

에어로솔의 이력현상을 고려한 대기 중 기체상/입자상 간의 물질전달 수치모사

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

김 두 일 · 류 기 윤*

서울산업대학교 화학공학과 공정시스템 연구실

(2010년 1월 27일 접수, 2010년 3월 4일 수정, 2010년 3월 9일 채택)

Du-Eil Kim and Kee-Youn Yoo*

*Process Systems Laboratory, Department of Chemical Engineering,
Seoul National University of Technology*

(Received 27 January 2010, revised 4 March 2010, accepted 9 March 2010)

Abstract

It is well known that the atmospheric inorganic aerosol has the hysteresis phenomena depending on the history of relative humidity. However, the current computational researches have assumed that the physical/chemical state of atmospheric aerosol is only determined by a branch of hysteresis, efflorescence or deliquescence. In this work, we applied the MATLAB-based UHAEROM thermodynamics module to simulate the dynamic interaction between gaseous species NH_3 and HNO_3 , and the two mono-disperse particulate populations in the course of efflorescence and deliquescence, respectively. We conducted the 10 case studies considering the particulate phase with the atmospherically prevailing chemical composition and found that the final states of the particles are determined through the qualitatively five different trajectories by the dynamic interaction between gaseous and two different kinds of particulates. As a result, we show that the coexistence of meta-stable and stable particles drives the different physical/chemical destination comparing with the ones generated from the solitary efflorescence or deliquescence branch.

Key words : Aerosol thermodynamics, Aerosol dynamics, UHAEROM, Mass transfer, Aerosol hysteresis

1. 서 론

대기 중 입자상은 여러 대기오염물질 가운데에서 인체 위해성이 매우 높을 뿐 아니라, 스모그와 시정

장애, 그리고 직·간접적으로 지구의 에너지 수지에 영향을 미치는 중요한 저감 대상 물질이다. 이러한 대기 중 입자상은 크기에 따라 총 부유분진(total suspended particle, TSP), 미세먼지(구형의 입자를 가정 하였을 때 지름이 $10\mu\text{m}$ 이하인 먼지, PM_{10}), 극미세 먼지(지름이 $2.5\mu\text{m}$ 이하인 먼지, $\text{PM}_{2.5}$)로 구분할 수 있다. 이 중 미세먼지를 효과적으로 저감하기 위한

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)2-970-6610, E-mail : kyyoo@snut.ac.kr

정책을 수립하기 위해서는 미세먼지 농도의 변화 추이와 현황 및 생성기작을 이해하는 것이 필수적이다.

미세먼지(이하 에어로솔)에 대한 모델개발 연구는 1990년대를 전후하여 이전부터 진행되던 여러 실험 연구의 결과들을 설명하기 위하여 시작되었다. 현재까지 개발되어 활용되고 있는 대기 에어로솔 모형들은 대부분 기체상/입자상 간의 물질전달 저항을 포함한 동력학적 과정을 고려하지 않고 단순히 기체상과 입자상 사이에 열역학적 평형이 도달되었다는 가정에 기반하고 있다. 이는 대기 중 입자상과 기체상 물질간에 열역학적 평형이 비교적 빠른 시간에 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 개발하는 데 집중되어 왔다. 현재까지 이와 같은 연구 방향에 따라 개발되어 사용된 대표적인 대기 에어로솔 열역학 모형들로는 SEQUILIB (Pilinis and Seinfeld, 1987), SCAPE2 (Kim and Seinfeld, 1995; Meng *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 1993a, b), EQUISOLV II (Jacobson, 1999; Jacobson *et al.*, 1996), ISORROPIA (Nenes *et al.*, 1999, 1998), 및 UHAERO (Amundson *et al.*, 2006a, b) 등이 있다.

최근에 정밀하게 상대습도가 제어된 상태에서 실시된 실험연구(Rosenoern *et al.*, 2009; Rosenoern *et al.*, 2008; Wise *et al.*, 2007; Martin *et al.*, 2003; Tang and Munkelwitz, 1993)에 의하면, 그림 1에 실선으로 제시한 바와 같이 대기 중 에어로솔은 상대습도가 낮은 환경에서 높은 환경으로 변화할 때는 흡습성(hygroscopicity)을 가지는 에어로솔 입자가 일정한 값(Deliquescence Relative Humidity, DRH) 이상의 상대습도에서 대기 중 수분을 흡수하여 흡습용해(deliquescence)되는 현상을 보이나, 점선으로 표시된 그 반대의 경로를 따라 상대습도가 변화할 때는 DRH와 비교하여 상대적으로 낮은 상대습도(Crystallization Relative Humidity, CRH)에 도달할 때까지도 입자상 내부에 지속적으로 수분을 보유하고 있다가 팽해(efflorescence)되는 현상을 보인다. 따라서 대기 중 에어로솔은 시간에 따라 상대습도가 증가 또는 감소하는 방향에 의존해서 동일한 대기 환경에서도 서로 다른 상태 즉 액체상 또는 고체상으로 존재하는 이력현상(Hysteresis Phenomena)이 보편적으로 존재할 것으

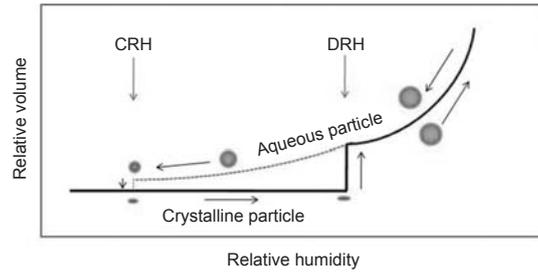


Fig. 1. The hysteresis phenomena of the atmospheric inorganic aerosol according to the trajectory of the relative humidity; the solid line is the deliquescence branch with the abrupt increase of water amount at the deliquescence relative humidity (DRH); the dotted line is the efflorescence branch with the abrupt evaporation at the crystallization relative humidity (CRH).

로 추정된다.

이와 같은 에어로솔의 이력현상에 대한 최근의 실험결과들을 고려할 때, 기존의 에어로솔 수치모형 연구들에서 암묵적으로 사용된 같은 시간과 장소에 존재하는 동일한 화학적 조성의 에어로솔 입자가 단일한 상태를 가진다는 가정은 다시 검토될 필요가 있으며, 더불어 이력현상이 기체상과 입자상 간의 물질분배에 궁극적으로 어떤 영향을 미치는지에 대한 체계적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 이력현상의 서로 다른 가지에 있는 입자상들이 대기 중에 공존하는 경우에 물질전달을 통하여 동적으로 기체상/입자상들 사이에 대기 오염물질이 분배되는 동력학적 과정에 대한 수치모형을 제시하고 수치모사를 수행하였다. 또한 수치모사 결과에 대한 분석을 통해, 열역학적 평형에 기반하여 예측된 물질분배와 입자상의 이력현상을 고려한 경우의 물질분배에 있어서 평형에 도달하는 경로와 시간과 같은 동력학적 과정에서도 큰 차이점을 보일 뿐 아니라 궁극적으로 도달된 평형상태도 매우 다를 수 있음을 제시하였다.

2. 이력현상을 고려한 기체상 물질과 입자상 물질 사이의 물질전달 수치모사

여기서는 MATLAB® 프로그램 상에서 구현된 대기

에어로솔 열역학 모듈인 UHAEROM을 사용하여 이력현상의 서로 다른 경로에 존재하는 입자들이 대기 중에 공존할 때, 기체상을 경유한 물질전달을 통해 동적으로 상호작용하는 과정에 대한 모델링과 수치 모사 결과를 제시하려고 한다.

2.1 입자상 사이의 물질전달에 대한 기본 가정들

본 연구에서 고려한 암모늄/황산염/질산염 (Ammonium/Sulfate/Nitrate)으로 구성된 무기 에어로솔 시스템은 그림 2와 같다.

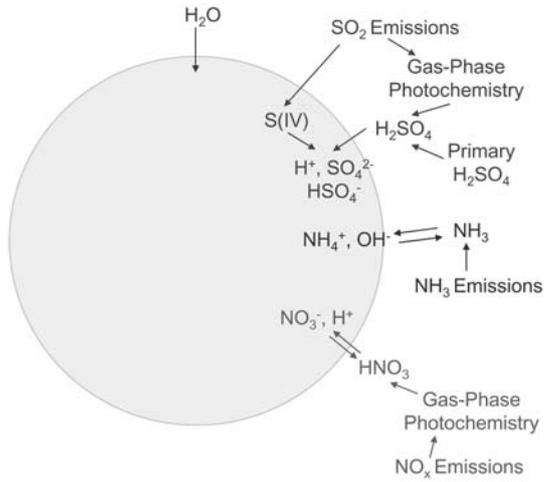


Fig. 2. Typical urban inorganic aerosol containing Ammonium, Sulfate and Nitrate.

그림 2에서 황산(H_2SO_4)은 매우 친수성이 강한 물질로 보통 대기 중에서 광화학 반응으로 생성되면, 즉시 입자상으로 핵화(nucleation) 되거나 주위에 존재하는 기존 입자에 전달되므로 기체상 중에는 존재하지 않고 입자상에만 존재하는 것으로 간주하였다(따라서 황산염은 물질전달을 통해 입자상 사이에 분배되지 않는다). 또한 수분은 대기 중에 충분히 존재하기 때문에, 수분은 상대습도(수분의 활동도계수(activity coefficient)와 같음)의 변화에 따라서 순간적으로 기체상과 입자상 사이에 분배되어 평형상태에 있다고 가정하였다. 따라서 그림 3에 제시한 바와 같이 기체상의 암모니아(NH_3)와 질산(HNO_3)을 매개체로 물질전달을 통하여 이력현상의 다른 경로 상에 있는 입자들이 상호작용을 한다고 가정하였다.

