

에어로솔의 이력현상을 고려한 대기 중 기상/입자상 간의 물질전달 수치모사

김두일, 류기윤*
 서울산업대학교 화학공학과
 (kyyoo@snut.ac.kr*)

**Numerical Computation of the Mass Transfer between Gaseous and Particulate Materials
 Considering the Hysteresis Phenomena of Atmospheric Aerosol**

Du-Eil Kim, Kee-Youn Yoo*
 Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology
 (kyyoo@snut.ac.kr*)

서론

여러 경로를 통하여 생성된 대기 중 미세먼지는 습도 및 온도, 그리고 입자상 내부의 조성에 따라 크기와 입자 표면의 화학적 특성이 매우 상이함을 지니게 된다. 이러한 미세먼지의 상태에 따라 기상의 황산화물, 질소산화물 및 암모니아 등의 성분들과 미세먼지의 물리-화학적 상호작용이 다양한 양상을 띠게 된다. 이러한 에어로솔의 물리-화학적 특성과 기상 물질과의 상호작용에 대한 이해는 대기 중 에어로솔이 인체 위해성이 매우 높을 뿐 아니라, 스모그와 시정장애, 그리고 직-간접적으로 지구의 에너지 수지에 영향을 주는 것을 고려할 때 매우 중요하다 하겠다.

본 연구에서는 에어로솔의 이력현상이 대기 중 기상과 입자상 간의 동력학적 상호작용에 미치는 영향을 엄밀하게 모사하기 위한 수치모형을 UHAERO 에어로솔 열역학 모듈을 활용하여 개발하고, 체계적인 수치모사를 통해 이력현상이 동력학적 상호작용에 미치는 영향과 그 특성을 규명하는 것을 목표로 한다.

입자 상의 이력현상

대기 중 에어로솔에 대한 모델개발 연구는 1990년대를 전후하여 이전부터 진행되던 여러 실험연구의 결과들을 활용하면서 시작되었다. 현재까지 개발되어 활용되고 있는 대기 에어로솔 모형들은 기상/입자상 간의 물질전달 저항을 포함한 동력학적 과정을 고려하지 않고 단순히 기상과 입자상 사이에 열역학적 평형이 도달되었다는 가정에 기반하고 있다. 이는 대기 중 에어로솔과 기상 물질 간에 열역학적 평형이 비교적 단시간에 도달하고 입자상의 상태를 과거 경로에 상관없이 단일한 것으로 간주하였기 때문이다. 따라서 대부분의 에어로솔 모델링 연구는 많은 계산 시간이 요구되는 복잡한 열역학 상평형 계산을 되도록 짧은 시간에 수행할 수 있는 방법을 개발하는데 집중되어 왔다. 현재까지 이와 같은 연구 방향에 따라 개발되어 사용된 대표적인 열역학 모형들로는 SEQUILIB (Pilinis and Seinfeld, 1987), SCAPE2 (Kim et al., 1993a,b; Kim and Seinfeld, 1995; Meng et al., 1995), EQUISOLV II (Jacobson et al., 1996; Jacobson, 1999),

ISORROPIA (Nenes et al., 1998, 1999), 및 UHAERO (Amundson et al., 2006a,b) 등이 있다.

최근에 정밀하게 상대습도가 제어된 상태에서 실시된 실험연구에 의하면, Fig. 1에서 보는 바와 같이 대기 중 에어로솔은 상대습도가 증가 또는 감소하는 방향에 따라 동일한 대기 환경에서도 경우에 따라 서로 다른 상태 즉 액상 또는 고체상으로 존재하는 이력현상(Hysteresis Phenomena)이 보편적으로 존재할 것으로 추측된다(Wise et al., 2007). 즉 대기 중 에어로솔은 상대습도가 낮은 환경에서 높은 환경으로 변화할 때는 흡습성을 가지는 에어로솔 입자가 일정한 값 이상의 상대습도에서 대기 중 수분을 흡수하여 액화되는 현상(deliquescence)을 보이나, 그 반대의 경로를 따라 상대습도가 변화할 때는 매우 낮은 상대습도에 도달할 때까지도 입자상 내부에 지속적으로 수분을 보유하고 있다가 결정화되는 현상(efflorescence)을 보인다.

이와 같은 최근의 실험 연구결과들을 반영하기 위해서는 기존의 에어로솔 모형들이 암묵적으로 사용한 같은 시간과 장소에 존재하는 동일한 화학적 조성의 에어로솔 입자가 단일한 상태를 가진다는 가정은 다시 검증될 필요가 있다. 또한 이력현상의 다른 경로에 있는 입자상 간의 상호작용에 대한 엄밀한 동력학적 모형 연구도 아직 시도된 사례가 없는 것으로 보인다. 실험적으로 관측되는 에어로솔 이력현상의 편만성과 이들 현상이 스모그, 시정장애 및 복사강제력과 같은 대기환경에 미치는 효과가 지대할 것으로 추정해 볼 때, 이력현상을 고려한 에어로솔 모델링 연구는 필수적인 것으로 보인다.

