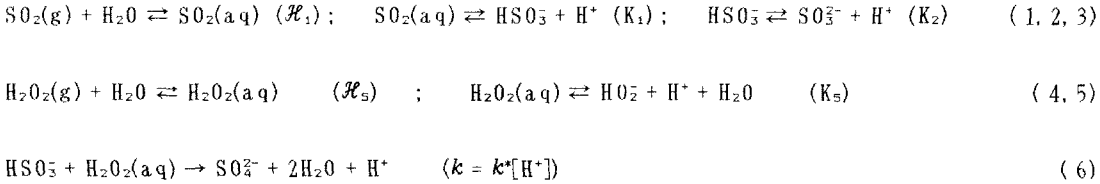


雨滴内イオンの移動が酸性雨生成
におよぼす影響

大阪大学基礎工学部	○ 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
滋賀県立大学環境科学部	末 石 富 太 郎
摂南大学工学部	八 木 俊 策

1. はじめに 雨滴の酸性度は種々の因子によって定まる。しかもその値は非定常的に変化し、いわゆる平衡状態での値を仮定する解離定数やヘンリー定数のみでは評価できない事は明らかである。例えば大気中の汚染ガスの大気雨滴間の物質移動速度を支配するBiot数も考慮しなければならない因子の一つである。さらに、吸収された汚染物質は雨滴内で解離反応や酸化反応により種々のイオンに変化する。イオンの移動により流体内に電位勾配の生じる事はよく知られた事実である。雨滴内でも電位勾配が生じれば、化学種の移動速度は変化し、雨滴の酸性化の速度は影響を受けるはずである。しかし、この影響については未だ明らかにされていない。そこで、本研究では電位勾配が雨滴の酸性化におよぼす影響について主としてダイナミックスの面から検討した。

2. 雨滴内の化学反応モデルと支配方程式 酸性雨の原因物質は硫黄酸化物と窒素酸化物であると言われている。しかし、地球規模でみれば、硫黄酸化物の排出量が圧倒的に多く、その量は年々増加している。特に我国と関係の深い東アジアでは、この傾向が著しい。従って、ここでは、専ら硫黄酸化物による酸性雨の生成について検討する。硫黄酸化物の代表的な存在形態であるSO₂(g)は雲粒や雨滴に吸収されると、二段階の解離後、種々のイオンを生成する。また大気中に存在するH₂O₂(g)は吸収されると雨滴内で酸化剤として作用し、SO₃²⁻を生成する。これらの解離および酸化反応は次の様に表せる。



ただし、ℋ₁、ℋ₅はガスの分配係数で、K₁、K₂、K₅は解離定数である。また酸化反応速度kの比例定数k^{*}は5.2×10⁷ s⁻¹M⁻²である。

次に支配方程式等の記述の為に反応式中に現れる各化学種の濃度を次式の様に定義する。

$$\begin{bmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ C_4 & C_5 & C_6 \\ C_7 & C_{16} & C_{36} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} [SO_2(aq)] & [HSO_3^-] & [SO_3^{2-}] \\ [SO_3^{2-}] & [H_2O_2(aq)] & [H^+] \\ [HO_2^-] & [SO_2(g)] & [H_2O_2(g)] \end{bmatrix} \quad (7)$$

このとき前述の解離平衡はEq.s.(8)-(10)で、また、電気的中性条件はEq.(11)で表せる。

$$K_1 \cdot C_1 = C_2 \cdot C_6; \quad K_2 \cdot C_2 = C_3 \cdot C_6; \quad K_5 \cdot C_5 = C_7 \cdot C_6 \quad (8, 9, 10)$$

$$C_6 - C_2 - 2C_3 - 2C_4 - C_7 - \frac{K_w}{C_6} = \alpha \quad (11)$$

ただし、 K_w は水の解離定数で、 α は雨滴内のイオンの初期濃度によって定まる定数である。解離反応や電気的中性条件は化学種の雨滴内での拡散の速さに比して十分速く瞬間的に成立するものとする。

