

# 液体化学物質の漏洩を対象としたリスク評価技術

住吉 栄作 原嶋 寛

## Risk Assessment Techniques for Liquid Chemical Materials

Eisaku Sumiyoshi Hiroshi Harashima

### Abstract

If high-risk chemical pollutants must be emitted in closed spaces, then their non-uniform concentration distributions must be predicted accurately; additionally, the associated health effects and short-term exposure risks must be assessed. In this study, the transient gas-phase emission characteristics of an aqueous ammonia solution are confirmed experimentally using a small chamber. Numerical modeling is performed based on the gas-liquid equilibrium theory and experimental results, and the prediction accuracy of the proposed numerical model is confirmed as the boundary condition for computational fluid dynamics (CFD) analysis. In addition, CFD analysis is performed assuming that the aqueous ammonia solution leaks into the real space; subsequently, the temporal and spatial non-uniformities of chemical substances are evaluated.

### 概要

建物や工場などの閉鎖空間で高リスクの化学汚染物質の発生が予想される場合、閉鎖空間内の不均一な濃度分布を正確に予測し、健康への影響と短期的な暴露リスクを評価することが重要である。本論文では、液体化学物質であるアンモニア水溶液に焦点を当て、小型チャンバーを用いた基礎実験を行い、二成分混合溶液からの過渡的なガス放出特性を確認した。実験結果をもとに、気液平衡理論をベースとした数値モデル化を実施し、提案された数値モデルのCFD(計算流体力学)解析の境界条件としての予測精度を確認した。その上で、応用解析事例として実大空間内でアンモニア水溶液が漏洩した場合を想定したCFD解析を実施し、室内空間側の時間的かつ空間的な化学物質の不均一性を評価可能であることを示した。

## 1. はじめに

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<sup>1)</sup>。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。

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かつ非定常となる。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<sup>2,3)</sup>。

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、CFD(計算流体力学)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。

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<sup>4)</sup>や、吸着・脱着メカニズムのモデル化<sup>5,6)</sup>、化学反応のモデル化<sup>7-10)</sup>など、既に多くの研究報告例がある<sup>11)</sup>。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、液体化学物質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く、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化学物質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、対象とする液体化学物質として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ともに、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。その上で、応用解析事例として実大空間内でアンモニア水溶液が漏洩した場合を想定したCFD解析を実施する。

## 2. 小型ガラスチャンバーを用いた基礎実験

小型ガラスチャンバーを用いた実験装置の概略をFig. 1に示す。ガラスシャーレ(φ47mm)にアンモニアと水の混合溶液を想定したアンモニア水溶液を10g入れ、容積1Lのガ

ラスチャンパー内に設置した。使用するアンモニア水溶液の濃度は28wt%とした。ガラスチャンパーを含む実験系を恒温槽内に設置することで温度制御(温度依存性を検討する目的で15, 25, 35°Cの3段階に設定)した。シリンダーボンベ(圧縮空気)から供給する空気はケミカルフィルターを経由させ、流量10L/minでガラスチャンパーに供給した。ガラスチャンパー内の換気回数は600回/hである。実験開始より10, 20, 30, 40, 50, 110, 170分後に三方バルブを操作し、ガラスチャンパーを通過した空気(排気)をサンプリングバッグ(5L容量)に採取した。気中のアンモニア濃度はサンプリング後のバッグ内ガスを適宜希釈後、ガス検知管を用いて測定した。チャンパー内の上流側と下流側の2か所で温度ならびに湿度を計測した。実験終了後、アンモニア水溶液濃度の測定にはイオンクロマトグラフを用いた。試験前後の試料溶液質量変化は電子天秤で測定した。各実験は同条件で2回繰り返し測定し、再現性の確認を行った。

