

連続時間ランダムウォークモデルの エアースパージング法への適用

APPLICATION OF THE CONTINUOUS-TIME RANDOM-WALK MODEL TO THE AIR SPARGING METHOD

清水航士¹・羽田野祐子²・蜷川幸司³・川西琢也⁴

Koji SHIMIZU, Yuko HATANO, Koji NINAGAWA, Takuya KAWANISHI

¹非会員 筑波大学大学院 システム情報工学研究科 博士前期課程 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台一丁目1-1)

²正会員 工博 筑波大学准教授 システム情報工学研究科 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台一丁目1-1)

³非会員 金沢大学大学院 自然科学研究科 博士前期課程 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

⁴正会員 工博 金沢大学准教授 自然科学研究科 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

We performed a series of column tests of the air-sparging method, and thereby compare the experimental results with the simulation results of the continuous-time random-walk (CTRW) model. In the experiments, we found that the concentration of the retrieved gas (CO₂) decreases in time by the power-law of the elapsed time, which agrees with previous studies. We also fitted the experimental results with the CTRW successfully. The procedures of determining the three model parameters (α , Δt , and Δx) is explained in detail. This study is, as far as the authors concern, the first trial to apply the CTRW to the two-phase flow.

Key Words : air sparging, power law tailing, random walk model, anomalous diffusion

1. 背景と目的

土壤地下水汚染など地下環境中での汚染は平成15年の土壤汚染対策法施行後、過去の汚染の顕在化と思われる基準値超過件数が増え続けており、その対策が急がれている。対策技術は大きく分けて封じ込め(汚染の経路遮断, 拡散防止技術), 掘削除去, 原位置浄化(地下水揚水法, 土壤ガス吸引), 科学的自然減衰の4種があり, 原位置浄化は原位置抽出技術, 原位置分解技術に分けることができる。エアースパージング法は原位置抽出技術である土壤ガス吸引と併用される技術であり, VOCなどの揮発性ガスの浄化に有用である。この手法は飽和帯に井戸を掘削し, 地上から空気を送りこみ, 溶存汚染物質の気化を促進させて地表面付近の抽出井戸から空気を吸引する方法であり, 現在普及している手法のひとつである。

このような汚染浄化技術では, 浄化を妨げる tailing と呼ばれる現象が見られることが知られている。土壤ガス吸引法, 地下水揚水法における tailing 現象についてはHirataら¹⁾により研究されており, 汚染物質の回収速度が浄化開始から時間が経つほど遅くなること, またその遅延の程度は時間のべき乗関数に従うことが明らかにさ

れている。エアースパージング法についても, 汚染物質の回収速度の研究が江種ら²⁾によって行われている。

このような実験結果に関連する理論としては, 次のようなものが挙げられる。Haggerty³⁾らは, 物理的・化学的性質を考慮し, 溶存した汚染物質—スパージングガス間の物質移動係数自体がべき乗分布をしている場合, 回収速度もまたべき乗分布を持つことを理論的に示した。またCunningham⁴⁾らは, 土壤粒子の中の細孔(マイクロポア)においてもまた微視的な拡散が生じていることに着目し, 細孔における拡散係数も考慮すべきであること, 従って系全体の拡散係数には幅広い分布を持たせるべきであると提案している。一方, 土壤中の流路は複雑であり, 流路自体の複雑さを取り入れたモデルもまた必要であると筆者らは考えている。このような様々な現象を, 一括して単純に表せないか検討することは意味があると考えられる。

本研究は, 浄化プロセスで観測される tailing 現象に着目し, エアースパージング法の実験とシミュレーションの比較を行うことが目的である。特に, シミュレーションには連続時間ランダムウォークモデル(Continuous-time random-walk model, CTRW)を用い, 流路自体の複雑さやスパージングガスと汚染物質の相互作用を, 統計

