

熱力学エネルギーに基づく多孔質材の熱・水分複合移動モデル

尾崎 明 仁

北九州市立大学国際環境工学部

Numerical Model of Combined Heat and Water Transfer through Porous Materials Based on Thermodynamic Energy

Akihito Ozaki

Assoc. Professor, Ph.D., Faculty of Environmental Engineering
University of Kitakyushu, ozaki@env.kitakyu-u.ac.jp

ABSTRACT: A new thermodynamic energy “water potential” based on the principles of chemical potential of an element of mixed gas is defined as the driving force of gaseous phase water flux. Adhesive power or “capillary action” and a portion of the water potential, is confirmed as the driving force of liquid phase water flux. A numerical model of combined heat and water transfer using the water potential for a coexistence system of gaseous and liquid phase water is introduced and influences of forces such as gravity and pressure on water flux are incorporated from the viewpoint of thermodynamics. A way to estimate diffusivities of gaseous and liquid phase water through porous materials is also shown. Accuracy of the numerical model is demonstrated through a comparison between calculation and experiment for different temperature gradients and water content in a porous material.

1. はじめに

熱・水分複合移動に関する既存の数式モデルの多くは、水分流の駆動力として示量変数(絶対湿度, 含水量などの物質量)と示強変数(温度, 相対湿度などの状態量)を使用している。これらの変数は水分移動に影響する因子ではあるが, 熱力学の観点からは現象を厳密に表現するとは言い難い。本報では熱力学的な状態エネルギーを水分流の駆動力とし, 現象に即した数式モデルを提案する。

化学ポテンシャルを応用して, 基本的な気相・液相水分流の駆動力を「水分ポテンシャル(水蒸気1kgの熱力学エネルギー)」および「不飽和水分ポテンシャル(毛細管の付着力)」として定義する。それらを用いて気相・液相系の熱・水分移動方程式を導出するとともに, 水分移動への応力(重力・静圧)の影響について検討する。また, 気相・液相水分伝導率(水分ポテンシャル勾配に対する水分拡散係数)の測定方法について示す。さらに, 多孔質材の熱・水分移動に関する実験と計算を比較することにより, 数式モデルの精度について検証する。

2. 水分ポテンシャルの定義

ある温度・圧力のもとである物質 1 モルが持つギブス自由エネルギー(仕事をする力で熱力学ポテンシャルともいう)をその物質の化学ポテンシャルという¹⁾。熱力学的な平衡条件は温度・圧力・各成分の化学ポテンシャルが全系で一様である場合に成り立ち²⁾, 非平衡状態には物質系は化学ポテンシャルの低い方向へ変化する

(化学変化のない場合は物質移動する)。化学ポテンシャルを質量的平衡条件の指標(熱力学的状態量)として水分(水蒸気 1kg)に応用したものが水分ポテンシャルである。水分ポテンシャルは水分の平衡関係を表す(気相水分流の駆動力として定義される)状態エネルギーであり, オンサーガーの相反定理³⁾より非等温場でも質量的平衡条件となる(つまり, 水蒸気は水分ポテンシャルの高い方から低い方へ拡散する)ことが証明される。熱力学関数を基に水分ポテンシャルは次のように定義される⁴⁾。

$$\mu_w(p, T) = \mu_w^o(T) + \mu(p) \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mu_w^o(T) = & h_{o, w_{kg}} - Ts_{o, w_{kg}} + c_{p, w_{kg}}(T - T_o) \\ & - Tc_{p, w_{kg}} \ln \frac{T}{T_o} + R_{w_{kg}} T \ln \frac{p_s}{p_o} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\mu(p) = R_{w_{kg}} T \ln \frac{p_w}{p_s} \quad (3)$$