雨滴内のイオンによって形成される電位勾配はイオンの運動を支配する。この電位勾配を考慮した化学種 C_i の支配方程式は次の様に書ける。右辺第一項が電位勾配の効果を加味するものである。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left\{ \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial r} z_i \mathcal{D}_i C_i + \frac{\partial (\mathcal{D}_i C_i)}{\partial r} \right\} \right\} + S_i \quad (12)$$

ここに、 t は時間、 r は半径方向座標、 $\mathcal{D}_i$ は拡散係数、 F はFaraday定数、 R はガス定数、 T は絶対温度、 ϕ は電位、 z_i はイオンの電荷、 S_i は液相反応の項である。反応項 S_i は次式で与えられる。

$$S_1 = - (k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_6); \quad S_2 = -S_1 - S_3 - k C_2 C_5; \quad S_3 = (k_{2+} C_2 - k_{2-} C_3 C_6) \quad (13, 14, 15)$$

$$S_4 = k C_2 C_5; \quad S_5 = S_7 - k C_2 C_5; \quad S_7 = (k_{5+} C_5 - k_{5-} C_7 C_6) \quad (16, 17, 18)$$

Eq.(12)の支配方程式に対する初期条件はEq.(19)の様に、また雨滴中心($r = 0$)と雨滴表面($r = D/2$)における境界条件はEq.s.(20), (21)のようになる。

$$C_i = C_{i0} \text{ at } t = 0; \quad - \partial (\mathcal{D}_i C_i) / \partial r = 0 \text{ at } r = 0; \quad - \partial (\mathcal{D}_i C_i) / \partial r = J_i \text{ at } r = D/2 \quad (19, 20, 21)$$

$$J_1 = k_{a1}(C_1 - \mathcal{H}_1 C_{1g}) / \mathcal{H}_1; \quad J_5 = k_{a5}(C_5 - \mathcal{H}_5 C_{5g}) / \mathcal{H}_5; \quad J_2 = J_3 = J_4 = J_7 = 0 \quad (22, 23, 24)$$

ただし、 J_i は雨滴表面における各化学種のフラックスである。

3. 電位勾配の効果 一様な大気濃度の $SO_2(g)$ および $H_2O_2(g)$ 中を直径 0.1 cm の雨滴が Fig.0 の様に終末速度 $u(D)$ で落下している場合を考える。 $SO_2(g)$ 、 $H_2O_2(g)$ の各濃度は 50 ppb 、 0.1 ppb で、雲底高度は 500 m としている。このときの雨滴内の H^+ 濃度分布の一例を Fig.1 に示す。 H^+ 濃度は $\mathcal{H}_1 C_{1g}$ で無次元化したもので、無次元半径 $r(=2r/D)$ に対してプロットしてある。パラメータは無次元時間 $\hat{t}(=4t\mathcal{D}_1/D^2)$ である。実線はEq.(12)の支配方程式に従い、イオンによって形成される電場を考慮したものである。波線の方は、電場を無視したものである。いずれの場合も時間がたつにつれ同じ擬平衡濃度に近付いていく。ただし、いずれの時刻においても電場すなわちイオンの電気泳動を考慮したものは、雨滴表面の近傍を除き、考慮しないものよりも濃度が高い。しかも、濃度勾配は小さくなり、濃度分布はより一様になる傾向がある。この濃度の一様化の傾向は雨滴酸性化の初期段階ほど明瞭に見られる。

次に雨滴内の水素イオン濃度の電位勾配による雨滴体積平均の増加量 $\Delta C_6 (= C_6 - C_6^0)$ は Fig.2 の様になる。ただし、 C_6^0 は電位勾配を考慮しない場合の C_6 の値である。 $\hat{t} = 0.2$ 付近に最大値を有する。この増減は濃度勾

配の増減に対応している。ただ、雨滴直径が0.1cm程度より小さい雨滴に対する電位勾配の効果はあまり大きくない。

Fig.3に雨滴内の電位分布を示す。パラメータは無次元時間 $\hat{t}$ で、雨滴中心を電位の基準にとっており、電位は相対的な値である。いずれにしても電位は雨滴中心が高く、雨滴表面で低くなっている。時間の経過につれて電位勾配はゆるくなっていき、 $\hat{t} = 0.2$ 程度になるとほぼ水平に近くなり、最終的には一様な電位分布となる。これはFig.2の水素イオン濃度の増加量の時間変化とよく対応している。すなわち、 ΔC_6 は最初は時間の経過とともに増加するが最大値をとった後は電位勾配の効果なくなり、次第に減少していく事になる。

