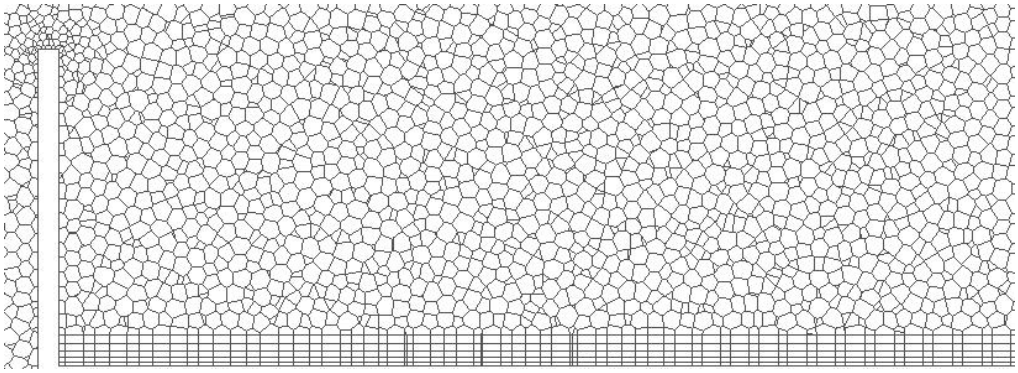

Fig.3.2 Mesh 分割（液面近傍）

Table1 数値解析概要

Geometry	280mm(x)×35mm(y)×70mm(z)
Meshes	4,301,094 (polyhedral)
Turbulence Model	SST k-ω model
Scheme	Convection term: QUICK
Inflow Boundary	U_{in}=13.27 m/s, $k_{in}=3/2\times(U_{in}\times 0.015)^2$, $\varepsilon_{in}=C_\mu^{3/4}\times k_{in}^{3/2}/l_{in1}$, C_μ=0.09, $l_{in}=1/7\times L_1$ (L_1=4mm), TI=5%

Outflow Boundary	Velocity: pressure-outlet
Wall Treatment	Velocity: No slip

5.3 流れ場解析結果

Fig4 に SST *k-ω* モデルを用いた流れ場の解析結果を示す. ガラスチャンバーの入り口からシャーレ上部に高風速の流れ場が形成されていることが確認された. 実験を流れ場の予測精度については, 5.4 節で記す濃度場解析より計算された水分蒸発の物質収支によって概ね再現されているといえる. 実験で測定された湿度と解析結果を比較した結果を Table 2 に示す.

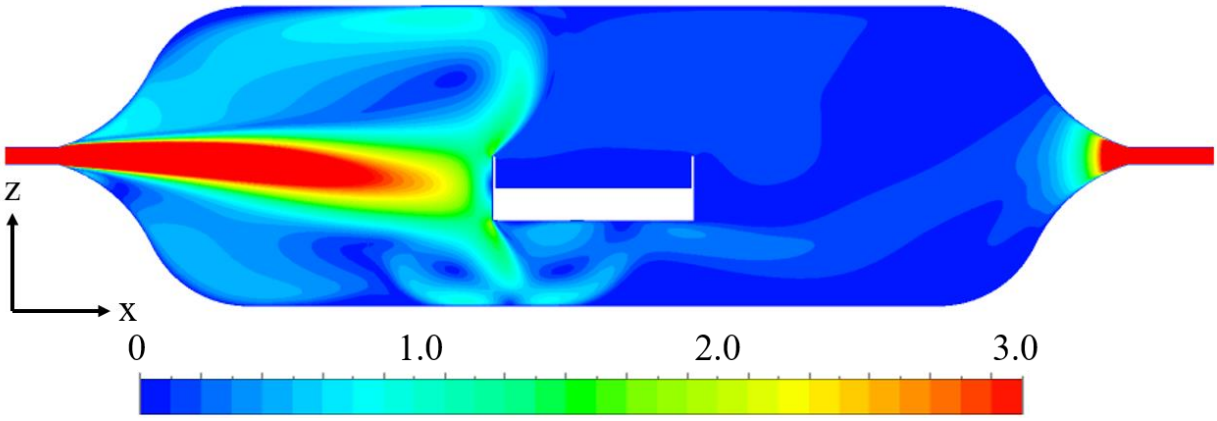

Fig4.1 流れ場解析結果(zx 平面)