ここで, T_o と p_o は基準とする湿り空気の温度と全圧で, p_s は温度 T の飽和水蒸気圧, p_w はある湿り空気の水蒸気圧である。基準温度 T_o を摂氏 0°C ($=273.15\text{K}$), 基準圧力 p_o を 1 気圧($=1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)とし, 基準エントロピーと基準エントロピーを,

$$h_{o, w_{kg}} - Ts_{o, w_{kg}} = 6.44243 \times 10^5 \quad (4)$$

で与えると, 式(2)は次式で表される。

$$\mu_w^o(T) = 6.44243 \times 10^5 + c_{p,w_{kg}} (T - 273.15) - T c_{p,w_{kg}} \ln \frac{T}{273.15} + R_{w_{kg}} T \ln \frac{p_s}{1.01325 \times 10^5} \quad (5)$$

式(1),(3),(5)が水分ポテンシャル(気相水分流の駆動力)の定義式である。式(1)右辺の第1項 μ_w^o と第2項 μ をそれぞれ「飽和水分ポテンシャル」、「不飽和水分ポテンシャル」と称す。 μ_w^o は温度 T の飽和水蒸気を持つエネルギー、 μ は μ_w^o を基準にした湿り空気中の水蒸気のエネルギー(水蒸気圧 p_v の空気を飽和水蒸気圧 p_s に至るまで圧縮した場合の仕事量に相当)であり、水分ポテンシャルは両ポテンシャルの和として表される。

なお、ケルビン式を用いれば μ と含水率(細孔径分布から算出される)の一義的な関係が導かれる⁵⁾。

$$\mu = R_{w_{kg}} T \ln \left(\frac{p_v}{p_s} \right) = - \frac{2\gamma}{r_c \rho_{lw}} \cos \theta \quad (6)$$

ここで、 r_c は細孔半径 [m]、 γ は液水の表面張力 [J/m²]、 ρ_{lw} は液水の比重 [kg/m³]、 θ は液水のメニスカスの接触角 [=0°]である。多孔質材内部は空隙(毛細管)の付着力により、湿度上昇にともない細い毛細管から太い毛細管(付着力が小さい)へ次第に保水される。付着力の影響が非常に小さい完全飽和状態には、毛管水は自由水($\mu = 0$)となる。つまり、不飽和水分ポテンシャル μ は凝集力(自由水の表面張力)と付着力のポテンシャル差で、液相水分の駆動力を意味する。

3. 熱・水分複合移動モデル

3.1 水分収支

毛細管多孔質材内の水分収支式は、質量保存より次式で表される。

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla J_w = 0 \quad (7)$$

ここで、 W は単位容積当たりの水分重量、 J_w は単位面積当たりの水分流量である。水分への重力等による応力の影響を無視すると、気相水分流 j_{gw} の駆動力は水分ポテンシャル $\mu_w (= \mu_w^o + \mu)$ 、液相水分流 j_{lw} の駆動力は不飽和水分ポテンシャル μ になるので、 J_w は気相・液相水分流の和として式(8)で与えられる。

$$J_w = j_{gw} + j_{lw} = -\lambda'_g \nabla \mu_w - \lambda'_l \nabla \mu \quad (8)$$

λ'_g と λ'_l はそれぞれ μ_w 勾配と μ 勾配に対する水分拡散係数(毛細管多孔質材の水分拡散係数で気相水分伝導率、液相水分伝導率と称す)である。なお、 λ'_g は含水量が少ない(太い毛細管が保水していない)常湿域では定数として近似できるのに対し、 λ'_l は含水量に依存した値である。 W は多孔質材内の気相・液相水分の

和として次式で求められる。

$$W = \rho_{gw} \psi + \rho_{lw} \phi \quad (9)$$

ψ と ϕ は多孔質材の空隙率と容積含水率で、 ρ_{gw} と ρ_{lw} は容積絶対湿度と液水の比重である。式(8),(9)を式(7)に代入すると、

$$\frac{\partial \rho_{gw} \psi}{\partial t} + \frac{\partial \rho_{lw} \phi}{\partial t} = \nabla \lambda'_g \nabla \mu_w + \nabla \lambda'_l \nabla \mu \quad (10)$$