的な手法で取り扱う。CTRWはHatanoら⁵⁾やBerkowitzら⁶⁾によって提案されており、これまでは汚染物質が水相に溶解している単相流のケースを扱うことが大半であった。今回扱うような気液二相流については現在までのところほとんど適用されていない。CTRWの他の適用例としては巨大分子であるコロイド⁷⁾や、浄化用バクテリアの土壌中移行挙動⁸⁾などがある。

2. 実験

(1) 実験体系

カラムを使用したエアースパーキング実験を行った。実験装置図を図-1に示す。ガスボンベ、マスフローコントローラー (MODEL3650, KOFLOC・SEC-400MK3, ESTEC), 実験カラム, オートガスサンプラー (GS-5000A, GL SCIENCES), 酸素濃度測定容器, ガスクロマトグラフ(G-3000, HITACHI)が流路でつながれている。

カラムは、ガス供給口、散気板 (porous plate), アクリルパイプ、ガス排出口付きゴム栓で構成されている。カラムの詳細を図-2に示す。散気板は、ランダムな数点からガラスビーズ層にガスを供給するために用い、直径69mm、厚さ3mmの真鍮製のものを使用した。アクリルパイプは、内径51.2mm、高さ398mmであり、ガラスビーズ(粒径0.8mm)と蒸留水を充填する。使用したガラスビーズは粒子密度 2.5g/cm^3 、バルク密度 1.59g/cm^3 、間隙率0.36であった。カラム上部の空間はガス供給時の水面上昇の際のバッファーのためであり、ガス供給前では水面高さに応じた空間がある。ガスの供給口である底部もアクリル製であり、中央に継ぎ手取り付けられている。ガス供給口とアクリルパイプの間に散気板を挟み込むために、これらの接合にはフランジを用いた。また、この部分のガス漏れ防止のために、ガス供給口とアクリルパイプの接合部分にはOリングをはめ込んだ。さらに散気板とアクリルパイプ、ガス供給口の接合部分には油粘土を塗り、上下にシリコンシートを敷いた。上部にある排出口付きのゴム栓は、ゴム栓の中央に穴をあけて流路に使用のナイロンチューブを埋め込んだ。

供給ガスは、純窒素をキャリアとし、これに溶解性トレーサーとして二酸化炭素、難溶解性トレーサーとして酸素(空気)を混合したものを用いた。各ガスの溶解度を表-1に示す。カラムから排出される二酸化炭素、酸素の濃度をガスクロマトグラフおよびガルバニ電池式酸素センサー(OS-3S-D, 新コスモス電機)で測定した。

ガス流路には、外径4mm、内径2mmのナイロンチューブを用いた。各ガスは流量調節のために、まずガスボンベからマスフローコントローラーに送り込まれるようになっている。マスフローコントローラーで流量調節されたガスはチューブで接続した流路を通りカラムに供給される。カラムへの流路の途中には、供給ガスを二

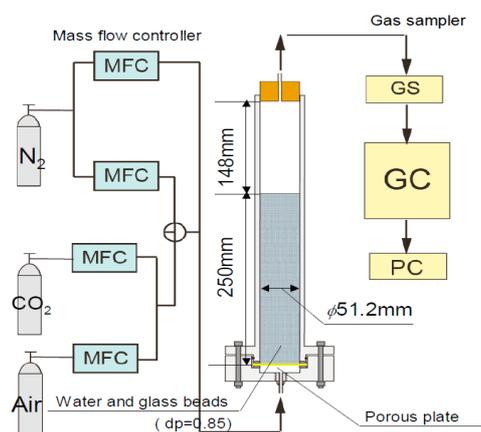


図-1 エアースパーキングを模擬した実験装置。

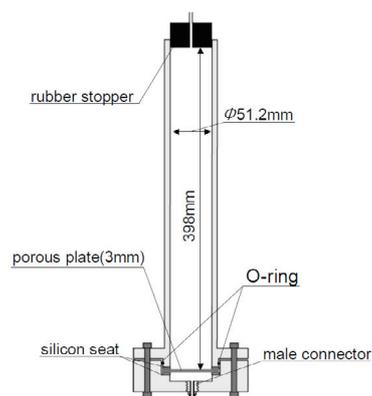


図-2 カラムの詳細。

表-1 物質の水に対する溶解性。

Matter	Solubility [g/100ml] (25 °C)
Nitrogen	0.00188
Oxygen	0.00414
Carbon dioxide	0.156

