

## H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

### 引用

- 1 山室堅治、小堀衛：作業環境濃度と曝露濃度との関係、厚生労働科学研究費補助金 労働安全衛生総合研究事業 労働曝露推定モデルの開発と検証 平成 17 年度総括・分担研究報告書（主任研究者 菅野誠一郎）、57-69、2006
- 2 山室堅治、小堀衛：作業環境濃度と曝露濃度との関係、厚生労働科学研究費補助金 労働安全衛生総合研究事業 労働曝露推定モデルの開発と検証 平成 18 年度総括・分担研究報告書（主任研究者 菅野誠一郎）、6-30、2007

## 作業環境濃度と労働者のばく露濃度の調査票

1	作業環境測定結果 報告書番号					
2	有機則第1条第1項第 6号に掲げる業務の記 号		イ・ロ・ハ・ニ・ホ・ヘ・ト・チ・リ・ヌ・ル・ヲ			
3	取扱い物 質の名称 及び 製造又は 取扱量	名称				
		製造又は 取扱量		/時		/時
4	測定対象 物質名と その含有 率	物質名				
		含有率	%	%	%	%
		物質名				
		含有率	%	%	%	%
5	測定年月日		平成 19 年 月 日			
6	有害物質の制 御方法とその 有効性	制御方法	①密閉 ・ ②局排（囲い式） ・ ③局排（外付け式） ④機械換気（全体換気） ・ ⑤自然換気			
		有効性	①密閉 ・ ②局排（囲い式） ・ ③局排（外付け式） ④機械換気（全体換気） ・ ⑤自然換気 ・ ⑥無換気 ⑦その他（ ）			
7	エアロゾルの形成		有 ・ 無			
8	室 温		℃			
9	対象物質の取扱い温度		℃			
10	ばく露濃度測定中の労働者が対象物質にばく露された時間		10 ・ 20 ・ 30 ・ 40 ・ 50 ・ 60 （ ）分			
11	単位作業場所外でのばく露		有 ・ 無（他の部署でのばく露がないことが望ましい）			
12	ばく露濃度測定時刻		時 分 ～ 時 分			
13	ばく露濃度サンプリング時間		分間			

14	ばく露濃度測定結果	物質名				
		濃度 (ppm)				
		物質名				
		濃度 (ppm)				
15	B 測定対象作業の分類	①移動作業 ・ ②間けつ作業 ・ ③固定作業				
16	作業環境濃度とばく露濃度の差が大きく異なった理由(作業環境測定結果とばく露測定結果が大きく異なった場合に考えられる理由を記入してください。)					

**【調査票記入時の注意事項等】**

- ◆ ばく露濃度を測定する作業者は、単位作業場所を代表する作業員（最もばく露が高いであろうと考えられる労働者）とし、できるだけ次に該当される方としてください。
  - 対象物質又は対象物質が付着したものを直接取扱われる方
  - 単位作業場所内で作業時間が長い方
  - 他の単位作業場所でのばく露がない方
- ◆ 作業環境測定結果報告書 3B 及び 4B ページの添付をお願いいたします。報告書と重複する項目は、調査票にご記入いただかなくて結構です。
- ◆ 2の「有機則第1条第1項第6号に掲げる業務の記号」は、該当する業務すべてに○を付けてください。
- ◆ 3の「取扱い物質の名称及び製造又は取扱量」は名称と作業環境測定を行った間に使用した量を、1時間当たりの量で記入してください。
- ◆ 4の「測定対象物質名とその含有率」は、作業環境測定結果報告書 1B ページの⑰「測定対象物質の名称」及び⑱「成分指数の計算」に記入されているものをご記入ください。成分指数が計算されていない場合には、取扱い物質の名称、測定対象物質名とその含有率、その混合割合（取扱い物質を混合して使用される場合）をこの用紙の余白にご記入いただいても結構です。
- ◆ 6の「有害物の制御方法とその有効性」は、作業環境測定結果に一番影響を及ぼしたと考えられる発生源について記入してください。（例えば、局排（囲い式）が設置されていても、機械換気（全体換気）程度の有効性しかなければ、制御方法の局排（囲い式）に○を付け、有効性の機械換気（全体換気）に○を付けてください。回答しにくい場合には、その他の記述による回答でも結構です。）
- ◆ 7の「エアロゾルの形成」では、吹付け塗装や吹付け洗浄などが「有」に該当します。
- ◆ 15の「B 測定対象作業の分類」は、作業環境測定基準の施行通達（昭 59・4・13 基発 182 号）に示されている3種類の作業に対応しています。該当する作業の分類に○を付けてください。
- ◆ 16の「作業環境濃度とばく露濃度が大きく異なった理由」は、作業環境測定とばく露測定で大きく異なった結果が得られたとき（対象成分のばく露濃度がA測定値の幾何平均値未満のとき、又は、ばく露濃度が対象成分のA測定値の幾何平均値と幾何標準偏差から求めた分布の上側から5%の値又はB測定値のいずれかを越えた場合。）にご記入願います。例えば、局排のフード内から入っていた。他の作業場でばく露を受けた。短時間作業であった。など・・・

## 2. 混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする作業場内の成分別濃度分布の推算法の提案

小堀 衛、山室堅治

中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター

菅野誠一郎

独法労働安全衛生総合研究所環境計測管理研究グループ

### A. 研究目的

17年度本報告書Ⅱ-3 気中有機溶剤濃度の実測値と数値計算モデルとの比較で、CFDを用いたモデル実験場の濃度分布推定については、経時的に溶剤の重量減少を測定しており、単一成分であるため容器からの単位時間当たりの溶剤の発生量が正確に分かることから、CFDを用いた一様流中の作業場内の濃度分布推定値と加熱脱着式パッシブサンプラーを用いた濃度実測値とは比較的良い一致をみた。また、18年度本報告書Ⅱ-3 気中有機溶剤濃度の実測値と数値計算モデルとの比較で、コイル含浸作業場の濃度分布推定における調査で、コイルのワニス含浸時、含浸槽上の液きり・自然乾燥時においては、局所排気装置近くの内容浸槽からの溶剤発生量は高めの発生量推定値を用いても、作業場内の濃度分布推定値および濃度実測値とも作業場内に溶剤蒸気は拡散していなかったことが確認された。しかし、一定時間局所排気装置前で自然乾燥したコイルが入った金かごを作業場中央に3分間置いたときの溶剤蒸気の発生量は蒸気圧からは推定できなかったため、相対濃度計(PID)の連続測定値より発生量を推定した。この発生量推定値を用いて再度CFD解析を行い、濃度分布を推定したところ、濃度実測値と良い一致をみた。17年度本報告書Ⅱ-2 有機溶剤の蒸発速度の測定で液面の深さが深い場合、容器内の溶剤蒸気の移動は拡散律則になると報告している。

現場の有機溶剤作業場の大半が混合溶剤を使用しており、混合溶剤の含有成分別有害性は異なる。使用している混合溶剤の配合比に対応した液表面濃度、使用温度に対応した相互拡散係数等の実測値がない場合にも対応できるよう、混合溶剤の入った拡散律則容器からの成分別の発生量を推定することを検討し、推定した成分別発生量を用いてCFD解析を行い、成分別推定濃度分布と濃度実測値の比較を行い、混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする作業場内の成分別濃度分布の推算法について提案することを目的とした。