ガラスチャンパー出口で捕集した気中アンモニア濃度(すなわちアンモニア水溶液から気中への放散量に相当)の時間変化をFig. 2に示す。JIS K 0804: 2014検知管式ガス測定器(測長形)<sup>12)</sup>によると検知管の指示精度は、試験用ガス濃度が目盛範囲の3分の1以上、以下の場合についてそれぞれ指示値の平均値の±15%以内、±25%以内と規定されており、図中には各測定点に許容幅を表すエラーバー(±25%)を付した。空気中のアンモニア濃度は、雰囲気温度が高いほど初期に高い値を示したが、実験開始より40分後にはその差はほとんど見られなくなり、その後は温度によらずに排気濃度がゼロに近づく結果となった。実験前後の溶液質量およびアンモニア濃度の変化をTable 1に示す。実験後の測定結果を比較すると、雰囲気温度が高いほど溶液中の水分も多く蒸発していることが確認された。実験終了時、チャンパー内に設置したアンモニア水溶液はほぼ水のみであった。アンモニア水溶液の場合、揮発性の高いアンモニアが先行して蒸散し、遅れて水が蒸散する傾向が確認された。化学物質の性質に基づいた発生源のモデル化が重要である。

### 3. ガス放出特性の数理モデル化

#### 3.1 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<sup>13,14)</sup>。Fig. 3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<sup>3</sup>]、境膜における液相とガス相の濃度を $C_{l,i}$ ,  $C_{g,i}$  [kg/m<sup>3</sup>]、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<sup>2</sup>]とすれば、式(1)で表現される。

$$M = k_g (C_{g,s} - C_{g,i}) A = k_l (C_{l,i} - C_{l,s}) A \quad (1)$$

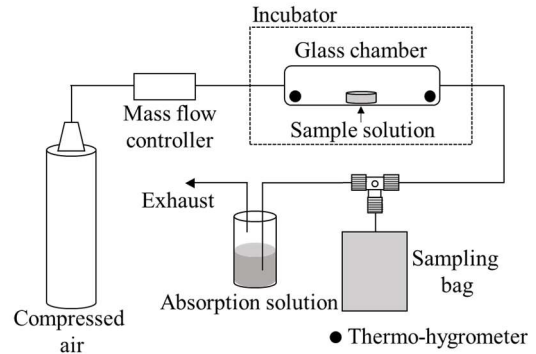


Fig. 1 実験装置概略

Schematic Diagram of Test Equipment

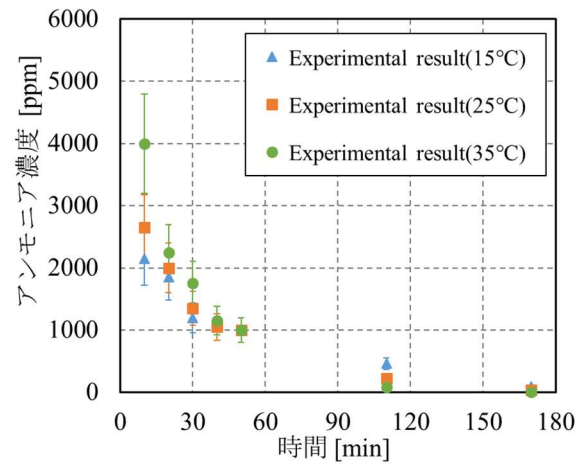


Fig. 2 アンモニア濃度の経時変化

Change in Ammonia Concentration Over Time

Table 1 チャンパー実験結果

Chamber Experimental Results

	温度[°C]	実験前	実験後
質量 [g]	15	10.1	6.6
	25		6.1
	35		4.6
アンモニア濃度 [wt%]	15	28	0.16
	25		0.14
	35		0.06

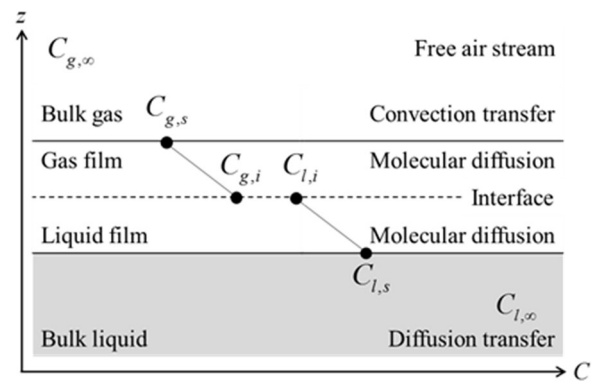


Fig. 3 二重境膜理論

Two-Film Theory Models

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(液体内部拡散)支配型放散と蒸散(表面蒸発)支配型放散の組合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、気相の物質質量および分圧を用いて気体の状態方程式(2)より導出される。

