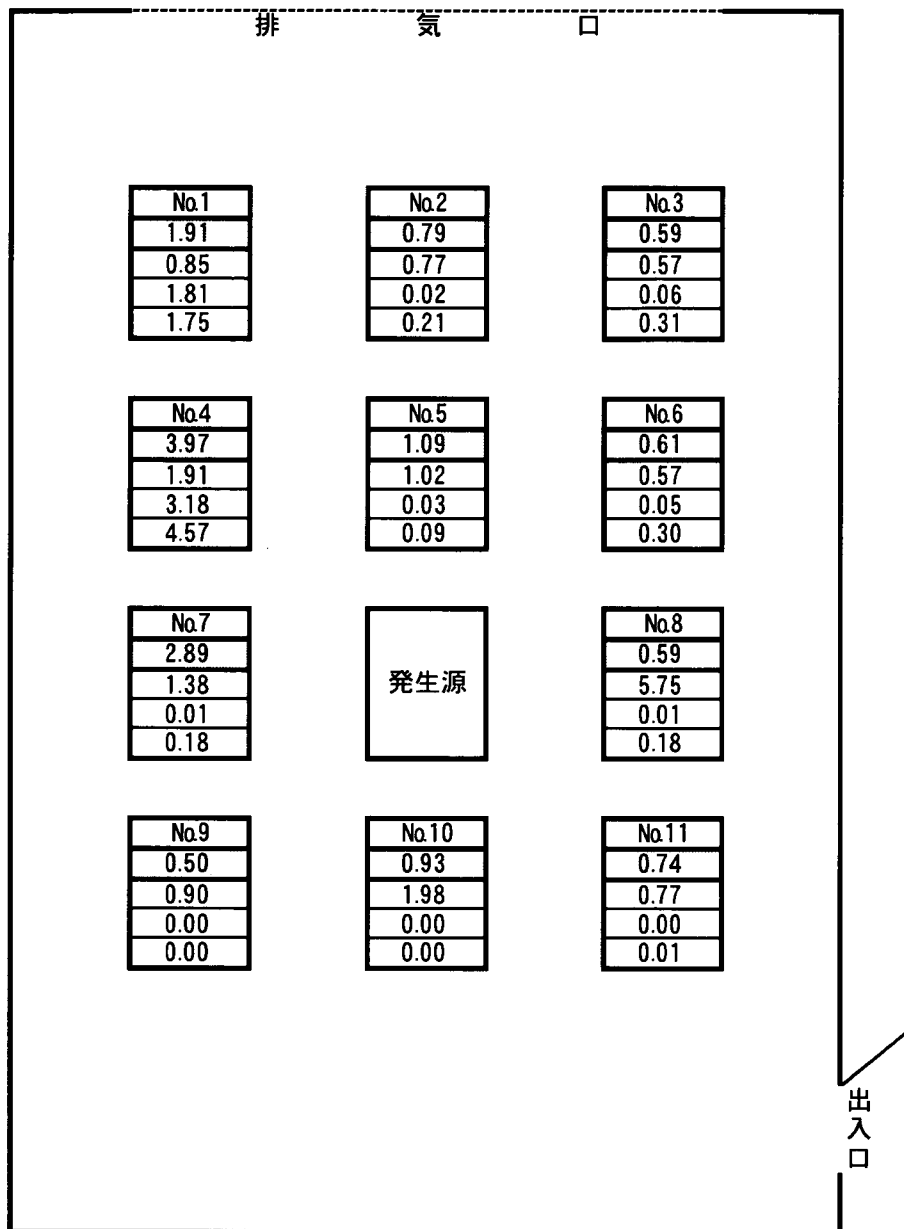


[単位: ppm]

四角内は上から順に次のとおり示した。

No.	: 測定点No.
	: トルエン濃度の実測値
	: モデル実験場内のみを解析範囲としたトルエン濃度の解析結果
	: モデル実験場外も含めて解析範囲としたトルエン濃度の解析結果(空気自然流入)
	: モデル実験場外も含めて解析範囲としたトルエン濃度の解析結果(空気強制給気)