酸化炭素と酸素、窒素で構成される混合ガスから、窒素のみの供給に切り換えるための三方コックが組み込まれている。カラムからの排出ガスは、オートガスサンプラーにより、10分間隔でガスクロマトグラフに供給される。

ガスクロマトグラフ内のステンレスカラムには、日立ガスクロ用ステンレスカラムG-3000を用い、その充填剤としてはPorapak Qを用いた。また、ガスクロマトグラフには検出器としてFIDが備えられており、さらにCO₂をメタン化することによって高感度分析を行うことができるメタナイザー(MT-221, GL SCIENCES)を組み込むことによって、二酸化炭素の濃度として測定している。ガスクロマトグラフで検出された信号は、PC上に記録される。

(2) 実験方法

実験はビーズ層厚を250mmとし、カラム水位を250mm、および300mmとした。またガス流量は一定流量とし、40ml/min, 80ml/min, 200ml/minで実験を行った。カラムにガラスビーズと蒸留水を所定の高さまで入れる際、なるべくガラスビーズ層の間に空気が入らないよう注意した。二酸化炭素、空気、窒素などの供給ガスはトレーサーである二酸化炭素の濃度が5%になるように石炭膜流量計とマスフローコントローラーを用いて任意の流量に調節した。そして、流路を図-1に示すように接続し、水飽和ガラスビーズカラムへの混合ガスの供給を開始した。また、それと同時にカラムから排出される二酸化炭素、酸素の濃度の測定を開始した。

実験は混合ガスをカラムに24時間供給し、溶解性トレーサーである二酸化炭素がカラム内の水に飽和するようにした。その後三方コックを切り換えて窒素ガスのみをカラム内に供給し、二酸化炭素の濃度をガスクロマトグラフで測定した。三方コックを切り換えてから二酸化炭素が回収されるまで時間遅れがあるので、二酸化炭素の回収が開始された時刻をPC上に記録し、これを回収開始時刻とした。

(3) 実験結果

図-3、図-4に流量40~200ml/minでのカラム内二酸化炭素の濃度変化を示す。グラフの横軸は回収開始後の経過時間(秒)、縦軸は濃度比 C/C_0 であり、両対数プロットしたものである。実験では、二酸化炭素をカラム内に十分に飽和させてからの回収であったので、三方コック切り換えの直前に得られた濃度を初期濃度 C_0 とした。グラフをみると、その濃度変化は $t = 1000 \sim 8000$ 秒までは両対数プロットで緩やかなカーブを描くが、それ以降では長時間にわたって、直線的に変化するべき乗則 tailing が起こっていることが確認できた。また、べき乗則 tailing はほぼ8000秒以降から顕著になっていた。この部分について、次に述べる手法によりCTRWとの比較を行う。

3. 理論

(1) ランダムウォークモデル

ランダムウォークとは粒子のランダムな動きを確率で表すことにより表現されるモデルであり、アインシュタインのブラウン運動を理想化したモデルである。ランダムウォーカーと呼ばれる粒子が格子状に区切られた空間を移動する。

1次元ランダムウォークを図-5に示す。ある時刻のある場所でのランダムウォーカーの存在確率は、その時点でのその場所の濃度を表すと考える。ある粒子が時刻 t において位置 x に存在するとする。粒子は1つの時間ステップで左右に移動し、確率 p で前進し、確率

