

亜硫酸ガスおよび過酸化水素ガスの 吸収による酸性雨の生成について

ACID RAIN FORMATION BY ABSORPTION OF SULFUR DIOXIDE AND HYDROGEN PEROXIDE

芝 定孝* · 伊藤 龍象** · 末石 富太郎***

Sadataka SHIBA, Ryuzo ITO, Tomitaro SUEISHI

ABSTRACT: In order to investigate the nonsteady characteristics of acid rain formation by $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ absorption, a mathematical model has been built and a numerical simulation of acid rain formation has been carried out by finite element method. The model is based on diffusion of chemical species in a rain drop, pollutant mass transfer between the air and a drop, dissociation of sulfur dioxide and oxidation of bisulfite ion by hydrogen peroxide. The simulation has proved that the concurrent washout of 50ppb sulfur dioxide and 0.1ppb hydrogen peroxide during 500m falling can acidify 0.1cm-diameter rain drop from pH5.6 to pH4.5 and that the oxidation effect of the atmospheric $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ is not so important in the early stage of acid rain formation.

KEYWORDS: Acid Rain Formation, Hydrogen Peroxide, Liquid Phase Oxidation, Sulfur Dioxide, Washout.

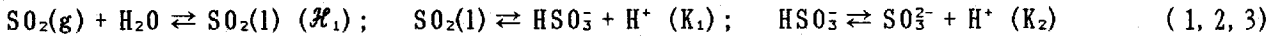
1. 緒言

三大地球環境問題の一つである酸性雨は、大量のエネルギーを消費するようになってから顕在化した。酸性雨の原因物質は主として化石燃料の燃焼によって生じた粒子状あるいはガス状の硫黄酸化物と窒素酸化物とであるとされている。環境への排出量は硫黄酸化物の方が窒素酸化物よりも多いので、本論文では硫黄酸化物による酸性雨の生成を対象としている。この硫黄酸化物の代表的な存在形態である亜硫酸ガスは雲粒や雨滴に吸収されると二段階の可逆的な解離を行い各種イオンを生成し、雲水や雨水を酸性にする。一方、過酸化水素は大気汚染物質の代表的なものの一つであるが、亜硫酸ガスと同時に吸収されると、その酸化作用のために雲水や雨水の酸性化を促進する。そこで、この様に亜硫酸ガスと過酸化水素とが同時に雨滴に吸収される場合の酸性雨生成についてモデル式を組み立てシミュレーションにより理論的な考察を行った。また、酸性雨の生成にはこれらの汚染物質の雨滴内での化学変化の他に、汚染物質の雨滴への取り込み（物質移動）過程が深く関与している。したがって、これら汚染物質の大気雨滴間の物質移動特性が酸性雨生成に及ぼす影響を明らかにする必要があるものと考えられる。

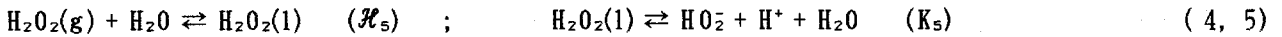
*: 大阪大学基礎工学部化学工学科 Dept. of Chemical Engrg., Osaka Univ., **: 高知工業高等専門学校 Kochi Nat. College of Tech., ***: 京都精華大学 Kyoto Seika Univ.

2. 雨滴内の化学反応

雨滴内の化学反応は可逆的な解離反応と非可逆的な酸化反応の二つよりなる。亜硫酸ガスが雨滴に吸収されると、雨滴内で次の様な二段階の解離が起こり種々の化学種を生成する。



ここに、 $\mathcal{H}_1$ は分配係数で30.32、 K_1 、 K_2 は解離定数で、それぞれ $1.74 \times 10^{-2}\text{M}$ 、 $6.24 \times 10^{-8}\text{M}$ である。これ等の定数および本論文における以後の物性値はすべて25℃におけるものである。また、過酸化水素が雨滴に吸収されると次の様な解離が生じる。



ここに、 $\mathcal{H}_5$ は分配係数で 1.73×10^6 、 K_5 は解離定数で $1.84 \times 10^{-12}\text{M}$ である。Eqs.1-5の反応は拡散や酸化反応の速さに比べて非常に速く瞬間的に生じるものと見なす事が可能である。一方、 HSO_3^- と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ とは次式の様な非可逆的な酸化反応を行う。



