

B-6

단일 토양입자와 대기중의 SO₂의 반응에
 의한 토양입자의 성분 변화 모사
 Modeling of Composition Change of
 a Single Soil Particle by its Reaction
 with the Ambient SO₂

김 용 범 · 최 문 규 · 김 용 표* · 심 상 규*
 홍익대학교 화학공학과
 *한국과학기술연구원

1. 서론

최근 중국 동해 지역의 공업화로 화석 연료의 사용량이 급증하는 추세로 이로 인해 배출되는 대기오염 물질이 심각한 문제로 대두되고 있다. Iwasaka 등의 연구[1]에 따르면 고비, 타클라마칸 사막과 황하강 상류의 황토 지역에서 발생한 황사 입자가 대기오염 물질과 화학적으로 결합하여 한국과 일본을 비롯한 동북 아시아의 여러 지역으로 이동하는 것으로 밝혀졌다. 특히, 대기중의 SO₂는 황사 입자의 토양 성분과 반응하여 산성비를 비롯한 여러 가지 화학적 영향을 인접국에 미칠 수 있다. 이러한 황사의 이동에 대하여 Zhang과 Carmichael은 상자 모델을 써서 아시아 먼지의 물리적 특성, 통계적 분포와 대기 화학에 미칠 수 있는 영향등을 고찰하였다[2]. 그러나 사용된 모델식이 이동현상과 화학반응을 동시에 고려하여 수학적식을 엄격히 세워서 얻어진 것이 아니기 때문에 보다 더 정확한 이론적 모델식을 개발할 필요가 있다. 본 연구에서는 일차적으로 문제를 간략화하기 위해 입자의 장거리 이동시 수분층이 형성되지 않는다는 가정하에 SO₂와 황사 입자내 K₂O, CaO, Na₂O의 화학반응과 물질전달을 고려하여 입자의 성분 변화를 모사하였다.

2. 연구 방법

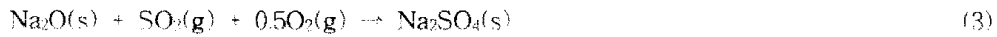
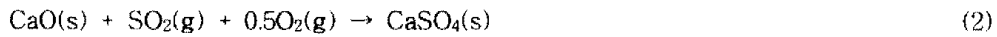
입자의 조성은 황사의 공급원인 고비, 타클라마칸 사막과 황하강 상류의 황토 성분[3]를 평균하여 결정하였다. Table 1에 나타낸 입자의 구성 물질 중 활성이 큰 알칼리금속산화물(K₂O, Na₂O)과 알칼리토 금속산화물(CaO)이 SO₂와 반응할 것으로 예상된다. 단, MgO는 그 양이 적으므로 문제를 단순화시키기 위하여 또, SiO₂와 Al₂O₃는 반응에 거의 비활성이므로 반응에 포함시키지 않았다.

Table 1. Average chemical compositions of surface soils of arid areas of China from which yellow sand originates. (unit : wt %)

Composition	Mass Fraction (%)	Composition	Mass Fraction (%)
SiO ₂	54.1	Na ₂ O	4.5
Al ₂ O ₃	21.0	MgO	1.6
CaO	7.2	Catalytic Compounds (Fe ₂ O ₃ , MnO, TiO ₂)	6.6
K ₂ O	5.0		

본 연구에서는 Ishida와 Wen의 2단계 모델[4]을 적용하였다. 이 모델의 제1단계에서는 반응이 고체입자 전체에 걸쳐서 일어나므로 점진적 전화모델이 적용된다. 반응이 점점 진행되어 반응물(K₂O, CaO, Na₂O)이 모두 생성물(K₂SO₄, CaSO₄, Na₂SO₄)로 전환된 회분층이 생기면(제2단계) 반응은 회분층에서 일어날 수 없고 그 안의 부분적으로 반응한 핵에서 일어난다. 이 모델은 기체-고체 반응의 극단적 형태인 미반응 수축핵모델과 점진적 전화모델의 중간적 형태이다.

상온에서 SO₂와 K₂O, CaO, Na₂O의 반응기구가 알려져 있지 않으므로 가장 단순한 반응형태인 겉표면 중화반응(식 (1)~(3))을 화학반응식으로 세웠다.