$q (= 1 - p)$ で後退する。粒子は各サイトで定められた時間 Δt だけの時間を待った後、次のサイトへ Δx だけ移動する。時刻 $t + \Delta t$ において粒子が位置 x にいる確率 $P(x, t + \Delta t)$ は次のようになる。

$$P(x, t + \Delta t) = pP(x - \Delta x, t) + qP(x + \Delta x, t) \quad (1)$$

スターリングの公式を用いると、ある粒子が時刻 t に位置 x に存在する確率は次のように正規分布で表されることがわかる。

$$P(t, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{2t}\right) \quad (2)$$

以上が古典的拡散(通常拡散)の理論である。

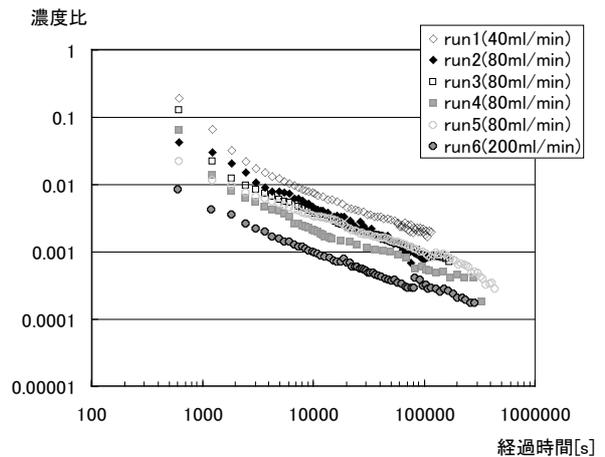


図-3 水位25cmにおける破過曲線。

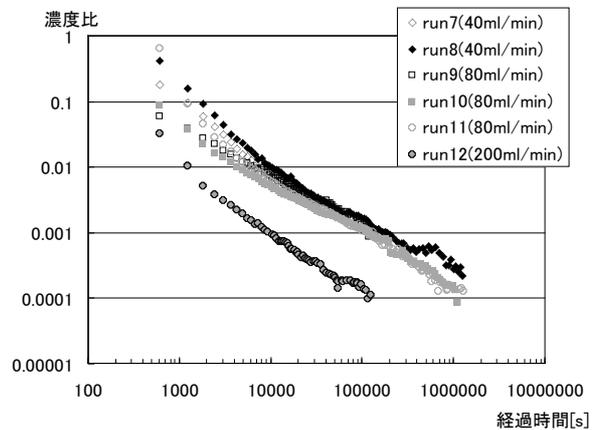


図-4 水位30cmにおける破過曲線。

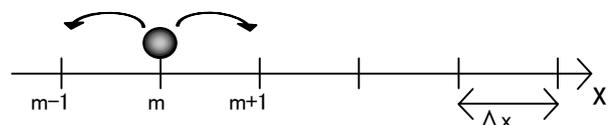


図-5 1次元ランダムウォーク。

(2) 連続時間ランダムウォークモデル

土壌中の汚染物質は、複雑な構造を持った空隙を進み、その挙動が上述のような古典的拡散モデルでは十分表されないことが指摘されているため、本研究では異常拡散モデルを用いて実験結果との比較検討を行う。異常拡散とは、粒子の平均二乗変位 $\langle l^2(t) \rangle$ が $\langle l^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ のように $\alpha \neq 1$ のべき指数で時間発展する拡散である。 $\alpha = 1$ は通常拡散の場合である。連続時間ランダムウォークとはこのような異常拡散を表すことができるモデルの一つで、粒子が次のジャンプを行う前に「待ち時間」を持っていることが特徴である。待ち時間 τ は所定の確率密度関数 $\psi(\tau)$ に従って、各ステップ、各粒子ごとに変動する。CTRWの先行研究により、待ち時間関数は $\psi(\tau) \propto 1/(1+(\tau/\beta)^\alpha)$ の形が提案されている⁹⁾。異常拡散の大まかな挙動(十分長い時間経過後の濃度分布等)を再現するには $\psi(\tau)$ は $\tau^{-1.6}$ などのシンプルなべき乗関数でも可能であるが、特に $\tau \approx 0$ での発散を抑えるため分母に"1+"の項が付け加えられている。 α は異常拡散の強さを示す1より大きい定数、 β は横軸 τ の縮尺を調整する役割を果たす定数である。連続時間ランダムウォークでは本来、待ち時間 τ は連続量であるが、今回は τ の値を離散化したシミュレーションを行うため次のような単純化した関数で代用する。

