

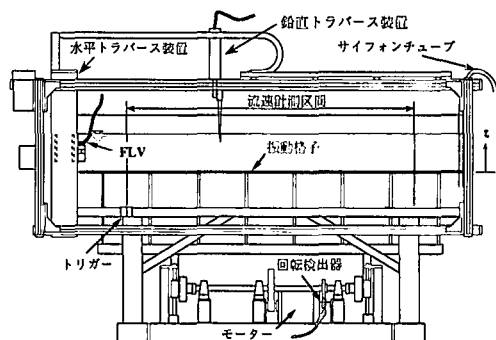
微小酸素電極を用いたガス交換機構に関する実験的研究

中村 由行* ・ 村井 大亨** ・ 小松 利光***
油島 栄蔵**** ・ 井上 徹教***** ・ 柴田 敏彦*****

1. 緒 言

水表面を通しての物質輸送量を定量的に評価することは、曝気装置の設計等環境工学的な問題に対して、また地球温暖化に関連して大気海洋間の炭酸ガス交換率を正確に算定する上でも極めて重要である。海岸工学の分野においても、主として碎波帯におけるガス交換速度の研究が、造波水槽を用いて行われている（例えば角野ら、1995；細井ら、1983）。竹原・江藤（1993）は、水表面での気体輸送に関する既往の研究を整理し、物質交換メカニズムに関しては未だ不明な点が多く、輸送量を正確に予測・評価するまでには至っていないと結論づけている。その最大の理由は、濃度が急激に変化する領域が高々水表面下1 mm 程度までの範囲内であり、従来の方法ではこの領域の観察や物理量の測定が困難であったからである。そのため、これまでの気体輸送係数 K_L の算定においては、下層の様な濃度の水を採取し、長時間の濃度変化から K_L の値を評価する手法が用いられてきたため、 K_L のマクロな値しか計測できなかった。

しかしながら最近、計測法を開発することによってこの問題を克服しようとする試みが行われ始めている。一つは蛍光塗料を用いた可視化の試みであり、Asher・Pankow（1991）は CO_2 の吸収によって水中の pH が減少すると蛍光光度が低下することを利用して、 CO_2 の吸収や表面更新の様子を観察している。また、江藤・竹原ら（1992）は微細粒子や蛍光染料を用いて、水面に渦輪が衝突するときの渦輪の崩壊過程や水表面薄層の連行過程を可視化している。他の試みは、先端の径が数ミクロン程度の微小な電極を用いて、薄い濃度境界層内の溶存ガス濃度を直接計測しようとするものであり、Jirka らの一連の研究がある（Jirka・Ho, 1990；Chu・Jirka, 1992）。微小電極を用いた計測は、我が国においても水・堆積物界面近傍（中村ら、1996）や、生物膜（岡部ら、1996；



図一 振動格子実験水槽

大橋ら、1996）に対して行われ始めており、濃度の微細構造に関する新たな知見が提供されつつある。そこで本研究では乱れをコントロールしやすく、かつ乱れの情報が得やすい振動格子乱流場を対象として、微小酸素電極を用いた水表面付近の DO 濃度分布の測定を行い、ガス交換機構に関する基本的な知見を得ることを試みた。

2. 実験装置および方法

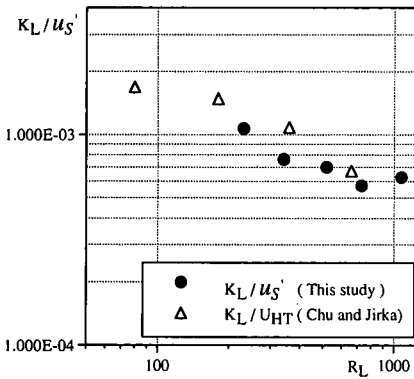
2.1 実験装置

a) 振動格子水槽

本実験で用いた装置の概要を図一に示す。水槽は長さ 200.0 cm、高さ 50.0 cm、幅 25.0 cm のアクリル製で、角柱正方格子（メッシュサイズ $M=4.418$ cm、棧幅 $d=0.884$ cm、 $M/d=5.0$ ）を水槽底部から 20.0 cm 上方に取り付け、これを鉛直に振動させることにより乱れを発生させた。水槽内の水は水道水を用いた。

