

大氣汚染物質의 光化學 反應 Model에 關한 研究

A Study on the Photochemical Reaction Model of Air Pollutants

이화운 · 박종길* · 문승의

부산대학교 대기과학과, 인제대학교 환경학과*

I. 서 론

대기중에서 일어날 수 있는 화학반응에는 여러가지가 있으나, 그 중에서도 상당히 중요하다고 생각되어지는 것을 선택하여 하나의 반응식계를 구성한 것이 광화학반응 모델이다. 광화학 반응 모델화의 목적은 반응 생성물의 농도에측에 있다. 각각의 반응에 관한 동역학을 추론해보면, 실제의 현상을 아주 정확히 표현하는 것은 대단히 어렵다고 사료되며, 반응속도상수나 모델중에 불확정 요소 같은 것을 많이 포함하고 있기 때문에 지나치게 정확한 것을 지양하는 것은, 오히려, 현상의 정확한 설명으로부터 멀어질 가능성이 있다. 특히 야외 대기에 적용하려 할 경우는 더욱 충분한 검토가 필요하다고 생각된다.

본 연구에서는 Ikeda의 간략화 모델 II을 수정하여 대기오염물질의 농도를 예측할 수 있는 수치 simulation 모델을 개발하기 위한 초기 준비작업으로 광화학 반응 모델을 개발하여 유용성을 검증하고 관측치와 비교함으로써 본 연구에서 개발한 모델의 타당성을 검증하고자 한다.

II. 광화학 반응모델

본 연구에서 사용하는 대기오염물질의 광화학 반응모델은 앞에서 기술한 Ikeda(1977)의 간략화 모델 II에 Ikeda의 기초 반응모델의 5가지 반응식을 첨가한 18개의 식으로 구성되어 있다.

Table 1. Reaction model(Ikeda Model)

No	Reaction	Rate coef.	Unit
1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	K_1	min^{-1}
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	2×10^{-5}	$\text{ppm}^{-2}\text{min}^{-1}$
3	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	28	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$

4	$\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3$	0.011	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
5	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$	300	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
6	$\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \alpha_1\text{RO}_2 + (1-\alpha_1)/2\text{HO}$	$K_1 < 0.0042$	min^{-1}
7	$\text{RCHO} + \text{HO} \rightarrow \alpha_1\text{RO}_2 + (1-\alpha_1) \times (\text{CO} + \text{HO}_2)$	21000	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
8	$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \alpha_2\text{RCHO} + \alpha_3\text{HO}_2 + \text{NO}_2$	470	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
9	$\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$K_9(6)$	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
10	$\text{HC} + \text{O} \rightarrow \alpha_4\text{HO}_2 + \alpha_5\text{RO}_2 + \alpha_6\text{RCHO}$	5500	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
11	$\text{HC} + \text{HO} \rightarrow \text{RO}_2$	22000	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
12	$\text{HC} + \text{O}_3 \rightarrow \alpha_4\text{HO}_2 + \alpha_5\text{RO}_2 + \alpha_6\text{RCHO}$	0.0123	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
13	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5300	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
14	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$K_{14}(0.048)$	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
15	$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	6800	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
16	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	K_{18}	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$
17	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	15	min^{-1}
18	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	11000	$\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$

II 결과 및 고찰

II-1. 광화학 반응 모델의 계산방법의 검토

동일 조건하에서 지수함수근사에 의한 계산 결과와 Runge-Kutta법에 의한 계산 결과를 비교하므로써 본 연구에서 사용한 계산방법의 타당성을 검토하였다.

각 물질농도의 초기조건은 오염대기를 상상하여 $[\text{O}_3] = 0.001 \text{ ppm}$, $[\text{NO}] = 0.1 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_2] = 0.04 \text{ ppm}$, $[\text{HC}] = 0.3 \text{ ppm}$, $[\text{RCHO}] = 0.03 \text{ ppm}$ 으로 주고, 다른 상수는 $K_1 = 0.37 \text{ min}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 10^4 \text{ ppm}$, $\Delta t_p = 0.1 \text{ min}$ 로 한 때의 Runge-Kutte법에 의한 계산 결과를 Fig.1에, 지수함수근사에 의한 계산 결과를 Fig.2에 나타내었다. Fig.1과 Fig.2을 비교하면, 계산 결과는 잘 일치하고 있다.