$$\psi(\tau) = A\tau^{-\alpha} \quad (3)$$

ここでAは規格化定数、 α は上と同様の定数、 τ は自然数であると仮定する。 $\psi(\tau)$ は確率密度関数なので、次の規格化条件が必要となる。

$$\sum_{\tau=1}^{\infty} A\tau^{-\alpha} = 1 \quad (4)$$

定数Aはリーマンのゼータ関数 $\zeta(\alpha) = \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau^{-\alpha}$ により

$A = 1/\zeta(\alpha)$ と決められる。 α の値は系の挙動に深く関わっており、次のようにして求めることができる。まず、待ち時間の1次モーメント(平均)は

$$\langle \tau \rangle = \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau\psi(\tau) = \frac{1}{\zeta(\alpha)} \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau^{1-\alpha} \quad (5)$$

であるので、

$\alpha \leq 2$ で $\langle \tau \rangle \rightarrow \infty$ 、 $\alpha > 2$ で $\langle \tau \rangle = \zeta(\alpha-1)/\zeta(\alpha)$

となる。一方、2次モーメント(分散に比例する量)は

$$\langle \tau^2 \rangle = \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau^2\psi(\tau) = \frac{1}{\zeta(\alpha)} \sum_{\tau=1}^{\infty} \tau^{2-\alpha} \quad (6)$$

であるため、 $\alpha \leq 3$ で $\langle \tau^2 \rangle \rightarrow \infty$ 、また $\alpha > 3$ で

$\langle \tau^2 \rangle = \zeta(\alpha-2)/\zeta(\alpha)$ となる。 $\zeta(\alpha)$ の値は数値計算より求め、例えば $\alpha=2$ では $\zeta(2) \approx 1.6449..$ のようになる。以上をまとめると次の3つのケースに分類できる。

- (I) $1 < \alpha \leq 2$
(待ち時間 τ の平均、分散ともに発散)
- (II) $2 < \alpha \leq 3$
(平均は有限な値であるが、分散は発散)
- (III) $3 < \alpha$
(平均値、分散共に有限な値)

この(I),(II)のケースが異常拡散と呼ばれる場合であり、(III)は通常拡散になる。(I)と(II)では、(I)のほうが異常拡散としての特徴(tailingやピーク位置が不変であること)を顕著に持っている。

(3) シミュレーション法

シミュレーションを行うにあたり、カラム内で起こっている個々の現象を図-6で説明する。水中に溶解している汚染物質(CO₂, 図中の黒い粒子)はN₂気泡(白粒子)の中に揮発し、この気泡の流れによりCO₂が運ばれる。気泡中の単位質量のCO₂を、1つのランダムウォーカーと考える。気泡は多孔質中の複雑な流路を流れるため、デッドポアに入り込んだり、選択的な水みちを通ったり等、様々な流速を取りうる。このような流速の違いは、待ち時間の違いととらえることができる。また、水中の溶存CO₂が気泡中に揮発するまでに要する時間や、気泡中のCO₂が再度水中に溶解し再び気泡中に揮発するまでの時間も同様に、待ち時間としてとらえることができる。今回はこのような複雑な現象を、すべて待ち時間 τ の分布に帰着して表わせるものと仮定し、次のような手順でシミュレーションを行った。