$$C_{g,i} = \frac{mP}{RT} \quad (2)$$

上式中の $m$ はモル質量[kg/mol]、 $P$ は蒸気圧[Pa]、 $R$ は気体定数  $8.31 \times 10^3$  [Pa・m<sup>3</sup>/mol・K]、 $T$ 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。

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T} \quad (3)$$

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<sup>15)</sup>。

### 3.2 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。

$$p_1 = x_1 P_1 \quad p_2 = x_2 P_2 \quad (4)$$

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。

$$C_{1,g,i} = \frac{mp_1}{RT} = \frac{mP_1}{RT} x_1 \quad C_{2,g,i} = \frac{mp_2}{RT} = \frac{mP_2}{RT} x_2 \quad (5)$$

ただし、ラウール則が成立する水溶液(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、実際には溶質が極性物質で溶媒が非極性物質の場合には補正が必要である。

$$p_1 = \alpha_1 x_1 P_1 \quad p_2 = \alpha_2 x_2 P_2 \quad (6)$$

$\alpha$ は補正係数[-]であり、溶媒に依存する定数である。

### 3.3 ヘンリーの法則

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。ヘンリー一定数は式(7)で与えられる。

$$k_H = \frac{p}{x} \quad (7)$$

ここで、 $k_H$ はヘンリー一定数[Pa]、 $p$ は蒸気分圧[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一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。

$$C_{g,i} = \frac{mp}{RT} = k_H \frac{m}{RT} x \quad (8)$$

前述のとおり、ヘンリーの法則は経験則であり、ヘンリー一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一定数は、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<sup>16-18)</sup>。

また、ヘンリー一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。ファンツ・ホッフの式を適用することで、ヘンリー一定数は温度の関数となり、式(7)は式(9)で表される。

$$k_H = k_H^0 \frac{p}{\exp\left(\frac{-\Delta_{soln}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)} x \quad (9)$$

ここで、 $\Delta_{soln}H$ は溶液のエンタルピー[J/mol]、 $k_H^0$ は参照温度 $T_{ref}$ におけるヘンリー一定数[Pa]である。温度依存性は次式(10)で表される。

$$\frac{d \ln k_H}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta_{soln}H}{R} \quad (10)$$

#### 4. CFDによる数値モデルの検証の応用解析

##### 4.1 小型チャンバーを対象とした解析概要

本解析では、気液界面の境界条件として3.3節で整理したヘンリー定数の温度依存性を考慮したモデルを使用し、アンモニア水溶液(アンモニアと水の混合溶液)からの非定常化学物質発生量を予測する。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<sup>19)</sup>。本報で対象とした解析空間の概要をFig. 4に示す。解析対象空間は前述の小型ガラスチャンバーとチャンパー内に設置したシャーレの幾何形状を正確に再現した。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 $TI$ は5%とする。メッシュ分割については、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 2に流れ場解析に関する数値解析条件を纏めて示す。チャンパーの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、チャンパー内の流れ場は定常状態を仮定した。先行して計算した流れ場の情報に基づき、チャンパー内の化学物質発生と拡散の非定常解析を実施した。Table 3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。

$$Flux_1 = D_{a,1} \frac{(C_{1,sat} - C_1|_{y^+=1})}{\delta} \quad (11)$$

$$Flux_2 = D_{a,2} \frac{(C_{2,sat} - C_2|_{y^+=1})}{\delta} \quad (12)$$

ここで、 $D$ は分子拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $\delta$ は壁座標 $y^+ < 1$ の条件で設定された壁面第一セルの定義点距離を示す。液体化学物質が全て蒸発すると $C_{1,sat}=0$ 、もしくは $C_{2,sat}=0$ の条件となる。気中に放散した化学物質は室内環境中を移流拡散する。化学物質1と2(ここではアンモニアと水)の移流拡散式を式(13)と式(14)に示す。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} + \frac{\partial(U_j C_1)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_{a,1} + \frac{v_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial C_1}{\partial x_j} \right) \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} + \frac{\partial(U_j C_2)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \left( D_{a,2} + \frac{v_t}{\sigma_t} \right) \frac{\partial C_2}{\partial x_j} \right) \quad (14)$$