또한 입자상 중 결정화를 유도할 수 있는 물질이 포함된 경우에는 대기 중에서 상대습도의 변화에 따라 흡습용해 경로를, 그렇지 않은 경우에는 팽해 경로를 따른다고 가정하였다. 결정화를 유도하는 물질은 보통 입자상에 포함된 먼지(dust)나 물에 녹지 않는 토양에서 유래한 금속염들로 알려져 있다(Martin *et al.*, 2001). 흡습용해 경로 상에 있는 입자는 열역학적으로 안정(stable)하므로 이후의 논의에서는 s 입자로 언급할 것이다. 또한 팽해 경로 상에 입자는 s 입자와 동일한 화학조성을 지니지만, 미세 입자 내에서 고체상을 형성하기 위한 표면 에너지(surface energy) 장벽을 넘지 못한 준안정화(meta-stable) 상태이므로 m 입자로 표기하였다.

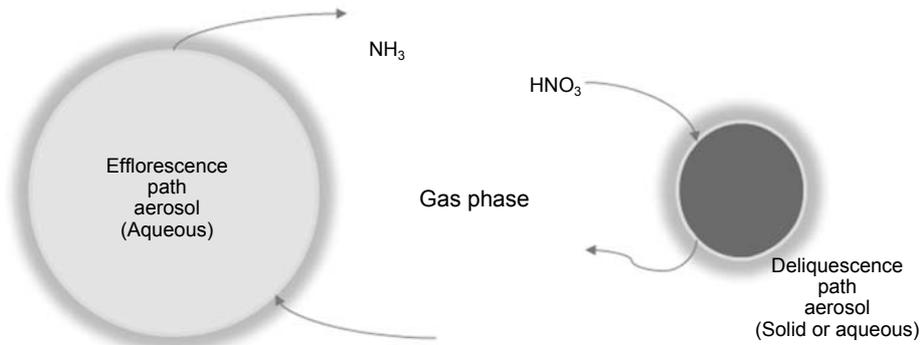


Fig. 3. Dynamic interaction of the aerosol particles that exist at the different hysteresis branch (efflorescence or deliquescence), respectively, by the gas phase mass transfer.

2.2 지배방정식

입자상과 기체상 간의 물질전달 현상은 입자상 내부가 열역학적 평형에 있다는 가정 하에 열역학적으로 계산된 해당 매개체(NH₃ 및 HNO₃)들의 입자상 표면 농도와 기체상 농도의 구배가 존재하면 발생된다. 따라서 시스템 외부로부터의 물질의 유입이나 유출이 없다면 기체상과 단분산 입자상 간의 물질전달 현상은 다음과 같은 해당 매개체들에 대한 기체상의 물질수지와 입자상의 물질수지로 표현된다.

$$\frac{dc_g}{dt} = -Nj(c_g, bc, R) \tag{1}$$

$$\frac{dbc}{dt} = NA_g j(c_g, bc, R) \tag{2}$$

위 식들에서 c_g 와 bc 는 각각 기체상 중 매개체들의 농도벡터와 입자상의 기저 화학종의 농도벡터를 표시하는데, 입자상의 물질수지를 구성하는 기저 화학종(basis components)은 UHAEROM 모형이 구현한 canonical frame에 맞추어 H⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ 및 NO₃⁻로 선정하였다(Amundson *et al.*, 2006a; Yoo *et al.*, 2004). R 은 입자의 반경, N 은 대기 단위부피 당 입자수, A_g 는 기체상 매개체들의 canonical 행렬이다. 그리고 j 는 기체상에서 입자상으로 이동하는 기체상 매개체들의 플럭스를 나타내는 벡터로 다음과 같이 물질전달계수와 기체상과 입자표면의 농도구배의 곱으로 계산할 수 있다:

$$j(c_g, bc, R) = h(R) (c_g - c_g^{surf}(bc)) \tag{3}$$

여기서 $c_g^{surf}(bc)$ 는 입자의 조성 bc 에 따라 열역학적으로 결정되는 기체상 매개체들의 입자표면 농도벡터를 의미한다. 본 연구에서는 UHAEROM에 입자상의 조성과 대기 환경변수(기온, 압력 및 상대습도)를 입력하여 계산하였다. 물질전달계수 $h(R)$ 는 입자크기의 함수로 다음과 같이 대각행렬로 표시할 수 있다:

$$h(R) = \text{diag} \left(4\pi D_i R \frac{1}{\frac{\lambda}{\alpha R} + 1} \right), \quad i = \text{NH}_3, \text{HNO}_3 \tag{4}$$

식(4)에서 표시한 바와 같이 물질전달계수는 대기 중 매개체의 확산계수 D_i 에 비례하고 입자의 반경 R 이 기체상의 평균자유경로(mean free path) λ 보다 비교적 큰 경우에는 반경에 비례하고 반대의 경우에는

입자 반경의 제곱에 비례한다. α_i 는 두 매개체 분자의 입자로의 수용계수(accommodation coefficient)다. 입자의 직경 D_p 는 입자의 형태가 구형이고 밀도가 조성에 관계없이 일정하다고 가정하여 다음과 같이 계산하였다:

$$D_p = 2R = \left(\frac{6 mc^T bc}{\pi \rho_p N} \right)^{1/3} \tag{5}$$

여기서 mc 는 기저 화학종의 분자량 벡터를, ρ_p 는 입자상의 평균밀도를 의미한다.

상대습도에 계단변화(step change)가 주어진 경우를 가정하면 초기에 수분을 제외한 나머지 화학조성이 같은 s 입자상과 m 입자상 두 종류가 공존하게 된다. 이 경우 식(1)과 (2)의 물질수지는 다음과 같이 변환된다:

$$\frac{dc_g}{dt} = -N_s j_s(c_g, bc_s, R_s) - N_m j_m(c_g, bc_m, R_m) \tag{6}$$

$$\frac{dbc_s}{dt} = N_s A_g j_s(c_g, bc_s, R_s) \tag{7}$$

$$\frac{dbc_m}{dt} = N_m A_g j_m(c_g, bc_m, R_m) \tag{8}$$

여기서 하첨자 s 와 m 은 각각 s 입자 및 m 입자와 관련된 물리량을 의미한다. 식(6)은 다음과 같은 대수방정식으로 대체될 수 있다:

$$A_g c_g + bc_s + bc_m = \Phi_0 \tag{9}$$

여기서 Φ_0 는 $t=0$ 에서 시스템에 존재하는 기저 화학종의 총 농도 벡터다.

2.3 수치모사 시나리오

수치모사 기준으로 전형적인 도시 지역의 대기환경을 문헌을 참고하여 선정하고 계산된 매개체 물성과 함께 표 1에 제시하였다. 입자상 조성을 표시하기 위하여 양이온 중 암모늄 분율 x 와 음이온 중 황산염 분율 y 를 다음과 같이 정의하였다:

$$x = \frac{bc_{\text{NH}_4^+}}{bc_{\text{H}^+} + bc_{\text{NH}_4^+}}, \quad y = \frac{bc_{\text{SO}_4^{2-}}}{bc_{\text{SO}_4^{2-}} + bc_{\text{NO}_3^-}}$$

여기서 bc_i , ($i = \text{H}^+, \text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-$)는 입자상 기저 화학종의 농도벡터 bc 의 원소를 의미한다.

본 연구에서는 입자상의 조성을 그림 4와 같이 10가지 시나리오로 선정하였는데, 이는 대기 중에서 관측되는 에어로솔의 전형적인 조성에 해당된다(Martin *et al.*, 2001). Case 1부터 5까지는 질산염과 비교하여 황산염이 과량 포함된 상태 ($y=0.9$)에서 암모늄과 수소 이온의 구성 비율에 따라 입자의 pH가 다른 경우들에 해당되고, case 5에서 10까지는 수소이온과 비교하여 암모늄 비율이 높은 상태 ($x=0.9$)에서 황산염과 질산염의 비율이 다른 경우들이다.