図 91 モデル実験場における床上 1.5m のトルエン濃度の測定結果及び CFD 解析結果

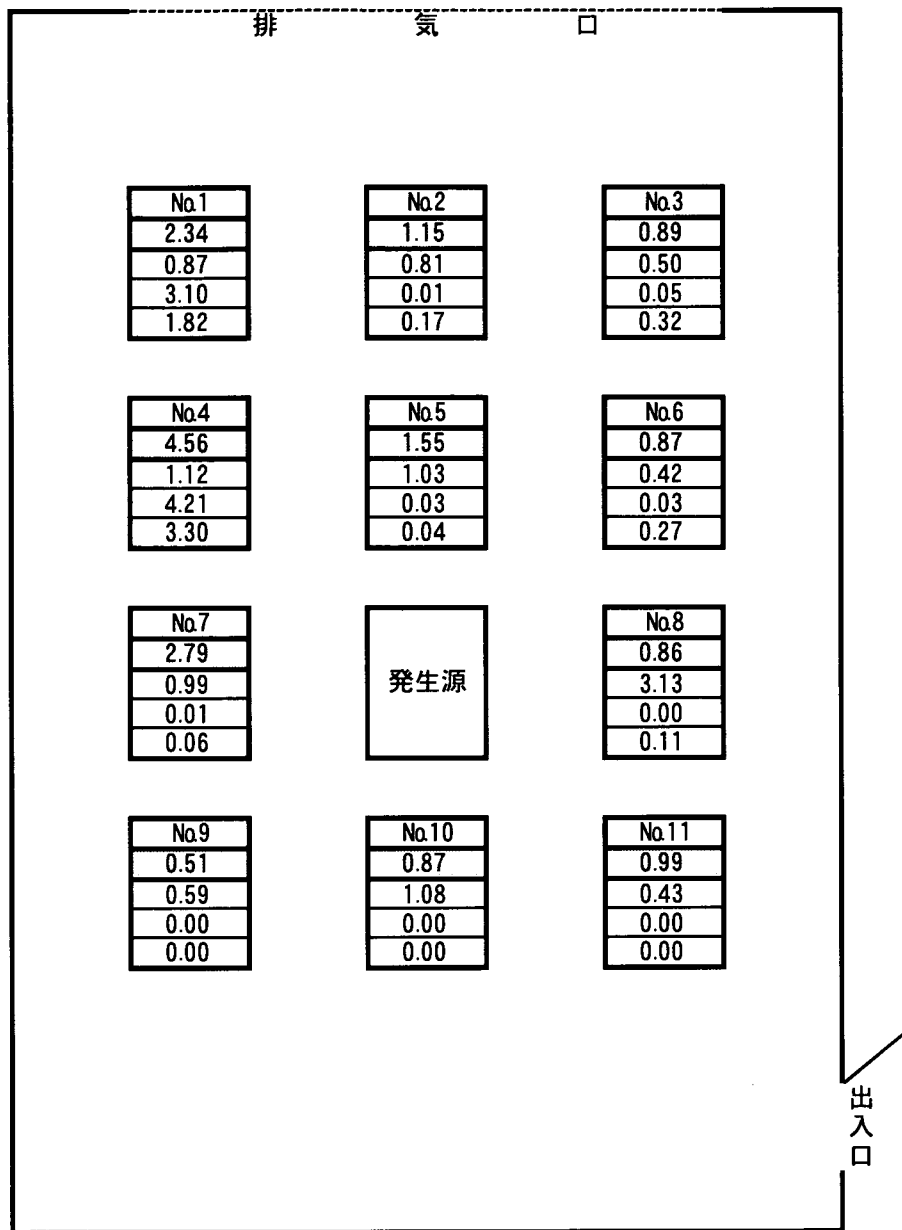


[単位:ppm]

四角内は上から順に次のとおり示した。

No.	:測定点No.
	:トルエン濃度の実測値
	:モデル実験場内のみを解析範囲としたトルエン濃度の解析結果
	:モデル実験場外も含めて解析範囲としたトルエン濃度の解析結果(空気自然流入)
	:モデル実験場外も含めて解析範囲としたトルエン濃度の解析結果(空気強制給気)

図 92 モデル実験場における床上 1.2m のトルエン濃度の測定結果及び CFD 解析結果



[単位: ppm]

四角内は上から順に次のとおり示した。

No.	: 測定点No
	: トルエン濃度の実測値
	: モデル実験場内のみを解析範囲としたトルエン濃度の解析結果
	: モデル実験場外も含めて解析範囲としたトルエン濃度の解析結果(空気自然流入)
	: モデル実験場外も含めて解析範囲としたトルエン濃度の解析結果(空気強制給気)

図 93 モデル実験場における床上 0.9m のトルエン濃度の測定結果及び CFD 解析結果

E. 結論

一様な気流を発生させたモデル実験場、障害物を置いたモデル実験場、出入口を開放したモデル実験場及び作業場で有機溶剤濃度の測定を行い、測定結果と CFD 解析との比較を行った。

測定結果と CFD 解析との結果は、完全な一致を見ることはできなかったが、計算方法やモデルの設置条件を工夫することにより、測定結果に近い解析結果を得ることができると考えられた。

CFD 解析では、各要素体積ごとに入出入りする物質やエネルギーを流体力学の基礎方程式である運動量保存式、質量保存式、エネルギー保存式、成分保存式の要素体積の連立有限体積方程式の近似解を繰返し求めながら最終的な解析結果を求めていることから、繰返し計算回数を順次増やしなが解析結果が収束しているかを確認する必要があると考えられる。

排気が行われているが強制給気が行われていない部屋について CFD 解析を行う場合には、部屋の内側のみを解析範囲として給気条件を自然流入とするよりは、部屋の外側まで解析範囲を広げ、部屋の給気気流を妨げない場所に強制給気口を設け解析を行う方法が、実測値に近い解析結果を得ることができると考えられる。

G. 研究発表

1 論文発表

なし

2 学会発表

- (1) 山室堅治、小堀衛、菅野誠一郎、櫻井治彦：流体解析ソフトの労働衛生への活用 - 第3報、第46回日本労働衛生工学会、p118-189、2006、仙台
- (2) 小堀衛、山室堅治、菅野誠一郎、櫻井治彦：流体解析ソフトを用いたばく露評価の基礎的検討、第80回日本産業衛学会、p445、2007、大阪
- (3) 小堀衛、山室堅治、菅野誠一郎、吉田哲、東久保一郎、櫻井治彦：CFDの労働衛生への活用 - 第4報、第47回日本労働衛生工学会、p66-67、2007、名古屋