### B. 研究方法

拡散律則容器内の溶剤蒸気分子の動きを検討し、動きの各工程の推算法を文献調査等から決定し、一様な流れのあるモデル実験場で多成分混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする実験を行い、各工程の推算法と実測値の比較検討を行った。

図1に開口部から液面までの深さが $H$ である拡散律則容器内の気相部分を動く、 $i$ 成分分子の動きを模式図に示す。液面からの高さを $h$ とし、 $h=0$ の含有する成分の液面気相組成を推定し、拡散については空気を含めた混合溶剤の相互拡散係数を推定し、多成分系拡散式より成分別拡散流束を解き、容器開口面からの成分別発生量を推定する。次に、CFDソフトに作業場の3次元形状、障害物、気流情報、気流温度、容器開口面からの成分別発生量を入力し、CFDソフトで数値計算を行い、要素体積の温度、速度ベクトル、濃度等の基本物理量を数値計算し、任意面の成分別濃度分布を推定する。これら推定法の流れ図を図2に示す。

各成分の開口面からの発散量を推算するためには、各成分ごとの液面気相組成、混合溶剤の相互拡散係数が必要となる。これらの推算を行うには、種々の物性値が必要であるが、必ずしも実測値がない場合も多い。そのような場合のために、液面気相組成を求める方法、2成分気液平衡データがある場合、ない場合について記した。相互拡散係数については、化学構造、分子等から相互拡散係数を推算する方法を取り入れた。最後に一様な流れのあるモデ

ル実験場で混合溶剤を入れた拡散律則容器を発生源とし、提案した方法により容器からの発生量を推算し、CFD による各成分の推定濃度分布と実測値の比較を行った。

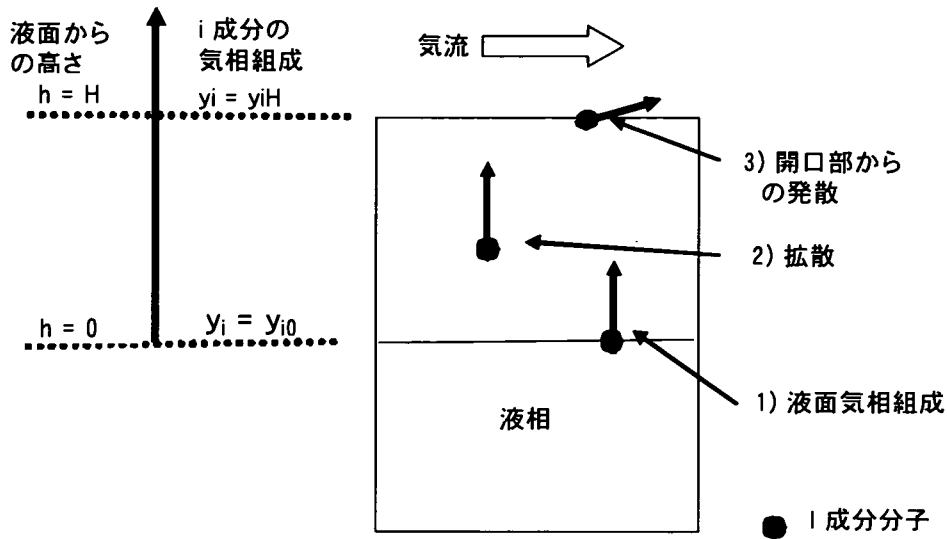


図 1 拡散律則容器内の分子の動きの模式図

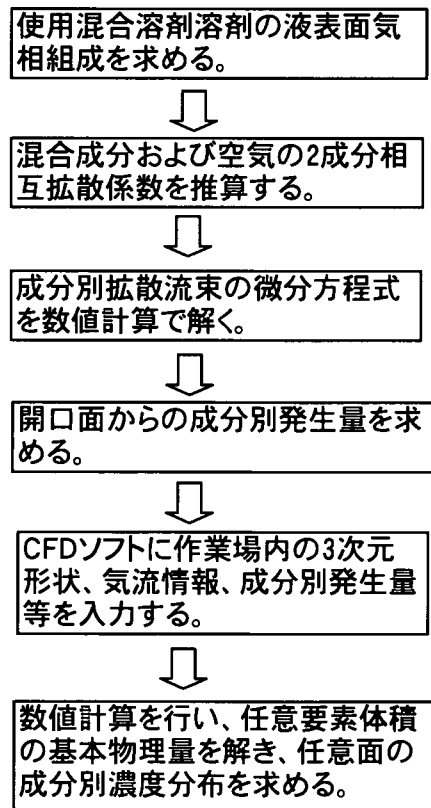


図 2 混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする作業場内の成分別濃度分布の推定法の流れ図

## C. D. 研究結果および考察

### 1 液面気相組成の推算法

#### 1.1 推算に必要な Antoine 定数、Wilson 定数がある場合

混合溶剤の  $i$  成分の液面気相濃度は、(1)式で推算できる。使用温度の純物質の飽和蒸気圧  $P_i^0$  は(2)式の Antoine 式<sup>1)</sup>より求め、活量係数  $\gamma_i$  は(3)式の Wilson 式<sup>1)</sup>より推算できる。

$$Py_i = \gamma_i P_i^0 x_i \quad (1)$$

$$\log P_i^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (2)$$

$$\log \gamma_i = -\ln \left( \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (3)$$

ここに、 $P$ =全圧  $x_i$  =  $i$ 成分の液相組成  $y_i$  =  $i$ 成分の気相組成  $\gamma_i$ =活量係数

$A, B, C$  = Antoine 定数  $T$  = 絶対温度

$P_i^0$  = 純物質の蒸気圧、  $\Lambda_{ij}$  =  $ij$ 成分のウィルソン定数、

#### 1.2 推算に必要な Antoine 定数、Wilson 定数がない場合

現場で使用する純品の溶剤あるいは使用している配合比の混合溶剤を作り、バイアルびんに入れ、ヘッドスペース法<sup>2)</sup>により使用温度の状態で各成分の飽和蒸気圧を測定することにより、液表面気相組成が求められる。ヘッドスペース部が所定温度の飽和蒸気圧に達するまで充分(30分程度)に時間をとる必要がある。

### 2 拡散律則容器内の拡散流束について

単一成分溶剤の蒸発速度は Fick の拡散式等を用いた理論式が出ているが、混合溶剤には使えない。そこで、全拡散流束により表せる濃度勾配を用い、異種分子との衝突を考慮した(4)式に示した Stefan-Maxwell の拡散式<sup>3)</sup>を使用することとした。固定座標のモル基準拡散流束と平均流に乗った拡散流束の関係式(5)式より、図1の固定座標での Stefan-Maxwell の拡散式は(6)式と表せる。(7)式の濃度の関係式より(6)式は(8)式と変形できる。

$$\nabla y = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left( \frac{J_j}{c_j} - \frac{J_i}{c_i} \right) \quad (4)$$

$$J_i = N_i - y_i \sum_{j=1}^{n+1} N_j \quad (5)$$

$$\frac{dy_i}{dh} = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left( \frac{N_j}{c_j} - \frac{N_i}{c_i} \right) \quad (6)$$

$$\frac{c_i}{c} = y_i \quad (7)$$

$$\frac{dy_i}{dh} = \sum_j \frac{1}{c D_{ij}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (8)$$

