

Calcul des concentrations de particules atmosphériques (PM) pour un mélange sulfate/nitrate/ammonium

Conditions atmosphériques : 1 atm, 15 °C et faible humidité (<40%)

L'acide sulfurique a une très faible pression de vapeur saturante et donc est présent à 100% dans les particules en tant que sulfate.

L'acide nitrique, par contre, est volatil et devient particulaire en formant du nitrate d'ammonium quand l'acide nitrique réagit avec l'ammoniac. À 15 °C et une faible humidité, la constante d'équilibre gaz/particule est pour le nitrate d'ammonium solide :

$$K = [\text{HNO}_3] [\text{NH}_3] = 2 \text{ ppb}^2$$

Cas 1 de référence

On donne : sulfate = 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

À 1 atm et 15 °C : $n/V = P / RT = 1 / (8.205 \cdot 10^{-5} \cdot 288) = 42,32 \text{ moles} / \text{m}^3$

La masse molaire du sulfate est 96 g/mole, donc

$$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 10^{-6} / (96 \text{ g/mole}) / (42,3 \text{ moles}/\text{m}^3/\text{atm}) \cdot (10^9 \text{ ppb}/\text{atm}) = 0,25 \text{ ppb} \Rightarrow$$

$$\text{Sulfate} = 1,23 \text{ ppb}$$

On donne : nitrate = 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

$$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 10^{-6} / (62 \text{ g/mole}) / (42,3 \text{ moles}/\text{m}^3/\text{atm}) \cdot (10^9 \text{ ppb}/\text{atm}) = 0,38 \text{ ppb} \Rightarrow$$

$$\text{Nitrate} = 0,76 \text{ ppb}$$

Si on a du nitrate d'ammonium, le sulfate est totalement neutralisé en sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

Ammonium = Ammonium avec le sulfate + ammonium avec le nitrate

$$\text{Ammonium} = 1,23 \cdot 2 + 0,76 = 3,22 \text{ ppb}$$

$$1 \text{ ppb} = (10^{-9} \text{ atm/ppb}) \cdot (42,3 \text{ moles}/\text{m}^3/\text{atm}) \cdot 18 \cdot 10^6 \mu\text{g}/\text{mole} = 0,76 \mu\text{g}/\text{m}^3 \Rightarrow$$

Ammonium = 3,2 * 0,76 = 2,45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dont 1,87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec le sulfate et 0,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec le nitrate

On donne 4 ppb d' HNO_3 gazeux. Puisque l'on est à l'équilibre avec le nitrate d'ammonium, on a : $[\text{NH}_3] = K / 4 = 2 / 4 = 0,5 \text{ ppb}$

L'ammoniac total (gaz + ammonium particulaire) est donc : 3,22 + 0,5 = 3,72 ppb

La concentration de PM est la somme du sulfate, du nitrate et de l'ammonium particulaire :

$$\text{PM} = 5 + 2 + 2,45 = 9,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Cas 2 : On réduit la concentration de sulfate de 50%

$$\text{Sulfate} = 2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

L'ammonium lié au sulfate en tant que sulfate d'ammonium est donc maintenant : 1,88/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$

L'ammoniac disponible pour former du nitrate d'ammonium est donc l'ammoniac total moins l'ammonium lié au sulfate, soit :

$$[\text{NH}_3]_d = 3,72 - 1,23 = 2,49 \text{ ppb}$$

L'acide nitrique disponible est la somme de l'acide nitrique gazeux et du nitrate particulaire, soit l'acide nitrique total : $[\text{HNO}_3]_t = 0,76 + 4 = 4,76 \text{ ppb}$

Pour calculer la nouvelle concentration de nitrate d'ammonium, on doit vérifier l'équilibre : $[\text{HNO}_3] [\text{NH}_3] = 2 \text{ ppb}^2$, soit $([\text{HNO}_3]_t - [\text{NH}_4\text{NO}_3]) ([\text{NH}_3]_d - [\text{NH}_4\text{NO}_3]) = 2 \text{ ppb}^2$

