

大阪大学基礎工学部 正会員 芝 定孝・伊藤 龍象

大阪大学工学部 正会員 末石富太郎

1. はじめに

酸性雨に象徴されるごとく、近年、環境汚染における大気汚染と水質汚濁との相互作用が問題となっている。雨滴による大気汚染ガスの吸収は、この様な大気汚染と水質汚濁との相互作用に大きく寄与する重要な物質移動現象である。汚染ガスが雨滴に吸収されると雨滴内で酸化などの液相反応により、他の物質に変換されると言われている。雨滴の様な液相にガスが吸収されるときに、液相内で化学変化が生じる場合には、化学吸収と呼ばれ、化学変化を伴わない、いわゆる物理吸収と比較して、液相へのガス吸収量はかなり増大する。従って、雨滴内で化学変化が生じる場合には、雨水水質がかなり悪化するものと思われる。そこで、今回は、雨滴内の液相反応が雨滴の汚染ガス吸収に及ぼす影響について考察した。

2. 化学吸収の支配方程式

雨滴内の反応を一次反応の様な簡単な反応形式で近似した場合、雨滴内の被吸収物質の濃度分布はEq.1~4の支配方程式および初期条件、境界条件で記述する事ができる。ただし、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) - kC, \quad C = C_0 f(r) \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (1), (2)$$

$$C = \text{finite} \quad \text{at} \quad r = 0, \quad -\mathcal{D} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{k_g}{\mathcal{H}} (C - \mathcal{H} C_\infty g(t)) \quad \text{at} \quad r = a \quad (3), (4)$$

r は雨滴の半径、 $\mathcal{D}$ は雨滴内の拡散係数、 k は反応定数、 $C_0 f(r)$ は雨滴内初期濃度、 $C_\infty g(t)$ は大気汚染ガス濃度、 k_g は大気側の物質移動係数、 $\mathcal{H}$ は汚染ガスの分配係数である。雨滴内の無次元濃度 $\tilde{C}$ はEq.5で与えられる。また、無次元時間 $\tilde{t}$ 、無次元半径 $\tilde{r}$ はEq.7,8で与えられる。 α_n は

$$\tilde{C}(\tilde{t}, \tilde{r}) = \frac{C - \mathcal{H} C_\infty g(0)}{C_0 f - \mathcal{H} C_\infty g(0)} = \frac{2 \text{Bi}}{\tilde{r}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \alpha_n \sin \alpha_n \tilde{r}}{\alpha_n (1 - \text{Bi} - \cos^2 \alpha_n)} F_n(\tilde{t}, \alpha_n) \quad (5)$$

$$F_n(\tilde{t}, \alpha_n) = \left\{ \frac{C_0 f - \mathcal{H} C_\infty g(0)}{C_0 f - \mathcal{H} C_\infty g(0)} - \Gamma(0) - \alpha_n^2 \int_0^{\tilde{t}} \Gamma(\lambda) e^{(\alpha_n^2 + \tilde{k})\lambda} d\lambda \right\} e^{-(\alpha_n^2 + \tilde{k})\tilde{t}} + \Gamma(\tilde{t}) \quad (6)$$

$$\tilde{t} = \frac{t \mathcal{D}}{a^2}, \quad \tilde{r} = \frac{r}{a}, \quad -\alpha_n \cos \alpha_n = (\text{Bi} - 1) \sin \alpha_n \quad (7), (8), (9)$$

Eq.9の正根を小さい順にとって番号を付けたものである。Bi は大気側物質移動の程度を示す無次元数、 $\tilde{k}$ は無次元反応定数で、大気側のSherwood数と大気側拡散係数と雨滴側拡散係数との比で表す事ができるので、Ranz-Marshallの式等で大気側のSherwood数を求めれば、容易に計算する事ができる。 $\Gamma(\lambda)$ はEq.12で与えられる関数である。また、 $\bar{f}$ 、 $\tilde{f}_n$ はそれぞれ Eqs.13,14で定義される関数 $f(\tilde{r})$ の平均量である。大気濃度および雨滴内初期濃度がそれぞれ一定の場合 $f(r) = g(t) = 1$ とし得るから $\bar{f} = \tilde{f}_n = 1$ となる。このとき、 Γ も定数となるから、 $F_n(\tilde{t}, \alpha_n)$ は容易に計算する事ができる。

$$\text{Bi} = \frac{k_g a}{\mathcal{H} \mathcal{D}}, \quad \tilde{k} = \frac{k a^2}{\mathcal{D}}, \quad \Gamma(\lambda) = \frac{-\mathcal{H} C_\infty g(\lambda)}{C_0 f - \mathcal{H} C_\infty g(0)} \quad (10), (11), (12)$$

$$\bar{f} = \int f(\tilde{r}) dV / \int dV, \quad \tilde{f}_n = \int_0^1 f(\tilde{r}) (\tilde{r} \sin \alpha_n \tilde{r}) d\tilde{r} / \int_0^1 (\tilde{r} \sin \alpha_n \tilde{r}) d\tilde{r} \quad (13), (14)$$

雨滴内で化学反応が生じる場合の雨滴による汚染ガスの無次元吸収可能量 $\tilde{M}(\tilde{t})$ はEq.15で求められる。

$$\tilde{M}(\tilde{t}) = \int \tilde{C} dV / \int dV = 6 \text{Bi}^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \alpha_n \cos \alpha_n}{\alpha_n^3 (1 - \text{Bi} - \cos^2 \alpha_n)} F_n(\tilde{t}, \alpha_n) \quad (15)$$

