韓國大氣保全學會誌 第 7 卷 第 3 號
J. KAPRA Vol. 7, No. 3 (1991) pp. 145~149

일차원 적운모델을 이용한 산성강우 형성에 관한 수치적 연구

Numerical Studies of Cloud Acidification Processes Using a One Dimensional Cumulus Cloud Model

곽 노 혁*·안 상 욱**·홍 민 선

아주대학교 공과대학 환경공학과
*현대엔지니어링주식회사
**럭키엔지니어링주식회사
(원고접수 : 1990. 11. 16)

No-Hyuk Kwak, Sang-Uk Ann and Min-Sun Hong

Dept. of Environmental Engineering, A Jou University
Hyundai Engineering Co. Ltd.
Lucky Engineering Co. Ltd.
(Received 16, November 1990)

Abstract

A one dimensional cumulus cloud model has been developed for the investigation of temporal and altitudinal variation of trace gases and the wet deposition rates of sulfate for different simulation conditions. The results show that the dynamic field, liquid mixing ratios and the solubility of trace gases affect the distribution of trace gases and the droplet pH. Temporal variation of the predicted surface precipitation and sulfate deposition rates agree well with the field data.

1. 서 론

우리나라와 주변국가들의 공업화 가속에 따른 대기오염도의 심화와 산성우에 의한 피해는 막대하리라 추측된다. 특히 산성우에 의한 토양의 산성화는 농작물과 수목의 고사, 수확량의 감소 등 경제적으로 많은 피해를 초래하고 있으며 이러한 추세는 계속 확산되어갈 전망이고 산성 강우 생성과정에 대한 이론적, 실험적 연구가 시급히 필요한 실정이다.

강우의 생성과정을 고려한 대기오염 모델의 개발은 산성우로 인한 여러가지 피해를 줄일 수 있는 이론적 도구로써 연구 개발되어 왔다. 일본 및 구미 각국은 60년대 이후 기상모델(Berry, 1967; Markowitz, 1976)과 강우의 생성을 고려한 대기오염 모델(Hales *et al.*, 1982; Hegg *et al.*, 1982) 개발에 힘써 왔으나 우리나라는 이에 대한 기술의 축적이 미비한 실정이다. 본 연구에서는 일차원 대기오염 모델을 이용해 대기오염 물질과 액적간의 상호작용과 동력학장이 산성우 생성에 미치는 영향을 분석하고 적운의 성장 소멸에 따른 액적내 오염물 농도 변화와 기체상 물질의 제거율을 조사하였다.

본 연구에서 사용한 모델은 구름지역과 구름외 지역을 구분하여 두 지역간 유출입과 상승 및 하강 기류가 고려되었고 에어로졸의 활성화와 그에 의한 응결, 충돌에 의한 액적의 성장, 증발에 의한 액적 입경의 감소 등이 고려되었다. 대기오염 물질로는 SO_2, NH_3, O_3, H_2O_2, HNO_3 그리고 CO_2가 고려되었고 대기 오염물질의 흡수, 액적내에서의 전리, 그리고 액상 산화 반응에 의한 Sulfate의 생성이 고려되

었다. 모델은 75분간 적운의 생성 및 소멸과정에 따른 대기오염 물질의 이동, 흡수 등을 모사하였고 대기오염 물질의 농도 변화에 따른 강수의 pH변화를 조사하였다.

2. 모델개발

2.1 적운 모델의 개발

본 연구에 사용된 적운 모델은 그림 1과 같이 구름지역과 구름외 지역으로 나뉘어지며 각 지역에서의 풍속, 온도, 수증기 혼합비, 액적농도의 물질수지는 곽노혁 등(1990)에 나타나 있다. 구름내 지역과 구름외 지역의 가스상 대기오염물질 농도 c_j와 $c_{j'}$은 식 1과 식 2로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial c_j}{\partial t}=-w\frac{\partial c_j}{\partial z}+\frac{2}{a}(c_j-\tilde{c}_j)u-\frac{2\mu|w|}{a(1-\sigma^2)}(c_j-c_{j'})+\left(\frac{\partial c_j}{\partial t}\right)_a \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{j'}}{\partial t}=-w'\frac{\partial c_{j'}}{\partial z}-\frac{2\sigma^2}{a(1-\sigma^2)}(c_{j'}-\tilde{c}_j)u+\frac{2\mu\sigma^2|w|}{a(1-\sigma^2)^2}(c_j-c_{j'}) \quad (2)$$