反応速度は $[\text{H}^+]$ に比例し、 k^* は $5.2 \times 10^7 \text{s}^{-1}\text{M}^{-2}$ である。この反応は解離反応と比較して遅い。ここで、以後の記述の便宜上、雨滴内の各化学種の濃度を次の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_{16}, C_{56}) \\ = ([\text{SO}_2(\text{l})], [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_3^{2-}], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})], [\text{H}^+], [\text{HO}_2^-], [\text{SO}_2(\text{g})], [\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})]) \quad (7)$$

このときEqs.2, 3, 5より得られる平衡関係はEqs.8-10の様に表す事ができる。また、雨滴内の各種イオンに対する電気的中性の条件はEq.11のようになる。

$$\text{K}_1 \cdot C_1 = C_2 \cdot C_6; \quad \text{K}_2 \cdot C_2 = C_3 \cdot C_6; \quad \text{K}_5 \cdot C_5 = C_7 \cdot C_6 \quad (8, 9, 10)$$

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

この電気的中性の条件も解離反応と同様に瞬間的に成立するものと仮定し得る。また、 HSO_3^- の $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ による酸化反応で生じる SO_4^{2-} の生成速度式はEq.6より次式で与えられる。

$$\frac{dC_4}{dt} = k^* C_6 C_2 C_5 \quad (12)$$

3. モデル式の組立

雨滴は一樣な $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度の大气中を落下するものとする。また、実験によれば水滴のわずかな汚染でも水滴内の循環流は非常に押さえられる言われている。したがって、雨滴内の化学種に対する支配方程式は雨滴内の流れを無視すると次式で与えられる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial (\mathcal{D}_i C_i)}{\partial r} \right) + S_i \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ and } 7) \quad (13)$$

ただし、 t は時間、 r は雨滴半径方向座標、 $\mathcal{D}_i$ は雨滴内の拡散係数、 S_i は解離反応および酸化反応からなる反応項でEqs.14-19の様に与えられる。

$$S_1 = - (K_{1+}C_1 - K_{1-}C_2C_6) ; \quad S_2 = (K_{1+}C_1 - K_{1-}C_2C_6) - (K_{2+}C_2 - K_{2-}C_3C_6) - kC_2C_5 \quad (14, 15)$$

$$S_3 = (K_{2+}C_2 - K_{2-}C_3C_6) ; \quad S_4 = kC_2C_5 \quad (16, 17)$$

$$S_5 = - (K_{5+}C_5 - K_{5-}C_7C_6) - kC_2C_5 ; \quad S_7 = (K_{5+}C_5 - K_{5-}C_7C_6) \quad (18, 19)$$

ただし、 $K_1 = K_{1+}/K_{1-}$ 、 $K_2 = K_{2+}/K_{2-}$ 、 $K_3 = K_{3+}/K_{3-}$ である。支配方程式 Eq.13に対する初期条件はEq.20で、境界条件はEqs.21-25で与えられる。

$$C_i = C_{i0} \quad \text{at } t = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ and } 7) \quad (20)$$

$$\frac{\partial (\mathcal{D}_i C_i)}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 ; \quad - \frac{\partial (\mathcal{D}_i C_i)}{\partial r} = J_i \quad \text{at } r = \frac{D}{2} \quad (21, 22)$$

$$J_1 = \frac{k_{B1}}{\mathcal{H}_1}(C_1 - \mathcal{H}_1 C_{1g}) ; \quad J_5 = \frac{k_{B5}}{\mathcal{H}_5}(C_5 - \mathcal{H}_5 C_{5g}) \quad (23, 24)$$

$$(J_2, J_3, J_4, J_7) = (0, 0, 0, 0) \quad (25)$$

ただし、 D は雨滴の直径、 J_i は雨滴表面における物質フラックス、 k_{B1} 、 k_{B5} はそれぞれ $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ に対する大気側境膜における物質移動係数である。Eqs.13-25で与えられる支配方程式を以下の様に簡単化する。まず、Eq.13より次式を得る。

$$\frac{\partial (C_1 + C_2 + C_3)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial (\mathcal{D}_1 C_1 + \mathcal{D}_2 C_2 + \mathcal{D}_3 C_3)}{\partial r} \right) - kC_2C_5 \quad (26)$$

$$\frac{\partial (C_5 + C_7)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial (\mathcal{D}_5 C_5 + \mathcal{D}_7 C_7)}{\partial r} \right) - kC_2C_5 \quad (27)$$