$y_i$  =  $i$ 成分の気相組成  $c_i$  =  $i$ 成分の気相濃度  $D_{ij}$  =  $ij$ 成分の相互拡散係数

$$c = c_1 + c_2 + \dots + c_{n+1} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \text{各成分の気相濃度の合計(又は蒸気密度)}$$

$N_i$  = 固定座標の*i*成分のモル基準拡散流束

境界条件として、図1の  $h=0$  の各成分の液表面気相組成は1で求めたものを用い、 $h=H$  の開口面の各成分の濃度は容器上部に気流が流れているため  $c_i=0$  とする。また、定常物質移動の考え方から、容器内の空気成分の移動はない( $N_{n+1}=0$ )とする。さらに、円筒内において溶剤成分の移動速度は高さに依らず一定である( $dN_i/dh=0$ )。これらの条件で、(8)式を展開した式を解く数値計算を行う場合、 $N_i$ に小さな数値を代入し、液面から開口面まで0.01cm刻みで仮の気相組成をルンゲクッタ法<sup>4)</sup>で数値計算し、開口面における気相組成を求める。次に前回とは異なる  $N_i$ を代入し、各成分の容器開口部の気相組成が0に近づくまで数値計算を繰り返すことにより、収束した各成分の開口部での拡散流束  $N_i$  を解となる。

ルンゲクッタ法は微分方程式の数値解法の一つであり、広く用いられている。エクセルを用いたルンゲクッタ法についてはWebを検索しても例題を含めたかなり詳しい説明が得られる。

各成分の拡散流束に拡散律則容器の開口面積、各成分の分子量を乗ずることにより成分別の発生量を求める。ただし、混合溶剤に含有する各成分および空気成分との各2成分系相互拡散係数( $D_{ij}$ )が必要となる。なお、成分数が多くなるほど実測値のないものが増えてくる。次の節で2成分系相互拡散係数の推算法を記す。

### 3 成分系相互拡散係数の推算法

気体、液体の物性推算ハンドブック<sup>3)</sup>では種々の2成分系相互拡散係数の推算法が比較検討され、低圧から常圧におけるガス・蒸気の2成分系相互拡散係数の推算法として Wilke-Lee の式<sup>9)</sup>を推奨している。導かれた経緯を簡単に記す。

Boltzman の式を解いた式(9)は Chapman と Enskog の理論として知られている。この式の  $f_D$  を1とし、 $n$ に理想気体の混合則をあてはめると、式(10)となる。さらに、 $1.858 \times 10^{-3}$ の部分を更に修正した式(11)が Wilke-Lee の式である。

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \left( 2\pi kT \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{1/2} \frac{1}{n \pi \sigma_{AB}^2 \Omega_D} f_D \quad (9)$$

$f_D$  は1に近い値を持つ補正係数

$$D_{AB} = 1.858 \times 10^{-3} T^{3/2} \frac{[(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (10)$$

$$D_{AB} = \left[ 0.00217 - 0.00050 \left( \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right) \right]^{1/2} T^{3/2} \frac{[(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (11)$$

$D_{AB}$  = A, B成分の相互作用(cross)拡散係数( $cm^2/s$ )、 $M_A$  = 成分Aの分子量、 $T$  = 温度, K、

$P$  = 圧力, atm、 $\Omega_D$  = 拡散の衝突積分, 無次元

$\sigma_{AB}$  = 成分A, B間の分子間ポテンシャルの特性距離パラメータ

$\sigma_{AB}$ 、成分 AB 間の分子間ポテンシャルの特性距離パラメータ、 $\Omega_D$ 、拡散の衝突積分を求めるためには、まず成分 A、B それぞれの分子間ポテンシャルの特性エネルギーパラメータ  $\varepsilon_A/k$ 、 $\varepsilon_B/k$ 、およびそれぞれの分子間ポテンシャルの特性距離パラメータ  $\sigma_A$ 、 $\sigma_B$  を求める必要がある。 $\sigma_A$ は(12)式を使用して求める。ここに、 $V_b$ は標準沸点のモル体積である。標

準沸点のモル体積は表 1 示す分子式に含まれる元素数、官能基に含まれる元素数、環構造等の加算因子の総計より求める Le Bas の推算法<sup>6)</sup>が推奨されている。なお、加算法は単純分子には使用できなく、比較的単純な分子については表 2 の粘性データから直接 $\sigma_A$ を求める方法がある。まず、表 2<sup>3)</sup>をチェックした後、物質がない場合は加算法を使用する。さらに、粘性データがある場合は次に示す $\varepsilon_A/k$ も直接求められる。 $\sigma_A$ 、 $\sigma_B$ が得られたら、次に成分 AB 間の分子間ポテンシャルの特性距離パラメータ $\sigma_{AB}$ を(13)式より求める。

分子間ポテンシャルの特性エネルギーパラメータ $\varepsilon_A/k$ 、 $\varepsilon_B/k$ は(14)式より求める。ここには、 $T_b$ は標準沸点(K)である。 $\varepsilon_A/k$ 、 $\varepsilon_B/k$ より(15)式を用いて $\varepsilon_{AB}/k$ を求める。無次元温度 $T^*$ を(16)式より求める。求められた無次元温度を、(17)式の解析的な近似式<sup>3)</sup>に代入し、衝突積分 $\Omega_D$ を求める。

表 1 標準沸点における液のモル容積を計算するための加算因子とその値

	加算因子 cm <sup>3</sup> /g-mol
炭素	14.8
水素	3.7
酸素(下記以外のもの)	7.4
メチルエステル類、メチルエーテル中の炭素	9.1
エチルエステル類、エチルエーテル中の炭素	9.9
高級エステル類、高級エーテル中の炭素	11.0
酸類中の炭素	12.0
S,P,N に結合している炭素	8.3
二重結合の窒素	15.6
第1級アミン	10.5
第2級アミン	12.0
臭素	27.0
中間塩素	21.6
終末塩素	24.6
フッ素	8.7
ヨウ素	37.0
硫黄	25.6
三環	-6.0
四環	-8.5
五環	-11.5
六環	-15.0
ナフレン	-30.0
アントラセン	-47.5