が導かれる。なお、式(10)は空隙空気と固体実質部の水分収支式(11),(12)の和として与えられる。

$$\frac{\partial \rho_{gw} \psi}{\partial t} = \nabla \lambda'_g \nabla \mu_{w,v} + A_s \alpha'_s (\mu_{w,s} - \mu_{w,v}) \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho_{lw} \phi}{\partial t} = \nabla \lambda'_l \nabla \mu_s - A_s \alpha'_s (\mu_{w,s} - \mu_{w,v}) \quad (12)$$

A_s は単位容積当たりの空隙空気と固体実質部の接触面積、 α'_s は空隙内の水分ポテンシャル差に対する水分伝達率、 $\mu_{w,v}$ と $\mu_{w,s}$ は空隙空気と固体実質部表面の水分ポテンシャル、 μ_s は凝集力と付着力のポテンシャル差(毛管応力ポテンシャル)で、式(11),(12)の右辺第2項はそれぞれ空隙内の吸着量・脱着量を表す。通常は局所平衡 $\alpha'_s = \infty$ と仮定できるので $\mu_{w,v} = \mu_{w,s} = \mu_w$ および $\mu_s = \mu$ となり式(10)が導かれる。式(10)の左辺第2項および式(12)の左辺は、 ϕ を μ_w の関数とし、さらに式(1)を用いれば、

$$\frac{\partial \rho_{lw} \phi}{\partial t} = \rho_{lw} \left(\frac{\partial \phi}{\partial \mu_w^o} \frac{\partial \mu_w^o}{\partial t} + \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} \right) \quad (13)$$

となる。ただし、 $\partial \phi / \partial \mu_w^o = 0$ となるので ϕ は μ の関数として与えられ次式が導かれる。

$$\frac{\partial \rho_{gw} \psi}{\partial t} + \rho_{lw} \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} = \nabla \lambda'_g \nabla \mu_w + \nabla \lambda'_l \nabla \mu \quad (14)$$

また、 $\rho_{gw} \ll \rho_{lw}$ であるので、空隙が少ない一般材料では気相水分の蓄積量 $\partial \rho_{gw} \psi / \partial t$ は無視できて式(15)が得られる。

$$\begin{aligned} \rho_{lw} \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial t} &= \nabla \lambda'_g \nabla \mu_w + \nabla \lambda'_l \nabla \mu \\ &= \nabla \lambda'_g \nabla \mu_w^o + \nabla \lambda'_g \nabla \mu + \nabla \lambda'_l \nabla \mu \end{aligned} \quad (15)$$

$\partial \phi / \partial \mu$ は材料の吸放湿の程度を表す湿気容量($\phi - \mu$ 曲線の勾配)である。温度を既知とすると μ_w^o も既知となるので、式(15)は未知数 μ に関する方程式となる。

3.2 熱収支

熱収支式は、単位容積当たりの多孔質材内のエンタルピー H 、伝導と水分流による熱流 J_H を用いて次式で表される。

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla J_H = 0 \quad (16)$$

式(16)は次のように変形できる。

$$\frac{\partial C\rho T}{\partial t} + (c_{gw}j_{gw} + c_{lw}j_{lw})\nabla T = \nabla\lambda\nabla T + r_v \cdot r_{gl} \quad (17)$$

ここで、 C と ρ は気相・液相水分を含む材料の比熱と比重、 c_{gw} と c_{lw} は気相・液相水分の比熱、 λ は材料の熱伝導率(常湿域では定数)、 r_v は相変化熱(気相水分と液相水分のエンタルピー差で、多分子吸着水の吸着熱と等しい)である。 r_{gl} は多孔質材内の単位容積当たりの気相・液相水分の相変化量で式(18)で与えられる。

$$r_{gl} = \nabla\lambda'_g\nabla\mu_w - \frac{\partial\rho_{gw}\psi}{\partial t} \quad (18)$$