본 연구에서 고려한 모든 cases에서 에어로솔 수 밀도(number density) 및 상대습도(RH)의 변화에 따른 물질전달계수의 변화가 유사한 양상을 나타내었다. 따라서 지면을 절약하기 위하여 case 5를 예로 설명하겠다. 입자상 총 농도를 $90 \mu\text{g m}^{-3}$ 을 고정하고 case 5의 조성에서 수 밀도와 상대습도에 따른 물질전달

계수의 변화를 그림 5(a)에 도시하였다. 일정한 입자 총 농도에서 수 밀도가 크다는 것은 작은 입자가 많다는 것을 의미한다. 따라서 수 밀도가 $1.0 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$ 에서 $1.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$ 으로 증가함에 따라 물질전달계수가 빠른 속도로 작아지게 된다. 낮은 상대습도에서는 s 입자와 m 입자 모두 함유한 수분의 양이 감소하게 되어 입자의 크기가 작아지고 물질전달계수가 감소하게 된다. 또한 그림 5(b)에 제시한 바와 같이 풍해가 시작되는 상대습도 0.68 이하에서는 s 입자에서만 고체상이 생성되면서 m 입자와 비교하여 s 입자는 수분을 상대적으로 많이 잃게 되고, 결과적으로 입자의 직경이 m 입자보다 작아져 매개체의 물질전달계수가 작아지는 경향을 보인다. s 입자의 경우는 상대적으로 낮은 상대습도인 0.42에서 입자가 함유한 수분을 모두 잃고 고체상으로 변화하게 되는데, 이 경우 상대습도가 더 작아져도 입자의 크기가 변하지 않기 때문에 물질전달계수가 일정하게 된다. 이와 같이 모든 수분을 잃고 고체 혼합물로 변환되는 상대습도를 Mutual Deliquescence Relative Humidity (MDRH)라고 한다(Nenes *et al.*, 1998). 다른 cases에서는 입자의 조성에 따라 s 입자에서 고체상이 생성되기 시작하는 상대습도와 최종적으로 고체입자로 전환되는 상대습도의 차이는 있으나 물질전달계수의 변화와 관련하여서는 모두 case 5와 동일한 경향을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. Atmospheric aerosol condition considered in this work and the physical properties of NH_3 (g) and HNO_3 (g) at 1 atm and 298.15 K.

| | |
|---|---|
| Aerosol total concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) ^a | 90 |
| Aerosol number density (m^{-3}) ^a | 1.0×10^{11} |
| Aerosol density (g m^{-3}) ^b | 1.0×10^6 |
| Mean free path (m) ^b | 6.605×10^{-8} |
| Accommodation coefficient (-) ^a | 0.1 |
| Diffusivity ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) ^c | NH_3 : 2.689×10^{-5} HNO_3 : 1.530×10^{-5} |

a. Seinfeld and Pandis (2006); b. Hinds (1999); c. Reid *et al.* (1988)

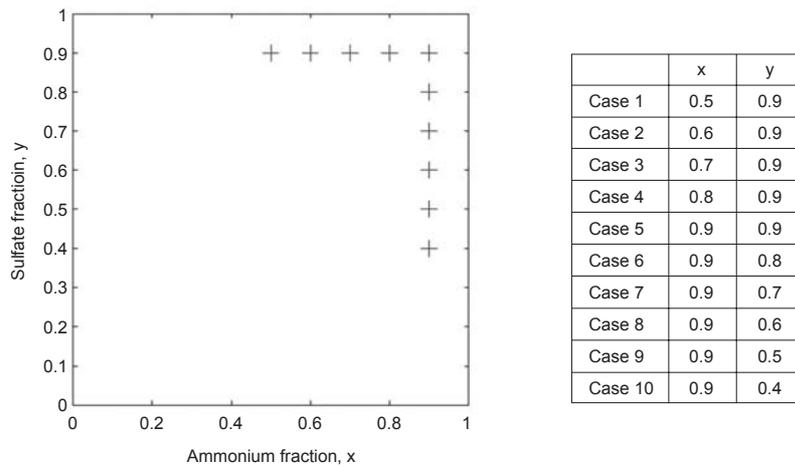


Fig. 4. Chemical composition of Ammonium/Sulfate/Nitrate aerosol system considered in this work (cases 1~5: ammonium fraction changes between $x=0.5$ and 0.9 at constant sulfate fraction $y=0.9$; cases 5~10: sulfate fraction changes between $y=0.9$ and 0.4 at constant ammonium fraction $x=0.9$).

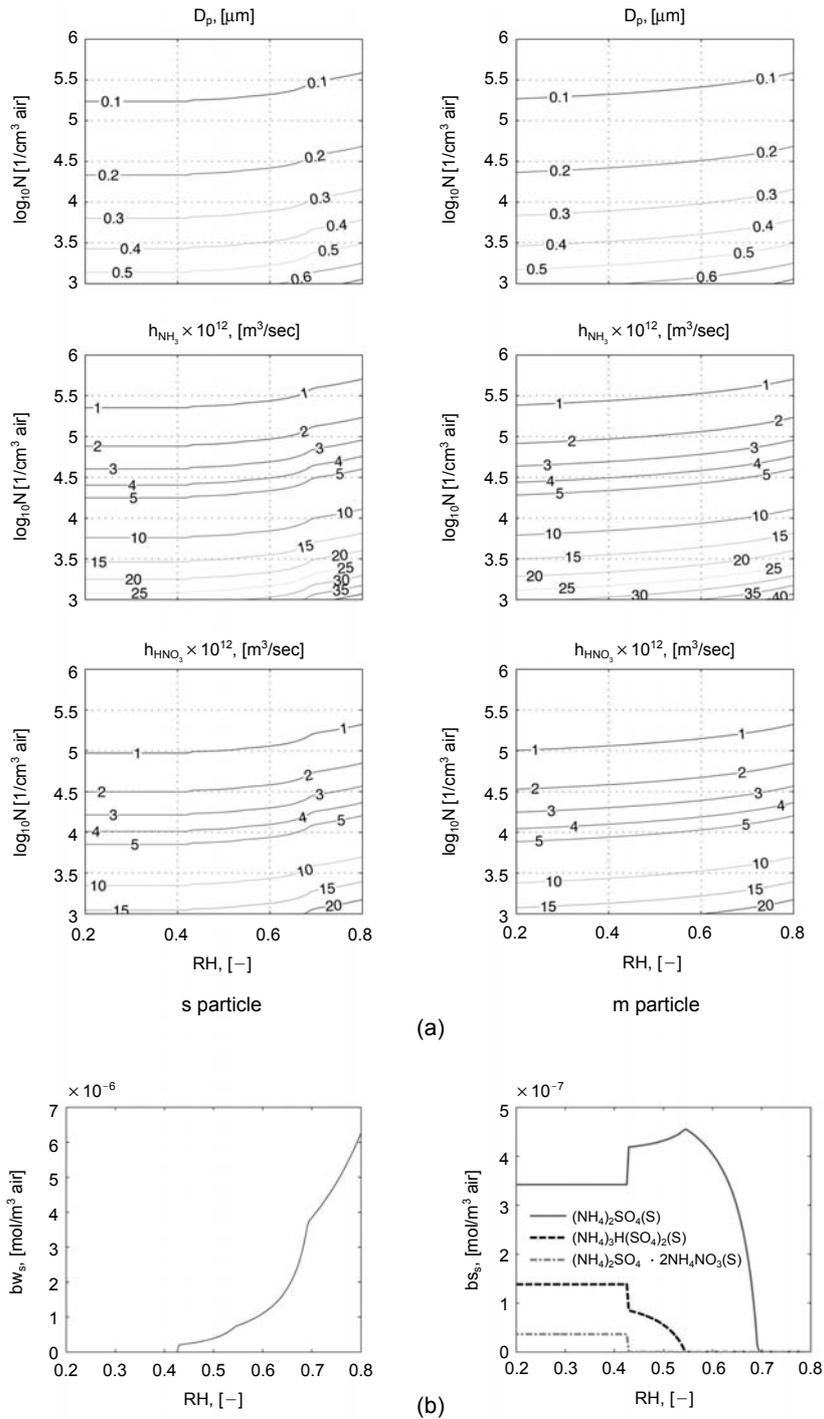


Fig. 5. (a) Variation of particle diameter (D_p) and mass transfer coefficients (h_i , $i=\text{NH}_3, \text{HNO}_3$) according to the aerosol number density (N) and the relative humidity (RH) at case 5; (b) Variation of water amounts (bw_s) and solid contents (bs_s) of s particles according to the relative humidity at case 5.

2.4 물질전달 수치모사

본 연구에서 고려한 모든 cases에서 s 입자 내부에 고체상이 생성되기 시작하는 상대습도는 50% 이상으로 조사되었다. 따라서 상대습도가 50%일 때 이력 현상이 물질전달에 미치는 영향을 평가하기 위해 2가지 시나리오의 수치모사를 수행하였다. 첫 번째는 초기에 풍해 경로에 있던 m 입자가 모두 흡습용해 경로로 이동하여 생성된 s 입자의 표면농도와 기체상의 매개체 농도 사이에 구배가 발생한 시나리오에 해당된다. 즉 m 입자에서 s 입자로 변환된 분율 α 가 1인 경우에 해당된다. 두 번째는 $\alpha=0.5$ 로 같은 대기 환경조건에서 m 입자의 50%만 s 입자로 변환된 경우이다. 수치모사에 사용된 대기환경은 표 1과 같고, 수치적분은 MATLAB® 프로그램의 ode15s를 사용하여 수행하였다. 입자상 표면의 매개체 평형농도는 Extended UNIQUAC 활동도 계수를 선택하여 UHAEROM에서 계산하였다.

2.4.1 $\alpha=1$

시나리오의 대표적인 결과를 case 4와 10을 예시로 그림 6에 제시하였다. s 입자로 변환된 초기에 입자표면의 암모니아 농도는 기체상의 농도보다 작아지고 질산의 경우는 반대로 기체상의 농도보다 입자표면의 농도가 커진다. 그 결과로 기체상 중의 암모니아는 입자상으로 이동하여 암모늄으로 전환되고 입자상의 질산염은 기체상에 질산으로 전달된다. 또한 case 4보다 case 10인 경우에 상대적으로 많은 수분을 잃는 등 정도의 차이는 있지만 입자상은 조성 변화의 결과로 같은 대기환경조건에서 수분의 일부를 잃어서 크기가 줄어드는 경향을 보임을 알 수 있다. 평형에 도달하는 시간은 30 sec 내외로 매우 빠르게 진행된다. 이와 같이 동적으로 얻어진 평형상태는 UHAEROM을 사용하여 기체상/입자상을 포함한 열역학 평형을 계산한 결과와 동일함을 또한 확인할 수 있다. 여기서 제시된 경우 외에 다른 cases에서도 마찬가지로의 경향을 가지고 동적변화가 진행되며, 다만 초기 입자 조성에 따라 수분을 잃는 정도나 입자상에서 생성되는 고체의 종류만 달라진다.