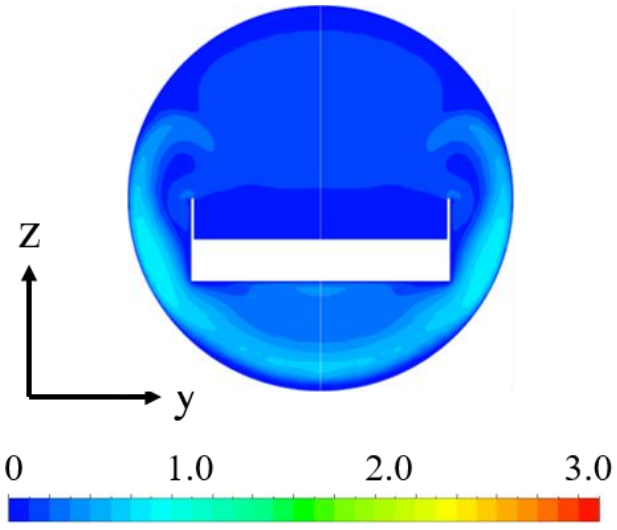

Fig4.2 流れ場解析結果(yz平面)

Table2 数値解析結果(湿度)

	Experiment	CFD analysis
Absolute humidity of background [kg/kg']	5.05×10^{-3}	
Saturated gas phase concentration [kg/kg']	—	1.87×10^{-2}
Average exhaust concentration [kg/kg']	5.50×10^{-3}	5.58×10^{-3}

5.4.1 濃度場の数値解析

液体から蒸発す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(5.1)式で示される輸送方程式によりその挙動が支配される.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t}+\frac{\partial U_j \phi}{\partial x_j}=\frac{\partial}{\partial x_j}D\frac{\partial \phi}{\partial x_j}+S' \qquad (5.1)$$

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. この方程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.

5.4.1 項で説明した同様の方法で(5.1)式の無次元化を行うと次式となる.

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial t^*}+\frac{\partial U_j{}^* \phi^*}{\partial x_j{}^*}=\frac{\partial}{\partial x_j{}^*}\left(\frac{1}{\mathrm{Re}}\cdot\frac{1}{\mathrm{Sc}}\cdot\frac{\partial \phi^*}{\partial x_j{}^*}\right)+S'^* \qquad (5.2)$$

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.

$$\mathrm{Sc}=\frac{\nu}{D} \qquad (5.3)$$

(5.2)式より Re×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.

5.4.2 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 ; $Sc = \nu/D$; 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 である仮想の汚染物質を示す. 例えば, アンサンブル平均されたスカラ量 の輸送方程式において Prandtl 数 σ が =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. (5.4)式に(5.1)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.

$$\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{U_i}\,\bar{\phi}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left\{\left(D + \frac{\nu_t}{\sigma}\right)\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial x_i}\right\} \qquad (5.4)$$

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(5.5)式に支配される.

$$\rho_{air}\frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{air}\frac{\partial (u_j C)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left\{\left(\lambda_a + \frac{\rho_{air}\nu_t}{\sigma}\right)\frac{\partial C}{\partial x_j}\right\} + S \qquad (5.5)$$

ρ_{air} は空気の密度[kg_{air}/m^3], C は化学物質濃度[kg_{VOC}/kg_{air}], u_j は風速[m/s], λ_a は化学物質の拡散係数[$kg_{VOC}/(m\cdot s\cdot(kg_{VOC}/kg_{air}))$], ν_t は動粘度[m^2/s], σ は乱流シュミット数[-], S はソース項[$kg_{VOC}/(m^3\cdot s)$]である. 今回の解析ではチャンバー壁面を含む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, (5.5)式におけるソース項 S は 0 となる.