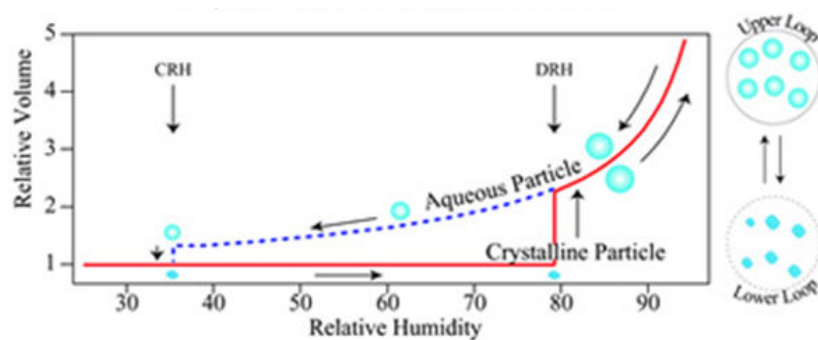


Fig. 1. The hysteresis phenomena of aerosol composed of ammonium sulfate.

UHAERO

본 연구에서는 한 단계 진보된 에어로솔의 이력현상에 대한 수치모형을 개발하기 위한 핵심 도구로서, 비교적 최근에 개발된 에어로솔 열역학 모듈인 UHAERO를 사용하고 있다. UHAERO는 기존의 모형들과 비교하여 다음과 같은 장점이 있다(Yoo et al., 2004; Amundson et al., 2006a,b; Yoo, 2006).

- ① 에어로솔 시스템의 지배방정식을 단일한 형태로 정규화 하였고, Fig. 2에 제시한 바

와 같이 정규화된 지배방정식의 자료를 공급하는 부분과 수치해를 산출하는 부분이 논리적/물리적으로 분리되어 완벽하게 모듈화된 구조를 구현하였다. 따라서 매우 손쉽게 새로운 화학종이나 열역학 자료를 모형에 추가할 수 있다.

- ② Primal-Dual Active-set type/Newton method를 구현하여 기존의 에어로솔 모형들이 bisection 유형의 수치 알고리즘을 사용하여 1차 수렴속도를 가진 것에 비하여 2차 수렴속도를 실현하였다.

또한 UHAERO는 상대습도 변화에 따른 에어로솔의 deliquescence와 efflorescence 경로에 대한 수치모사를 수행할 수 있는 장점이 있다.

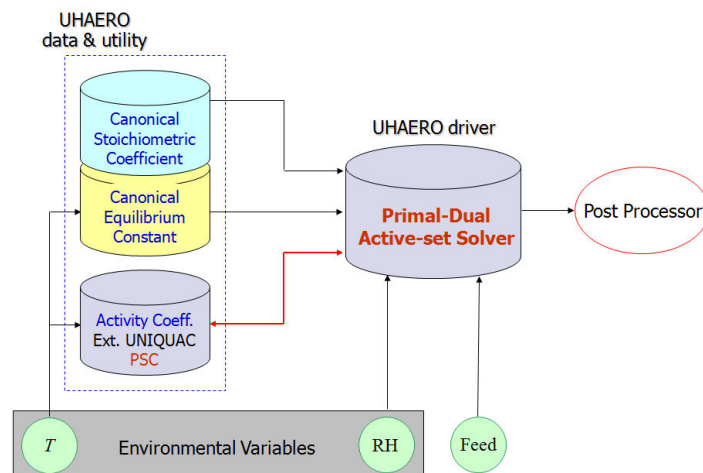


Fig. 2. The modular structure of UHAERO aerosol thermodynamic module.

기상/입자상 간의 물질전달 수치모사

Fig. 3에 UHAERO 모형을 사용하여 각각 상대습도 변화 경로에 따른 ammonium sulfate와 letovicite 에어로솔 입자의 이력현상을 수치모사한 결과를 제시하였다. Nucleation 이론에 근거해서 에어로솔의 이력현상을 수치모사한 연구는 현재 유일하게 UHAERO 모형에만 부분적으로 구현되어 있다(Yoo, 2006). Fig. 4는 상대습도가 60%일 때 Ammonium/Sulfate/Nitrate 혼합 에어로솔 입자의 80%만이 결정화가 진행되고, 20%는 meta-stable한 입자로 남아있을 때, 이들 입자들이 기상과 함께 상호작용하는 동역학 과정에 대한 수치모사 결과이다. 특이한 점은 초기에 같은 조성을 가진 에어로솔 입자상이 부분적으로만 결정화됨에 따라 결과적으로 완전히 다른 조성의 입자 군으로 전환될 뿐 아니라 기상과 입자상이 평형에 도달하는 시간이 상대적으로 매우 긴 것으로 나타났다. 이러한 예비 연구결과들은 에어로솔의 이력현상이 포함되면 기존의 모형들이 예측했던 결과들(에어로솔의 물리/화학적 특성)이 상당부분 수정될 수 있음을 보여준다.