화학반응 (1)~(3)에 대하여 SO_2 와 황사입자 성분의 화학반응이 두 물질의 농도 곱에 비례하는 이차반응이라고 가정하였다. 각 반응속도식의 속도상수는 알 수 없으나 각 반응의 반응평형상수를 비교하여 속도상수의 크기 순서를 추측할 수 있다. 반응평형상수를 열역학적 특성치[5]로부터 구하여 자연로그를 취한 값은 반응 (1)~(3)에 대해 각각 280.5, 167.6, 238.2이므로 반응속도상수의 크기 순서는 $k_{\text{SO}_2-\text{K}_2\text{O}} > k_{\text{SO}_2-\text{Na}_2\text{O}} > k_{\text{SO}_2-\text{CaO}}$ 이라고 생각된다. 따라서 반응속도상수를 $k_{\text{SO}_2-\text{K}_2\text{O}} = 10^5$, $k_{\text{SO}_2-\text{Na}_2\text{O}} = 10^4$, $k_{\text{SO}_2-\text{CaO}} = 10^2$ (단위 : l/(mole-s))과 같이 적당한 간격의 값으로 임의로 정하였다. 본 연구에서는 반응속도상수에 따른 결과의 민감도를 분석하기 위해 이 경우와 여기에 10배, 10^2 배, 10^3 배, 10^4 배한 경우에 대하여 결과를 구하고 고찰하였다.

본 연구에서 사용된 이단계 모델에서 SO_2 에 대한 지배방정식이 SO_2 의 확산항, 화학반응항과 SO_2 의 축적항으로 구성되지만 SO_2 의 농도가 희박하므로 입자 안에서의 SO_2 농도의 시간변화를 무시하는 가짜 정상상태가 적용된다. K_2O , CaO , Na_2O 의 입자내 농도의 시간변화는 각 성분들의 반응속도식으로부터 계산된다. 이와 같이 하여 얻은 지배 방정식들을 수치적으로 풀기 위하여 공간적으로 중앙 차분법을 사용하고, 시간적으로 4차 Runge-Kutta법을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

본 연구에서 사용된 이단계 모델의 수치해를 검증하기 위해 CaO 와 SO_2 와의 반응속도가 SO_2 의 농도에만 의존한다고 가정하여 해석해를 구하여 수치해와 비교해 보았다. 그 결과 두 해가 잘 일치하였으므로 수치모사방법과 컴퓨터 프로그래밍의 신빙성이 입증되었다.

반응속도상수가 작을 때는 비교적 점진적 전화모델의 성격을 띠다가 반응속도상수가 점점 증가하면서 미반응 수축핵모델에 가까워져 반응속도가 매우 커지면 완전한 미반응 수축핵모델로 변한다. 이 때 전체 공정이 SO_2 기체의 기공내 확산 속도에 의해 지배된다.

본 연구에서 고찰한 여러 경우들에서의 결과에 따르면 황사 입자내 반응물의 소모량이 크지 않으므로 황사 입자는 중국 대륙에서 SO_2 를 싣고 오는 효과와, 한반도와 일본에서 SO_2 를 중화하는 효과 둘다를 갖고 있다고 생각된다.

4. 참고문헌

- [1] Iwasaka, Y., M. Yamato, R. Imasu and A. Ono, "Transport of Asian Dust (KOSA) Particles: Importance of Weak KOSA Events on the Geochemical Cycle of Soil Particles," *Tellus*, Vol. 40B, pp. 494-503 (1988).
- [2] Zhang, Y. and G. R. Carmichael, "Dynamics and Chemistry of Mineral Aerosols," submitted to *Atmos. Env.*, Sept., 1995.
- [3] Nishikawa, M., S. Kanamori, N. Kanamori and T. Mizoguchi, "Kosa Aerosol as Eolian Carrier of Anthropogenic Material," *The Science of the Total Environment*, Vol. 107, pp. 13-27 (1991).
- [4] Ishida, M. and C. Y. Wen, "Comparison of Kinetic and Diffusional Model for Solid-Gas Reactions," *AIChE J.*, Vol. 14, No. 2, pp. 311-317 (1968).
- [5] Lide, D. R. and H. V. Kehiaian, *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*, CRC Press, London, pp. 126-196 (1994).