



**HAL**  
open science

# Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester

Mathieu Maugendre

► **To cite this version:**

Mathieu Maugendre. Etude des particules de suie dans les flammes de kérosène et de diester. Autre [cond-mat.other]. INSA de Rouen, 2009. Français. NNT : 2009ISAM0016 . tel-00925554

**HAL Id: tel-00925554**

**<https://theses.hal.science/tel-00925554v1>**

Submitted on 8 Jan 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.

# THESE

Présentée à

L' INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES  
APPLIQUEES DE ROUEN

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L' INSTITUT NATIONAL  
DES SCIENCES APPLIQUEES DE ROUEN

Discipline : Physique  
Spécialité : Energétique  
Ecole doctorale SPMII

par

Mathieu MAUGENDRE

## ETUDE DES PARTICULES DE SUIE DANS LES FLAMMES DE KEROSENE ET DE DIESTER

Soutenue le 21 Décembre 2009

devant le jury composé de :

**M. Eric THERSSEN**, Professeur à l'Université Lille 1, *rapporteur*  
**M. Daniel FERRY**, Chargé de Recherche CNRS, *rapporteur*  
**M. Alexis COPPALLE**, Professeur à l'INSA de Rouen  
**M. Bruno CHERON**, Professeur à l'Université de Rouen  
**M. Gilles CABOT**, Maître de conférence à l'Université de Rouen  
**M. Jérôme YON**, Maître de conférence à l'INSA de Rouen  
**M. François-Xavier OUF**, Docteur Ingénieur-Chercheur à l'IRSN



*« Nous importe uniquement ce que nous n'avons pas accompli, ce que nous ne pouvons pas accomplir, de sorte que d'une vie ne reste que ce qu'elle n'aura pas été. »*

E.M. Cioran



# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe Pollution Atmosphérique, Sources et Impact de l'UMR 6614-CORIA. Je remercie Messieurs Michel Ledoux et Abdelkrim Boukhalfa, directeurs successifs du laboratoire, pour m'avoir accueilli et permis de mener à bien ce projet.

Je remercie Messieurs Eric Therssen, Professeur à l'Université de Lille 1, et Daniel Ferry, Chargé de Recherche CNRS, d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, tâche qu'ils ont assumée avec minutie et dans des délais record.

Merci à Bruno Chéron, Professeur à l'Université de Rouen, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, avec la sympathie que je lui ai toujours connue.

Merci également à Messieurs Alexis Coppalle, Professeur à l'INSA de Rouen, Jérôme Yon, Maître de Conférence à l'INSA de Rouen, François-Xavier Ouf, Docteur Ingénieur-Chercheur à l'IRSN, et Gilles Cabot, Maître de Conférence à l'Université de Rouen, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements intenses à Alexis Coppalle, directeur de thèse impliqué et j'ose croire atypique, qui a su m'encadrer en toute souplesse, distribuant les latitudes et les obligations dans un équilibre subtil et mettant la main à la pâte plus d'une fois ; et ce, sans contrainte horaire.

A l'autre bout de l'équipe (mais ça ne fait pas une grande distance), je remercie tout autant Jérôme Yon, qui a toujours pris de son temps et de ses capacités pour m'ouvrir des voies que je n'ai pas toutes suivies, m'en élaguant proprement le moindre des contours.

Merci à vous deux, pour vos personnalités complémentaires, pour votre écoute récurrente et pour votre patience infinie que j'ai éprouvée jusqu'à son asymptote.

Merci à Lucas Bustamante, avec qui j'ai eu la chance d'expérimenter de concert, à l'heure où les résultats se faisaient encore attendre.

Merci à Loïc Lucas, pour les hauts et les bas.

Merci à Gilles Cabot et David Vauchelles pour leur support et leur aide technique, en toute bonne humeur, quand il s'est agi de travailler sur la chambre tubulaire.

Merci à l'équipe du DLR à Stuttgart, pour leur accueil chaleureux et leur compétence appliquée.

Et puisque l'on n'avance pas seul, je tiens également à remercier tout le personnel de l'atelier, pour sa prestance, son savoir-faire pointu et sa disponibilité, ainsi que le

personnel administratif, Isabelle Lebon et Valérie Thieury en tête, pour m'avoir plus d'une fois facilité la vie.

Les aventures sont parallèles. Je remercie tous ceux qui m'ont accompagné sur la route de la pédagogie, d'enseignements en fête de la science, et j'ai une pensée particulière pour les JdD Team successives. Je souhaite également à Chloé Caumont et Damien Hébert tout le courage dont ils auront besoin.

A ceux qui m'ont rendu le quotidien plus doux, subtil et inattendu, et que je me vois ici, ironiquement, obligé de citer sans leur renvoyer la saveur qu'ils m'ont offerte : Eric Albin, Hugues Aroux, Mechline Ayoub, Grégory Bonomeau, Pascal Boubert, Arnaud Bultel, Amélie Cabasse, Nicolas Enjalbert, Nicolas Fdida, Nathalie Fouet, Jean-Philippe Frenillot, Gilles Godard, Guillaume Godel, Sébastien Grout, Ammar Hideur, Julien Jarrige, Caroline Lecaplain, Christophe Letailleur, Camille Letty, Hugues Loisel, Gautier Luret, Thibault Ménard, Roomila Naeck, Philippe Régnier, Cathy Rond, Christiane Rottier, Elise Roulin, Nebya Salah, Damien Studer, Martine Talbaut, Alexis Vandel, Aurélie Wyzgolik. Merci pour tous les bons moments, et c'est souvent peu dire.

Ailleurs, mais pour les mêmes raisons, merci aussi à Jennifer et Mickaël Le Van Canh dit Ban, Anaëlle Cordier, Benoît et Andreea Sanson, Mohammed Oulalite, Lydie Revel, Hélène Lalo, Delphine Palumbo, Carine Cordier, la famille Hauchard, Bettina et Doumé.

J'adresse un grand merci à mes parents, qui m'ont ouvert la voie.

Enfin et surtout, le plus grand des mercis va tout droit à ma sœur Hélène, ainsi qu'à Frédéric et au petit Arthur, pour m'avoir soutenu, voire supporté dans les moments critiques ; et ce à tous points de vue.

# TABLE DES MATIERES

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>5</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>I – ETAT DE L’ART SUR LA CONNAISSANCE DES SUIES FORMEES LORS DE LA COMBUSTION</b>	<b>14</b>
<b>I. 1 – CREATION ET FORMATION DES SUIES</b>	<b>14</b>
<b>I. 1. a – Formation et évolution des particules de suie dans les flammes</b>	15
I. 1. a. i. – La nucléation	15
I. 1. a. ii. – La croissance de surface	15
I. 1. a. iii. – La coagulation et l’agglomération	16
<b>I. 1. b – Nature et structure interne des agrégats</b>	17
<b>I. 2 – OXYDATION DES SUIES</b>	<b>19</b>
<b>I. 2. a – Principe de l’oxydation de suies</b>	19
<b>I. 2. b – Effet de l’ajout d’oxygène sur la formation des suies</b>	20
<b>I. 3 – DESCRIPTION PHYSIQUE DES AGREGATS</b>	<b>21</b>
<b>I. 3. a – La loi fractale</b>	22
I.3.a.i – Le diamètre des particules primaires $D_p$	22
I.3.a.ii – Le rayon de giration $R_g$	22
I.3.a.iii – Le nombre de particules primaires dans l’agrégat $N_p$	23
I.3.a.iv – Expression de la loi fractale	24
<b>I. 3. b – Informations intervenant dans la caractérisation des aérosols</b>	26
I.3.b.i – Définitions relatives à la masse et au volume des particules	26
I.3.b.ii – Régime d’écoulement	27
I.3.b.iii – Force de traînée	28
I.3.b.iv – Facteur de correction de Cunningham	28
<b>I. 3. c – Diamètres équivalents</b>	29
I.3.c.i – Diamètre aérodynamique équivalent $D_a$	29
I.3.c.ii – Diamètre de mobilité électrique équivalent $D_m$	30
I. 3. c. iii – Relation entre le diamètre de giration et le diamètre mobilité : le rapport $\beta$	30
<b>I. 3. d – Synthèse des diamètres utilisés pour caractériser un agrégat de suie</b>	32
<b>I. 4 – CARACTERISTIQUES OPTIQUES DES AGREGATS</b>	<b>33</b>
<b>I. 4. a – Diffusion de la lumière par les particules de suie</b>	33
I.4.a.i – Interaction onde - particule	33
I.4.a.ii – Théorie de Mie : Approximation de Rayleigh	35
I.4.a.iii – Théorie de Rayleigh-Debye-Gans	36
I.4.a.iv – Théorie de Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Agregates (RDG – FA)	37
<b>I. 4. b – Indice optique des particules de suie</b>	39

<b>I. 5 – EFFETS DE LA PRESSION</b>	<b>41</b>
I. 5. a – Etudes portant sur la fraction volumique de suie	41
I. 5. b – Etudes portant sur la morphologie des suies	43
<b>II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b>	<b>45</b>
<b>II. 1 - INTRODUCTION</b>	<b>45</b>
<b>II. 2 - TYPES DE FLAMMES ETUDIEES</b>	<b>45</b>
II. 2. a – Flammes laminaires de laboratoire	45
II. 2. a. i. – Flamme d'éthylène	46
II. 2. a. ii. – Flammes de kérosène et de di-ester	46
II. 2. a. iii. – Système d'injection	47
II. 2. b – Flamme gazeuse en chambre de combustion laminaire à pression variable	49
II. 2. c – Flamme turbulente de kérosène initiée dans une chambre tubulaire	50
<b>II. 3 - PRELEVEMENT ET DILUTION DE L'AEROSOL</b>	<b>52</b>
II. 3. a - Système de dilution DEKATI FPS-4000	54
II. 3. b - Système de dilution DEKATI DI-1000	55
<b>II. 4 - GRANULOMETRE A PRESSION ATMOSPHERIQUE : LE SMPS</b>	<b>56</b>
II. 4. a – Rappels sur la mobilité électrique	57
II. 4. b – Le classificateur et la sélection de particules	58
II. 4. c – Le compteur à noyaux de condensation	60
II. 4. d – Impacteur d'entrée du SMPS	60
<b>II. 5 – ANALYSE PONDERALE DES AEROSOLS : LE TEOM</b>	<b>62</b>
II. 5. a – Introduction aux mesures de masse	62
II. 5. b – Analyse pondérale en temps réel : le TEOM	63
<b>II. 6 – ANALYSE DES SUIES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</b>	<b>64</b>
II. 6. a – Etat de l'art des méthodes de prélèvement existantes	64
II. 6. b – Dispositif de prélèvement utilisé dans cette étude	65
<b>II. 7 – MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES</b>	<b>67</b>
II. 7. a – Mesure spectrale de l'extinction (turbidimétrie)	67
II. 7. b – Analyse des coefficients d'extinction et de diffusion polarisée vv à 632 nm et 1064 nm : le banc EXSCA	68
<b>II. 8 – SYNTHESE DES FLAMMES ETUDIEES</b>	<b>70</b>
<b>ET DES PARAMETRES MESURES</b>	<b>70</b>
II. 7. a – Synthèse des flammes étudiées	70
II. 7. b – Synthèse des paramètres mesurés et inter-comparaisons possibles	71
<b>III – TRAITEMENT DES DONNEES ET VALIDATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL</b>	<b>73</b>
<b>III. 1 – TRAITEMENT DES CLICHES TEM</b>	<b>73</b>
III. 1. a – Analyse des clichés	73

III. 1. a. i. – Détermination des diamètres représentatifs	73
III. 1. a. ii. – Détermination des paramètres morphologiques ( $D_f$ , $K_f$ )	75
<b>III. 1. b – Dépendance du préfacteur fractal à la dimension fractale</b>	76
<b>III. 2 – TRAITEMENT DES DONNEES EXSCA</b>	<b>77</b>
<b>III. 2. a – Conception d’un programme d’acquisition des données</b>	77
III. 2. a. i. – Description du programme	77
III. 2. a. ii. Etude de la dynamique de comptage du programme	79
<b>III. 2. b – Mesure des coefficients d’extinction et de diffusion</b>	81
III. 2. b. i. – Détermination du coefficient d’extinction	81
III. 2. b. ii. – Détermination du coefficient de diffusion vertical-vertical	82
<b>III. 2. c – Choix du corps étalon</b>	83
<b>III. 2. d – Etude de l’échantillonnage de billes de latex par mesures de diffusion</b>	83
<b>III. 3 – ANALYSES DES DONNEES SMPS</b>	<b>87</b>
<b>III. 3. a – Granulométrie du matériau de référence (billes de latex)</b>	87
<b>III. 3. b – Interprétation du nombre des granulométries de billes</b>	88
<b>III. 3. c – Aspect log-normal des distributions de taille des suies</b>	89
<b>III. 3. d – Correction de charge</b>	91
III.3.d.i – Le phénomène de charges multiples dans le SMPS	91
III.3.d.ii. – Application de la correction de charges aux suies	92
<b>III. 4 –RELATION ENTRE LE RAYON DE MOBILITE ET LE RAYON DE GIRATION</b>	<b>96</b>
<b>III. 5 – VALIDATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL</b>	<b>97</b>
<b>III. 5. a – Comparaison SMPS / EXSCA / TEOM – 1064 nm</b>	98
<b>III. 5. b – Comparaison SMPS / EXSCA – 632 nm</b>	101
<b>IV – RESULTATS EXPERIMENTAUX - MORPHOLOGIE ET DISTRIBUTIONS DE TAILLE</b>	<b>104</b>
<b>IV. 1 – MORPHOLOGIE DES SUIES</b>	<b>104</b>
<b>IV. 1. a – Taille des particules primaires</b>	104
IV. 1. a. i. – Cas des flammes laminaires à $P=1\text{atm}$	104
IV. 1. a. ii. – Cas des flammes laminaires à haute pression	109
IV. 1. a. iii. – Cas des flammes tubulaires	110
<b>IV. 1. b – Comparaison des paramètres fractals <math>D_f</math> et <math>K_f</math></b>	114
IV. 1. b. i. – Cas des flammes laminaires à la pression atmosphérique	114
IV. 1. b. ii Cas des flammes laminaires à haute pression	118
<b>IV. 2 – DISTRIBUTION EN DIAMETRES DE MOBILITE DES SUIES</b>	<b>119</b>
<b>IV. 2. a – Distributions issues des flammes laminaires à <math>P_{\text{atm}}</math></b>	119
<b>IV. 2. b – Distributions issues des flammes laminaires à haute pression</b>	121
<b>IV. 2. c – Granulométries issues de la flamme tubulaire à haute pression</b>	123
<b>IV. 3 – CONCLUSIONS</b>	<b>125</b>

<b>V – RESULTATS EXPERIMENTAUX - PROPRIETES OPTIQUES DES SUIES</b>	<b>127</b>
<b>V. 1 – RAPPEL SUR LA THEORIE DE RAYLEIGH-DEBYE-GANS APPLIQUEE AUX AGREGATS FRACTALS (RDG-FA)</b>	<b>127</b>
<b>V. 2 – TURBIDIMETRIE</b>	<b>128</b>
<b>V. 2. a – Spectre d’extinction</b>	128
<b>V. 2. b – Analyse des spectres d’extinction</b>	132
<b>V. 3 – MESURE DE L’EXTINCTION ET DE LA DIFFUSION DES PARTICULES DE SUIE (EXSCA)</b>	<b>134</b>
<b>V. 3. a – Détermination <math>K_{vv}</math> et <math>K_{ext}</math></b>	134
<b>V. 3. b – Coefficients spécifiques</b>	138
<b>V. 3. c – Moments des distributions</b>	140
<b>V. 3. d – Calcul des constantes opto-morphologiques</b>	141
<b>V. 3. e – Détermination des couples <math>E(m)</math> et <math>F(m)</math> et de l’indice optique <math>m</math></b>	142
<b>V. 4.– DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX FOURNIS PAR LE BANC EXSCA</b>	<b>149</b>
<b>V. 4. a. Introduction</b>	149
<b>V. 4. b – Influence de la conversion rayon de giration- Rayon de mobilité (<math>R_g/R_m</math>)</b>	150
<b>V. 4. c – Influence de la mesure de la distribution des diamètres fournis par le SMPS</b>	152
<b>V. 5 – CONCLUSION SUR LA DETERMINATION DE L’INDICE OPTIQUE DES SUIES</b>	<b>155</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>159</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>164</b>
<b>GENERIQUE</b>	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

# INTRODUCTION

La composante ‘particulaire’ de la pollution atmosphérique est un sujet majeur de la préoccupation environnementale. Elle peut provenir de sources variées, allant des incendies de forêt aux activités pétrolières, de la production d’énergie à l’activité des transports. Plus généralement, les suies proviennent des diverses activités de combustion. C’est pourquoi leur production et leur concentration dans l’atmosphère ne cessent de croître et entraînent des enjeux climatiques de par leurs propriétés radiatives, mais aussi des enjeux sanitaires, du fait de leur faible taille. En effet, les suies se présentent sous la forme de fines particules de diamètres compris entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres : elles pénètrent donc facilement dans le système respiratoire et même, pour les plus fines, dans le système sanguin. On comprend donc les raisons de s’intéresser à ces dernières. Les activités anthropiques continuant à se développer de manière soutenue, il est nécessaire de proposer des pistes pour réduire ces émissions. C’est pourquoi un nombre croissant d’études leur est dévolu. Qu’elles soient expérimentales ou numériques, elles tentent de mieux comprendre les phénomènes qui entrent en jeu dans la création des particules au cours de la combustion.

Les propriétés des suies produites par l’activité aéronautique sont encore mal connues, et cela reste un enjeu de taille. En effet, des systèmes tels que les moteurs d’avions ne facilitent pas une analyse in-situ des processus, étant donnée la faible accessibilité de la chambre de combustion. A défaut de pouvoir étudier la formation des suies en conditions de vol, des mesures atmosphériques sont entreprises dans les aéroports ; cependant, elles s’attachent à décrire les suies dans un milieu dilué, où les particules ont déjà interagi avec l’environnement. Or, il est nécessaire de caractériser les suies dès le moment de leur production pour mieux les appréhender.

Une solution souvent utilisée est d’effectuer des mesures dans des flammes de laboratoire, de taille réduite. Cela permet d’analyser l’influence de certains paramètres de la combustion, comme celle du combustible par exemple. Outre les phénomènes d’échelle qui éloignent d’une description exacte, un défaut souvent rencontré dans ces études est que le carburant est pré-vaporisé pour des questions de commodité, ce qui n’est pas le cas de la combustion rencontrée dans les moteurs d’avions, qui a lieu par inflammation de gouttelettes de carburant.

Pour ces raisons, nous avons étudié les particules de suie émises par des flammes spray de kérosène. L’enjeu de cette étude repose sur la prise en compte de différents processus de combustion, que nous nous proposons de comparer pour mieux comprendre l’influence des paramètres de combustion d’un carburant liquide sur la production de suies. Dans ce but, nous avons étudié deux flammes bien distinctes de kérosène qui, bien qu’elles ne soient pas pleinement représentatives des conditions rencontrées dans les

chambres aéronautiques, nous permettront de différencier les suies formées sous des conditions différentes pour un même carburant. Ainsi, dans un premier temps, on a étudié les particules issues d'une flamme laminaire de laboratoire, initiée à partir de l'inflammation d'un spray de kérosène injecté à faible vitesse. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux suies émises par une chambre tubulaire, fonctionnant à partir de l'injection du kérosène par l'intermédiaire d'un gicleur, proche de ceux utilisés dans la combustion aéronautique, et fonctionnant à des surpressions de quelques bars. La flamme produite est alors une flamme turbulente à haute pression. Le but de l'étude est donc de définir l'influence de la pression sur les particules issues de flammes spray de kérosène.

Par ailleurs, nous avons cherché à savoir si l'utilisation des biocarburants, qui sont de plus en plus utilisés dans les applications 'moteur', avait un impact sur la production de suies. C'est pourquoi, à partir des mêmes conditions de flamme laminaire, nous avons décidé de mesurer les émissions en particules d'une flamme de diester, et de les comparer à celles de la flamme de kérosène.

Nous avons également analysé une flamme de diffusion laminaire d'éthylène, possédant des conditions d'écoulement proches de celles des flammes spray précédemment évoquées et qui a servi de flamme de référence. Cela nous a permis, enfin, d'étudier une flamme laminaire d'éthylène produite sous atmosphère pressurisée, afin de mieux identifier les phénomènes qui sont réellement dus à l'influence de la pression, et ceux qui dépendent plutôt du mode de combustion mis en jeu, c'est-à-dire laminaire ou turbulent.

L'objectif des travaux expérimentaux est de déterminer les caractéristiques morphologiques et l'indice complexe  $m^*$  des suies issues de la combustion de l'ensemble des carburants cités.

La technique employée pour la mesure de l'indice complexe de réfraction des suies repose sur l'analyse d'échantillons prélevés dans la zone de flamme. Ils sont acheminés vers un banc d'analyse permettant la mesure de signaux d'extinction et de diffusion, ainsi que des distributions de taille des particules de suies. Par ailleurs, des analyses de clichés réalisés par microscopie électronique en transmission (MET) permettent l'obtention d'informations sur la morphologie des agrégats de suie (dimension fractale, taille des sphérules primaires). L'utilisation de la théorie de la diffusion de la lumière pour des agrégats fractals dans la limite de Rayleigh (RDG-FA) permet d'estimer à partir de ces données les deux fonctions de l'indice complexe  $E(m)$  et  $F(m)$ , et ainsi de retrouver  $m^*$ .

Ce manuscrit se compose de cinq parties distinctes :

Dans une première partie, nous présenterons un état de l'art des connaissances qui permettent la description physique des aérosols. Nous mettrons en valeur la morphologie complexe des agrégats de suie et leur processus de formation, en appuyant sur les effets de l'oxydation et de la pression sur leur production. Nous y définirons également les principes de l'interaction lumière-particule, à partir desquels on peut estimer les sections efficaces d'extinction et de diffusion des particules de suie. Ces paramètres nous seront nécessaires pour le calcul des propriétés optiques.

La deuxième partie sera dévolue à la description du système expérimental utilisé pour la caractérisation des particules de suie. On y présentera les trois types de systèmes de combustion étudiés ainsi que les dispositifs de prélèvement employés, mais aussi les différentes techniques de mesure. Cinq appareils seront présentés : tout d'abord, le granulomètre SMPS, qui permet la mesure des distributions en diamètres de mobilité électrique ; puis la microbalance TEOM, qui estime la concentration massique des suies ; ensuite, le système de prélèvement sur filtre pour l'analyse morphologique des particules par microscopie électronique en transmission ; enfin, les deux méthodes de mesure des coefficients optiques. Il s'agit de la turbidimétrie, qui permet la mesure du coefficient d'extinction sur le domaine visible des longueurs d'onde, et du banc EXSCA, avec lequel seront calculés les coefficients d'extinction et de diffusion pour deux longueurs d'onde, visible et infrarouge.

La troisième partie présente en détail les méthodes d'analyse utilisées pour l'ensemble des mesures. Nous y verrons comment, à partir de clichés microscopiques, on peut déterminer les paramètres morphologiques des particules. Un paragraphe présentera le programme d'acquisition des données EXSCA, ainsi que les calculs effectués sur les données d'extinction et de diffusion. Une étude des informations apportées par le granulomètre SMPS sera ensuite effectuée, par l'intermédiaire du choix d'un corps étalon adapté et de la prise en compte des sources d'erreurs qui interviennent lors de la mesure de ces distributions. Nous reviendrons également sur la relation qui existe entre les diamètres de mobilité électrique fournis par le SMPS et les diamètres de giration estimés par analyse morphologique. Enfin, nous proposerons une validation du système expérimental, reposant sur une inter-comparaison des mesures.

Dans la quatrième partie, nous présenterons les résultats expérimentaux de morphologie et de taille des particules. Nous comparerons les diamètres de particules primaires, la dimension fractale et les distributions de taille des agrégats issus des différents combustibles et systèmes de combustion étudiés. On s'intéressera à l'influence de la pression sur les diamètres de monomères et les paramètres des distributions de taille.

La cinquième et dernière partie propose une estimation des propriétés optiques des particules de suie dans les flammes laminaires à pression atmosphérique, pour les trois combustibles étudiés. Nous y donnerons une estimation des fonctions de l'indice complexe  $F(m)$  et  $E(m)$  et une comparaison des deux méthodes de mesures optiques sera présentée. Enfin, une analyse de sensibilité des propriétés optiques aux paramètres les plus incertains sera présentée et discutée.

# I – ETAT DE L'ART SUR LA CONNAISSANCE DES SUIES FORMEES LORS DE LA COMBUSTION

---

## I. 1 – CREATION ET FORMATION DES SUIES

---

Les suies, particules solides fortement carbonées, se forment dans une flamme à haute température (supérieure à 1300 K) et dans des conditions de richesse locale élevée (typiquement, supérieure à 1.7).

Leur mécanisme de formation est encore incertain, et plusieurs scénarii ont été proposés pour l'expliquer.

Une première hypothèse consiste à considérer les HAP (pour Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) comme précurseurs des suies. A l'état gazeux dans une flamme, ils découlent d'une combustion incomplète et sont formés de plusieurs noyaux aromatiques. Leur formation peut provenir de différentes réactions, comme la croissance à partir de petites molécules telles que le benzène par addition d'acétylène.

Le mécanisme de formation des HAP le plus connu est le HACA (Hydrogen Abstraction/Condensation Acetylene): les aromatiques se formeraient par déshydrogénation avec la chaleur, qui mène à la création d'alcanes, d'alcènes et d'alcynes, jusqu'à la formation des premiers composés aromatiques. Des molécules aromatiques de plus en plus grosses se forment ensuite. Ce mécanisme HACA peut donc être étendu à la description de la croissance des HAP, voire de la création des suies.

D'autres hypothèses relatives au processus de création existent, que l'on ne détaillera pas ici. Ce point, en effet, n'est pas au centre de notre étude, qui s'intéresse aux particules une fois formées, hors de la flamme. On trouvera un balayage plus complet de ces hypothèses dans la thèse de doctorat de Schoemaeker Moreau [Schoemaeker Moreau, 2002].

L'un des enjeux majeurs de la recherche portant sur la formation des suies est de comprendre comment se déroule la transition entre une molécule d'hydrocarbure comportant 10 à 20 atomes de carbone et un ratio H/C d'environ 2 à des particules de suies comportant  $10^5$  à  $10^6$  atomes de carbone et un ratio H/C de 0,1.

## **I. 1. a – Formation et évolution des particules de suie dans les flammes**

Il existe trois phénomènes de croissance des suies, qui peuvent être consécutifs ou simultanés et que l'on décrit brièvement dans les sections suivantes.

### I. 1. a. i. – La nucléation

Les HAP de grande taille semblent constituer un premier élément valable de formation des suies.

Le processus de constitution des suies à partir des HAP porte le nom de nucléation, qui correspond à la transformation d'un système moléculaire en un système particulaire, les grosses molécules de HAP se regroupant pour former les premières particules de suie, appelées nucléis. Celles-ci ont une taille de l'ordre du nanomètre et peuvent grandir par ajout d'espèces en phase gazeuse (HAP, mais aussi acétylène) ou par coagulation entre elles.

Ce phénomène a lieu dans la zone la plus réactive de la flamme.

Elles passent ensuite d'un état amorphe à une structure graphitique, et un réarrangement moléculaire par élimination de groupes fonctionnels, cyclisation, condensation, fusion de cycle et déshydrogénation se produit. Il s'agit de la carbonisation.

Cette hypothèse est cependant réfutée par Bonne et al. [Bonne et al., 1965], qui pensent que les HAP sont des produits finis qui n'interviennent pas comme intermédiaires à la formation des suies, et considèrent que ce sont les polyacétylènes qui y jouent un rôle décisif.

Les nucléis sont produits en très grande quantité mais, du fait de leur taille, ne représentent qu'une faible part de la production totale de suies.

### I. 1. a. ii. – La croissance de surface

Des réactions hétérogènes entre la surface des suies et les HAP en phase gaz engendrent ensuite une croissance de surface des nucléis. Cette réaction fait également intervenir des espèces cycliques fortement hydrogénées et très réactives, telles que l'acétylène, les polyacétylènes et le benzène.

Le processus se poursuit jusqu'à ce que les particules atteignent une forme quasiment sphérique, dont le diamètre est proche de 10 nm.

La croissance de surface maintient le nombre de particules constant, mais augmente le diamètre des particules, et donc la fraction volumique (volume des particules

par unité de volume de gaz). Cette phase est la principale source de production massique des particules de suie.

### I. 1. a. iii. – La coagulation et l'agglomération

En aval des réactions de croissance de surface, certaines petites particules (de l'ordre de 10 nm) peuvent entrer en collision et fusionner pour en donner de plus grosses. C'est la coagulation, qui se produit surtout pour des particules récemment formées dans la flamme et mal organisées sur le plan structural. La fraction volumique des suies n'est alors pas modifiée, car l'augmentation du diamètre est compensée par la diminution du nombre de particules.

Ce mode de croissance conserve la forme sphérique des particules de suie et s'accompagne d'une déshydrogénation progressive. Les particules formées ont un rayon de 10 à 40 nm, soit un million d'atomes de carbone environ.

Par ailleurs, les particules plus âgées et plus grosses, qui ont un volume important de carbone à réorganiser, se rencontrent et se collent sans fusionner. Il s'agit du phénomène d'agrégation, ou agglomération : on assiste à la création de chapelets de particules de formes et de tailles variées.

Cette agglomération, qui a lieu dans la zone de flamme et se poursuit dans la zone des fumées, est à l'origine de la morphologie complexe des particules de suie.

Au cours des réactions de coagulation et d'agglomération, la masse totale de l'aérosol n'évolue pas, tandis que le nombre de particules diminue.

