

# Cloud droplet activity of soot particles after exposure to ozone at atmospheric conditions

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Friebel, Franz

**Publication date:**

2019

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-b-000371357>

**Rights / license:**

[Creative Commons Attribution 4.0 International](#)

**Funding acknowledgement:**

161343 - Soot Particle Ageing Cloud Effects - SPACE (SNF)

---

DISS. ETH NO. 26011

# **Cloud droplet activity of soot particles after exposure to ozone at atmospheric conditions**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by  
**FRANZ FRIEBEL**  
Dipl.-Ing, Graz University of Technology

born on January 17, 1990,  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Ulrike Lohmann, examiner  
Prof. Dr. Heinz Burtscher, co-examiner  
Dr. Amewu A. Mensah, co-examiner

2019



---

## Abstract

The impact of soot emissions on global climate is a topic of ongoing discussions. On one side, atmospheric soot particles have a warming effect since they absorb solar radiation (direct aerosol effect). On the other side, there are indications that soot particles could contribute to the formation of clouds, which would have a cooling effect and might offset their warming effect (indirect aerosol effect). However, there is no consensus on the scale of the cloud formation potential of soot particles. The reasons for this situation are various aging processes soot particles can undergo once they are emitted into the atmosphere. Some of these aging processes can convert initially hydrophobic particles into efficient cloud condensation nuclei (CCN). Investigating these aging processes in a laboratory environment is a challenging task since soot particles have an atmospheric lifetime of approximately one week. In an ideal setting, this period should be covered in the experiments.

The heterogeneous oxidation with ozone is one of these aging processes. An experimental approach, that is not that prominent in atmospheric sciences yet, was applied to investigate this process by operating a comparatively small ( $< 3 \text{ m}^3$ ) aerosol chamber as continuous-flow stirred tank reactor (CSTR). This approach allows to age soot particles for up to 16 h at atmospheric ozone concentration levels (0 – 200 ppb), and particle number concentrations below  $1500 \text{ cm}^{-3}$ . Therefore, this approach allows for size resolved aging experiments.

Results obtained from experimental studies within such a CSTR setup show that initially CCN inactive soot particles rich in organic carbon (OC; 30 – 60 %) show CCN activity at 0.3 % super saturation (SS) after 10 h of aging at 200 ppb ozone. Soot particles with a lower OC content (10 %) required an approximately four times longer aging time to become CCN activity at the same SS. No influence of a relative humidity below 75 % on the CCN activity was detected. In view of the potential global impact, simulations with the global circulation model (GCM) ECHAM6.3-HAM2.3 were conducted in which the new experimental results were implemented by a new parameterization. It was found that the oxidation of soot particles with ozone can significantly increase the CCN burden and cloud droplet number concentration (CDNC) especially in northern mid-latitudes ( $> 60^\circ \text{N}$ ).

Experiments conducted at different  $\text{O}_3$ -concentration levels (0 – 200 ppb) show that the reaction rate that leads to the increase in CCN activity is not directly proportional to the  $\text{O}_3$ -concentration. Instead the reaction kinetic can be described best with a Langmuir-type mechanism. The initial step is the fast (several minutes) adsorption of ozone on the particle surface, which was detected experimentally by an increase in the particle diameter by up to 3.7 nm. The second step is a slow reaction (several hours) of the adsorbed ozone with the

particle itself, which led to an increase in CCN activity. During this slow chemical modification no further change in the particle diameter was detected. A Langmuir-sorption constant ( $K_{\text{eq}}$ ) of  $0.0357 \text{ ppb}^{-1}$  was calculated from the CCN activation data. The evolution of the ozone surface coverage (Langmuir-isotherm) based on this  $K_{\text{eq}}$  agreed well with the change in particle diameter. Further, it was observed that a temperature increase by 30 K (from 5 °C to 35 °C) increases the reaction rate by a factor of 5, which corresponds to an activation energy ( $E_A$ ) of  $38.5 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . These results allow for the conclusion that the temperature is as important as the ozone concentration for the CCN activation of soot particles at atmospheric conditions.