2.4.2 $\alpha=0.5$

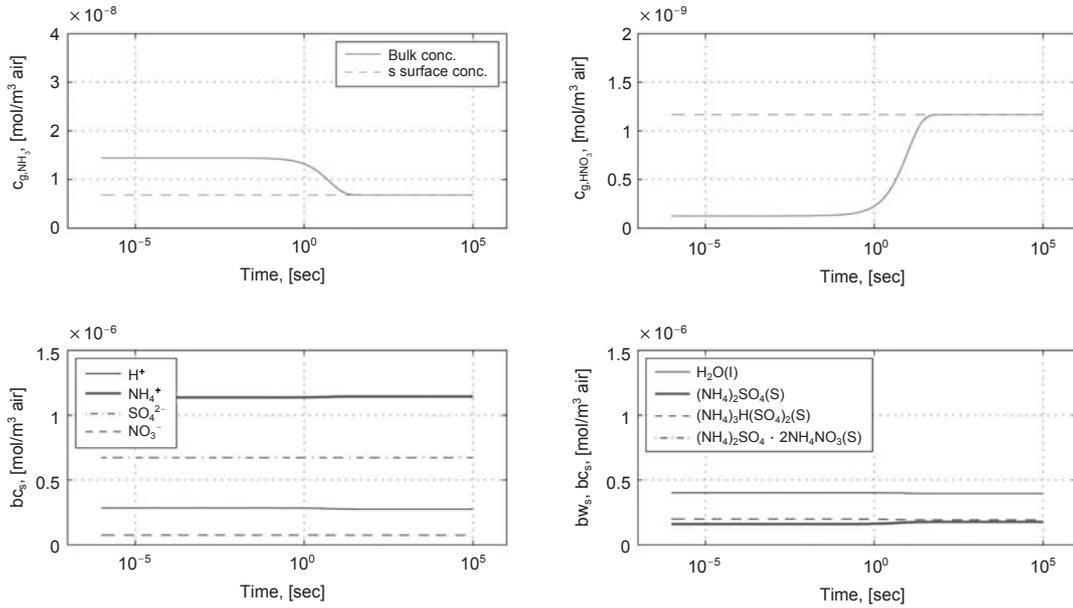
본 연구에서 고려한 10가지 cases 중에서 기체상과 입자상의 시간에 따른 상호작용 유형을 정성적으로 간략하게 제시하기 위하여, 수치모사 결과를 그림 7과

같이 유사한 상호작용 형태를 가지는 cases를 묶어 5가지로 유형으로 나누었다. 또한 5가지 유형에서 각각 대표적인 경우를 선정하여 시간에 따른 기체상과 입자상의 동적변화를 그림 8에 제시하였다.

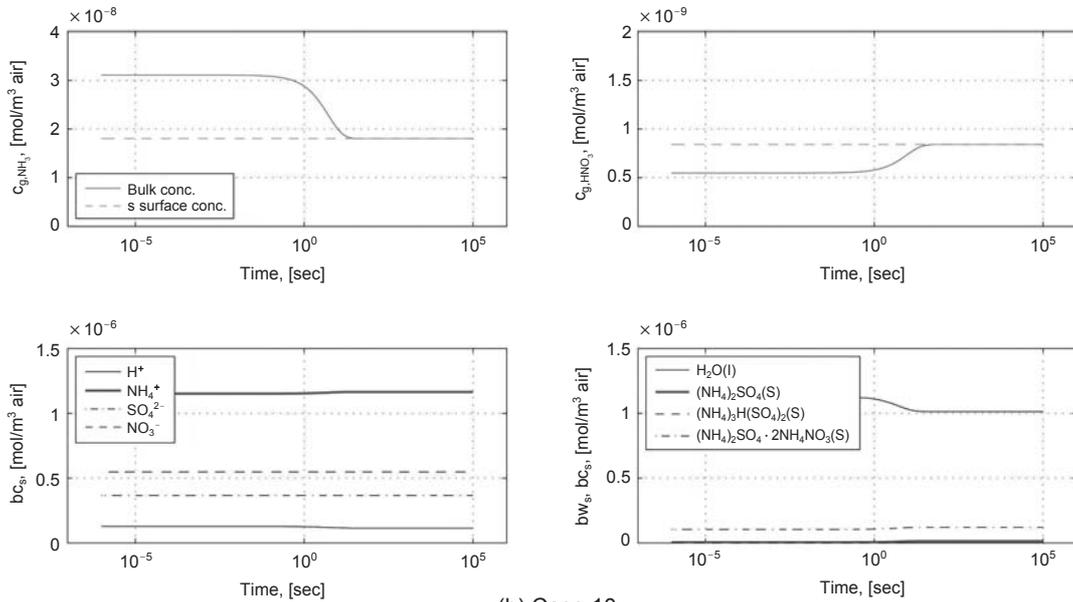
수치모사에서 고려한 모든 조성에서 물질전달 현상이 시작되는 초기에 암모니아와 관련해서 m 입자가 s 입자보다 높은 표면농도를 가지고 질산과 관련해서는 s 입자가 m 입자와 비교하여 높은 표면농도를 가지고 있다. 따라서 모든 경우 초기에는 s 입자의 질산염은 기체상을 경유하여 m 입자로 전달되며, 반대로 m 입자의 암모늄은 기체상을 경유하여 s 입자로 전달되는 것을 확인할 수 있다. 그림 8(a)에 제시한 case 2의 경우에는 이와 같은 물질전달 방향이 평형에 도달할 때까지 유지되며, 평형에서의 기체상의 농도는 $\alpha=1.0$ 인 경우와 비슷하다(그림 9를 참조). 평형에 도달하는 시간은 첫 번째 시나리오와 비교하여 매우 긴 10^3 sec 이상인데 이는 이력현상의 서로 다른 가지에 존재하는 입자 간 물질전달이 단순히 기체상/입자 간 물질전달보다 많은 시간이 소요되는 과정임을 보여준다. 또한 물질전달로 인하여 s 입자는 수분을 보다 적게 함유하는 조성으로 전환되며, 반대로 m 입자의 경우에는 보다 많은 수분을 함유하는 조성으로 전환됨을 확인할 수 있다.

(b)에 제시된 case 4에서는 초기의 물질전달로 인하여 s 입자의 질산염이 10^3 sec 근처에서 소진되며, 그 결과로 질산과 관련해서 s 입자는 기체상과 상호작용이 없어지고 m 입자와 기체상 간에만 물질전달이 존재하게 된다. 따라서 s 입자의 질산염이 소진된 이후에는 암모늄 물질전달과 비교하여 m 입자와 기체상만 관련된 질산염 물질전달이 매우 빠르게 진행되는 현상을 보인다. 또한 s 입자는 질산염이 소진된 이후에 수분과 수소이온이 소진되면서 약 산성을 띠는 고체 입자로 전환되는데, 이는 그림 6(a)에서 알 수 있듯이 s 입자의 수분 양이 거의 변하지 않고 산성을 띤 액체상/고체상의 혼합물로 남아있는 $\alpha=1.0$ 일 때와 비교하여 입자의 pH나 조성이 매우 다른 평형상태다.

(c)에 도시한 case 6의 경우에는 초기의 물질전달로 인하여 s 입자의 질산염이 소진되기 전에 먼저 수분이 소진되는 현상을 보인다. s 입자의 수분이 소진된 이후에는 암모늄의 물질전달 방향이 역전되어 암모늄과 질산염 모두 기체상을 경유하여 s 입자에서 m



(a) Case 4



(b) Case 10

Fig. 6. Dynamic interaction between gaseous species and mono-disperse s particles in the case of $\alpha=1$ (bc_s , bw_s and bs_s are the concentrations of the basis component, the aerosol water and the solid species, respectively).

입자로 이동하는 것을 알 수 있다. 또한 암모늄보다는 질산염이 빠른 속도로 s 입자를 빠져나감에 따라

최종적으로 s 입자의 질산염이 소진되어 중성 입자인 황산암모늄 ($(NH_4)_2SO_4$)으로 전환되고 이후로는 전체

시스템이 짧은 시간 안에 평형에 도달하게 된다. (d)에 도시한 case 8의 경우는 case 6과 물질전달이 진행되는 과정이 유사하나 초기에 s 입자가 많은 질산염을 함유하고 있었기 때문에 질산염이 모두 소진되기 전에 최종적인 평형에 도달하게 된다. 따라서 평형에 도달하는 데 걸리는 시간은 10^5 sec 정도로 매우 긴 것으로 나타났다.