En parallèle avec ces réactions de formation, des réactions d'oxydation interviennent. Celles-ci seront détaillées dans le paragraphe I.2.

Enfin, lorsque la température devient inférieure à 800K, différents composants viennent s'adsorber à la surface des particules : hydrocarbures lourds venant du carburant, hydrocarbures oxygénés, polyaromatiques engendrés lors de la combustion, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, sulfates...

La figure 1.1 propose une synthèse des différentes étapes menant aux agglomérats de suie tels que ceux que nous analyserons.

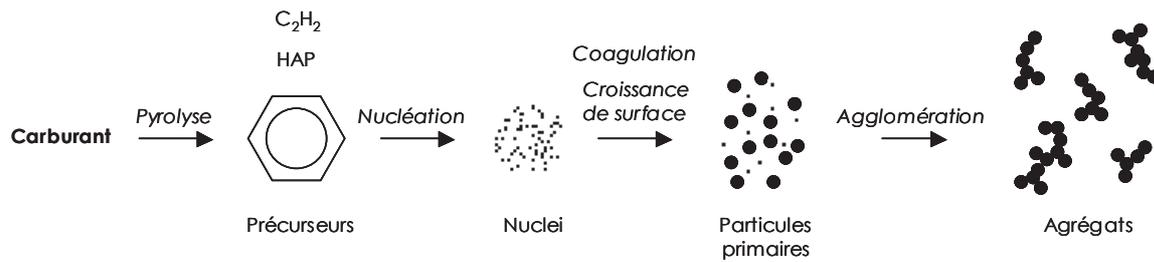


Figure 1.1 – Processus de formation et d'évolution des agrégats de suie dans une flamme

### I. 1. b – Nature et structure interne des agrégats

D'un point de vue macroscopique, les suies présentent une structure en chaînes linéaires ou ramifiées, constituées par l'agrégation des entités élémentaires, que l'on appelle monomères, particules primaires ou encore sphérules.

Les suies sont principalement constituées de carbone sous le système hexagonal, mais contiennent également d'autres groupements chimiques, qu'ils soient carbonés, oxygénés ou azotés [Haynes et Wagner, 1981 ; Kennedy, 1997].

La structure microscopique des suies, très proche de celle du charbon (mais avec de nombreux défauts), est graphitique. Les monomères sont formés de la superposition de structures hexagonales planes, appelées plaquettes, avec une distance entre les plans successifs de 0.355 nm (supérieure à celle du graphite). Elles s'enroulent sur elles-mêmes, selon une structure dite « turbostratique » ou en pelure d'oignon. Au-delà d'une certaine taille, ces structures deviennent instables, ce qui empêche leur croissance. La figure 1.2 présente un modèle de structure interne faisant intervenir des plaquettes s'ordonnant en groupes de 2 à 5 pour former des cristallites [Smith , 1981]. Une sphérule contient ainsi environ un millier de ces cristallites.

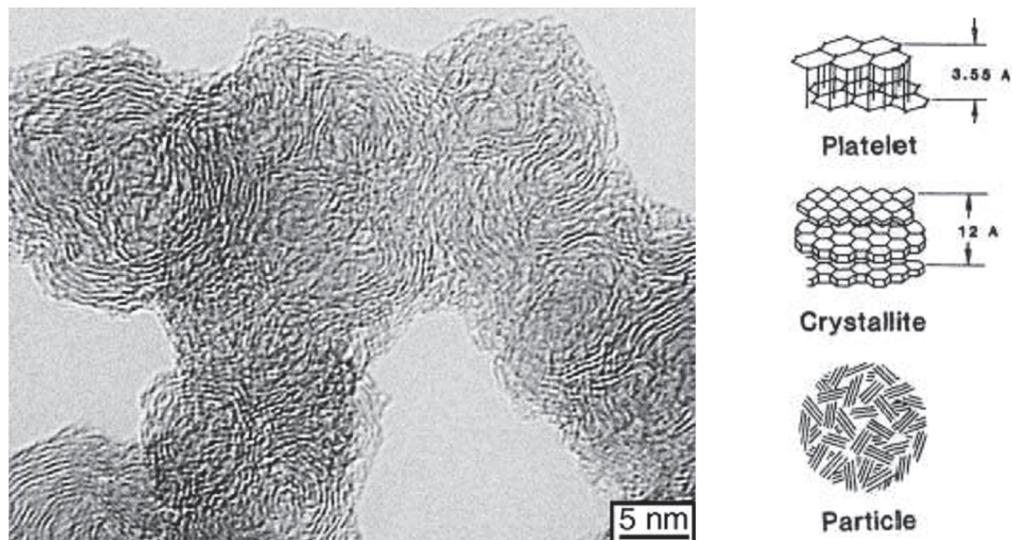


Figure 1.2 – Structure interne d'une particule de suie diesel, d'après [Su et al., 2004] et [Smith, 1981]

La masse volumique des particules de suie est toujours inférieure à celle du graphite (qui est de  $2,25\text{g/cm}^3$ ), du fait des plus grands espaces entre les plans graphitiques dans les particules de suie. On considère qu'elle est comprise entre  $1,1$  et  $1,9\text{g/cm}^3$  (Newman et Steciak, 1987 ; Dobbins et al. 1994).

## I. 2 – OXYDATION DES SUIES

---

Au cours de ces travaux, l'utilisation de systèmes de combustion très différents (ceux-ci seront présentés dans le chapitre II) nous a permis de constater que les particules émises pouvaient avoir une morphologie très différente, dépendant de la configuration du système. Parmi les phénomènes permettant d'expliquer cette disparité, l'oxydation des particules au sein du système expérimental pourrait avoir une influence non négligeable.

Dans cette section, nous revenons donc plus en détail sur le phénomène d'oxydation des particules de suie lors de la combustion.

### I. 2. a – Principe de l'oxydation de suies

L'oxydation est la conversion de carbones ou d'hydrocarbonés en produits de combustion. Quand le carbone a été partiellement oxydé en CO, il ne réagit plus pour devenir une particule de suie, même s'il entre dans une zone riche de la flamme.

Les étapes rencontrées lors de la formation des suies, décrites plus haut, peuvent s'effectuer dans des conditions spatialement et temporellement séparées, comme cela se produit dans une flamme de diffusion laminaire, ou peuvent intervenir simultanément, comme dans un réacteur « bien mélangé ». Dans les systèmes pratiques de combustion, le processus peut varier d'un extrême à l'autre.

L'oxydation peut se produire à tout moment du processus de création des suies, de la pyrolyse à l'agglomération.

Les espèces oxydantes les plus actives dépendent de l'état du mélange au moment considéré.

L'oxydation des particules de suie intervient quand la température est supérieure à 1300 K. [Glassman, 1996]

La structure graphitique des suies est probablement responsable de sa forte résistance à l'oxydation. L'oxydation des petites particules est ramenée à un processus en deux étapes : d'abord, l'attachement chimique de l'oxygène sur la surface (adsorption) puis, la désorption du complexe de surface, entraînant une part du carburant de la surface, en tant que produit. [Smith, 1981].

L'espèce OH est dominante pour l'oxydation des suies dans les conditions stœchiométriques ou de richesse élevée, tandis qu'en conditions pauvres, les suies sont plutôt oxydées par OH et O<sub>2</sub>. [Bartok et Sarofim, 1991]

Les taux de pyrolyse et d'oxydation sont accrus avec la température, mais l'oxydation s'accroît plus fortement. Cela explique que les flammes de prémélange (avec oxygène présent dans le mélange) produisent, quand la température augmente, moins de suies que les flammes de diffusion, dans lesquelles il n'y a pas d'oxygène dans la zone de pyrolyse.

## I. 2. b – Effet de l'ajout d'oxygène sur la formation des suies

L'effet de l'ajout d'oxygène sur la formation des suies est complexe. Sa proportion peut être changée par le carburant utilisé et par le pré-mélange air-carburant.

Sa présence en excès tend à réduire la formation des suies ; cependant, ce n'est pas toujours le cas. L'oxygène est inévitablement connecté à la température, qui a un effet exponentiel sur la formation et l'oxydation des suies. Il peut donc être difficile de dissocier les variations en oxygène des variations en température, lorsqu'on change la stœchiométrie.

On s'intéresse ici exclusivement à l'effet de l'ajout d'oxygène par pré-mélange.

Hura et Glassman (1988) ont effectué des mesures dans des flammes de diffusion à contre-courant (éthène et propane). Ajouter de l'oxygène (donc diminuer la richesse) n'a pas le même effet sur les deux combustibles. Pour les fortes richesses, l'ajout d'oxygène diminue la quantité de suies produites dans le propane et augmente celle produite dans l'éthène. En ajoutant davantage d'oxygène, un pic de formation de suie est atteint, qui revient ensuite à zéro quand la richesse critique est atteinte. (voir figure 1.3)

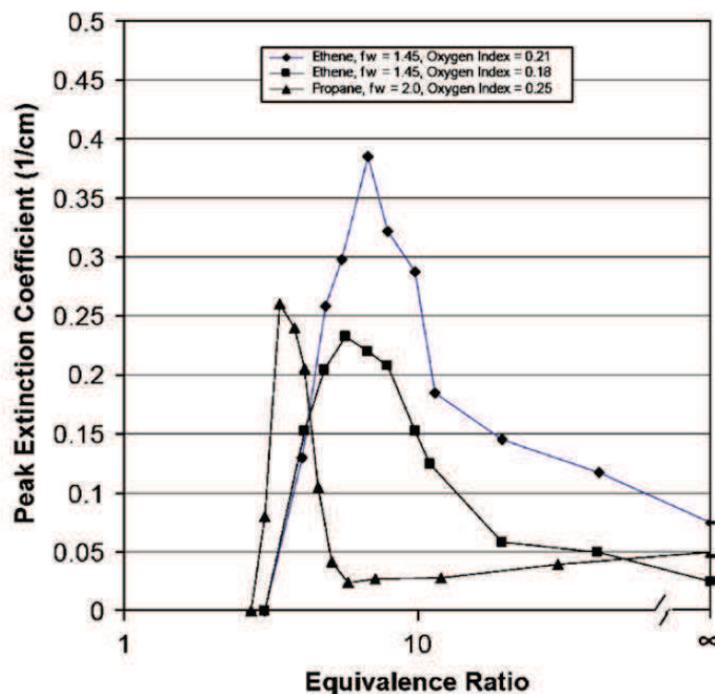


Figure 1.3 – Coefficient d'extinction en fonction de l'ajout d'oxygène pour des flammes d'éthène et de propane, selon [Hara et Glassman, 1988]

La différence observée aux grandes richesses peut s'expliquer comme suit : dans l'éthène, l'oxygène permet l'attaque des radicaux des molécules relativement stables permettant la formation des précurseurs de suie ; le propane, quant à lui, est facilement cassé par les réactions de pyrolyse et ne nécessite pas d'addition supplémentaire d'oxygène pour améliorer le développement des précurseurs de suie.

Lors de l'ajout supplémentaire d'oxygène, on a ensuite davantage de suies produites du fait de l'accroissement de la température des zones de réaction.

Finalement, un pic est atteint quand un nouvel ajout d'oxygène accroît le taux d'oxydation des suies plus rapidement que la température, plus haute, n'en accroît la formation.

Cette étude permet de mesurer le rôle de la composition du carburant étudié, dont dépendent en partie les effets de l'oxydation sur les suies.

Des résultats de cette nature sont particulièrement applicables à la combustion à allumage à haute pression, car la richesse des flammes observées dans ces cas entre dans la gamme de richesses  $\Phi = 2$  à 10, où la plupart des carburants produisent une quantité maximum de suies.

Par ailleurs, il n'est pas nécessaire d'être dans les conditions stœchiométriques pour éliminer complètement les suies ; en effet, tant que le carbone a été partiellement oxydé en CO, il ne participe plus aux réactions de formation des suies.

Une étude de l'ajout d'oxygène sur la formation des suies a également été conduite par Mitrovic et Lee (1998) sur une flamme laminaire d'éthylène pré-mélangée, à partir de mesures de fraction volumique par incandescence induite par laser (LII). Ils décrivent, en accord avec Hura et Glassman, une richesse critique au-delà de laquelle l'oxydation, aidée par la présence d'oxygène dans le pré-mélange, contrebalance une production de suies accrue.

### **I. 3 – DESCRIPTION PHYSIQUE DES AGREGATS**

---

Comme on l'a vu dans le paragraphe I.3, la formation des particules de suie résulte de l'agglomération de fines particules sphériques, conduisant à une morphologie ramifiée, qu'on ne peut pas assimiler à des sphères. Leur description a donc nécessité de nombreuses études, qu'elles soient théoriques [Jullien et Botet, 1987 ; Brasil et al., 1999, 2000, 2001] ou expérimentales [Medalia et Heckman, 1969 ; Dobbins et Megaridis, 1987 ; Megaridis et Dobbins, 1991 ; Köylü et al., 1995].

Deux principaux modèles existent pour décrire les phénomènes d'agglomération. Le premier est qualifié de « particule-amas » (monomer-cluster MC). Ce modèle consiste à faire grossir l'agrégat en ajoutant des particules primaires les unes après les autres. Quant au second modèle, dit « amas-amas » (cluster-cluster CC), il prolonge le précédent en considérant ensuite des agrégations entre amas.

Ces deux modèles conduisent à des configurations d'agrégats différentes. Le modèle « particule-amas » produit des particules assez compactes, tandis que le modèle « amas-amas » conduit à des agrégats de plus faible compacité.

Les premiers travaux à avoir effectivement considéré la morphologie complexe des particules de suie, plutôt que de les assimiler à des sphères, sont ceux de Jullien et Botet [Jullien et Botet, 1987], qui exploitent les travaux de Mandelbrot sur la théorie fractale. La morphologie fractale des agrégats est aujourd'hui admise, à ceci près qu'on préférera parler d'agrégats « quasi-fractals ». En effet, un objet fractal, par définition, présente la même structure quelle que soit l'échelle d'observation. Dans le cas des particules de suie, les limitations existantes tiennent aux dimensions imposées par le diamètre des particules primaires, limite inférieure, et la taille de l'agrégat, limite supérieure.

On parlera malgré tout d'agrégats fractals dans ce manuscrit, pour en alléger l'écriture.

### I. 3. a – La loi fractale

La morphologie complexe des agrégats de suie conduit à de multiples définitions possibles de leur diamètre. Nous allons décrire ici les paramètres de taille les plus souvent rencontrés.

#### I.3.a.i – Le diamètre des particules primaires $D_p$

Il nous est nécessaire de connaître le diamètre des monomères, composant élémentaire de la particule de suie, pour décrire correctement l'agrégat. Il est généralement admis que la loi de distribution de taille de ces sphérules est de type gaussien [Köylü et Faeth, 1992 ; Wentzel et al., 2003], et leur dispersion apparaît faible. C'est pourquoi une hypothèse simplificatrice consiste à admettre qu'au sein d'un agrégat, ou plus généralement pour l'ensemble des agrégats prélevés en une même localisation dans la flamme, on peut ramener ce paramètre  $D_p$  à une valeur moyenne. On considère ainsi que l'ensemble des particules primaires ont une même taille. Cette hypothèse sera vérifiée dans le paragraphe IV.1.

De nombreuses études ont été conduites pour déterminer ce paramètre, dont nous proposons un résumé dans le tableau 1.1. On peut y constater que la valeur de  $D_p$  est comprise entre 10 et 60 nm, et dépend du type de flamme et du combustible étudiés.

#### I.3.a.ii – Le rayon de giration $R_g$

Un autre paramètre important dans la description des particules de suie est le rayon de giration  $R_g$ . Celui-ci donne une estimation de la répartition massique des agrégats. Le calcul de ce diamètre fait intervenir la moyenne du carré des distances ( $l_i$ ) entre les particules primaires et le centre de masse de l'agrégat. On écrit :

$$R_g^2 = \frac{3}{5} R_p^2 + \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} l_i^2 \quad \text{Équation 1.1}$$

On trouvera dans le tableau 1.1 un aperçu des valeurs de  $R_g$  rencontrées dans la littérature.

### I.3.a.iii – Le nombre de particules primaires dans l'agrégat $N_p$

Le nombre de particules primaires constituant l'agrégat est là encore un paramètre qui dépend fortement du type de combustion mis en jeu, mais aussi du temps de résidence des particules au sein de la flamme. De ce fait, les valeurs de  $N_p$  rencontrées dans la littérature sont très dispersées et peuvent s'étendre de seulement quelques particules à quelques centaines (voir tableau 1.1). Pour le même combustible et dans des conditions de flammes identiques, les particules observées dans la zone réactive de la flamme comporteront un nombre plus faible de monomères que celle prélevées dans la zone de fumées.

Tableau 1.1 – Caractéristiques morphologiques d'agrégats rencontrés dans la littérature

Auteurs	Combustible	Type de flamme	$D_p$ (nm)	$N_p$	$R_g$ (nm)
Lee et al. (1962)	Hydrocarbures	Flamme laminaire	20 – 40	-	-
Prado et al. (1981)	Propane/Oxygène	Flamme prémélangée	15 – 26	-	-
Harris et Weiner (1984)	Toluène/Ethylène	Flamme prémélangée	20 – 25	-	-
Samson et al. (1987)	Acétylène	Petite flamme fumante	20 – 30	-	-
Zhang et al. (1988)	Méthane/Oxygène	Flamme prémélangée	20	-	-
Megaridis et Dobbins (1989)	Ethylène	Flamme diffusion laminaire	30-37	-	-
Koylu et Faeth (1991)	Acétylène	Flamme diffusion turbulente	47	417	472
Koylu et Faeth (1991)	Propylène	Flamme diffusion turbulente	41	460	518
Koylu et Faeth (1991)	Ethylène	Flamme diffusion turbulente	32	467	452
Koylu et Faeth (1991)	Propane	Flamme diffusion turbulente	30	364	366
Koylu et al. (1997)	Ethylène/air	Flamme diffusion laminaire	18 – 32	5 – 190	-
Krishnan et al. (2000)	Butadiène	Flamme diffusion turbulente	42	-	-
Zhu et al. (2002)	Ethene	Flamme diffusion laminaire	37	162	175
Zhu et al. (2002)	Acetylene	Flamme diffusion laminaire	51	149	241
Hu et al. (2003)	Ethylène	Flamme diffusion turbulente	19 – 35	20 – 50	20 – 60
Hu et al. (2003)	Acétylène	Flamme diffusion turbulente	17 – 34	50 – 180	-
Zhao et al. (2006)	Ethylène	Flamme prémélangée	~ 20	-	-
Williams et al. (2006)	Ethylène	Flamme coannulaire laminaire	36	-	62
Prado et al. (1977)	Kérosène	Flamme diffusion turbulente	19 – 30	-	-
Roessler (1982)	Diesel	Moteur Diesel	~ 30	-	-
Wey et al. (1984)	Toluène	Flamme diffusion turbulente	14 – 20	-	-
Evans et al. (1986)	Pétrole	Flamme diffusion turbulente	~ 45	-	-
Koylu et Faeth (1991)	Toluène	Flamme diffusion turbulente	51	526	807
Koylu et Faeth (1991)	Benzène	Flamme diffusion turbulente	50	552	824
Koylu et Faeth (1991)	N-heptane	Flamme diffusion turbulente	35	260	359
Koylu et Faeth (1991)	Isopropanol	Flamme diffusion turbulente	31	255	330
Krishnan et al. (2000)	Cyclohexane	Flamme diffusion turbulente	42	-	-
Williams et al. (2006)	Kérosène	Flamme coannulaire laminaire	41	-	74
Jensen et al. (2007)	Kérosène JP-8	Feu de nappe	64 – 74	-	239 – 340
Sachdeva et al. (2008)	Kérosène	Lampe	23	345	213
Sachdeva et al. (2008)	Hexane	Lampe	42	161	200

### I.3.a.iv – Expression de la loi fractale

Les trois grandeurs  $R_p(=D_p/2)$ ,  $R_g$  et  $N_p$ , que l'on vient de définir, sont des paramètres clé dans l'analyse fractale des agrégats. On peut établir une relation reliant ces trois paramètres afin de caractériser l'agrégat, dite loi fractale. Cette relation fait apparaître deux grandeurs fractales : la dimension fractale  $D_f$  et le préfacteur fractal  $k_f$  :

$$N_p = k_f \left( \frac{R_g}{R_p} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 1.2}$$

La dimension fractale  $D_f$  est un terme qui permet de définir la compacité d'un objet. Une dimension fractale de l'ordre de 1 représentera un objet dont la configuration est linéaire. A l'inverse, une dimension fractale de 3 décrit un volume plutôt compact, (voir figure 1.4). Pour les agrégats de suie, la dimension fractale mesurée est généralement de l'ordre de 1.6-2, ce qui est caractéristique du processus d'agglomération dans les flammes et correspond à des particules assez aérées.

Les codes d'agglomération de type cluster-cluster limités à la prise en compte du transport diffusionnel des particules (Diffusion Limited Cluster Aggregation) conduisent à des agrégats dont la dimension fractale vaut typiquement 1.7-1.8. Les codes d'agrégation simulant des transport balistiques produisent des agrégats de morphologie plus compacte ( $\approx 2$ ). C'est la raison pour laquelle, il est souvent considéré que la dimension fractale est une bonne indication du type d'agglomération ayant lieu lors de la combustion.



a)



b)

**Figure 1.4 – Morphologie d'agrégats de dimensions fractales extrêmes**  
avec a)  $D_f = 1$  et b)  $D_f = 3$

La détermination de cette grandeur peut être réalisée de différentes manières. Directement dans les flammes, des techniques basées sur la mesure de diffusion à plusieurs angles sont utilisées (on peut citer par exemple les travaux de Köylü [Köylü and Faeth, 1994 ; Köylü, 1995]). D'autres méthodes permettent de la déterminer par prélèvement, par exemple à l'aide de la technique de mesure de la densité effective. Cette technique repose sur une sélection des particules prélevées en fonction de leur diamètre de mobilité à l'aide d'un DMA (Differential Mobility Analyser), tel celui utilisé par le SMPS (voir section II.4). On dispose alors d'un échantillon de particules de diamètre de mobilité électrique

constant (voir section I.3.c.i), pour lequel est mesuré le diamètre aérodynamique des particules [Van Gulijk et al., 2004 ; Ouf, 2006].

Mais la technique de référence qui est le plus couramment employée pour déterminer la dimension fractale par prélèvement consiste à analyser des clichés obtenus par microscopie électronique en transmission (MET). Cette dernière méthode est celle que nous utiliserons au cours de notre étude, et sera détaillée dans la section III.1.

Le préfacteur fractal  $k_f$  est quant à lui un paramètre souvent considéré comme secondaire. Cependant, si la dimension fractale est assez peu variable suivant les études, le paramètre  $k_f$  semble très sensible à la nature du combustible et du système de combustion.

Cette disparité entre les différents  $k_f$  proposés pousse à s'interroger sur la prise en compte de la dépendance de ce paramètre à des facteurs tels que le nombre de monomères dans l'agrégat ou tout simplement la dimension fractale [Naumann, 2003 ; Chunwoo et al., 2004 ; Ouf et al., 2007].

On trouvera dans le tableau 1.2, issu des travaux de thèse de Ouf [Ouf, 2006], une revue des différents paramètres fractals présentés dans la littérature.

**Tableau 1.2 - grandeurs fractales issues de la littérature (g : gaz, l : liquide, s : solide) [Ouf, 2006]**

Auteur	Méthode	Zone	Combustible	Type de Flamme	$D_f$	$K_f$
Kim et Choi (2003) (g)	ALS/TEM	Flamme	Méthane/Air	Flamme laminaire de prémélange	1,8 – 1,95	-
Köylü et al. (1995a) (g)	ALS	Flamme	Hydrocarbures	Flamme de diffusion turbulente	1,86	2,25
Köylü et al. (1995a) (g)	ALS	Flamme	Acétylène/Ethylène	Flamme de diffusion laminaire	1,75	2,78
Sorensen et al. (1992) (g)	Light Scattering	-	Méthane/Oxygène	-	1,73	-
Sorensen et al. (1992) (g)	Light Scattering	-	Butane	-	1,96	-
Colbeck et al. (1997) (g)	SEM	Fumées	Butane	Flamme de diffusion	1,97	-
Cai et al. (1995) (g)	2D TEM	-	Méthane	Flamme de prémélange	1,74	2,45
Hu et al. (2003) (g)	2D TEM	Flamme	Ethylène	Flamme non prémélangée turbulente	1,74	2,2
Hu et al. (2003) (g)	2D TEM	Flamme	Acétylène	Flamme non prémélangée turbulente	1,82	1,9
Köylü et Faeth (1992) (g)	2D TEM	Fumées	Acétylène	Flamme de diffusion turbulente	1,79	-
Köylü et Faeth (1992) (g)	2D TEM	Fumées	Propylène	Flamme de diffusion turbulente	1,75	-
Köylü et Faeth (1992) (g)	2D TEM	Fumées	Ethylène	Flamme de diffusion turbulente	1,73	-
Köylü et Faeth (1992) (g)	2D TEM	Fumées	Propane	Flamme de diffusion turbulente	1,74	-
Köylü et Faeth (1992) (g)	2D TEM	Flamme	Hydrocarbures	Flamme de diffusion turbulente	1,67	2,33
Köylü et Faeth (1992) (g)	2D TEM	Flamme	Acétylène/Ethylène	Flamme de diffusion laminaire	1,66	2,35
Köylü et al. (1995b) (g)	2D TEM	Flamme	Acétylène	Flamme de diffusion turbulente	1,82	2,41
Köylü et al. (1997) (g)	2D TEM	Flamme	Ethylène	Flamme laminaire de prémélange	1,72	2,8
Matti Maricq et al. (2004) (g)	DMA-ELPI	Flamme	Ethylène	Flamme de prémélange riche	2,15	-
Sorensen et Feke (1996) (g)	2D TEM	Flamme	Acétylène	Flamme de diffusion laminaire	1,8	1,7
Colbeck et al. (1997) (l)	SEM	Fumées	Diesel	Flamme de diffusion	2,04	-
Colbeck et al. (1997) (l)	SEM	Fumées	Fuel Oil	Flamme de diffusion	1,88	-
Köylü et Faeth (1992) (l)	2D TEM	Fumées	Toluène	Flamme de diffusion turbulente	1,73	-
Köylü et Faeth (1992) (l)	2D TEM	Fumées	n-Heptane	Flamme de diffusion turbulente	1,73	-
Köylü et Faeth (1992) (l)	2D TEM	Fumées	Isopropanol	Flamme de diffusion turbulente	1,7	-
Matti Maricq et al. (2004) (l)	DMA-ELPI	Sortie Moteur	Diesel	Moteur diesel	2,3	-
Wentzel et al. (2003) (l)	2D TEM	-	Diesel	-	1,7	-
Colbeck et al. (1997) (s)	SEM	Fumées	Bois	Flamme de diffusion	2,35	-

### I. 3. b – Informations intervenant dans la caractérisation des aérosols

On définit dans cette section l'ensemble des paramètres utiles dans le domaine de la métrologie des agrégats.

#### I.3.b.i – Définitions relatives à la masse et au volume des particules

##### *Diamètre équivalent en volume $D_{ev}$*

Le diamètre équivalent en volume  $D_{ev}$  d'une particule correspond au diamètre qu'aurait une sphère de même volume que la particule. Ce diamètre est bien plus petit que le diamètre géométrique des particules non sphériques. Il permet simplement une estimation de la masse de l'agrégat, à condition de connaître la masse volumique de la matière. On note qu'aucune technique de mesure ne permet d'accéder directement à ce diamètre. Dans le cas des particules de suie, il peut être exprimé en fonction du nombre de monomères et du diamètre de ceux-ci. Par définition, on a :

$$D_{ev} = N_p^{1/3} \cdot D_p \quad \text{Équation 1.3}$$

La masse de l'agrégat s'écrit alors :

$$m_a = \frac{\pi}{6} \cdot \rho_{pp} \cdot D_{ev}^3 \quad \text{Équation 1.4}$$

où  $\rho_{pp}$  est la masse volumique des particules primaires ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

##### *Volume de matière $V_m$*

Le volume de matière  $V_m$  de la particule est le volume occupé par la totalité du matériau, solide ou liquide, composant la particule. Il est généralement relié au diamètre équivalent en masse. On l'écrit :

$$V_m = \frac{\pi}{6} D_{ev}^3 = N_p \frac{\pi}{6} D_p^3 \quad \text{Équation 1.5}$$

##### *Masse volumique du matériau $\rho_m$*

La masse volumique du matériau  $\rho_m$  est la masse volumique moyenne des matériaux solides et liquides composant la particule. On la définit à partir de la masse de l'agrégat et du volume de la matière. Dans le cas des particules de suie, elle est identique à la masse volumique des monomères  $\rho_{pp}$ . Elle s'exprime :

$$\rho_m = \frac{m_a}{V_m} \quad \text{Équation 1.6}$$

### Fraction volumique des suies $f_v$

Dans un aérosol, la fraction volumique  $f_v$  des particules de suie est définie comme étant le volume de particules de suie par unité de volume de l'échantillon gazeux. On la définit à partir de la concentration massique de suies  $C_s$  dans un volume connu et de la masse volumique des particules primaires  $\rho_{pp}$  :

$$f_v = \frac{C_s}{\rho_{pp}} \quad \text{Équation 1.7}$$

### I.3.b.ii – Régime d'écoulement

Il existe de nombreux dispositifs de métrologie des aérosols. Parmi eux, un nombre important se réfère au régime d'écoulement du fluide autour de l'aérosol, duquel dépend l'expression de la force de traînée exercée sur les particules constituant l'aérosol. Il importe donc de connaître le régime d'écoulement dans lequel les particules évoluent. En particulier, dans ce but, on introduit le facteur de correction de Cunningham pour tenir compte de l'évolution du régime dans l'expression de la force de traînée.

Cette section se propose donc d'introduire les différents régimes d'écoulement et leurs caractéristiques.