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

5. 有機溶剤の蒸発速度

菅野誠一郎 芹田富美雄

独法産業医学総合研究所作業環境計測研究部

A. 研究目的

リスクアセスメントには、暴露濃度が必要であるが、直接測定ができない場合に用いるために暴露推定モデルが提案されている。モデルには、有害物の発生速度を必要とするもの、有害物の物性値のみから環境濃度を推定するものなどいくつかの方式がある。液体の蒸発は、有害物の発生原因としてごく一般に起こり、蒸発速度の推定式もいくつか提案されている。しかし、これらの推定式は、ダクト内での蒸発速度の測定に基づいており広い室内での蒸発と異なること、及び、推定式に用いられるパラメータに、実際の大きさや長さから直接求めることができないものがあるなど、現実に適用しにくい点がある。本実験では、モデル計算に用いる蒸発速度の推定法を検討するために、有機溶剤の蒸発速度の測定を行った。

B. 研究方法

実験室：屋内に設置した幅 3.0m、高さ 2.5m、奥行き 10mの直方体の部屋で、長手方向の壁のほぼ全面に空気の取り入れ口及び反対側に吸引口がある。取り入れ口、および吸引口にはハニカムがたの整流器が設置してあり、ファンで空気を吸引することにより部屋の断面に渡りほぼ一定の気流を流すことができる。また、気流の速度はインバータで、ファンの回転数を変えることにより設定できる。

気流の速度：室内を想定し<0.05（吸引ファン停止）0.15、0.26 m/秒を用いた。

実験装置：実験室の中央のカート上に台秤を置き、縁からおよそ 5mmの深さまで溶剤を入れたシャーレを置き蒸発速度を測定した。重量および溶剤の温度及び気温は、30秒毎に記録した。気温は制御していない。

容器：シャーレは、直径 10、15、20 cmの 3 種を使用した。

用いた溶剤：エタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、1,1,1-トリクロロエタン、2-ブタノン 8 種の有機溶剤について測定した。溶剤は、作業現場の使用頻度および、溶剤の種類を考慮して選定した。

蒸発速度：重量の測定値を 7 点の平滑化微分法を用いて微分して求めた。

蒸気圧：NIST Chemistry WebBook から Antoine 式のパラメータを検索し計算した。

C. 研究結果

図 1 は、シクロヘキサンの蒸発速度測定例である。実験開始後およそ 30 分で、液温が低下しほぼ一定になり、蒸発速度も測定開始時は高く徐々に低くなりほぼ一定となるが、変化の幅は 30%程度であった。速度が一定になりかつ気温と液温の差が一定となったこの例では 30 分から 90 分の平均値を蒸発速度とした。

図1 シクロヘキサンの例

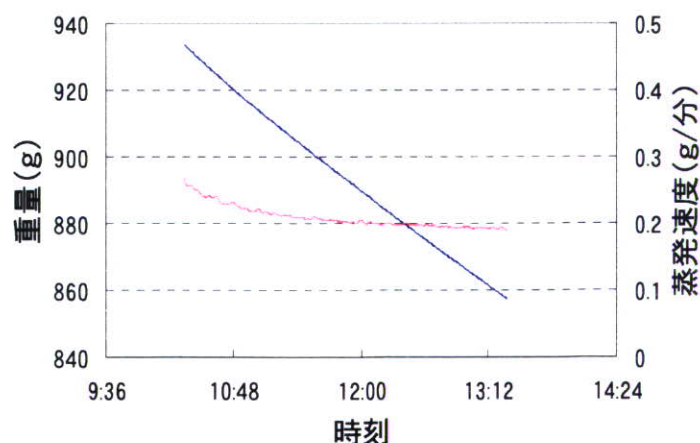


図 2 は、各溶剤の測定値を、測定時の液温での蒸気圧に対してプロットしたものである。蒸発速度 ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{min}$) は、開口面積、風速で異なるため、かなりのばらつきを示した。蒸発速度は、風速が高いほど大きくな

り、またおおむね開口面が広いほど小さくなる傾向を示した。全データの蒸気圧と蒸発速度の最小二乗法による近似式は、

$$\text{蒸発速度 (mol/m}^2\text{/min)} = 0.002 * \text{蒸気圧 (mmHg)} + 0.039$$

となった。

表1は、各溶剤の蒸発速度の平均及び上限値(95%)を示したものである。蒸発速度は、変動係数が50%程度ある場合があり、風速の影響がかなりあることを示している。

表2は、蒸発速度と、蒸気圧及び蒸気圧と拡散係数の積の相関係数を示したものである。相関係数は、蒸気圧よりも蒸気圧と拡散係数の積の方がわずかに高いがほぼ同じである。風速毎の相関係数はかなり高くなるが風速と蒸発速度/蒸気圧の相関係数は0.6と低い。