表2 粘度データから決定された Lennard-Jones ポテンシャル

分子式	物質名	物質		
		$b_0$ , <sup>注1)</sup> Cm <sup>3</sup> /g-mol	$\sigma$ , Å	$\epsilon/k$ , K
Ar	アルゴン	46.08	3.542	93.3
He	ヘリウム	20.95	2.551	10.22
Kr	クリプトン	61.62	3.655	178.9
Ne	ネオン	28.30	2.820	32.8
Xe	キセノン	83.66	4.047	231.0
Air	空気	64.50	3.711	78.6
AsH <sub>3</sub>	アルシン	89.88	4.145	259.8
BCl <sub>2</sub>	塩化ホウ素	170.1	5.127	337.7
BF <sub>3</sub>	フッ化ホウ素	93.35	4.198	186.3
B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ホウ酸トリメチル	210.3	5.503	396.7
Br <sub>2</sub>	臭素	100.1	4.296	507.9
CCl <sub>4</sub>	四塩化炭素	265.5	5.947	322.7
CF <sub>4</sub>	四フッ化炭素	127.9	4.662	134.0
CHCl <sub>3</sub>	クロロホルム	197.5	5.389	340.2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ジクロロメタン	148.3	4.898	356.3
CH <sub>3</sub> Br	臭化メチル	88.14	4.118	449.2
CH <sub>3</sub> Cl	塩化メチル	92.31	4.182	350
CH <sub>3</sub> OH	メタノール	60.17	3.626	481.8
CH <sub>4</sub>	メタン	66.98	4.758	148.6
CO	一酸化炭素	63.41	3.690	91.7
COS	塩化カルボニル	88.91	4.130	336.0
CO <sub>2</sub>	二酸化炭素	77.25	3.941	195.2
CS <sub>2</sub>	二硫化炭素	113.7	4.483	467
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	アセチレン	82.79	4.033	231.8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	エチレン	91.06	4.163	224.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	エタン	110.7	4.443	215.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	塩化エチル	148.3	4.898	300
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	エタノール	117.3	4.530	362.6
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	シアン	104.7	4.361	348.6
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	メチルエーテル	100.9	4.307	395.0
CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	プロピレン	129.2	4.678	298.9
CH <sub>3</sub> CCH	メチルアセチレン	136.2	4.761	251.8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	シクロプロパン	140.2	4.807	248.9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	プロパン	169.2	5.118	237.1
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	n-プロピルアルコール	118.8	4.549	576.7
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	アセトン	122.8	4.600	560.2
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub>	酢酸メチル	151.8	4.936	469.8
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-ブタン	130.0	4.687	531.4
Iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	イソ-ブタン	185.6	5.278	330.1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	エチルエーテル	231.0	5.678	313.8
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	酢酸エチル	178.0	5.205	521.3
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-ペンタン	244.2	5.784	341.1
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2,2-ジメチルプロパン	340.9	6.404	193.4

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ベンゼン	193.2	5.349	412.3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	シクロヘキサン	298.2	6.182	297.1
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	ヘキサン	265.7	5.949	399.3
Cl <sub>2</sub>	塩素	94.65	4.217	316.0
F <sub>2</sub>	フッ素	47.75	3.357	112.6
HBr	臭化水素	47.58	3.355	449
HCN	シアン化水素	60.37	3.630	569.1
HCl	塩化水素	46.98	3.339	344.7
HF	フッ化水素	39.37	3.148	330
HI	ヨウ化水素	94.24	4.211	288.7
H <sub>2</sub>	水素	28.51	2.827	59.7
H <sub>2</sub> O	水	23.25	2.641	809.1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	過酸化水素	93.24	4.196	289.3
H <sub>2</sub> S	硫化水素	60.02	3.623	301.1
Hg	水素	33.03	2.969	750
HgBr <sub>2</sub>	臭化水銀	165.5	5.080	686.2
HgCl <sub>2</sub>	塩化水銀	118.9	4.550	750
Hgl <sub>2</sub>	ヨウ化水素	224.6	5.625	695.6
I <sub>2</sub>	ヨウ素	178.4	5.160	474.2
NH <sub>3</sub>	アンモニア	30.78	2.900	558.3
NO	一酸化チッ素	53.74	3.492	116.7
NOCl	塩化ニトロシル	87.75	4.112	385.3
N <sub>2</sub>	チッ素	69.14	3.798	71.4
N <sub>2</sub> O	一酸化二チッ素	70.80	3.828	232.4
O <sub>2</sub>	酸素	52.60	3.467	106.7
PH <sub>3</sub>	ホスフィン	79.63	3.981	251.5
SF <sub>6</sub>	六フッ化硫黄	170.2	5.128	222.1
SO <sub>2</sub>	二酸化硫黄	87.75	4.112	335.4
SiF <sub>4</sub>	四フッ化ケイ素	146.7	4.880	171.9
SiH <sub>4</sub>	水素化ケイ素	85.97	4.084	207.6
SnBr <sub>4</sub>	臭化スズ	329.0	6.388	563.7
UF <sub>6</sub>	六フッ化ウラン	268.1	5.967	236.8

注 1)  $b_0 = 2\pi N_0 \sigma^2 / 5$ , ここで  $N_0$  はアボガドロ数

$$\sigma_A = 1.18V_b \quad (12)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (13)$$

$$\frac{\varepsilon_A}{k} = 1.15T_b \quad (14)$$

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$T^* = kT / \varepsilon_{AB} \quad (16)$$

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \quad (17)$$

$$A = 1.06036 \quad B = 0.15610 \quad C = 0.19300 \quad D = 0.47635$$

$$E = 1.06597 \quad F = 1.52996 \quad G = 1.76474 \quad H = 3.89411$$

- $\sigma_A$  = 成分 A の分子間ポテンシャルの特性距離パラメータ, Å、
- $\sigma_{AB}$  = 成分 AB 間の分子間ポテンシャルの特性距離パラメータ, Å、
- $\varepsilon_A$  = 分子間ポテンシャルの成分 A の特性エネルギーパラメータ, K、
- $\varepsilon_{AB}$  = 分子間ポテンシャルの成分 AB 間の相互特性エネルギーパラメータ, K、
- $T^*$  = 無次元温度、 $T$  = 溶剤の使用温度, K、 $\Omega_D$  = 衝突積分, 無次元、
- $V_b$  = 標準沸点のモル容積,  $\text{cm}^3$ 、 $k$  = Boltzman 定数、 $T_b$  = 標準沸点, K、

これらの手順で  $\sigma_{AB}$ 、 $\Omega_D$  を算出し、温度  $T$ 、圧力  $P$ 、分子量  $M_A$ 、 $M_B$  を(11)式に代入すれば 2 成分拡散係数は求まる。

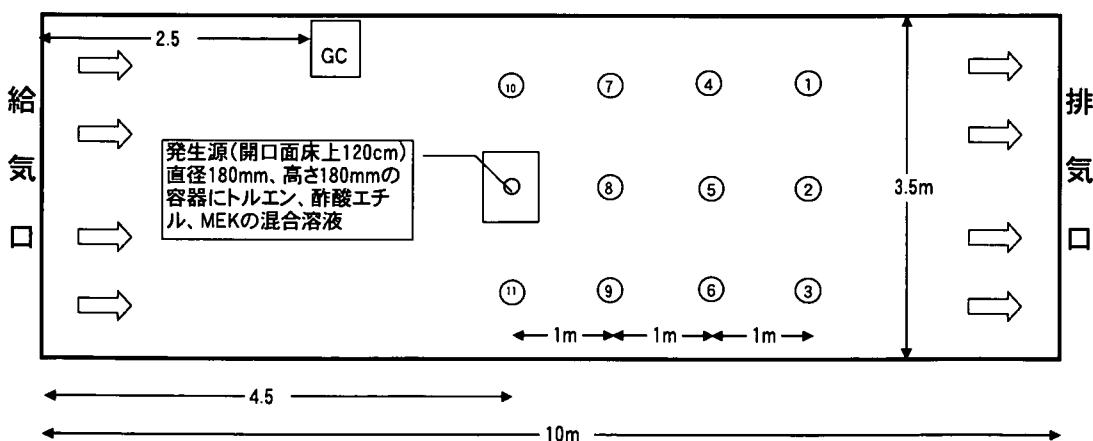
次の節で、拡散律則容器に混合溶剤を入れ、一様流が流れるモデル実験場で行った溶剤発生源風で加熱脱着式パッシブサンプラーを用いて測定した各成分の濃度と 2.~4.の手順で行った各成分の推算発生量より求め、CFD 解析による各成分の濃度分布との比較の節でエクセルを用いた 2 成分拡散係数計算表を示す。