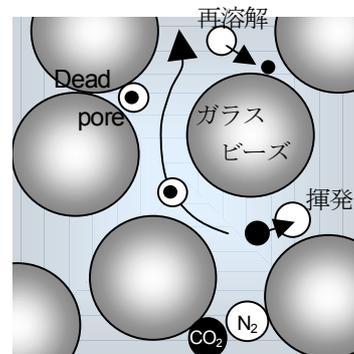


図-6 媒体中の挙動の模式図。

a) 初期設定

実験では最初、24時間二酸化炭素を流し続けたため、カラム中の溶解量は飽和状態に達していると考えられる。そこで、ランダムウォーカーは初期には図-7のように枠の中に一様に分布していると仮定する。全粒子数は 10^5 個とした。実験で使用したガラスビーズの粒径は0.8mmであり、ランダムウォーカーが1回のジャンプで移動する幅 Δx はこの粒径に対応するとした。また、流れ方向のサイト数は粒径とビーズ層厚の比から312サイトとした。

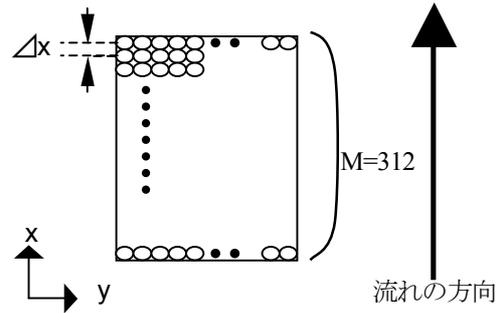


図-7 モデルの概要。

b) 手順

それぞれのランダムウォーカーは時刻0において初期設定のように存在しており、その後、式(3)と乱数を使用して選んだ待ち時間 τ の後、 Δx (=0.8mm)だけ流れの方向にジャンプする。そして再び待ち時間 τ の後 Δx だけジャンプする。これを全ての粒子が下流の端の外に出るまで繰り返す。続いて時刻 $t = 1$ において下流の端から飛び出した粒子をカウントする。次に、 $t = 2$ において下流の端から飛び出した粒子をカウントする。以降、求めたい時間まで繰り返す。そしてカウントした粒子数を全粒子数で割り、経過時間毎に回収した濃度として算出する。ここでは時刻 t を整数として扱ったが、実験値とフィットする際は、 t の値(整数値)に Δt なる任意の実数を掛け、実際の時刻に変換するものとする。

4. 実験とシミュレーションの比較

(1) モデルパラメータの性質

決定すべきモデルパラメータは α , Δx , Δt の3種類である。本研究ではまず、実験における α の値を決定するため、様々な α の値におけるシミュレーションを行った。ビーズ層厚250mm, $\Delta x = 0.8\text{mm}$ と固定して数値シミュレーションを行った結果を図-8に示す。図-8は両対数グラフのため、直線状の部分は縦軸の量と横軸の量がべき乗則に従うことを意味する。図-8において $\alpha = 1.6$ では t が約8000まで、 $\alpha = 1.5$ では約11000までべき乗分布になっている。このグラフより、グループ(II), (III)に分類される α の値でシミュレーションを行っても実験で観測されたべき乗則を再現することはできないが、(I)に分類される α ではべき乗則を再現できることがわかる。以上のグラフをもとに、べき乗則に従う部分について、両対数軸上での傾きを求めると図-9のようになる。傾き r の値は実験値とのフィッティングを行う際に使用する。