식 1과 2에서 오른쪽 첫째항은 수직대류, 둘째항은 구름과 구름외 지역간의 질량보존을 만족하는 동력학적 유출입, 셋째항은 와류 혼합에 의한 농도변화를 나타낸다. 또한 식 1의 넷째항은 액적에 의한 흡수에 따른 농도 변화를 나타내며 본 연구에서는 액상과 기체상간의 평형을 가정하였다.

입경지수 i인 액적내의 오염물질 k의 몰농도를 e_{ik}로 나타내며 시간에 따른 e_{ik}의 변화는 식 3으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}=-(w-v_i)\frac{\partial e_{ik}}{\partial z}+\frac{2}{a}(e_{ik}-\tilde{e}_{ik})_u-\frac{2\mu|w|}{a}e_{ik}-\frac{e_{ik}}{n_i}\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_e-\frac{e_{ik}}{n_i}\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_c-(w-v_i)\frac{e_{ik}}{n_i}\frac{\partial n_i}{\partial z}+\left(\frac{\partial e_{ik}}{\partial t}\right)_a \quad (3)$$

식 3의 첫째항은 액적의 종말속도와 상승기류의 상대 속도에 의한 농도변화를 나타내고 둘째항과 셋째항은 두 지역간 기류의 유출입과 와류혼합에 의한 농도 변화를 나타낸다. 넷째항, 다섯째항은 충돌과 응결에 의한 농도변화를 나타내고 여섯째, 일곱째항은 액적의 종말속도에 따른 고도변화와 가스상 오염물질의 흡수에 의한 농도 변화를 나타낸다.

식 3의 넷째항은 불연속한 형태로 식 4와 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{e_{ik}}{n_i}\right)\left(\frac{\partial n_i}{\partial t}\right)_e=-\frac{e_{ik}}{v_i}\sum_{j=1}^{i}K_{ij}\,n_j\,(v_i+v_j)\left(\frac{v_{i+1}-v_i-v_j}{v_{i+1}-v_i}\right)-\frac{e_{ik}}{v_in_i}\sum_{j=1}^{i-1}K_{i-1j}n_{i-1}n_j\,(v_{i-1}+v_j)\left(\frac{v_j}{v_i-v_{i-1}}\right)+\frac{1}{v_i}\sum_{j=1}^{i}K_{ij}\,n_j\,(v_i+v_j)\left(\frac{v_{i+1}-v_i-v_j}{v_{i+1}-v_i}\right)\left(\frac{v_ie_{ik}+v_je_{jk}}{v_i+v_j}\right)+\frac{1}{v_in_i}\sum_{j=1}^{i-1}K_{i-1j}\,n_{i-1}\,n_j\,(v_{i-1}+v_j)\left(\frac{v_j}{v_i-v_{i-1}}\right)\left(\frac{v_{i-1}e_{i-1k}+v_je_{jk}}{v_{i-1}+v_j}\right) \quad (4)$$

식 4의 K_{ij}는 크기 i와 j인 두 액적의 collection kernel을 나타낸다.

본 모델에서 액적의 입경은 1 μm~2560 μm까지 18개의 Bin으로 나누었으며 가스상 오염물질은 SO_2, NH_3, HNO_3, H_2O_2, O_3 그리고 CO_2를 포함하였다. 액적에 흡수된 오염물질은 전리하여 양 또는 음이온을 형성하며 O_3와 H_2O_2와 같은 산화제에 의해 $SO_4^=$를 형성한다.