振動格子乱流場に形成される濃度境界層の直接計測は、すでに Chu・Jirka（1992）によって行われている。彼らは熱膜流速計と微小酸素電極を用い、それぞれのプローブを単独に用いた場合の乱れ成分の測定と、同時測定による乱流フラックスの計測を共に行っている。乱れの空間スケールを求めるため、これらのプローブを回転支持台に取り付け、水中で回転させながら計測を行っている。微小酸素電極自身は先端径が数 μm と細いため、水中で攪乱することによる直接の影響は無視できるとしている。問題は熱膜プローブの径が 0.153 mm と大きく、

* 正 会 員 工博 九州大学助教授 工学部建設都市工学科
** 学生会員 九州大学大学院 工学研究科修士課程
*** 正 会 員 工博 九州大学教授 工学部建設都市工学科
**** 正 会 員 工博 大林組(株)
***** 学生会員 九州大学大学院 工学研究科博士課程
***** 正 会 員 九州大学工学部 技官

図-11 無次元ガス交換速度の R_L 数依存性

い点を除いて、ほぼ $R_L^{-0.5}$ に比例することがわかる。しかしながら、Chu・Jirka (1990) の実験値と比較すると本実験による K_L の方が小さめである。この一因として Sc 数の違いによる影響が考えられる。Fortescue・Pearson (1967) は large eddy がガス交換機構に対して支配的であると仮定して、半経験的に次式を導いている。

$$K_L/u_s' = \beta R_L^{-0.5} \times Sc^{-0.5} \dots\dots\dots (4)$$

但し、 β は無次元定数である。そこで、無次元ガス交換速度 K_L/u_s' を $R_L^{-0.5} \times Sc^{-0.5}$ に対してプロットしたものが図-12 である。図-12 から、本実験データは上式によく一致することが確認できる。このことから、本実験範囲内ではガス交換は large eddy により支配されていると結論できる。

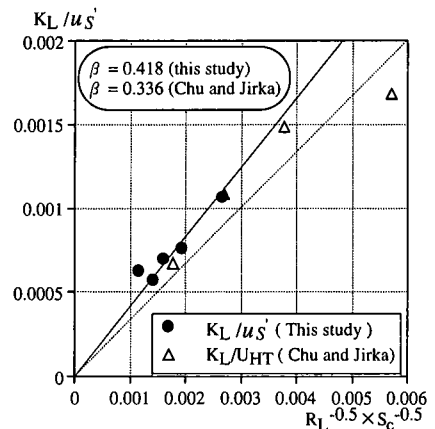
4. 結 言

本研究で得られた知見をまとめると以下の様になる。

- (1) 本実験では微小酸素電極を用いて水表面近傍領域の詳細な DO 濃度分布測定を行った。
- (2) 濃度境界層厚さ及び無次元ガス交換速度が、 $R_L^{-0.5} \times Sc^{-0.5}$ に比例した。
- (3) 以上から、本実験範囲内では large eddy がガス交換に対して支配的であると考えられる。

参 考 文 献

- 江藤剛治・竹原幸生・岸田義広 (1992): 水表面に衝突する液滴の可視化, 可視化情報, Vol. 12, pp. 215-218.
- 大橋晶良・原田秀樹・渡辺 亮 (1996): 微小電極と数学的モデルによる嫌気性微生物グラニュール内の基質濃度と pH プロファイルの評価, 環境工学研究論文集, Vol. 33, pp. 235-245.
- 岡部 聡・安田岳雄・佐藤 久・渡辺義公 (1996): 混合培養系生物膜内の懸濁粒子の挙動に関する基礎的研究, 環境工学研

図-12 無次元ガス交換速度の $R_L^{-0.5} \times Sc^{-0.5}$ 依存性

究論文集, Vol. 33, pp. 103-114.