#### 4 推定発生量を用いた CFD 解析結果と多成分濃度実測値の比較

##### 4.1 モデル実験場の実測値の測定

##### 4.1.1 実験条件および測定内容

図 3 に示す長さ 10.0m×幅 3.5m×高さ 2.5m のモデル実験場で、給気口側は全面で給気、排気口側は上部縦 0.88×横 3.34m の開口部より排気し、0.10m/s のほぼ一様な気流を発生させた。発生源は台上のラボジャッキ上の直径 180mm×高さ 180mm のステンレス製円筒容器に酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトン(MEK)の等容量混合溶剤を入れ、容器開口面から液面までの深さは、実験 1、実験 2、実験 3 で 15.0cm、11.7cm、11.8cm とした。円筒容器位置は図に示すように、給気口から長手方向 4.5m、短手方向中央で開口面高さは床上 1.2m とし、混合溶剤蒸気を発生させた。さらに、発生源容器重量、溶液温度、気流温度は自動記録した。図中○数字は加熱脱着用パッシブサンプラー測定位置で、①~⑪の各測定位置に高さ 0.9,1.2,1.5 m に各 3 点、計 33 点設置した。



①,②,③……⑪: パッシブサンプラー濃度測定位置 (高さ 0.9,1.2,1.5 m)

図 3 モデル実験場および発生源、パッシブサンプラー測定位置等

#### 4.1.2 液面温度および発生源の重量減少

実験 1 の発生源容器の重量減少、液表面温度の経時変化を図 4 に示す。

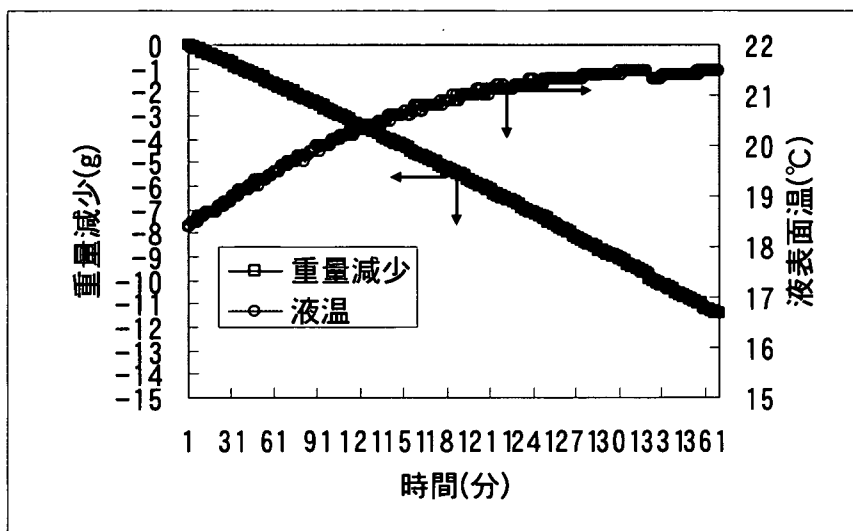


図 4 実験 1 の発生源重量減少と液表面温度の経時変化

実験中、液表面温度は 18.5~21.5°C に徐々に上昇し、温度データの算術平均温度は 20.6°C であった。発生源重量はほぼ直線的に減少し、平均温度時の単位時間当たりの重量減少は 0.0284 g/min であった。

#### 4.2 各成分の液表面気相組成の推算

表 3 に実験に使用した混合溶剤各成分の Wilson 定数、Atoine 定数、分子量、比重を示した。表 3 および(1)~(3)式、4.1.の実験における液面の最低、最高および平均温度を使用して、各実験の最低、最高、平均温度の成分別液表面気相濃度(気相組成)を求めた。その結果を表 4 に示す。

表3 各含有成分の Wilson 定数、Antoine 定数等

k成分 J成分	ウィルソン定数		アントワン定数			分子量	比重 g/cm <sup>3</sup>
	トルエン	MEK	A	B	C		
酢酸エチル	0.70203	0.74477	7.09808	1238.71	217	88.11	0.90657
トルエン	1.14896	0.88887	6.95464	1344.8	219.482	92.14	0.86694
MEK	1.14349	0.77945	6.97421	1209.6	216	72.11	0.8061

表4 各実験の最低、最高、平均温度の成分別液表面濃度(気相組成、無資元)

実験No. 成分	実験1			実験2			実験3		
	最低 温度	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均
	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
酢酸エチル	0.0309	0.0360	0.0344	0.0286	0.0334	0.0314	0.0264	0.0334	0.0297
トルエン	0.0091	0.0107	0.0102	0.0083	0.0098	0.0092	0.0077	0.0098	0.0087
MEK	0.0338	0.0392	0.0375	0.0313	0.0364	0.0343	0.0289	0.0364	0.0324

### 4.3 発生量の推算

#### 4.3.1 使用温度の2成分相互拡散係数の推算

表5、6にエクセルで作成した任意温度の2成分相互拡散係数の推算表を示す。表の吹き出しにある通り(11)~(17)式の計算式を入力しておけば、任意温度の2成分相互拡散係数は推算できる。2成分の表を作れば、後はコピーして使用できる。表5は分子式を見て元素数等を入力すればよい。表6は2成分とも表2にある物質で、 $\sigma$ 、 $\varepsilon/k$ を表2を見て入力すればよい。2成分のうち一方の物質だけが表2にある場合は、表2にない物質は表5と同様に分子式を見て元素数等を入力して、表2にある物質は表6と同様に表2より $\sigma$ 、 $\varepsilon/k$ を入力すれば2成分相互拡散係数は求まる。相互拡散係数を推算する場合、あらかじめ表2にある物質に目を通しておく必要がある。



表6 酢酸エチル-空気の2成分相互拡散係数

酢酸エチル		酢酸エチル-空気	
物質名	物質名	分子重量	分子重量
分子式	分子式	Tb	Tb
温度	温度	$\sigma$	$\epsilon/k$
$\sigma$	$\epsilon/k$	圧力	圧力
酢酸エチル	酢酸エチル-空気	88.10	28.8
CH3COOC2H5		77 °C	25 °C
22 °C		5.205 A	3.711 A
5.205 A		521.3 K	78.6 K
521.3 K		1 atm	

両物質とも表に記載されている。 $\sigma$ 、 $\epsilon/k$ の数値を参照してください。

式(13)

 $\sigma_{AB} = 4.458 \text{ A}$

式(15)

 $(\epsilon/k)_{AB} = 202.42 \text{ K}$

式(16)

 $T^* = T / (\epsilon/k)_{AB} = 1.458 \text{ K}$

式(17)