したがって、熱収支式は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial C\rho T}{\partial t} + (c_{gw}j_{gw} + c_{lw}j_{lw})\nabla T \\ = \nabla\lambda\nabla T + r_v \left(\nabla\lambda'_g\nabla\mu_w - \frac{\partial\rho_{gw}\psi}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

j_{gw} は非常に少ないので $(c_{gw}j_{gw})\nabla T$ は無視できる。また、高温の場合を除けば ρ_{gw} は極めて小さく、一般材料の空隙率 ψ は小さいので $\partial\rho_{gw}\psi/\partial t$ も無視できて式(20)が得られる。

$$\frac{\partial C\rho T}{\partial t} + (c_{lw}j_{lw})\nabla T = \nabla\lambda\nabla T + r_v\nabla\lambda'_g\nabla\mu_w \quad (20)$$

3.3 境界条件

境界条件は、式(21)、(22)で与えられる。

$$-\lambda'_g \frac{\partial\mu_w}{\partial n_v} = \alpha'(\mu_{w,a} - \mu_{w,s}) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} - r_v \cdot \lambda'_g \frac{\partial\mu_w}{\partial n} = \alpha_c(T_a - T_s) \\ + r_v \cdot \alpha'(\mu_{w,a} - \mu_{w,s}) + q_s \end{aligned} \quad (22)$$

ここで、 n_v は境界面の内向き法線ベクトル、 α' は水分ポテンシャル差に対する水分伝達率、 α_c は温度差に対する対流熱伝達率、 $\mu_{w,a}$ 、 $\mu_{w,s}$ と T_a 、 T_s は空気と境界面の水分ポテンシャルと温度、 q_s は放射受熱量である。

4. 水分移動への応力の影響

上述したように、気相・液相水分は基本的には水分ポテンシャルおよび不飽和水分ポテンシャルの平衡関係によって移動するが、ポテンシャルが同じでも重力等の応力が働く場では応力分布(場のエネルギー分布)によって水分移動する。各種応力(ここでは外力・内力を応力と総称する)はポテンシャルの一種なので、その応力が持つポテンシャルと仕事をする力(エネルギー)の関

係を導けば、対象とする場のエネルギー分布から水分移動への影響が考慮できる。つまり、水分ポテンシャルに応力によるエネルギー(応力ポテンシャルと称す)を加算すれば応力場におけるエネルギー平衡を表現できる。例えば、重力場で圧力分布のある系の応力ポテンシャル F は式(23)で表される⁶⁾。

$$F = gz + p\bar{V}_w \quad (23)$$

ここで、 g は重力加速度、 z は基準位置からの高さ、 $\bar{V}_w$ はモル体積を水の分子量で除した値である。なお、 $p\bar{V}_w$ は式(24)で与えられる。空隙間の差圧により空気移動が生じて p が変化したとしても、同時に $\bar{V}_w$ も変化するため、式(24)は常に成り立つ。

$$p\bar{V}_w = R_{w,kg} T \quad (24)$$

空隙空気に応力が働くと仮定するとそれと平衡する固体実質部にも同じ応力が働くので、気相水分と液相水分の駆動力 μ_w と μ にそれぞれ応力ポテンシャル F を加算すれば、応力を考慮した熱・水分複合移動方程式が導かれる。式(15)、(20)に応力ポテンシャルを加えて式(25)、(26)が得られる。

$$\begin{aligned} \rho_{lw} \frac{\partial\phi}{\partial\mu} \frac{\partial\mu}{\partial t} = \nabla\lambda'_g\nabla(\mu_w + F) + \nabla\lambda'_l\nabla(\mu + F) \\ = \nabla\lambda'_g\nabla\mu_w^o + \nabla\lambda'_g\nabla(\mu + F) + \nabla\lambda'_l\nabla(\mu + F) \end{aligned} \quad (25)$$