Les particules d'un aérosol sont constamment bombardées dans toutes les directions par des molécules de gaz. Dans les conditions standard de température et de pression (293 K et 101.3 kPa), une petite particule, c'est-à-dire de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , peut voir sa position affectée par le bombardement moléculaire, encore appelé mouvement brownien. Sa cinétique n'est donc plus déterminée par des considérations d'écoulement continu mais par la théorie cinétique des gaz.

On définit le libre parcours moyen du gaz porteur :

$$\lambda = \lambda_r \left( \frac{101.3}{P} \right) \left( \frac{T}{293.15} \right) \frac{\left( 1 + \frac{110}{293.15} \right)}{\left( 1 + \frac{110}{T} \right)} \quad \text{Équation 1.8}$$

avec  $\lambda_r = 66.5$  nm le libre parcours moyen de l'air aux conditions normales,  $P$  la pression en kPa et  $T$  la température en K.

Le régime d'écoulement du gaz autour d'une particule se caractérise à partir du nombre adimensionnel de Knudsen  $K_n$ . Ce nombre représente le rapport du libre parcours moyen des molécules de gaz à une dimension physique de la particule. On utilise généralement le rayon de la particule primaire,  $R_p$  [Baron et Willeke, 2001].

$$K_n = \frac{\lambda}{R_p} \quad \text{Équation 1.9}$$

On définit trois régimes d'écoulement qui dépendent de la valeur de ce nombre :

- Lorsque  $Kn \ll 1$ , on se trouve dans le régime continu. Les particules sont infiniment grandes devant le libre parcours moyen. Les gaz porteur peut alors être considéré comme un environnement continu et de nombreuses collisions moléculaires se produisent.
- Lorsque  $Kn \gg 1$ , on parle de régime moléculaire libre. Les particules sont très petites devant le libre parcours moyen, et rencontrent un nombre restreint de molécules sur leur chemin. On considère alors l'écoulement comme une série de collisions discrètes balistiques des molécules de gaz avec les particules.
- Enfin, pour les valeurs intermédiaires de  $Kn$  ( $Kn = 0,4 - 20$  [Baron et Willeke, 2001],  $Kn = 0.1 - 10$  [DeCarlo et al., 2004]), les particules sont dans le régime de transition.

### I.3.b.iii – Force de traînée

Pour une particule de diamètre  $D$ , évoluant à la vitesse  $v$  dans un gaz de viscosité  $\mu$ , on définit la force de traînée,  $F_{\text{traînée}}$ , par :

$$F_{\text{traînée}} = \frac{3\pi\mu v D}{C_c(D)} \quad \text{Équation 1.10}$$

Dans cette définition intervient le facteur de correction de Cunningham,  $C_c(D)$ . C'est ce terme qui prend en considération le régime d'écoulement présent autour de la particule.

### I.3.b.iv – Facteur de correction de Cunningham

Le facteur de Cunningham est généralement défini par la relation suivante :

$$C_c = 1 + Kn \left( A + B \exp\left(-\frac{C}{Kn}\right) \right) \quad \text{Équation 1.11}$$

Les termes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes empiriques. Nous utiliserons ici les valeurs proposées par Baron et Willeke [Baron et Willeke, 2001] :

$$C_c = 1 + Kn \left( 1.142 + 0.558 \exp\left(-\frac{0.999}{Kn}\right) \right) \quad \text{Équation 1.12}$$

Suivant le régime d'écoulement considéré, qui dépend du terme  $K_n$ , on peut simplifier l'expression de  $C_c$ , et donc celle de la force de traînée. Ces simplifications sont présentées dans le tableau 3.1.

Tableau 1.3 – Facteur de Cunningham et force de traînée en fonction du régime d'écoulement

	Régime Continu	Régime de Transition	Régime Moléculaire
$D_p$ vs $2\lambda$	$D_p \gg 2\lambda$	$D_p \approx 2\lambda$	$D_p \ll 2\lambda$
$K_n$	$K_n \ll 1$	$K_n \approx 1$	$K_n \gg 1$
$C_c$	1	$1 + K_n \left( 1.142 + 0.558 \exp\left(-\frac{0.999}{K_n}\right) \right)$	$1 + K_n (1.142 + 0.558)$
$F_{\text{traînée}}$	$3\pi\mu\nu D$	$\frac{3\pi\mu\nu D}{C_c(D)}$	$\frac{3\pi\mu\nu D}{1 + K_n (1.142 + 0.558)}$

### I. 3. c – Diamètres équivalents

En métrologie des aérosols, les deux diamètres les plus couramment utilisés sont le diamètre aérodynamique et le diamètre de mobilité électrique. Ce dernier rend compte du comportement de la particule lorsqu'elle interagit avec un champ électrique. Ces paramètres interviendront lors de nos mesures expérimentales ; c'est pourquoi, dans cette section, nous introduisons les définitions de ces deux diamètres.

#### I.3.c.i – Diamètre aérodynamique équivalent $D_a$

Ce diamètre est généralement mesuré avec un impacteur. Dans un impacteur, les particules sont classées selon leur temps de relaxation  $\tau$ , qui est tel que :

$$\tau = m_p \cdot B \quad \text{Équation 1.13}$$

avec :  $m_p$  : masse de la particule (kg)  
 $B$  : mobilité dynamique

La mobilité dynamique  $B$  caractérise les forces exercées par le gaz porteur sur la particule en mouvement.

Le diamètre aérodynamique  $D_a$  équivalent correspond alors au diamètre d'une sphère, de masse volumique  $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$  et ayant la même vitesse de chute que la particule analysée. On a alors l'expression de ce diamètre  $D_a$  :

$$D_a = \sqrt{\frac{18 \cdot \mu \cdot \tau}{\rho_0 \cdot C_c}} \quad \text{Équation 1.14}$$

### I.3.c.ii – Diamètre de mobilité électrique équivalent $D_m$

Nous reviendrons sur la mobilité électrique dans le paragraphe II.4. Cependant, il est nécessaire, pour décrire le diamètre de mobilité électrique, d'introduire ici la notion de mobilité électrique  $Z_p$ . Celle-ci correspond à la vitesse qu'acquiert une particule chargée électriquement d'une charge  $N.e$ , lorsqu'elle se trouve au sein d'un champ électrique  $E$ . On l'exprime :

$$Z_p = \frac{v_{TE}}{E} = N.e.B = \frac{N.e.C_c}{3.\pi.\mu.D_{m,e}} \quad \text{Équation 1.15}$$

avec :

- $v_{TE}$  : vitesse terminale électrostatique ( $m.s^{-1}$ )
- $E$  : champ électrique ( $V/m$ )
- $e$  : charge élémentaire ( $1,6.10^{-19}$  C)
- $N$  : nombre de charges élémentaires sur la particule
- $\mu$  : viscosité du gaz ( $Pa.s$ )
- $B$  : mobilité dynamique
- $C_c$  : facteur de correction de Cunningham
- $D_{m,e}$  : diamètre de mobilité électrique ( $m$ )

Le diamètre de mobilité électrique équivalent  $D_{m,e}$  est alors défini comme étant le diamètre d'une particule sphérique ayant la même mobilité électrique  $Z_p$  que la particule considérée. On l'écrit :

$$D_{m,e} = \frac{C_c}{3.\pi.\mu.B} \quad \text{Équation 1.16}$$

Pour plus de commodité, on écrira, dans la suite du manuscrit, directement  $D_m$  au lieu de  $D_{m,e}$  dans le cas des agrégats analysés.

### I. 3. c. iii – Relation entre le diamètre de giration et le diamètre mobilité : le rapport $\beta$

La définition de ces diamètres qui sont, rappelons-le, spécifiques à la méthode de mesure, amène à se poser la question de la relation qui existe entre eux. En particulier, nos différents systèmes de mesure font intervenir indépendamment le diamètre de giration  $D_g$ , le diamètre aérodynamique  $D_a$  et le diamètre de mobilité électrique  $D_m$ .

Si les paramètres  $D_f$ ,  $k_f$ ,  $D_p$  et  $\rho$  sont connus, l'ensemble des diamètres des particules peuvent être reliés si la relation entre  $D_m$  et  $D_g$  est connue. C'est pourquoi l'on introduit le paramètre  $\beta$ , avec :

$$\beta = \frac{D_g}{D_m} \quad \text{Équation 1.17}$$

En tenant compte de l'expression de  $R_g$  (voir équation 1.1), on peut facilement définir une condition limite pour un monomère seul, considéré comme sphérique ; on a

alors  $\beta = \sqrt{\frac{3}{5}}$ , indépendamment du régime d'écoulement. Il reste à définir l'évolution du rapport  $\beta$  quand le diamètre de la particule augmente.

Le paramètre  $\beta$  a fait l'objet de nombreuses études, aussi bien expérimentales que numériques.

Expérimentalement, Wiltzius [Wiltzius, 1987] a déterminé, à partir de mesures optiques non intrusives, un rapport  $\beta = 1.338$ , constant, pour des agrégats composés de sphères de silice (avec  $D_p = 7$  nm et  $D_f = 2.08$ ). Avec les mêmes méthodes, Wang et Sorensen trouvent  $\beta = 1.42$  pour des agrégats de type RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation) et  $\beta = 1.33$  pour des agrégats de type DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) [Wang et Sorensen, 1999]. On peut également citer les travaux de thèse de Ouf, dans lesquels  $\beta$  a été déterminé pour des suies (acétylène, PMMA, toluène), par comparaison de mesures de masse TEOM (voir section II.5.b) et de mesure de distributions de mobilité électrique SMPS (voir section II.4) ; elles conduisent à un rapport  $\beta = 1,5$  [Ouf, 2006] .

Le rapport du rayon de giration et du rayon de mobilité est ainsi souvent considéré comme constant, avec  $\beta$  proche de 1,4. Cependant, l'hypothèse d'un  $\beta$  constant ne s'accorde pas avec la condition limite de l'équation 1.2, et en réalité ce rapport croît avec le diamètre des particules jusqu'à atteindre une valeur asymptotique de l'ordre de 1,4.

Plusieurs travaux numériques ont tenté de rendre compte de cette évolution. L'approche consiste à créer des agrégats constitués de particules primaires de diamètre constant, avec des propriétés fractales imposées ( $D_f$ ,  $k_f$ ). Le rayon de giration est alors déterminé géométriquement. Une force de traînée est ensuite estimée, qui peut être utilisée pour calculer le diamètre de mobilité correspondant. Ces méthodes sont très différentes suivant le régime d'écoulement dans lequel on raisonne. On ne détaillera pas ici les différentes approches, mais on peut citer les travaux de [Friedlander, 2000] ou de [Mackowski, 2006] dans le régime moléculaire, ceux de [Rogak et Flagan, 1990], de [Filippov, 2000] ou de [Nauman et Bunz, 1992] dans le régime continu. Ces approches décrivent l'évolution de  $\beta$  avec le diamètre de la particule.

Dans le cas de nos mesures, on peut s'attendre à ce que l'hypothèse d'un  $\beta$  constant ne soit pas parfaitement adaptée. Cela ne pourrait, en effet, être vraiment valable que si les particules de suie prélevées étaient toutes suffisamment grandes pour que le rapport de leurs diamètres de giration et de mobilité électrique soit proche de la valeur asymptotique, comme c'est souvent le cas pour les particules prélevées dans les fumées (émissions lors d'un incendie, par exemple). Le fait que nous prélevions directement les particules dans les flammes nous conduit à analyser des échantillons pour lesquels une part non négligeable des particules a un nombre  $N_p$  de monomères limité. C'est pourquoi nous étudierons l'influence de la prise en compte de la variation de la fonction  $\beta$  dans la détermination des propriétés optiques des agrégats. Nous y reviendrons dans le paragraphe V.4.b.

### I. 3. d – Synthèse des diamètres utilisés pour caractériser un agrégat de suie

On présente ici une synthèse rapide des différents diamètres que nous avons définis et qui permettent de caractériser un même agrégat de suie.

Les diamètres pouvant définir un agrégat sont, dans l'ordre croissant de leur taille :

- le diamètre de la particule primaire  $D_p$
- le diamètre aérodynamique  $D_a$
- le diamètre équivalent en volume  $D_{ev}$
- le diamètre de mobilité électrique équivalent  $D_m$
- le diamètre de giration  $D_g$
- le diamètre de l'agrégat  $D_{agrégat}$  (il s'agit du diamètre de la sphère enveloppant l'agrégat)

On illustre leurs particularités par la figure 1.5, sur laquelle la détermination des diamètres  $D_{agrégat}$ ,  $D_a$  et  $D_m$  repose sur les travaux de Rogak et Flagan, qui lient ces différentes grandeurs au diamètre  $D_g$  [Rogak et Flagan, 1990]. Cette figure met en évidence la complexité de l'analyse des informations relatives aux particules de suie, de par la variété de tailles rencontrées. Cela appuie sur la nécessité de prendre en compte la nature fractale des agrégats.

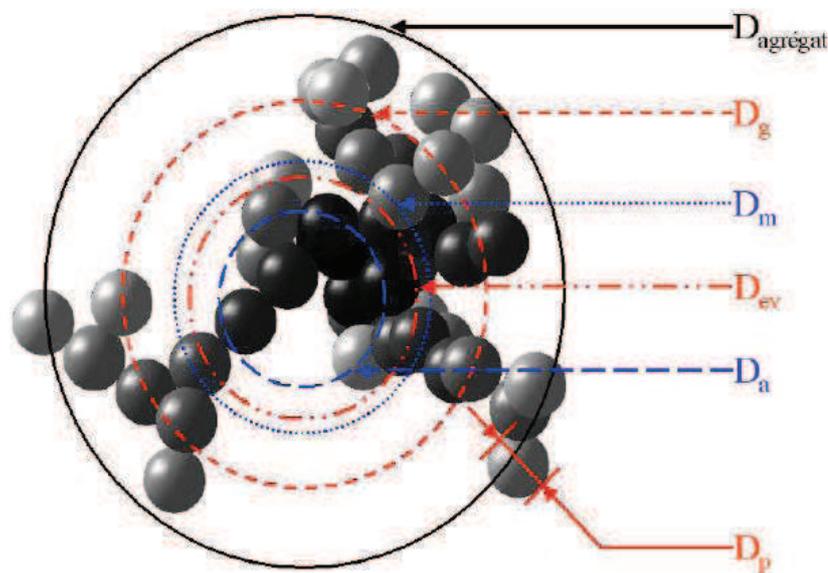


Figure 1.5 – Synthèse des différents diamètres intervenant dans la description d'un agrégat de suie

# I. 4 – CARACTERISTIQUES OPTIQUES DES AGREGATS

## I. 4. a – Diffusion de la lumière par les particules de suie

### I.4.a.i – Interaction onde - particule

On considère une particule éclairée par une onde plane monochromatique (voir figure 1.6). L'onde incidente  $E_i$  peut se décomposer en deux états de polarisation  $E_{//}$  et  $E_{\perp}$ . Le champ diffusé par la particule est noté  $E_s$ , lui même décomposé en ses deux états de polarisation, par :

$$\begin{pmatrix} E_{//} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_s = \frac{\exp(-ikr)}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{//} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_i \quad \text{Équation 1.18}$$

Les termes  $S_i$  ( $i = 1$  à  $4$ ) sont les éléments de la matrice de diffusion. Il s'agit de complexes qui dépendent des angles de diffusion  $\theta$  et  $\Phi$ . Les termes  $r$  et  $k$  correspondent quant à eux, respectivement, à la distance à l'origine et à la valeur de la partie complexe de l'indice optique de la particule.

L'état de polarisation de l'onde est modifié par l'interaction avec la particule. On propose dans les sous-sections suivantes d'exprimer les grandeurs qui interviennent dans cette interaction onde-particule.

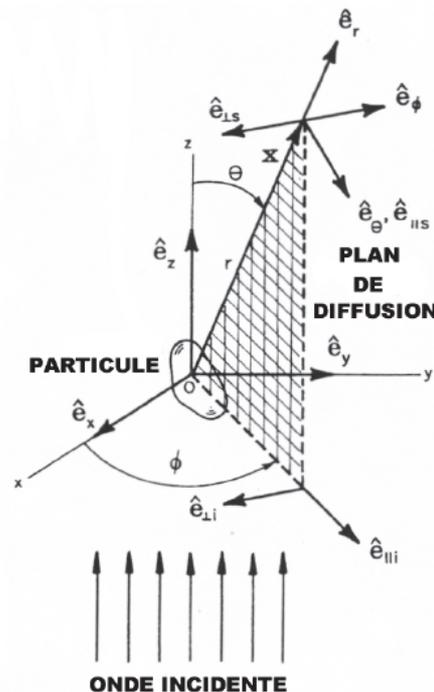


Figure 1.6 – Représentation du champ incident et du champ diffusé

Lorsque l'onde lumineuse incidente rencontre la particule, son énergie est absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions par la particule. Sur l'axe de propagation de la lumière, les deux phénomènes se conjuguent : c'est ce qu'on appelle l'extinction.

Si l'on définit les termes énergétiques  $W_e$ , énergie éteinte par la particule,  $W_a$ , énergie absorbée par la particule et  $W_s$ , énergie diffusée par la particule, cela se traduit par :

$$W_e = W_a + W_s \quad \text{Équation 1.19}$$

On peut alors définir les sections efficaces ( $m^2$ ) d'extinction, d'absorption et de diffusion, qui correspondent au rapport des énergies introduites et de l'intensité incidente ( $I_i$ ) :

$$C_e = \frac{W_e}{I_i} \quad \text{Équation 1.20}$$

$$C_a = \frac{W_a}{I_i} \quad \text{Équation 1.21}$$

$$C_s = \frac{W_s}{I_i} \quad \text{Équation 1.22}$$

On a donc :

$$C_e = C_a + C_s \quad \text{Équation 1.23}$$

Ces sections efficaces sont indispensables pour connaître les propriétés optiques des particules. Les mesures optiques effectuées dans ces travaux de thèse sont directement liées aux sections efficaces d'extinction  $C_e$  et de diffusion « verticale-verticale » à un angle  $\theta = 90^\circ$ ,  $C_{vv}(\theta)$ . Cette dernière correspond à une diffusion angulaire particulière et il nous faut donc la définir. Pour cela, on introduit la fonction de phase, qui dépend des deux angles de diffusion  $\theta$  et  $\Phi$  et caractérise l'intensité lumineuse  $I_s(\theta, \Phi)$  diffusée :

$$P_s(\theta, \varphi) = \frac{I_s(\theta, \varphi) k^2 r^2}{I_i} \quad \text{Équation 1.24}$$

La section efficace  $C_{vv}$  est alors définie pour une polarisation incidente et diffusée perpendiculaire au plan d'incidence. A un angle  $\theta = 90^\circ$ , on peut écrire son expression à l'aide du premier élément de la matrice de diffusion ( $S_1$ ) :

$$C_{vv}(\theta) = \frac{1}{k^2} |S_1(\theta)|^2 \quad \text{Équation 1.25}$$

Dans le but de connaître ces sections efficaces, qui ne sont pas mesurables directement, notre approche expérimentale consistera à mesurer les coefficients d'extinction  $K_{ext}$  et de diffusion polarisée vv,  $K_{vv}$ . Ces derniers sont reliés aux sections efficaces par les relations :

$$\begin{aligned} K_{ext} &= N.C_{ext} \\ K_{vv} &= N.C_{vv} \end{aligned} \quad \text{Équation 1.26}$$

où N est le nombre de particules par unité de volume.

L'ensemble de ces équations est valable pour des particules mono-dispersées. Il est nécessaire de les adapter pour prendre en compte la morphologie complexe des agrégats. C'est ce que nous présentons dans la sous-section suivante.

#### I.4.a.ii – Théorie de Mie : Approximation de Rayleigh

La théorie de Mie est basée sur la résolution des équations de Maxwell et utilise l'hypothèse de particules sphériques. On pourra en trouver les détails dans l'ouvrage de Bohren et Huffman (1983). On en présente ici uniquement les résultats significatifs dans l'approximation de Rayleigh, qui concerne les petites particules.

En effet, on peut introduire un paramètre de taille  $x$ , qui dépend du diamètre  $d$  de la particule et de la longueur d'onde incidente  $\lambda$  :

$$x = \frac{\pi.d}{\lambda} \quad \text{Équation 1.27}$$

Dans le cas où  $x \ll 1$ , c'est-à-dire que la longueur d'onde incidente est grande devant le diamètre de la particule sphérique considérée, on peut écrire l'approximation de Rayleigh pour les sections efficaces définies précédemment, qui deviennent :

$$C_a = \frac{\pi^2 . D_p^3 . E(m)}{\lambda} \quad \text{Équation 1.28}$$

$$C_s = \frac{2\pi^5 . D_p^6 . F(m)}{3 . \lambda^4} \quad \text{Équation 1.29}$$

$$C_{vv} = \frac{\pi^4 . D_p^6 . F(m)}{4 . \lambda^4} \quad \text{Équation 1.30}$$

Et on a toujours :

$$C_e = C_a + C_s \quad \text{Équation 1.31}$$

Dans ces expressions,  $E(m)$  et  $F(m)$  sont deux fonctions qui dépendent de l'indice complexe de la matière :

$$E(m) = -\operatorname{Im}\left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right) \quad F(m) = \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2 \quad \text{Équation 1.32}$$

Comme on l'a déjà évoqué, cette première approximation, qui nécessite de remplacer l'agrégat de suie par une sphère équivalente dans le calcul, n'est pas satisfaisante. On peut cependant appliquer la théorie de Mie dans l'approximation de Rayleigh aux particules primaires qui composent ces agrégats, puisque ceux-ci ont un diamètre de l'ordre de 10 nm, ce qui, en considérant une longueur d'onde d'étude de plusieurs centaines de nm, respecte le critère imposé par le paramètre de taille  $x$ .

Une approche simple pour en déduire les sections efficaces des agrégats serait de considérer qu'elles correspondent à la somme des sections efficaces des monomères composant l'agrégat. On aurait alors :

$$C_a^a = N_p C_a^p \quad \text{Équation 1.33}$$

$$C_s^a = N_p C_s^p \quad \text{Équation 1.34}$$

$$C_{VV}^a(\theta) = N_p C_{VV}^p(\theta) \quad \text{Équation 1.35}$$

où les exposants  $a$  et  $p$  indiquent respectivement l'agrégat et les particules.

Cette approche simple, qui ne prend pas en compte la morphologie complexe des agrégats, se révèle satisfaisante pour l'absorption. Cependant, elle est fautive pour la diffusion.

#### I.4.a.iii – Théorie de Rayleigh-Debye-Gans

Cette théorie est une extension de l'approximation de Rayleigh à des particules de formes non sphériques [Bohren et Huffman, 1983]. Elle ne repose donc pas sur une résolution rigoureuse des équations de Maxwell. Il existe deux critères de validité de cette approximation [Bohren et Huffman, 1983, Van de Hulst, 1981] :

$$|m - 1| \ll 1 \quad \text{et} \quad 2x|m - 1| \ll 1 \quad \text{Équation 1.36}$$

Elle repose par ailleurs, pour les particules de suie, sur deux hypothèses :

- Les particules primaires ne sont en contact qu'avec une autre particule primaire et ont toutes un diamètre identique,

- Les particules primaires n'interagissent pas entre elles et on néglige les différences de phase dans l'agrégat.

Enfin, Berry et Percival proposent une autre limitation, prenant en compte la dimension fractale, le nombre de particules primaires et le paramètre de taille [Berry et Percival, 1986]. Les caractéristiques de l'agrégat doivent vérifier la condition :

$$D_f < 2 \quad \text{et} \quad N_p \ll x^{-D_f} \quad \text{Équation 1.37}$$

Sous l'approximation de Rayleigh-Debye-Gans (RDG), les sections efficaces s'écrivent [Köylü et Faeth, 1993] :

$$C_a^a = N_p C_a^p \quad \text{Équation 1.38}$$

$$C_s^a = N_p^2 C_s^p \quad \text{Équation 1.39}$$

$$C_{vv}^a(\theta) = N_p^2 C_{vv}^p(\theta) \quad \text{Équation 1.40}$$

#### I.4.a.iv – Théorie de Rayleigh-Debye-Gans for Fractal Agregates (RDG – FA)

La RDG a été adaptée par Köylü afin de prendre en compte la multi-diffusion au sein d'un agrégat, caractérisée par la convergence du rapport  $C_s/C_a$  vers une valeur asymptotique. En effet, les relations intervenant dans la RDG permettent de calculer ce rapport et conduisent à une proportionnalité entre celui-ci et  $N_p$ . En réalité, il tend vers une valeur limite du fait de la multi-diffusion. C'est pourquoi Köylü a proposé des facteurs correctifs, ou facteurs de forme, à la RDG pour l'appliquer aux agrégats fractals, introduisant ainsi la RDG-FA [Köylü, 1993].

Les sections efficaces deviennent alors :

$$C_a^a = N_p C_a^p \quad \text{Équation 1.41}$$

$$C_s^a = N_p^2 C_s^p g(k, D_f) \quad \text{Équation 1.42}$$

$$C_{vv}^a(\theta) = N_p^2 C_{vv}^p(\theta) f(w) \quad \text{Équation 1.43}$$

où  $f(w)$  et  $g(k, D_f)$  sont les facteurs de forme, qu'il convient de définir comme suit.

### Facteur de forme f

Ce facteur de forme fait intervenir un paramètre de taille  $w$ , qui dépend du rayon de giration de l'agrégat et du module du vecteur de diffusion,  $q$  :

$$w = q^2 R_g^2 \quad \text{Équation 1.44}$$

avec :

$$q = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Équation 1.45}$$

Ce paramètre permet de définir deux régimes de diffusion, pour lesquels l'expression du facteur de forme  $f$  est différente [Dobbins et Megaridis, 1991] :

- le régime de Guinier, défini pour  $w < 1,5 D_f$
- le régime de puissance, défini pour  $w > 1,5 D_f$

Dans le régime de Guinier, c'est-à-dire dans le cas de petits agrégats et/ou de petits angles, on a :

$$f_G(w) = \exp\left(-\frac{w}{3}\right) \quad \text{Équation 1.46}$$

Pour les très faibles  $w$  (faibles angles), on a :

$$f(w) \approx 1 - \frac{w}{3}, \quad w \ll 1 \quad \text{Équation 1.47}$$

Dans le régime de puissance, le facteur de forme  $f$  devient :

$$f_P(w) = \left(\frac{3D_f}{2w \exp(1)}\right)^{\frac{D_f}{2}} \quad \text{Équation 1.48}$$

Enfin, le passage d'un régime à l'autre s'effectue sans discontinuité à la valeur  $w = 1.5D_f$  par :

$$f(1,5D_f) = \exp\left(-\frac{D_f}{2}\right) \quad \text{Équation 1.49}$$

### Facteur de forme $g$

Ce facteur de forme a été défini par Dobbins et Megaridis [Dobbins et Megaridis, 1991].  
On l'écrit :

$$g(w) = \left( 1 + \frac{4}{3D_f} w \right)^{\frac{-D_f}{2}} \quad \text{Équation 1.50}$$

Les limites de validité de la RDG-FA ont été proposées par Farias et al. (1996) :

$$|m - 1| < 1 \quad \text{et} \quad 2x|m - 1| < 0.6 \quad \text{Équation 1.51}$$

### I. 4. b – Indice optique des particules de suie

On s'intéresse ici à un paramètre dont dépendent les propriétés d'extinction de la lumière par les particules de suies : l'indice complexe de réfraction,  $m = n - ik$ .

Le terme intervenant dans la partie réelle,  $n$ , représente le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse dans la lumière dans le milieu considéré. Ce terme est donc toujours supérieur à l'unité, et caractérise la vitesse de phase dans le milieu. Cela correspond à l'indice de réfraction que l'on rencontre dans un dioptre.

Quant au terme  $k$ , qui intervient dans la partie complexe, il renseigne sur l'absorption de la lumière dans le milieu.

L'indice complexe dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente. L'évolution des paramètres  $n$  et  $k$  est présentée sur la figure 1.7.

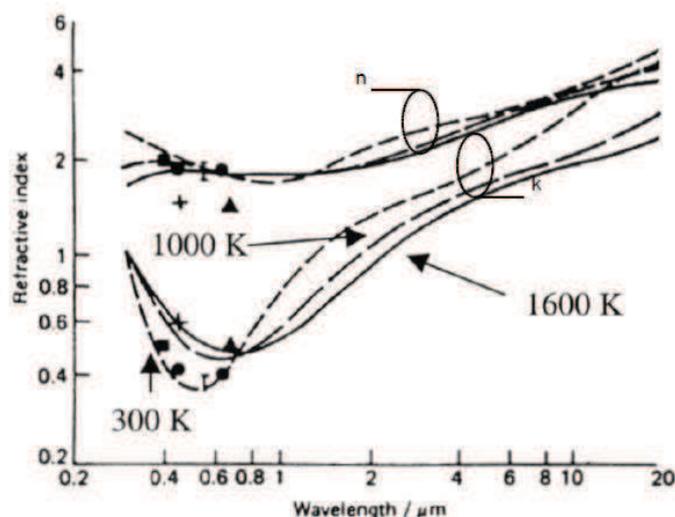


Figure 1.7 – Evolution des parties réelle ( $n$ ) et imaginaire ( $k$ ) de l'indice en fonction de la longueur d'onde [Mullins et al., 1987]

La plupart des études relatives à l'indice complexe ont été effectuées dans le visible et l'ensemble des résultats est très dispersé, comme on peut le constater dans le tableau 1.4. Une telle dispersion peut s'expliquer par la variété des combustibles analysés, mais aussi par la diversité des méthodes utilisées, expérimentales comme numériques. C'est pourquoi il est souvent difficile de comparer les indices optiques des différents combustibles.