ここで、 $U_j$ は風速[m/s]を、 $v_t$ は渦動粘性係数[m<sup>2</sup>/s]、 $\sigma_t$ は乱流シュミット数[-]を示す。拡散項の乱流シュミット数

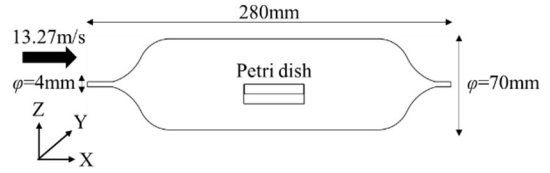


Fig. 4 小型チャンパー概要  
Outline of Test Chamber Model

Table 2 数値解析条件  
Numerical Boundary Conditions

ジオメトリ	280mm(x)×35mm(y)×70mm(z)
メッシュ	4,301,094 (polyhedral)
乱流モデル	SST $k-\omega$ model
スキーム	Convection term: QUICK
流入境界	$U_{in}=13.27$ m/s, $k_{in}=3/2 \times (U_{in} \times 0.05)^2$ m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> , $\epsilon_{in}=C_{\mu}^{3/4} \times k_{in}^{3/2} / l_{in}$ m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> , $C_{\mu}=0.09$ , $TI=5\%$ , $l_{in}=0.07 \times L_1$ ( $L_1=4$ mm)
流出境界	Velocity: pressure-outlet
壁境界	Velocity: no slip Contaminant: gradient zero
汚染物質	Passive Contaminant

Table 3 初期モル量と拡散係数  $D_a$   
Initial Molar Quantity and Diffusion Coefficient

	モル量 [mol]	$D_a$ [m <sup>2</sup> /s]
アンモニア (溶質, 25°C)	0.058	$0.84 \times 10^{-5}$
水 (溶媒, 25°C)	0.400	$2.40 \times 10^{-5}$

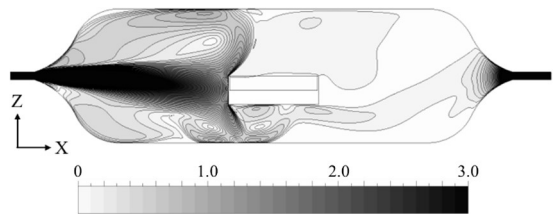


Fig. 5 小型チャンパー内の風速分布 [m/s]  
Velocity Magnitude Distribution in test chamber

Table 4 湿度の実験値と解析値の比較 [kg/kg']  
Comparison of Experimental and Analytical Results  
of Humidity

	実験値	解析値
絶対湿度 (流入空気)	$5.06 \times 10^{-3}$	
飽和気相濃度	—	$1.87 \times 10^{-2}$
平均排気濃度	$5.60 \times 10^{-3}$	$5.68 \times 10^{-3}$

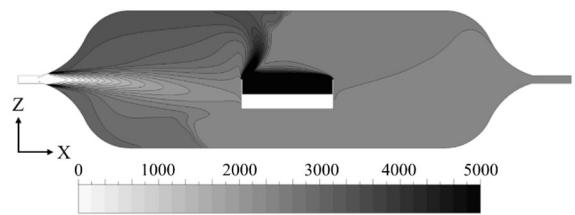


Fig. 6 アンモニア濃度分布 (25°C, 10分後) [ppm]  
Ammonia Concentration Distribution in Test Chamber