続いて、 Δx のみを変化させた場合の性質を調べる。 $\alpha = 1.5$ 、カラム水位250mmの場合、 Δx を変化させた

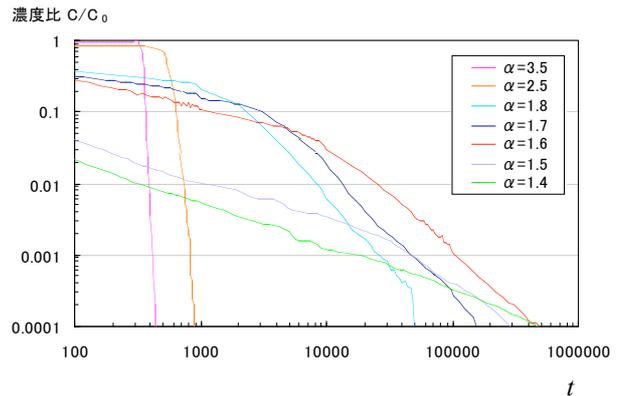


図-8 α のみ変化させた場合の濃度比の時間変化。

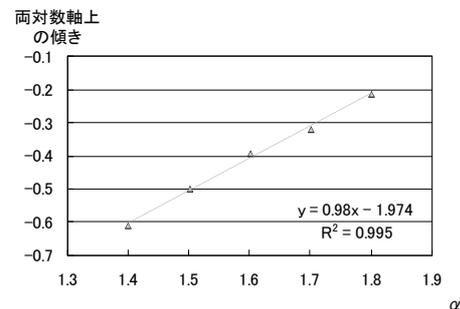


図-9 α と両対数軸上の傾き r の関係。

場合は図-10のようになる。ガラスビーズの粒径と同程度の Δx を用いたケース(0.8mm), 粒径の半分(0.4mm), 粒径の2倍(1.6mm)の3ケースを計算した。傾き r は Δx の値にほとんど依存しないことがわかる。ただしべき乗分布から外れる時刻は、 Δx の値に若干依存することがわかった。しかし、実験値とのフィッティングにさほど影響は与えない程度と考えられる。

最後に Δt の値を、実験値の時刻(秒)とシミュレーションで費やされた時間ステップ数(回)とが合致するように決定する。以上の手順により、実験値をシミュレーション結果と比較した。

(2) 実験データのフィッティング

実験データは同流量、同ビーズ厚であるrun5, run10を使用する。両者はカラム内水位だけが異なっており、

run5では250mm, run10では300mmである。実験結果でべき乗分布になる部分(約8000秒以降)での両対数軸上での傾きを求め、**図-9**より α を決定する。8000秒以前のデータは実験初期の非定常な外乱の影響を受けやすいためフィッティングの対象としなかった。続いて、べき乗則から外れ始める部分について、 Δx の値を変化させ実験値と一致するまで調整する。 Δx の値は、長時間べき乗則に従うrun5においては、ガラスビーズの粒径を用いればよく、べき乗則から早い時刻で外れてくるrun10にはそれより大きい値の Δx を用いた。最後に、実験値とシミュレーション結果の横軸が一致するよう Δt を決定する。

run5(水位250mm)において最も良くフィットした結果を**図-11**に示す。モデルパラメータは $\alpha = 1.45$, $\Delta x = 0.8\text{mm}$, $\Delta t = 3\text{s}$ であった。run10(水位300mm)のフィットの結果を**図-12**に示す。パラメータの値は $\alpha = 1.3$, $\Delta x = 8.0\text{mm}$, $\Delta t = 30\text{s}$ であった。以上により、少なくとも実験結果のべき乗部分はCTRWでフィットできることが確認できた。また、 α の値より、run10の方が異常拡散の程度が強いことがわかる。原因としては、本実験で使用したガス(二酸化炭素)の、カラム上端での水だまりへの溶解や、カラム上部のエアポケットでの拡散貯留などがカラム上端からの CO_2 の流出の遅延を引き起こし、回収濃度のtailing部分に寄与したと推測される。また、興味深いことにrun10とrun5では Δx と Δt の比率はほぼ一定で、両者とも $\Delta x/\Delta t$ の値は 0.27mm/s であった。この比率の一致が偶然であるのか、一般に成立するかは今後の研究によって明らかになるとと思われる。

5. 結論

エアースパーキング法での物質移動に連続時間ランダムウォークモデルを用い、実験との比較を行った。その結果、回収速度がべき乗則に従う現象は本モデルにより再現できることを示した。

