

## Modélisation de la dynamique du mélange de particules de suie avec des gouttelettes d'acide sulfurique

Alpha-Oumar Diallo, Hilel Dergaoui, Edouard Debry, Bertrand Bessagnet,  
Laurence Rouil

► **To cite this version:**

Alpha-Oumar Diallo, Hilel Dergaoui, Edouard Debry, Bertrand Bessagnet, Laurence Rouil. Modélisation de la dynamique du mélange de particules de suie avec des gouttelettes d'acide sulfurique. 25. Congrès Français sur les Aérosols (CFA 2010), Jan 2010, Paris, France. pp.NC, 2010. <ineris-00973554>

**HAL Id: ineris-00973554**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973554>**

Submitted on 4 Apr 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# MODELISATION 0D DE LA DYNAMIQUE DU MELANGE DE PARTICULES DE SUIE AVEC DES GOUTTELETTES D'ACIDE SULFURIQUE

A.-O. Diallo (1), H. Dergaoui\* (2), É. Debry (2), B. Bessagnet (2), L. Rouil (2)

(1) Étudiant en M2R en Génie des Procédés, Université Claude Bernard Lyon 1.

(2) Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Parc Technologique Alata, BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte. [hilel@orange.fr](mailto:hilel@orange.fr)

## TITLE

0D modeling of the dynamics of the mixture of soot particles with sulfuric acid droplets.

## ABSTRACT

With the necessity to reduce particulate matter (PM) concentrations for environmental purposes, it becomes more and more desirable to identify the contributions and impacts of the different emission sources. Most chemistry-transport models assume particles to be internally mixed, i.e. a given particle size is associated to a unique chemical composition. The internally-mixed hypothesis implies that particles are instantaneously mixed to surrounding particles. On the contrary, the external mixture enables to have several particle compositions for one given particle size, thus allowing to keep track of emitted particles. In this study, we investigate the 0D modeling the coagulation of an external mixture composed of soot particles and sulfuric acid droplets, following the size distribution approach of Jacobson (2002). First, results enabled us to observe that it is more likely to find particles consisting of a soot core with a thin sulfuric acid layer.

## RESUME

Les questions environnementales actuelles sur la réduction des émissions polluantes de particules font de plus en plus sentir le besoin d'identifier les contributions des différentes sources, notamment pour les particules de suies en raison de leurs effets radiatifs ainsi que leurs effets sur la santé et la visibilité. La plupart des modèles de chimie-transport incluent un module de dynamique des aérosols atmosphériques qui suppose que les aérosols sont en mélange interne, c'est-à-dire qu'à une taille de particules est associée une composition chimique unique. L'hypothèse de mélange interne implique qu'une fois émises, les particules se mélangent instantanément aux particules ambiantes. Le mélange externe est probablement plus proche de l'état réel des populations d'aérosols, avec la possibilité de suivre le mélange des particules émises avec les particules ambiantes de façon évolutive. Dans cette étude on s'intéresse à la modélisation 0D de la dynamique de la coagulation de particules en mélange externe décrites par une distribution contenant uniquement des particules de suie, une distribution de gouttelettes d'acide sulfurique, selon l'approche multi-distribution de Jacobson (2002). Les premiers résultats nous ont permis d'observer que, sous l'effet de la coagulation, il est plus probable de trouver une particule mélangée consistant en un coeur de suie avec une couche mince d'acide sulfurique.

## Introduction

Notre connaissance des aérosols atmosphériques et des processus chimiques et physiques auxquels ils participent est encore incomplète du fait de sa complexité, en effet la phase particulaire nécessite une description de son état (liquide ou solide), de son degré de mélange (externe et interne), de sa composition chimique (primaire, organiques et inorganiques), de sa granulométrie (nombre, masse et taille) et éventuellement de sa morphologie (géométrie sphérique ou autre). Enfin on observe une grande variabilité des aérosols de par leur origine, leur formation et leur évolution dans l'atmosphère.

