

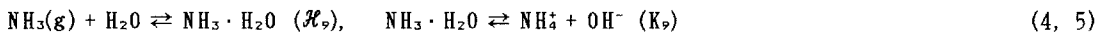
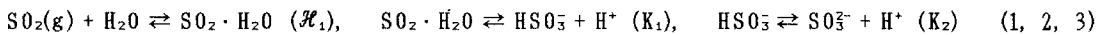
II-146

二酸化硫黄とアンモニアの吸収
による酸性雨の生成

大阪大学基礎工学部 正会員 芝 定 孝
高知工業高等専門学校 伊 藤 龍 象
京都精華大学 正会員 末石 富太郎

1. はじめに 酸性雨は、大気汚染物質中の主として硫黄酸化物と窒素酸化物が雲粒や雨滴に取り込まれて生成されると言われている。二酸化硫黄は雨滴に吸収されると二段階の解離により、水素イオンを生成し、雨水は酸性となる。その際、アンモニアなどの水に溶解するとアルカリ性を呈するガスを同時に吸収すると、酸が中和され、雨水の酸性化が抑制されるものと考えられている。そこで、大気中を落下する雨滴について、二酸化硫黄の他にアンモニアが同時に吸収される場合の酸性雨生成の様子について検討した。

2. 基礎式 大気中を落下する直径 D の雨滴に $\text{SO}_2(\text{g})$ および $\text{NH}_3(\text{g})$ が同時に吸収され、雨滴内のこれら物質の解離により、 H^+ と OH^- が生じる場合を考える。 $\text{SO}_2(\text{g})$ からはEqs.1-3の様な二段階の解離により H^+ が生成される。また、アンモニアからは、Eqs.4, 5の様な一段階の解離により OH^- が生じる。



ここで、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 H^+ 、 OH^- 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4^+ の各濃度をそれぞれ、 C_{16} 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_6 、 C_{96} 、 C_9 、 C_{10} と表せば、雨滴内の各化学種に対する支配方程式はEq.6の様に書ける。ただし、反応項はEqs.7-11で与えられる。初期条件はEq.12の様に、境界条件はEqs.13-15のようになる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathcal{D}_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i \quad (i = 1, 2, 3, 9, 10) \quad (6)$$

$$R_1 = -K_{1+} \cdot C_1 + K_{1-} \cdot C_2 \cdot C_6, \quad R_2 = K_{1+} \cdot C_1 - K_{1-} \cdot C_2 \cdot C_6 - K_{2+} \cdot C_2 + K_{2-} \cdot C_3 \cdot C_6 \quad (7, 8)$$

$$R_3 = K_{2+} \cdot C_2 - K_{2-} \cdot C_3 \cdot C_6, \quad R_9 = -K_{9+} \cdot C_9 + K_{9-} \cdot C_8 \cdot C_{10}, \quad R_{10} = K_{9+} \cdot C_9 - K_{9-} \cdot C_8 \cdot C_{10} \quad (9, 10, 11)$$

$$C_i = C_{i0} \quad \text{at } t = 0, \quad -\mathcal{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 9, 10) \quad (12, 13)$$

$$-\mathcal{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad (i = 2, 3, 10), \quad -\mathcal{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{k_{61}}{\mathcal{H}_i} (C_i - \mathcal{H}_i \cdot C_{i0}) \quad (i = 1, 9) : \text{at } r = \frac{D}{2} \quad (14, 15)$$

pH3-pH6程度では $C_2 \gg (C_1, C_3)$ 、 $C_{10} \gg C_9$ だから支配方程式、初期条件、境界条件はEqs.16-20のようになる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \mathcal{D}_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (i = 2, 10) \quad (16)$$

$$C_i = C_{i0} \quad \text{at } t = 0, \quad -\mathcal{D}_i \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (i = 2, 10) \quad (17, 18)$$

$$-\mathcal{D}_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} = \frac{k_{61}}{\mathcal{H}_1} \left[\frac{C_6}{K_1} C_2 - \mathcal{H}_1 \cdot C_{16} \right], \quad -\mathcal{D}_{10} \frac{\partial C_{10}}{\partial r} = \frac{k_{99}}{\mathcal{H}_9} \left[\frac{K_w}{K_9 \cdot C_6} C_{10} - \mathcal{H}_9 \cdot C_{96} \right] : \text{at } r = \frac{D}{2} \quad (19, 20)$$

