

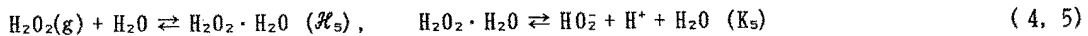
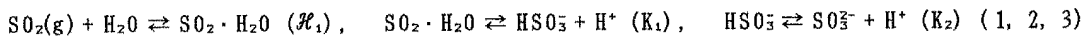
II-467

過酸化水素による液相酸化反応が
雨滴の酸性度に及ぼす影響

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
滋賀県立大学	正会員	末石 富太郎

1. はじめに SO_2 ガスは酸性雨生成の主要な原因物質と言われている。ところが、雨滴内の SO_2 の解離反応だけでは考えられない様な、大気 SO_2 に平衡なpHより低いpHの酸性雨がしばしば観測されている。この様な低いpHの酸性雨の出現には雨滴内での液相酸化反応が関与しているものと考えられる。そこで、特に H_2O_2 による SO_2 の液相酸化反応が十分行なわれる小さい雨滴について、pHの雨滴径に対する変化をモデルによる数値シミュレーションで検討した。その結果、霧雨の様な直径の小さい雨滴でしばしば観測される低いpHの出現を説明し得る事がわかった。

2. 酸性雨生成モデルの支配方程式 まず、原因物質である $\text{SO}_2(\text{g})$ とその酸化剤となる $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ が雨滴に吸収されると、Eqs.1-3およびEqs.4, 5の様な解離が生じ、各化学種を生成する。また、雨滴中での $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ による HSO_3^- の液相酸化にはMartin-DamschenによりEq.6の反応が提案されている。



次に雨滴内の各化学種の濃度 C_i および大気中のガス濃度 C_{i0} をEqs.7, 8の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_8) = ([\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}], [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_3^{2-}], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}], [\text{H}^+], [\text{HO}_2^-], [\text{OH}^-]) \quad (7)$$

$$(C_{10}, C_{50}) = ([\text{SO}_2(\text{g})], [\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})]) \quad (8)$$

このとき集中定数系の非定常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.9の様になる。Eq.9は分布定数系の支配方程式より簡単に計算時間を節約出来、小さい雨滴に対する誤差は小さい。

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i + \frac{3k_{Gi}}{\alpha} \left(C_{i0} - \frac{C_i}{\mathcal{H}_i} \right), \quad C_i = C_{i0} \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (9, 10)$$

ただし、 t = 時間; R_i = 反応項; α = 雨滴半径; k_{Gi} = ガスの大気側境膜物質移動係数; $\mathcal{H}_i$ = ガスの分配係数、pH3 ~ pH6程度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.11, 12の様な近似が成立する。

$$C_1 + C_2 + C_3 \sim C_2, \quad C_5 + C_7 \sim C_5 \quad (11, 12)$$

この近似で C_2 、 C_4 、 C_5 に対して支配方程式の反応項 R_i 、移動項 T_i はEqs.13, 14のようになる。

$$(R_2, R_4, R_5) = (-k^* C_2 C_5, k^* C_2 C_5, -k^* C_2 C_5) \quad (13)$$

$$(T_2, T_4, T_5) = \left[\frac{3k_{61}}{\alpha} \left[C_{1B} - \frac{C_{61}}{\mathcal{H}_1 K_1} C_2 \right], 0, \frac{3k_{65}}{\alpha} \left[C_{5B} - \frac{C_5}{\mathcal{H}_5} \right] \right] \quad (14)$$

ただし、 $k^* = k C_6$ で、 k は反応速度定数である。他の化学種は電気的中性の条件および平衡関係からEqs.14、15の様に求められる。 α は雨滴中の各イオン種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。

$$C_6 = \left[(C_2 + 2C_4 + \alpha) + \sqrt{(C_2 + 2C_4 + \alpha)^2 + 4(2K_2 C_2 + K_5 C_5 + K_w)} \right] / 2 \quad (15)$$

$$(C_1, C_3, C_7, C_8) = (C_6 C_2 / K_1, K_2 C_2 / C_6, K_5 C_5 / C_6, K_w / C_6) \quad (16)$$

3. 液相酸化の効果

SO_2 ガスおよび H_2O_2 のウォッシュアウトによる地上の雨滴水素イオン濃度を計算し、pHを求めた。液相酸化の程度は反応時間によって支配される。ここでの雨滴内の反応時間は雲底から地上に到達するまでで、雨滴の落下速度すなわち雨滴の直径 D によって定まる。そこで、雨滴pHの直径 D に対する変化をシミュレートした。Fig.1は $D = 0.02 \sim 0.20$ cmの範囲のpHを示す。これは滴径のやや大きい方も含むので雨滴内の拡散を考慮した分布定数系のモデルで計算した。実線は液相酸化を考慮した場合で波線は液相酸化の無い場合である。0.1cm程度より大きい範囲では実線と波線との差は小さい。0.1cm程度より大きい雨滴に対する $[H^+]$ への寄与はその大部分が解離で生じる HSO_3^- イオンによるものである事を示している。Fig.2にEq.9による $pH \sim D$ の関係を $H_2O_2(g)$ 濃度をパラメータとして図示する。 $H_2O_2(g)$ 濃度が高くなる程、pHは低下している。 $D < 0.05$ cm程度以下はいわゆる霧雨と呼ばれる滴径の範囲であるが、特にpHの低下が著しい。この様な現象は霧雨で低い酸性度がよく観測される事に対応している。両図の波線がほぼ水平となっているのは液相酸化が無ければ、大気中の $SO_2(g)$ に平衡なpH以下には低下しない事を示している。

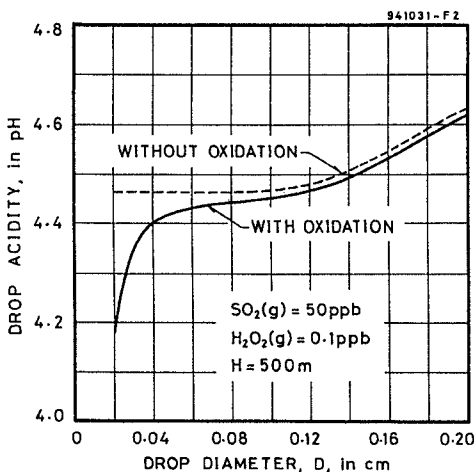


FIG. 1. RELATIONS BETWEEN ACIDITY AND DIAMETER

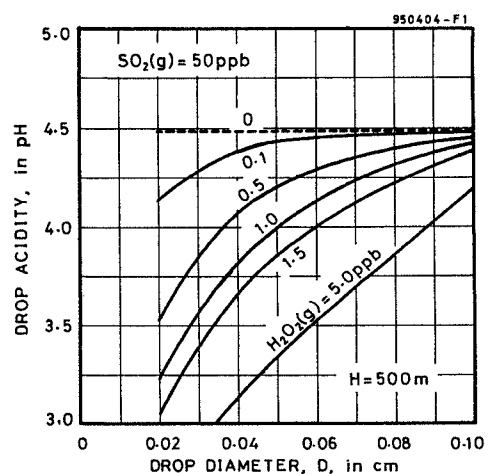


FIG. 2. RELATIONS BETWEEN ACIDITY AND DIAMETER