一般に、通常の酸性雨では $C_6 = 10^{-6} \sim 10^{-3} \text{M}$ (pH3 ~ pH6)であるから、 $C_2 \gg (C_1, C_3)$ かつ $C_5 \gg C_7$ である。このとき、Eqs.26, 27の関係を考慮すると支配方程式は次の様になる。

$$\frac{\partial \hat{C}_i}{\partial \hat{t}} = \frac{1}{\hat{r}^2} \frac{\partial}{\partial \hat{r}} \left(\hat{r}^2 \frac{\partial (\mathcal{D}_i \hat{C}_i)}{\partial \hat{r}} \right) + \hat{S}_i \quad (i = 2, 4, \text{ and } 5) \quad (28)$$

$$\hat{S}_2 = \hat{S}_5 = - k\hat{C}_2\hat{C}_5 ; \quad \hat{S}_4 = k\hat{C}_2\hat{C}_5 \quad (29, 30)$$

ただし、各変数および定数の上にカレットが付された上記のEqs.28-30は無次元方程式である。式中の各無次元数は次式の様に定義される。

$$\hat{C}_i = \frac{C_i}{\mathcal{H}_i C_{16}}; \quad \hat{t} = \frac{4t\mathcal{D}_1}{D^2}; \quad \hat{r} = \frac{2r}{D}; \quad \hat{\mathcal{D}}_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\mathcal{D}_1}; \quad \hat{k} = k \frac{D^2(\mathcal{H}_1 C_{16})^2}{4\mathcal{D}_1} \quad (31, 32, 33, 34, 35)$$

簡単化された支配方程式Eq.28に対する初期条件および境界条件は、同様に簡単化されたもので次の様になる。いずれも無次元表示となっている。

$$\hat{C}_i = \hat{C}_{i0} \quad \text{at} \quad \hat{t} = 0 \quad (i = 2, 4, \text{ and } 5) \quad (36)$$

$$\frac{\partial(\hat{\mathcal{D}}_i \hat{C}_i)}{\partial \hat{r}} = 0 \quad \text{at} \quad \hat{r} = 0; \quad -\frac{\partial(\hat{\mathcal{D}}_i \hat{C}_i)}{\partial \hat{r}} = \hat{J}_i \quad \text{at} \quad \hat{r} = 1 \quad (37, 38)$$

$$\hat{J}_2 = \text{Bi}_1 \frac{\hat{C}_6}{\hat{K}_1} \left[\hat{C}_2 - \frac{\hat{K}_1}{\hat{C}_6} \right]; \quad \hat{J}_4 = 0; \quad \hat{J}_5 = \text{Bi}_5 \hat{\mathcal{D}}_5 (\hat{C}_5 - \mathcal{H}_5 \hat{C}_{56}) \quad (39, 40, 41)$$

ただし、 $\hat{K}_1 = K_1/(\mathcal{H}_1 C_{16})$ で $\mathcal{H}_5 \hat{C}_{56} = \mathcal{H}_5 C_{56}/(\mathcal{H}_1 C_{16})$ である。また、Biot数 Bi_1 、 Bi_5 は大気と雨滴間の $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の移動を支配するもので次の様に定義される。

$$\text{Bi}_1 = \text{Sh}_6 \frac{\mathcal{D}_{16}}{\mathcal{D}_1} \frac{1}{2\mathcal{H}_1}; \quad \text{Sh}_6 = 2 + 0.6 \text{Re}_6^{1/2} \cdot \text{Sc}_6^{1/3}; \quad \text{Re}_6 = \frac{vD}{\nu_6}; \quad \text{Sc}_6 = \frac{\nu_6}{\mathcal{D}_{16}} \quad (42, 43, 44, 45)$$

ここに、 Sh_6 はSherwood数、 Re_6 はReynolds数、 Sc_6 はShmidt数、 ν_6 は気体の動粘性係数である（大気中の $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ は低濃度であるから空気に対する値を代用する事ができる）。また、 $v(\text{cm/s})$ は大気中の雨滴の落下速度であり、次式で与えられる。

$$v(D) = 958 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{D}{0.177} \right)^{1.147} \right] \right\} \quad (46)$$