5.5.1 濃度場解析(トルエン)

トルエンを対象に, 5.3 節で示した定常流れ場に基づき, チャンバー内の化学物質発生と拡散の定常計算を実施した. Table3 にトルエンの物性値を示す. 2章で示した飽和気相濃度 Csat が気液界面での Dirichlet 型の境界条件となる.

Table3 トルエン物性値

分子拡散係数[m^2/s]	7.71×10^{-6}
分子量[g/mol]	92.14
蒸気圧[Pa]	3987.7

5.5.2 濃度場解析結果(トルエン)

Fig5 にトルエンの濃度分布を, Table4 に実験値との排気濃度の比較結果を示す. トルエンの液面高さはシャーレの約半分に位置したことで, 液面近傍でトルエンが滞留する結果となった. また, 排気濃度は実験値の 10%以内の誤差に収まっており, 概ね再現できたといえる.

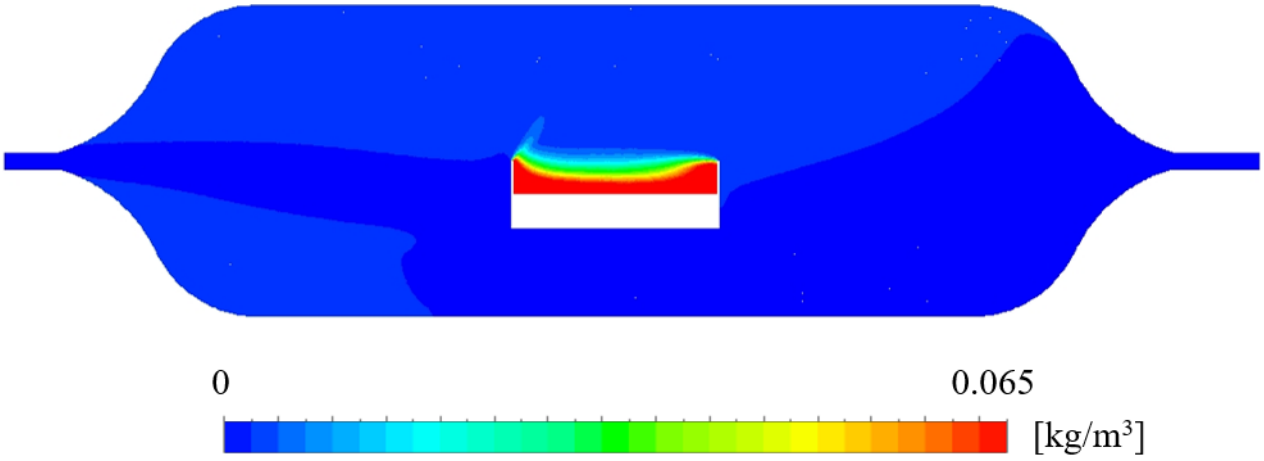

Fig5 トルエン濃度分布

Table4 トルエン排気濃度

	CFD	実験値
排気濃度[ppm]	1006	1200

5.6.1 濃度場解析(アンモニア水溶液)

アンモニア水溶液を対象に, 5.3 節で示した定常流れ場に基づき, チャンバー内の化学物質発生と拡散の非定常計算を実施した. Table5 にアンモニアと水の初期モル量と空気中の拡散係数を示す. 各成分のモル量に基づく気体の状態方程式から算出した飽和気相濃度が $C_{1,\,sat}$, $C_{2,\,sat}$ である場合, これらの値が(液体が残存している条件下では)気液界面での Dirichlet 型の境界条件となる. この場合, 液面からの室内側への放散量は拡散フラックスとして次式で記述できる.

$$Flux_1 = D_{a,1}\frac{\left(C_{1,sat} - C_1\big|_{y^+<1}\right)}{\delta} \tag{5.6}$$

$$Flux_2 = D_{a,2}\frac{\left(C_{2,sat} - C_2\big|_{y^+<1}\right)}{\delta} \tag{5.7}$$

上記の拡散フラックスを用いて 2 章で示した化学物質放散モデルのうちモル分率を逐次近似して飽和気相濃度を更新する. 液体化学物質が全て蒸発すると $C_{1,\,sat}$ =0, $C_{2,\,sat}$ =0 もしくは, 気中に放散した化学物質は室内環境中を移流拡散する.

