

II-485

酸性雨生成における炭酸ガスの作用

大阪大学基礎工学部 正会員 芝 定 孝
 大阪大学基礎工学部 平田 雄 志
 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 酸性雨は土壌、水などの酸性化を進め、これらの環境に種々の被害をもたらす重大な地球環境問題の一つとなっており、その生成機構および各種環境に対する影響の解明が急がれている。酸性雨の生成については現在のところ主たる原因物質は化石燃料の燃焼に伴って発生する亜硫酸ガスであるされている。しかし大気中は亜硫酸ガス以外にも種々の汚染ガスを含んでおり、それ等の酸性雨生成機構における役割も明らかにする必要があるものと思われる。その中でも多量に存在し、しかも次第に増加しつつある炭酸ガスの酸性雨生成における作用については興味あるところである。炭酸ガスは雨に溶ければ、亜硫酸ガスと同様に解離し、雨水を酸性にする事が知られている。事実、天然の水は大気中の炭酸ガスを吸収する事によって他の物質による汚染を受けていない場合でもpHは約5.6と酸性を示す。この様な大気中の炭酸ガスが亜硫酸ガスによる酸性雨生成におよぼす作用について検討した。

2. 酸性雨生成の支配方程式 ここで各方程式の表記の便宜上、雨滴内の各化学種の濃度 C_i 、および大気中の汚染ガスの濃度 C_{i0} を、 $C_1 = [SO_2(l)]$; $C_2 = [HSO_3^-]$; $C_3 = [SO_3^{2-}]$; $C_4 = [SO_3^{2-}]$; $C_5 = [H_2O_2(l)]$; $C_6 = [H^+]$; $C_7 = [H_2O_2]$; $C_8 = [OH^-]$; $C_9 = [NH_3(l)]$; $C_{10} = [NH_4^+]$; $C_{11} = [CO_2(l)]$; $C_{12} = [HCO_3^-]$; $C_{13} = [CO_3^{2-}]$; $C_{16} = [SO_2(g)]$; $C_{56} = [H_2O_2(g)]$; $C_{96} = [NH_3(g)]$; $C_{116} = [CO_2(g)]$ の様に定義する。このとき支配方程式は雨滴内の各化学種に対する物質収支よりEq.1のようになる。

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i + \frac{3k_{G1}}{a} \left[C_{i0} - \frac{C_i}{\mathcal{H}_i} \right] \quad C_i = C_{i0} \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (1, 2)$$

ただし、 t = 時間; R_i = 反応項; a = 雨滴半径; k_{G1} = ガスの気相境界膜物質移動係数; $\mathcal{H}_i$ = ガスの分配係数、である。また、Eq.1に対する境界条件はEq.2の様に与えられる。一方、雨滴内では各化学種の濃度のオーダーエスティメイトにより、Eqs.3-6の様な近似が成立する。

$$C_1 + C_2 + C_3 \sim C_2, \quad C_5 + C_7 \sim C_5 \quad (3, 4)$$

$$C_9 + C_{10} \sim C_{10}, \quad C_{11} + C_{12} + C_{13} \sim C_{11} \left[1 + \frac{K_{11}}{C_6} \right] \quad (5, 6)$$

したがって、Eq.1の $i = 2, 4, 5, 10, 11$ について反応項 R_i 、移動項 T_i はそれぞれ、Eqs.7-9のようになる。

$$(R_2, R_4, R_5, R_{10}, R_{11}) = (-k^* C_2 C_5, k^* C_2 C_5, -k^* C_2 C_5, 0, 0) \quad (7)$$

$$(T_2, T_4, T_5) = \left[\frac{3k_{G1}}{a} \left[C_{16} - \frac{C_{61}}{\mathcal{H}_1 K_1} C_2 \right], 0, \frac{3k_{G5}}{a} \left[C_{56} - \frac{C_5}{\mathcal{H}_5} \right] \right] \quad (8)$$

$$(T_{10}, T_{11}) = \left[\frac{3k_{G9}}{a} \left[C_{96} - \frac{K_w C_{10}}{\mathcal{H}_9 K_9 C_{61}} \right], \frac{1}{1 + K_{11}/C_{61}} \frac{3k_{G11}}{a} \left[C_{116} - \frac{C_{11}}{\mathcal{H}_{11}} \right] \right] \quad (9)$$

ただし、 $k^* = k C_6$ で k は反応速度定数である。次に他の化学種は電気的中性の条件および平衡関係からEqs.10、11の様に求められる。ただし、 α は雨滴中のイオンの初期濃度によって定まる定数で、 K_1 は解離定数である。

$$C_6 = \frac{(C_2 + 2C_4 - C_{10} + \alpha) + \sqrt{(C_2 + 2C_4 - C_{10} + \alpha)^2 + 4(2K_2 C_2 + K_5 C_5 + K_{11} C_{11} + K_u)}}{2} \quad (10)$$

$$(C_1, C_3, C_7, C_9, C_{12}, C_{13}) = \left(\frac{C_6 C_2}{K_1}, \frac{K_2 C_2}{C_6}, \frac{K_5 C_5}{C_6}, \frac{K_u C_{10}}{K_9 C_6}, \frac{K_{11} C_{11}}{C_6}, \frac{K_{11} K_{12} C_{11}}{C_6^2} \right) \quad (11)$$