したがって、Eqs.42-45の関係を用いると Bi_1 と Bi_5 はEqs.47, 48 の様に Re_6 のみの関数で与えられる。

$$\text{Bi}_1 = 217.4 + 72.97 \text{Re}_6^{1/2}; \quad \text{Bi}_5 = 3.557 \times 10^{-3} + 1.060 \times 10^{-3} \text{Re}_6^{1/2} \quad (47, 48)$$

Bi_1 は Bi_5 の $10^4 \sim 10^5$ 倍程度大きい。この様な $\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ に対するBiot数の値の違いが両ガスの大気雨滴間の移動速度の違いとなって現れる。Fig.1にBiot数と雨滴直径との関係を示す。 $\hat{C}_1$ 、 $\hat{C}_3$ 、 $\hat{C}_6$ 、 $\hat{C}_7$ は平衡関係および電気的中性の条件から次の様に求められる。

$$\hat{C}_6 = [(\hat{C}_2 + 2\hat{C}_4 + \hat{\alpha}) + \sqrt{(\hat{C}_2 + 2\hat{C}_4 + \hat{\alpha})^2 + 4(2\hat{K}_2 \cdot \hat{C}_2 + \hat{K}_5 \cdot \hat{C}_5)}] / 2 \quad (49)$$

$$\hat{C}_1 = \hat{C}_6 \cdot \frac{\hat{C}_2}{\hat{K}_1}; \quad \hat{C}_3 = \hat{K}_2 \cdot \frac{\hat{C}_2}{\hat{C}_6}; \quad \hat{C}_7 = \hat{K}_5 \cdot \frac{\hat{C}_5}{\hat{C}_6} \quad (50, 51, 52)$$

4. 酸性雨生成のシミュレーション

支配方程式を解析的に解くのは困難なので、有限要素法により数値計算し、雨滴の酸性化をシミュレートした。直径 0.1cm の雨滴($v = 388\text{m/s}$)に対して、 $C_{16} = 50\text{ppb}$ 、 $C_{56} = 0.1\text{ppb}$ として計算した。この時、 C_1

の平衡濃度 $\mathcal{R}_1 C_{16}$ は $6.19 \times 10^{-6} \text{M}$ となる。雨滴の初期濃度 $C_2 = 10^{-7} \text{M}$ 、 $C_4 = 10^{-10} \text{M}$ 、 $C_5 = 10^{-6} \text{M}$ 、 $C_6 = 2.5 \times 10^{-6} \text{M}$ (pH = 5.6)である。