(e)에 제시한 case 10에서는 초기 질산염의 물질전달 방향이 $10^{2.5}$ sec 이후에 역전되는 현상이 발생한다. 따라서 $10^{2.5}$ sec 이후에 s 입자는 암모늄과 질산염 모두를 m 입자로부터 공급받게 된다. 이와 같은 물질전달로 인해 다른 case들과는 달리 m 입자의 수분이 감소되고 평형에 도달한 이후에 m 입자의 직경이 초기와 비교하여 작아지는 특이한 양상을 보인다. 또한 $\alpha=1.0$ 인 그림 6(b)의 결과와 비교할 때 평형에 도달하는 시간은 약 10^3 배 정도 긴 것으로 나타났다.

3. 이력현상이 최종 기체상/입자상 간의 물질분배에 미치는 영향

2절에서는 비교적 간단한 시나리오를 가정하여 초기에 수분을 제외하고 나머지 화학조성이 같은 각각 이력현상의 풍해 경로와 흡습용해 경로에 있는 입자들의 상호작용을 수치모사 하였다. 그림 9에는 각각 $\alpha=0.0, 0.5$ 및 1.0 인 경우 평형에서의 기체상 매개체들의 농도를 제시하였다. Case 1, 2, 9 및 10인 경우에는 기체상 중 매개체의 최종 평형 농도가 $\alpha=0.5$ 와 1.0 일 때와 유사한 값을 가지나 그 외의 경우에는 $\alpha=0.5$ 에서의 기체상 매개체 농도는 s 입자만 존재할 때 ($\alpha=1.0$)와 m 입자만 존재할 때 ($\alpha=0.0$)의 사이 값을 가지는 것으로 나타났다.

그림 10에는 각각 $\alpha=0.0, 0.5$ 및 1.0 인 경우 평형에서 입자상이 가진 기저 화학종의 농도를 표시하였다. $\alpha=0.5$ 에서의 s 입자를 제외하고는 수치모사가 수행된 대기환경에서 모든 경우에 5가지 기저 화학종이 입자상에 남아있다. $\alpha=0.5$ 에서의 s 입자에 해당하는 그림 10(c)를 살펴보면 cases 5~8에서는 최종적으로 질산염과 수소이온이 없는 중성의 황산암모늄 고체로 변환된 것을 확인할 수 있다. 이는 이력현상의 서로 다른 가지의 입자상들의 상호작용으로 인하여 s 입자의 질산염이 기체상과 m 입자로 이동하고,

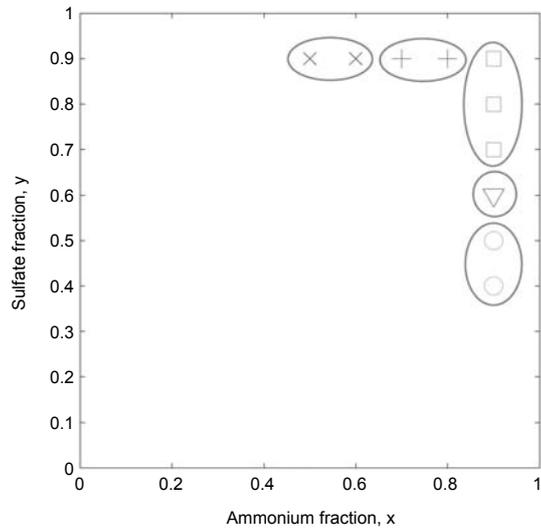
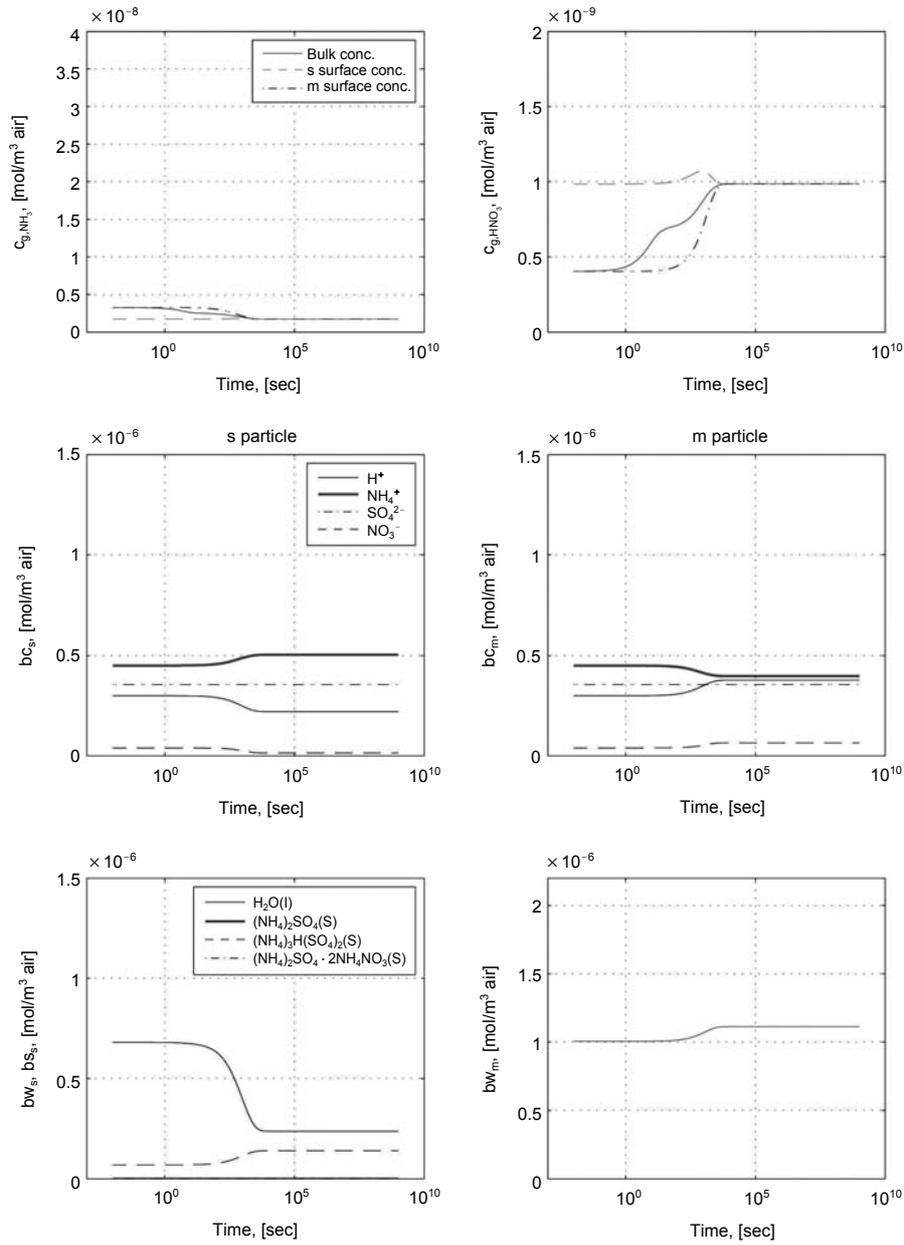


Fig. 7. Five qualitative categories of time-variation phenomena of the dynamic interaction between gaseous species and two mono-disperse particulate populations in the branch of efflorescence and deliquescence, respectively ($\alpha=0.5$).

암모늄이 s 입자에 도입된 결과다. 즉 이력현상이 존재하지 않는 $\alpha=0.0$ 및 1.0 인 경우 입자상은 항상 산성으로 존재하나(그림 10(a)와 (b) 참조), 이력현상이 존재하는 $\alpha=0.5$ 에서 s 입자는 물질전달현상으로 인해 중성입자로 전환되는 경우가 발생된다. 또한 차이가 크지는 않지만 그림 10(d)를 살펴보면 $\alpha=0.5$ 일 때의 m 입자는 $\alpha=0.0$ 일 때(그림 10(a))와 비교하여 수소이온의 조성이 높아 상대적으로 산성이 강한 것을 확인할 수 있다.

그림 11에는 최종 평형상태에서의 입자의 크기를 α 값에 따라 비교하였다. Case 10을 제외한 모든 경우에 $\alpha=0.5$ 에서의 s 입자의 직경은 $\alpha=1.0$ 에서의 s 입자와 비교하여 작으며, $\alpha=0.5$ 에서의 m 입자의 직경은 $\alpha=0.0$ 에서의 m 입자의 직경과 비교하여 커짐을 확인할 수 있다. 이는 단순히 $\alpha=0.0$ 과 $\alpha=1.0$ 인 경우의 평균을 취하여 $\alpha=0.5$ 인 경우를 예측할 수 없음을 보여준다.