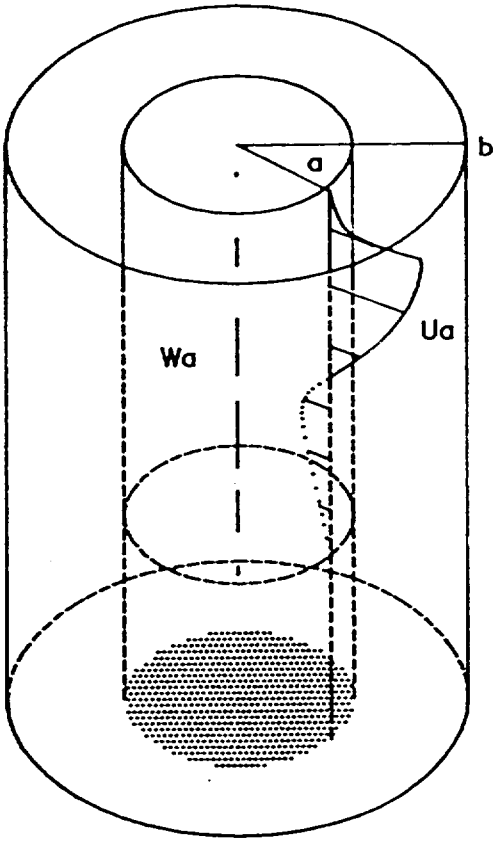

Fig. 1. Schematic diagram for cumulus dynamics.

Table 1. Aqueous Chemical Reactions used for Model Computation.

	Reactions	Constants	Unit
1	$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$	$K_1 = 10^{-14}$	M^2
2	$SO_2 + H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot H_2O$	$KH_2 = 1.24$	M_{atm}^{-1}
3	$SO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$	$K_3 = 0.022$	M
4	$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$	$K_4 = 6.24 \times 10^{-8}$	M
5	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O$	$KH_5 = 92.9$	M_{atm}^{-1}
6	$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$	$K_6 = 1.77 \times 10^{-5}$	M
7	$CO_2 + H_2O \rightleftarrows CO_2 \cdot H_2O$	$KH_7 = 0.034$	M_{atm}^{-1}
8	$CO_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$	$K_8 = 7.68 \times 10^{-7}$	M
9	$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$	$K_9 = 4.68 \times 10^{-11}$	M
10	$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 \cdot H_2O$	$KH_{10} = 2.10 \times 10^5$	M_{atm}^{-1}
11	$HNO_3 \cdot H_2O \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$	$K_{11} = 15.4$	M
12	$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2O_2 \cdot H_2O$	$K_{12} = 7 \times 10^4$	M_{atm}^{-1}
13	$O_3 + H_2O \rightleftarrows O_3 \cdot H_2O$	$K_{13} = 2 \times 10^{-8}$	M_{atm}^{-1}
14	$S(IV) + H_2O_2 \leftarrow SO_4^{2-}$	$K_{14} = 8 \times 10^4 [H^+]/K(.1 + [H^1])$	M_s^{-1}
15	$S(IV) + O_3 \leftarrow SO_4^{2-}$	$K_{15} = 3.1 \times 10^5$	M_s^{-1}

표 1에 액상 전리 반응과 산화반응이 나타나 있고 액적의 산도를 결정짓는 수소 이온의 농도는 electro-neutrality constraint로 계산되며 식 5에 나타나 있다.

$$[H^+]_l + [NH_4^+]_l = [HSO_3^-]_l + 2[SO_3^{2-}]_l + 2[SO_4^{2-}]_l + [NO_3^-]_l + 2[CO_3^{2-}]_l + [HCO_3^-]_l \quad (5)$$

본 모델의 구름 미세 물리과정과 초기 조건 등은 곽노혁 등(1990)에 잘 나타나 있다.

3. 모사 및 결과

본 연구에서는 지상 5 km까지의 대류권내에서 적운이 75분동안 생성, 성장, 그리고 소멸되어 가는 과정을 모사하였으며 강우의 산도 변화와 기체상대기오염물질의 시간별, 고도별 변화를 조사하였다. 표 2는 본 연구에서 사용한 대기오염물질의 초기값을 나타내는데 산화제인 H_2O_2의 농도를 0.05, 0.2 그리고 0.8 ppb로 변화시켰다. 또한 지상 600 m까지는 대기 오염물질의 농도가 표 2에 나타난 값의 5배로 가정하여 경계층에서의 오염된 층이 적운의 생성에 의해 대류권 상층부로 이동하는 현상을 모사하였다.