図2 蒸発速度散布図

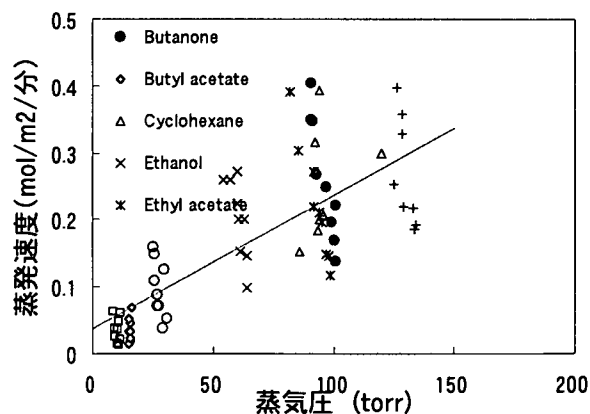


表1 有機溶剤の蒸発速度

溶剤	蒸気圧 (torr)	蒸発速度 (mol/m ² /min)	最大値	標準偏差
Trichloroetane	130	0.269	0.431	0.081
Butanone	96	0.260	0.441	0.090
Cyclohexane	95	0.232	0.429	0.098
Ethyl acetate	92	0.223	0.397	0.087
Ethanol	60	0.202	0.321	0.060
Toluene	28	0.096	0.180	0.042
Xylene	10	0.036	0.073	0.018
Butyl acetate	15	0.036	0.073	0.019

2 蒸発速度の相関係数

風速	蒸気圧	蒸気圧* 拡散係数
0.05 m/s	0.86	0.84
0.15 m/s	0.84	0.85
0.26 m/s	0.67	0.77
全データ	0.73	0.76

推定式との比較

以上の実験は、溶剤が容器の縁近くまで満たされている場合の結果であるが、溶剤がこぼれた場合等の蒸発速度の推定式が提案されている。実験結果と推定式による計算結果を比較した。

用いた推定式はいずれも経験式である。

計算に用いた蒸発速度推定式

$$\text{GRAY : } R = 21.7 D^{1.9} \nu^{-0.9} (100 D^{-1} \nu V)^{0.625 (D^{-1} \nu)^{0.3}} L^{-0.11} \sqrt{\frac{P}{P - P_i} \frac{P_i}{RT}}$$

$$\text{BAU : } R = 1.11 \cdot 10^{-2} D^{0.19} \nu^{-0.15} V^{-0.04} \frac{P_i}{RT}$$

$$\text{Mackey : } R = 4.82 \cdot 10^{-3} D^{0.67} \nu^{-0.67} V^{0.78} L_D^{-0.11} \frac{P_i}{RT}$$

$$\text{SUBTEC : } R = 1.6 \cdot 10^2 D^{0.58} V^{0.68} \frac{P_i}{P - P_i}$$

$$\text{EPA : } R = 2.5 \cdot 10^{-3} V^{0.78} \left(\frac{M_\infty}{M_i} \right)^{1/3}$$

$$\text{NIOH-2 : } R = 1.1 \cdot 10^{-6} V^{0.62} P_i^{1.02} \left[\frac{(L^{3/4} - L_0^{3/4})^{2/3}}{L - L_0} \right]^{0.86}$$

ここで 右辺に記号は、

R : 気体定数、 P : 全圧、 T : 気温、 D : 拡散係数、 P_i : 分圧
 ν : 空気の粘性係数、 V : 風速、 L : 液面の長さ、 M : 濃度 である。

表3は、蒸発速度の実測値と推定値の比を各推定式についてまとめたものである。また各推定式での散布図を示す。散布図中の R は相関係数、A は回帰式の傾きである。傾きが、もっとも1に近いのは、Mackay式であるが、最大値最小値の比が100程度あり推定のばらつきが大きい。推定式は溶剤がこぼれた場合など、液面の深さが0の場合の推定値を求めるものではあるが、風速、蒸発面の大きさが考慮されており、これらを区別しなでプロットした図2と同程度のばらつきがあることは、これらの推定式を容器からの蒸発速度の推定に用いることに問題があるように思われる。

表3 実測値と推定値の比

推定法	平均	最大値	最小値
Mackay	0.79	2.60	0.02
SUBTEC	1.18	4.04	0.04
EPA	0.13	0.24	0.03
NIOH2	1.96	7.19	0.09
Gray	1.41	4.82	0.04
BAU	0.98	3.59	0.02

