

3C5) 광화학챔버를 이용한 오존발생 특성 연구

Characteristics of Ozone Production in Photochemical Smog Chamber

홍유덕 · 한진석 · 공부주 · 이상욱 · 이석조 · 이덕길
 국립환경연구원 대기연구부

1. 서 론

광화학스모그 챔버의 성능을 평가하기 위하여 파장별 광도시험, 광원의 NO₂ 광분해 상수, pure air experiment 등 성능실험을 수행하고, VOCs 종류 및 VOCs/NO_x 비가 오존생성 및 입자상물질의 생성에 미치는 영향과 온도, 습도가 오존생성에 미치는 영향 등을 평가하였다.

2. 연구 방법

본 연구에 사용된 광화학스모그 챔버의 성능을 평가하기 위하여 광원의 파장별 광도시험, NO₂ 광분해율 (photolysis rate), Pure air experiment 를 수행하였다.

광원의 광도 측정은 광화학스모그 형성과정에서 태양광의 자외선 역할을 하는 광원(blacklight)의 파장별 에너지를 파장별 광도측정기(Spectroradiometer, Licor Li-1800)를 이용하여 측정하였으며 그림 1은 챔버실험에서 사용되는 광원의 NO₂ 광분해 속도상수를 측정하기 위하여 광화학스모그 챔버내에 설치한 석영관(quartz tube)의 개략도를 나타내었다.

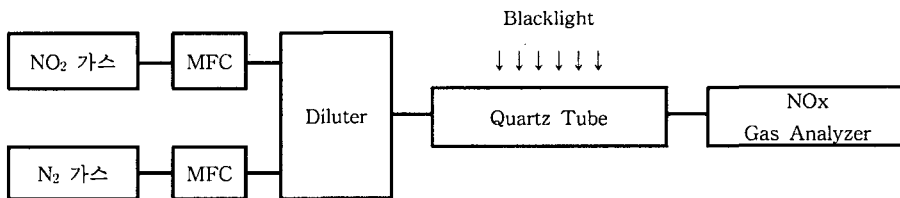


Fig 1. NO₂ photolysis rate apparatus

Pure air experiment는 광화학반응 시험을 완료한 챔버를 대상으로 충분히 세척 및 baking을 실시한 후 광화학반응 실험에 사용하는 공기만을 주입하여 광화학반응 실험조건과 동일하게 온도를 30℃로 유지하고 Blacklight를 켜는 상태에서 NO, NO₂ 농도의 변화와 오존의 생성 여부를 알아보았다.

광화학스모그 챔버내에서의 오존 생성 특성을 알아보기 위한 챔버실험은 VOC 종류(toluene, propane, n-butane)에 따른 오존의 생성실험을 실시하였으며 이때에는 VOC /NO_x 비가 오존의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 VOC/NO_x 비를 광화학평가측정망의 분석결과를 토대로 3:1, 5:1, 7:1로 하여 실험을 수행하였으며, NO_x의 초기 농도는 충분한 광화학반응이 일어나면서도 가능하면 대기 농도조건과 유사하게 될 수 있도록 미국의 UNC (University of North Carolina)나 SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) 등의 연구기관에서 수행한 연구의 초기 NO_x 조건 등을 참조하여 100ppb 전·후가 되도록 조절하였다. 또한, 온도와 습도에 따른 오존생성을 알아보기 위하여 온도를 20℃, 25℃, 30℃, 습도를 3%, 30%, 50%로 구분하여 온도와 습도가 오존생성에 미치는 영향을 알아보았다.

3. 결 과

Pure air experiment 실험은 그림 2에서 보는 바와 같이 background air를 주입한 후 광화학실험을 실시한 결과 실험기간 동안에 NO, NO₂, O₃ 농도에 큰 변화가 없는 것으로 나타났으며, background air에 함유된 VOC 가스 및

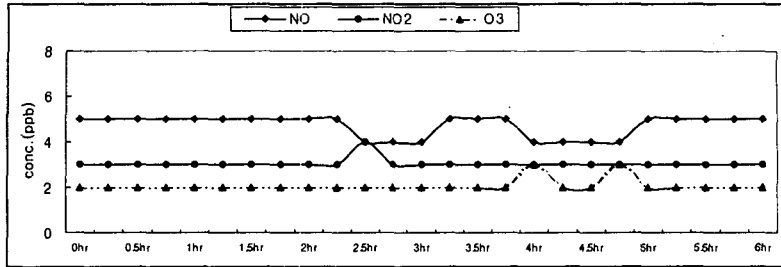


Fig. 2. Pure air experiment of photochemical smog chamber

챔버 벽면에서 NO_x의 offgasing으로 인하여 실험결과에 미치는 영향은 없는 것으로 나타났다.