**Tableau 1.4 – Indices de réfraction issus de la littérature [Ouf, 2006]**

DLS : Dynamic Light Scattering, MFT : Model and Flame Transmission, MVLR : Model and Value Literature review  
LR : Littérature Review, E-S : Extinction-Scattering, E-A : Extinction-Absorption, R : Refractometry

Longueur d'onde (nm)	n	k	Combustible	Auteur	Méthode
488	1.60	0.59	Premixed methane/oxygen flame	Charalampopoulos and Feke (1987)	DLS
200	0.85	0.36	Premixed propane/oxygen flame	Chang and Charalampopoulos (1990)	DLS
260	1.07	0.79	Premixed propane/oxygen flame	Chang and Charalampopoulos (1990)	DLS
400	1.58	0.66	Premixed propane/oxygen flame	Chang and Charalampopoulos (1990)	DLS
540	1.71	0.56	Premixed propane/oxygen flame	Chang and Charalampopoulos (1990)	DLS
710	1.73	0.53	Premixed propane/oxygen flame	Chang and Charalampopoulos (1990)	DLS
1000	1.80	0.53	Premixed propane/oxygen flame	Chang and Charalampopoulos (1990)	DLS
632	1.90	0.55		Lee and Tien (1981)	MFT
514	1.75	0.50	Acetylene-air flame	Roessler and Faxvog (1980)	MVLR
500	1.94	0.66	Butane-air flame	Colbeck et al. (1989)	LR
448	1.70	0.68	Butane-air flame	Colbeck et al. (1989)	LR
514	1.54	0.48	Acetylene-air flame	Köylü and Faeth (1996)	E-S
351	1.36	0.35	Acetylene-propylene-ethylene-propane	Wu et al. (1997)	E-S
405	1.45	0.40	Acetylene-propylene-ethylene-propane	Wu et al. (1997)	E-S
488	1.58	0.48	Acetylene-propylene-ethylene-propane	Wu et al. (1997)	E-S
514	1.58	0.51	Acetylene-propylene-ethylene-propane	Wu et al. (1997)	E-S
633	1.71	0.53	Acetylene-propylene-ethylene-propane	Wu et al. (1997)	E-S
450	1.41	0.64	Diesel soot	Schnaiter et al. (2003)	E-A
550	1.49	0.67	Diesel soot	Schnaiter et al. (2003)	E-A
700	1.57	0.73	Diesel soot	Schnaiter et al. (2003)	E-A
500	1.46	0.27	Methane-propane	Habib and Vervisch (1988)	Extinction
500	1.83	0.43	Ethylene	Habib and Vervisch (1988)	Extinction
436	1.56	0.46	Acetylene diffusion flame	Dalzell and Sarofim (1969)	R
450	1.56	0.48	Acetylene diffusion flame	Dalzell and Sarofim (1969)	R
550	1.56	0.46	Acetylene diffusion flame	Dalzell and Sarofim (1969)	R
650	1.57	0.44	Acetylene diffusion flame	Dalzell and Sarofim (1969)	R
806	1.57	0.46	Acetylene diffusion flame	Dalzell and Sarofim (1969)	R
633	1.95	0.51	Methane-oxygen	Van-Hulle et al. (2002)	E-S
633	2.10	0.48	Methane-air	Van-Hulle et al. (2002)	E-S
633	1.54	0.49	Acetylene	Ouf (2006)	E-S
633	1.51	0.58	Toluene	Ouf (2006)	E-S
633	1.62	0.58	PMMA	Ouf (2006)	E-S
1064	1.74	0.93	Acetylene	Ouf (2006)	E-S
1064	1.78	0.91	Toluene	Ouf (2006)	E-S
1064	1.72	0.86	PMMA	Ouf (2006)	E-S

## I. 5 – EFFETS DE LA PRESSION

---

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à prélever des échantillons de particules sur des installations fonctionnant sous pression (jusqu'à 5 bar absolu), afin de mieux connaître l'influence que peut avoir la pression sur la formation des suies. Les données expérimentales concernant les particules produites dans de telles configurations restent encore rares, particulièrement concernant les particules hors flamme. En effet, de telles installations rendent délicat le prélèvement physique, et se prêtent plutôt à des mesures optiques in situ. Nous revenons dans cette section sur les effets de la pression recensés dans la littérature.

Changer la pression environnante d'une flamme revient à en changer la température, les vitesses d'écoulement, la structure et la diffusivité thermique. Par conséquent, les effets de la pression sur les suies sont difficiles à isoler.

### I. 5. a – Etudes portant sur la fraction volumique de suie

Dans les flammes de pré-mélange, la formation des suies s'accroît significativement avec la pression [Haynes et Wagner, 1981].

Les études portant sur l'effet de la pression sur la fraction volumique de suies produites sont les plus fréquentes et se généralisent depuis les années 80. Un tour d'horizon des avancées dans ce domaine d'étude a été publié par Tree [Tree, 2007]. On retiendra en particulier les travaux de Flower et al. sur des flammes de diffusion [Flower et al., 1985].

Ceux-ci indiquent que dans les flammes de diffusion, la pression altère la structure de flamme et sa diffusivité thermique, qui varie inversement à la pression. Des mesures expérimentales sur une flamme d'éthylène ont montré que la fraction volumique avait une dépendance en  $P^2$  de 1 à 2.5 atm. Les hautes pressions conduisent aussi à des particules plus grosses, à une plus grande densité numérique de suies, et à une température de flamme un peu moindre.

Les mêmes auteurs ont réalisé des mesures d'atténuation laser dans des flammes de diffusion turbulentes d'éthylène de 1 à 8 atm [Flower et al., 1989]. La fraction volumique accroît alors en  $P^{1.4}$  de 1 à 5 atm, ce qui est proche de la dépendance en  $P^{1.2}$  trouvée précédemment pour des flammes de diffusion laminaires [Flower et Bowman, 1988].

De façon similaire, Böhm et al. ont mis en évidence une dépendance en  $P^2$  de la fraction volumique de suies de  $P = 1$  à 5 bar, en maintenant une température constante dans ces flammes prémélangées de  $C_2H_4$  et  $C_6H_6$  [Böhm et al., 1989].

D'autres études ont suivi qui confirment cette tendance [McCrain et Roberts, 2005 ; Thomson et al., 2005]. On trouve un bilan de ces études optiques dans le tableau 1.5.

La seule estimation sur une flamme de kérosène, à notre connaissance, est celle de Young et al., qui indique une évolution de la fraction volumique en  $P^{1.4}$ . [Young et al., 1994]

Les principaux défauts de ces méthodes sont qu'elles négligent le rôle potentiellement joué par la diffusion dans la mesure d'extinction (en faisant l'hypothèse  $C_s \ll C_a$ ) et qu'une interprétation quantitative nécessite la connaissance préalable de l'indice complexe de réfraction des suies (défini dans le paragraphe I.4.b), ce qui est un facteur d'incertitude important. On retrouve régulièrement supposée la valeur de Dalzell et Sarofim,  $m = 1,57 - 0.56i$ .

**Tableau 1.5 – Dépendance de la fraction volumique à la pression**

LA : Laser Absorption, SA : Scattering-Extinction, LII : Laser Induced Incandescence  
LS : Laser Scattering, SE-E : Spectral Emission - Extinction

Auteurs	Combustible	Type de flamme	Pression	Méthode	fv = f(P)
Flower et al. (1985)	Ethylène	Non précisé	1-2.5 atm	LA	$P^2$
Flower et Bowman (1987)	Ethylène	Flamme diffusion laminaire	1-5 atm	LA	$P^{1.2}$
Flower et al. (1988)	Ethylène	Flamme diffusion turbulente	1-8 atm	LA	$P^{1.4}$
Böhm et al. (1989)	Ethylène	Flamme plate	1-5 bar	SA	$P^2$
Böhm et al. (1989)	Benzène	Flamme plate	1-5 bar	SA	$P^2$
Young et al. (1994)	Kérosène	Flamme prémélangée turbulente	1-6.4 bar	LA	$P^{1.4}$
McCrain et Roberts (2005)	Méthane	Flamme prémélangée laminaire	1-2.5 bar	LII	$P^{1.2}$
McCrain et Roberts (2005)	Ethylène	Flamme prémélangée laminaire	1-2.5 bar	LII	$P^{1.7}$
Thomson et al. (2005)	Méthane	Flamme prémélangée laminaire	0.5-4 bar	ES-E	$P^2$

Flower propose une explication au phénomène observé : comme la densité est proportionnelle à la pression pour les jets réactifs mesurés, le contenu en carbone d'un volume de mesure donné s'accroît également proportionnellement à la pression ; par conséquent une conversion constante de ce carbone en suie produirait un accroissement en suies proportionnel à la pression.

La conclusion de cette étude est qu'une augmentation de pression accroît la formation des suies à un taux qui pourrait atteindre  $P^2$ . Intuitivement, le nombre accru de collisions, et donc les plus forts taux de réaction qui résultent de l'augmentation de pression semblent abonder dans ce sens. Cela suppose en effet l'induction d'un accroissement de la concentration en précurseurs.

A une pression supérieure à 8 atm, la formation des suies décroît, en augmentant le temps de séjour. On peut suggérer que cela résulte de plus fortes pertes radiatives, conduisant à des zones de formation de suie plus réduites.

Mais la pression peut également agir en facilitant la destruction des suies. Glassman et al. ont ainsi montré que le taux de masse brûlée (*burnout*) augmente avec la pression [Glassman et al., 1988].

## I. 5. b – Etudes portant sur la morphologie des suies

Les études portant sur la morphologie des suies produites à haute pression sont plus rares, du fait de la difficulté rencontrée pour prélever les particules dans ce type de systèmes. De plus, les observations rapportées par la littérature sont très variables.

On peut citer les travaux de Hofmann et al. sur des flammes laminaires pré-mélangées d'éthylène, pour des pressions allant de 1 à 10 bar [Hofmann et al., 2008]. Les suies analysées par prélèvement et observation microscopique en transmission, montrent des agrégats formés de nombreuses particules (le paramètre  $N_p$  n'a pas été étudié). Ils remarquent que la taille des particules semble dépendre de la température de flamme. C'est pourquoi les particules sont plus fines à 5 bars, où la température mesurée est plus forte qu'à 2 et 10 bar. Une évolution similaire du diamètre des monomères  $D_p$  est reportée. ( $D_p = 18$  nm à 2 et 10 bar,  $D_p = 11$  nm à 5 bar).

On retrouve ce comportement dans les travaux de Heidermann et al. (1999) sur des flammes laminaires pré-mélangées d'éthylène, mais à des pressions d'opération beaucoup plus fortes ( $P = 30-70$  bar). Le diamètre des particules primaires est déterminé par analyse microscopique sur des grilles de cuivre, sur lesquelles ont été observés des agrégats ramifiés. Pour des mêmes conditions de prélèvement, de 35 à 50 bar,  $D_p$  croît fortement (de 17.6 à 42.7 nm), puis il décroît jusqu'à atteindre 22 nm à 70 bar.

Enfin, Kim et al. ont prélevé des agrégats de suies dans des flammes laminaires d'éthylène pré-mélangées à l'hélium, pour des pressions allant de 1 à 8 bar [Kim et al., 2008]. Des photographies TEM sont présentées, qui ne sont pas analysées ensuite. Elles montrent des agrégats très ramifiés, dont on présente sur la figure 1.8 deux exemples qui correspondent à des pressions d'opération proches de celles que nous utiliserons dans nos mesures (voir paragraphe IV.1.a.).

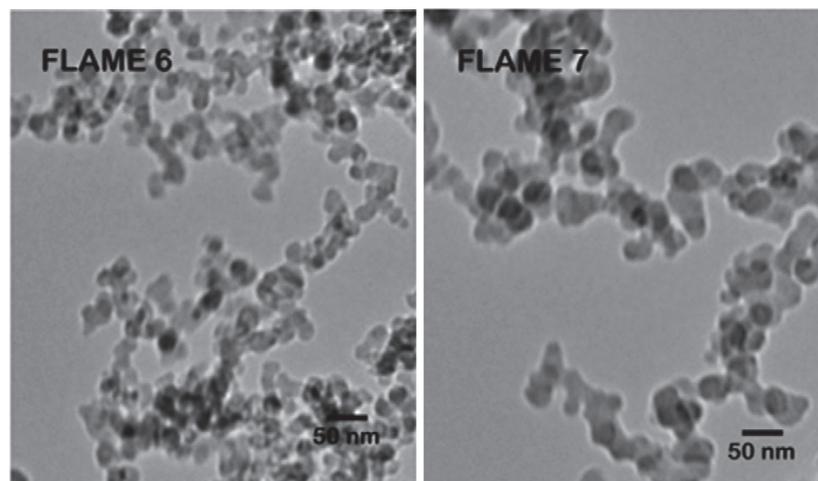


Figure 1.8 – Photographies TEM d'agrégats issus de flammes laminaires d'éthylène/hélium à haute pression, selon [Kim et al., 2008] – Flamme 6 :  $P = 2$  bar ; Flamme 7 :  $P = 4$  bar

Les études morphologiques des particules produites dans des chambres tubulaires, comme celle que nous avons réalisées dans ce travail (voir paragraphe II.2.c), sont rares. En particulier, nous n'avons pas trouvé d'analyse de suie produites par ce type de systèmes à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

Dans des conditions expérimentales différentes, Delhaye a analysé les particules de suies émises par des turboréacteurs d'avion [Delhaye, 2008]. La pression étant imposée par l'appareil, ces travaux ne montrent pas l'évolution des particules avec la pression. En revanche, ils présentent des distributions de taille de monomères après analyse de clichés de microscopie électronique à balayage et en transmission.

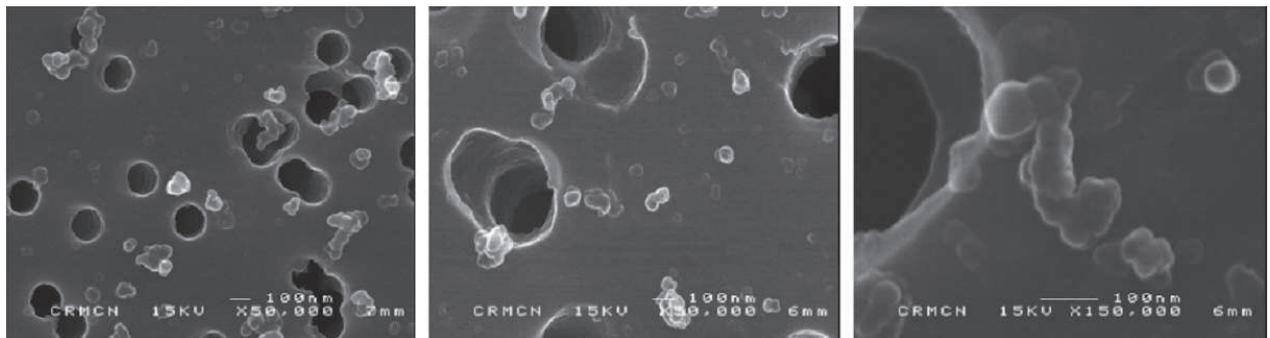


Figure 1.9 – Photographies MEB d'agrégats issus d'un turboréacteur d'avion CFM56-5C et déposés sur des membranes de polycarbonate [Delhaye, 2008]

La morphologie des agrégats semble clairement affectée par ce type de combustion : les particules présentées sont des agrégats de petite taille, composés d'un faible nombre de monomères. On en montre quelques exemples sur la figure 1.9. Les quantités d'échantillon collectées sont faibles : on peut imaginer que la forte dilution à laquelle sont soumises les particules explique leur faible agglomération.

Les monomères analysés dans cette étude sont de faible taille, de l'ordre de 20 nm en observation MEB et de 10 nm en observation MET. Nous reviendrons sur cette différence d'estimation entre les deux méthodes, dépendant du support choisi pour la déposition des particules (voir paragraphe IV.1.a.iii.).

## **II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

---

### **II. 1 - INTRODUCTION**

---

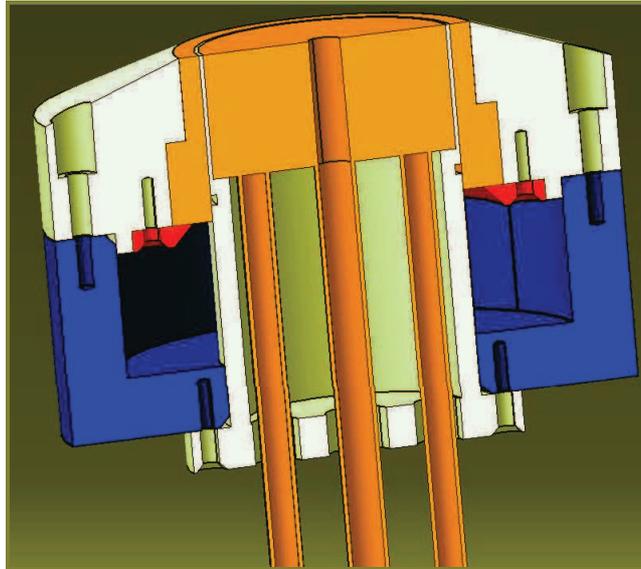
On présente ici l'ensemble des systèmes utilisés au cours de notre étude. Dans une première partie, on s'intéressera aux dispositifs utilisés pour la génération des suies. On décrira ensuite le fonctionnement des systèmes de mesure qui ont été utilisés pour caractériser les particules. Il s'agit en particulier du granulomètre SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), du TEOM (Tapped Element Oscillating Microbalance), du banc EXSCA (EXtinction / SCAttering) et du banc de turbidimétrie.

### **II. 2 - TYPES DE FLAMMES ETUDIEES**

---

#### **II. 2. a – Flammes laminaires de laboratoire**

Notre travail a d'abord porté sur l'étude de flammes de diffusion laminaires à pression atmosphérique. Même si l'objectif de ce travail est l'étude des suies produites par la combustion d'un spray de kérosène (ou de diester), nous avons souhaité également étudier une flamme d'éthylène qui servira de référence. En effet les flammes gazeuses ont été largement étudiées auparavant. La flamme d'éthylène permettra ainsi d'appuyer l'étude des flammes de kérosène et de diester.



**Figure 2.1 – Schéma descriptif de notre brûleur McKenna hybride pour les flammes laminaires**

Les trois flammes précitées sont produites dans le même brûleur, un McKenna hybride, dont le schéma de principe est présenté sur la figure 2.1. Celui-ci est constitué d'un poreux de bronze de 60 mm de diamètre, refroidi par une circulation d'eau, permettant la génération d'un écoulement d'air ou d'une flamme plate de méthane/air de débits respectif de 1,4 et 17,4 L.mn<sup>-1</sup>. Dans ce cas, la richesse de cette flamme pilote est fixée à 0,8. Ce poreux est percé en son centre d'un tube d'injection central par lequel sont introduits les combustibles gazeux ou liquides. Enfin, un poreux coannulaire de 5 mm d'épaisseur permet de générer une garde d'air, qui aide à stabiliser la flamme en l'isolant des fluctuations extérieures.

### II. 2. a. i. – Flamme d'éthylène

Dans le cas de cette flamme de diffusion, l'éthylène est introduit par le tube d'injection central sous forme gazeuse avec un débit de 1 L.mn<sup>-1</sup> alors que le poreux transporte un débit d'air de 27 L.mn<sup>-1</sup> servant à stabiliser la flamme. La flamme plate de méthane n'est donc pas initiée dans ce cas. Les suies, dans cette flamme, sont prélevées à 4 cm au-dessus du brûleur.

### II. 2. a. ii. – Flammes de kérosène et de di-ester

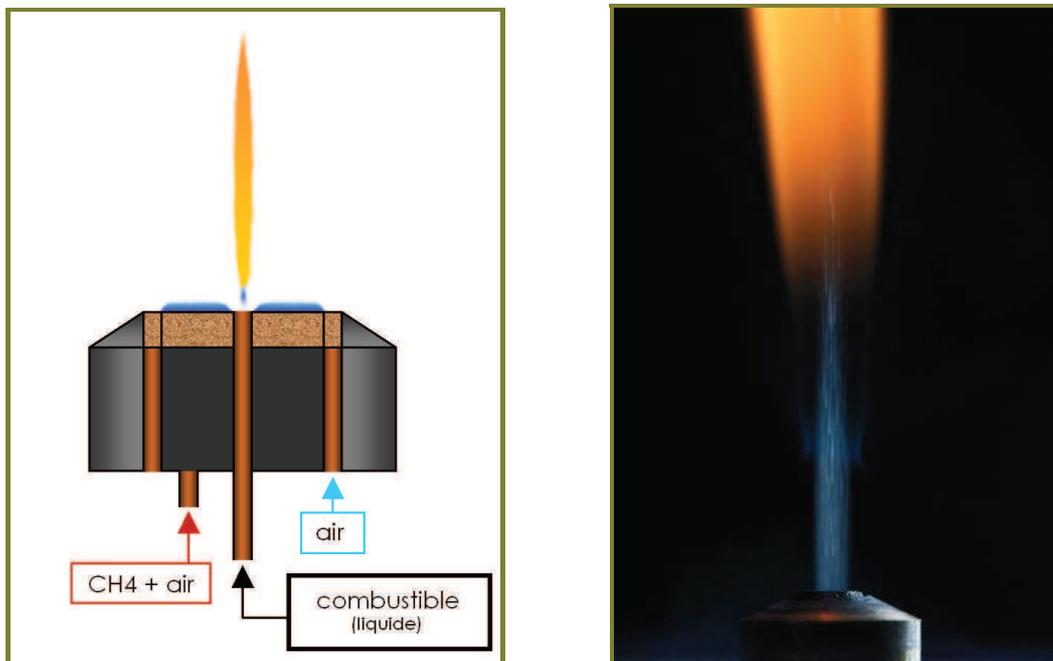
La particularité de ce brûleur est, dans le cas des combustibles liquides, qu'il permet une combustion sans pré-vaporisation initiale. Le combustible liquide arrive au centre du brûleur sous la forme d'un spray. La dispersion du carburant en gouttelettes fines permet en effet d'accroître la surface d'échange, et donc d'améliorer le taux de vaporisation.

La flamme plate de méthane/air est initiée pour apporter la température nécessaire à la vaporisation du spray et à l'inflammation permanente du jet d'hydrocarbure.

Ce type de combustion nécessite l'utilisation en amont d'un injecteur et d'une enceinte de mélange, qui seront détaillés dans le paragraphe suivant.

On peut observer sur la figure 2.2 le processus d'initiation de la combustion dans le cas particulier de telles flammes. La trace blanche matérialise la trajectoire des fines gouttelettes en sortie du brûleur ; comme on peut le constater, à mesure que l'on s'éloigne de la surface du brûleur, le spray s'affine du fait de l'évaporation progressive. A une certaine hauteur au-dessus du brûleur (environ 20 mm), une quantité suffisante de gaz évaporé peut être brûlée. On observe alors une zone de transition où la flamme, d'abord pauvre, s'enrichit et devient jaune (apparition des premières suies), et où les dernières gouttelettes s'évaporent et participent à la combustion.

Les suies ont été prélevées au-dessus de cette zone, pour éviter l'adjonction de gouttelettes de carburant au prélèvement. Nous avons donc effectué les prélèvements à 6 cm au-dessus du brûleur, ce qui correspond également à une hauteur de flamme de 4 cm à partir de l'apparition des premières suies.



**Figure 2.2 – Principe d'établissement des flammes laminaires de kérosène et de diester**  
**A droite : initiation d'une flamme de kérosène**

Cette configuration de brûleur a été utilisée avec du kérosène Jet-A1, carburant communément utilisé dans l'aviation, ainsi qu'avec de l'ester méthylique d'huile de colza pur. Dans la suite de ce manuscrit, on conservera l'appellation di-ester afin d'alléger l'écriture.

### II. 2. a. iii. – Système d'injection

L'injecteur que nous avons utilisé au cours de cette étude est un injecteur piézoélectrique commercialisé par Polyspray.

Ce système utilise les propriétés de piézoélectricité inverse, selon lesquelles un matériau spécifique (ici, de la céramique), lorsqu'il est soumis à un champ électrique, se déforme. Les impulsions électriques forcent un mouvement d'oscillation à haute fréquence (1,4 kHz) de la buse qui, recouverte de carburant, provoque l'atomisation de ce dernier. L'énergie ainsi apportée est convertie en énergie nécessaire à la création de surface (tension de surface) et permet l'obtention d'un spray fin de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . On présente une granulométrie Malvern du spray de kérosène, à température ambiante, sur la figure 2.3. Sur cette figure, les différentes séries correspondent à plusieurs instants différents, entre lesquels l'injection a été interrompue ; cela nous confirme la bonne reproductibilité du système d'injection. Contrairement aux sprays fins généralement issus de forces aérodynamiques entre un jet liquide et un jet gazeux à forte vitesse [Lemaire, 2009], la particularité de ce type d'injection est de pouvoir générer un spray fin de faible vitesse, indépendant de la vitesse d'entraînement produite par un éventuel écoulement gazeux co-courant.

L'utilisation d'un tel injecteur nécessite un apport en carburant régulé à très faible débit. Nous avons pour cela utilisé un régulateur de débit massique Cori-Flow, commercialisé par Bronkhorst, piloté informatiquement et pouvant fournir un débit maximum de 10  $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}$ . La réponse de ce système est indépendante de la pression amont.

Le débit envoyé à l'injecteur pour l'ensemble de nos mesures a été fixé à 2  $\text{g}\cdot\text{mn}^{-1}$ . Il a été constaté qu'une augmentation de 20 % de ce débit n'induisait pas de variation significative de la structure de la flamme. Il s'agit du débit le plus faible qui permettait d'assurer la combustion, tout en évitant de saturer l'injecteur ultrasonique.

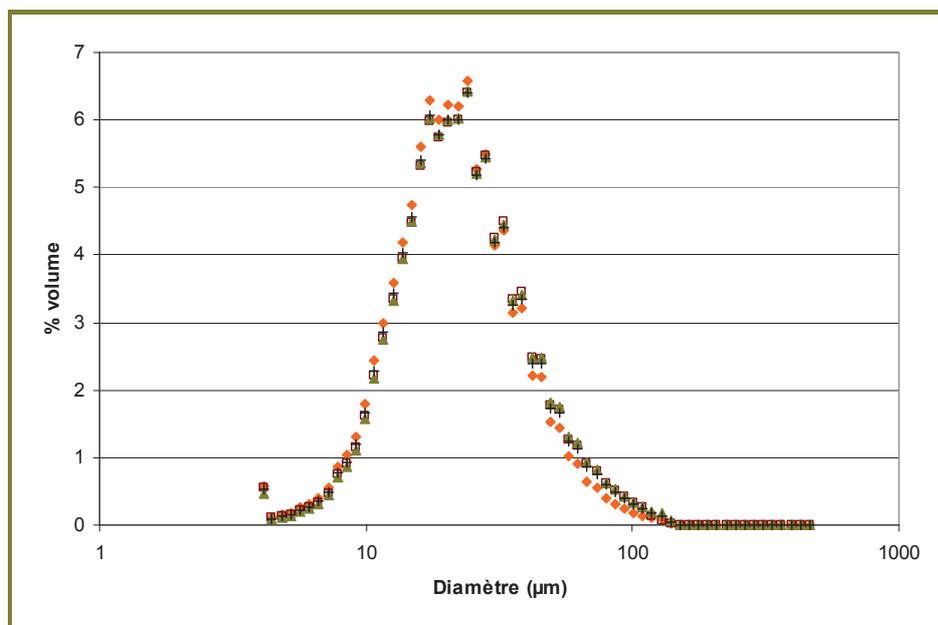


Figure 2.3 – Granulométrie Malvern du kérosène en sortie du brûleur

Le spray ainsi formé est entraîné en sortie de brûleur par un faible débit d'air, après pré-mélange dans une enceinte en plexiglas prévue à cet effet (voire figure 2.4). L'écoulement d'air exploité est régulé par un contrôleur de débit Bronkhorst El-Flow, d'une capacité maximale de 3 nL.mn<sup>-1</sup>. Le débit d'air a été fixé à 0.6 nL.mn<sup>-1</sup>.

L'enceinte de plexiglas, quant à elle, est configurée de manière à limiter les recirculations qui pourraient renvoyer le liquide vers l'injecteur. Ce dernier est enchâssé dans une section réduite, par laquelle passe également l'air d'entraînement, afin d'éviter que du carburant ne s'écoule vers ses électrodes.

Seule une faible part du débit effectivement injecté sous forme de spray participe à la combustion. La majeure partie en est en effet perdue par impaction au niveau des parois et par gravité. Elle s'écoule alors dans les voies prévues pour récolter les excès de liquide. Par pesée de ces excès, le débit de kérosène effectivement brûlé a été estimé à 0,4 g.mn<sup>-1</sup>. Nous avons travaillé avec le même débit pour le diester.

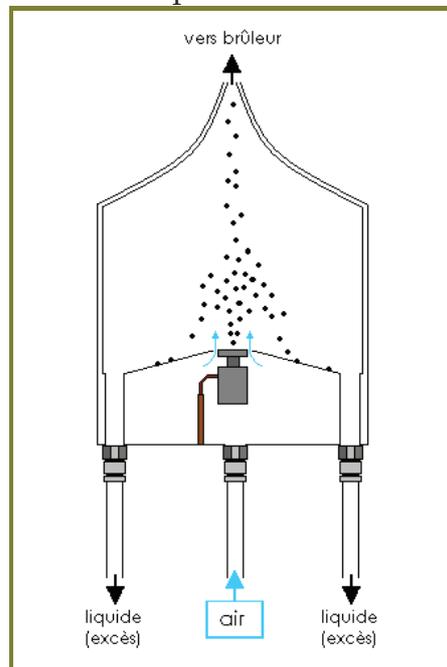


Figure 2.4 – Système d'injection du carburant liquide en amont du brûleur

## II. 2. b – Flamme gazeuse en chambre de combustion laminaire à pression variable

Une étude a également été entreprise sur une flamme laminaire d'éthylène, stabilisée dans une chambre de combustion, réalisée au laboratoire DLR à Stuttgart. La configuration du brûleur autorise un fonctionnement sous atmosphère pressurisée. Les mesures conduites peuvent donc mettre en valeur les effets de la pression sur les suies produites dans cette flamme, proche de celle étudiée à pression atmosphérique au laboratoire CORIA.