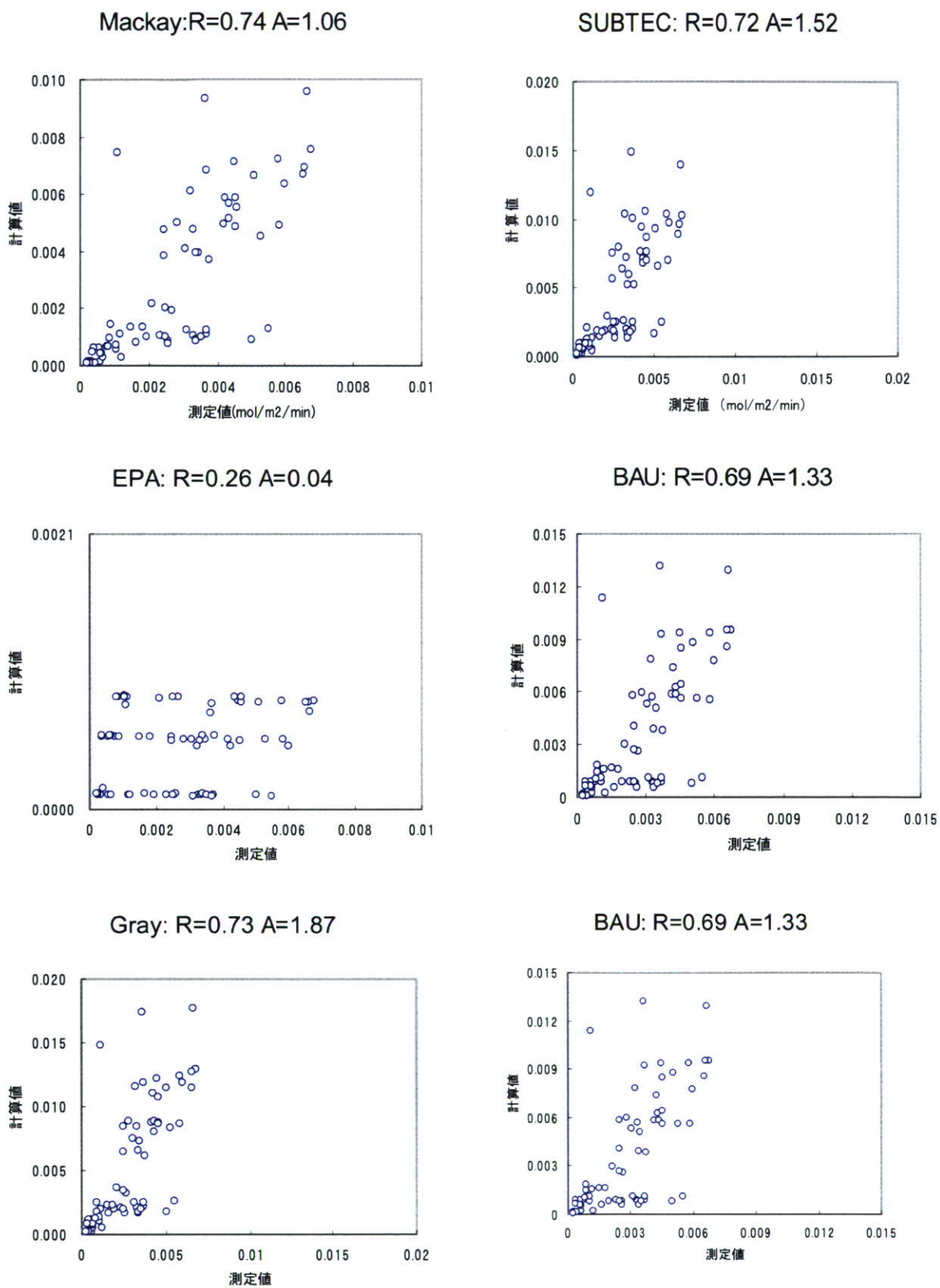


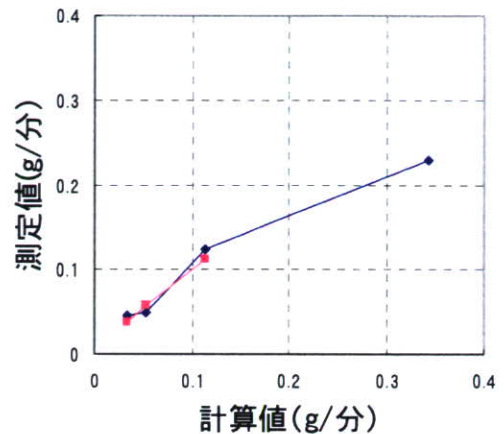
図3 蒸発速度推定値と測定値の散布図

液面が深い場合の蒸発速度

液面が浅い場合は、蒸発速度に対する気流の影響が極めて大きいですが、深くなるに従い気流の影響は小さくなるのが推定される。現実には容器の縁近くまで溶剤を入れて作業することはそう多くないものと思われる。蒸発速度の測定を液面の深さを変え同様に測定した。

図4 蒸発速度(アセトン)

図4は、液面の深さを変えた場合のアセトンの蒸発速度を、液面から容器（内径9.5cm）の上端までを拡散経路とみなし、拡散係数と直径から求めた拡散律速の場合の蒸発速度を比較したものである。



拡散係数 D

拡散経路の断面積 S

拡散経路の長さ L

液面の蒸気の濃度 C とすると

拡散速度 R は、 $R = D \times S \times C / L$ となる

図5 液面深さと蒸発速度 アセトン

液面から容器の縁までの距離は、左から 10、6.5、3、1 cm 風速は 0.15m/秒であった。深さ 3cm まで両者はほぼ一致しており、1cm になると拡散律速の計算値よりも蒸発速度が小さくなる。

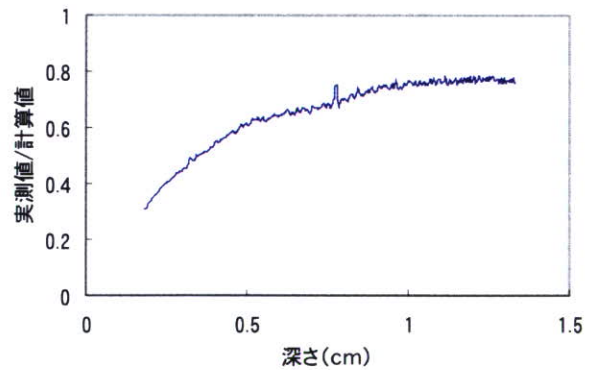
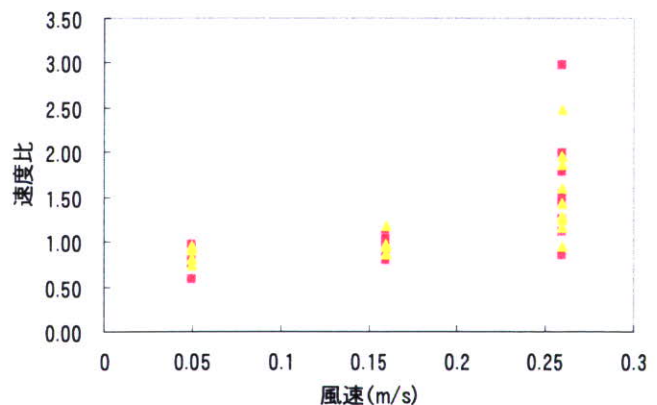