2절과 본 절에서 논의한 결과들을 종합하면 단순히 s 입자만 존재할 때는 동적으로 평형에 도달하는 시간이 다른 대기 과정들과 비교하여 짧고 또한 최종 평형상태가 열역학적 평형계산과 동일하기 때문에 기존 연구에서 기체상/입자상 사이에 열역학적 평

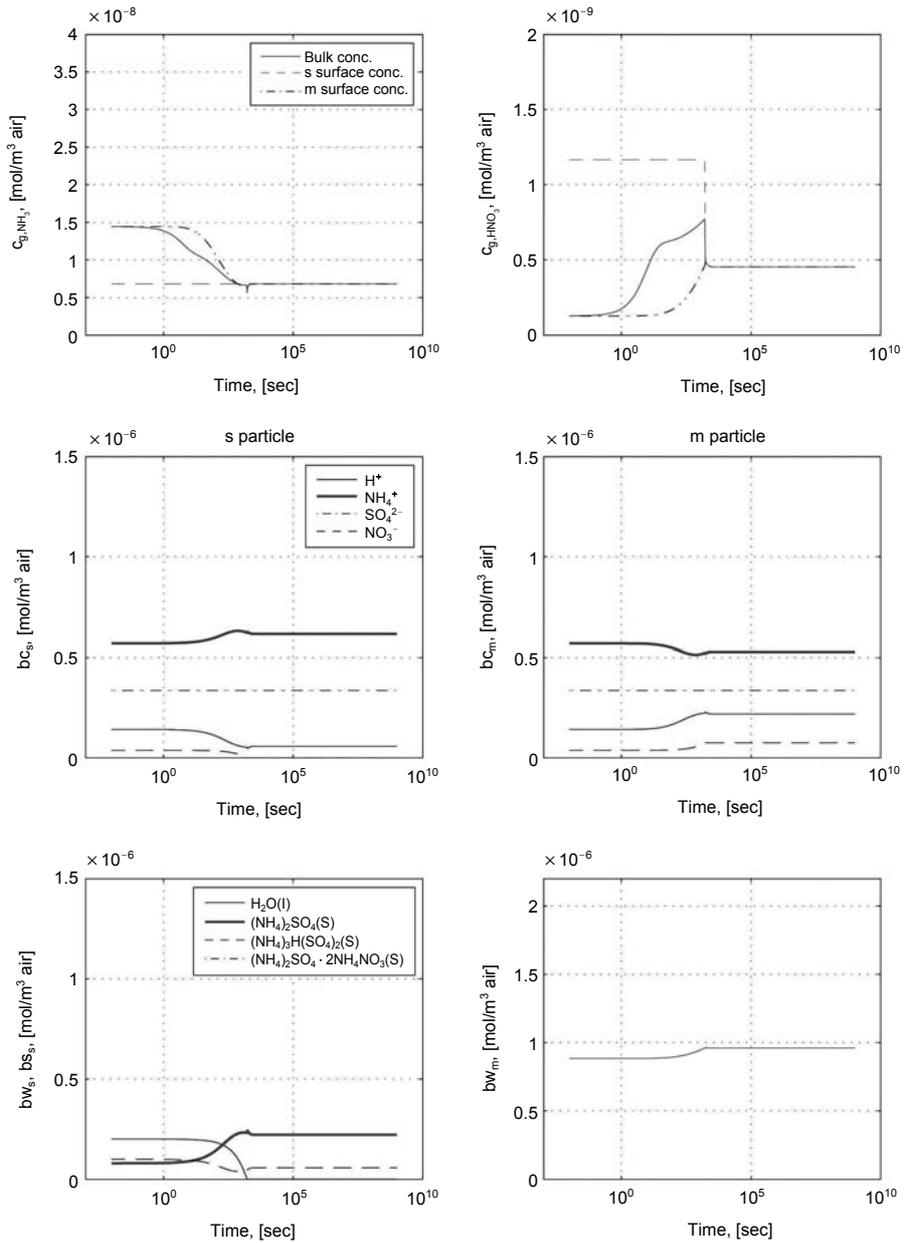


(a) Case 2

Fig. 8. Dynamic interaction between gaseous species and two mono-disperse particulate populations in the course of efflorescence and deliquescence, respectively at $\alpha=0.5$ (bc , bw and bs are the concentrations of the basis component, the aerosol water and the solid species, respectively, in which the subscripts s and m denote the s particle and the m particle, respectively).

형을 가정한 것은 충분한 타당성을 가진다고 판단된다. 그러나 본 연구에서 고려한 매우 간단한 이력현상

시나리오의 경우에도 단순히 열역학적 평형 계산으로 얻을 수 없는 최종 평형상태에 도달할 뿐 아니라

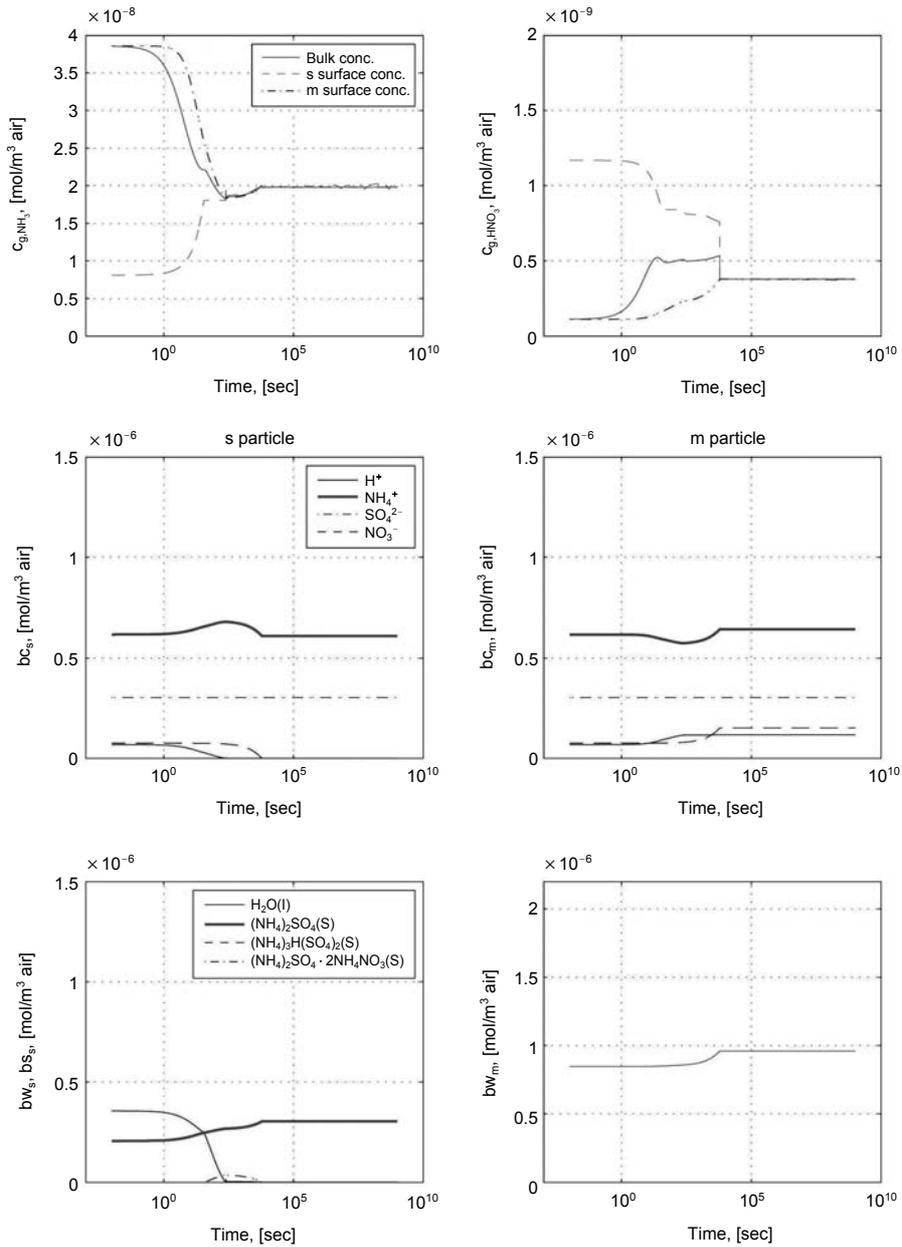


(b) Case 4

Fig. 8. Continued.

평형에 도달하는 데 소요되는 시간이 $10^3 \sim 10^5$ sec로 매우 길다. 따라서 이력현상이 대기 중에 보편적으로 존재할 때 단순히 기체상/입자상 사이에 열역학적 평

형을 가정하는 것보다는 동력학적 상호작용 과정을 고려해야 입자상의 상태를 정확히 예측할 수 있을 것이다. 결론적으로 이력현상의 존재 하에 대기 중 에어