Table5 初期モル量と拡散係数 D_a

	molar quantity [mol]	D_a [m²/s]
Ammonia (solute, 25ºC)	0. 058	0. 84×10^{-5}
Water (solvent, 25ºC)	0. 400	2. 40×10^{-5}

5.6.2 濃度場解析結果(アンモニア水溶液)

Fig6 に 25ºC 条件, 実験開始 10 分後のアンモニア濃度分布を示す. アンモニア水溶液の液面高さはシャーレの約半分の位置としたことで, 液面近傍に高濃度のアンモニアが滞留する結果となった. Fig7 に液面上の拡散フラックス量を算出した結果を示す. ペトリ皿の縁の影響により, 液面中央の両サイドから発生する量が増加することが確認された. したがって, 拡散フラックスの正確な予測は, チャンバー実験において重要であることが示唆された. Fig8 に排気濃度を実験

値と解析値で比較した結果を示す. また, Fig9 はアンモニアと水のモル分率の経時変化を示している. 解析結果はほとんどの実験値を再現したが, いくつかの不一致が確認された. これは, 今回の数理モデルにおいて, 蒸発潜熱, 液面高さの変化, 成分分子間の熱力学的相互作用を考慮に入れていないという事実から説明可能である. さらに, 数値解析では乱流シュミット数を最適化できないと思われる.

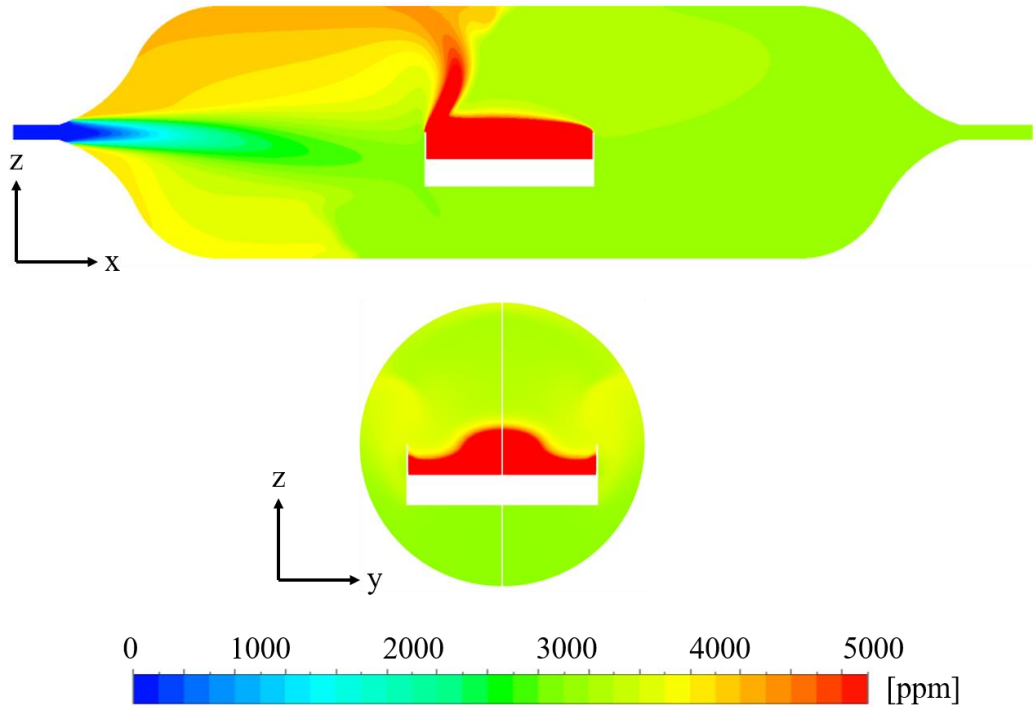

Fig6 アンモニア濃度分布
(25°C, 10 minutes later, unit: [ppm])