Beaucoup d'études ont décrit des techniques numériques pour la résolution des équations de la dynamique des aérosols (Turco et al., 1979; Gelbard et Seinfeld, 1980 ; Seigneur, 1982; Strom et al., 1992 ; Kim and Seinfeld, 1992 ; Jacobson et al., 1994; Fassi-Fihri et al., 1997 ; Jacobson, 1997a, b, c ; Fernandez-Diaz et al., 2000). Dans la plupart de ces études la population d'aérosols est représentée par une seule distribution de taille (Jacobson et al., 1994 ; Fassi-Fihri et al., 1997; Jacobson, 2001), notée  $m \rightarrow n(m,t)$  telle que  $n(m,t)dm$  représente le nombre d'aérosols par volume d'air dont la masse est comprise entre  $m$  et  $m + dm$ . Dans cette formulation tous les aérosols de même taille ont la même composition chimique. Cette simplification, dite de « mélange interne », est souvent mise en défaut à proximité des sources de particules où les particules émises rencontrent des particules transportées de même taille mais de composition différente. La plupart des modèles de qualité de l'air négligent ainsi le temps nécessaire aux émissions pour se mélanger aux particules ambiantes, ce qui peut induire des erreurs dans les calculs d'exposition près des sources et également dans le calcul de l'impact radiatif des aérosols.

En effet Des travaux (Jacobson, 2000; Jacobson, 2001; Lesins et al., 2002 ) sur l'effet radiatif des aérosols ont déjà mis en défaut cette simplification en notant que leurs propriétés optiques pouvaient varier de près de 50% suivant leur degré de mélange. Par ailleurs, des mesures de concentrations d'aérosols en milieu urbain ont mis en évidence des particules de même taille mais de contenu en eau liquide différent, ce qui suggère une composition chimique différente (Kleeman et al., 1997). Cette simplification ne permet pas de quantifier l'apport de telle source à la pollution ambiante, et peut fausser les prévisions en concentrations particulières.

Jusque récemment, les modèles de qualité de l'air en mélange interne ont été utilisées principalement à cause des limitations dans la puissance de calcul et de notre compréhension des propriétés des aérosols (Wexler et al. 1994 ; Binkowski et Shankar 1995; Jacobson 1997b, a ; Mend et al., 1998; Sun et Wexler 1998b,a).

Par opposition au mélange interne on peut concevoir des modèles de « mélange externe » qui permettent de suivre plusieurs compositions chimiques pour une même taille d'aérosols, pour lesquels la distribution numérique d'aérosols bicomposés peut s'écrire  $(m_1, m_2) \rightarrow n(m_1, m_2, t)$  telle que  $n(m_1, m_2, t)dm_1 dm_2$  représente le nombre d'aérosols par volume d'air dont la masse en composé  $X_i$  est comprise entre  $m_i$  et  $m_i + dm_i$ . Si l'on note  $N_b$  le nombre de tailles d'aérosols et  $N_c$  le nombre de composants chimiques alors le nombre d'inconnues du mélange interne est  $N_b \times N_c$  et celle du mélange externe,  $N_b^{N_c}$  ce qui augmente a priori considérablement le coût calcul.

Il existe deux grandes familles de méthodes pour modéliser les écoulements d'une phase porteuse (l'air) et d'une phase dispersée (aérosols) : les méthodes eulériennes et les méthodes lagrangiennes. Les méthodes eulériennes permettent d'accéder à des grandeurs moyennées, décrivant les propriétés d'un ensemble de particules (Armand, 1996), la distribution des concentrations en phase dispersée est calculée dans le domaine de résolution, mais les trajectoires des particules ne sont pas déterminées explicitement, par contre les méthodes lagrangiennes simulent le transport de chaque particule, en contre partie les temps de calcul sont souvent très importants.

Les premières tentatives de modèle de mélange externe reposent sur des approches de type lagrangienne (Kleeman et al., 1997 ; Kleeman et Cass, 1999 ; Kleeman and Cass, 1998) les particules évoluent librement le long d'une trajectoire par condensation/ évaporation, et peuvent avoir même taille et composition chimique différente. Des sources spécifiques peuvent alors être mises en évidence : les moteurs à essences sans/avec pot catalytique, les moteurs diesel, la combustion de biomasse, etc.