 $D_{AB} = 0.09309 \text{ cm}^2/\text{s}$

物質名	加算因子	数	加算因子	数
C	14.8	0	14.8	0
H	3.7	0	3.7	0
O (下記以外のもの)	7.4	0	7.4	0
メチルエステル類、エチルエステル類中の酸素	9.1	0	9.1	0
エチルエステル類、エチルエステル類中の酸素	9.9	0	9.9	0
高級エステル類、高級エステル類中の酸素	11.0	0	11.0	0
酸類中の酸素	12.0	0	12.0	0
S.P.Nに結合している酸素	8.3	0	8.3	0
二重結合のN	15.6	0	15.6	0
第1級アミン	10.5	0	10.5	0
第2級アミン	12.0	0	12.0	0
臭素	27.0	0	27.0	0
中間塩素	21.6	0	21.6	0
終末塩素	24.6	0	24.6	0
フッ素	8.7	0	8.7	0
ヨウ素	37.0	0	37.0	0
硫黄	25.6	0	25.6	0
四環	-6.0	0	-6.0	0
五環	-8.5	0	-8.5	0
六環	-11.5	0	-11.5	0
ナフレン	-15.0	0	-15.0	0
アントラセン	-30.0	0	-30.0	0
総計	-47.5	0	-47.5	0

表2に出ている物質は加算因子の計算には使用しな

一例として、実験 1 における液面最低温度 18.5℃の酢酸エチル、トルエン、MEK、空気の 2 成分相互拡散係数を表 7 に示す。円筒内温度は液面温度と等しいとした。

表 7 含有成分および空気の 2 成分相互拡散係数(円筒内温度 18.5℃)

物質	酢酸エチル	トルエン	MEK	空気
酢酸エチル		0.02760	0.03221	0.09099
トルエン			0.02995	0.08247
MEK				0.09386
空気				

#### 4.3.2 成分別拡散流束と発生量の推算

Stefan Maxwell の拡散式を変形した(8)式を溶剤 3 成分+空気として、 $n=3$  で展開すると(18)～(20)式となる。ここに、1 成分：酢酸エチル、2 成分：トルエン、3 成分：MEK(メチルエチルケトン)、4 成分：空気とする。定常状態では円筒内での空気の移動がないことから  $N_4=0$ 、同類項の消去を行うと(18)～(20)式は(21)～(23)式となる。

$$\frac{dy_1}{dh} = \frac{1}{cD_{11}}(y_1N_1 - y_1N_1) + \frac{1}{cD_{12}}(y_1N_2 - y_2N_1) + \frac{1}{cD_{13}}(y_1N_3 - y_3N_1) + \frac{1}{cD_{14}}(y_1N_4 - y_4N_1) \quad (18)$$

$$\frac{dy_2}{dh} = \frac{1}{cD_{21}}(y_2N_1 - y_1N_2) + \frac{1}{cD_{22}}(y_2N_2 - y_2N_2) + \frac{1}{cD_{23}}(y_2N_3 - y_3N_2) + \frac{1}{cD_{24}}(y_2N_4 - y_4N_2) \quad (19)$$

$$\frac{dy_3}{dh} = \frac{1}{cD_{31}}(y_3N_1 - y_1N_3) + \frac{1}{cD_{32}}(y_3N_2 - y_2N_3) + \frac{1}{cD_{33}}(y_3N_3 - y_3N_3) + \frac{1}{cD_{34}}(y_3N_4 - y_4N_3) \quad (20)$$

$$\frac{dy_1}{dh} = \frac{1}{cD_{12}}(y_1N_2 - y_2N_1) + \frac{1}{cD_{13}}(y_1N_3 - y_3N_1) - \frac{1}{cD_{14}}y_4N_1 \quad (21)$$

$$\frac{dy_2}{dh} = \frac{1}{cD_{21}}(y_2N_1 - y_1N_2) + \frac{1}{cD_{23}}(y_2N_3 - y_3N_2) - \frac{1}{cD_{24}}y_4N_2 \quad (22)$$

$$\frac{dy_3}{dh} = \frac{1}{cD_{31}}(y_3N_1 - y_1N_3) + \frac{1}{cD_{32}}(y_3N_2 - y_2N_3) - \frac{1}{cD_{34}}y_4N_3 \quad (23)$$

実験 1 の液面最低温度 18.5℃について、表 4 の各成分の液表面濃度、表 7 の 2 成分相互拡散係数を使用し、(21)～(23)式を数値解析(ルンゲクッタ法)による数値計算で解いた。同様の手順で実験 1、2、3 の液面最低、最高、平均温度について(21)～(23)式を数値計算で解いた各物質の拡散流束( $N_n$ )を表 9 に示した。開口面から液面までの深さは実験 1、実験 2、実験 3 では、それぞれ 15.0、11.7、11.8cm とした。表 8 の拡散流束に円筒容器の開口面積および分子量を乗じて求めた、各実験、各温度の成分別発生量を表 9 に示した。実験 No. の横のカッコ内の数値は平均液温時の実測値による単位時間当たりの重量減少(g/min)である。各実験の平均温度の成分別重量減少の計と重量減少実測値を比較すると推定値がやや小さいものの良く一致している。

実験で用いた酢酸エチル、トルエン、MEK の等容量混合液を拡散管に入れ、拡散管温度が実験時の液温に近い状態で排出される気流の濃度を測定した結果を表 10 に示す。表 8 の各実験、各温度条件の拡散流束の MEK を基準とした比および表 10 の濃度比を表 11 に示した。推算した拡散流束の比は有効数字 3 桁では若干変わるものの有効数字 2 桁ではこの温度条件では同じ数値となった。また、これらの比と拡散管から出る蒸気濃度の比が一致していること



から、表 9 の各成分の推算した発生量は正しいことになる。

表 8 容器開口面の各成分の拡散流束

実験No	実験 1			実験 2			実験 3		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均
温度	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
成分									
酢酸エチル	4.88	5.77	4.86	5.74	6.80	6.36	6.36	6.38	5.92
トルエン	1.31	1.57	1.31	1.53	1.84	1.71	1.71	1.72	1.58
MEK	5.48	6.47	5.48	6.46	7.63	7.15	7.15	7.16	6.66

単位: mol/(cm<sup>2</sup>・min)×10

表 9 各実験の最低、最高、平均液温の成分別発生量推定値および平均温度の実測値(カッコ内)

実験No	実験1(0.0284)			実験2(0.0345)			実験3(0.0320)		
	最低	最高	平均	最低	最高	平均	最低	最高	平均
温度	18.5℃	21.5℃	20.6℃	17.0℃	20.0℃	18.8℃	15.5℃	20.0℃	17.7℃
成分									
酢酸エチル	0.01094	0.0129	0.01231	0.0129	0.0153	0.01426	0.0117	0.0151	0.0133
トルエン	0.00308	0.0037	0.00349	0.0036	0.0043	0.00401	0.0033	0.0043	0.0037
MEK	0.01006	0.0119	0.0113	0.0119	0.0140	0.01311	0.0108	0.0139	0.0122
計	0.0241	0.0285	0.0271	0.0283	0.0336	0.0314	0.0258	0.0333	0.0292

単位: g/min

表 10 拡散管の各成分濃度

成分	濃度(ppm)		
	15.0℃	24.8℃	19.9℃
酢酸エチル	27.5	44.9	33.7
トルエン	7.9	13.2	9.6
MEK	31.2	51.1	38.5

表 11 各実験の拡散流束から求めた濃度比および拡散管の濃度比(MEK 基準)

実験No	実験 1		実験 2		実験 3		拡散管		
	最低	最高	最低	最高	最低	最高	15.0℃	24.8℃	17.7℃
温度	18.5℃	21.5℃	17.0℃	20.0℃	15.5℃	20.0℃			
成分									
酢酸エチル	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.88	0.88	0.88
トルエン	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.25	0.26	0.25
MEK	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

