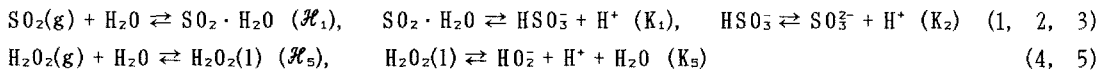


二酸化硫黄・過酸化水素起因の
酸性雨生成の特徴について

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 三大地球環境問題の一つである酸性雨は、起因別に見ると大気中の硫黄酸化物によるものが大多数を占めると言われている。硫黄酸化物の代表的な存在形態である二酸化硫黄(亜硫酸ガス)は雨滴や雲粒に吸収されると可逆的な二段階の解離により、水素イオンを生成し、雨水を酸性にする。この時、過酸化水素の様な酸化剤が存在すれば、二酸化硫黄を非過逆的に酸化し水素イオンを生成するので、酸性化は一層促進される。この様な場合の亜硫酸ガス吸収による酸性雨生成の特徴について、理論的に考察した。

2. 酸性雨生成モデルと支配方程式 亜硫酸ガスが雨滴に吸収されると、Eqs.1-3の様な二段階の解離が生じ、この時、過酸化水素ガスが存在すれば、Eqs.4, 5の様な解離が生じる。



一方、雨滴中での $\text{H}_2\text{O}_2(1)$ による HSO_3^- の液相酸化はMartin-Damschenにより次の様な反応が提案されている。
 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2(1) \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ (k_R[\text{H}^+])$ (6)

各化学種 $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{HSO}_3^-]$, $[\text{SO}_3^{2-}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2(1)]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{HO}_2^-]$, $[\text{SO}_2(\text{g})]$, $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})]$ の濃度をそれぞれ、 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_{16}, C_{56}$ とする。Eqs.2-5の解離平衡は各化学種の拡散に比して十分速く達成される事を考慮すると、 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7$ に対する無次元の支配方程式はEqs.7-14の様になる。

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial \hat{t}} = \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left[\hat{r}^2 \frac{\partial (\hat{\mathcal{D}}_i \hat{C}_i)}{\partial \hat{r}} \right] + \hat{S}_i \quad (i = 2, 4, 5) \quad (7)$$

$$\hat{S}_2 = -(\hat{k}_R \cdot \hat{C}_5 \cdot \hat{C}_6) \cdot \hat{C}_2, \quad \hat{S}_4 = +\hat{k}_R \cdot \hat{C}_2 \cdot \hat{C}_5 \cdot \hat{C}_6, \quad \hat{S}_5 = -(\hat{k}_R \cdot \hat{C}_6 \cdot \hat{C}_2) \cdot \hat{C}_5 \quad (8, 9, 10)$$

$\hat{\mathcal{D}}_i$ は無次元拡散係数、 $\hat{r}$ は無次元半径方向座標、 $\hat{t}$ は無次元時間、 $\hat{k}_R$ は無次元速度定数、 $\hat{K}_1, \hat{K}_2, \hat{K}_5$ は無次元解離定数である。Eq.7の拡散方程式に対する初期条件および境界条件はEqs.15-19で与えられる。

$$\hat{C}_6 = \frac{(\hat{C}_2 + 2\hat{C}_4 + \hat{\alpha}) + \sqrt{(\hat{C}_2 + 2\hat{C}_4 + \hat{\alpha})^2 + 8\hat{K}_2 \cdot \hat{C}_2}}{2} \quad (11)$$

$$\hat{C}_1 = \frac{\hat{C}_6}{\hat{K}_1} \cdot \hat{C}_2, \quad \hat{C}_3 = \frac{\hat{K}_2}{\hat{C}_6} \cdot \hat{C}_2, \quad \hat{C}_7 = \frac{\hat{K}_5}{\hat{C}_6} \cdot \hat{C}_5 \quad (12, 13, 14)$$

