

## CA1) 공기/구름의 상호작용에서 물질전달 한계속도의 중요성 Importance of finite rate inter-phase mass transfer in gas/cloud interaction

임종포 · 조석연  
 인하대학교 환경공학과

### 1. 서론

액적화학은  $SO_4^{2-}$  생성에 중요한 역할을 할 뿐만 아니라 OH와  $HO_2$  라디칼 생성에도 영향을 미친다. 따라서 기존 기상 광화학반응에 액적화학을 추가하여 산성비 모사를 하여왔다. 그러나 액적화학을 추가하기 위해서는 기액간의 물질전달을 포함하여야 하고 액적화학반응속도와 기상화학반응속도가 크게 다르므로써 수치적 풀이의 어려움이 가중되는 문제가 있다. 따라서 기존 연구에서는 기액간의 평형 및 시간 분리 등의 가정을 사용하여 액적화학 반응 추가에 따른 문제를 해결하여 왔다. 본 논문은 이러한 수치단순화의 정확도를 평가하려 한다.

### 2. 모형모사

구름방울 혹은 빗방울과 기상화학종간의 상호작용은 다음 미분방정식으로 모사될 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{기상 : } \frac{dC_{g,i}}{dt} &= R_{g,i} - h_i(C_{g,i} - H_i C_{l,i}) + E_{g,i} \\ \text{액상 : } \frac{dC_{l,i}}{dt} &= R_{l,i} + \frac{h_i}{w_l}(C_{g,i} - H_i C_{l,i}) + E_{l,i} \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1)에서  $C_{g,i}$ 는 기상화학종농도이고  $R_{g,i}$ 는 기상화학반응속도,  $h_i$ 는 물질전달속도상수(mass transfer rate constant)  $H_i$ 는 헨리상수,  $E_{g,i}$ 는 기상 평형 flux(equilibrium related flux)이다. 또한  $C_{l,i}$ 는 액상화학종농도이고  $R_{l,i}$ 는 액상화학반응속도,  $W_l$ 은 수분함유량,  $E_{l,i}$ 는 액상 평형플럭스이다.

이전의 많은 논문들에서는 기상과 액적사이의 mass transfer는 기상과 액적에서의 화학반응보다 더 빠르다고 가정함으로써 모든 크기의 액적과 모든 화학종에서 2상 사이의 평형이 이루어진다. 이 상평형가정(phase equilibrium assumption)을 이용하면 식(1)은 다음 식과 같이 단순화될 뿐만 아니라, 화학반응속도와 물질전달속도간 time scale 불균형 문제를 해결할 수 있다.

$$\frac{d(C_{g,i} + C_{l,i})}{dt} = R_{g,i} + R_{l,i} + \left(\frac{h_i}{w_l} - h_i\right)(C_{g,i} - H_i C_{l,i}) + E_{g,i} + E_{l,i} \quad (2)$$

그러나 몇몇 라디칼의 액상 화학반응은 때때로 기상-액적간의 mass transfer 속도보다 빨라서 상평형가정이 안 맞는 경우도 있다. 이 문제점을 언급하기 위해 time splitting 방법을 사용하면 식 (1)로부터 다음 식을 유도할 수 있다. 본 식은 액상 반응과 기상 반응을 분리하여 수치적 문제를 해결하는 장점이 있으나, 액상화학반응이 기상-액적간의 mass transfer 속도에 필적하면 무시할 수 없는 수치적인 오차가 생기기 쉽다.

$$\frac{dC_{g,i}}{dt} = -h_i(C_{g,i} - H_i C_{l,i}) + E_{g,i}$$

$$\begin{aligned} \frac{d C_{l,i}}{dt} &= \frac{h_i}{w_l} (C_{g,i} - H_i C_{l,i}) + E_{l,i} \\ \frac{d C_{g,i}}{dt} &= R_{g,i} \\ \frac{d C_{l,i}^*}{dt} &= R_{l,i} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 기상, 액상의 각 시간에서의 최종농도는 각각  $C_{g,i}^*$ ,  $C_{l,i}^*$ 이다.

본 논문에서는 이상의 각 방법에 의하여 기상과 액상 화학반응을 모사하고 상호 비교함으로써 정확도를 평가하였다.

### 3. 모사결과

아래 그림은 평형가정과 time splitting 방법으로 도출한  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ 의 농도와 가정없이 산출한 농도를 비교한 것이다. 여기서 equilibrium, split은 각각 평형가정, time splitting 방법을 사용하여 산출한 결과이고 kinetic은 가정없이 산출한 결과이다.

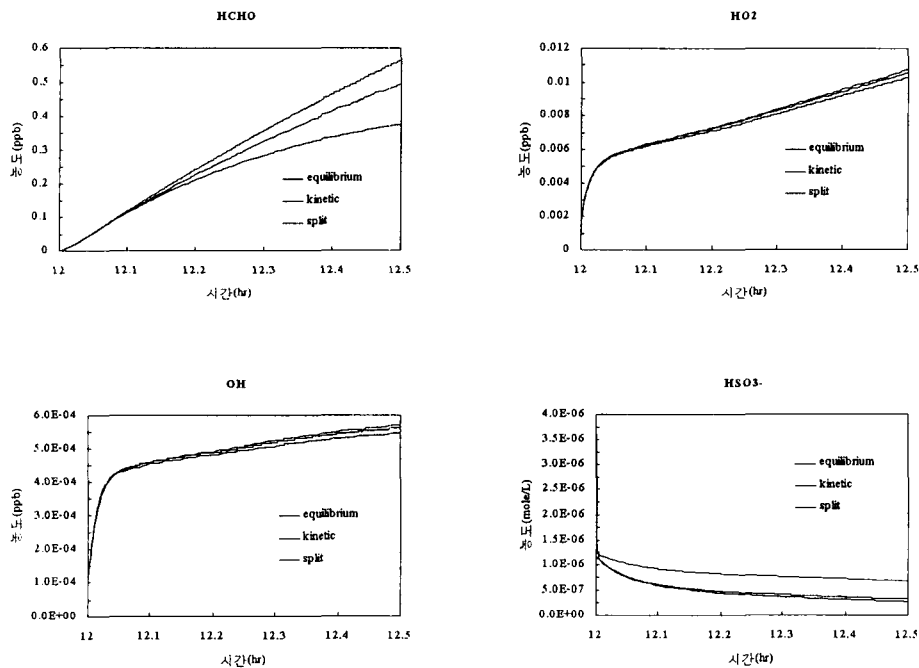


Fig. 1. comparison of  $\text{HCHO}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  concentration by using equilibrium assumption, time splitting method and direct method

### 참고문헌

- Soeg-Yeon Cho, Gregory R. Carmichael : Atmos. Environ., sensitivity analysis of the role of free radical, organic and transition metal reactions in sulfate production in clouds, 20, 1959-1968
- Yong-Pyo Kim, John H. Seinfeld, Pradeep Saxena : Aerosol Sci. Tech., Atmospheric Gas-Aerosol Equilibrium I. Thermodynamic Model, 19, 157-181
- Jae-Hee Kim, Soeg-Yeon Cho : Atmos. Environ., computation accuracy and efficiency of the time-splitting method in solving atmospheric transport/chemistry equations, 31, 2215-2224