図5は、蒸発速度の計算値と測定値の比を経時的に示したもので、この例では、深さ 1cm を超えると蒸発速度は計算値の 0.9 倍となっている。

なお、測定が長時間に亘るため気温の変動が大きいので、蒸気圧は、同一時刻の液温に基づいて計算した。

図6 風速と蒸発速度比

同様の測定を容器の直径を 6、15、20 cm、風速を 0.05、0.16、0.26m/秒とし、3 種の溶媒（アセトン、ジクロロメタン、酢酸エチル）について、蒸発速度を測定し、風速と液面の深さ（1～2 cm、>2cm）について蒸発速度の計算値と測定値の比をプロットした。風速が 0.26m/秒の場合計算値よりも測定値が大きくなる場合が多く気流の影響を受けているが、風速 0.16m/秒以下では、蒸発速度は計算値の 0.7～1.2 の範囲にあり、容器の縁から液面まで距離があり、気流が小さい場合は、拡散律速とみなしてよいことが分かる。



D.考察

有機溶剤の蒸発速度は、液面の深さが浅い場合は、拡散律速として計算した蒸発速度よりも遅く、拡散ではなく熱の供給速度が律速となる。また、蒸発速度と蒸気圧および蒸発速度と蒸気圧*拡散係数の相関係数がほとんど変わらないことからこの場合の蒸発速度に分子拡散は無関係であることがわかる。

液面が浅い場合、蒸発速度はばらつきがやや大きいものの蒸気圧から

$$\text{蒸発速度 (mol/m}^2\text{/min)} = 0.002 * \text{蒸気圧 (mmHg)} + 0.039$$

で推定することができる。測定値の標準偏差が最大で 50%あることから、この推定値の 2 倍の速度を上限値の推定値とするほうが現実的であろう。

この式は、蒸気圧が 0 であっても蒸発が起こることになるが、有機化合物の液体では蒸気圧が 0 になることは無く、また飽和蒸気圧が 1 Pa では最大濃度がおよそ 10 ppm であり、蒸気圧が低い場合は、飽和濃度から暴露濃度の上限を求めることができる。

この実験では液面の深さが 2cm 以上ある場合は、蒸発速度は拡散律速として計算した蒸発速度に近く、風速が遅い場合は、容器の上に蒸気が滞留するために蒸発速度は計算値よりも小さくなる。風速が速い場合は容器内に気流の流れができ、蒸発速度は、計算値よりも大きくなる。この効果は、風速 0.26m/秒で深さ 2~3cm で 2-3 倍と大きい、アセトンの例でわかるように容器の口径と同程度の深さがあれば、拡散律速としての蒸発速度とほぼ一致しており溶媒の蒸発速度を拡散律速として推定することが可能である。容器に溶剤を満たして行う作業がないとはいえないが多くの作業でこの条件は満たされるものと推定される。

E.結論

有機溶剤の蒸発速度は、液面の深さが浅い場合は、次式で推定できる。

$$\text{蒸発速度 (mol/m}^2\text{/min)} = 0.002 * \text{蒸気圧 (mmHg)} + 0.039$$

ただし、風速、口径等の影響で 50%程度のばらつきがある。

液面の深さが深い場合は、蒸発速度は拡散律速となり、次式で推定できる。

$$\text{蒸発速度} = \text{拡散係数} * \text{表面積} * \text{蒸気圧} / \text{液面の深さ}$$

液面が口径よりも深い場合ほぼ上限の蒸発速度と考えてよい。

G.研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

菅野誠一郎、芹田富美雄 (2005) 有機溶剤の蒸発速度の測定、第 45 回日本労働衛生工学会 P74-75、高松

H.知的財産権の出願・登録状況

なし

6. 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含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。