$$\hat{C}_i = \hat{C}_{i0} \quad \text{at } \hat{t} = 0, \quad -\frac{\partial (\hat{\mathcal{D}}_i \hat{C}_i)}{\partial \hat{r}} = \begin{bmatrix} 0 & \text{at } \hat{r} = 0 \\ \hat{J}_i & \text{at } \hat{r} = 1 \end{bmatrix} \quad (i = 2, 4, 5) \quad (15, 16)$$

$$\hat{J}_2 = \text{Bi}_1 \frac{\hat{C}_6}{\hat{K}_1} \left[\hat{C}_2 - \frac{\hat{K}_1}{\hat{C}_6} \right], \quad \hat{J}_4 = 0, \quad \hat{J}_5 = \text{Bi}_5 \hat{\mathcal{D}}_5 \left[\hat{C}_5 - \frac{\mathcal{H}_5 \hat{C}_{56}}{\mathcal{H}_1 \hat{C}_{16}} \right] \quad (17, 18, 19)$$

各無次元量はEqs.20-25で定義される。Eq.24の $\hat{\alpha}$ は定数で、 Bi_1 、 Bi_5 はEqs.27, 28に定義するBiot数である。

$$\hat{r} = \frac{r}{\alpha}, \quad \hat{t} = \frac{t \mathcal{D}_1}{a^2}, \quad \hat{k}_R = k_R \frac{a^2 (\mathcal{H}_1 C_{15})^2}{\mathcal{D}_1}, \quad \mathcal{D}_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\mathcal{D}_1}, \quad \hat{\alpha} = \frac{\alpha}{\mathcal{H}_1 C_{15}} \quad (20, 21, 22, 23, 24)$$

$$\hat{K}_1 = \frac{K_1}{\mathcal{H}_1 C_{15}}, \quad \hat{C}_6 - \hat{C}_2 - 2\hat{C}_3 - 2\hat{C}_4 = \hat{\alpha}, \quad Bi_1 = \frac{k_{G1} a}{\mathcal{H}_1 \mathcal{D}_1}, \quad Bi_5 = \frac{k_{G5} a}{\mathcal{H}_5 \mathcal{D}_5} \quad (25, 26, 27, 28)$$