---

## Zusammenfassung

Der Beitrag von Russemissionen zum Klimawandel ist Thema andauernder Debatten. Auf der einen Seite absorbieren Russpartikel Sonnenlicht und heizen ihre Umgebung auf und tragen zum Klimawandel bei (direkter Aerosoleffekt). Auf der anderen Seite gibt es Hinweise darauf, dass Russpartikel zur Wolkenbildung beitragen können, somit einen Kühleffekt haben und einer globalen Erwärmung entgegenwirken können (indirekter Aerosoleffekt). Bisher gibt es allerdings keinen Konsens darüber zu welchem Grad Russpartikel zur Bildung von Wolken beitragen können. Ein Grund dafür sind verschiedene Alterungsprozesse, die die Eigenschaften der Russpartikel verändern, sobald diese in die Atmosphäre emittiert werden und damit auch deren Fähigkeit als Wolkentropfenkondensationskeim (CCN) zu fungieren verändern können. Die Untersuchung dieser Alterungsprozesse in Laborstudien ist eine herausfordernde Aufgabe, da Russpartikel eine mittlere atmosphärische Lebensdauer von ca. einer Woche haben, was in den Experimenten berücksichtigt werden sollte.

Die heterogene Oxidation von Russpartikeln mit Ozon ist einer dieser Alterungsprozesse. Um diesen Prozess zu untersuchen wurde ein experimenteller Ansatz gewählt, der bisher selten in der Atmosphärenforschung Anwendung findet. Dieser Ansatz basiert darauf, eine verhältnismässig kleine Aerosolkammer ( $< 3\text{m}^3$ ) als kontinuierlichen Rührkessel (kRk) zu betreiben. Dieser Ansatz ermöglicht es Russpartikel bis zu 16 Stunden altern zu lassen, damit die Ozonkonzentration auf atmosphärisch relevante Konzentrationen zu senken (0 – 200 ppb) und die Partikelanzahlkonzentration unter  $1500\text{ cm}^{-3}$  zu halten. Damit wird es möglich, die Alterung grössenselektierter Partikel zu untersuchen.

Ergebnisse, die mit einem solchen experimentellem Ansatz durchgeführt wurden, zeigen dass Russpartikel mit einem hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff (30 – 40 %), die ursprünglich keine CCN-Aktivität aufweisen, nach 10-stündiger Alterung bei Übersättigungen von 0.3 % CCN-aktiv sind. Russpartikel, mit niedrigem Gehalt an organischem Kohlenstoff, benötigen ca. die vierfache Alterungszeit, um bei gleichen Bedingungen CCN-aktiv zu werden. Dies ist unabhängig der relativen Luftfeuchte im Bereich unterhalb von 75 %. In Anbetracht des potentiellen globalen Einflusses, wurden Simulationen mit dem globalen Zirkulationsmodell ECHAM6.3-HAM2.3 durchgeführt. Dafür wurden die experimentellen Ergebnisse über eine neue Parameterisierung implementiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidation von Russpartikeln mit Ozone eine relevante Quelle von Wolkentropfenkondensationskeimen ist und dass dies zu einer erhöhten Wolkentropfenzahlkonzentration insbesondere in den nördlichen mittleren Breitengraden ( $> 60^\circ\text{N}$ ) führt.

In Experimenten, die bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen (0 – 200 ppb) durchgeführt wurden, wurde beobachtet, dass die Geschwindigkeit der Reaktion nicht direkt pro-

portional zu Ozonkonzentration ist. Stattdessen kann die Reaktionskinetik über eine Langmuir-Adsorption erklärt werden. Der initiale Reaktionsschritt ist eine schnelle (einige Minuten) Adsorption von Ozonmolekülen auf der Partikeloberfläche, was über eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers um bis zu 3.7 nm nachgewiesen werden kann. Der zweite Reaktionsschritt ist eine langsame Reaktion (einige Stunden) des adsorbierten Ozons mit dem Partikel selbst, was zu einem Anstieg der CCN-Aktivität führt. Während dieser langsameren chemischen Modifikation wurde kein weiterer Anstieg des Partikeldurchmessers beobachtet. Aus diesen Daten konnte eine Langmuirsorptionskonstante ( $K_{eq}$ ) von  $0.0357 \text{ ppb}^{-1}$  ermittelt werden. Die Änderung des Bedeckungsgrades mit Ozone (Langmuir-Isotherme), berechnet mit diesem  $K_{eq}$ , stimmt mit der Änderung des Partikeldurchmessers überein. Desweiteren wurde beobachtet, dass ein Anstieg der Reaktionstemperatur um 30 K (von 5 auf  $35^\circ\text{C}$ ) zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um Faktor 5 führt. Dies entspricht einer Aktivierungsenergie von  $38.5 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Diese Ergebnisse führen zu der Erkenntnis, dass unter atmosphärischen Bedingungen der Einfluss der Temperatur ebenso wichtig ist wie der Einfluss der Ozonkonzentrationen auf die CCN-Aktivierung von Russpartikeln.