Les résultats de ces études ont été comparés à un modèle lagrangien en mélange interne. Les comparaisons aux observations en sont améliorées. La distribution en taille des aérosols est aussi mieux représentée et en meilleur accord avec les observations.

D'une manière générale, les modèles de mélange externe se révèlent plus sensibles aux émissions que leurs homologues internes. Néanmoins, les modèles lagrangiens présentent des inconvénients (Kleeman et Cass, 2001), ils ne permettent la prévision qu'à une seule position spatiale, ils ne prennent pas en compte le vent vertical ni la diffusion turbulente horizontale.

Par ailleurs, les précédentes études ne considèrent pas la coagulation ni la nucléation d'aérosols. Tout d'abord parce que ces processus sont négligeables dans le cadre de ces études, mais aussi parce qu'ils représentent un obstacle technique en mélange externe. Le modèle multi-distribution développé dans Jacobson (2002) permet de traiter l'ensemble de la dynamique des aérosols en mélange externe et peut être incorporé dans un modèle de dispersion eulérien. Si l'on note  $N_d$  le nombre de distribution, la complexité d'un tel modèle est au plus  $N_d \times N_b \times N_c$  ce qui reste donc inférieur à la complexité générale du mélange externe et rend envisageable son implémentation. C'est cette dernière approche qu'on souhaite mettre en oeuvre dans ce qui suit.

Les objectifs de cette étude sont :

- La modélisation 0D de la dynamique de coagulation d'un modèle en mélange externe constitué d'une distribution contenant uniquement des particules de suie, et d'une distribution de gouttelettes d'acide sulfurique  $H_2SO_4-H_2O$ , et d'une distribution en interne contenant toutes les espèces chimiques (en l'occurrence acide et suie), qui correspond à la distribution du modèle en mélange interne. Les distributions initiales de suie et d'acide sont tirées de la thèse d'Elisabetta Vignati (1999).
- L'impact du degré de mélange des particules carbonées sur leurs propriétés radiatives.

### Modélisation du mélange $H_2SO_4-H_2O$ / particule de suie

On procède à la modélisation et à la simulation numérique des processus de coagulation et de condensation/évaporation du mélange constitué de particules d'acide sulfurique et de suie en basant sur les travaux de Jacobson (2002). Ainsi on considère un modèle de mélange externe constitué d'une distribution contenant uniquement des particules de suie, d'une distribution de gouttelettes d'acide sulfurique  $H_2SO_4-H_2O$ , et d'une distribution en interne contenant toutes les espèces chimiques (en l'occurrence acide et suie), qui correspond à la distribution du modèle en mélange interne.

### Représentation du mélange externe en multi-distribution

Le mélange contient trois distributions, tel que la distribution totale est donné par :

$$n^{tot} = n^M + n^S + n^A$$

Ainsi l'évolution de la distribution de suie, d'acide et du mélange sont donnés respectivement par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n^S}{\partial t} &= \underbrace{\frac{1}{2} G(n^S, n^S)}_{\text{gain homogène}} && - && \underbrace{P(n^S, n^{tot})}_{\text{perte par coagulation avec tous les aérosols}} \\ \frac{\partial n^A}{\partial t} &= \underbrace{\frac{1}{2} G(n^A, n^A)}_{\text{gain homogène}} && - && \underbrace{P(n^A, n^{tot})}_{\text{perte par coagulation avec tous les aérosols}} \\ \frac{\partial n^M}{\partial t} &= \underbrace{\frac{1}{2} G(n^M, n^M)}_{\text{gain homogène}} && + && \underbrace{G(n^A, n^S)}_{\text{gain hétérogène entre A et S}} && + && \underbrace{G(n^A, n^M)}_{\text{gain hétérogène entre A et M}} \\ &&& && + && \underbrace{G(n^S, n^M)}_{\text{gain hétérogène entre S et M}} && - && \underbrace{P(n^M, n^{tot})}_{\text{perte par coagulation avec tous les aérosols}} \end{aligned}$$