Le brûleur de cette chambre est un McKenna, au centre duquel est injecté l'éthylène, par l'intermédiaire d'un poreux en bronze de 41.3 mm de diamètre. Un anneau poreux d'1 mm d'épaisseur, dans lequel brûle une flamme pauvre d'éthylène, entoure cette zone centrale ; cette flamme supplémentaire a pour but de réduire l'oxydation et les pertes radiatives au front de flamme, en protégeant la flamme centrale de l'air extérieur. Enfin, ces deux flammes sont entourées d'un coflow d'air de 150 mm de diamètre. Ce système est présenté sur la figure 2.5, ainsi que l'aspect des flammes étudiées.

L'ensemble est placé dans une chambre de combustion, refroidie à l'eau et fournissant des accès optiques.

La pression au sein de la chambre peut-être changée en faisant varier les débits de gaz injectés, mais également en réduisant le diamètre de l'orifice de sortie des gaz brûlés. Ce système a été plus largement décrit par Tsurikov et al. (2005).

Une sonde de prélèvement (visible sur la photographie de la figure 2.5) permet de recueillir les suies directement au sein de la flamme.

La configuration du système ne permet pas de collecter les suies à pression atmosphérique, ce qui n'est possible que lorsque la pression dans la chambre pousse l'écoulement vers l'extérieur. Les mesures sur ce brûleur ont donc été effectuées à des pressions de 3 et 5 bars uniquement, pour des richesses correspondant à des flammes stables déjà étudiées par Tsurikov et al. (2005).

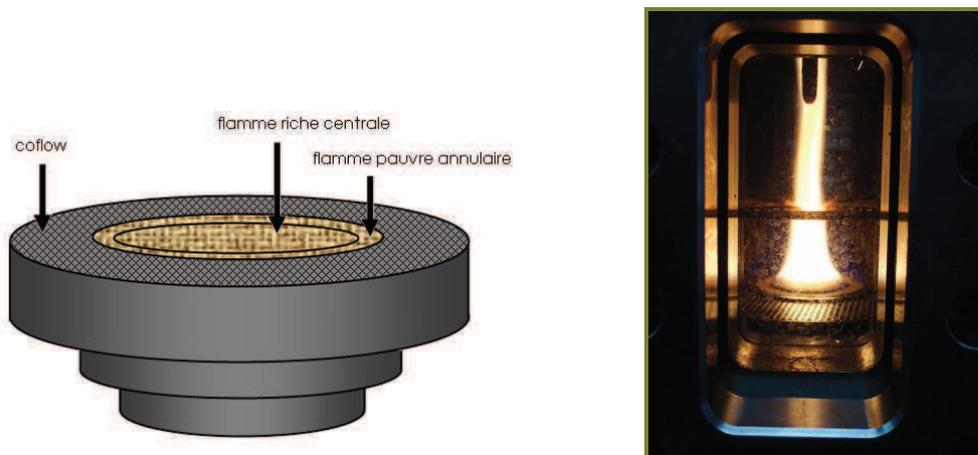


Figure 2.5 – Schéma de principe du brûleur McKenna pour les flammes d'éthylène à pression variable  
A droite : flamme d'éthylène sous une pression  $P = 3$  bars

## II. 2. c – Flamme turbulente de kérosène initiée dans une chambre tubulaire

Enfin, des mesures ont été conduites dans une chambre tubulaire à pression variable alimentée en kérosène Jet-A1 (même carburant que celui utilisé dans le paragraphe II.2.a.ii), afin de comparer les suies issues de notre flamme laminaire de kérosène à celles produites dans un système plus proche des conditions aéronautiques.

Il ne s'agit pas à proprement parler de conditions aéronautiques : le prélèvement des suies s'avère en effet très délicat en sortie de moteurs d'avion, du fait des contraintes de turbulence générées par leur mode d'opération. De telles caractérisations sont donc rares et partielles. [Wey, 2006 ; Anderson, 2005 ; Delhay, 2007]

Il nous est donc apparu cohérent d'utiliser un tel système qui, s'il n'est représentatif ni des conditions de vol, ni des ordres de grandeurs de pressions et de températures observées dans les moteurs d'avion, permet toutefois d'analyser l'effet du mode de combustion turbulent mis en jeu dans de telles structures. Des analyses sur des chambres de combustion similaires ont été conduites par Popovitcheva et al. (2000) et Ferry et al. (2002).

La chambre tubulaire utilisée pour cette étude a été développée lors de la thèse de Vauchelles [Vauchelles, 2004], au sein du laboratoire CORIA.

Le schéma de principe de l'installation est présenté sur la figure 2.6. Plusieurs paramètres peuvent être contrôlés indépendamment. Le spray de kérosène est injecté par un gicleur dans la chambre, avec un débit que l'on maintient à 0,5 g/s. Les débits d'air de combustion et de dilution sont pilotés par des régulateurs de débit massique. Il est donc possible de contrôler la richesse de la flamme, mais également la dilution, en prenant garde toutefois à rééquilibrer les conditions de combustion et à maintenir une température de sortie inférieure à 800°C pour préserver le système.

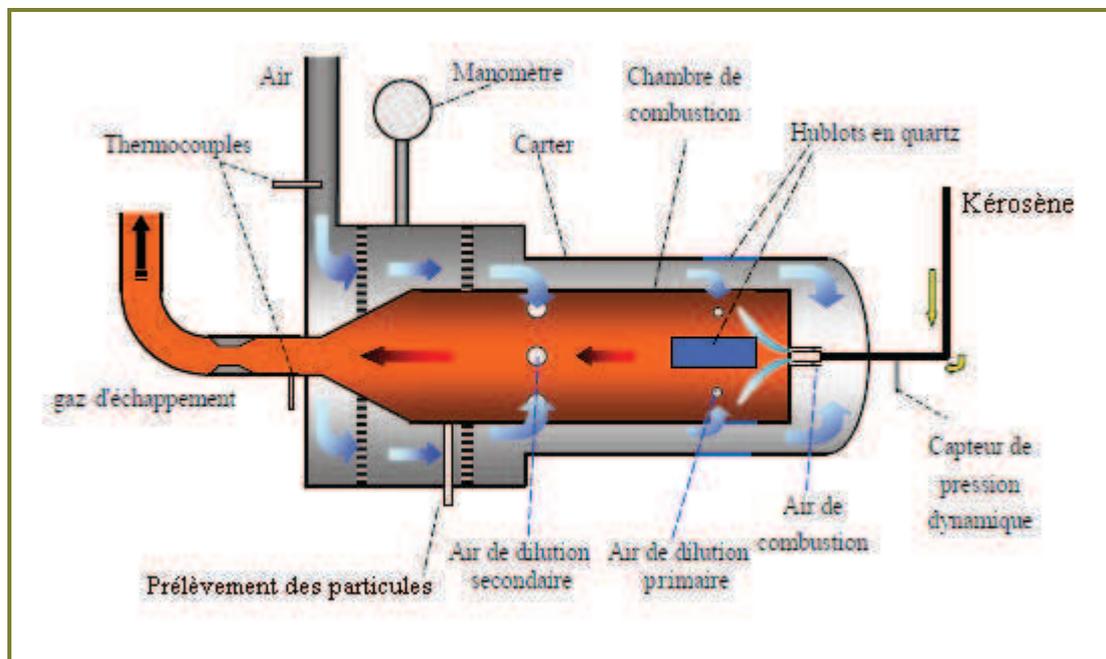


Figure 2.6 – Schéma de principe de la chambre de combustion tubulaire [Vauchelles, 2004]

L'air pénètre dans la chambre de combustion par trois régions distinctes. Une première partie de l'air entre dans la chambre de combustion par la zone de dilution. Cette

dilution est créée par 6 orifices de diamètre de 8 mm situés à 145 mm de l'injecteur. La majorité de l'air (environ 53%) passe par ces orifices. La deuxième partie constitue l'air secondaire (environ 15% du total). L'écoulement d'air secondaire est assuré par 4 orifices d'un diamètre de 5.2 mm à une distance de 36 mm de l'injecteur. Le reste de l'air alimente l'injecteur (environ 32%).

Pour des raisons de configuration, le prélèvement des suies est effectué après la deuxième zone de dilution. Pour une richesse constante, nous avons balayé des pressions absolues allant de 1,2 à 3,0 bar pour isoler les effets de la pression sur les particules de suie. Durant ces manipulations, le débit d'injection  $Q_{inj}$  a été maintenu à  $14 \text{ g.s}^{-1}$ , et le débit de dilution primaire  $Q_{dil}$  à  $30 \text{ g.s}^{-1}$ . Ces résultats seront présentés dans le chapitre IV. Il est à noter que les faibles concentrations et diamètres d'agrégats mis en jeu ont rendu impossibles les mesures optiques. Les échantillons induisaient des intensités éteintes et diffusées en deçà de la sensibilité des capteurs. Néanmoins, nous présenterons quelques résultats granulométriques et morphologiques des suies générées par ce dispositif.



Figure 2.7 – Chambre de combustion tubulaire en fonctionnement

## II. 3 - PRELEVEMENT ET DILUTION DE L'AEROSOL

---

Notre étude repose sur l'analyse ex-situ des particules en sortie des divers systèmes de combustion. La difficulté majeure de ce type de travaux est d'effectuer un prélèvement représentatif de ces conditions de combustion. On souhaite donc limiter autant que possible les artefacts qui interviennent au cours de l'acheminement des suies jusqu'aux différents appareils de mesures.

L'idéal serait bien entendu de pouvoir analyser les suies telles qu'elles sont dans la flamme, mais l'utilisation du prélèvement engendre des changements de conditions

(température, pression...) irréversibles. Ces limitations sont cependant inévitables lorsque l'on souhaite réaliser des analyses métrologiques des particules formées, la majorité des appareils de mesure fonctionnant exclusivement à pression atmosphérique et température ambiante. Afin de réduire au maximum ces différences entre les conditions de flamme et les conditions ex-situ, l'utilisation d'un système de dilution adapté est fondamentale, car elle permet de stopper les réactions de condensation et d'agglomération au sein de la ligne de prélèvement.

Par ailleurs, le choix d'un dispositif de prélèvement contrôlé permet de garantir la stabilité de l'échantillon au cours du temps, afin d'assurer la cohérence des mesures effectuées par les différents systèmes lors d'un prélèvement.

## II. 3. a - Système de dilution DEKATI FPS-4000

Afin de prélever les suies issues de notre brûleur laminaire (éthylène, kérosène et di-ester), notre choix s'est porté sur le Fine Particle Sampler 4000 commercialisé par la société DEKATI, qui permet de régler le facteur de dilution entre 10 et 100, pour des températures de prélèvement pouvant atteindre 300°C. Ce dispositif est également celui employé par Ouf [2006].

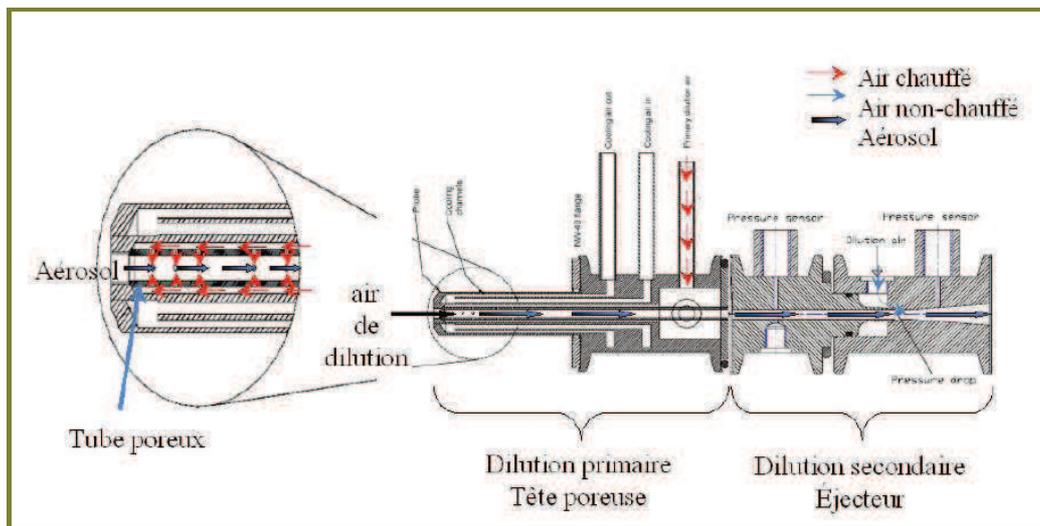


Figure 2.8 – Schéma explicatif du système de prélèvement FPS-4000

Ce dispositif est constitué de deux étages de dilution. La première est une dilution à chaud, réalisée par le mélange de l'aérosol et d'un débit d'air filtré et chauffé, introduit à travers un tube poreux. La dilution à chaud est nécessaire pour maintenir l'échantillon à une température suffisante, afin d'éviter la condensation de la vapeur d'eau autour des particules. Dans le même temps, elle permet de diminuer la concentration, mais aussi de figer chimiquement l'aérosol.

La seconde dilution, dont le principe repose sur l'utilisation d'un venturi, est une dilution à froid de type éjecteur. C'est cette dilution secondaire qui crée l'aspiration de l'aérosol à l'entrée de la sonde et en impose le débit. L'air injecté en amont du venturi génère une dépression en son col ; de la différence de pression entre l'entrée et la sortie découle l'aspiration. Cette dernière dilution se faisant avec de l'air froid, elle permet de ramener l'aérosol dilué à la température ambiante.

Ce système n'est pas conçu pour fonctionner directement dans les flammes, mais plutôt dans les fumées ; aussi, un embout spécial en céramique lui a été adapté. Celui-ci est visible sur la figure 2.8, qui donne un exemple du prélèvement dans une flamme de kérosène. Les flammes laminaires à pression atmosphérique étant étudiées par pompage direct dans la flamme, les concentrations en particules sont très fortes. C'est pourquoi l'ensemble des prélèvements a été effectué avec un facteur de dilution de 100.

En aval de cet appareil, un dessiccateur permet d'absorber les traces d'eau encore présentes dans l'écoulement, pour prévenir des erreurs de mesures dans les différents appareils.



Figure 2.9 – Prélèvement avec le FPS-4000 dans une flamme de kérosène

### II. 3. b - Système de dilution DEKATI DI-1000

Les suies issues des chambres à pression variable (éthylène laminaire et kérosène turbulent) sont prélevées dans les fumées et déjà fortement diluées par l'air injecté dans les systèmes. Ainsi, les concentrations rencontrées sont plus faibles. Par ailleurs, la contrainte, inhérente à ces chambres de combustion, de recueillement des fumées par l'intermédiaire d'une canne de prélèvement interne au système, impose d'insérer le dispositif de dilution dans une ligne de dilution fermée. C'est pourquoi, dans ce cas, notre choix s'est porté sur un diluteur commercial, le DI-1000 de DEKATI, moins encombrant et plus maniable que le FPS-4000. Ce diluteur à froid, dont le principe est présenté sur la figure 2.10, possède un facteur de dilution constant de 10.

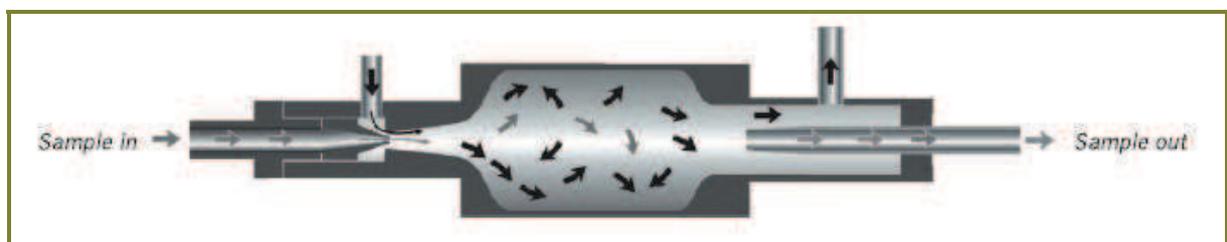


Figure 2.10 – Schéma de principe du système de dilution Dekati DI-1000

Le système fonctionne selon le même principe venturi que la chambre de dilution secondaire du FPS-4000, par introduction d'un débit d'air filtré et non chauffé en amont du venturi.

La dilution imposée à un facteur de 10 est une contrainte supplémentaire, qui s'est cependant bien adaptée à nos besoins lors des campagnes de mesures.

L'utilisation d'un tel système, à température ambiante, rend par contre indispensable l'utilisation d'une ligne chauffée placée au plus près possible du diluteur en aval, afin de maintenir l'écoulement de l'aérosol au dessus du point de rosée et d'éviter la condensation des vapeurs d'eau autour des particules. Cet écoulement est ensuite asséché à l'aide d'un dessiccateur avant toute mesure. Le dessiccateur est un accessoire utilisé fréquemment pour sécher et éliminer les vapeurs d'eau des aérosols. Il comprend un extracteur amovible permettant de recueillir de grosses gouttes d'eau. Les matériaux dessicatifs à l'entour du chemin d'écoulement de l'aérosol permet d'éliminer le surplus d'humidité grâce à une méthode de capture par diffusion. Comme l'aérosol n'entre pas en contact avec le matériau dessicatif, on ne constate qu'une faible perte de particules.

L'association de ces trois éléments permet de s'affranchir de la condensation et de l'agglomération dans la ligne.

## **II. 4 - GRANULOMETRE A PRESSION ATMOSPHERIQUE : LE SMPS**

---

Le SMPS (pour Scanning Mobility Particle Sizer) est un granulomètre permettant de mesurer les distributions de taille d'aérosols submicroniques, basé sur l'analyse de la mobilité électrique des particules (que nous avons évoquée au paragraphe I.3.c.ii).

L'appareil se compose de deux éléments : un classificateur électrostatique et un compteur de particules à noyaux de condensation (voir figure 2.11).

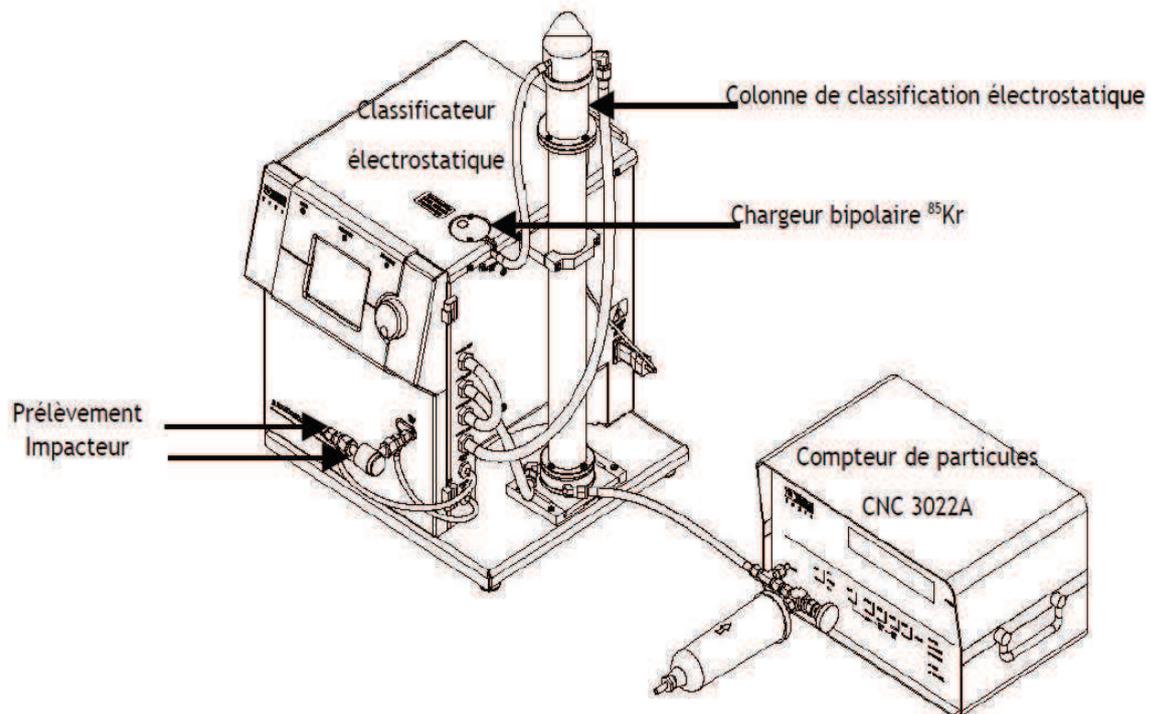


Figure 2.11 – Schéma descriptif du SMPS

L'aérosol submicronique polydispersé entre d'abord dans un chargeur bipolaire radioactif, établissant un niveau de charges d'équilibre bipolaire sur les particules.

Presque toutes les particules reçoivent alors soit une charge positive, soit une charge négative, soit une charge nulle. Les particules sont ensuite acheminées dans une colonne DMA (pour Differential Mobility Analyser) et sont séparées en fonction de leur mobilité électrique.

## II. 4. a – Rappels sur la mobilité électrique

On rappelle ici, en les précisant, les relations que nous avons introduites au paragraphe I.3.c.ii ; en effet, celles-ci sont très importantes dans l'analyse des données SMPS.

Considérons une particule de charge  $q$  qui évolue dans un champ électrique de force  $E$ . Cette particule subit alors une force électrique  $F$  telle que :

$$F = q.E \quad \text{Équation 2.1}$$

Si la particule porte un nombre limité de charges, elle finit par atteindre une vitesse de migration limite, lorsque la force de traînée et la force électrostatique sont en équilibre :

$$v_{TE} = N.e.B.E = Z_p.E \quad \text{Équation 2.2}$$

avec : N : nombre de charges élémentaires portées par la particule  
e : charge élémentaire ( $e = 1,609.10^{-19}$  C)  
B : mobilité dynamique de la particule  
 $Z_p$  : mobilité électrique de la particule

La mobilité dynamique est telle que :

$$B = \frac{C_c}{3.\pi.\mu.D_m} \quad \text{Équation 2.3}$$

avec :  $\mu$  : viscosité dynamique du gaz ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )  
 $D_m$  : Diamètre de mobilité de la particule (m)

La mobilité électrique  $Z_p$  est alors telle que :

$$Z_p = \frac{v_{TE}}{E} = N.e.B = \frac{N.e.C_c}{3.\pi.\mu.D_m} \quad \text{Équation 2.4}$$

Cette relation met en évidence le fait que plus les particules sont petites, plus leur mobilité électrique est grande. Il est important de se rappeler que dans le cas des particules de suie, le diamètre mesuré est un diamètre de mobilité équivalent (c'est-à-dire le diamètre de la sphère qui aurait un comportement identique dans le champ électrique considéré), que l'on note  $D_m$  pour simplifier l'écriture.

## II. 4. b – Le classificateur et la sélection de particules

Une particule soumise à un champ électrique se déplace selon sa mobilité électrique  $Z_p$ , qui est fonction du diamètre de la particule. En faisant passer l'aérosol polydispersé dans un champ électrique continu au sein d'une colonne (le classificateur), on peut donc sélectionner une gamme de taille déterminée qui correspond à une certaine mobilité électrique. Faire varier le champ électrique permet ensuite de sélectionner une autre classe de diamètres, et ce pour l'ensemble des classes présentes dans l'aérosol. Le principe du classificateur est d'exploiter l'effet de compétition qui existe entre la force de traînée des particules et la force électrostatique imposée.

La relation suivante relie le champ électrique imposé dans la colonne et le diamètre des particules qui en sortiront :

$$\frac{D_m}{C_c} = \frac{2.N.e.\bar{V}.L_c}{3.\mu.q_{sh}.\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad \text{Équation 2.5}$$

- Avec :  $\bar{V}$     Potentiel électrique moyen sur le cylindre interne (V)  
 $L_c$     Longueur de la colonne (m)  
 $q_{sh}$     débit d'air à l'entrée du classificateur ( $m^3.s^{-1}$ )  
 $r_1$     rayon intérieur de l'espace annulaire (m)  
 $r_2$     rayon extérieur de l'espace annulaire (m)

Le but du classificateur électrostatique est donc d'isoler tour à tour les gammes de taille submicroniques contenues dans l'aérosol polydispersé entrant. Son principe de fonctionnement est présenté sur la figure 2.12.

Dans le classificateur électrostatique, l'aérosol entre dans un chargeur bipolaire Kr-85, qui expose l'aérosol à de fortes concentrations d'ions bipolaires. Les particules sont soumises à de nombreuses collisions dues au mouvement thermique aléatoire des ions. Elles atteignent rapidement un état d'équilibre dans lequel elles portent une distribution de charges bipolaires. L'aérosol à la sortie du chargeur est globalement neutre et passe dans la colonne, où lui est appliqué un champ électrique qui est choisi de telle sorte qu'une classe de taille connue de particules soit déviée jusqu'à la hauteur de l'ouverture de collection dans la colonne DMA. En sortie du DMA, on a donc un aérosol monodispersé, représentant une classe de taille, qui est ensuite envoyé dans le compteur à noyaux de condensation, afin de mesurer sa concentration en nombre. Dans nos conditions d'opération, on peut alors balayer l'ensemble des gammes de tailles entre 15 et 660 nm.

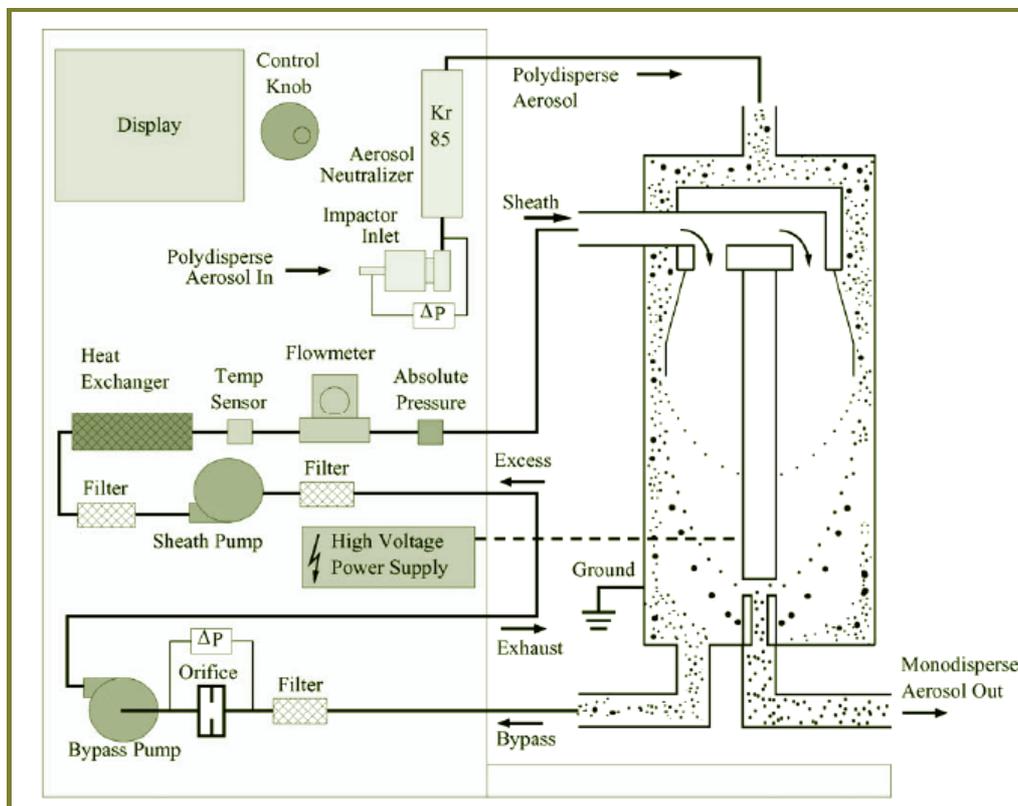


Figure 2.12 – Schéma descriptif de l'analyseur de mobilité électrique (DMA)

## II. 4. c – Le compteur à noyaux de condensation

Lorsque les particules monodispersées sortent de la colonne du DMA, elle sont comptées dans le compteur à noyaux de condensation, dont le schéma descriptif est présenté sur la figure 2.13. Le comptage est basé sur la mesure de la lumière diffusée par les particules dans l'appareil, ce qui nécessite de les grossir préalablement à l'aide de vapeurs de butanol. Pour cela, l'aérosol passe au-dessus d'une cuve chauffée saturée en butanol, que l'on fait ensuite se condenser autour des particules par passage dans un condenseur. Les particules ainsi grossies ont un diamètre d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ , qui permet le comptage optique des signaux diffusés par chaque particule passant devant la source laser interne à l'appareil. Ce processus de comptage est évidemment indépendant de l'intensité du signal diffusé. Il est important de comprendre que le nombre estimé par le compteur est indépendant de la taille des particules, celle-ci étant estimée par le classificateur, mais aussi de leur propriétés optiques.

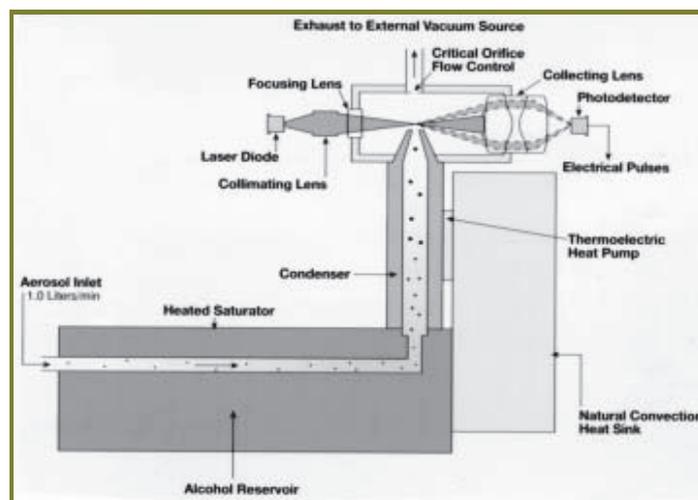


Figure 2.13 – Schéma descriptif du compteur à noyaux de condensation (CNC)

## II. 4. d – Impacteur d'entrée du SMPS

A l'entrée du SMPS est installé un impacteur aérodynamique, dont le principe est présenté sur la figure 2.14. Celui-ci a pour vocation de stopper avant la mesure les particules les plus grosses, qui pourraient porter plusieurs charges. C'est donc cet élément qui impose le diamètre maximum mesuré par le SMPS.