VOC 종류 및 VOC/NO_x 비에 따른 오존생성은 광화학스모그 챔버실험을 시작한지 1시간에서 2시간 사이에 광화학반응이 일어나기 시작하였으며, 시험을 시작한지 3시간 후에는 오존농도가 거의 최고치에 도달하는 것으로 나타났다.

광화학반응이 진행되는 동안의 물질별 변화되는 경향을 보면, NO의 경우 광화학반응이 일어나는 속도에 맞추어 급속하게 농도가 감소되는 것으로 나타났으며, 실험 시작후 2시간 정도면 모두 소모되는 것으로 나타났다. NO₂는 NO가 감소하는 것에 맞추어 증가되기 시작하였으며, 오존이 급격히 증가하기 바로 직전 시점까지 증가하다가 오존의 급격한 생성에 맞추어 서서히 감소하여 매우 낮은 농도를 유지하고 있는것으로 나타났다.

오존의 경우 광화학 반응실험을 시작한지 약 3~4시간이 경과하면 거의 최고치에 도달하였으며, 그 후로는 시간이 경과하여도 변화가 없거나, 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었다. VOC의 경우 광화학 반응실험을 시작한 순간부터 오존농도가 최고조에 달하는 실험시작후 3~4시간까지 꾸준히 감소하였으며, 3~4시간이 지난후부터는 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타났다.

VOC/NO_x 비율에 따른 오존생성 정도를 보면 toluene, propane, n-butane 모두 VOC/NO_x 비가 클수록 광화학반응이 활발하게 일어나 VOC/NO_x비가 7/1일 때 생성되는 오존농도가 가장 높고, 3/1일 때 오존농도가 가장 낮게 나타났다.

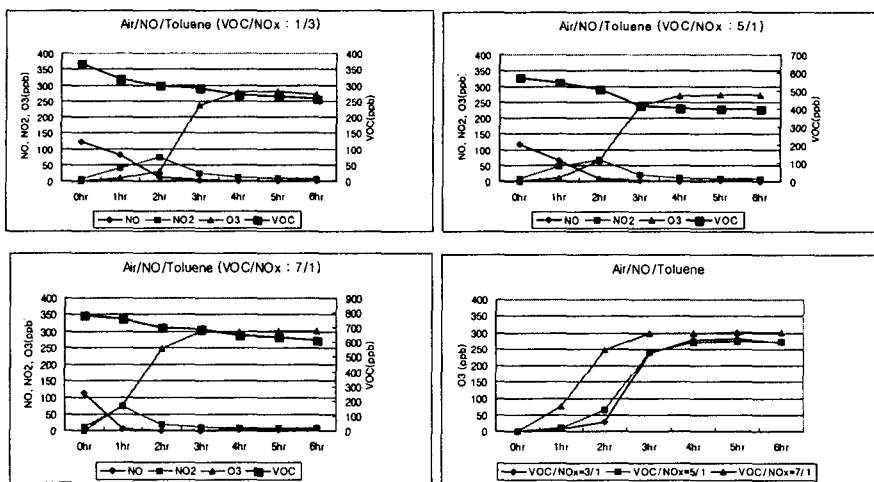


Fig. 3. Concentration-time plots from Toluene/NO/Air

VOC 종류에 따른 오존생성 정도를 비교해보면 toluene, propane, n-butane중에서 propane의 광화학반응성이 가장 높게 나타났다. n-butane의 경우 toluene이나 propane에 비하여 모든 VOC/NOx비에서 광화학반응이 현저하게 낮게 나타났다. 특히 propane은 VOC/NOx비가 3/1일때는 chamber 실험 시작후 2~3시간에서 광화학반응이 현저하게 일어났으나, 5/1과 7/1에서는 1~2시간에서 광화학반응이 활발하게 일어났다.

온도가 높을수록 오존의 생성이 활발하게 일어나 30℃에서 생성되는 최고오존농도는 20℃에서 생성되는 최고오존농도의 약 2배에 달하는 것으로 나타났으며 상대습도가 3%일 때 비하여 상대습도가 30%와 50%일 때 오존이 생성되는 속도가 약간 빠르기는 했지만 생성되는 최고 농도에는 큰 차이가 없었다.

참 고 문 헌

도시지역 광화학반응과 2차오염물질 생성에 관한 연구(Ⅲ), 국립환경연구원 대기연구부, 1999

스모그 챔버 설계 및 활용을 위한 국제 워크샵, 한국과학기술연구원, 2000

광화학대기오염의 생성과정 규명과 저감대책 수립을 위한 종합 조사·연구

스모그 챔버를 이용한 스모그 생성메카니즘 규명

Marcia C.Dodge, 1999. Chemical oxidant mechanism for air quality modeling: critical review, Atmospheric Environment, 34, 2103-2130