3. シミュレーション結果と考察

雨滴体積平均濃度 $\bar{C}_i(\hat{t})$ の経時変化を用いてシミュレーション結果

の検討を行った。Fig.1に $\bar{C}_2$ ([HSO₃]), $\bar{C}_4$ ([SO₃]), $\bar{C}_6$ ([H⁺])の経時変化を示す。シミュレーションは直径 $2r = 0.1\text{cm}$ ($v = 388\text{cm/s}$)の雨滴について、 $C_{15} = 50\text{ppb}$ 、 $C_{56} = 0.1\text{ppb}$ 、 $C_{20} = 10^{-7}\text{M}$ 、 $C_{40} = 10^{-10}\text{M}$ 、 $C_{50} = 10^{-6}\text{M}$ 、 $C_{60} = 2.5 \times 10^{-6}\text{M}$ ($\text{pH} = 5.6$)で行った。図中の波線は定数 $\hat{\alpha}$ である。Fig.1の第一の特徴は、 $\bar{C}_2$ 、 $\bar{C}_6$ の値に比して $\bar{C}_4$ の値はかなり小さく、この傾向は初期段階ほど著しい事である。酸性雨生成の初期段階ではHSO₃の役割が支配的である事を示している。しかし、時間の経過とともにSO₃の寄与の大きくなる事がわかる。第二の特徴は、本シミュレーションの時間範囲では、 $\bar{C}_4$ 、 $\bar{C}_6$ が単調増加を示すのに対して、 $\bar{C}_2$ は $\hat{t} \sim 1.0$ で最大値をとり、以後減少する事である。第二の特徴はHSO₃とSO₃の生成消滅の仕方の違いに因るものと考えられる。HSO₃はまずSO₂(1)の解離によって可逆的に生成消滅する。次にH₂O₂(1)による不可逆的な酸化反応でSO₃に変換され消滅してしまう。他方、SO₃は酸化反応で不可逆的に生成するのみである。雨滴内ではSO₃の生成はあっても消滅は無いので、SO₂(g)あるいはH₂O₂(g)の供給が停止されない限り、 $\bar{C}_4$ したがって $\bar{C}_6$ の定常状態の得られない事が予想される。Fig.2はSO₂(1)とH₂O₂(1)の平均濃度 $\bar{C}_1$ 、 $\bar{C}_5$ の経時変化である。 $\bar{C}_1$ は急速に増加し、 $\hat{t} \sim 0.5$ で大気濃度 C_{15} に対する平衡値 $\mathcal{H}_1 C_{15}$ の90%程度に達し、 $\hat{t} \sim 1.0$ ではほぼ平衡値に近くなる(疑平衡)。一方、 $\bar{C}_5$ は初期にわずかに増加するが、それ以後は単調に減少し $\hat{t} \sim 1.0$ ではほぼ一定となる。ただし、対応する平衡値 $\mathcal{H}_5 C_{55}$ よりもかなり低い。 $\bar{C}_1$ 、 $\bar{C}_5$ の経時変化は大気雨滴界面における境界条件すなわち $\hat{J}_1$ 、 $\hat{J}_5$ の値に支配される。 $\bar{C}_1$ は時間の経過とともに平衡値 $\mathcal{H}_1 C_{15}$ に限り無く近くなるので、 $\bar{C}_1$ と $\mathcal{H}_1 C_{15}$ との差で計算される $\hat{J}_1$ の値(非常に小さい)は桁落ちにより精度が相当低下していると思われる。したがって、 $\hat{t} \sim 1.0$ における $\bar{C}_1$ の値の信頼性は $\bar{C}_5$ に比して低い。Fig.2で一見定常に達したと見られる $\bar{C}_1$ の値は微妙に変化しているかもしれない。さらに、 $\hat{J}_1 \sim 0$ となれば、SO₂(1)の供給は事実上停止に近い状態となるのに、酸化反応で消費され続けるので、SO₂(1)は減少するはずである。

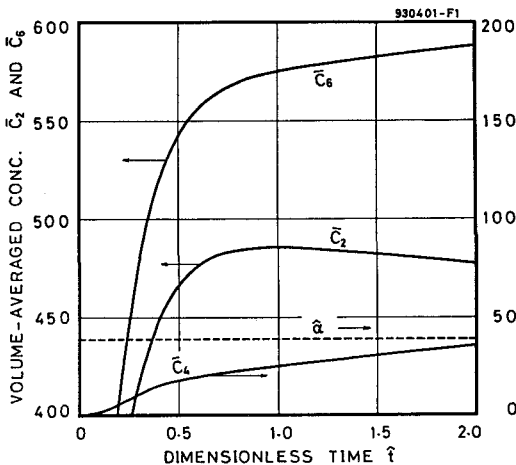


FIG. 1. TIME VARIATION OF $\bar{C}_2$, $\bar{C}_4$ AND $\bar{C}_6$

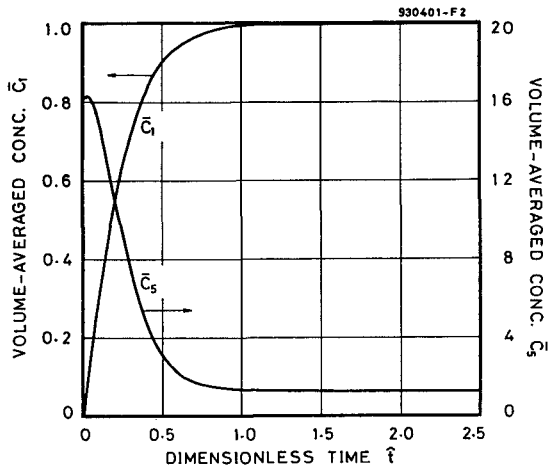


FIG. 2. TIME VARIATION OF $\bar{C}_1$ AND $\bar{C}_5$