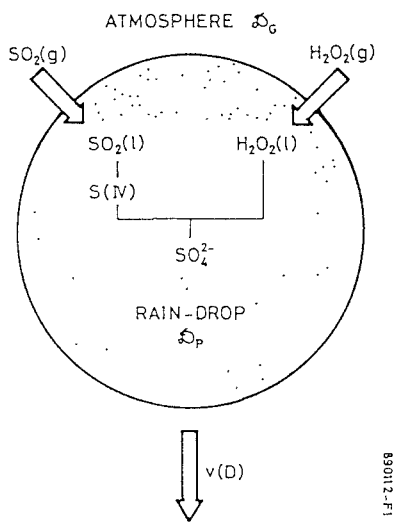


FIG 0.-WASHOUT AND REACTION

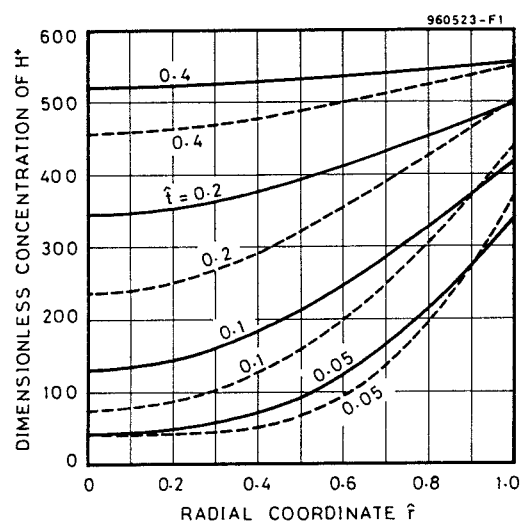


FIG.1. DISTRIBUTION OF RAINDROP CONCENTRATION H^*

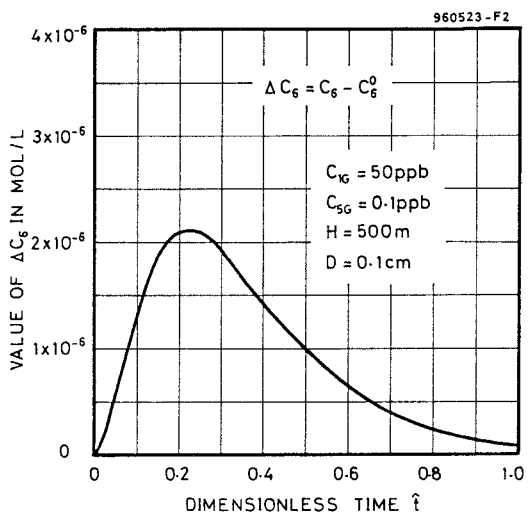


FIG 2. EFFECT OF ELECTROGRADIENT ON ACIDIFICATION

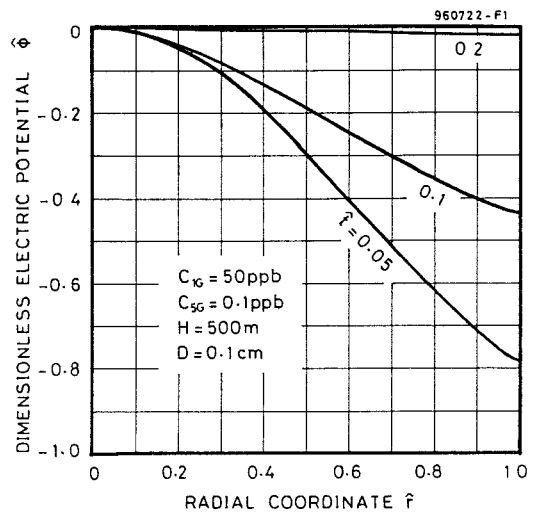


FIG.3 TIME VARIATION OF DISTRIBUTION OF $\hat{\phi}$