Table 2. Simulation Conditions Chosen for the Present Computation. (unit : ppb)

Run	SO_2	NO_x	NH_3	HNO_3	O_3	H_2O_2
1	5	50	0.1	0.1	20	0.05
2	5	50	0.1	0.1	20	0.20
3	5	50	0.1	0.1	20	0.80

그림 2는 시간별, 고도별 액적의 혼합비를 나타내는데 적운의 생성 30분 후 2.5 km에서 1.8 g/kg의 최대 혼합비를 보여주고 고도별 분포는 최대 혼합비가 구름의 상층부에 위치한 전형적인 적운의 형태를 나타낸다. 적운은 생성 40분후 지상에 도달하여 약 30분간 강수를 내리며 60분후 혼합비가 0.2 g/kg

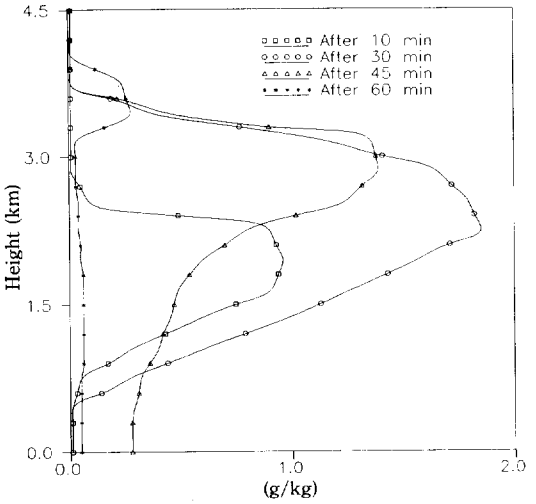

Fig. 2. Temporal and Altitudinal Variation of Liquid Mixing Ratios.

이하로 감소하며 증발에 의해 소멸되간다. 나타나 있지는 않지만 본 모사에서 구름내 상승기류는 최고 5 m/sec를 나타냈으며 동력학적 유출입속도는 최고 7 m/sec를 보여 주었다.

그림 3은 지표면에서 SO_2의 시간별 농도 변화를 나타낸 것인데 표 2의 조건에 따라 각기 다른 감소율을 나타내고 있다. 액적의 존재시 SO_2의 감소는 산화물의 농도에 크게 영향을 받는데 H_2O_2의 농도가 0.05 ppb일 경우는 SO_2의 농도가 거의 변화하지 않은 반면 H_2O_2의 농도가 0.2 그리고 0.8 ppb로 증가할 경우 SO_2의 농도는 적운 생성 10분후 부터 감소하기 시작하여 약 4~5 ppb가 감소하고 이후 증가하는 것을 나타내고 있다.

적운생성 10분후 구름내의 대기가 구름외 지역으로 유출되 하강하여 경계층의 대기와 섞임으로서 감소하고 40분후 강우가 지표면에 도달하면 경계층내에서 직접 흡수와 산화반응이 일어나 SO_2의 농도가 빠르게 감소하는 것을 보여준다. 또한 적운 소멸과정에서 구름외 지역의 SO_2가 유입되어 약간 증가하는 것을 알 수 있다.

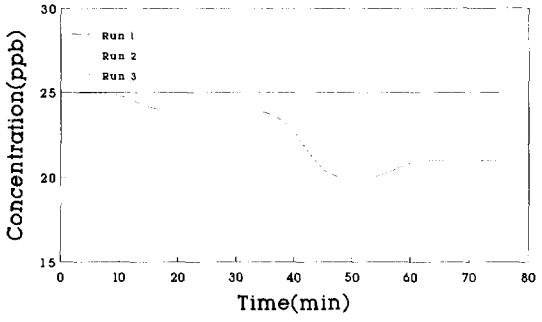

Fig. 3. Temporal Variation of surface SO_2 concentrations for Different Simulation Conditions.