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} + (c_{lw}j_{lw})\nabla T = \nabla\lambda\nabla T + r_v\nabla\lambda'_g\nabla(\mu_w + F) \quad (26)$$

5. 気相・液相水分の拡散係数

気相水分伝導率 λ'_g は定常の一次元流れにおける平面材料の気相水分流 $q_{g,w}$ と材料両面が接する空気の水分ポテンシャル $\mu_{w,a}$ を測定すれば次式から簡単に求められる(JIS Z0208:カップ法と同じ原理)。

$$q_{w,g} = -\lambda'_{g,l}(\mu_{w,a,2} - \mu_{w,a,1}) \quad (27)$$

$$\lambda'_{g,l} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha'_1} + \frac{\Delta x}{\lambda'_g} + \frac{1}{\alpha'_2}} \quad (28)$$

ここで、 $q_{w,g}$ は気相水分流 [kg/(m²・s)]、 Δx は材料の厚み [m]、 α'_1 、 α'_2 は材料両表面の水分伝達率[kg/(m²・s・J/kg)]、 λ'_g は気相水分伝導率 [kg/(m・s・J/kg)]、 $\lambda'_{g,l}$ は気相水分貫流率 [kg/(m²・s・J/kg)]、 $\mu_{w,a,1}$ 、 $\mu_{w,a,2}$ は材料が接する空気の水分ポテンシャル [J/kg]である。

材料の不飽和水分ポテンシャルを直接測定することは困難なため、液相水分伝導率は一般には容積含水率勾配に対する水分拡散係数と平衡含水率($\phi - \mu$ 関

係)から求められる。容積含水率を用いれば等温で定常の一次元水分流は式(29)で表されるので、材料内の水分流 q_w と含水率勾配 $\partial\phi_{vol}/\partial x$ (基準長さ Δx ごとの容積含水率)を測定すれば水分拡散係数 D_w [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^3/\text{m}^3)$]および水分伝導率 λ' [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{J}/\text{kg})$]が算出できる。ただし、 D_w と λ' は気相・液相水分の共存水分流に対する値である。

$$q_w = -D_w \frac{\partial\phi}{\partial x} = -\lambda' \frac{\partial\mu}{\partial x} \quad (29)$$

$$\lambda' = D_w \frac{\partial\phi}{\partial\mu} \quad (30)$$

液相水分伝導率 λ'_l [$\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{J}/\text{kg})$]は共存水分伝導率 λ' と気相水分伝導率 λ'_g の差として求められる。つまり、水分伝導率には次の関係がある。

$$\lambda' = \lambda'_g + \lambda'_l \quad (31)$$

気相水分伝導率は含水量(液水で塞がれていない毛细管経路)に応じて変化する。水蒸気の拡散量が細孔径のみに依存すると考えれば、高湿域の気相水分伝導率 $\lambda'_{g,h}$ は高湿域と常湿域の空隙率の比 ψ_h/ψ_m と常湿域の気相水分伝導率 $\lambda'_{g,m}$ の積として定義できる。

$$\lambda'_{g,h} = \lambda'_{g,m} \frac{\psi_h}{\psi_m} \quad (32)$$

6. 熱・水分複合移動モデルの検証

6.1 実験方法

温度勾配に基づく試料の含水率分布を測定し、熱・水分複合移動モデルによる計算値と比較する。恒温恒湿器(相対湿度 75%, 90%)で養生した試料(珪酸カルシウム, 各 25×50×80mm)を完全に断湿して、試料両端を銅板(加熱面「面状発熱体」と冷却面「恒温水槽」)で挟み、それ以外の面は断熱した。実験毎に 4 体の試料を使用し、実験開始(加熱・冷却)から 7, 14, 21 日目に試料を取り出して平均含水量を測定した。14 日目と 21 日目の結果はほぼ等しく 14 日以降は定常状態であると考えられる。ここでは 21 日目の結果について、試料 2 体の長さ 20mm ごとの平均含水率を示す。