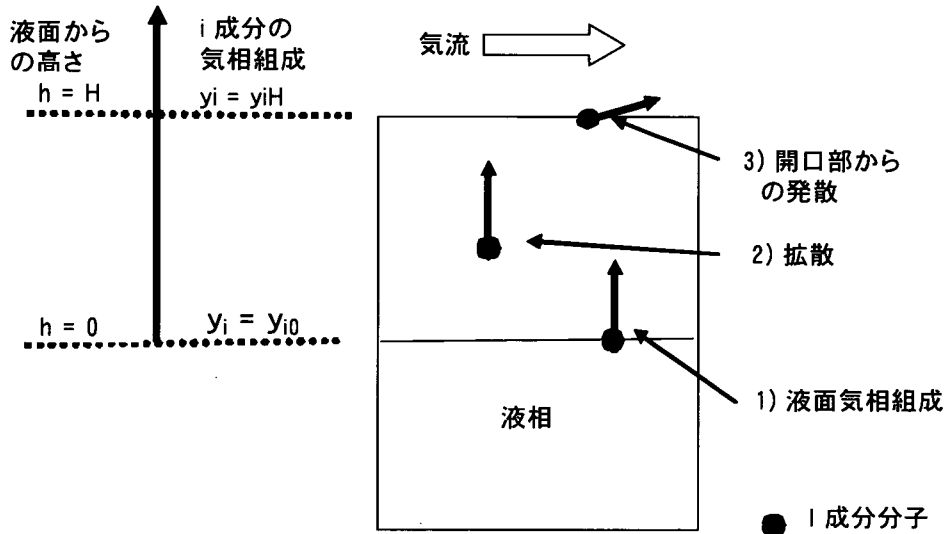


図1 拡散律則容器内の分子の動きの模式図

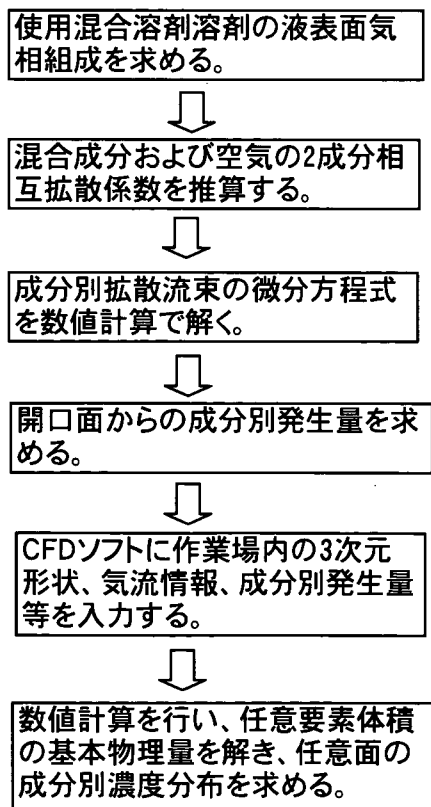


図 2 混合溶剤の入った拡散律則容器を発生源とする
作業場内の成分別濃度分布の推定法の流れ図

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¹⁾より求め、活量係数 γ_i は(3)式の Wilson 式¹⁾より推算できる。

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

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

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

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 γ_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、 Λ_{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、ピアルビンに入れ、ヘッドスペース法²⁾により使用温度の状態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³⁾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。

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

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

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

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

$$\frac{dy_i}{dh} = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{1}{c D_{ij}} (y_i N_j - y_j N_i) \quad (8)$$

$y_i = i$ 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⁴⁾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³⁾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⁶⁾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、 1.858×10^{-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

σ_{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、 Ω_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 ε_A/k 、 ε_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 σ_A 、 σ_B を求める必要がある。 σ_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⁶⁾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 σ_A を求める方法がある。まず、表 2³⁾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 ε_A/k も直接求められる。 σ_A 、 σ_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 σ_{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 ε_A/k 、 ε_B/k は(14)式より求める。ここに、 T_b は標準沸点(K)である。 ε_A/k 、 ε_B/k より(15)式を用いて ε_{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³⁾に代入し、衝突積分 Ω_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 ³ /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	b ₀ ^{注1)}		
		Cm ³ /g-mol	σ, Å	ε/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 ₃	アルシン	89.88	4.145	259.8
BCl ₂	塩化ホウ素	170.1	5.127	337.7
BF ₃	フッ化ホウ素	93.35	4.198	186.3
B(OCH ₃) ₃	ホウ酸トリメチル	210.3	5.503	396.7
Br ₂	臭素	100.1	4.296	507.9
CCl ₄	四塩化炭素	265.5	5.947	322.7
CF ₄	四フッ化炭素	127.9	4.662	134.0
CHCl ₃	クロロホルム	197.5	5.389	340.2
CH ₂ Cl ₂	ジクロロメタン	148.3	4.898	356.3
CH ₃ Br	臭化メチル	88.14	4.118	449.2
CH ₃ Cl	塩化メチル	92.31	4.182	350
CH ₃ OH	メタノール	60.17	3.626	481.8
CH ₄	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 ₂	二酸化炭素	77.25	3.941	195.2
CS ₂	二硫化炭素	113.7	4.483	467
C ₂ H ₂	アセチレン	82.79	4.033	231.8
C ₂ H ₄	エチレン	91.06	4.163	224.7
C ₂ H ₆	エタン	110.7	4.443	215.7
C ₂ H ₅ Cl	塩化エチル	148.3	4.898	300
C ₂ H ₅ OH	エタノール	117.3	4.530	362.6
C ₂ N ₂	シアン	104.7	4.361	348.6
CH ₃ OCH ₃	メチルエーテル	100.9	4.307	395.0
CH ₂ CHCH ₃	プロピレン	129.2	4.678	298.9
CH ₃ CCH	メチルアセチレン	136.2	4.761	251.8
C ₃ H ₆	シクロプロパン	140.2	4.807	248.9
C ₃ H ₈	プロパン	169.2	5.118	237.1
n-C ₃ H ₇ OH	n-プロピルアルコール	118.8	4.549	576.7
CH ₃ COOCH ₃	アセトン	122.8	4.600	560.2
CH ₃ COOCH ₃	酢酸メチル	151.8	4.936	469.8
n-C ₄ H ₁₀	n-ブタン	130.0	4.687	531.4
Iso-C ₄ H ₁₀	イソ-ブタン	185.6	5.278	330.1
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	エチルエーテル	231.0	5.678	313.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	酢酸エチル	178.0	5.205	521.3
n-C ₅ H ₁₂	n-ペンタン	244.2	5.784	341.1
C(CH ₃) ₄	2,2-ジメチルプロパン	340.9	6.404	193.4