그림 4는 시간별 고도별 SO_2 농도 변화를 표 2의 조건 3의 경우에 나타난 것인데 적운이 생성후 상승기류를 타고 경계층내의 SO_2가 경계층 상승부로 이동하는 것을 알 수 있으며 지상 2.5 km에서 적운생성 10분, 30분, 45분후 5 ppb, 10 ppb 그리고 12 ppb로 증가하는 것으로 나타났다. 반면 경계층에서의 SO_2의 농도는 시간별로 감소하는데 이는 구름외 지역과의 동력학적 유출입, 그리고 강수에 의한 흡수 그리고 액상 산화반응에 의한 것으로 나타났다.

그림 5는 시간별, 고도별 H_2O_2의 농도 변화를 조건 3의 경우에 나타낸 것인데 SO_2의 변화와는 다르다. 용해도가 높은 H_2O_2의 경우 상승기류에 의해 경

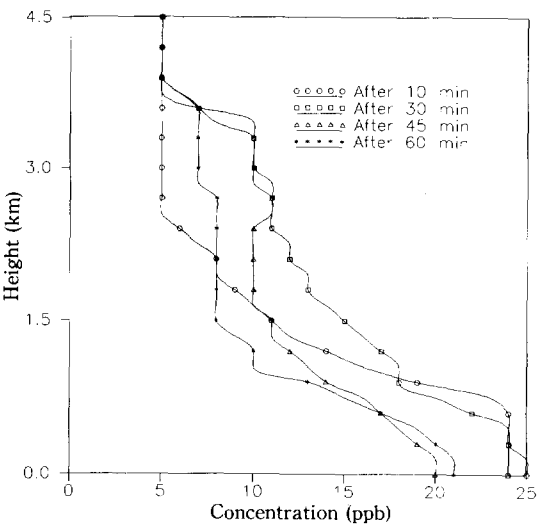

Fig. 4. Temporal and Altitudinal Variation of SO_2 Concentration for the Run 3.

계층상부로 이동하지만 쉽게 용해되고 S(IV)와의 액상반응을 통해 대기중에서 빠르게 제거되기 때문에 구름내에서 0.2 ppb 이하의 농도를 유지한다. 경계층내의 H_2O_2 농도는 4 ppb에서 0.2 ppb까지 감소하는데 이 역시 높은 용해도에 기인한다. 본 논문에 나타나 있지는 않지만 NH_3와 HNO_3의 시간별, 고도별 분포는 H_2O_2와 흡사한데 이도 높은 용해도에 기인하고 용해도가 낮은 NO_x, O_3, CO_2는 감소율이 거의 없는 것으로 나타났다.

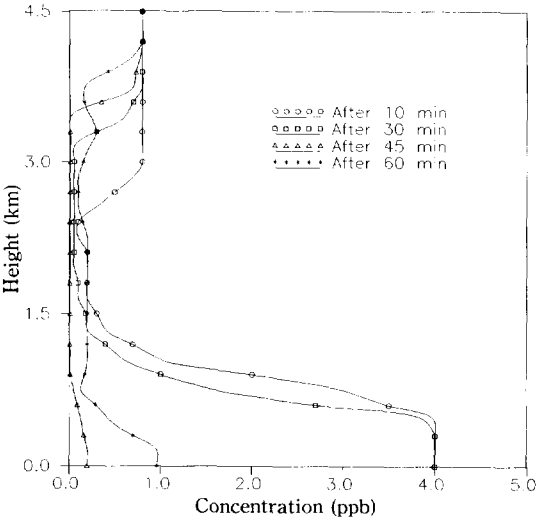

Fig. 5. Temporal and Altitudinal Variation of H_2O_2 Concentration for the Run 3.

그림 6은 시간별 지표 강수량과 Sulfate의 농도변화를 나타낸 것인데 강수는 적운 생성 45분후 0.23 g/kg의 최대값을 보이고 이후 서서히 감소하는데 이는 전형적인 적운의 시간별 강수량 변화를 나타낸다. 지표상 Sulfate의 농도 변화는 액적내 몰농도에 강우량을 감안하여 공기 1 kg당 포함된 Sulfate의 mass로 나타낸 바 초기에 최고치를 갖고 이후 대기중 SO_2와 H_2O_2가 감소함에 따라 Sulfate의 양도 감소하는 것을 보여준다. 또한 H_2O_2의 농도가 0.2에서 0.8 ppb로 4배가 증가할때 지표상 Sulfate의 농도는 시간별로 다른데(Run 2 & Run 3) 이는 대기오염물질의 흡수와 그에 따른 감소 그리고 액적내 산화반응속도가 비선형관계(Nonlinearity)를 나타내기 때문이다.