3. 汚染ガス吸収量

Eq.16による無次元吸収可能量 $\hat{M}$ の経時変化をFig.1に示す。 $Bi \gg 1$ 、 $\Gamma = 1$ の場合で、無次元反応定数をパラメータとしている。 $\hat{k} = 0$ は物理吸収の場合に、 $\hat{k} > 0$ は化学吸収の場合に相当する。 $\hat{k}$ が大きい程、 $\hat{M}$ は大きく、雨滴の汚染ガス吸収可能量は滴内反応によって著しく増大する事がわかる。 $\hat{t} < 0.01$ の比較的初期の段階では $\hat{k}$ のいずれの値に対すしても $\hat{M}$ の変化は大差なく、化学反応の影響は小さいと言えよう。しかし、 $\hat{t} > 0.1$ では物理吸収と化学吸収とでは際立った差が見られ、 $\hat{t} \sim 0.4$ では物理吸収の場合は初期

値の1%程度にまで減少するが、 $\hat{k} = 100$ の場合は初期値の70%以上を維持している。次に、

Fig.2は汚染ガス吸収可能量 M の雨滴内初期濃度ゼロの場合 ($\Gamma = 1$) の値 M_1 に対する比 M/M_1 を無次元時間に対してプロットしたものである。パラメータ Δ はEq.16 $\Delta = 1 - \frac{1}{\Gamma}$ ($0 \leq \Delta < 1$) (16)

で定義される。 Δ は雨滴表面濃度に対する雨滴内初期濃度の割合を示す無次元数である。また、 M/M_1 は $\hat{M}$ と Γ とを用いて、Eq.17で求める事ができる。

$$\int (\mathcal{H}C_{\infty}g(t) - C)dV / \int (\mathcal{H}C_{\infty}g(t) - C)_i dV = M/M_1 = \frac{\hat{M}/\Gamma}{(\hat{M}/\Gamma)_i} \quad (17)$$

化学吸収の場合は $\hat{t} > 1$ 程度になれば Δ の値によらず M/M_1 は1.0に漸近する事がわかる。雨滴内に化学反応が存在する場合には、ある程度時間がたてば、初期濃度の値にかかわらず、無次元反応定数 $\hat{k}$ の値に応じた一定の吸収可能量に達する事を意味する。逆に、初期段階では Δ の値に応じたほぼ一定値を取り雨滴の初期濃度の影響を強く受ける事がわかる。これに対して、物理吸収では、すべての $\hat{t}$ について M/M_1 は Δ の値に応じた一定値を取り、汚染物質吸収可能量は雨滴内の初期濃度に著しく支配される。Fig.1,2の結果より、地上到達時の $\hat{t}$ の値は小径の雨滴ほど大きいから、粒径の小さい雨滴に対する滴内反応の影響は強く、初期濃度の影響は小さい。粒径の大きい雨滴については、これと逆の事が言える。本研究は文部省科学研究費一般研究(B)「大気汚染・水質汚濁現象を統合した都市環境制御の研究」(代表者・末石富太郎)によった。

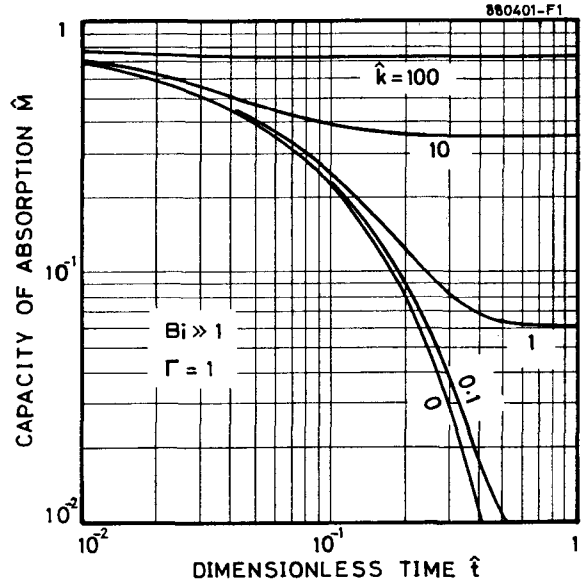


FIG.1-EFFECT OF REACTION ON ABSORPTION

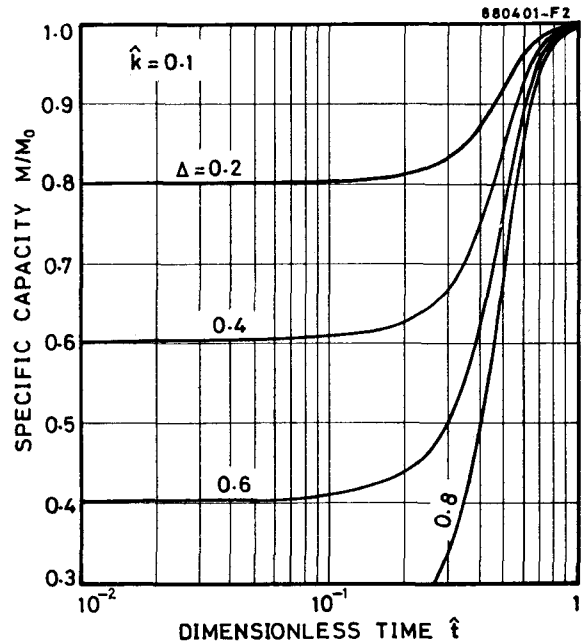


FIG.2-EFFECT OF INITIAL CONC ON ABSORPTION