- 角野昇八・斉藤 満・山西和也 (1995): 海浜の碎波による酸素取り込み機能に関する実験的再考察, 海岸工学論文集, 第42巻, pp. 1181-1185.
- 竹原幸生・江藤剛治 (1993): 水表面での気体輸送に関する研究の現状, 土木学会論文集, No. 461/II-22, pp. 1-10.
- 中村由行・井上徹教・Fatos Kerciku・左山幹雄 (1996): 微小酸素電極を用いた濃度境界層の微細構造の把握, 海岸工学論文集, 第43巻, pp. 1081-1085.
- 細井由彦・村上仁士・大東正男 (1983): 崩れ波碎波による再曝気に関する研究, 第30回海岸工学講演会論文集, pp. 551-555.
- 油島栄蔵 (1997): 振動格子乱流場の乱流構造に関する基礎的研究, 九州大学工学研究科修士論文, p. 49.
- Asher, W. E. and J. F. Pankow (1991): The effect of surface films on concentration fluctuations close to a gas/liquid interface, Air-water mass transfer, ASCE, pp. 68-80.
- Brumley, H. B. and G. H. Jirka (1988): Air-water transfer of slightly soluble gases: turbulence, interfacial processes and conceptual models, Physico-Chem. Hydrodyn., Vol. 10, No. 3, pp. 295-319.
- Chu, C. H. and G. H. Jirka (1992): Turbulent gas flux measurements below the air-water interface of a grid-stirred tank, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 35, No. 8, pp. 1957-1968.
- Fortescue, G. E. and J. R. Pearson (1967): On gas absorption into a turbulent liquid, Chem. Eng. Sci., Vol. 22, pp. 1163-1176.
- Hopfinger, E. J. and J. A. Toly (1976): Spatially decaying turbulence in a grid-stirred tank, J. Fluid Mech., Vol. 78, pp. 155-175.
- Jirka, G. H. and A. W.-K. Ho (1990): Measurements of gas concentration fluctuations at water surface, J. Hydraulic Engineering, ASCE, Vol. 116, pp. 835-847.
- Lewis, W. K. and W. G. Whitman (1924): Principles of gas absorption, Ind. Eng. Chem., Vol. 16, pp. 1215-1220.

DO 飽和濃度 C_s 、および bulk 濃度 C_b を用いて無次元化し、さらに深さ Z' は次式を満たす定数 Z_0 で無次元化した。

$$(C - C_b)/(C_s - C_b) = \exp(Z'/Z_0) \dots \dots \dots (3)$$

図-7 において、各条件毎に、4 回の測定値(無次元換算値)を平均してプロットしてある。図によると、濃度および水深を無次元化することにより、振動条件が異なる場合にもほぼ同一の曲線で表現できることがわかる。

同様の操作を DO 濃度の“乱れ”成分の鉛直分布に対して行ったものが図-8 である。図-8 より“乱れ”成分は水表面より下方 ($Z' = -Z_0$) で最大値をとることがわかる。但し、濃度電極の時間応答性を考えると、正確な濃度変動成分は測定できていないものと考えられる。従って図-8 における“乱れ”は、定性的傾向についてのみ議論できるものと考えられる。

3.3 濃度境界層の厚さ

図-9 は様々な鉛直スケール (Z_0, δ, L_D) を乱流レイノルズ数 R_L に対してプロットしたものである。 $\delta (=D/K_L)$ は Lewis・Whitman (1924) の境界膜説に基づく厚さである。 Z_0 は Chu・Jirka (1992) が式 (3) で定義したスケールである。 $L_D (=2L_w R_L^{-0.5} S_c^{-0.5})$ は拡散境界層厚さと呼ばれ、表面更新説の考え方に基づく濃度境界層厚さである (Brumley・Jirka, 1988)。図-9 によると各層厚はレイノルズ数の増加に伴い減少傾向にあることがわかる。また図中には Chu・Jirka (1992) の測定値もプロットされている。彼らの測定値は Z_0 を除いて本実験の結果とよく一致していることがわかる。

図-10 は上記の各スケールを、水表面の代表長さスケールである L_w' を用いて無次元化したものを、 $R_L^{-0.5} \times S_c^{-0.5}$ に対してプロットしたものである。図-10 によると各スケールは $R_L^{-0.5} \times S_c^{-0.5}$ に比例することがわかる。また、本実験結果は Z_0 を除いて Chu・Jirka (1990) のデータと傾向がよく一致していることがわかる。

水表面での全フラックスは分子拡散によるフラックスと乱流拡散に基づくフラックスに分けられる。二つのスケールの比 δ/Z_0 は全フラックスに対する分子拡散の寄与を表すため、理論的には 1 以下となるべき量である。Chu・Jirka のデータはいずれの結果も $\delta/Z_0 > 1$ となっており、矛盾がある。これに対し著者らのデータはこの比が約 0.6 であり、全フラックスの約 6 割が分子拡散の寄与であることを示している。