6.2 計算値と測定値の比較

図 1, 2 に温度と含水率の計算値と測定値を示す。水分伝導率は前節の方法で求めた。図中の実線は式(25), (26)による計算値(温度勾配にともなう圧力分布を考慮)、破線は式(15), (20)による計算値(圧力分布を無視)である。また、白シンボルは測定値(長さ 20mm の平均)、黒シンボルは式(25), (26)の計算値の平均(測定値と同区間)である。圧力分布を無視した計算値は、温度の高い部分では含水率を大きく、温度の低い部分では含水率を小さく見積もる。特に、中含水域の計

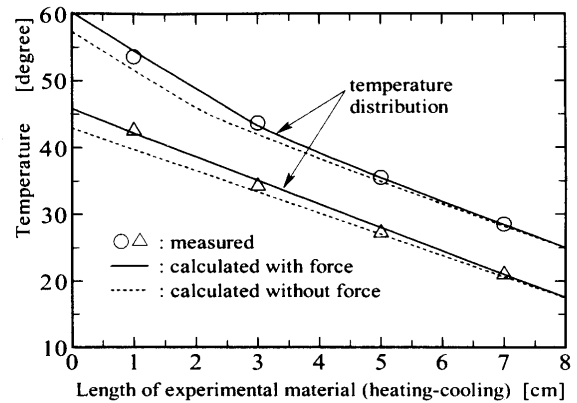


Fig.1 Distribution of temperature

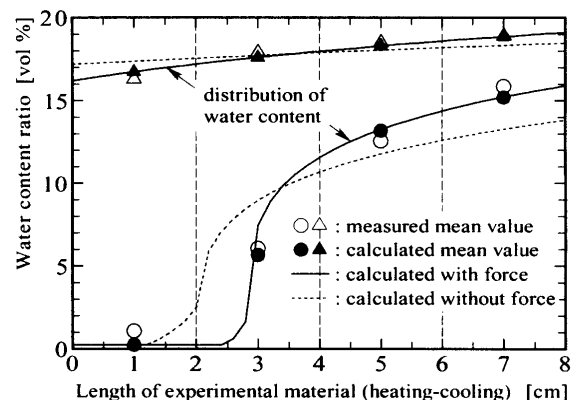


Fig.2 Distribution of water content

算誤差は高含水域に比べて大きく、中含水域では圧力分布の影響を無視できない。これに対して、圧力分布を考慮した計算値は中・高含水域とも温度と含水率のいずれも測定値と良く一致する。

7. むすび

気相・液相水分流の駆動力を熱力学的状態エネルギーとして定義し、水分のエネルギー平衡から応力(外力・内力)の影響を考慮した熱・水分複合移動方程式を導くとともに、水分拡散係数(水分伝導率)の測定方法を示した。さらに、実験と計算を比較して数式モデルの精度についてを検証し、提案式は熱移動と水分移動の連成現象を良く捕捉することを明らかにした。

参考文献

- 1) 小出昭一郎:基礎物理学 2 熱学, 東京大学出版会, 1993
- 2) 妹尾 学:不可逆過程の熱力学序論, 東京化学同人, 1964
- 3) Katchalsky, A. and Curran P. F.:生物物理学における非平衡の熱力学, みすず書房, 1975
- 4) 尾崎明仁, 渡邊俊行, 他:水分ポテンシャルによる湿気移動解析—湿流の駆動力, 日本建築学会計画系論文集, 第 488 号, pp.17-24, 1996
- 5) 近藤精一, 他:吸着の化学, 丸善, 1995
- 6) Ozaki, A., Watanabe, T., et al., "Analysis of Moisture Transfer by Water Potential", Journal of Architecture, Planning and Environmental Engineering, Architectural Institute of Japan, No.488, 17-24, 1996