C ₆ H ₆	ベンゼン	193.2	5.349	412.3
C ₆ H ₁₂	シクロヘキサン	298.2	6.182	297.1
n-C ₆ H ₁₄	ヘキサン	265.7	5.949	399.3
Cl ₂	塩素	94.65	4.217	316.0
F ₂	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 ₂	水素	28.51	2.827	59.7
H ₂ O	水	23.25	2.641	809.1
H ₂ O ₂	過酸化水素	93.24	4.196	289.3
H ₂ S	硫化水素	60.02	3.623	301.1
Hg	水素	33.03	2.969	750
HgBr ₂	臭化水銀	165.5	5.080	686.2
HgCl ₂	塩化水銀	118.9	4.550	750
Hgl ₂	ヨウ化水素	224.6	5.625	695.6
I ₂	ヨウ素	178.4	5.160	474.2
NH ₃	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 ₂	チッ素	69.14	3.798	71.4
N ₂ O	一酸化二チッ素	70.80	3.828	232.4
O ₂	酸素	52.60	3.467	106.7
PH ₃	ホスフィン	79.63	3.981	251.5
SF ₆	六フッ化硫黄	170.2	5.128	222.1
SO ₂	二酸化硫黄	87.75	4.112	335.4
SiF ₄	四フッ化ケイ素	146.7	4.880	171.9
SiH ₄	水素化ケイ素	85.97	4.084	207.6
SnBr ₄	臭化スズ	329.0	6.388	563.7
UF ₆	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

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

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

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

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

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

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

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

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

σ_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,
 σ_{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,
 ε_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,
 ε_{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、 Ω_D = 衝突積分, 無次元、
 V_b = 標準沸点のモル容積, cm^3 、 k = Boltzman 定数、 T_b = 標準沸点, K、

これらの手順で σ_{AB} 、 Ω_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。

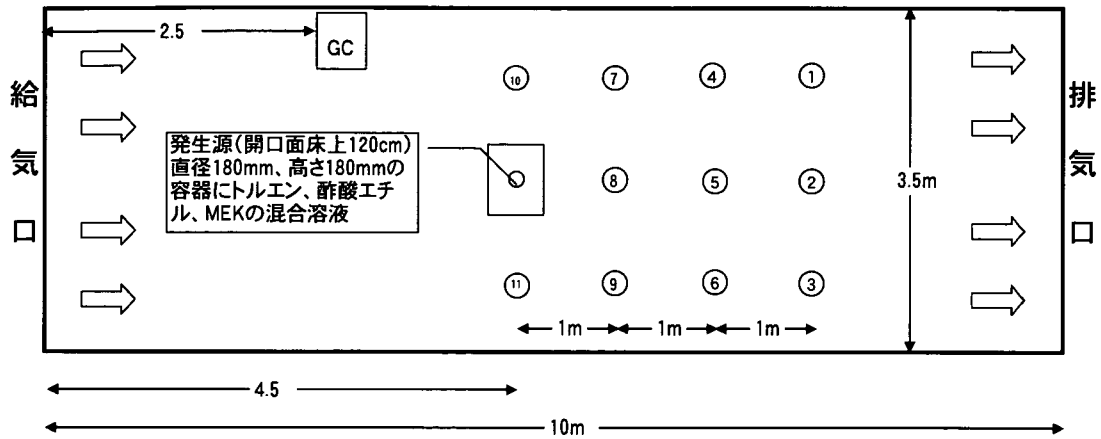
次の節で、拡散律則容器に混合溶剤を入れ、一様流が流れるモデル実験場で行った溶剤発生源風で加熱脱着式パッシブサンプラーを用いて測定した各成分の濃度と 2.~4.の手順で行った各成分の推算発生量より求め、CFD 解析による各成分の濃度分布との比較の節でエクセルを用いた 2 成分拡散係数計算表を示す。

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。

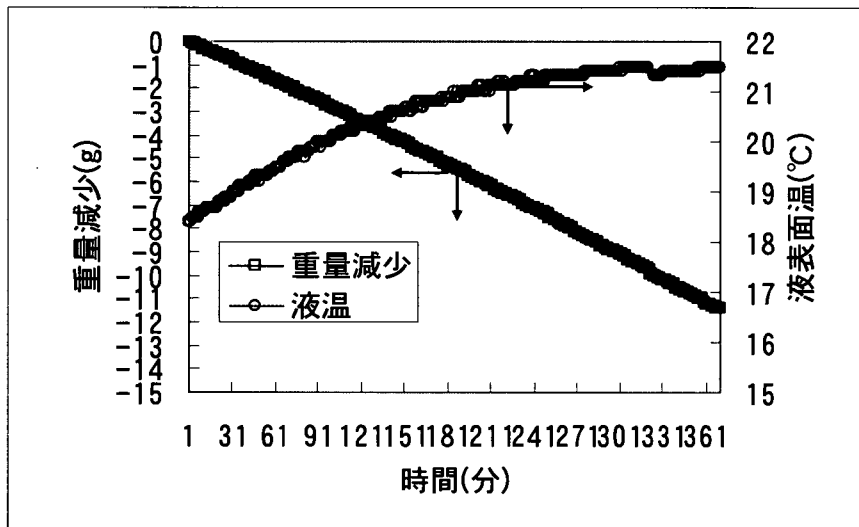


図4 実験1の発生源重量減少と液表面温度の経時変化

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。