Les particules entrent dans l'impacteur par le nez d'impaction et se voient imposer ensuite un brusque changement de direction ( $90^\circ$ ). Lors de ce changement d'orientation de l'écoulement, les particules les plus grosses, qui ont une inertie plus forte, vont venir s'impacter sur le plateau présent en sortie du nez d'impaction. Les particules plus petites, qui ont une inertie plus faible, suivent les lignes de courant et ne sont pas stoppées.

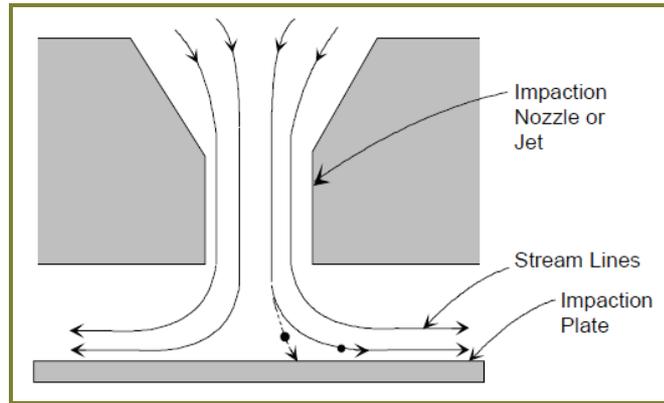


Figure 2.14 – Principe de l'impacteur aérodynamique à l'entrée du SMPS

Il existe donc un diamètre maximum au-delà duquel les particules s'impactent sur le plateau. Ce diamètre, appelé diamètre de coupure  $D_{50}$ , dépend des distances caractéristiques et de la vitesse de l'écoulement dans l'impacteur, ainsi que des propriétés du gaz. Dans notre cas, ce diamètre de coupure est de  $0.7 \mu\text{m}$  et se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$D_{50} = \sqrt{\frac{9 \cdot \pi \cdot Stk \cdot \mu \cdot W^3}{4 \cdot \rho_p \cdot C_c \cdot Q}} \quad \text{Équation 2.6}$$

Avec :

- V : vitesse moyenne dans le nez d'impaction ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $\mu$  : viscosité du gaz ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
- W : diamètre du nez d'impaction (m)
- $\rho_p$  : masse volumique de la particule ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
- $C_c$  : coefficient de Cunningham
- Q : débit volumétrique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$$Stk : \text{nombre de Stokes, } Stk = \frac{\rho_p \cdot D^2 \cdot V \cdot C_c}{9 \cdot \mu \cdot W}$$

On peut remarquer que ce diamètre de coupure est estimé à partir de considérations aérodynamiques, ce qui, pour des particules de type agrégat fractal, est différent du diamètre utilisé ensuite par le SMPS, c'est-à-dire le diamètre de mobilité électrique (voir discussion sur les différents diamètres dans le chapitre I). Concrètement, il apparait que la coupure en diamètre de mobilité effectuée par cet impacteur agit sur les suies à un diamètre bien supérieur au diamètre maximum mesurable par le SMPS.

## II. 5 – ANALYSE PONDERALE DES AEROSOLS : LE TEOM

---

### II. 5. a – Introduction aux mesures de masse

Nous verrons plus loin que les distributions de taille (SMPS) peuvent, sous réserve de la prise en compte de la morphologie fractale et de la masse volumique des particules, aboutir à l'estimation de la fraction massique de l'aérosol étudié. Cependant, nous avons souhaité ajouter à nos différents dispositifs de mesure une mesure directe de la fraction massique des suies qui sont analysées, indépendante de leur morphologie complexe. En outre, cette mesure servira, comme nous le verrons plus tard, à valider les autres diagnostics utilisés.

## II. 5. b – Analyse pondérale en temps réel : le TEOM

La mesure de masse par le TEOM (pour Tapered Element Oscillating Microbalance) repose sur le principe d'une microbalance inertielle, en utilisant un élément conique oscillant à sa fréquence naturelle. Cet élément oscillant est creux, avec une extrémité fixe et l'autre pouvant osciller librement. Un filtre est monté sur l'extrémité libre. L'ensemble est soumis à un écoulement contrôlé et oscille à sa fréquence naturelle ( $\approx 250$  Hz), qui dépend des caractéristiques physiques de l'élément conique et de la masse du filtre. Le flux de particule prélevé, aspiré par une pompe connectée à la base de la microbalance, passe à travers le couple filtre/élément oscillant avec un débit de  $3 \text{ L.mn}^{-1}$ , régulé par un débitmètre massique. On présente le schéma de principe de l'appareil sur la figure 2.15.

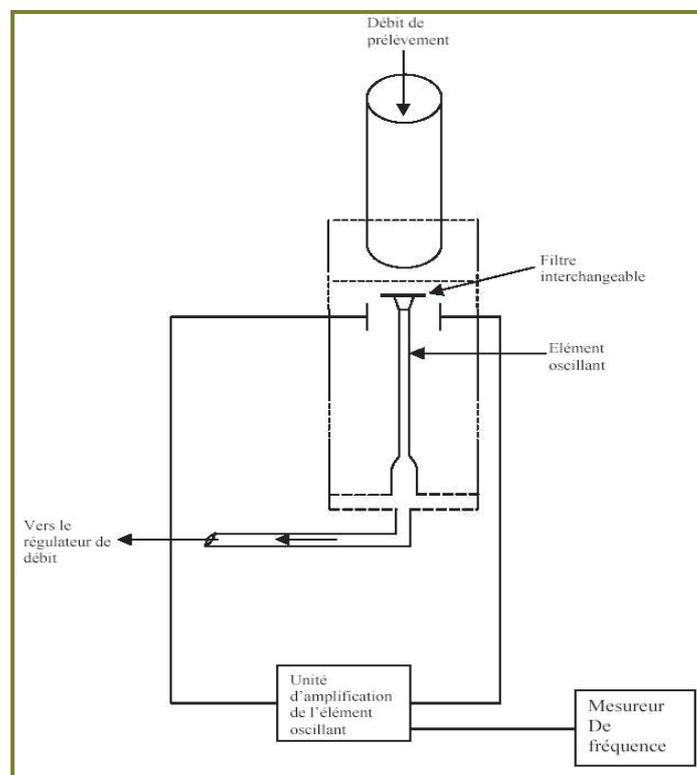


Figure 2.15 – Schéma de principe du TEOM

Lorsque la masse du filtre augmente avec la déposition de particules sur sa surface, il en résulte une diminution de la fréquence d'oscillation. Cette variation de fréquence est mesurée en continu et convertie en variation de masse. Ainsi, le TEOM peut détecter des variations de masse aussi faibles que 10 ng.

On peut établir une relation entre la variation de la masse  $\Delta m$  et celle de la fréquence ( $f_1 - f_0$ ) :

$$\Delta m = K_0 \left( \frac{1}{f_1^2 - f_0^2} \right) \quad \text{Équation 2.7}$$

Dans cette relation,  $K_0$  est la constante spécifique d'élasticité, incluant la conversion en masse. On peut facilement déterminer cette constante en mesurant la fréquence d'oscillation de l'élément conique à vide, puis avec un filtre de référence, dont la masse est connue.

Le prélèvement peut être chauffé jusqu'à 75°C avant filtration. Classiquement, on chauffe l'ensemble filtre et microbalance à 50°C, pour éliminer les risques de condensation de la vapeur d'eau et désorber les volatils.

Le débit d'air filtré est maintenu constant par un régulateur de débit à 3 L.mn<sup>-1</sup>.

## II. 6 – ANALYSE DES SUIES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

---

### II. 6. a – Etat de l'art des méthodes de prélèvement existantes

Nous présentons dans cette section les deux principales méthodes de prélèvement des suies utilisées pour leur observation au microscope électronique.

La méthode la plus répandue repose sur le principe de thermophorèse. Lorsque des particules sont dans un gaz où il existe un gradient thermique, elles se déplacent toujours des hautes vers les basses températures. Ce phénomène peut être appliqué au prélèvement de suies en insérant une surface froide au sein de l'environnement chaud où se trouve les particules. On retrouve cette méthode dans de nombreux travaux, à pression atmosphérique comme dans des conditions de pression élevée [Megaridis et Dobbins, 1987 ; Köylü et Faeth, 1995 ; Sorensen et Feke, 1996 ; Hu et al., 2003 ; Manzello et al., 2007].

La sonde thermophorétique est composée d'une micro-grille (Formvar-carbon Agar Scientific S162-200 meshes) de cuivre recouverte par une membrane de carbone qui est rapidement insérée dans la flamme à l'aide d'un dispositif à air comprimé, pendant une durée de quelques millisecondes afin d'éviter de surcharger la grille ou de l'endommager.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de prélever les particules directement dans les flammes. Elle se révèle donc adaptée pour déterminer des paramètres morphologiques reliés à des mesures optiques in situ. Cependant, on peut se demander si son utilisation est réellement représentative, dans la mesure où on ne connaît pas exactement les phénomènes qui ont lieu lors du retour de la sonde à l'extérieur de la flamme. De plus, la diffusion thermophorétique peut privilégier le dépôt des particules en fonction de leur taille, si bien qu'une distribution de taille des particules reposant sur l'analyse microscopique n'est pas nécessairement représentative de la distribution de ces particules au sein de la flamme.

Pour les analyses qui seront menées dans ce travail, la morphologie de l'aérosol étudié doit correspondre à la morphologie des particules après prélèvement, à l'endroit même où l'ensemble des diagnostics sont effectués, dans le banc de mesures optiques. Comme la température de l'aérosol après prélèvement est réduite à la température ambiante, le faible gradient thermique implique que la thermophorèse n'est plus adaptée pour la collecte des suies. C'est la raison pour laquelle une autre méthode est utilisée dans ce travail.

La seconde méthode exploite le phénomène de filtration. Le principe est d'introduire dans l'écoulement un filtre ou une grille de microscope pendant quelques secondes, de telle sorte que les particules s'impactent sur la paroi en quantité suffisante. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les observations des aérosols rencontrés dans l'atmosphère a également été utilisée pour les suies, par exemple, par Sorensen et Feke (1996) et Ouf (2006).

## II. 6. b – Dispositif de prélèvement utilisé dans cette étude

Le choix du support employé pour déposer les particules s'est porté sur un filtre à orifices calibrés (NUCLEPORE), déjà utilisé dans les travaux de Ouf (2006). Il s'agit d'une membrane de polycarbonate de 47 mm de diamètre, avec un diamètre de pores de 0,8  $\mu\text{m}$  (Whatman). En effet, les dimensions de ces filtres les rendent plus faciles à manipuler quand un grand nombre de prélèvements est effectué, comme c'est le cas dans notre étude.

La durée de prélèvement doit être déterminée en fonction de la concentration des particules observées (distributions de taille SMPS). Pour une concentration de  $10^7$  particules par  $\text{cm}^3$ , vu la faible taille de nos particules, un temps de prélèvement de 10 à 15 secondes s'avère adapté. L'inconvénient principal du prélèvement par filtration est que, lorsque l'on insère le support dans l'écoulement, les plus fines particules peuvent suivre les lignes de courant, et donc ne pas se déposer.

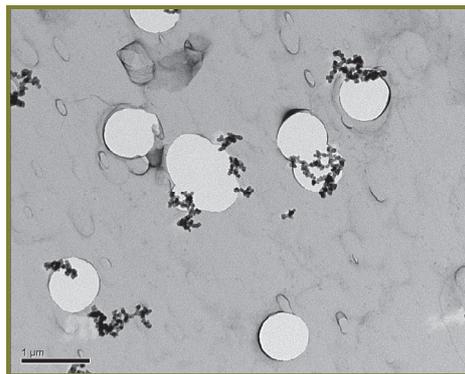


Figure 2.16 – Surface d'une filtre NUCLEPORE observé au MET

L'utilisation de ces membranes suppose par ailleurs un traitement avant observation microscopique, ce qui n'est pas le cas des grilles. Les membranes sont métallisées puis déposés sur des grilles de microscopie électronique. L'extraction du prélèvement est effectué sous un flux de chloroforme et les filtres de polycarbonate sont

alors dissous. L'échantillon observé au microscope est alors composé d'une couche de graphite, des agrégats de suies et d'une fine couche de filtre, dont les pores sont encore visibles (les zones blanches sur la figure 2.16).

## II. 7 – MESURE DES PROPRIETES OPTIQUES

### II. 7. a – Mesure spectrale de l’extinction (turbidimétrie)

Le dispositif de mesure de turbidimétrie repose sur la mesure de l’intensité transmise, au travers d’un nuage de particules, d’une source lumineuse couvrant un spectre large (de l’ultraviolet au proche infrarouge). Le système que nous avons utilisé pour ces mesures, présenté sur la figure 2.17, a été développé par Ren au sein du laboratoire CORIA. [Ren et al., 2007].

La source lumineuse utilisée est une lampe Deutérium / Tungstène-Halogène (Ocean Optics DH-2000-CAL), qui émet sur l’ensemble des longueurs d’onde entre 200 et 1100 nm. Cette lampe est donc composée de deux sources lumineuses combinées : la source de Deutérium permet de couvrir les longueurs d’onde UV (200 - 400 nm), tandis que la source Tungstène-Halogène couvre les longueurs d’onde du visible et de l’IR (400 - 1100 nm). Elle est spécialement conçue pour être utilisée avec une fibre optique.

Les particules sont acheminées dans une cellule fermée de 1,5 m de longueur. Cet aérosol est éclairé par une source fibrée, qu’une lentille permet d’élargir et de collimater à l’intérieur de la cellule cylindrique. A l’autre extrémité de la cellule, le signal transmis est focalisé sur un spectromètre (Ocean Optics HR 2000+) qui permet de décomposer le rayonnement entre 200 et 1100 nm et d’enregistrer un spectre complet par seconde.

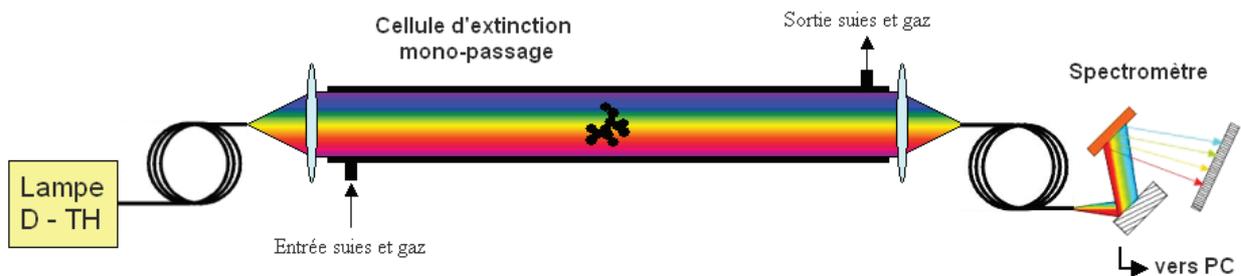


Figure 2.17 – Schéma descriptif du dispositif de turbidimétrie

Le spectromètre permet d’acquérir sur PC les spectres d’intensité, que l’on relève dans un premier temps avec de l’air filtré, puis en présence d’agrégats, à partir desquels nous calculerons le coefficient d’extinction des particules à toutes les longueurs d’onde. Les signaux et leur exploitation seront présentés dans la section V.1.

## II. 7. b – Analyse des coefficients d’extinction et de diffusion polarisée vv à 632 nm et 1064 nm : le banc EXSCA

Afin de mesurer les propriétés d’extinction et de diffusion verticale-verticale des agrégats de suie, on utilise un banc de mesure dénommé EXSCA (pour Extinction – SCAttering), présenté sur les figures 2.18 et 2.19. Ce système a initialement été développé par Gouriou (1999) pour mesurer des fractions volumiques de suie en sortie de réacteur, puis amélioré par Van-Hulle (2002) pour permettre la détermination de l’indice optique des suies dans des flammes de diffusion d’hydrocarbure, à 632 et 442 nm. Il a enfin été modifié par Ouf (2006), qui en a amélioré la sensibilité dans le but de rendre les mesures dans l’infrarouge possibles. A ces longueurs d’onde, le signal d’extinction est en effet plus faible que dans le visible, du fait de la dépendance des sections efficaces d’absorption et de diffusion à la longueur d’onde (voir section I.4.a).

Le banc EXSCA est composé de deux cellules fermées, permettant respectivement la mesure des signaux monochromatiques éteint et diffusé à  $90^\circ$  pour une polarisation vertical-verticale. On y injecte un signal laser à 632 nm ou à 1064 nm. Il convient ici de présenter les sources laser utilisées :

- Pour le proche infrarouge, le laser utilisé est une diode-laser fibrée KEOPSYS émettant 1 W en pleine puissance. En sortie de diode, le signal est divisé en trois parties à l’aide d’un coupleur. On injecte ainsi environ 100 mW dans la cellule d’extinction et environ 900 mW dans la cellule de diffusion. Une faible part du signal est envoyée sur une diode fournissant un signal de référence pour suivre les variations d’intensité de laser.
- Dans le rouge, on utilise une diode laser CW (AMS Technologies, 500 mW en pleine puissance), montée dans un boîtier fibré, dont on divise également l’émission à l’aide d’un coupleur.

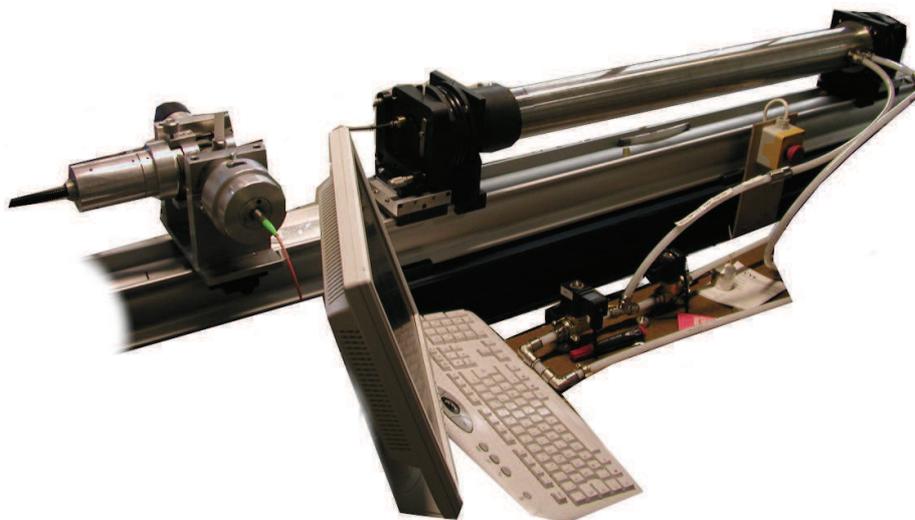


Figure 2.18 – Photographie du banc EXSCA

à gauche : la cellule de diffusion ; à droite : la cellule d’extinction

La cellule d'extinction est une cavité optique multi-passages qui permet, à l'aide de deux miroirs hémisphériques, d'obtenir des trajets de 1 à 20 mètres, suivant l'orientation des miroirs, avec une cavité de seulement 1 m de longueur. Etendre ainsi le trajet optique est indispensable pour effectuer les mesures dans le proche infrarouge. A la sortie de la cellule d'extinction, le signal est mesuré grâce à une fibre optique reliée à une photodiode.

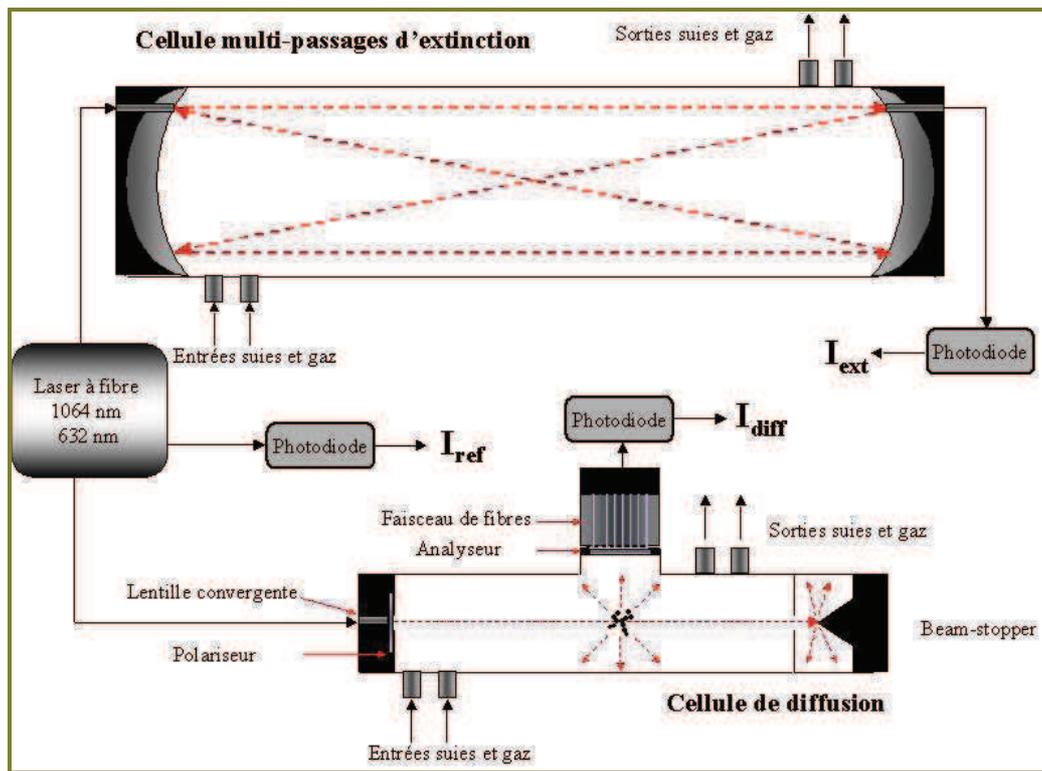


Figure 2.19 – Schéma descriptif du dispositif EXSCA [Ouf, 2006]

La cellule de diffusion présente un volume beaucoup plus faible (environ 1 litre). Le faisceau laser est injecté à une extrémité de la cellule, où il est polarisé verticalement avec un polariseur. Il est stoppé à l'autre extrémité par un piège à lumière, afin de limiter les réflexions parasites.

En sortie, à 90° du faisceau laser, le signal diffusé passe un analyseur, lui aussi polarisé verticalement, et est recueilli à l'aide d'un réseau de fibres optiques (voir figure 2.20). Le signal des fibres est ensuite recueilli à l'aide d'un dispositif optique focalisé sur le capteur de diffusion.

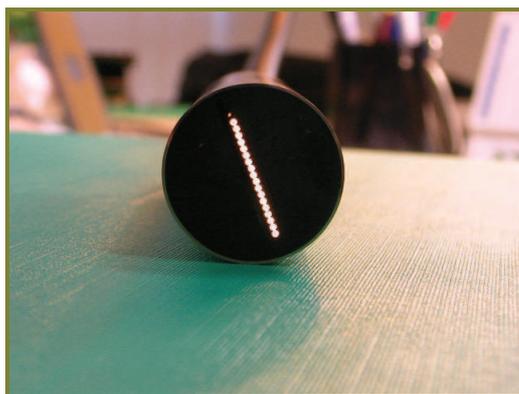


Figure 2.20 – Réseau de fibres optiques utilisé pour recueillir le signal de diffusion

Pour la mesure de diffusion, on utilise un capteur spécifique à chaque longueur d'onde. A 632 nm, le signal est recueilli par un tube photomultiplicateur de précision (Hamamatsu H 4730), qui permet le comptage de photons. Pour obtenir un bon rapport signal/bruit, le tube PM est alimenté par une haute tension (1000 V environ) et l'amplificateur par une basse tension ( $\pm 6$  V environ). A 1064 nm, on utilise une photodiode de forte sensibilité (Hamamatsu APD C4777-01SPL 3197), alimentée avec une basse tension ( $\pm 15$  V). L'utilisation d'un photomultiplicateur semblable à celui que nous utilisons dans le rouge permettrait une plus grande dynamique de mesure, mais de tels systèmes dans l'infrarouge sont encore en développement, ce qui nous a conduit à choisir cette photodiode, qui offre une très bonne détection.

## II. 8 – SYNTHÈSE DES FLAMMES ÉTUDIÉES ET DES PARAMÈTRES MESURES

---

### II. 7. a – Synthèse des flammes étudiées

Le tableau 2.1 reprend l'ensemble des paramètres des flammes étudiées dans ce manuscrit. On y trouvera pour chaque système les combustibles, débits et pressions mis en jeu, ainsi que l'état dans lequel est injecté le combustible.

Les mesures seront effectuées sur des flammes laminares à pression atmosphériques, qui sont au nombre de trois : une flamme gazeuse d'éthylène, qui nous servira de référence, et deux flammes spray de kérosène et de diester. Nous nous sommes efforcés de produire des flammes comparables, pour que les observations puissent effectivement être confrontées.

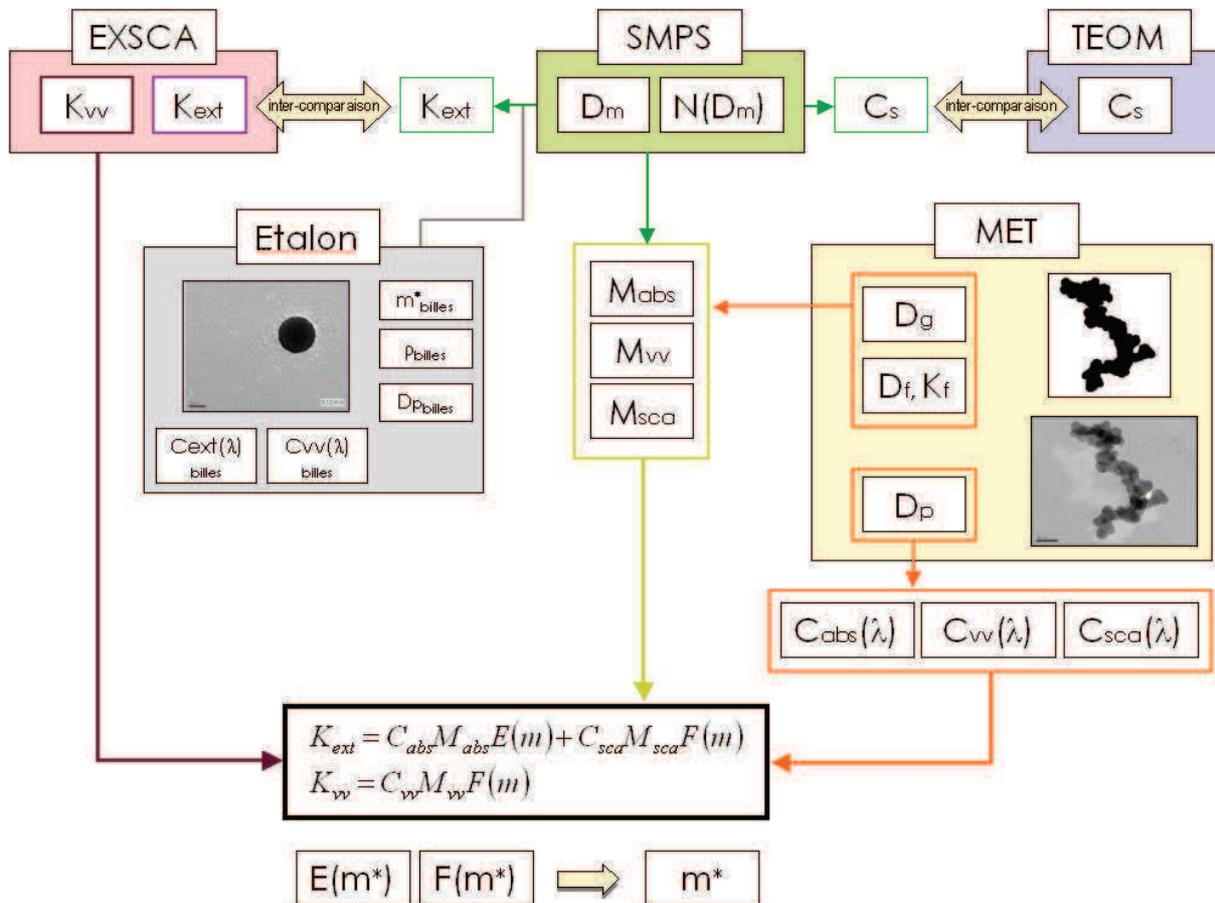
On appliquera ensuite le système expérimental à deux types de flammes sous atmosphère pressurisée : une flamme gazeuse d'éthylène, laminaire, et une flamme spray de kérosène, turbulente.