3.4 気体輸送係数 K_L

気体輸送係数 K_L は $C_s - C_b$ の対数を時間に対してプロットしたときの、回帰直線の傾きから算出できる。図-11 は無次元ガス交換速度 K_L/u_s' を乱流レイノルズ数 R_L に対してプロットしたものである。この図によると K_L/u_s' は乱流レイノルズ数に依存し、 R_L がもっとも大き

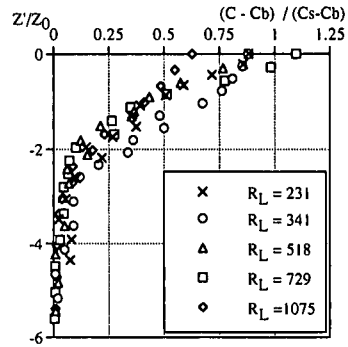


図-7 無次元化した DO 濃度分布

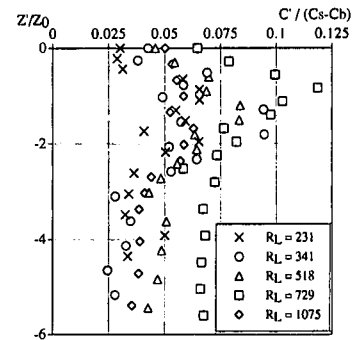


図-8 無次元化した DO 濃度の“乱れ”成分分布

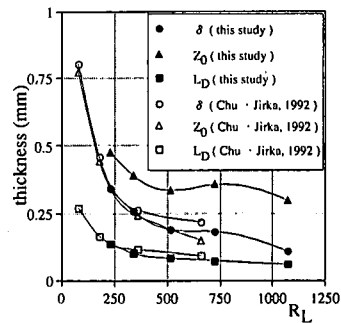


図-9 各鉛直スケールの R_L 数依存性

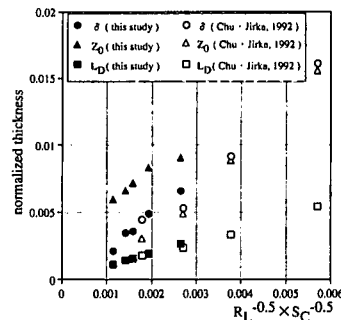


図-10 各鉛直スケールの $R_L^{-0.5} \times S_c^{-0.5}$ 依存性

$$u' = 0.27 f S^{1.5} M^{0.5} Z^{-1} \dots\dots\dots (1)$$

$$l_u = 0.132 Z - 0.359 \dots\dots\dots (2)$$

ここで u' , l_u は水平速度乱れ成分および水平速度の（縦方向）積分長さスケールであり、 Z は格子の中心からの高さである。従来の正方形水槽での結果と比較すると（例えば Hopfinger・Toly, 1976）， u' が Z に逆比例し、 l_u が Z に比例して変化するという傾向は変わらないが、各々の式の係数値が異なっている。そのため、水表面近傍における乱流特性量も明らかな差異が見られる。従来の研究により、気体輸送係数 K_L は乱れの変化に敏感であることが見出されているため、ガス交換速度が装置の特性によって異なることが予想される。そこで以降のデータ整理においては、式（1）および（2）において、それぞれ $Z = Z_s$ （水表面）と置いた値を u'_s , $L_{\omega'}$ とした。

a) 流速の測定

流速の測定には FLV (Fiber Laser Velocimeter) を使用し、それを水平方向に一定速度 (22.0 cm/s) で滑らかに走行させながら乱れの計測を行った。FLV により得られた出力信号を、時間間隔 $\Delta t = 1/1000$ s で A/D 変換し、8192 個のデータとして収録した。この測定を同一水平面内において 20 回ずつ繰り返し、乱れの統計量は 20 回のアンサンブル平均をとることにより決定した。同一平面内での測定においては空間的に同一区間のデータ収集を可能とさせる装置（トリガー）を使用した。この測定から振動格子水槽内の乱れ特性量 (u' , w' , etc.) を求めた。

b) 微小酸素電極を用いた DO 濃度分布測定

微小酸素電極を用いた DO 濃度分布の測定は、水表面から 30 mm までの範囲を 60~100 分毎に合計 4 回行った。最小測定間隔 Δz は 100 μ m とした。一測点あたりの測定時間は 30 秒とし、鉛直方向に 21 測点の測定を行った。従って 1 回の濃度分布測定に約 10 分を要したが、以後の解析においては時間経過の影響は無視でき得るもの