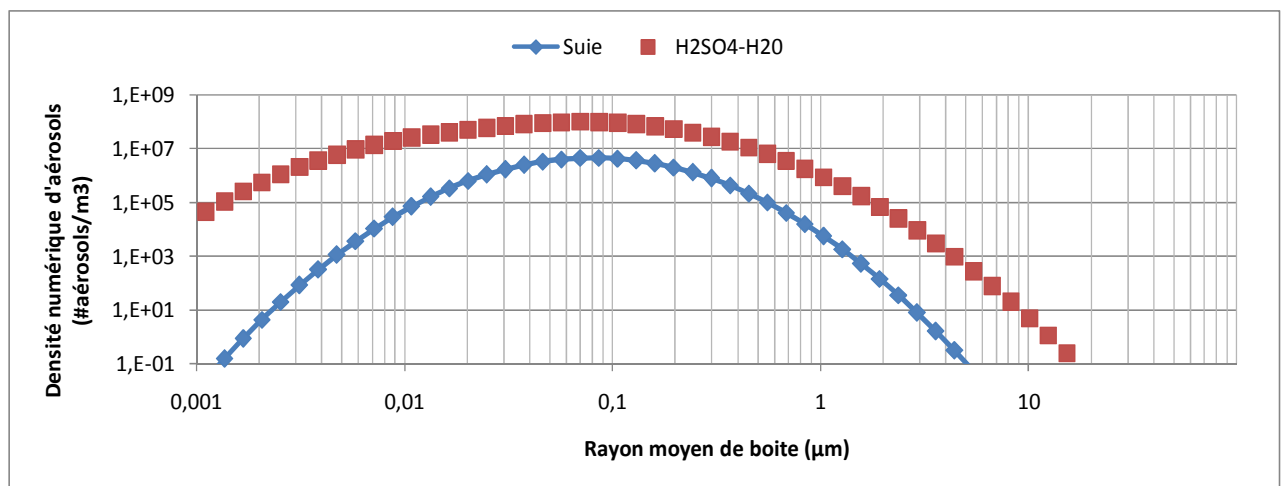
où G et P les fonctions de gain et de perte de coagulation.

## Résolution numérique des équations

Plusieurs méthodes existent pour la résolution des équations de la coagulation, notre choix s'est porté sur les méthodes sectionnelles : la distribution en taille est discrétisée en sections et les variables sont les quantités intégrées sur chaque section.

## Simulation numérique

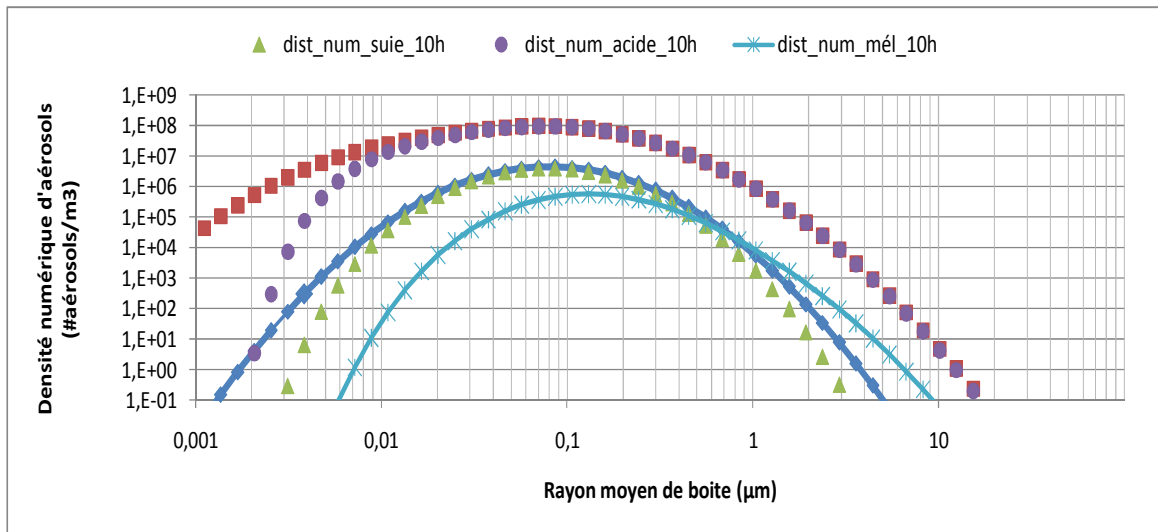
On s'intéresse à l'évolution des différentes distributions due à la coagulation brownienne entre les particules de suie et les gouttelettes d'acide. Les distributions de taille initiales représentant les gouttelettes de  $H_2SO_4-H_2O$  et les particules de suie sont données par la figure 1 (on a représenté les quantités intégrées dans chaque boîte en fonction des rayons moyens de boîtes). Le nombre de boîtes est fixé à  $nb = 50$ ; elles sont réparties de manière géométrique sur le spectre de rayon d'aérosols  $[0.001, 31.6]$  (en  $\mu m$ ). Les particules plus grandes que  $31.6 \mu m$  sont supposées rester dans la plus grande classe de taille. La suie est représentée par une distribution lognormale et la distribution de gouttelettes d'acide sulfurique par une distribution bilognormale.