は1を仮定した。本研究では、上記のスカラー輸送方程式を用いて、濃度に関して対象化学物質の非定常解析を実施した。

#### 4.2 小型チャンバーを対象とした解析結果

Fig. 5にSST  $k-\omega$ 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口からシャーレ上部に高風速領域が形成されている。チャンバーが小型であり、内部の風速分布の実験的な計測が容易ではないため、シャーレからの水分蒸発に着目した物質収支によって間接的な流れ場予測精度を確認した。Table 4にチャンバー出口(排気口)における湿度の解析結果を示す。実験結果と数値解析結果は2%程度の差異に収まっており、液面からの水分蒸散量予測と物質収支の点では十分な精度で数値解析が実施できていると判断した。

Fig. 6に25°C条件、実験開始10分後のガラスチャンバー内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実験を再現してシャーレの約半分の位置としたが、結果として、シャーレの側壁と液面で囲まれた領域に滞留域が形成され、高濃度分布が形成される結果となった。Fig. 7にシャーレ液面上の蒸散フラックス (拡散フラックス) 分布の解析結果を示す。シャーレ側壁(皿の縁)に衝突した流れがシャーレ上面で剥離するため、シャーレ中心軸上の上流側と下流側で蒸散フラックスが小さくなっており、主流方向に直交する方向に蒸散フラックスが増加する分布が確認される。液面からの蒸散は近傍流れ場の影響を強く受けるため、詳細な風速分布解析が重要となる。

Fig. 8にチャンバー排気口位置でのアンモニア濃度を実験値と解析値で比較した結果を示す。また、Fig. 9はアンモニアと水のモル分率の経時変化を示している。実験結果と解析結果は十分な精度で一致しているが、15°C条件での数値解析結果は実験結果と比較して初期のアンモニア蒸散量を過小評価する傾向が見られた。この一因は、今回の数値解析モデルでは、液面高さの変化を考慮しておらず、また、蒸発潜熱、成分分子間の熱力学的相互作用なども考慮していない。また、式(13)、式(14)中の乱流シュミット数の最適化も実施していない。これらを考慮した上での更なる数値解析精度の向上は今後の課題としたい。

#### 4.3 実大空間を対象とした解析概要

本節では、実大居室空間を対象として、閉鎖空間にて健康影響の懸念される化学物質(本報ではアンモニア水溶液を対象)が一時的に漏洩した場合を想定した数値解析を実施する。本解析では、チャンバー内の流れ場は定

常状態を仮定した上で、アンモニア水溶液からの化学物質拡散と室内拡散は非定常解析を実施した。蒸発に伴う潜熱移動と温度変化は考慮せず、等温を仮定して解析を実施した。Table 5に本解析における計算条件、Fig. 10に

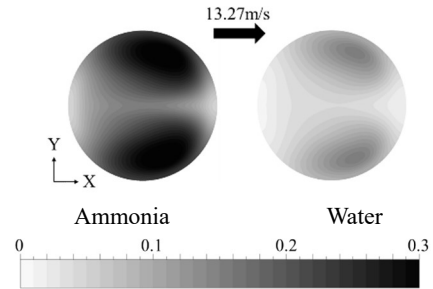


Fig. 7 液面における蒸散フラックス分布 (25°C, 10分後) [mg/(m<sup>2</sup>·s)]  
Transpiration Flux Distribution on the Gas-Liquid Interfaces

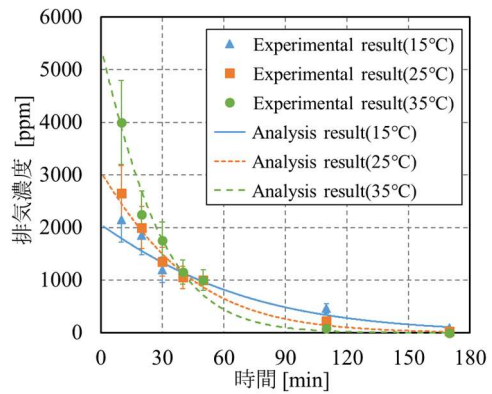


Fig. 8 排気濃度に関する実験値と解析値の比較  
Comparison of Exhaust Concentration between Experimental and Analysis Results