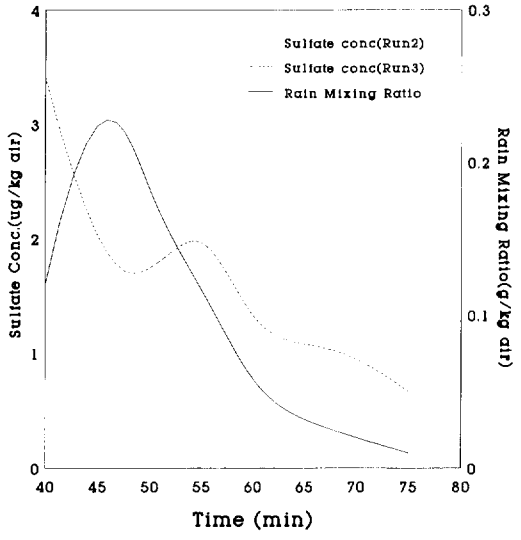

Fig. 6. Temporal Variation of Rain Mixing Ratios and Sulfate Concentrations on the surface for Run 2 & Run 3.

4. 결 론

본 연구에서는 적운의 생성, 성장 그리고 소멸과정에 따른 기체상 액체상 대기오염 물질의 농도 변화를 시간별 고도별로 모사하였는데 용해도가 큰 H_2O_2와 SO_2의 농도변화에 중점을 두었다. 본 연구에서 적운의 존재로 인한 SO_2와 H_2O_2의 감소는 상호의존적이며 구름과 구름외 지역의 동력학적 유출입이 초기경계층내 농도 변화에 영향을 미치나 이후 강수가 지표면에 도달하면 빠른 속도로 감소함을 보여주었다. 또한 용해도가 큰 NH_3, HNO_3 등은 구름내에서 대부분 액적내에 존재하며 용해도가 낮은 NO_x, O_3 그리고 CO_2는 감소율이 1% 미만으로 나타났고 지표면에서 강수율은 초기에 0.23 g/kg을 최대로 서서히 감소하였으며 액적내 산화반응에 의해 생성된 Sulfate는 초기에 3 g/kg을 최대로 서서히 감소하는 경향을 나타내었다(Run 3).

본 연구에서 개발된 적운모델은 향후 대기질이 산도에 미치는 영향, 고공 기상자료를 이용한 강수율 예측, 그리고 중, 장거리 대기오염모델 사용시 대기오염물질별 wet scavenging rates를 계산할 수 있는 매개변수화 식의 유도 등에 응용될 수 있으리라 믿어진다.

참 고 문 헌

곽노혁, 김이호, 홍민선(1990) 액적의 입경 분포를 고려한 일차원 적운 모델의 개발에 관한 연구. 한국대기보전학회지, 6(2), 111 — 117.

Berry, E.X. (1967) Cloud droplet growth by Colletion. J. Atmos. Sci., 24, 688 — 701.

Hales, J.H., R.C. Easter (1982) Mechanistic Evaluation of Precipitation Scavenging Data Using a One Dimensional Reactive Storm Model. RP-2022-1, Final Report.

Hegg, D.A., P.V. Hobbs (1982) Measurements of Sulfate Production in Natural Clouds. Atmos Environ., 16, 2663 — 2668.

Lee, I.Y., G. Hänel, H.R. Pruppacher (1980) A Numerical determination of the evolution of Cloud Drop Spectra due to Condensation on natural Aerosol Particles. J. Atmos. Sci., 37, 1839 — 1853.

Markowiz, A.H. (1976) Rain Drop Size Distribution Expressions. J. Appl. Met., 15, 1029 — 1031.

Sudarshan, K. (1985) An Eulerian for Scavenging of Pollutants by Raindrop. Atmos Environ., 19, 769 — 778.