**Fig.1-Distribution initiales de particules de suie et de gouttelettes de H2SO4-H2O**

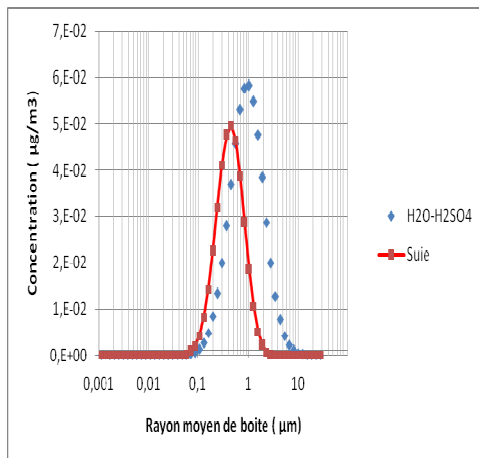
L'évolution des distributions de taille de particules due à la coagulation est simulée pendant 10 heures (figure 2). Après cette période, les concentrations des substances pures ont diminué aussi bien dans les petites que dans les grandes tailles de particules (plus visible dans le cas de la suie pour les grandes tailles). La distribution de taille des particules mélangées atteint un niveau maximal à un rayon moyen de boîtes de  $0.13 \mu m$  correspondant à la classe 24, et a une "queue" dans les grandes particules qui ressemble à la distribution de taille originale de l'acide.

Le taux de coagulation dépend des distributions de taille des particules participantes et les concentrations varient souvent plus fortement avec la taille de particules qu'avec le noyau de coagulation.  $K$  atteint un minimum pour la coagulation avec les particules de même rayon et augmente ensuite de nouveau à la valeur initiale, quand la coagulation se produit avec les plus grandes particules. Les deux distributions de tailles (figure 1) n'ont pas le maximum au même rayon. C'est la raison de l'asymétrie dans la concentration de particules mélangées. Ainsi la coagulation produit beaucoup plus de particules mélangées de petites tailles ; ces particules mélangées auront alors une couche soluble mince. La production de particules mélangées due à la coagulation diminue rapidement avec les tailles croissantes des particules de suie ou des gouttelettes.