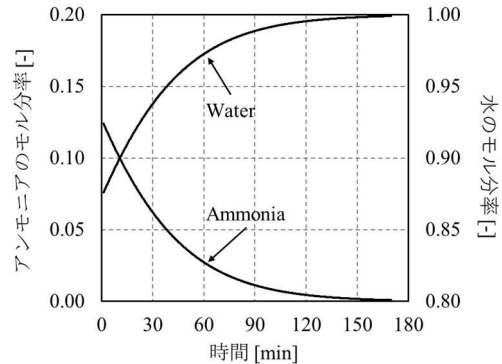


Fig. 9 モル分率の経時変化 (25°C)  
Change in Mole Fraction Over Time

Table 5 実大居室を対象とした数値解析条件  
Outline of CFD Analysis for Real Space

ジオメトリ	5,300mm(x)×3,500mm(y)×2,150mm(z)
メッシュ	1,690,993 (poly-hexcore)
乱流モデル	SST $k-\omega$ Model
アルゴリズム	Coupled (pressure-based coupled solver)
スキーム	Convection Term: 2 <sup>nd</sup> Order Upwind
流入境界	Area: 0.346 m <sup>2</sup> , Gauge Pressure: 0 Pa
流出境界	Area: 0.16 m <sup>2</sup> , $U_{out}=0.769$ m/s (ACH = 6.5)
壁境界	Velocity: No Slip, Contaminant: Gradient zero

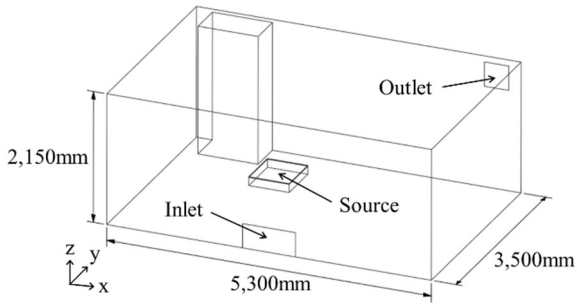


Fig. 10 実大空間概要  
Overview of Real Space

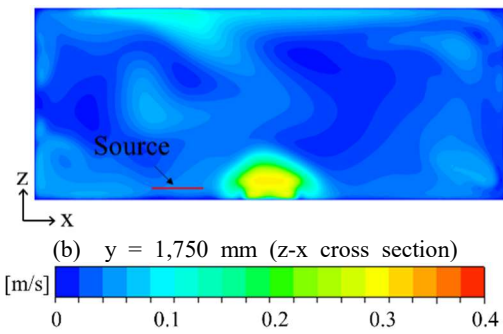
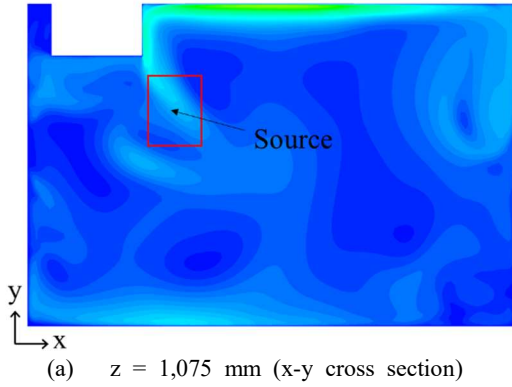