一方、電気的中性の条件よりEq.21が成立する。ただし、 α は初期状態より定まる定数である。また、Eqs.2, 3, 5の平衡関係よりEqs.22-24が得られる。Eq.21にEq.23を代入すれば、 C_6 はEq.25の様に与えられる。

$$C_6 + C_{10} - C_2 - 2C_3 - \frac{K_w}{C_6} = \alpha, \quad C_1 = \frac{C_6}{K_1} \cdot C_2, \quad C_3 = \frac{K_2}{C_6} \cdot C_2, \quad C_9 = \frac{K_w}{K_9 \cdot C_6} \cdot C_{10} \quad (21, 22, 23, 24)$$

$$C_6 = \frac{(C_2 - C_{10} + \alpha) + \sqrt{(C_2 - C_{10} + \alpha)^2 + 4(2K_2 \cdot C_2 + K_w)}}{2} \quad (25)$$

3. 雨滴内濃度の計算結果

有限要素法を用いて雨滴内濃度分布の時間変化を計算した。Fig.1に大気中のアンモニア濃度が雨滴内の水素イオン濃度および全イオン濃度に及ぼす影響を示す。大気中の二酸化硫黄濃度が50ppbの場合の平衡濃度をプロットしている。予想されるごとくアンモニア濃度が増加するにつれ、雨滴内の水素イオン濃度の平衡値は単調に減少していく。平衡値は、アンモニアの存在しない場合には 3.42×10^{-5} mol/literで、アンモニアが1ppbの場合には 3.35×10^{-6} mol/literであるから、1ppbのアンモニアで水素イオン濃度が約1/10に減少している。ただし、全イオン濃度は逆に約10倍に増加している。すなわち、 $SO_2(g)$ 単独の時よりも $NH_3(g)$ の共存する時の方が雨水はより一層 $SO_2(g)$ に汚染される事になる。

Fig.2に雨滴表面における水素イオン濃度の時間変化を示す。大気中にアンモニアが存在しない場合には、 C_6 は時間の経過とともに単調に増加し、破線で示す定常値（平衡値と同じ）に漸近する。ところが、アンモニアが1ppb共存する場合には無次元時間で0.4を少し越えた付近で最大値をとり、以後減少し、 3.35×10^{-6} mol/literの平衡値に漸近する。しかし、その減少幅は小さくFig.2に示す程度の経過時間（高度500mからの落下時間）では、平衡値の様な低い水素イオン濃度は達成されない。この様なFig.2における両曲線の差異は $SO_2(g)$ 、 $NH_3(g)$ それぞれの雨滴への吸収速度が異なる事に起因するものと考えられる。実際、直径0.1cmの雨滴についてBiot数を比較すると、 $SO_2(g)$ は 1.37×10^3 であるのに対して $NH_3(g)$ は 4.59×10^1 と大きさのオーダが2小さく、物質移動速度の遅い事がわかる。

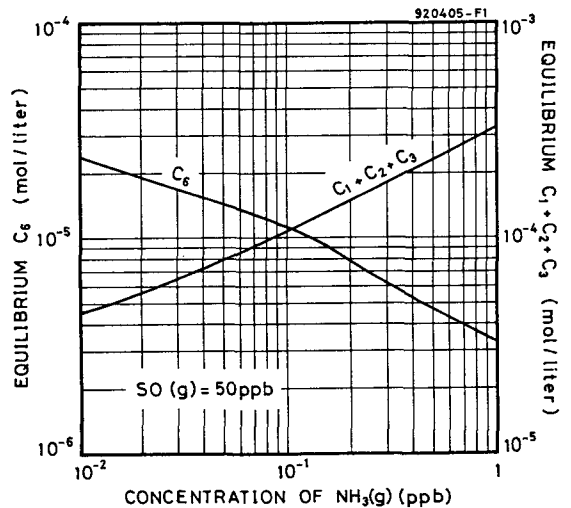


FIG.1. EFFECT OF $NH_3(g)$ ON EQUILIBRIUM CONCENTRATION

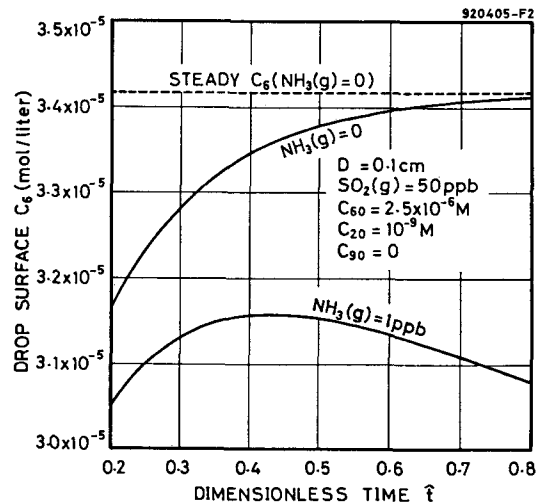


FIG.2. EFFECT OF $NH_3(g)$ ON TIME VARIATION OF C_6