III-2. 다른 모델과 비교 및 속도상수 수정

본 연구의 광화학 반응모델을 다른 모델과 비교하기 위하여, Hecht(1972), Eschenroeder(1972), 秋元(1973), 北田(1980), Ikeda(1977) II 모델을 고려하였다.

Fig. 8은 近藤(1975)이 행한 실험(Fig 중 ○로 표시)의 초기농도($[O_3] = 0$ ppm, $[NO_2] = 0.08$ ppm, $[RCHO] = 0$ ppm)를 이용하고, $K_1 = 0.2$, 온도조건은 $19.0 \sim 22.5^\circ C$ 로 하여 각 모델에서 계산한 HC/NO의 초기농도비와 O_3 농도의 최고치의 관계를 표시하였다. Fig에 의하면 실험치는 초기농도비가 3~5사이에서 최고치를 취하고 있으나, 각 모델은 거의 최고치를 갖지 않음을 알 수 있다. 특히 Ikeda II 모델은 O_3 농도가 높은 경향을 갖고 있다. 이것은 반응 No.14의 영향이 큰 것으로 보이며 반응 No.14는 NO_2 , O_3 를 포함한 음의 루프를 만든다. NO_2 에 대해서는 약한 음의 루프로서 작용하며 그 영향은 무시할 수 있으나, O_3 의 농도증가를 초래한다. 이것은 K_{14} 의 값(Ikeda II 모델은 0.048ppm)을 0.1ppm으로하여 계산하였다. Fig. 9와 Fig. 5을 비교하면 이것을 잘 알 수 있다. Fig. 9는 Fig. 5에 비해 NO_2 의 농도는 거의 같지만 O_3 농도는 낮다. 이 경향은 Hecht and Eschenroeder 모델의 경우, 특히 크게 나타나고 있다.

III-3. 태양 에너지의 강도와 고도의 영향

광화학 반응의 시작에 있어 상당히 중요한 역할을 하는 반응식 No.1의 광분해 속도상수 K_1 은 태양 에너지의 강도에 따라 변하므로 태양 에너지의 강도가 크게 변하는 시각(일출, 일몰시)전후의 반응의 모습을 조사하였다.

Fig. 14는 새벽 4시부터 10시까지, Fig. 15은 17시부터 23시까지의 고도 100m에서의 대기오염물질의 시간변화를 나타낸다. 4시의 각 오염물질의 농도는 야외 대기의 농도를 고려하여 $[O_3] = 0.001$ ppm, $[NO] = 0.02$ ppm, $[NO_2] = 0.02$ ppm, $[HC] = 0.12$ ppm, $[RCHO] = 0.003$ ppm 이었다. Fig. 14를 보면, 일출과 함께 각 물질의 반응이 현저하게 변하는 것을 알 수 있다. Fig. 15에서는 일출보다는 급격한 변화를 볼 수 없으나, 일몰후 O_3 농도가 급격히 낮아지는 것을 알 수 있다.

따라서 태양 에너지의 강도에 의한 K_1 의 시간변화는 각 오염물질의 반응에 크게

영향을 주고 있다고 사료되어진다.

IV. 결 론

대기 오염현상은 이류·확산, 침적제거, 광화학 반응의 3가지 과정으로 나눌수 있는 데, 여기에서는 광화학 반응에 관한 모델의 개발과 검토를 다루었다.

광화학 반응 현상을 모델화 하기 위해서는 많은 가정이 필요하며 이들에 의해 생기는 문제점과 모델에 의해 계산할 경우, 계산과정에서 생기는 문제점, 계산방법등을 검토하면서 실측치와 비교하여 타당성을 조사하였다.

그 결과, 본 연구에서 개발된 광화학 반응모델은 매우 유용한 것으로 판명되었으며, 어느정도 실제현상의 예측이 가능하였다.