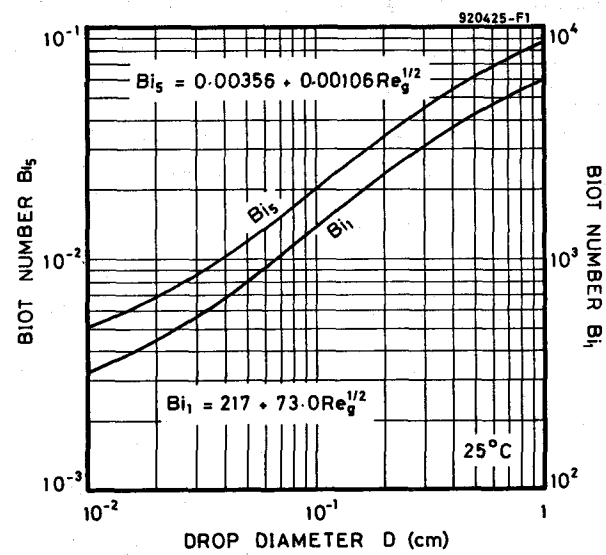


FIG. 1. VARIATION OF BIOT NUMBER WITH D

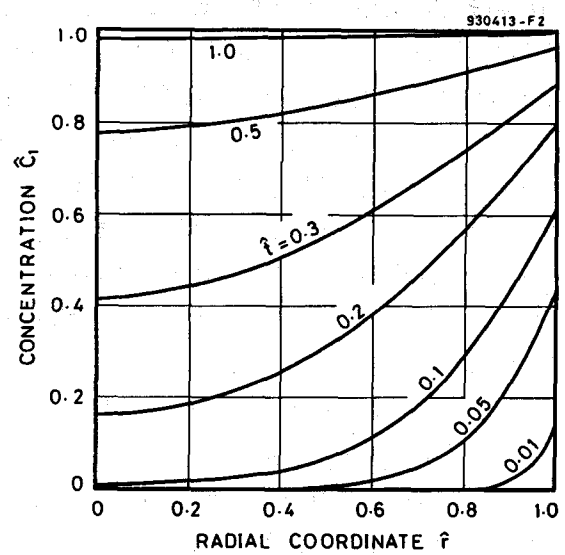


FIG. 2. TIME VARIATION OF $\hat{C}_1$ -DISTRIBUTION

Fig.2に雨滴内の $\text{SO}_2(\text{g})$ の時間的变化を示す。濃度は時間の経過とともに増加し、 $\hat{t} = 1.0(147\text{s})$ 程度で $\hat{C}_1 \sim 1.0$ となり、大気中の $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度50ppbに平衡な濃度 $\mathcal{R}_1 C_{16}$ にはほぼ到達している。特に、雨滴表面濃度の経時変化に注目すべきである。表面濃度は決して一定ではなく時間とともに大幅に変化する。従来は雨滴表面濃度を $\mathcal{R}_1 C_{16}$ に等しいものとして雨滴内濃度を求めたり(大喜多, 1972)、あるいは、一定と仮定しないまでも、結果的には表面濃度の時間変化を十分表現してはいなかった(芝・伊藤・末石, 1991)。今回のシミュレーションでは、雨滴表面濃度の変化がより現実的なものとなっていると言えよう。 $\hat{t} = 0.3$ においても、表面濃度は平衡濃度の90%には達していない事がわかる。

