II-393　酸性雨生成における汚染ガス吸収に及ぼす物質移動特性の影響

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　末石冨太郎

1．はじめに　最近主として遠隔汚染の観点から話題となっている酸性雨は、大気環境－水環境相互の汚染問題としても、注目すべき点が多い。酸性雨は種々の特徴を有するが、とくにウオッシュアウトに限ってみれば、移動現象論的には気液二相間の物質移動が必要条件であると言う点は、その大きな特徴の一つである。従って、酸性雨の生成には、雨滴内の液相反応（物質変換）とともに、大気－雨滴間の物質移動が重要な役割を演じる。しかし、現在のところ液相反応、物質移動ともに、いまだ十分検討されてはいない。特に物質移動の検討については、化学者を中心とする反応の検討に比して、立ち遅れていると言わざるを得ない。そこで、本研究では大気雨滴間の物質移動特性が汚染ガス吸収に及ぼす影響について考察した。

2．汚染ガス吸収の支配方程式　雨滴による大気汚染ガスの吸収は拡散方程式の境界値問題として取り扱う事が出来る。ここでは、雨滴側に拡散方程式を用い、大気側には境膜物質移動係数を導入する。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D}_P \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r}\right) - kC \ , \qquad C = C_0 \quad \mathrm{at} \quad t = 0 \quad (0 \leqq r \leqq a) \qquad (1),\ (2)$$

$$C = \mathrm{finite} \quad \mathrm{at} \quad r = 0 \ , \qquad -\mathcal{D}_P \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{k_G}{\mathcal{H}}(C - \mathcal{H}C_\infty) \quad \mathrm{at} \quad r = a \qquad (3),\ (4)$$

$$\hat{C} = \frac{\mathcal{H}C_\infty - C}{\mathcal{H}C_\infty - C_0} \ , \qquad \hat{t} = \frac{t\mathcal{D}_P}{a^2} \ , \qquad \hat{r} = \frac{r}{a} \ , \qquad \hat{k} = \frac{ka^2}{\mathcal{D}_P} \ , \qquad (5),\ (6),\ (7),\ (8)$$

$$\hat{C} = \frac{2\mathrm{Bi}}{\hat{r}} \sum_{n=1}^{\infty} BB_n \cdot \sin\alpha_n \hat{r} \cdot f_n(\hat{t}) \ , \qquad BB_n = \frac{\{\alpha_n^2 + (\mathrm{Bi}-1)^2\}\sin\alpha_n}{\alpha_n^2\{\alpha_n^2 + (\mathrm{Bi}-1)^2 + (\mathrm{Bi}-1)\}} \qquad (9),\ (10)$$

$$f_n(\hat{t}) = \frac{\Omega \hat{k}}{\alpha_n^2 + \hat{k}}\{1 - e^{-(\alpha_n^2 + \hat{k})\hat{t}}\} + e^{-(\alpha_n^2 + \hat{k})\hat{t}} \ , \qquad \alpha_n \cot\alpha_n = 1 - \mathrm{Bi} \qquad (11),\ (12)$$

$$\Omega = \frac{\mathcal{H}C_\infty}{\mathcal{H}C_\infty - C_0} \ , \qquad \mathrm{Bi} = \frac{k_G a}{\mathcal{H}\mathcal{D}_P} = \mathrm{Sh}_G \frac{\mathcal{D}_G}{\mathcal{D}_P}\frac{1}{2\mathcal{H}} \qquad (\mathrm{Sh}_G : \mathrm{Sherwood\ number}) \qquad (13),\ (14)$$

支配方程式、初期条件、境界条件はEqs.1～4で与えられる。C は雨滴内の汚染物質濃度[mol/l]、t は時刻[sec]、r は雨滴半径方向座標[cm]、$\mathcal{D}_P$ は雨滴内の拡散係数[cm²/sec]、k は反応速度定数[1/sec]である。また、C_0 は雨滴内の初期濃度[mol/l]、C_∞ は大気中の汚染ガス濃度[mol/l]、k_G は大気側の境膜物質移動係数[sm/sec]、$\mathcal{H}$ は汚染ガスの雨滴への分配係数[-]である。ここで、Eqs.5～8の様な無次元変数、無次元定数を導入すると、雨滴内の濃度分布がEq.9の様に求まる。ただし、α_n はEq.12の根を小さい順にとったものであり、Ω はEq.13で定義される無次元の雨滴表面濃度[-]、Bi はEq.14で与えられる無次元量である。Bi によって、雨滴の汚染ガス吸収における物質移動特性の影響を考慮する事が可能となる。