References

- 近藤次郎編, 1975: 大氣汚染, コロナ社, 268
- Hecht, T. A. and J. H. Seinfeld, 1972: Development and Validation of a Generalized Mechanism for Photochemical Smog, Environmental Science and Technology, Vol.6(1), 47-57
- Eschenroeder, A.Q. and J.R. Martinez, 1972: Concepts and Applications of Photochemical Smog Models, Advances in Chemistry, No.113, 101-168
- 池田有光他, 1977: 大氣汚染光化學反應機構のモデル化, 大氣汚染學會誌, 11, 463-484
- 北田梅廣, L.K. Petera, 1980: CO-CH₄係の クロ-バルな輸送-反應モデル, 大氣汚染學會誌, 15, 91-108

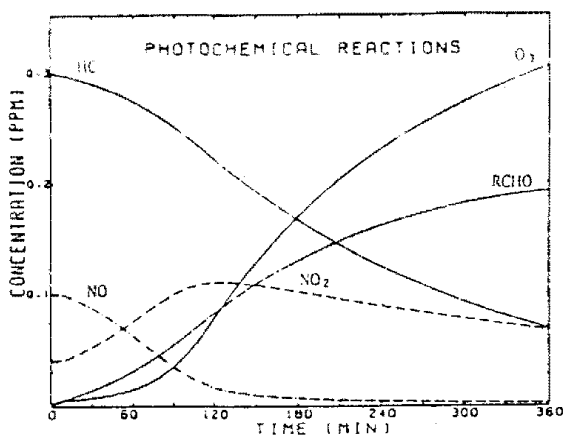


Fig. 1. A change with time for the concentration of air pollutants. (Runge-Kutta method, $\Delta t=0.1\text{min}$)

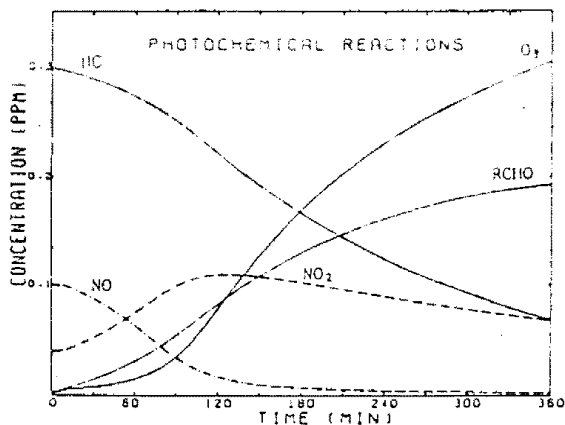


Fig. 2. Same as Fig. 1. (An exponential equation approximation, $\Delta t=0.1\text{min}$)

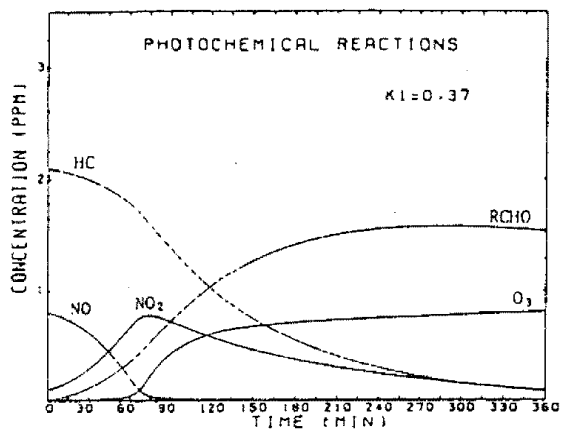


Fig. 5. The concentration of each air pollutants computed by Ikeda model II.

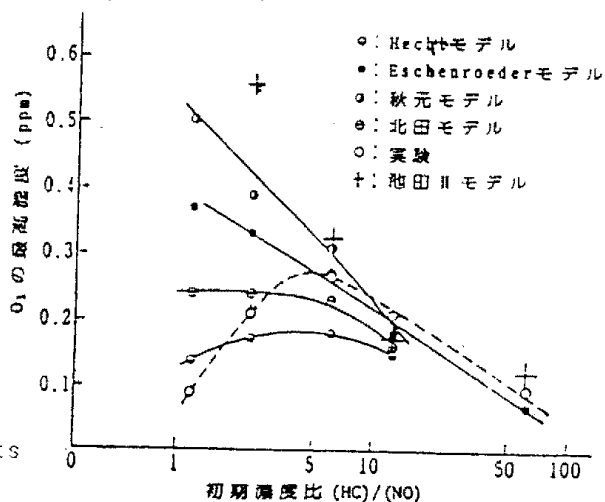


Fig. 8. Relation between the first concentration ratio of HC to NO and the maximum measurements of ozone.