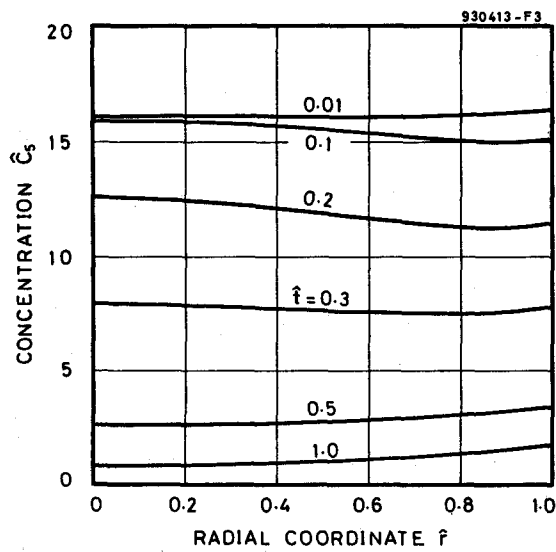


FIG. 3. TIME VARIATION OF $\hat{C}_5$ -DISTRIBUTION

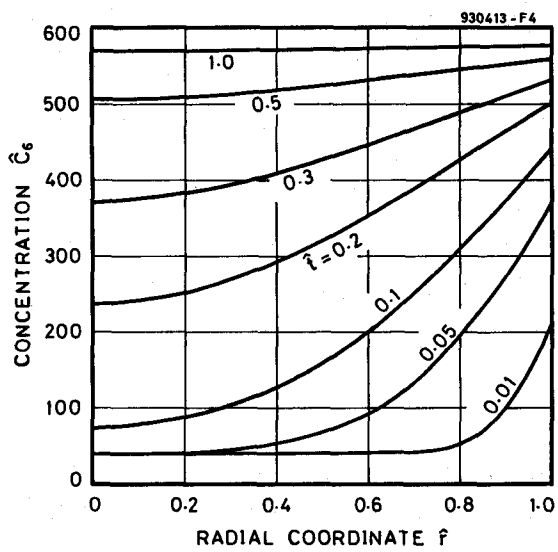


FIG. 4. TIME VARIATION OF $\hat{C}_6$ -DISTRIBUTION

Fig.3は $\text{H}_2\text{O}_2(1)$ の雨滴内濃度分布である。 HSO_3^- との酸化反応で消費される為 $\text{SO}_2(\text{g})$ の場合とは逆に時間の経過とともに急速に減少している。しかも濃度はほぼ一様である。これは $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ に対する移動抵抗は雨滴内よりも大気雨滴間で大きい事を示している。これに対して右上がりの曲線となる $\text{SO}_2(\text{g})$ の場合は逆に雨滴内の移動抵抗の方が大きい事を示している。この様な非定常濃度分布の違いは、前述のBiot数が $\text{Bi}_1 \gg \text{Bi}_2$ である事と対応している。Fig.2とFig.3との濃度のスケールより明らかなごとく、 $\bar{C}_1 \ll \bar{C}_2$ であるが、 $\bar{C}_2$ は急速に減少する。これは $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ に対する大気雨滴間の物質移動抵抗が $\text{SO}_2(\text{g})$ に対するものよりも大きく、非定常状態では雨滴内の酸化反応による $\text{H}_2\text{O}_2(1)$ の消費に大気からの供給が追いつかない為であると考えられる。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ が平衡状態で雨滴に非常に良く溶けているからといって、非定常状態でも速く吸収されるとは言えない事がわかる。 $t = 0.1, 0.2$ の曲線で見られるごとく初期段階で濃度は表面付近よりもかえって中心部の方が低い。表面付近は大気(供給源)に近いので高い濃度が期待されるという事と矛盾しそうであるが、そうではない。なぜなら、表面付近は $\text{SO}_2(1)$ 濃度が高いので、これとの酸化反応で消費される $\text{H}_2\text{O}_2(1)$ の量は中心部よりもはるかに多いと考えられるからである。

Fig.4は H^+ の非定常分布を示す。分布形状は $\text{SO}_2(1)$ の場合と良く似ているが、濃度のスケールは600程度大きい。この現象は $\text{SO}_2(1)$ の解離で生じる多量の HSO_3^- が H^+ の増加に大きく寄与しているからである。 $\text{pH}3 \sim \text{pH}6$ 程度での硫黄の存在形態は HSO_3^- が $\text{SO}_2(1)$ よりも圧倒的に多い。

$t = 0$ における分布の水平部分は雨滴内の初期濃度に対応している。 $t = 1.0$ (落下距離570m)で濃度分布はほぼ一様となっている。この時の体積平均濃度は $3.56 \times 10^{-5} \text{M}$ ($\text{pH}4.45$)である。日本各地で報告されている $\text{pH}4$ 程度の酸性雨は500 ~ 600m位のウォッシュアウトでも十分生成され得る事を示している。レインアウトに比してウォッシュアウトを軽視するのは必ずしも妥当ではないと言えよう。 SO_3^{2-} の濃度分布はここには示していないが、今回のシミュレーションで採用した酸化反応の速度定数 k の値では H^+ 増加に対する寄与はあまり大きくないと言える。 $t = 1.0$ での HSO_3^- の寄与が約84%であるのに対して、 SO_3^{2-} の寄与は約8.6%である。一見、 SO_3^{2-} したがって $\text{H}_2\text{O}_2(1)$ の酸性雨生成に対する寄与は小さい様に見えるが、雨滴内の $\text{SO}_2(1)$ 濃度が高くなり平衡濃度 $\bar{C}_{10}$ に近くなると $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収速度は極端に低下するので HSO_3^- はあまり増加しなくなり、酸化反応によって生じる SO_3^{2-} の寄与が相対的に重要になるものと考えられる。

5. 結言

雨滴内の解離および酸化反応を組み込んだ拡散方程式による酸性雨生成モデルを組み立て、酸性雨生成の非定常特性をシミュレートした結果、次の様な事が明らかとなった。

(1)雨滴内部のみならず表面における濃度の非定常変化の記述も可能となった。したがって、非定常物質移動速度をより正確に評価する事が可能となった。(2)非定常の物質移動速度は $\text{SO}_2(\text{g})$ の方が $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ よりはるかに大きい事が示された(このことは、平衡濃度からは予測されない)。(3) $\text{pH}4.5$ 程度の酸性雨は500m前後のウォッシュアウトで自然水($\text{pH}5.6$)から生成され得る(レインアウトは含まない)。(4) SO_3^{2-} の酸性雨生成に対する寄与は初期段階では小さいが時間の経過とともに次第に大きくなる。

参考文献

- Toshiichi Okita.(1972). "Calculation of Rate of Absorption of Sulfur Dioxide by Rain-and Cloud-Droplets." 公衆衛生院研究報告, 21巻, 1号, pp.9-24.
- 芝 定孝, 伊藤 龍象, 末石 富太郎.(1991). "SO₂の吸収・解離による酸性雨生成に及ぼす降雨強度の影響." 水工学論文集, 第35巻, pp.579-584.