

II-402

二酸化硫黄の吸収と解離とによる
酸性雨の生成について

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 水圏、土壌圏、生物圏等の地球環境に種々の影響をもたらす酸性雨は、主として大気汚染物質中の硫黄酸化物と窒素酸化物とが雨に取り込まれた結果生成すると言われている。そして、従来から化学平衡の側面についての検討はかなりなされて来たが、酸性雨生成におけるもう一つの重要な側面である汚染物質の雨滴への移動現象は、いまだ、十分な考察が加えられたとは言い難い。そこで、本報告では酸性雨の原因物質である二酸化硫黄を取り上げ、その雨滴内への移動現象と汚染物質の雨滴内での解離平衡とを組み合わせた酸性雨生成モデルの組み立てを試みた。そして、本モデルを用いたシミュレーションにより、雨滴内の水素イオン濃度の変化特性を調べた。シミュレーションによれば、中性付近(pH6-8程度)の雨の水素イオン濃度の増加が最も大きく、あまり汚染されていない雨が最も酸性化され易いと言う事が分かった。

2. 基礎式 二酸化硫黄は雨滴に吸収されると亜硫酸になり(Eq. 1)、さらに二段階の解離(Eqs. 2, 3)により水素イオンを生成する。便宜上、 $[SO_2 \cdot H_2O]$ 、 $[HSO_3^-]$ 、 $[SO_3^{2-}]$ 、 $[H^+]$ をそれぞれ、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_6 とすれば、雨滴内での C_1 の支配方程式はEq. 4で、初期条件、境界条件はそれぞれEqs. 6-8で与えられる。ただし、 k_{61} は大気側の境膜物質移動係数、 C_{10} は大気中の二酸化硫黄の濃度、 a は雨滴の半径である。雨滴内では局所的な解離平衡(Eqs. 9, 10)および、局所的な電気的中性の条件(Eq. 11)が成立している。ただし、 K_w は水の解離定数で、 α は C_2 、 C_3 以外の雨滴中のイオンによる寄与を表す定数で、 $t \geq 0$ では不変としている。

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons SO_2 \cdot H_2O \quad (\mathcal{H}_1), \quad SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+ \quad (K_1), \quad HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \quad (K_2) \quad (1, 2, 3)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \mathcal{D}_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_1}{\partial r} \right] + R_1, \quad R_1 = -K_1 C_1 + K_1 C_2 C_6 \quad (K_1 = K_{1+}/K_{1-}) \quad (4, 5)$$

$$C_1 = C_{10} \text{ at } t = 0, \quad -\frac{\partial C_1}{\partial r} = 0 \text{ at } r = 0, \quad -\frac{\partial C_1}{\partial r} = \frac{k_{61}}{\mathcal{H}_1 \mathcal{D}_1} (C_1 - \mathcal{H}_1 C_{10}) \text{ at } r = a \quad (6, 7, 8)$$

$$\frac{C_2(\hat{r}, \hat{t}) \cdot C_6(\hat{r}, \hat{t})}{C_1(\hat{r}, \hat{t})} = K_1, \quad \frac{C_3(\hat{r}, \hat{t}) \cdot C_6(\hat{r}, \hat{t})}{C_2(\hat{r}, \hat{t})} = K_2, \quad C_6 - C_2 - 2C_3 - \frac{K_w}{C_6} = \alpha \quad (9, 10, 11)$$

$$C_6^2 + a_1 C_6^2 + a_2 C_6 + a_3 = 0, \quad a_1 = -\alpha, \quad a_2 = -(K_1 C_1 + K_w), \quad a_3 = -2K_1 K_2 C_1 \quad (12, 13, 14, 15)$$

$$C_6(\hat{r}, \hat{t}) = \begin{cases} (R + \sqrt{D})^{1/3} + (R - \sqrt{D})^{1/3} - \frac{\alpha_1}{3} & \text{for } D \geq 0 \\ 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{1}{3} \cos^{-1} \frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right) - \frac{\alpha_1}{3} & \text{for } D < 0 \end{cases}, \quad \begin{bmatrix} D \\ Q \\ R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q^3 + R^2 \\ (3a_2 - a_1^2)/9 \\ (9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3)/54 \end{bmatrix} \quad (16, 17)$$

$$C_1(\hat{r}, \hat{t}) = \mathcal{H}_1 C_{10} + 2(C_{10} - \mathcal{H}_1 C_{10}) \frac{Bi}{\hat{r}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{\alpha_n^2 + (Bi + 1)^2\} \cdot \sin \alpha_n \cdot \sin \alpha_n \hat{r}}{\alpha_n^2 \{\alpha_n^2 + (Bi - 1)^2 + (Bi - 1)\}} e^{-\alpha_n^2 \hat{t}} \quad (18)$$

$$\hat{r} = \frac{r}{a}, \quad \hat{t} = \frac{t \mathcal{D}_1}{a^2}, \quad \alpha_n \cdot \cot \alpha_n = 1 - Bi \quad (Bi = \frac{k_{61} a}{\mathcal{H}_1 \mathcal{D}_1}) \quad (19, 20, 21)$$