3．雨滴内濃度分布と汚染ガス吸収量

滴内濃度分布に対する物質移動特性の影響の評価に適する無次元濃度として、$\mathcal{C}$ を Eq.15の様に定義する。Eq.9の $\hat{C}$ と $\mathcal{C}$ との関係はEq.16の様になる。Fig.1に $\mathcal{C}$ による雨滴内濃度分布を図示する。パラメータは無次元時間 $\hat{t}$ である。Bi の大きい方が濃度分布は速く定常状態に達する（Bi が ∞、0.01 では、それぞれ、$\hat{t}$ が 1、10 でほぼ定常分布となる）。従って、Bi の大きい方が汚染ガスの吸収速度が速いと言える。また、Bi が小さい程、一様濃度分布により近くなる。すなわち、Bi が小さい場合には大気側の移動抵抗が支配的となり、Bi が大きい場合には雨滴側の移動抵抗が支配的となる。

$$\mathcal{C} = C/(\mathcal{H}C\infty) \quad , \qquad \mathcal{C} = 1 - \hat{C}/\Omega \qquad (15),\ (16)$$

$$\hat{M}_a = -3\int_0^{\hat{t}}\left(\frac{\partial \hat{C}}{\partial \hat{r}}\right)_1 d\hat{t} \qquad (17)$$

$$\hat{M}_a = 6\mathrm{Bi}\sum_{n=1}^{\infty} BB_n\frac{\sin\alpha_n}{\alpha_n^2+\hat{k}}[1+\Omega\hat{k}\hat{t}-f_n(\hat{t})] \qquad (18)$$

$$\hat{M}_a = 6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(n\pi)^2+\hat{k}}[1+\Omega\hat{k}\hat{t}-f_n(\hat{t})] \quad (\mathrm{Bi}\gg 1) \qquad (19)$$

$$\hat{M}_a = \frac{\alpha_1^2}{\alpha_1^2+\hat{k}}[1+\Omega\hat{k}\hat{t}-f_n(\hat{t})] \quad (\mathrm{Bi}\ll 1) \qquad (20)$$

$$\alpha_1 = \sqrt{3\mathrm{Bi}/(1+0.2\mathrm{Bi}+0.0571\mathrm{Bi}^2+0.0171\mathrm{Bi}^3)} \qquad (21)$$

$$\mathrm{SMA} = \hat{M}_a(\mathrm{Bi})/\hat{M}_a(\infty) \qquad (22)$$

雨滴による汚染ガスの無次元吸収量 $\hat{M}_a$ は、Eqs.9、17で計算する事が出来る。濃度勾配の添字 1 は雨滴表面での値である事を示す。 Bi ≫ 1、Bi ≪ 1 の場合 $\hat{M}_a$ は、それぞれ、Eqs.19、20の様に近似できる。ただし、α_1 はEq.21で与えられる。汚染ガスの吸収量は Bi の関数であるが、Bi ≫ 1 の場合は、近似的に Bi に独立となる。酸性雨生成に関して問題となる SO_2、H_2O_2 に対する Bi の値は、それぞれ、10^3、10^{-2} 程度である。ここで、Bi の変化に対する吸収量 $\hat{M}_a$ の変化量を比較する便宜上、 Eq.22で定義する比吸収量 SMA を導入する。Fig.2は Bi をパラメータとして、 Bi を図示したものである。Bi が小さい程、SMA は小さく、大気から雨滴への汚染ガス吸収量の小さくなる様子が分かる。また、Bi が大きい程、ガス吸収量の定常値への収束は速いが、この結果は濃度分布の結果と対応するものである。

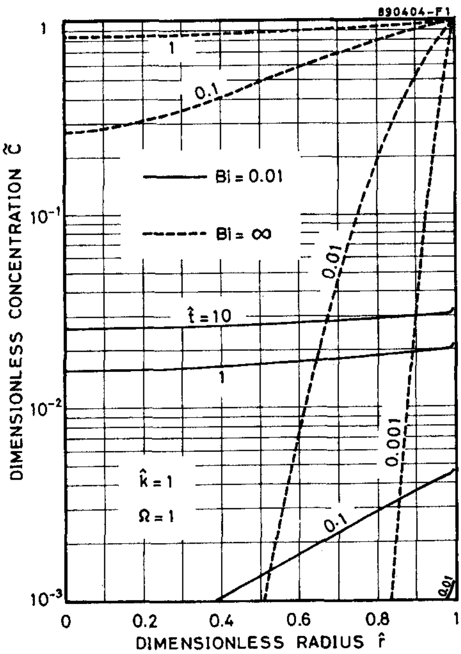

FIG. 1. CONCENTRATION PROFILE IN RAINDROP

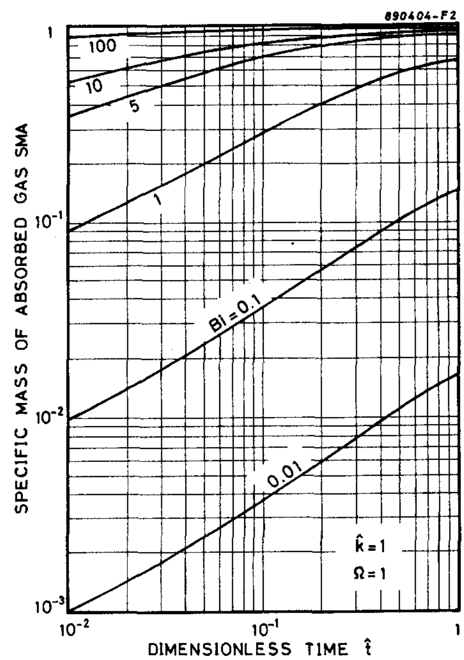

FIG. 2. EFFECT OF MASS TRANSFER ON $\hat{M}_a$