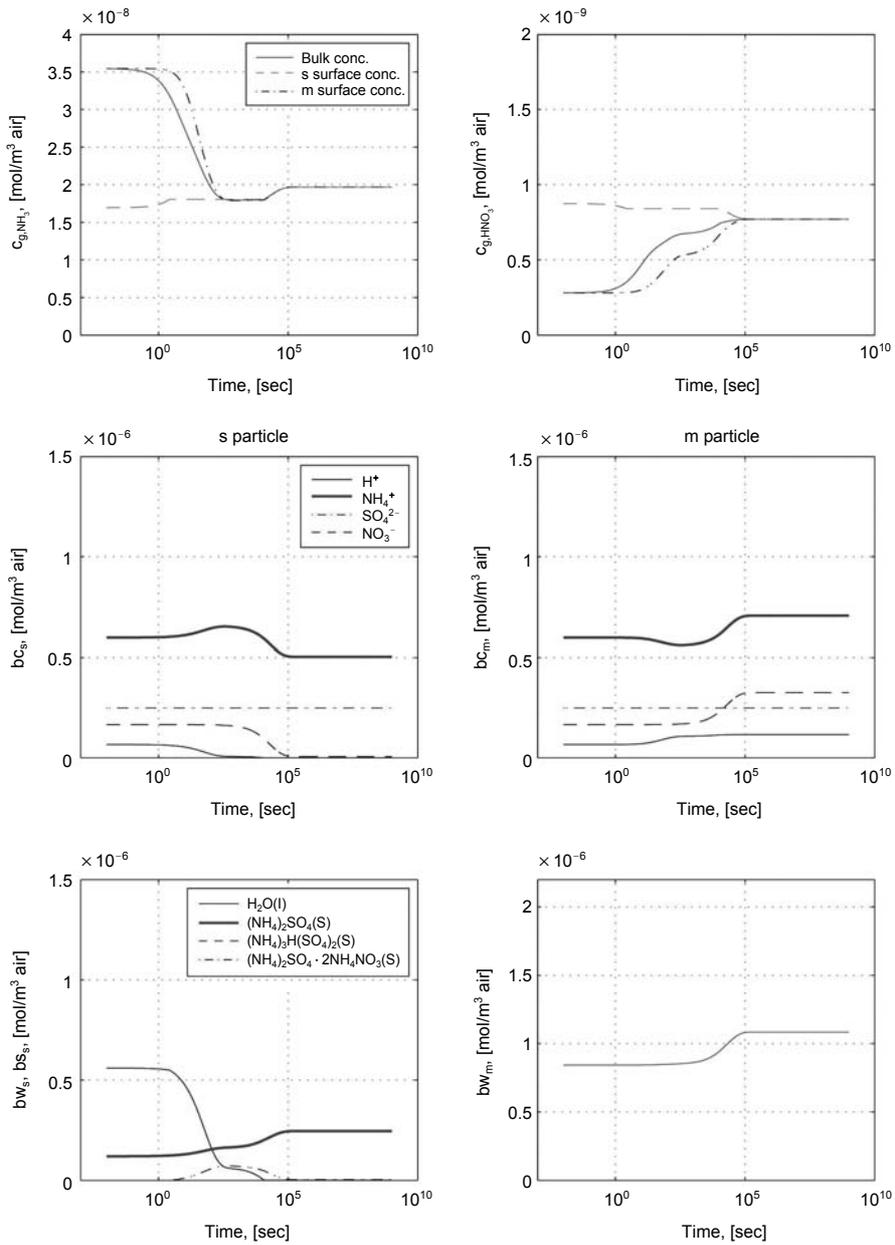
(c) Case 6

Fig. 8. Continued.

로솔의 물리/화학적 상태는 현재의 대기환경과 입자상의 조성에만 관계되는 것이 아니라 과거의 상태에도 관계된 동력학적 과정으로 결정된다고 할 수 있

다.

최근에 Wang *et al.* (2008a, b)은 실험적으로 결정된 DRH와 CRH 값들을 기반으로 상대습도의 변화에 따

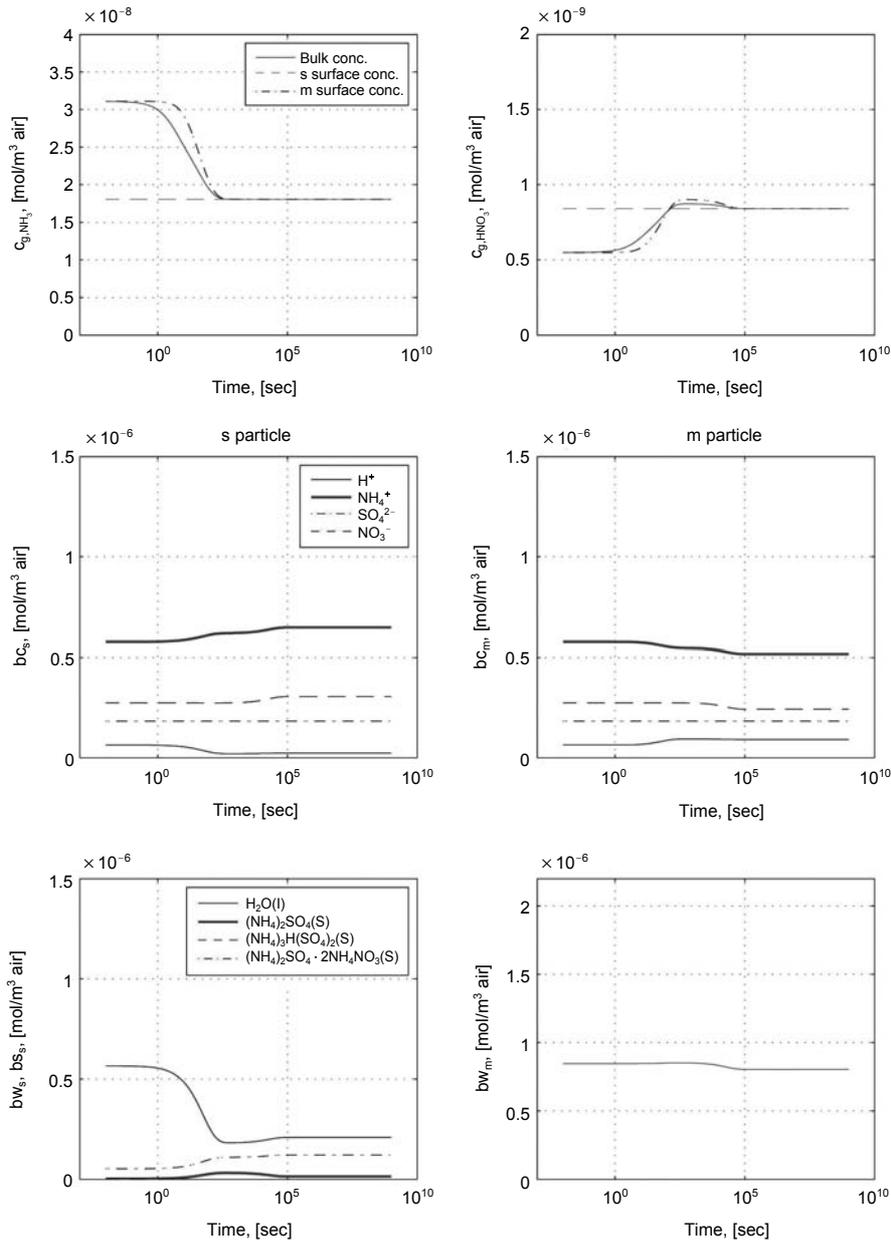


(d) Case 8

Fig. 8. Continued.

라 흡습용해와 풍해 경로를 선정하는 알고리즘을 3차원 화학수송모델에 적용한 연구를 수행하였다. 이들은 대류권에서 황산염/암모늄 에어로솔이 고도에

따라 액체상 및 고체상으로 분배되는 정도를 추정하고 대기화학적 변화에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 황산염 에어로솔이 복사강제력에 미치는 영향을



(e) Case 10

Fig. 8. Continued.

분석하는 연구도 수행하였다. 그러나 이들은 흡습용해와 풍해 경로의 입자들 간의 혼합을 단순한 산술적 평균을 취하는 방식으로 이력현상을 고려하였다.

따라서 이러한 분야의 연구에 에어로솔의 이력현상을 고려할 때, 본 연구에서 얻어진 결과에 기초해서 이력현상의 서로 다른 경로에 속하는 입자들의 혼합

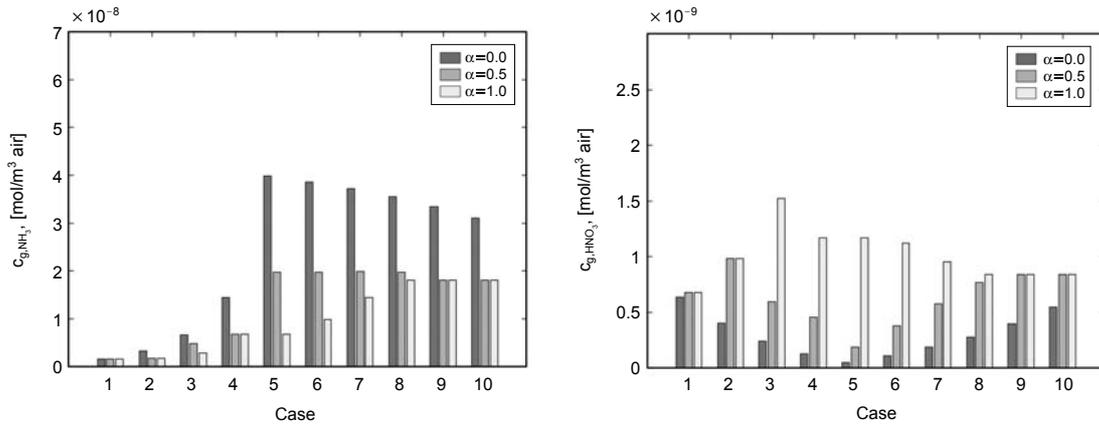


Fig. 9. Equilibrium concentrations of gaseous species $\text{NH}_3(\text{g})$ and $\text{HNO}_3(\text{g})$ due to the dynamic interaction between gas and the particulate phases with the different values of α .