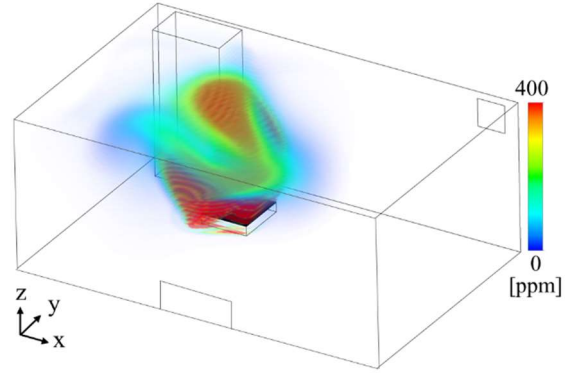
Fig. 11 実大空間内の風速分布

Velocity Magnitude Distribution in Real Space

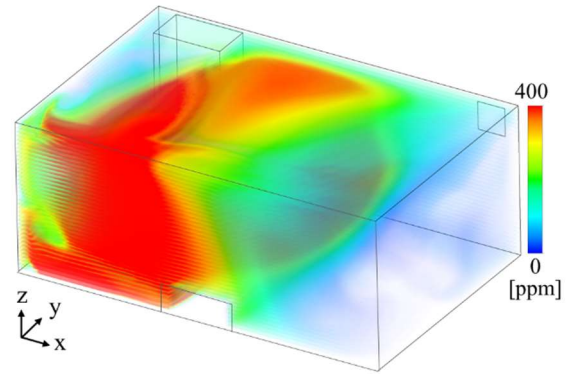
解析モデルを示す。図中の示す位置 (Source Area) にアンモニア水溶液 (28wt%, 質量500g) を入れた容器を設置し、Inletの流入空気アンモニア濃度は0、相対湿度は67.4%である。アンモニアと水の物性値およびスカラー輸送方程式については、4.1節と同様である。

#### 4.4 実大空間を対象とした解析結果

流れ場の解析結果をFig. 11に、アンモニア水溶液の漏洩から1分後と3分後の実大空間内のアンモニア濃度分布をFig. 12に示す。流入風によって輸送されたアンモニアは排気口へと向かって拡散しており、排気口へと向かう輸送経路中に、室に流入した清浄空気によってアンモニア濃度は希釈されている。また、時間経過とともに室内の空間的なアンモニア濃度分布が変化することが確認された。Fig. 13に排気口位置におけるアンモニア濃度の経時変化を示す。漏洩開始からおよそ20分後には、アンモニア濃度がピークに達し、その後減少することが分かった。これは、漏洩を想定したアンモニア水溶液中のアン



(a) 発生開始1分後



(b) 発生開始3分後

Fig. 12 実大空間内のアンモニア濃度分布  
Ammonia Concentration Distribution in Real Space

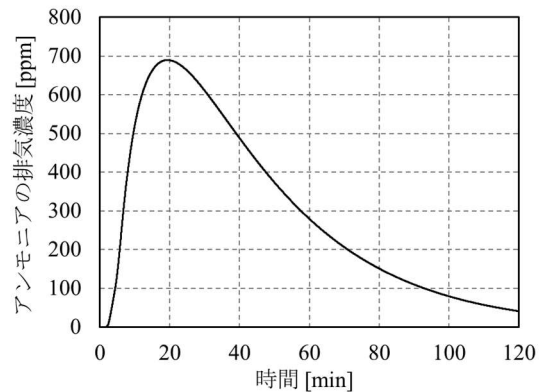


Fig. 13 アンモニアの排気濃度の経時変化  
Change in Ammonia Exhaust Concentration Over Time

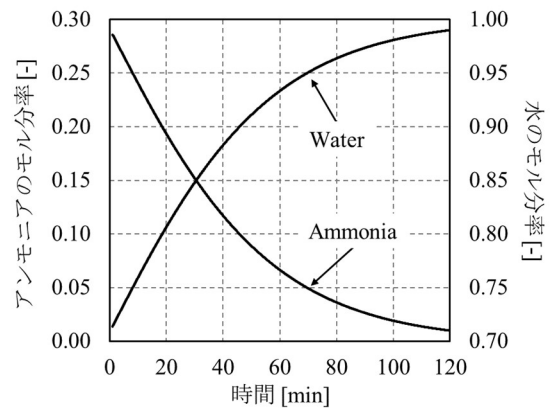


Fig. 14 アンモニアと水のモル分率の経時変化  
Change in the Mole Fraction of Ammonia and Water Over Time

モニアのモル分率が低下し、放散量が減少するためである。Fig. 14にアンモニアと水のモル分率の経時変化を示す。漏洩開始からおよそ120分後には、アンモニアがほとんど放散し、水だけが残っていることが確認された。

## 5. まとめ

本報では、液体化学物質として濃度28wt%のアンモニア水溶液に着目し、液面から発生する化学物質の発生量を予測するための境界モデルを整理し、CFD解析に基づく非定常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蒸散モデルとして、気液界面の気相濃度を混合水溶液濃度と温度の影響を考慮した単純モデルを提案した。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計測し、数値解析精度の検証を実施した。