Tableau 2.1 – Synthèse des flammes étudiées

Système	Combustible	Phase	Pression	Débit Carburant	Débit Comburant
McKenna Laminaire Patm	Ethylène	Gaz	1 bar	1,0 L.mn <sup>-1</sup>	27,0 L.mn <sup>-1</sup>
	Kérosène	Spray	1 bar	0,4 g.mn <sup>-1</sup>	0,6 nL.mn <sup>-1</sup>
	Diester	Spray	1 bar	0,4 g.mn <sup>-1</sup>	0,6 nL.mn <sup>-1</sup>
McKenna Laminaire P > Patm	Ethylène	Gaz	3 et 5 bar	1,71 à 2,19 L.mn <sup>-1</sup>	1,71 à 1,91 L.mn <sup>-1</sup>
Chambre Tubulaire P > Patm	Kérosène	Spray	1,2 à 3.0 bar	0,5 g.s <sup>-1</sup>	14 g.s <sup>-1</sup>

## II. 7. b – Synthèse des paramètres mesurés et inter-comparaisons possibles

Afin de rendre plus accessible au lecteur l'ensemble des mesures effectuées lors de ces travaux, la figure 2.21 présente un schéma récapitulatif des paramètres accessibles à l'aide de nos moyens de mesures, ainsi que les inter-comparaisons éventuelles entre appareils et leur intérêt dans la démarche de détermination de l'indice complexe.



### Figure 2.21 – Synthèse des paramètres mesurés

On résumera la démarche comme suit :

- Le SMPS permet la mesure des distributions de taille, en terme de diamètre de mobilité électrique  $D_m$ .
- Le TEOM permet la mesure directe de concentration massique des suies  $C_s$
- L'analyse des particules par microscopie électronique en transmission (MET) est utilisée pour connaître les paramètres de taille  $D_p$  (diamètre des monomères) et  $D_g$  (diamètre des giration des agrégats), ainsi que les paramètres fractals  $D_f$  (dimension fractale) et  $K_f$  (préfacteur fractal)
- Enfin, le banc EXSCA permet la mesure conjointe des coefficients d'extinction  $K_{ext}$  et de diffusion  $K_{vv}$  à 633 et 1064 nm.

A partir des mesures MET, on pourra calculer les termes  $C_{abs}$ ,  $C_{vv}$  et  $C_{sca}$ , ainsi que, par association avec les mesures de distributions de taille, les termes  $M_{abs}$ ,  $M_{vv}$  et  $M_{ext}$ . L'ensemble de ces termes sera explicité dans la section V.3 et leur connaissance, alliée à celle des coefficients  $K_{ext}$  et  $K_{vv}$ , permettra ainsi le calcul des fonctions  $F(m)$  et  $E(m)$ .

Enfin, les mesures de distributions avec le SMPS permettent le calcul théorique des concentrations massiques et du coefficient d'extinction pour un corps de propriétés connues, ce qui permettra des comparaisons de mesures, respectivement avec le TEOM et le banc EXSCA. Nous y reviendrons dans la section III.5, afin de valider le système expérimental.

# III – TRAITEMENT DES DONNEES ET VALIDATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL

---

## III. 1 – TRAITEMENT DES CLICHES TEM

### III. 1. a – Analyse des clichés

L'exploitation des clichés par microscopie électronique en transmission a pour but de définir les propriétés morphologiques de nos agrégats de suie, par analyse statistique. Il est donc nécessaire de traiter un nombre important de clichés pour chaque combustible étudié. Une centaine de photographies numériques, sur lesquelles on isole un agrégat sur un fond uniforme avec une résolution suffisante pour y mesurer des distances avec précision, a été réalisée pour chaque type de flamme étudiée.

L'ensemble des logiciels utilisés dans l'analyse des clichés a été développé au cours de cette étude sous un environnement Scilab.

#### III. 1. a. i. – Détermination des diamètres représentatifs

Dans un premier temps, on procède à l'analyse du diamètre  $D_p$  des monomères. On rappelle que celui-ci est considéré constant dans un agrégat dans notre étude. (voir paragraphe I.2.c.i)

Cette mesure est effectuée directement sur les images non traitées : pour tous les agrégats photographiés, on compte le nombre de pixels correspondant au diamètre des sphérules, pour toutes celles qui sont effectivement visibles (entre 5 et 12 suivant la taille de l'agrégat), à l'aide d'un logiciel de traitement d'image comme GIMP. On en déduit une valeur moyenne de  $D_p$  pour un cliché. A chaque image d'un agrégat est donc associé un diamètre des monomères spécifique, qui sera utilisé dans l'analyse fractale qui suivra.

Les clichés sont ensuite binarisés (noir/blanc) afin de bien détacher le contour de l'agrégat. En considérant  $P_{res}(x,y)$ , la valeur du pixel de coordonnées  $(x,y)$  sur l'image ainsi digitalisée, ce paramètre peut prendre la valeur 1 (présence de suie) ou 0 (absence de suie).

Il est alors facile de compter le nombre de pixels composant la surface projetée de l'agrégat complet,  $S_a$ , avec :

$$S_a = \sum_{x,y} P_{res}(x,y) \quad \text{Équation 3.1}$$

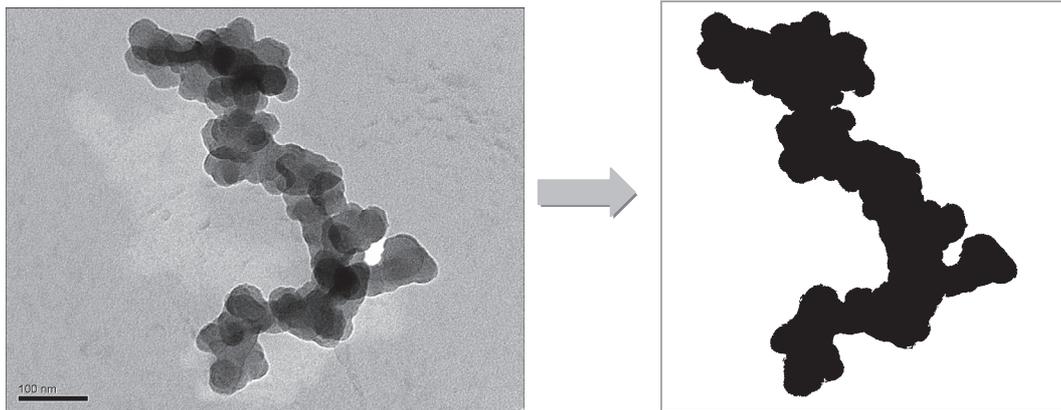


Figure 3.1 – Exemple d'un agrégat de suie avant et après seuillage

On peut également calculer la surface projetée d'une particule primaire,  $S_p$ , connaissant son diamètre en pixels. Le rapport de ces deux grandeurs,  $S_a$  et  $S_p$ , correspond au nombre de particules primaires de l'agrégat, dans l'espace bidimensionnel présenté par la photographie.

L'agrégat étant un objet tridimensionnel, il est ensuite nécessaire de convertir l'information 2D obtenue en une information 3D. Cette conversion s'effectue à l'aide de la relation empirique, dans laquelle on reconnaît la forme de la loi fractale présentée précédemment :

$$N_p = K_a \left( \frac{S_a}{S_p} \right)^\alpha \quad \text{Équation 3.2}$$

Avec :  $N_p$  : nombre de particules primaires dans l'agrégat  
 $S_a$  et  $S_p$  : aires projetées de l'agrégat et d'une particule primaire ( $m^2$ )  
 $\alpha$  et  $K_a$  : constantes

Cette relation se base sur des travaux expérimentaux et numériques [Medalia et Heckman, 1969 ; Samson et al. ; 1987, Megaridis et Dobbins, 1989 ; Köylü et al., 1995 ; Sorensen et Feke, 1996 ; Brasil et al., 1999], qui ont permis la détermination des constantes  $\alpha$  et  $K_a$ . On prendra dans cette étude  $\alpha = 1.095$  et  $K_a = 1.155$ , issus des travaux de Köylü [Köylü et al., 1995], en accord avec les travaux de Van Hulle [Van Hulle, 2002].

On obtient alors  $N_p$  le nombre de particules primaires dans l'agrégat 3D.

Enfin, le dernier paramètre à être déduit des l'analyses des clichés TEM est le rayon de giration des agrégats,  $R_g$ . Son estimation dépend de la moyenne du carré des distances entre les particules primaires de l'agrégat et son centre de masse.

On écrit les coordonnées du centre de masse :

$$\begin{pmatrix} x_B \\ y_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{S_a} \sum_{x,y} x \cdot P_{res}(x,y) \\ \frac{1}{S_a} \sum_{x,y} y \cdot P_{res}(x,y) \end{pmatrix} \quad \text{Équation 3.3}$$

Le rayon de giration 2D s'écrit alors :

$$R_{g,2D} = \frac{1}{S_a} \sum P_{res}(x,y) \left[ (x-x_B)^2 + (y-y_B)^2 \right] \quad \text{Équation 3.4}$$

La conversion en rayon de giration 3D est effectuée, en utilisant la relation suivante, établie d'après de nombreuses études [Cai et al., 1993 et 1995, Sorensen et Feke, 1996] :

$$R_{g,3D} = \left( \frac{D_f + 2\alpha}{D_f + 2} \right)^{1/2} \cdot R_{g,2D} \quad \text{Équation 3.5}$$

### III. 1. a. ii. – Détermination des paramètres morphologiques (Df, Kf)

Les trois grandeurs  $D_p$ ,  $N_p$  et  $D_g$  interviennent dans la loi fractale énoncée plus haut (voir paragraphe I.2.c.iii) :

$$N_p = K_f \left( \frac{D_g}{D_p} \right)^{D_f} \quad \text{Équation 3.6}$$

Une fois ces paramètres déterminés pour chaque agrégat photographié, le tracé de la courbe  $\ln(N_p) = f(\ln(D_g/D_p))$  permet d'accéder à la dimension fractale et au préfacteur à l'aide d'une simple régression linéaire au sens des moindres carrés.

La pente de la droite obtenue correspond à la dimension fractale  $D_f$  et l'ordonnée à l'origine au logarithme népérien du préfacteur  $K_f$ .

La figure 3.2 montre un exemple pour les suies de kérosène.

On remarque sur cette figure que le coefficient directeur de la droite, égale à la dimension fractale, est étonnamment bas, les dimensions fractales habituellement observée étant de l'ordre de 1,7 à 1,8. Ce point sera discuté dans le chapitre IV.

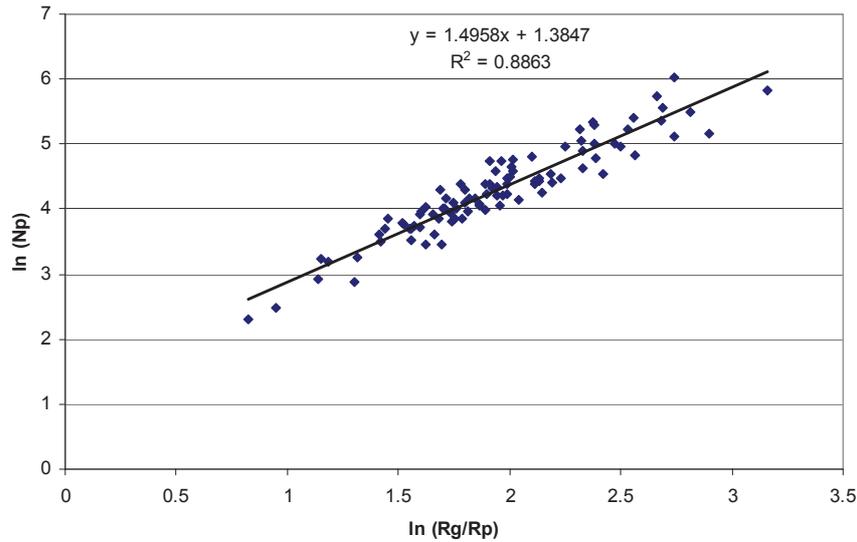


Figure 3.2 – Détermination de la dimension fractale – cas du kérosène, flamme laminaire

### III. 1. b – Dépendance du préfacteur fractal à la dimension fractale

L'analyse des clichés TEM permet donc la détermination du couple de paramètres fractals ( $D_f$ ,  $k_f$ ). Cependant, il est important de noter que la loi fractale ne devient valable qu'à partir d'un certain nombre de monomères dans l'agrégat. Pour un monomère isolé, la relation entre la dimension fractale et le préfacteur s'exprime :

$$k_{f,\min} = \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{D_f}{2}} \quad \text{Équation 3.7}$$

En fixant une dimension fractale de 1,7, ce  $k_{f,\min}$  vaut 1,54, ce qui, comme on le verra dans le paragraphe IV.1.b, est nettement plus faible que le préfacteur extrait de la loi fractale, qui vaut 2,77.

Ainsi, la loi fractale utilisée est incorrecte pour de petits objets. Ce fait est pointé par Lattuada et al. (2003). En effet, dans le cas d'agrégats ayant un nombre limité de monomères, le rayon de giration n'est plus déterminé par la répartition spatiale des monomères mais par leur volume. D'après les mêmes auteurs, on s'attend à ce que le nombre de particules primaires minimum pour que la loi fractale classique devienne valide soit de l'ordre de 20.

Par ailleurs, la littérature fait état d'un couplage entre  $D_f$  et  $k_f$ . En effet, plusieurs couples ( $D_f$ ,  $k_f$ ) sont susceptibles de décrire la même morphologie fractale. De nombreux auteurs contournent ce problème en considérant  $D_f$  comme seul paramètre variable, et ont ainsi exprimé le préfacteur en fonction de la dimension fractale. Plusieurs approches ont été entreprises, faisant intervenir des travaux expérimentaux ou théoriques.

### Approche théorique (Naumann, 2003) :

Dans cette approche, le préfacteur est fixé en fonction de la compacité maximale des monomères dans une suite « boule » associée à  $D_f = 3$  :

$$k_{f,Naumann} = \frac{1}{f} \left( \frac{D_f}{D_f + 2} \right)^{-\frac{D_f}{2}} \quad \text{Équation 3.8}$$

avec  $f = 1,43$  la compacité maximale

### Approche théorique (Lee et Kramer, 2004) :

Il s'agit ici d'une loi empirique de variation du préfacteur en fonction de la dimension fractale, obtenue grâce à une analyse des paramètres fractals déterminés sur des clichés TEM :

$$k_{f,Kramer} = \left[ \left( \sqrt{1.56 - \left( 1.728 - \frac{D_f}{2} \right)^2} - 0.228 \right) \sqrt{\frac{D_f + 2}{D_f}} \right]^{D_f} \quad \text{Équation 3.9}$$

### Approche expérimentale (Ouf, 2007) :

Les travaux expérimentaux ont conduit à une loi de dépendance :

$$k_{f,Ouf} = 20.44.D_f^{-3.68} \quad \text{Équation 3.10}$$

## III. 2 – TRAITEMENT DES DONNEES EXSCA

### III. 2. a – Conception d'un programme d'acquisition des données

#### III. 2. a. i. – Description du programme

La mesure de diffusion dans le rouge, du fait de la faible intensité du signal laser, a imposé de réaliser les mesures avec un photomultiplicateur à comptage de photon. Il nous a, pour cela, été nécessaire de concevoir un programme d'acquisition de données qui soit compatible avec ce système. Le programme 'Exsca 2007' a été entièrement écrit sous Labview 7 afin de permettre la mesure conjointe des signaux d'extinction, de diffusion dans l'infrarouge et de référence (ce que permettait une première version du programme,

dite 'Exsca 2004'), ainsi que des signaux renvoyés par le PM, pour la mesure de diffusion dans le rouge.

Le signal provenant du PM est de nature particulière, car il s'agit d'une succession d'impulsions ponctuelles, et non plus d'un signal continu comme c'est le cas pour les trois autres capteurs (extinction, référence et diffusion dans l'IR). La fréquence de ces impulsions renseigne sur le nombre de photons diffusés recueillis. Il est donc nécessaire de compter le nombre d'impulsions renvoyées par seconde par l'appareil, ce qui demande une haute dynamique de mesure.

Cette dynamique requise est assurée par la carte d'acquisition utilisée par le programme (*National Instruments PCI - 6034 E*), qui possède deux entrées spécifiques permettant le comptage de fronts montant à haute fréquence.

Ces deux entrées sont utilisées par le programme : l'une, comme indiqué, pour compter les fronts montants du PM ; l'autre pour permettre une mesure du temps en comptant les fronts montant de l'horloge interne à la carte. La figure 3.3 présente la façade du programme.

Lors de l'utilisation du programme, à chaque mesure, il appartient à l'utilisateur de choisir un temps d'intégration qui permette un comptage stable d'impulsions moyennées dans le temps (la barre de défilement bleue sur la figure 3.3), durant une phase de stabilisation. Une fois ce temps choisi, la phase de mesure peut être lancée. C'est à partir du nombre de coups comptés pendant ce temps d'intégration, choisi en fonction de l'intensité de diffusion dans la cellule, qu'est directement calculé le nombre de coups par seconde renvoyé par le PM. Cette précaution évite d'avoir de trop grandes fluctuations de comptage d'un point à un autre.

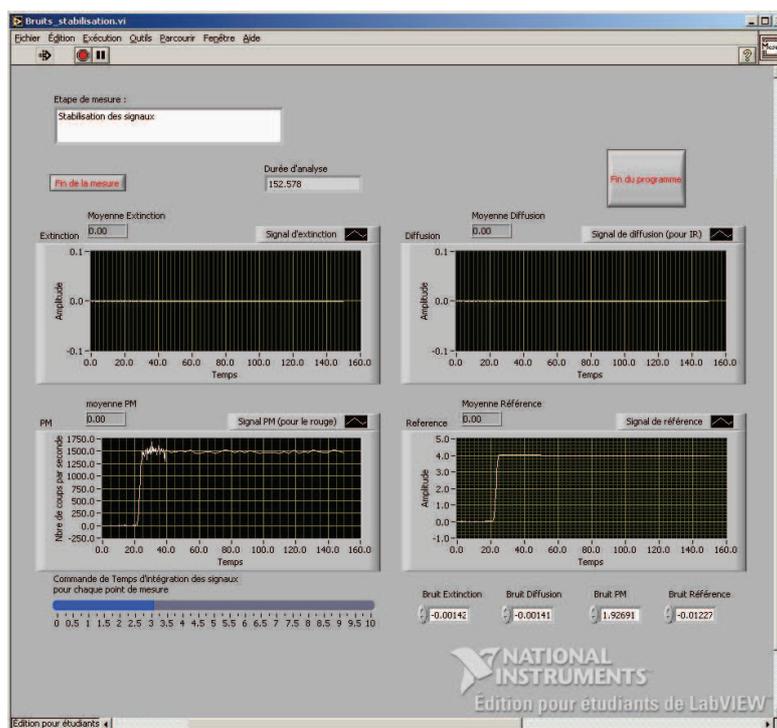


Figure 3.3 – Face avant du programme 'Exsca 2007'

III. 2. a. ii. Etude de la dynamique de comptage du programme

Pour s'assurer de la dynamique de comptage de la carte d'acquisition utilisée par le programme, c'est-à-dire du réalisme du nombre de coups par seconde estimé, le comptage des photons diffusés dans la cellule doit être étudié en fonction de l'intensité de la diode laser rouge utilisée en source.

a) Vérification de la linéarité de la mesure de référence

Au cours d'une mesure longue, l'intensité du laser chute lentement. On vérifie toutefois sur la figure 2 que la mesure effectuée par le capteur de référence est linéaire avec l'intensité de consigne affichée sur la façade de l'appareil (balayée entre 39 et 45 A). Cette manipulation ne sert en rien de vérification au fonctionnement du PM, puisqu'elle n'utilise que la diode continue de référence. Cela montre par contre que l'intensité lumineuse de la source laser est bien proportionnelle à l'intensité de consigne, donc que la chute d'intensité lumineuse du laser rouge observée sur un temps long est bien négligeable sur le temps d'une mesure.

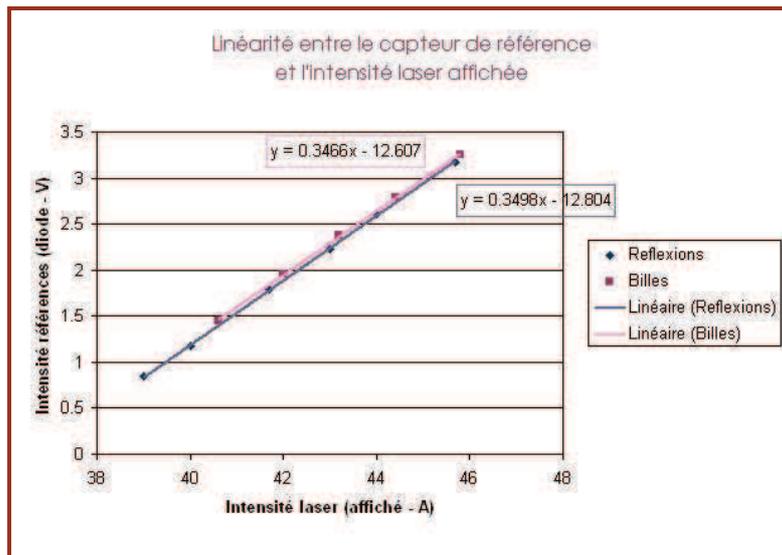


Figure 3.4 – Vérification de la linéarité entre le capteur de référence et l'intensité de consigne du laser rouge

Les mesures de la référence qui ont été utilisées pour cette étude préliminaire ont été relevées durant les mesures des réflexions dans la cellule et de diffusion sur billes qui seront présentées dans les sections suivantes. Il s'agit donc de deux séries de mesures indépendantes, bien dissociées dans le temps. On observe sur la figure 3.4 que la variation de l'intensité mesurée par la photodiode de référence en fonction de l'intensité de consigne du laser est bien représentée par des droites de même coefficient directeur, ce qui confirme une bonne reproductibilité du signal laser.

On note par ailleurs que ces droites ne passent pas par l'origine, ce qui est consistant avec ce qu'on observe techniquement : il existe une valeur seuil d'intensité affichée en-dessous de laquelle il n'y a pas de rayonnement laser en sortie de fibre.

*b) Etude de la dynamique de comptage par mesures de réflexions*

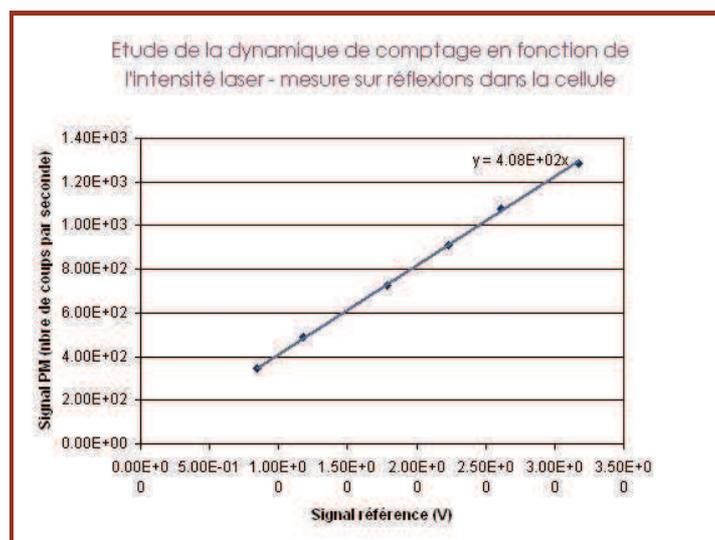
Le principe de cette étude est de vérifier la linéarité du comptage, en s'assurant que, pour un rapport donné d'intensités laser incidentes, le rapport du nombre de coups par seconde enregistré par le programme, représentant le rapport des signaux de diffusions, est équivalent. Le signal du PM est donc comparé au signal de référence mesuré avec le capteur diode continu.

Une telle mesure suppose un échantillon stable, tel un gaz diffusant. Des tests effectués sur du propane ont cependant montré que ce gaz n'est pas assez diffusant pour séparer le signal de diffusion recueilli du bruit de fond de la cellule, au sein de laquelle des réflexions parasites engendrent un comptage non négligeable par le PM (de l'ordre de 1800 coups par seconde, variable selon la tension appliquée à l'appareil).

En guise de première vérification, et afin de s'affranchir d'une éventuelle incertitude sur la stabilité d'un écoulement, on ne mesure donc pas la diffusion d'un tel échantillon diffusant, mais les réflexions qui interviennent naturellement dans la cellule, pour vérifier qu'il existe bien une proportionnalité entre le signal de référence (analysé par la diode continue) et les réflexions dans la cellule (analysées par le PM).

Cette étude suppose l'hypothèse de départ :  $I_{PM, réflexions} = \alpha I_{référence}$ , où  $\alpha$  est une constante.

Le signal de référence est alors tracé en fonction du signal recueilli avec le PM : si la dynamique de comptage est bonne, les points qui résultent des mesures décrivent une droite passant par l'origine.



**Figure 3.5 – Etude de la dynamique de comptage du programme 'Exsca 2007' par mesure des réflexions dans la cellule**

L'étude menée montre que le nombre de coups par seconde enregistrés en sortie du PM est parfaitement linéaire avec le signal de référence (voir figure 3.5). Cela vérifie notre

hypothèse, donc le bon fonctionnement du PM et la consistance du programme. On verra dans le paragraphe III. 2. d. que cette étude reste valable lorsque l'on introduit dans la cellule un corps diffusant stable et connu.

### III. 2. b – Mesure des coefficients d'extinction et de diffusion

#### III. 2. b. i. – Détermination du coefficient d'extinction

D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité optique après un trajet optique de longueur L est :

$$I_{ext} = I_{inc} \cdot \exp(-K_{ext} \cdot L) \quad \text{Équation 3.11}$$

Avec :  
 $I_{ext}$  : intensité du signal éteint (V)  
 $I_{inc}$  : intensité du signal incident (V)  
 $K_{ext}$  : coefficient d'extinction ( $m^{-1}$ )  
L : longueur du trajet optique (m)

On extrait facilement le coefficient d'extinction de cette loi :

$$K_{ext} = \frac{1}{L} \cdot \ln\left(\frac{I_{ext}}{I_{inc}}\right) \quad \text{Équation 3.12}$$

En pratique, sur notre manipulation, l'intensité du signal incident  $I_{inc}$  correspond à l'intensité lumineuse mesurée lorsque le faisceau laser a traversé la cellule optique lorsque celle-ci est remplie d'air filtré. L'intensité du signal éteint  $I_{ext}$  correspond à l'intensité lumineuse recueillie lorsque le faisceau laser a traversé la cellule remplie de suies. Ces intensités dépendent de la longueur optique L imposée dans la cellule d'extinction. On la calcule en connaissant la longueur de la cellule et le nombre de trajets qui y sont effectués.

Par ailleurs, tous les signaux recueillis sont normalisés par un signal de référence, détecté en amont de la cellule, afin de s'affranchir des éventuelles fluctuations de l'intensité laser. Le coefficient d'extinction effectivement calculé s'écrit donc :

$$K_{ext}^f = \frac{1}{L} \cdot \ln\left(\frac{\left(\frac{I_e^f}{I_{ref}^f}\right)}{\left(\frac{I_e^{air}}{I_{ref}^{air}}\right)}\right) \quad \text{Équation 3.13}$$

Avec :  
 $I_e^f$  : intensité lumineuse du signal éteint par les fumées (V)  
 $I_{ref}^f$  : intensité lumineuse du signal de référence sur les fumées (V)  
 $I_e^{air}$  : intensité lumineuse du signal de l'air de référence (V)

$I_{ref}^{air}$  : intensité lumineuse du signal de référence sur l'air (V)

On simplifie cette écriture de la manière suivante :

$$K_{ext}^f = \frac{1}{L} \cdot \ln \left( \frac{\langle I_e^f \rangle}{\langle I_e^{air} \rangle} \right) \quad \text{Équation 3.14}$$

Avec :  $\langle I_e^f \rangle$  : valeur moyenne normalisée de l'intensité lumineuse du signal éteint par les fumées

$\langle I_e^{air} \rangle$  : valeur moyenne normalisée de l'intensité lumineuse du signal éteint par l'air filtré

### III. 2. b. ii. – Détermination du coefficient de diffusion vertical-vertical

L'estimation du coefficient de diffusion polarisée verticalement à 90° fait intervenir trois mesures d'intensités lumineuses. La lumière diffusée par les suies est captée à 90° dans la cellule de diffusion. Le signal recueilli est proportionnel au coefficient  $K_{vv}$  des particules de suie. Pour calibrer la relation entre l'intensité diffusée et l'intensité mesurée, une mesure calibrée est nécessaire ( $I_{ref}$  dans l'équation). Cette référence est faite sur un aérosol étalon, dont la nature optique et morphologique est bien connue. On prend également en compte le bruit de fond de la cellule en effectuant une mesure d'intensité diffusée avec de l'air filtré ( $I_0$ ). Le  $K_{vv}$  des fumées s'exprime alors :

$$K_{vv}^f = \frac{I_f - I_0}{I_{ref} - I_0} K_{vv,ref} \exp \left[ L \left( K_{ext}^f - K_{ext}^{ref} \right) \right] \quad \text{Équation 3.15}$$

Avec :  $K_{vv}^f$  : coefficient de diffusion vertical-vertical des fumées ( $m^{-1}$ )

$K_{vv,ref}$  : coefficient de diffusion vertical-vertical du corps étalon ( $m^{-1}$ )

$K_{ext}^f$  : coefficient d'extinction des fumées ( $m^{-1}$ )

$K_{ext}^{ref}$  : coefficient d'extinction du corps étalon ( $m^{-1}$ )

$I_f$  : intensité normalisée du signal de diffusion des fumées (V)

$I_{ref}$  : intensité normalisée du signal de diffusion du corps étalon (V)

$I_0$  : intensité normalisée du signal de diffusion de l'air (V)

$L$  : trajet optique entre la source et le détecteur (m)

Le terme dans l'exponentielle prend en compte la part d'extinction dans la cellule de diffusion, lors du trajet optique du signal vers la fibre collectrice. En pratique, son influence est négligeable. On peut donc simplifier l'expression du coefficient de diffusion, qui devient :

$$K_{vv}^f = \frac{I_f - I_0}{I_{ref} - I_0} K_{vv,ref} \quad \text{Équation 3.16}$$

### III. 2. c – Choix du corps étalon

Jusqu'à présent, les mesures de diffusion ont surtout été conduites dans le visible. Le corps utilisé en référence est alors souvent un gaz, comme le propane. Cependant, l'intensité diffusée par un tel milieu étant faible, elle nécessite dans le visible l'utilisation de photomultiplicateurs très sensibles et qui permettent même le comptage de photons. Or les photomultiplicateurs ont une sensibilité très faible dans le proche infrarouge, il est nécessaire d'utiliser des diodes photovoltaïques, (voir le chapitre 2 pour les caractéristiques de ces détecteurs).