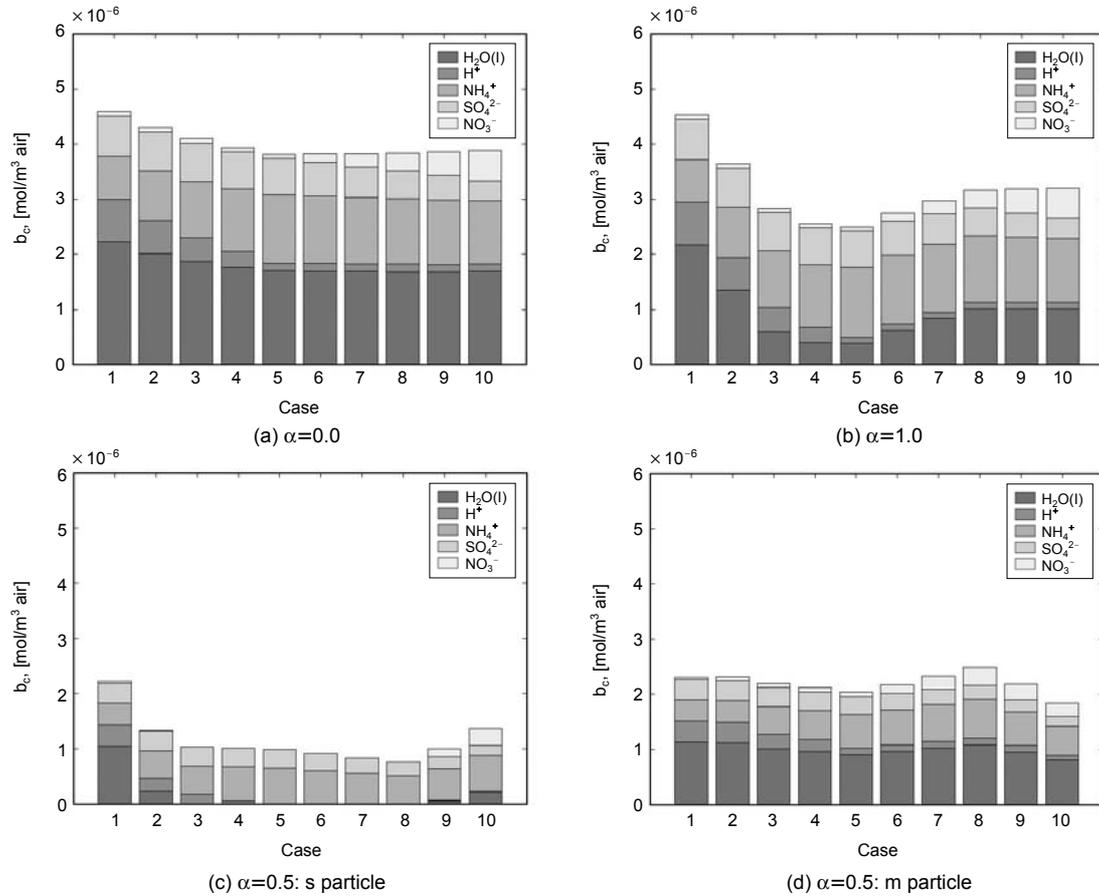


Fig. 10. Equilibrium concentrations of aerosol basis components due to the dynamic interaction between gas and the particulate phases with the different values of α .

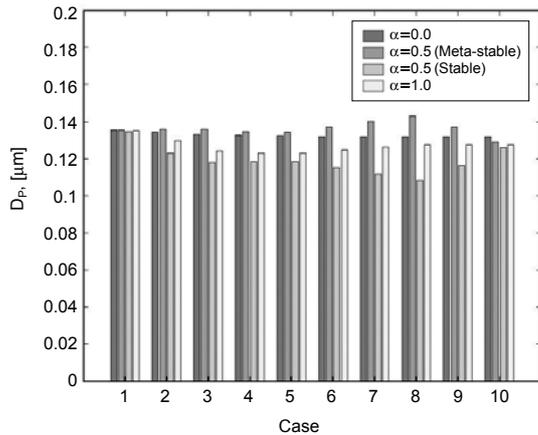


Fig. 11. Variation of aerosol diameters due to the dynamic interaction between gas and the particulate phases with the different values of α .

이 평형에 미치는 영향을 고려할 수 있도록 개선하는 방향을 고려할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 대기 중 에어로솔에 편만하게 존재할 것으로 기대되는 이력현상이 기체상/입자상 간의 물질전달에 미치는 영향을 평가하기 위하여 간단한 시나리오를 구성하고 UHAEROM을 기반한 수치모형을 개발하여 수치모사를 수행하였다. 수치모사 결과 이력현상이 존재할 때 기체상/입자상 간 평형에 도달하는데 소요되는 시간이 존재하지 않을 때와 비교하여 $10^2 \sim 10^4$ 배 증가하는 것으로 나타났다. 또한 s 입자와 m 입자 간에 기체상의 암모니아와 질산을 경유하여 암모늄과 질산염을 교환하는 과정 중에 입자의 초기 조성에 따라 매우 다양한 양상으로 동력학적 과정이 진행되는 것을 알 수 있었다. 또한 최종적으로 평형에 도달했을 때 입자의 pH, 직경 및 조성 등의 중요한 물성치가 $\alpha=0.0$ 이나 $\alpha=1.0$ 일 때 얻어진 값들의 단순한 평균이 아닌 입자를 만들어 내는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 수치모사 결과들로부터 대기 중에 이력현상이 존재할 때 기체상/입자상 간의 물질분배를 예측하기 위하여 단순히 열역학 모델만을 사용하는 것은 한계가 있을 것으로 사료되

며, 동력학적 과정을 고려하여야 적절할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 기상청 기상지진기술개발사업 (CATER 2008-3209)의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Amundson, N.R., A. Caboussat, J.W. He, J.H. Seinfeld, and K.Y. Yoo (2006a) A primal-dual active-set algorithm for chemical equilibrium problems related to the modeling of atmospheric inorganic aerosols, *Journal of Optimization Theory and Applications*, 128(3), 469-498.
- Amundson, N.R., A. Caboussat, J.W. He, A.V. Martynenko, V.B. Savarin, J.H. Seinfeld, and K.Y. Yoo (2006b) A new inorganic atmospheric aerosol phase equilibrium model (UHAERO), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 975-992.
- Hinds, W.C. (1999) *Aerosol Technology*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Canada.
- Jacobson, M.Z. (1999) Studying the effects of calcium and magnesium on size-distributed nitrate and ammonium with EQUISOLV II, *Atmospheric Environment*, 33, 3635-3649.
- Jacobson, M.Z., A. Tabazadeh, and R.P. Turco (1996) Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols, *J. Geophysical Research*, 101(D4), 9079-9091.
- Kim Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium I, thermodynamic model, *Aerosol Science and Technology*, 19, 157-181.
- Kim Y.P., J.H. Seinfeld, and P. Saxena (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium II, analysis of common approximations and activity coefficient methods, *Aerosol Science and Technology*, 19, 182-198.
- Kim Y.P. and J.H. Seinfeld (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium III, thermodynamics of crustal elements Ca^+ , K^+ , and Mg^{2+} , *Aerosol Science and Technology*, 22, 93-110.
- Martin, S.T., J.C. Schlenker, A. Malinowski, H.M. Hung, and Y. Rudich (2003) Crystallization of atmospheric

- sulfate-nitrate-ammonium particles, *Geophysical Research Letters*, 30(21), 2102.
- Martin, S.T., J.C. Schlenker, J.H. Chelf, and O.W. Duckworth (2001) Structure-activity relationships of mineral dusts as heterogeneous nuclei for ammonium sulfate crystallization from supersaturated aqueous solutions, *Environmental Science and Technology*, 35, 1624-1629.
- Meng, Z., J.H. Seinfeld, P. Saxena, and Y.P. Kim (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium IV, thermodynamics of carbonates, *Aerosol Science and Technology*, 22, 131-154.
- Nenes, A., S.N. Pandis, and C. Pilinis (1998) ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquatic Geochemistry*, 4, 123-152.
- Nenes, A., S.N. Pandis, and C. Pilinis (1999) Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models, *Atmospheric Environment*, 33, 1553-1560.
- Pilinis, C. and J.H. Seinfeld (1987) Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols, *Atmospheric Environment*, 21(11), 2453-2466.
- Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling (1988) *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill, U.S.A.
- Rosenoern, T.R., D. Paulsen, and S.T. Martin (2009), The 1-by-3 Tandem differential mobility analyzer for measurement of the irreversibility of the hygroscopic growth factor, *Aerosol Science and Technology*, 43, 641-652.
- Rosenoern, T.R., J.C. Schlenker, and S.T. Martin (2008), Hygroscopic growth of multicomponent aerosol particles influenced by several cycles of relative humidity, *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 2378-2385.
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis (2006) *Atmospheric chemistry and physics*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Canada.
- Tang, I.N. and H.R. Munkelwitz (1993) Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmospheric Environment*, 27(4), 467-473.
- Wang, J., A.A. Hoffmann, R. Park, D.J. Jacob, and S.T. Martin (2008a) Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: effect of the hysteresis of particle phase transitions, *Journal of Geophysical Research*, 113, D11207.
- Wang, J., D.J. Jacob, and S.T. Martin (2008b) Sensitivity of sulfate direct climate forcing to the hysteresis of particle phase transitions, *Journal of Geophysical Research*, 113, D11206.
- Wise, M.E., T.A. Semeniuk, R. Brientjes, S.T. Martin, L.M. Russell, and P.R. Buseck (2007) Hygroscopic behavior of NaCl-bearing natural aerosol particles using environmental transmission electron microscopy, *Journal of Geophysical Research*, 112, D10224.
- Yoo, K.Y., J. He, and N.R. Amundson (2004) Canonical form and mathematical interpretation of electrolyte solution systems, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(2), 303-307.