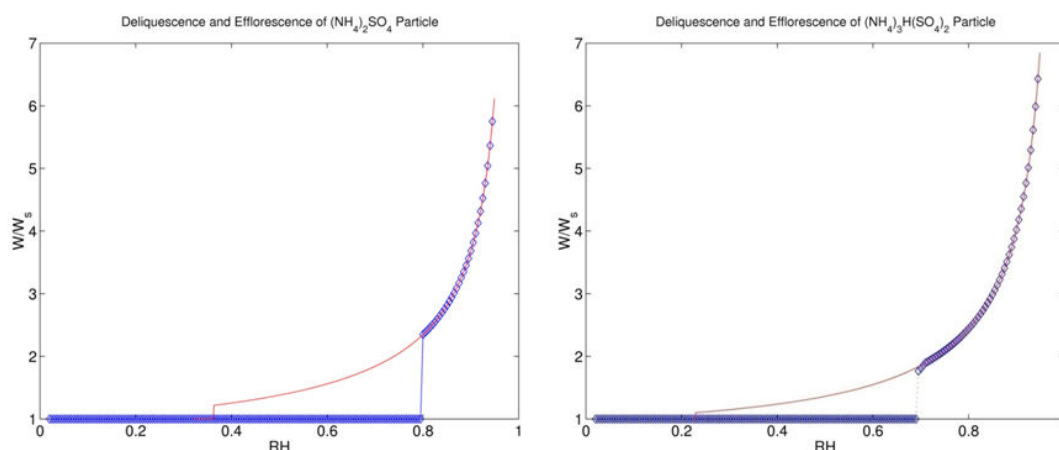


Fig. 3. Numerical Simulation of deliquescence and efflorescence phenomena of atmospheric $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ particles at $D_{pm}=1\mu\text{m}$ and 25°C .

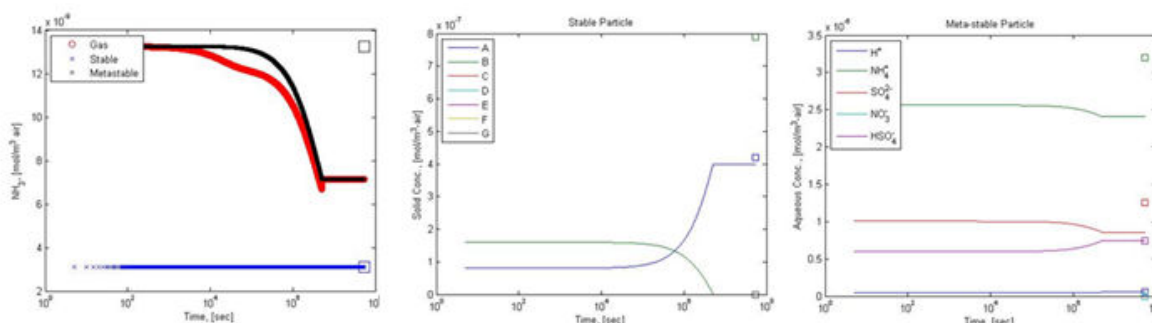


Fig. 4. Numerical Simulation of the Dynamic Interaction between stable and meta-stable aerosol particles.

참고문헌

- Amundson, Neal R., Caboussat, A., He, J., Seinfeld, J. H. and Yoo, K. Y. (2006a). A Primal-Dual Active Set Algorithm for Chemical Equilibrium Problems Related to Modeling of Atmospheric Inorganic Aerosols, *Journal of Optimization Theory and Applications*, **128**(3) : 469-498.
- Amundson, A. R., Caboussat, A., He, J., Martynenko, A. M., Savarin, V. B., Seinfeld, J. H. and Yoo, K. Y. (2006b). A New Inorganic Atmospheric Aerosol Phase Equilibrium Model (UHAERO), *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 975-992.
- Wise, M. E., Semeniuk, T. A., Brientjes, R., Martin, S. T., Russell, L. M. and Buseck, P. R. (2007). Hygroscopic behavior of NaCl-bearing natural aerosol particles using environmental transmission electron Microscopy, *Journal of Geophysical Reserch*, **112**, D10224.
- Yoo, K. Y., He, J., and Amundson, N. R. (2004). Canonical Form and Mathematical Interpretation of Electrolyte Solution Systems, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**(2), 303-307.
- Yoo, K. Y. (2006). Mathematical Modeling of Atmospheric Inorganic Aerosols, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **159**, 681-684.