と考えた。

電極から得られた信号はピコアンメーター (Keithley 486 改良型 Picoammeter) により増幅された後、TEAC 社 DR-F2a によってサンプリング間隔 $\Delta t = 1/1000$ s で A/D 変換され、8192 個のデータとしてフロッピーディスクに取り込まれた。ディスクに取り込まれたデータは、キャリブレーションで得られた (DO 濃度) - (電圧) の関係式により DO 濃度に変換された。

3. 実験結果および考察

3.1 乱れの空間特性

水槽内の流速の乱れ成分 (u' , w') の測定結果の一例 ($R_L = 729$) を図-4 に示す。本実験で使用した振動格子水槽内の乱流構造に関しては、油島 (1997) によって詳細な計測が行われている。図-4 には油島の実験結果もあわせてプロットしているが、本実験値によく一致している。また、図-5 は油島 (1997) によって計測された、水槽内の積分長さスケールの空間特性である（但し、 $Z_s = 25$ cm の場合）。図より乱流速度スケール u' および長さスケール l_u はそれぞれ式（1）および（2）で表されることがわかる。

3.2 濃度分布

一例として、実験 No. 4 ($R_L = 729$) における水表面近傍領域の DO 濃度分布の時間変化を図-6 に示す。ここで、 Z' 軸は水表面を原点として鉛直上向きを正にとった。グラフにおける時間 t は、振動を開始してから各々の濃度分布測定を始めるまでの時間を示したものである。この図より時間の経過とともに DO 濃度が増加していく様子が確認できる。また、濃度境界層厚さは約 1 mm であり、それ以下では濃度がほぼ一様であることがわかる。

図-7 は、異なる 5 つの振動条件における DO 濃度測定結果をまとめてプロットしたものである。但し濃度は

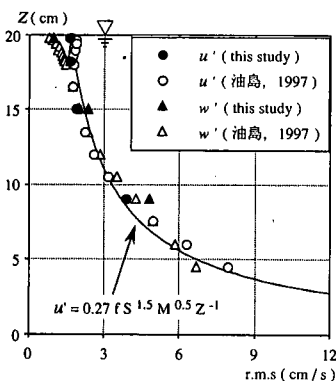


図-4 乱れ強度の鉛直分布 ($R_L = 729$)

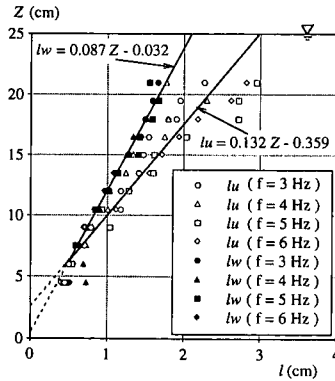


図-5 水槽中の積分長さスケールの分布 (油島, 1997)

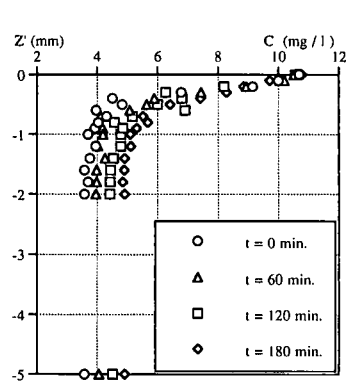


図-6 DO 濃度分布の時間変化 ($R_L = 729$)

境界層厚さに比べて無視できない大きさを持つことである。特に同時計測の際には、熱膜プローブが濃度分布計測に影響を与えないよう1 mm ほど両プローブの間隔を開け、かつ濃度プローブが常に先頭を走る方向に回転を与えている。しかしながら、プローブ同士の間隔が広いと、水表面極近傍の小スケールの変動成分の相関に対して信頼性が失われる。事実、彼らの計測結果を見ると乱流フラックスの直接計測値 $w'c'$ と bulk 濃度の時間変化から求められたフラックス J にかなりの差が認められる。