Eqs. 9-10から C_2 、 C_3 を消去すればEq. 12を得る。Eq. 12の根のうち C_6 として意味を有するものはEq. 16の様に与えられる。ゆえに、Eqs. 4-8により C_1 を求めておけば、 C_6 がEq. 16により、 C_2 、 C_3 がEqs. 9, 10により順次決定される。雨滴内では C_1 の拡散速度に比して、局所平衡は十分速く達成されるので、局所において $R_1 \sim 0$ と近似する事が可能であり、この場合、 C_1 はEq. 18で与えられる。また、二酸化硫黄の吸収の場合Biot数は非

$$C_1(\bar{r}, \bar{t}) = \mathcal{H}_1 C_1 + 2(C_{10} - \mathcal{H}_1 C_{10}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n \pi \bar{r}} \sin(n \pi \bar{r}) \cdot e^{-(n \pi)^2 \bar{t}} \quad (22)$$

常に大きく ($Bi \sim 10^3$ 程度)、 $\alpha_n \sim n \pi$ と近似できるので、 C_1 はEq. 22の様に簡単化する事も可能である。

3. 雨滴内の水素イオン濃度 Fig. 1に本モデルにより求めた雨滴内の水素イオン濃度分布を示す。無次元水素イオン濃度 $\bar{C}_6$ (Eq. 23) をプロットしたものである。

$$\bar{C}_6(\bar{r}, \bar{t}) = \frac{C_6(\bar{r}, \bar{t})}{C_{6s}} \quad (23)$$

$$pH_0 = -\log_{10}(C_{60}) \quad (24)$$

$$\Delta[\overline{H^+}(\bar{t})] = \frac{\int \{C_6(\bar{r}, \bar{t}) - C_{60}\} dV}{\int dV} \quad (25)$$

ただし、 C_{6s} は雨滴表面における C_6 の値で、定常状態の到達濃度と一致する。パラメータは無次元時間 $\bar{t}$ と雨滴の初期水素イオン指数 pH_0 (Eq. 24) とである。大気中の二酸化硫黄濃度 C_{10} は50ppbとしている。 $\bar{t} = 1$ ではほぼ定常となり、 $\bar{C}_6 = 1$ の横軸と一致する。拡散抵抗により濃度分布はいずれも雨滴表面に近い程高い。また、 pH_0 が低い程、無次元水素イオン濃度は高く、定常状態に速く達する。 pH_0 に対する依存性より雨滴内の水素イオン濃度の増加速度は SO_2 吸収以前に含まれていた C_2 、 C_3 以外のイオンの影響 (イオンバランスにおける α の寄与) をかなり受ける事がわかる。Fig. 2は pH_0 に対して雨滴内の水素イオン濃度増加量の体積平均値 (Eq. 25) をプロットしたもので、パラメータは無次元時間 $\bar{t}$ である。 $pH_0 = 7$ でいずれも最大となり、 $pH_0 < 4$ 程度になると著しく減少する ($pH_0 = 7$ に関してほぼ対称で、 $pH_0 > 10$ でも同様)。 $pH_0 = 6-8$ 程度の中性付近 (酸にもアルカリにもあまり汚染されていない) の雨が二酸化硫黄の影響を最も受け易いと言える。

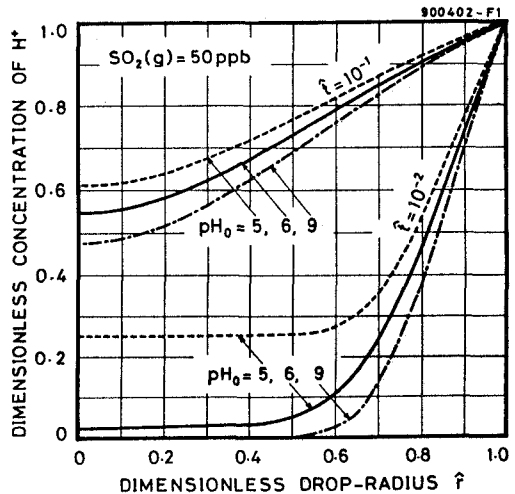


FIG. 1. DISTRIBUTION OF HYDROGEN ION IN DROP

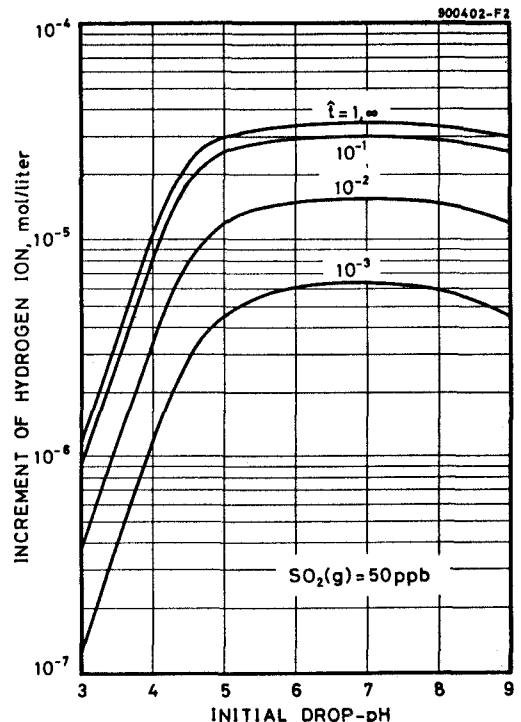


FIG. 2. INCREMENT OF HYDROGEN ION IN DROP