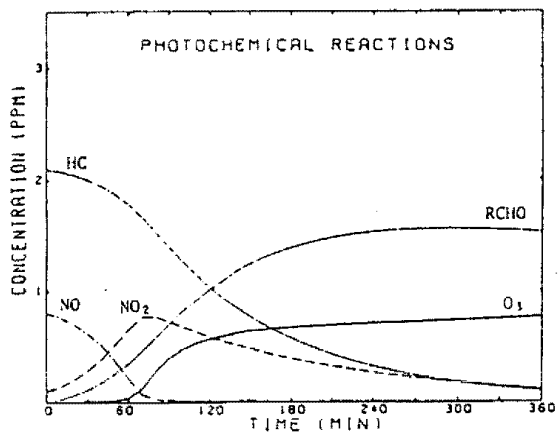


Fig. 9. A change with time for the concentration of each air pollutants. (The constant of reaction, $K1=0.1\text{ ppm/min}$)

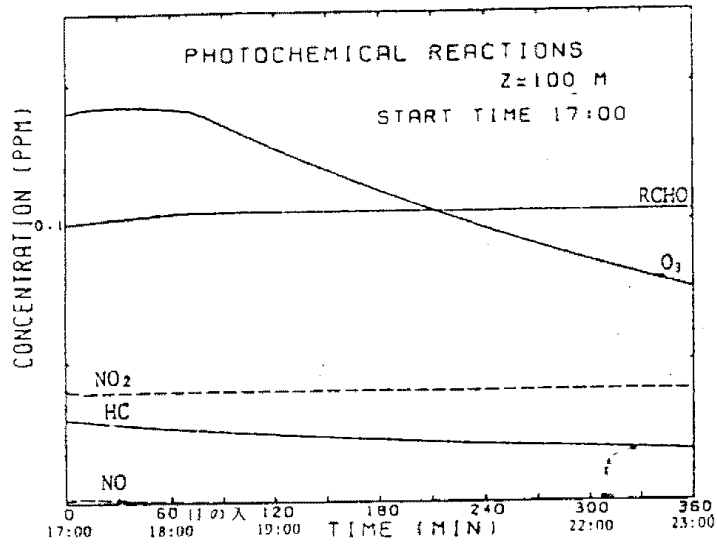


Fig.14.A change with time for the concentration of each air pollutants at 100m height. (from 4 to 10 hour)

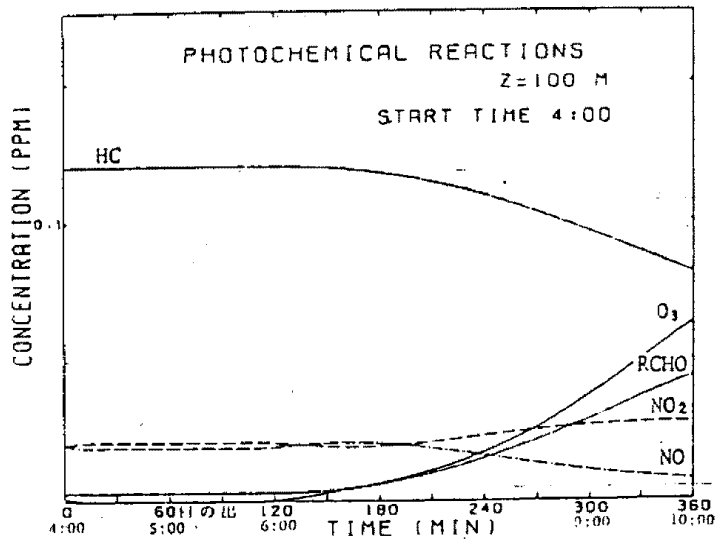


Fig.15.Same as Fig.14. (from 17 to 23 hour)