On résout pour $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$:

$$[\text{NH}_4\text{NO}_3]^2 - [\text{NH}_4\text{NO}_3]([\text{HNO}_3]_t + [\text{NH}_3]_d) + ([\text{NH}_3]_d * [\text{HNO}_3]_t - 2) = 0$$

La solution est : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1,81 \text{ ppb}$

1 ppb de $\text{NH}_4\text{NO}_3 = (10^{-9} \text{ atm/ppb}) * (42,3 \text{ moles/m}^3/\text{atm}) * 80 * 10^6 \mu\text{g/mole} = 3,38 \mu\text{g/m}^3$
=> donc on a 6,12 $\mu\text{g/m}^3$ de nitrate d'ammonium.

La concentration de PM est donc :

$$\text{PM} = 2,5 + 0,94 + 6,13 = 9,57 \mu\text{g/m}^3$$

Une réduction du sulfate (due par exemple à une réduction des émissions de SO_2) mène à un déplacement d'ammonium de la phase particulaire vers la phase gazeuse, ce qui forme davantage de nitrate d'ammonium. Dans ce cas, l'augmentation du nitrate d'ammonium est légèrement plus importante que la diminution du sulfate d'ammonium et on a une très légère augmentation de 1% de la masse totale de PM.

Cas 3 : On garde le sulfate à 5 $\mu\text{g/m}^3$, et on diminue l'acide nitrique total (acide nitrique gaz + nitrate particulaire) de 50% :

$$\text{Sulfate} = 5 \mu\text{g/m}^3$$

L'ammonium lié au sulfate en tant que sulfate d'ammonium est donc : 1,88 $\mu\text{g/m}^3$

L'ammoniac disponible pour former du nitrate d'ammonium est donc l'ammoniac total moins l'ammonium lié au sulfate, soit :

$$[\text{NH}_3]_d = 3,72 - 2,46 = 1,26 \text{ ppb}$$

L'acide nitrique disponible est la moitié de la valeur précédente, soit l'acide nitrique total : $[\text{HNO}_3]_t = 4,76/2 = 2,38 \text{ ppb}$

On résout pour $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ comme précédemment :

La solution est : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,30 \text{ ppb}$

1 ppb de $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 3,34 \mu\text{g/m}^3$ => donc on a 1,02 $\mu\text{g/m}^3$ de nitrate d'ammonium.

La concentration de PM est donc :

$$\text{PM} = 5 + 1,88 + 1,02 = 7,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

Si on réduit l'acide nitrique total de 50% (par exemple, par une réduction des émissions de NO_x), on réduit la concentration de nitrate d'ammonium de 60%, ce qui donne une réduction de PM de 17% (le sulfate d'ammonium reste constant).

Cas 4 : On garde sulfate et acide nitrique à leurs valeurs initiales et on réduit l'ammoniac total (ammoniac gaz + ammonium particulaire) de 50% :

La concentration totale d'ammoniac est $3,72/2 = 1,86$ ppb.

Sulfate = $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, c'est-à-dire 1,23 ppb.

Il faut donc $2 * 1,23 = 2,46$ ppb d'ammoniac pour neutraliser le sulfate. On voit qu'il n'y a plus assez d'ammoniac pour complètement neutraliser le sulfate (on aura un mélange de sulfate d'ammonium et de bisulfate d'ammonium dans les particules). Tout l'ammoniac sera en phase particulaire et il n'y aura pas formation de nitrate d'ammonium faute d'ammoniac gazeux disponible pour réagir avec l'acide nitrique.

La concentration d'ammonium est $1,86 * 0,76 = 1,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$

$$\text{PM} = 5 + 1,41 = 6,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

La concentration de PM est donc réduite de 32%.

Une réduction de l'ammoniac (par exemple, des émissions du secteur agricole) est *dans ce cas* la méthode la plus efficace pour réduire la concentration de PM.