### 5 CFD 解析結果と実測濃度との比較

モデル実験場の 3 次元形状、気流情報、気流温度、各成分の発生量を流体解析ソフト(Flow Designer (株)アドバンスド・ナレッジ研究所製)に入力し、一辺 100mm の立方体を要素体積として、定常状態の数値解析を行った。各実験の図 3 に示す①～⑩の過熱脱着分析用パッシブサンプラーの濃度実測値は実験中にチューブ開口部を開放していたので、各実験の平均液温の各成分推定発生量を用いて CFD 解析を行った。

一例として CFD 解析結果と加熱脱着分析用パッシブサンプラーの分析結果の比較は実験 1 の平均液温 20.6℃の成分別発生量を用いたものを示すこととした。

図 5 に発散源を通るモデル実験場長手方向立面図の CFD 解析で得られた気流ベクトル分布図を示した。図の左側には気流速度を濃淡で表している。右側の排気口近くはやや気流が速くなっている。発生源容器の障害物の通過後は、容器開口面高さ床上 1.2m より下の気流は上

部の気流に比べて若干が遅くなっている。気流は 0.1m/s 前後でほぼ一様に流れていることが分かる。

図 6～8 に床上 1.5m 水平面の酢酸エチル、トルエン、MEK の CFD 解析で得られた濃度分布図を示した。酢酸エチル、MEK は 1ppm 弱、トルエンは 0.5ppm 弱の濃度が風下に進むに従い濃度が減衰し(分布図からは分かりにくいですが、1.5m 水平面上の解析結果は風下になるほど濃度は減衰している)、流れる範囲はやや広がっていることが分かる。また、この高さの濃度分布は、他の高さの水平面に比べて全体的に濃度が低くなっている。

図 9～11 に床上 1.2m 水平面の酢酸エチル、トルエン、MEK の濃度分布を示した。気流はモデル実験場内をほぼ一様に流れており、発生源の開口面高さが床上 1.2m であることから、この高さの水平面の濃度が最も高くなっていた。酢酸エチル、MEK は 5ppm 弱の濃度が、トルエンは 2ppm 弱の濃度が風下に向かって減衰している。風下に向かって濃度分布はやや広がりをみせているが、図 3 の⑧、⑤、②以外の測定位置までは広がっていない。

図 12～14 に床上 0.9m 水平面の酢酸エチル、トルエン、MEK の濃度分布を示した。発生源容器開口面高さより低い平面なので、発散源容器直後の風下側は濃度が低くなっている。酢酸エチル、MEK は 2ppm 弱の濃度が、トルエンは 0.5ppm 弱の風下に向かって減衰している。

図 15～17 に床上 1.5m の酢酸エチル、トルエン、MEK の実測値、図 18～20 に床上 1.2m の 3 成分実測値、図 21～23 に床上 0.9m の 3 成分実測値を示す。発生源容器風下の図 3 の測定点 No.⑧、⑤、②以外の測定点で若干検出されているものもあるが、CFD ソフトで推算した濃度分布に近い濃度であった。