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値モデルの構築が重要であり、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) 小型ガラスチャンバーを用いた基礎実験において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。
- 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、実験結果を十分な精度で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一定精度で再現可能となることを確認した。
- 4) 実大空間を対象として、化学物質発生の非定常性を考慮したモデルを適用することで、室内に形成される不均一かつ非定常な濃度分布を予測し、作業者の暴露リスクを正確に評価可能となることが示された。

今後は、本手法をリスクレベルの見積もりが難しい各種化学物質に適応することで、暴露リスクを低減する建築計画や設備計画に展開していく予定である。

## 謝辞

本研究の実施にあたり、九州大学の伊藤一秀教授より貴重なご意見を賜りました。記して深甚なる謝意を表す。

## 参考文献

- 1) 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/00000>

- 2) Alicia Murga, Yusuke Sano, Yoichi Kawamoto, Kazuhide Ito: Integrated analysis of numerical weather prediction and computational fluid dynamics for estimating cross-ventilation effects on inhaled air quality inside a factory, *Atmospheric Environment*, Vol. 167, pp. 11-22, 2017.1
- 3) Alicia Murga, Sung-Jun Yoo and Kazuhide Ito: Multi-stage downscaling procedure 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) 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*, Vol. 107, PART.1, pp. 812-820, 2001.1
- 5) Shuzo Murakami, Shinsuke Kato, Kazuhide Ito, Qingyu Zhu: Modeling and CFD Prediction for Diffusion and Adsorption within Room with Various Adsorption Isotherms, *Indoor Air*, Vol. 13, Supplement 6, pp. 20-27, 2003.12
- 6) Yuji Ataka, Shinsuke Kato, Shuzo Murakami, Qingyu Zhu, Kazuhide Ito, Tomohiro Yokota: Study of Effect of Adsorptive Building Material on Formaldehyde Concentrations: Development of Measuring Methods and Modeling of Adsorption Phenomena, *Indoor Air*, Vol. 14, Issue 8, pp. 51-64, 2004.12
- 7) Kazuhide Ito: Experimental and CFD Analyses Examining Ozone Distribution in 2D Model Room with Laminar and Turbulent Flow Field, *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*, Vol. 6, Issue 2, pp. 387-394, 2007.1
- 8) 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, pp. 89-99, 2008.9
- 9) 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, pp. 419-425, 2008.11
- 10) Kazuhide Ito and Hiroshi Harashima: Coupled CFD Analysis of size distributions on indoor secondary organic aerosol derived from ozone / limonene reactions, *Building and Environment*, Vol. 46, Issue 3, pp. 711-718, 2011.3
- 11) Xu, Jing, and Jianshun S. Zhang: An experimental study of relative humidity effect on VOCs' effective diffusion coefficient and partition coefficient in a porous medium, *Building and Environment*, Vol. 46, Issue 9, pp. 1785-94015.html, (参照 2020-1-15)

- 1796, 2011.9
- 12) JIS K 0804: 2014, Gas detector tube measurement system (Length-of-stain type)
  - 13) G. R. Jayaweera and D. S. Mikkelsen: Ammonia volatilization from flooded soil systems: a computer model. I. theoretical aspects, Soil Science Society of America Journal, Vol. 54, No. 5, pp. 1447-1455, 1990.9
  - 14) Jiqin Ni: Mechanistic models of ammonia release from liquid manure: a review," Journal of Agricultural Engineering Research, Vol. 72, Issue 1, pp. 1-17, 1999.1
  - 15) 化学工学会：化学工学便覧, 丸善, 1999
  - 16) 大江修造：物性推算法, データブック出版社, 2002
  - 17) Purnendu K. Dasgupta, Shen Dong: Solubility of ammonia in liquid water and generation of trace levels of standard gaseous ammonia, Atmospheric Environment, Vol. 20, Issue 3, pp. 565-570, 1986.1
  - 18) 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
  - 19) 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