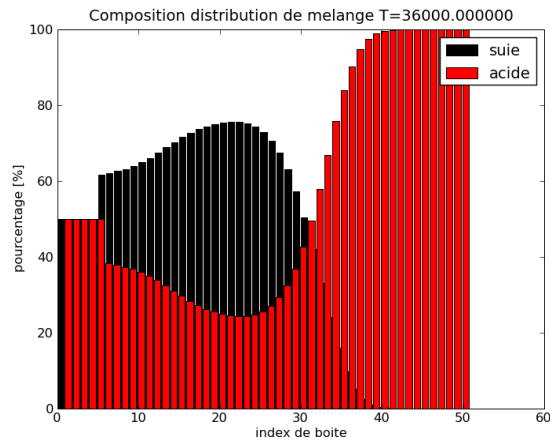


**Fig.2-Distributions de suie, de gouttelettes d'acide et de particules mélangées après 10h**

La composition chimique des particules mélangées est donnée par les figures 3 et 4. L'analyse de ces différentes figures montre que la coagulation entre la suie et l'acide produit beaucoup plus de particule de petite tailles dans lesquelles on a la prédominance de la suie. On remarque que Sous l'effet de la coagulation et avec ces distributions initiales, il est plus probable de trouver une particule mélangée consistant en un cœur de suie avec une couche mince de matière soluble ( gouttelette d'acide) qu'une particule avec un très petit cœur incorporé dans une grande gouttelette.



**Fig.3-Composition massique des particules mélangées.**



**Fig.4-Composition massique des particules mélangées due à la coagulation.**

### Conclusion

L'originalité de cette étude est que l'on peut suivre l'évolution de chaque source d'émission à la différence du modèle de mélange interne dans lequel on ne considère qu'une seule distribution de particule dans laquelle chaque source d'émission est instantanément incorporée. Le mélange de particule de suie et d'acide sous l'effet de la coagulation produit majoritairement des particules avec un cœur de suie entouré d'un film d'acide.

Nous présenterons également dans cette communication l'évolution du mélange sous l'effet de la condensation/évaporation. L'objectif in fine est d'évaluer les propriétés radiatives d'une population d'aérosols en mélange externe par rapport à une modélisation plus classique. Ce travail fait partie d'un programme de recherche visant à développer un modèle d'aérosols orienté recherche de sources.

## Bibliographie

**Fassi-Fihiri A. et al. (1997).** Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation : impact on the optical and hygroscopic properties of the sulphate-soot system. *Atmospheric Environment* Vol.31, No. 10, pp.1393-1402.

**Fernandez-Diaz, J. M. et al. (2000).** A modified semi-implicit method to obtain the evolution of an aerosol by coagulation, *Atmos. Environ.*, 34, 4301-4314.

**Guinot, B., Roger J.-C., Cachier H., Pucal, W., Jianhui, B. Tong, Y. (2006),** Impact of vertical atmospheric structure on Beijing aerosol distribution, *Atmospheric Environment*, 40, 5167-5180.

**Jacobson(2002)** Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19), 2002.

**Jacobson M. (2001)** Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409 :695-697, 2001. Issue 6821.

**Jacobson M. (2000)** A physically-based treatment of elemental carbon optics : implications for global direct forcing of aerosols. *Geophysical Research Letters*, 27 :217-220, 2000. Issue 2.

**Kleeman M., Cass, G.R. (1999)** Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model. *Atmospheric Environment*, 33 :4597-4613, December 1999. Issue 28.

**Kleeman M., Cass, G.R. (1998)** Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution. *Atmospheric Environment*, 32 :2803-2816, August 1998. Issue 16.

**Kleeman M., Cass, G.R. (2001)** A 3d eulerian source-oriented model for an externally mixed aerosol. *Environmental Science and Technology*, 35(24) :4834-4848, 2001.

**Kleeman M., Cass, G.R., Eldering, A. (1997)** Modeling the airborne particle complex as a source-oriented external mixture. *Journal of Geophysical Research*, 102 :21355-21372, 1997. Issue D17.

**Lesins G., Chylek, P., Lohmann, U. (2002)** A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing. *Journal of Geophysical Research*, 107(D10), 2002.

**Nenes, A., Pandis, S., Pilinis, C. (1998)** Isorropia : A new thermodynamic equilibrium model for multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic geochemistry*, 4 :123-152, 1998.

**Pankow, J. F. (1994).** An adsorption model of the gas/aerosol partitioning of organic compounds in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 28, 2269-2282.

**Vignati E. (1999).** Modelling interactions between Aerosols and gaseous compounds in the polluted marine atmosphere, PHD thesis, university of Copenhagen, Faculty of Science, department of geophysics.

**Xiao, J. and Taylor, P. A. (2002)** On equilibrium profiles of suspended particles, *Boundary Layer Meteorology*, 105, 471-482.