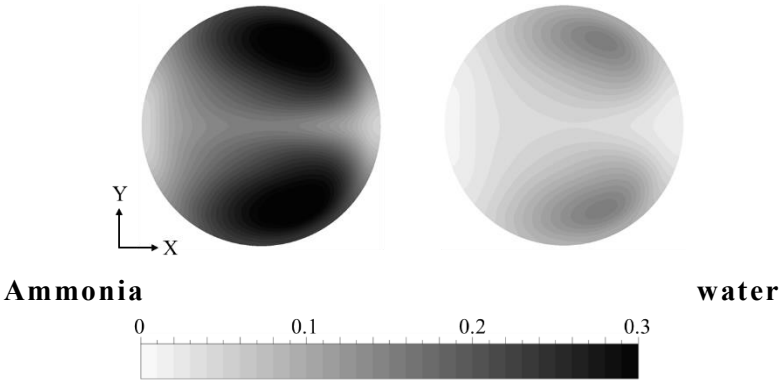

Fig7 Flux at the gas-liquid interfaces
(25°C, 10 minutes later, unit: [mg/(m^2・s)])

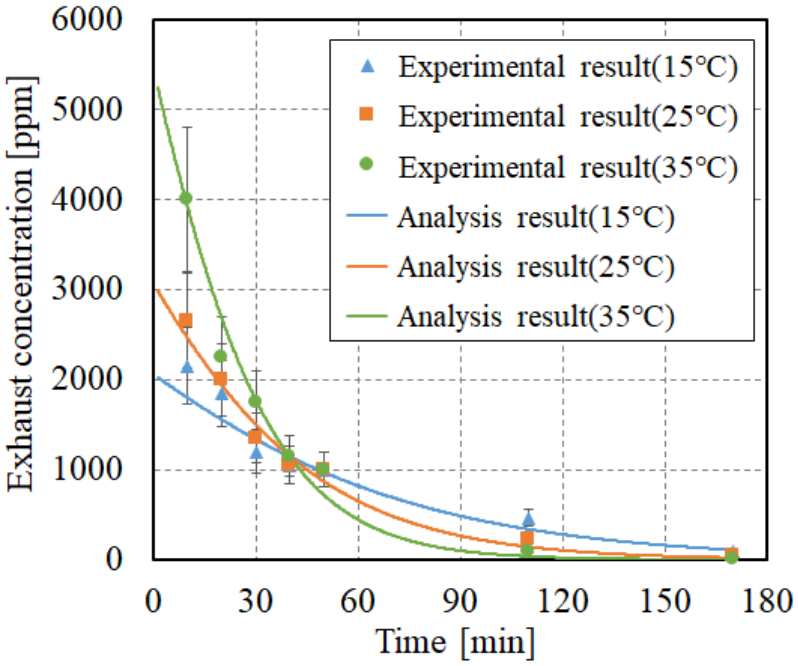

Fig8 排気濃度

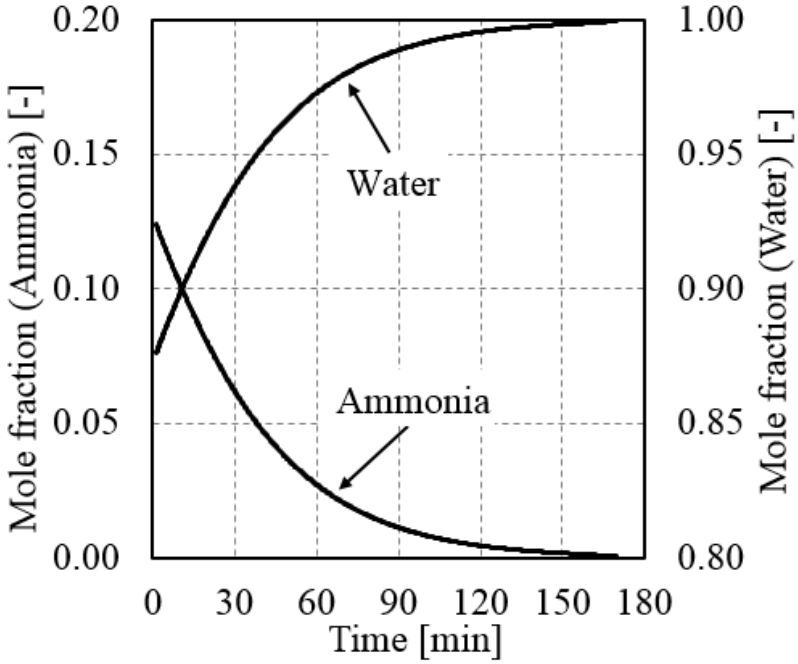

Fig9 モル分率

5.7 結語

本章では,トルエン,アンモニア水溶液から発生する化学物質の発生量を予測するために,数値解析に基づく不均一濃度分布の予測を実施した.化学物質の特性に基づく線形モデリングの実施において,数値解析の境界条件としていくつかの数理モデルを提案した.アンモニア水溶液から発生する化学物質発生量の経時変化をチャンバー実験により確認した上で,ヘンリーモデルを用いてアンモニア水の実験結果をベンチマークとして濃度場の解析を行った.本報で得られた知見を整理すると以下となる.

1) 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデルを数値解析の境界条件とする場合,対象とする化学物質に応じた数理モデルの選択が重要であり,特に温度依存性に関しては発生量を決定づける要素のひとつである.
2) アンモニア水溶液は,初期濃度が高く,時間経過とともに急激な濃度減衰が見られた.雰囲気温度が高いほど初期の排気濃度は高くなる傾向を示したが,40 分後にはその差はほとんど見られない結果となった.
3) 気液平衡理論を基にした化学物質放散モデルを数値解析に組み込むことで,実験結果を再現できることを確認した.また,ヘンリー定数を温度の関数とすることで実験結果を再現可能であることが分かった.

注

注 1) アンモニア水溶液の蒸気分圧の決定において,溶解度の大きい気体であるアンモニアは,水に溶けて電離するためヘンリーの法則に従わないことが知られている.ただし,今回の実験条件ではアンモニア水溶液中での解離は,無視可能なレベルであり,文献値のヘンリー定数を基に温度依存性のみを考慮している[12].

[参考文献]

1) Ministry of Health, Labor and Welfare : About a change in industrial safety and

and health law (label risk assessment relation),
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000094015.html, (ac-cessed 2020-1-15) (in Japanese)

厚生労働省:労働安全衛生法の改正について(ラベル・リスクアセスメント関係),
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000094015.html, (参照 2020-1-15)

2) Alicia Murga, Yusuke Sano, Yoichi Kawamoto, Kazuhide Ito : Integrated analy-sis of numerical weather prediction and computational fluid dynamics for esti-mating cross-ventilation effects on inhaled air quality inside a factory, Atmos-pheric Environment, Vol.167, pp.11–22, 2017.1

3) Alicia Murga, Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito : Multi-stage downscaling pro-cedure to analyze the impact of exposure concentration in a factory on a specific worker through CFD, Indoor and Built Environment, Vol.27, Issue 4, pp.486–498, 2018.4

4) Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito, Assessment of Transient Inhalation Exposure using in silico Human Model integrated with PBPK - CFD Hybrid Analysis, Sustainable Cities and Society, 40 (2018) pp 317–325

5) Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito, Numerical Prediction of Tissue Dosimetry in Respiratory Tract using Computer Simulated Person integrated with physio-logically based pharmacokinetic (PBPK)-computational fluid dynamics (CFD) Hybrid Analysis, Indoor and Built Environment, 2018, Vol. 27(7) 877–889

6) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito, Akira Yamamoto, Yasushi Kondo, Junichi Fujimura, : Distribution of Chemical Pollutants in a Room Based on CFD Simulation Coupled with Emission / Sorption Analysis : ASHRAE transactions 107, 1. 2001, AT-01-13-3, pp812-820

7) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito, Qingyu Zhu, : Modeling and CFD Prediction for Diffusion and Adsorption within Room with Various Ad-sorption Isotherms : Indoor Air, Volume 13, Supplement 6, 2003.1, pp20-27

8) Yuji Ataka, Shinsuke Kato, Shuzo Murakami, Qingyu Zhu, Kazuhide Ito, Tomohiro Yokota : Study of Effect of Adsorptive Building Material on For-maldehyde Concentrations: Development of Measuring Methods and Modeling of Adsorption Phenomena : Indoor Air, Volume 14, Supplement 8, December, 2004, pp 51-64

9) Kazuhide Ito : Experimental and CFD Analyses Examining Ozone Distribu-tion in 2D Model Room with Laminar and Turbulent Flow Field : Journal of Asian Architecture and Building Engineering, vol. 6, no.2 November, 2007, pp 387-394

10) Kazuhide Ito: Numerical and Experimental Analyses Examining Ozone and Limonene Distributions in Test Chamber with Various Turbulent Flow Fields : International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration, Vol.16, No.3, 2008.09, pp 89-99

11) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima : Fundamental Chamber Experiment on Indoor Secondary Organic Aerosol Derived from Ozone / VOC reactions : Journal of Asian Architecture and Building Engineering, vol. 7, no.2 November 2008, pp 419-425

12) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima : Coupled CFD Analysis of size distribu-tions on indoor secondary organic aerosol derived from ozone / limonene reac-tions : Building and Environment, 46 (3), pp711-718, March 2011

13) Xu, Jing, and Jianshun S. Zhang : An experimental study of relative humidity effect on VOCs' effective diffusion coefficient and partition coefficient in a po-rous medium, Building and Environment, Vol.46, Issue 9, pp.1785–1796, 2011.9

14) G. R. Jayaweera and D. S. Mikkelsen : Ammonia volatilization from flooded soil systems: a computer model. I. theoretical aspects, Soil Science Society of Amer-ica Journal, Vol.54, No.5, pp.1447–1455, 1990.9

15) Jiqin Ni : Mechanistic models of ammonia release from liquid manure: a review," Journal of Agricultural Engineering Research, Vol.72, Issue 1, pp1–17, 1999.1

16) The Society of Chemical Engineers : Kagakukougakubinran (Chemical engi-neering handbook), Maruzen, 1999 (in Japanese)

化学工学会:化学工学便覧, 丸善, 1999

17) Shuzo Ohe : Busseisuisanho (Physical property estimation method), Data Book Publishing Inc., 2002 (in Japanese)

大江修造:物性推算法, データブック出版社, 2002

18) Purnendu K. Dasgupta, Shen Dong : Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia, Atmospheric Environ-ment, Vol.20, Issue 3, pp.565–570, 1986.1

19) R. Sander : Compilation of Henry's law constants (version 4. 0) for water as solvent, Atmospheric Chemistry and Physics, Vol.15, No.8, pp.4399–4981, 2015

20) Shozaburo Saito : Vapor partial pressure in dilute solutions, Chemical engi-neering, Vol.24, No.3, pp-185-188, 1960 (in Japanese)

斉藤正三郎:希薄溶液における蒸気分圧, 化学工学, 第 24 巻, 第 3 号, pp.185–188, 1960

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．

令和 2 年 2 月

坂井　健太郎