以上の問題は、非接触型のレーザー流速計を用いることで改善されるものと考えられる。本研究ではレーザー流速計 (FLV) のプローブを水槽の外側で水平トラバースし、非接触のまま乱れを計測できる横長の装置を用いた。振動の影響を避けるため、トラバース装置は水槽に独立して設置した。

b) 微小酸素電極

本実験で使用した微小酸素電極 (ダイヤモンドゼネラル社製, 737 Clark Style Oxygen Microelectrode) を図-2 に示す。先端の径は $5 \sim 10 \mu\text{m}$ で、時間応答性は $1 \sim$ 数秒である。微小酸素電極は電極表面で還元された DO が引き起こす電流を感知して DO 濃度を測定する原理になっている。

図-3 に示すように、水平トラバース装置に鉛直トラバース装置を取り付け、さらに鉛直トラバース装置に微小酸素電極を固定して、濃度計測を行った。用いた鉛直トラバース装置は電動シリンダー (オリエンタル・モーター CPMS151B-05D) を主体にしたものであり、予め作動時間・鉛直トラバース間隔をそれぞれ 1 s , $1 \mu\text{m}$ 単位でプログラムすることにより、自動計測することができる。

2.2 実験方法

水槽に、所定の位置まで水を満たし、 N_2 ガスを約 120 分バブリングすることによって、溶存酸素濃度を約 3 mg/l 程度に下げてから実験を開始した。振動開始後 $60 \sim 120$ 分毎に DO 濃度分布の詳細な計測を実施した。流速の測定は、振動開始後ランダムな時間に計測した。実験開始前・終了後には、サイフォンチューブを用いて水槽内の水をフランビンに採水し、滴定によって DO 濃度を求め微小酸素電極の校正に用いた。

本実験条件を表-1 に示す。 f , S はそれぞれ格子の振

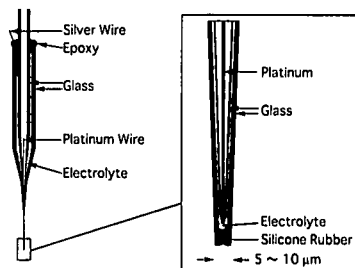


図-2 微小酸素電極

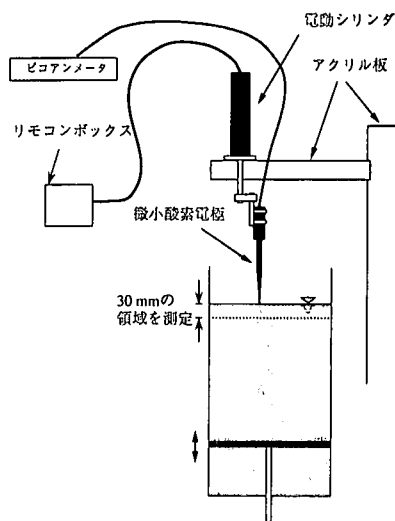


図-3 鉛直トラバース装置

動数、ストロークである。乱流レイノルズ数 R_L は $R_L = 2u_s' L_\infty' / \nu$ により算出した。ここで u_s' , L_∞' は水表面における代表速度スケールおよび代表長さスケールで、 ν は水の動粘性係数、 Z_s は格子の振動の中心 ($Z=0.0 \text{ cm}$) から水表面までの距離である。本研究では全実験を通じて $Z_s=20.0 \text{ cm}$ とした。 Sc はシュミット数と呼ばれ、 $Sc = \nu/D$ である。ここで、 D は分子拡散係数である。

油島 (1997) は同じ実験装置を用いて乱れ速度や乱れの積分スケールの空間分布を詳細に求め、水面の影響を受けない領域において、それぞれ以下のように表されることを見出した。

表-1 実験条件

測定番号	f (Hz)	S (mm)	Z_s (mm)	L_∞' (mm)	u_s' (mm/s)	R_L	Sc	水温 ($^{\circ}\text{C}$)
No. 1	6.0	60	200	26.0	25.0	1075	713	11.3~14.4
No. 2	3.0	60	200	26.0	12.5	518	767	11.1~12.1
No. 3	2.0	60	200	26.0	8.3	341	785	11.1~11.3
No. 4	4.0	60	200	26.0	16.7	729	689	13.0~14.0
No. 5	1.2	60	200	26.0	5.0	231	618	15.1~15.9