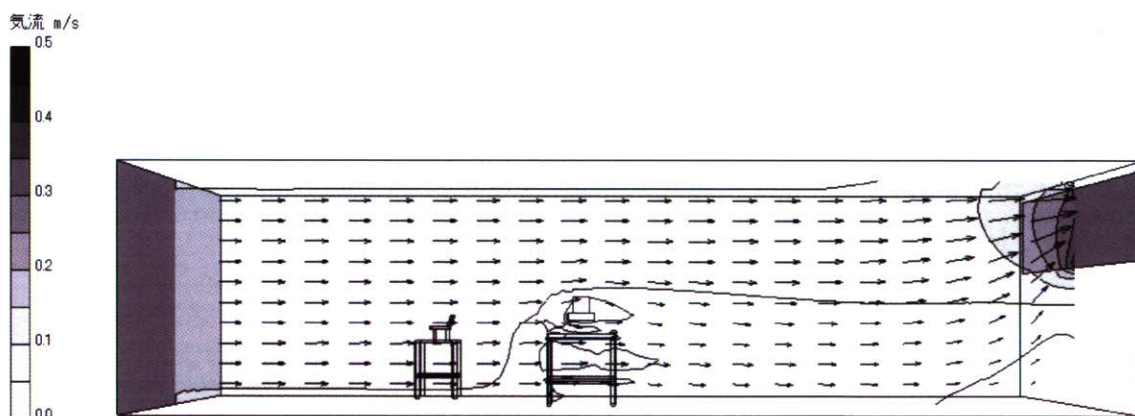


図 5 気流速度ベクトルの発散源を通るモデル実験場の長手方向立面図

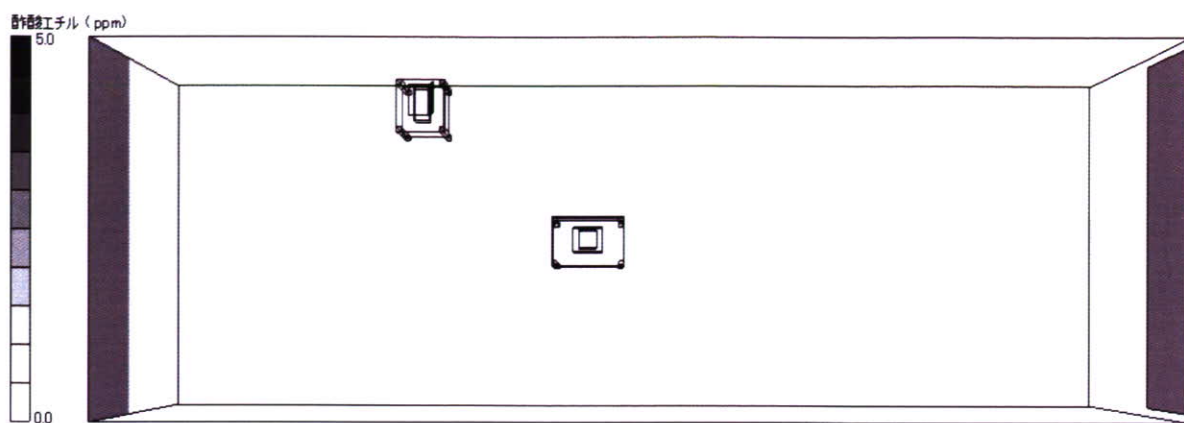


図 6 床上 1.5m 水平面の酢酸エチル濃度分布

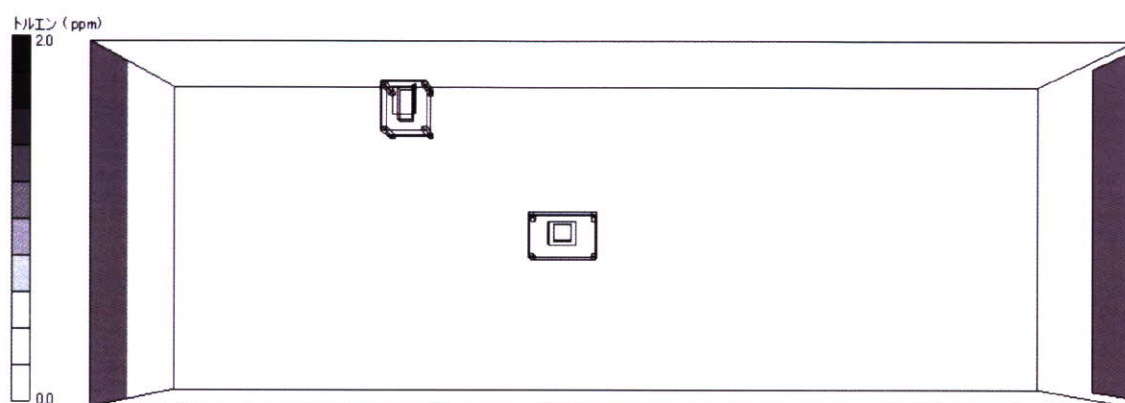


図 7 床上 1.5m 水平面のトルエン濃度分布

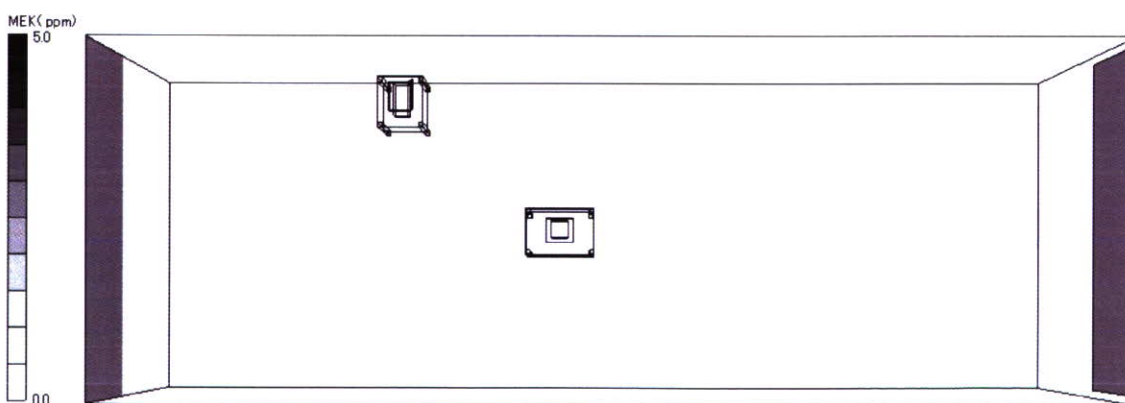


図 8 床上 1.5m 水平面の MEK 濃度分布

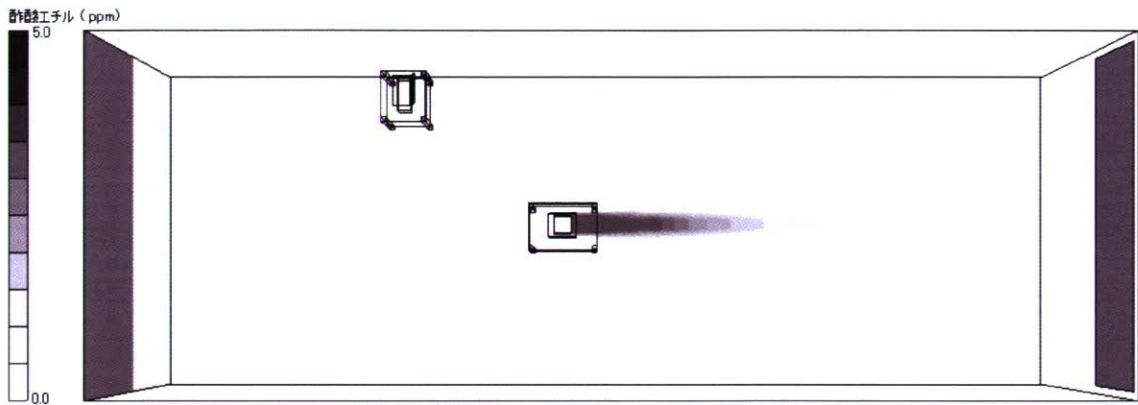


図 9 床上 1.2m 水平面の酢酸エチル濃度分布

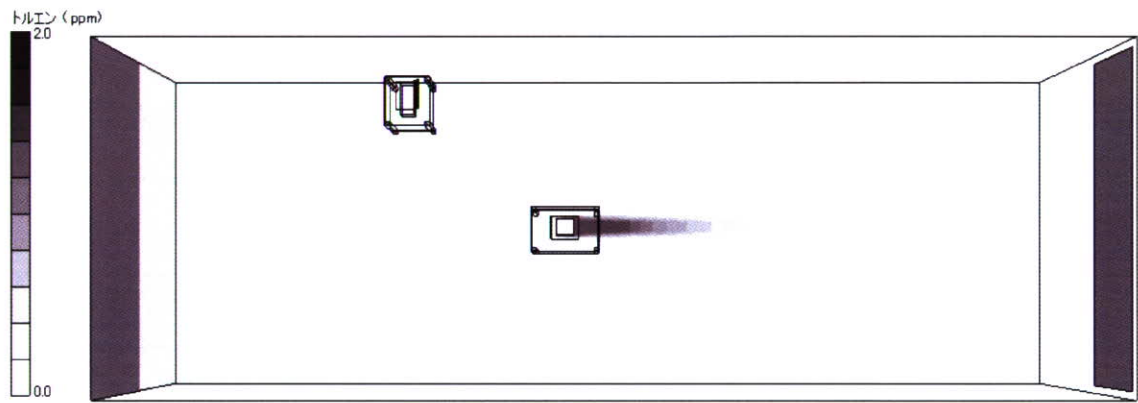


図 10 床上 1.2m 水平面のトルエン濃度分布

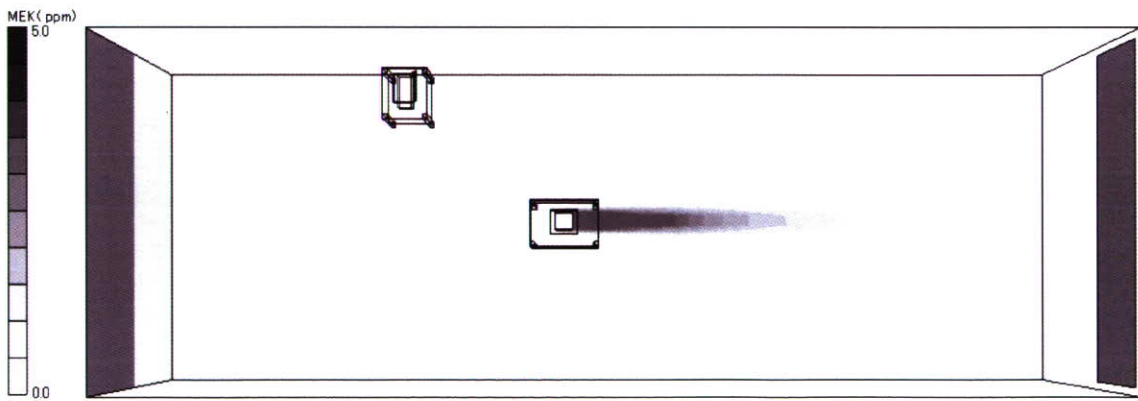


図 11 床上 1.2m 水平面の MEK 濃度分布