3. シミュレーション結果

Fig.1は大気中の $SO_2(g)$ 濃度が50ppbで、直径0.1cmの雨滴が速度388cm/sで雲底から落下する場合について雨滴内の水素イオン濃度の経時変化を図示したものである。雨滴の初期水素イオン濃度は $2.182 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ で、大気中の $CO_2(g)$ 濃度は0ppm（波線）と330ppm（実線）とである。いずれも t が0.6程度より大きくなると水素イオン濃度はほぼ平衡に達している。実線の値は波線の値よりも平衡時で約3%低い。初期の段階ではこの低下率は3%よりもっと大きい。明らかに $CO_2(g)$ の存在する方が、 $SO_2(g)$ 単独の場合よりも雨滴内の水素イオン濃度が低くなっている。 $CO_2(g)$ が雨滴の酸性度上昇に対する一種の緩衝作用を有するものと見なせよう。Fig.2は大気中に $CO_2(g)$ が330ppm存在する場合の水素イオン濃度 $[H^+]$ が $CO_2(g)$ の存在しない場合の水素イオン $[H^+]_0$ に比して、どれ程低くなるかを示したものである。縦軸は雨滴中の水素イオンの低下率（ $([H^+]_0 - [H^+])/[H^+]_0$ ）で横軸は大気中の $SO_2(g)$ 濃度（ppm）である。大気中の $SO_2(g)$ 濃度の増大とともに雨滴中の水素イオンの減少率は小さくなり、 $CO_2(g)$ の酸性雨生成に対する影響は小さくなる事を示している。 $SO_2(g)$ 濃度が10ppbの時には330ppmの $CO_2(g)$ の存在により雨滴中の水素イオン濃度は約6%も低下するが、 $SO_2(g)$ が200ppbになると1.5%程度の低下にとどまる。従って、大気中の $SO_2(g)$ 濃度が低い程 $CO_2(g)$ の酸性雨生成に対する緩衝作用を期待できると言える。

酸性雨生成を抑制すると言う点からは、地球温暖化で問題となっている $CO_2(g)$ もある程度は大気中に存在する方が好ましいのかもしれない。どの程度の $CO_2(g)$ の存在が好ましいかは、更に詳細な検討によって明らかにされるべきものと考ええる。

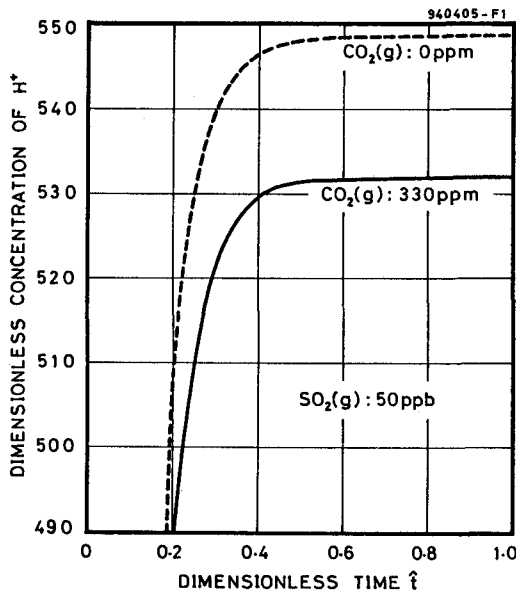


FIG. 1. TIME VARIATION OF H^+ CONCENTRATION

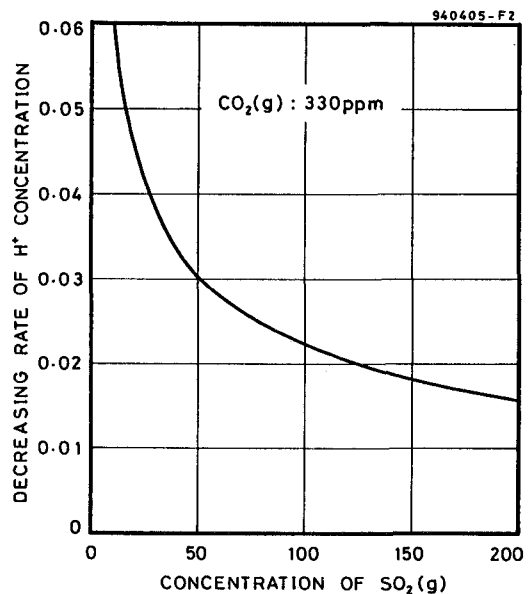


FIG. 2. VARIATION OF DECREASING RATE OF C_6