参考文献

- 1) Hirata, T. & Nakasugi, O. : Surface soil gas survey for identifying pollutant source and existing form of organo-chlorines in subsurface environment. IAH Selected Paper, Vol.4, 1993.
- 2) 江種伸之・平田健正・福浦清・松下孝: 地下水へへの長期間の空気注入による汚染物質濃度変化について. 水工学論文集, **43**, 193-198, 1999.
- 3) Haggerty, R et al. : On the late-time behavior of tracer test breakthrough curves, *Water Resour. Res.*, **36**, 3467-3479, 2000.
- 4) Cunningham, J et al. : Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments. 1. Model development, *Water Resour. Res.*, **33**, 2713-2726, 1997.

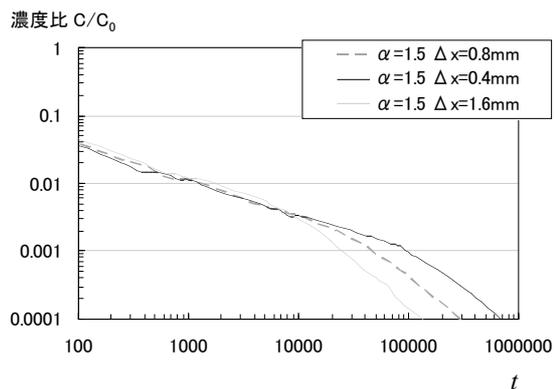


図-10 Δx による濃度比の変化。

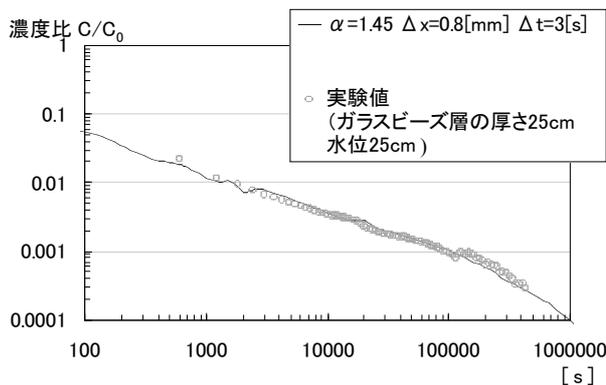


図-11 実験値とのフィッティング(run5)。

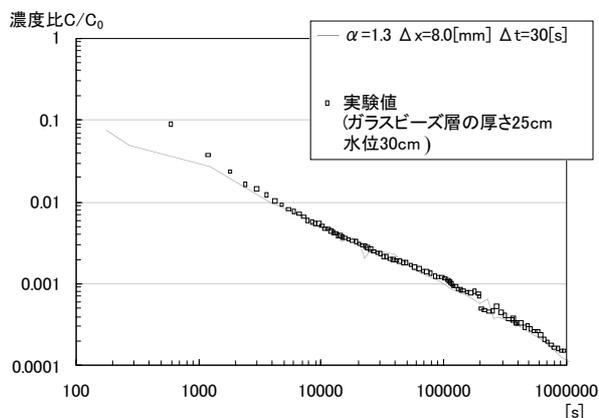


図-12 実験値とのフィッティング(run10)。

- 5) Hatano, Y. and Hatano, N. : Dispersive transport of ions in column experiments : An explanation of long-tailed profiles. , *Water Resour. Res.*, **34**, 1027-1033, 1998.
- 6) Berkowitz, B. and Scher, H. : Theory of anomalous chemical transport in fracture networks : *Phys. Rev. E* **57**(5), 5858-5869, 1998.
- 7) Kosakowski, G. : Anomalous transport of colloids and solutes in a shear zone, *J. Cont. Hydr.*, **72**, 23-46, 2004.
- 8) Li, Y.-S. : personal communication, 2006.
- 9) Sokolov, I. M. , Klafter, J. and Blumen, A. : Fractional kinetics, *Physics Today*, November, 48-54, 2002.

(2007. 9. 30受付)