La situation est donc plus critique dans l'infrarouge. Selon la théorie de Rayleigh, la section efficace de diffusion d'une molécule est proportionnelle à  $1/\lambda^4$ . Entre les longueurs d'onde  $\lambda=632$  nm et 1064 nm, cela correspond à un rapport égal à 8,03.

La diffusion d'un gaz est donc approximativement huit fois moindre dans l'infrarouge que dans le rouge. Une si faible diffusion pose des problèmes de détection dans l'IR, qui n'ont pas lieu avec les suies, qui sont des particules. C'est pourquoi il est plus intéressant de choisir un corps étalon, diffusant davantage qu'un gaz, et si possible dans le même ordre de grandeur que les particules de suies. Notre choix s'est porté sur un aérosol de billes de latex (DUKE SCIENTIFIC) de 200 nm dans des concentrations de l'ordre de  $10^5$  part/cm<sup>3</sup>, généré à l'aide d'un atomiseur portable (TSI). La granulométrie d'un tel aérosol est idéalement une distribution fine et monomodale centrée sur le diamètre 200 nm. A priori, la mesure granulométrique de cet aérosol interprétée par un calcul de Mie sur des particules sphériques doit permettre le calcul des coefficients d'extinction et de diffusion de cet aérosol. Ils s'écrivent alors selon les équations 3.17.

$$\begin{aligned} K_{ext} &= C_{ext} \cdot N \\ K_{vv} &= C_{vv} \cdot N \end{aligned} \quad \text{Équations 3.17}$$

Cela suppose donc de connaître la concentration N en nombre de billes (mesurée par le SMPS), et les sections efficaces d'extinction et de diffusion  $C_{ext}$  et  $C_{vv}$ , qui pour des sphères sont parfaitement calculées par la théorie de Mie.

### III. 2. d – Etude de l'échantillonnage de billes de latex par mesures de diffusion

Les mesures réalisées optiquement sur les réflexions de la cellule dans le paragraphe III.2.a.ii ont également été conduites sur des billes de latex, dont l'écoulement demande un certain temps de stabilisation avant mesure. Leur concentration n'est pas reproductible

d'une atomisation à une autre, c'est-à-dire entre deux démarrages successifs de l'atomiseur, ce qui implique une utilisation en continu.

Le protocole expérimental est donc le suivant : les billes, dont on assèche l'écoulement à l'aide de l'impacteur aérodynamique et du dessiccateur, sont acheminées vers la cellule de diffusion, comme il est indiqué sur la figure 3.6. Le programme est maintenu en phase de stabilisation, jusqu'à ce que le signal mesuré semble constant.

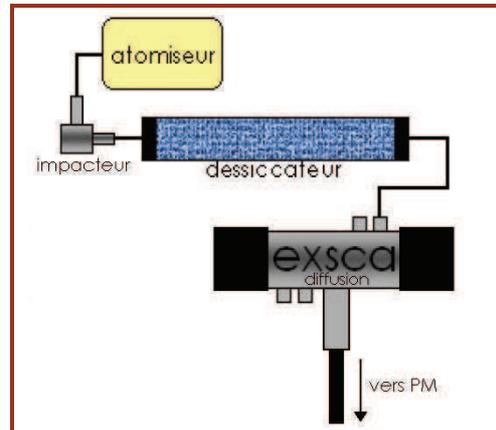


Figure 3.6 – Système expérimental pour les mesures de diffusion sur billes

Le nombre de coups par seconde affiché étant alors stable, la phase de mesure débute pour une intensité laser donnée. D'autres phases de mesure sont ensuite effectuées sur ce même écoulement en diminuant entre chaque phase de mesure l'intensité du laser. Tout au long de ces mesures, faites en écoulement, l'atomiseur est maintenu en fonctionnement.

#### a) Estimation d'un temps de stabilisation de l'atomiseur

Pour déterminer le temps à partir duquel une mesure peut être réalisée, c'est-à-dire à partir duquel l'écoulement de billes est stable dans la cellule, on a mesuré le nombre de coups par seconde relevés au PM durant plusieurs minutes dès le début de l'injection des billes. Cela nous renseigne sur le comportement de l'échantillon atomisé. Cette mesure, présentée sur la figure 3.7, a été effectuée trois fois pour en vérifier la reproductibilité.

On constate que le comportement de l'échantillon est en effet sensiblement le même dans tous les cas : on observe un pic de diffusion aux premiers instants de l'injection des billes, qui décroît rapidement et se stabilise ensuite progressivement.

Ce comportement originel est probablement dû à l'homogénéisation de l'échantillon dans la cellule, mais aussi au fait que le débit de l'atomiseur entre en compétition avec celui qui est imposé par l'impacteur. Ce dernier crée une surpression au niveau de l'atomiseur, et le débit sortant de l'atomiseur s'équilibre progressivement. L'échantillon n'est alors approximativement stable qu'après une douzaine de minutes d'écoulement.

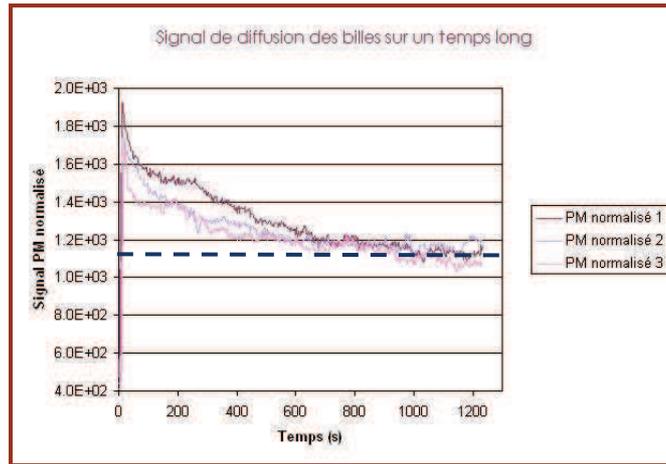


Figure 3.7 – Détermination du temps de stabilisation d'un écoulement de billes

Sur le graphe 3.7 et pour les trois courbes, on observe ensuite une lente diminution de la diffusion ; ceci peut être attribué également à l'impacteur aérodynamique utilisé, qui se bouche progressivement au cours de la mesure, ou plus probablement encore à une fatigue progressive du moteur de l'atomiseur.

Les fluctuations, après ce temps de stabilisation de 12 minutes, restent cependant faibles. L'étude de la dynamique de comptage a donc été réalisée à partir de ce temps. Pour différentes intensités du laser, sont tracés sur la figure 3.8 les signaux recueillis par le PM en fonction de ceux recueillis par le capteur de référence.

A titre de comparaison, on y a tracé la même courbe relevée pour les réflexions et déjà tracée sur la figure 3.5.

Les points relatifs aux mesures de diffusion sur billes sont tracés en rose. En vert, ces données de diffusion sur billes sont tracées en y retranchant les effets des réflexions, ce qui correspond à la stratégie d'analyse habituelle des signaux optiques ; ces dernières valeurs ont été calculées à partir des coefficients directeurs des droites, et non directement des mesures, ce qui explique la quantité de points tracés.

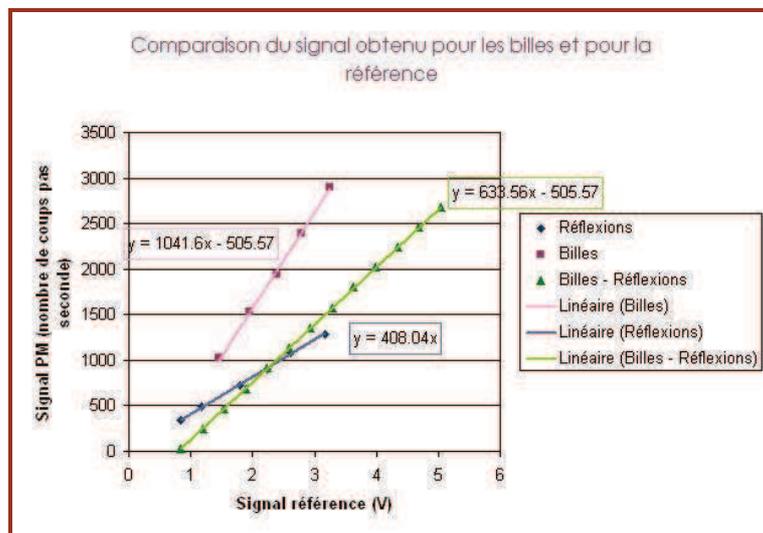


Figure 3.8 – Etude d'un écoulement de billes ; comparaison avec les mesures sur réflexions

L'observation de cette figure soulève une question : ces deux courbes décrivent bien des droites, mais qui ne passent pas par l'origine.

L'expression de l'intensité lumineuse recueillie par le PM dans le cas d'un écoulement de billes, en retranchant la contribution des réflexions, indique pourtant un rapport de proportionnalité directe entre l'intensité laser et l'intensité recueillie, sachant que :

$$I_{PM,billes} - I_{PM,réflexions} = C_{vv} \frac{N}{V} I_{référence} \quad \text{Équation 3.18}$$

Nous nous sommes aperçus que ce phénomène était en fait dû à une lente dégradation de la concentration de billes produites par l'atomiseur. Cette dérive du nombre de billes injectées s'attribue à une progressive obstruction des sections fines de l'injecteur dans l'atomiseur et de l'impacteur dans la ligne. Le signal diffusé par les billes est donc bien linéaire avec l'intensité laser incidente (ce qu'on montre sur la figure 3.9, où les mesures ont été effectuées sur un temps plus court), mais l'atomiseur ne génère quant à lui pas un écoulement suffisamment stable sur le long terme.

La différence introduite est moindre sur une dizaine de minutes (après une attente de dix à vingt minutes indispensable, toutefois), ce qui permet de limiter les erreurs introduites lors d'une mesure de diffusion d'étalonnage telle qu'on la pratique lors des mesures EXSCA et SMPS, qui durent entre 5 et 10 minutes.

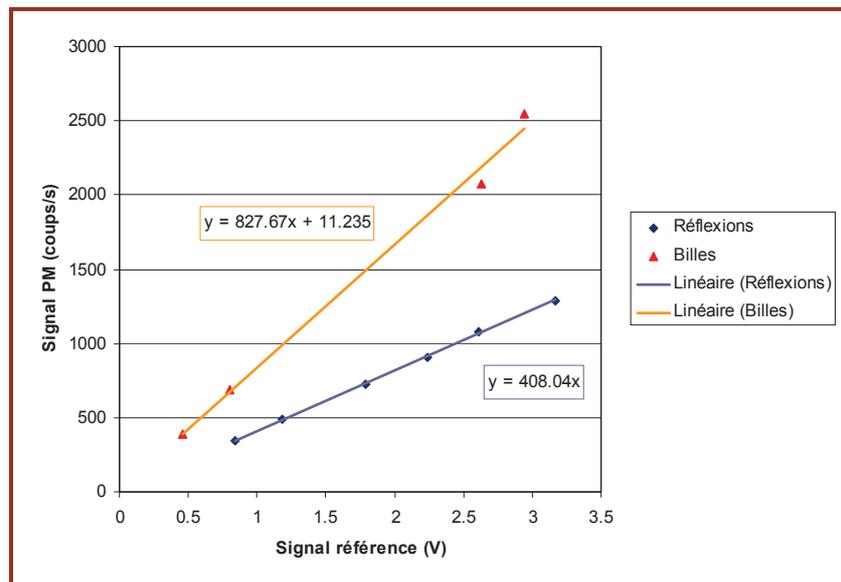


Figure 3.9 – Etude d'un écoulement de billes sur un temps court ; comparaison avec les mesures sur réflexions

Ces dernières observations faites grâce à cette analyse de diffusion montrent que l'étalonnage de l'extinction par les billes, présenté dans le paragraphe III.5, est possible malgré une fluctuation à long terme de la concentration sortant de l'atomiseur.

### III. 3 – ANALYSES DES DONNEES SMPS

#### III. 3. a – Granulométrie du matériau de référence (billes de latex)

L'aérosol présente par ailleurs l'avantage d'être un bon indicateur du bon fonctionnement du SMPS, dans la mesure où l'on connaît précisément la position du mode.

La granulométrie d'un tel aérosol est, idéalement, une distribution fine et monomodale centrée sur le diamètre 200 nm, telle celle représentée par le pic principal observable sur la figure 3.10.

En réalité, un second mode apparaît sur les granulométries, introduisant une traîne vers les gros diamètres. On attribue cette traîne à l'agglomération, inévitable dans des conditions de solution concentrée en latex. La figure 3.10 montre la distribution réelle des billes, ainsi qu'un cliché microscopique mettant en évidence le phénomène d'agglomération.

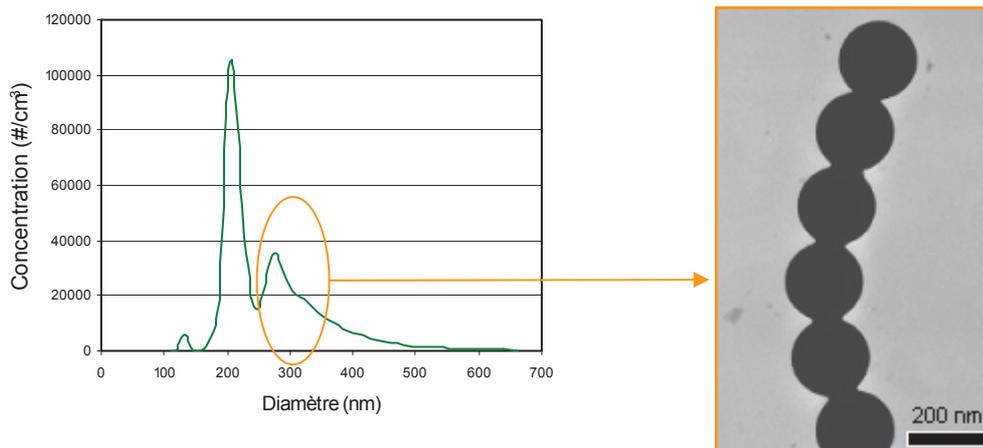


Figure 3.10 – Granulométrie de billes et mise en évidence de leur agglomération

Comme on le voit grâce au cliché obtenu par microscopie électronique en transmission, il se forme des chapelets de billes. L'extinction engendrée par cette agglomération ne pourra pas être considérée comme provenant de sphères pleines de plus gros diamètres. Ainsi, un calcul direct de Mie sur ces granulométries ne pourra convenir. Cela conduirait à surestimer les coefficients de diffusion et d'extinction. Ainsi, on ne peut considérer la traîne comme une distribution de particules sphériques de gros diamètres dans nos mesures optiques.

Il est donc nécessaire de réinterpréter systématiquement ces granulométries multimodales, en les modélisant par un modèle d'agglomération.

### III. 3. b – Interprétation du nombre des granulométries de billes

L'étude des granulométries de billes est faite directement à partir des distributions corrigées par le logiciel SMPS.

La concentration de billes présentes dans la solution est constituée de la somme des concentrations de billes non agglomérées  $N_1$  (associée au premier mode), de billes contenues dans les  $N_2$  agglomérats de paires de billes (second mode), etc. On peut alors considérer la granulométrie fournie par le SMPS comme la somme de gaussiennes associées aux différents modes d'agglomération. La forme gaussienne est utilisée car elle représente très bien le premier mode. Avec le nombre croissant de billes dans les agglomérats, le nombre de configurations spatiales de ces agglomérats augmente. Ceci explique l'élargissement progressif des gaussiennes vers les gros diamètres, et leur recouvrement qui conduit à cette allure de traîne observée sur la figure 3.10.

A partir de la distribution fournie par le SMPS, on cherche donc à modéliser cette courbe expérimentale par une somme de gaussiennes centrées sur les diamètres des modes, en faisant varier pour chacune leur écart type et leur population. Cette interprétation de la distribution est représentée sur la figure 3.11.

Les valeurs des diamètres modaux sont calculés à partir des facteurs de correction introduits par Dahneke pour des objets non sphériques. [Dahneke, 1973]. Les écarts types et les populations sont ensuite adaptés manuellement pour décrire au mieux la forme de la distribution SMPS.

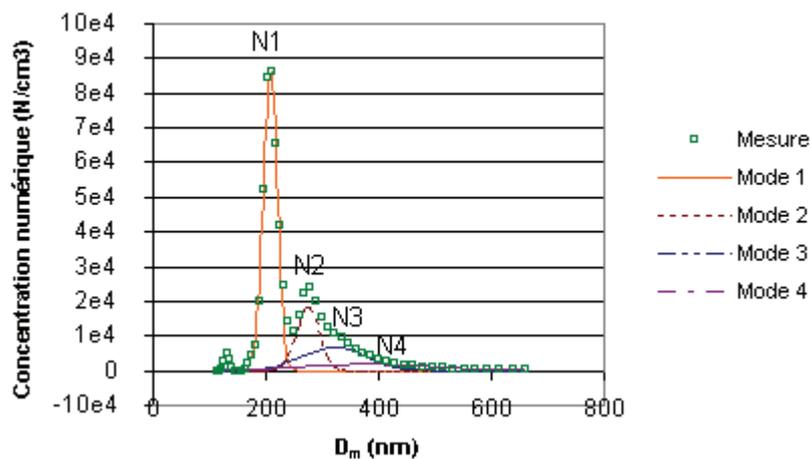


Figure 3.11 – Reconstitution d'une distribution de taille de billes de latex

En plus de permettre un ajustement correct des granulométries mesurées, on vérifie la pertinence de cette modélisation en observant que le nombre total de particules obtenues par son application est pratiquement égal au nombre total de particules comptées par le granulomètre (de l'ordre de 5% de différence au maximum).

### III. 3. c – Aspect log-normal des distributions de taille des suies

La forme des distributions d'agrégats de suie est souvent admise comme étant log-normale. On se propose ici de mettre en évidence ce caractère par la comparaison des granulométries effectivement observées en sortie du DMA à des log-normales théoriques.

Une loi de distribution log-normale s'écrit sous la forme :

$$\frac{dn}{d \ln D} = \frac{N_{tot}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Équation 3.19}$$

Dans le cas d'une distribution donnée en  $\frac{dn}{d \log D}$ , comme c'est le cas avec le SMPS, il faut introduire le terme  $\ln(10)$  pour s'affranchir de la variation de largeur des classes de diamètres considérées. On a alors :

$$\frac{dn}{d \log D} = \frac{\ln 10 \cdot N_{tot}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{Équation 3.20}$$

Les termes  $\mu$  et  $\sigma$  sont reliés au diamètre moyen géométrique  $\overline{D_{geo}}$  et à l'écart type géométrique  $\sigma_{geo}$  (d'ailleurs calculés par le logiciel du SMPS).

Le diamètre moyen géométrique est donné par :

$$\overline{D_{geo}} = \frac{\int \ln D dn}{\int dn} \quad \text{Équation 3.21}$$

Il en découle :

$$\overline{D_{geo}} = \exp(\mu) \quad \text{Équation 3.22}$$

Quand à l'écart type géométrique, il s'écrit :

$$\sigma_{geo} = \exp\left(\sqrt{\frac{\int dn (\ln D - \ln \overline{D_{geo}})^2}{\int dn}}\right) \quad \text{Équation 3.23}$$

Cela correspond à :

$$\sigma_{geo} = \exp(\sigma) \quad \text{Équation 3.24}$$

La loi log-normale s'écrit finalement :

$$\frac{dn}{d \log D} = \frac{\ln 10 \cdot N_{tot}}{\ln(\sigma_{geo})\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln \overline{D_{geo}})^2}{2(\ln \sigma_{geo})^2}\right) \quad \text{Équation 3.25}$$

On utilisera, pour calculer la log-normale théorique associée à une distribution SMPS mesurée, les trois paramètres  $\overline{D_{geo}}$ ,  $\sigma_{geo}$  et  $N_{tot}$  (fournis par le logiciel d'exploitation du SMPS).

Un bon critère de validité de l'aspect log-normal d'une distribution expérimentale est :

$$\frac{\overline{D_g}}{D_{modal}} = 1 \quad \text{Équation 3.26}$$

En effet, si ces deux paramètres mesurés par le SMPS sont égaux, les modes de la log-normale mesurée et de la log-normale théorique associée seront identiques.

La figure 3.12 présente la comparaison de deux distributions expérimentales typiques de celles que nous avons observées au cours de cette étude et de la log-normale théorique associée, calculée à partir de l'équation 3.25.

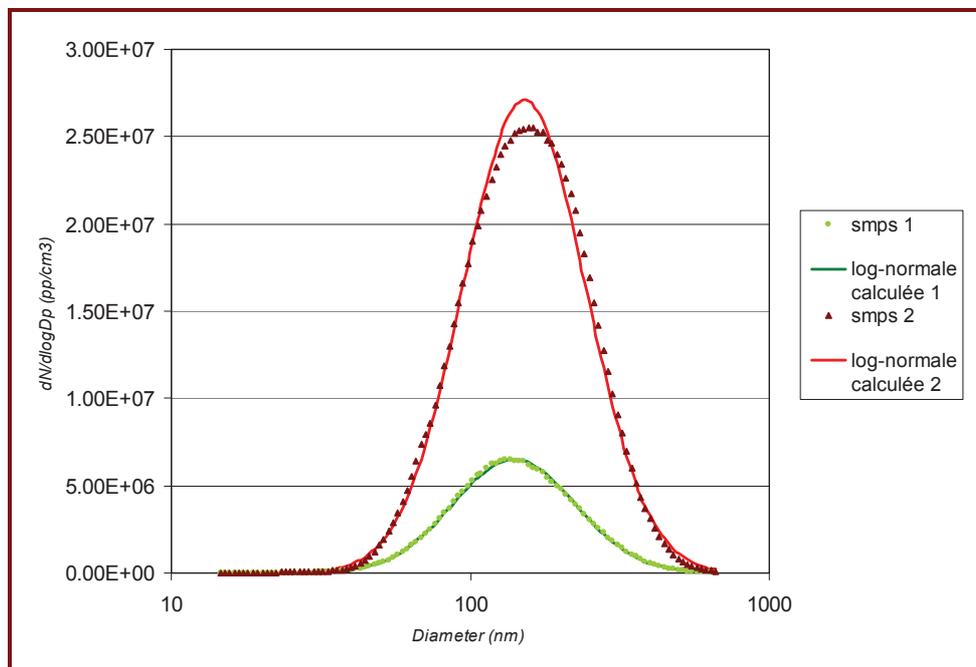


Figure 3.12 – Comparaison de deux distributions de suies mesurées et du calcul théorique des fonctions log-normales associées

On observe une bonne concordance entre les courbes mesurées et calculées, ce qui confirme l'aspect log-normal habituellement admis pour les granulométries de suie. Sur le cas n°2 présenté (courbes rouges), cependant, on observe que le nombre mesuré au maximum de la distribution est inférieur au nombre attendu théoriquement. Cela met en évidence les limitations de mesure du SMPS pour les fortes concentrations en particules. En effet, lorsque le nombre de particules présentes dans une classe est important, il peut se produire un effet de recouvrement des particules entre elles. Le comptage des particules est basé sur l'analyse de la lumière diffusée par les particules, préalablement grossies par des vapeurs de butanol, dans le compteur à noyaux de condensation. Deux particules passant au même instant devant la source lumineuse du compteur, comme cela peut se produire aux fortes concentrations, seront comptées comme une particule unique et introduire ainsi un biais dans la mesure au mode de la distribution. La prise en compte systématique de l'aspect lognormal des distributions de suies permet donc de corriger cette erreur possible de comptage.

### III. 3. d – Correction de charge

#### III.3.d.i – Le phénomène de charges multiples dans le SMPS

Comme cela a été dit dans le paragraphe II.4.b, le diamètre de mobilité électrique est donnée par l'équation :

$$\frac{D_m}{C_c} = \frac{2.N.e.\bar{V}.L_c}{3.\mu.q_{sh}.\ln\frac{r_1}{r_2}} \quad \text{Équation 3.27}$$

On remarque qu'y intervient l'état de charge N des particules après passage dans le chargeur bipolaire. Il est nécessaire de prendre en compte ce paramètre, puisque les particules ont une probabilité non nulle d'être chargées plusieurs fois lors de cette interaction. Il en résulte que le lien entre le diamètre de la mobilité électrique des particules et la tension appliquée dans la colonne dépend du nombre de charges reçues.

De fait, pour un diamètre de mobilité électrique donné, le nombre de particules que l'on retrouve à la sortie de l'appareil est constitué de la somme des particules de cette taille chargé une fois et de particules plus grosses ayant reçues plusieurs charges, qui se comportent de la même manière lorsqu'elles sont soumise au champ électrique qui règne dans la colonne du DMA.

Le nombre de charges portées par une particule dépend de son diamètre. Ainsi, la probabilité qu'une particule porte plus d'une charge est d'autant plus grande que son diamètre est important.

### III.3.d.ii. – Application de la correction de charges aux suies

Il est donc indispensable de prendre en compte, dans l'exploitation des distributions fournies par le SMPS, l'effet des charges multiples que reçoit une partie des particules de l'écoulement. On introduit pour cela la fonction de charge  $P_{N_{ch}}$  d'une particule. D'après les travaux de Wiedensohler et al. (1986) et Fuchs (1963), elle représente la probabilité pour que cette particule de diamètre  $D_p$  porte  $N$  charges. Celle-ci s'écrit de deux manières, en fonction du nombre de charges considérées [Wiedensohler, 1988].

Pour des particules portant au plus 2 charges et dont le diamètre est compris en 1 et 1000 nm, on écrit :

$$P_{N, ch} = 10^{\left[ \sum_{i=0}^5 a_i^{(N)} \cdot (\log D_p)^i \right]} \quad \text{Équation 3.28}$$

Où les coefficients  $a_i$  sont présentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Constantes intervenant dans la fonction de charges pour  $N \leq 2$

$a_i(N)$	N=-2	N=-1	N=0	N=1	N=2
$a_0$	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
$a_1$	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
$a_2$	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
$a_3$	7.0867	-0.1105	-0.3372	0.0013	26.4492
$a_4$	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
$a_5$	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

Pour les particules portant 3 charges ou plus, on écrit :

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \Omega}} \exp \left( - \frac{\left[ n - \Omega \cdot \ln \left( \frac{N_+ Z_+}{N_- Z_-} \right) \right]^2}{2\Omega} \right) \quad \text{Équation 3.29}$$

Avec :

$$\Omega = \frac{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot D \cdot k \cdot T}{e^2} \quad \text{Équation 3.30}$$

Et

- e : charge élémentaire =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C
- $\epsilon_0$  : constante diélectrique =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  farad/m
- k : constante de Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K
- T : température (K)
- $Z_{i+}/Z_{i-}$  : rapport de mobilité des ions = 0,875 [Wiedensohler et al., 1986]

Ces lois ont été développées en prenant en considération le cas de particules sphériques. Il faut cependant préciser qu'elles présentent l'inconvénient d'être dépendantes du diamètre de coupure aérodynamique des plus grosses particules admises par l'appareil.

Ainsi, à chaque mobilité électrique correspondent plusieurs particules de diamètres de mobilité électrique différents, portant 1, 2, 3 ou 4 charges. Ce phénomène est particulièrement influent pour les distributions faisant intervenir des particules de gros diamètre. Il en résulte un artéfact de mesure qui doit être corrigé avec précision.

Le principe de cette correction consiste à dénombrer dans chaque classe de diamètre la proportion de particules portant plus d'une charge afin de la redistribuer dans leurs classes de diamètre effectives (c'est-à-dire avec une seule charge).

On souhaite relier le diamètre de mobilité électrique des particules portant une charge à celui des particules de même diamètre de mobilité, mais portant 2, 3 ou 4 charges. Par le choix judicieux des classes de diamètre balayées par l'appareil, ce problème est simplifié. Les classes de diamètre renvoyées par le SMPS ont été choisies de sorte que les classes de particules ayant la même mobilité électrique vérifient la relation :

$$Z_{p1}(D_i) = Z_{p2}(D_{i+10}) = Z_{p3}(D_{i+16}) = Z_{p4}(D_{i+20}) \quad \text{Équation 3.31}$$

avec  $Z_{pi}$  ( $i=1,2,3,4$ ) : mobilité électrique des particules portant  $i$  charges.

A l'aide de cette relation, on peut définir la réponse  $R(D_i)$  du SMPS, pour une classe de diamètre  $D_i$  :

$$R(D_i) = \Phi_1(D_i).N(D_i) + \Phi_2(D_{i+10}).N(D_{i+10}) + \Phi_3(D_{i+16}).N(D_{i+16}) + \Phi_4(D_{i+20}).N(D_{i+20}) \quad \text{Équation 3.32}$$

Avec :  $\Phi_N(D_i)$  : fraction de particules de diamètre  $D_i$  portant  $N$  charges  
 $N(D_i)$  : nombre de particules présentes dans la classe  $D_i$

Ainsi, le nombre de particules de diamètre  $D_i$  portant une charge et présentes dans la classe de mobilité  $Z_{p1}$  s'écrit :

$$N(D_i) = \frac{R(D_i) - \phi_2(D_{i+10}).N(D_{i+10}) - \phi_3(D_{i+16}).N(D_{i+16}) - \phi_4(D_{i+20}).N(D_{i+20})}{\phi_1(D_i)} \quad \text{Équation 3.33}$$

Cette correction s'applique dans le sens décroissant des diamètres, ce qui permet d'intégrer la correction pour une classe de diamètres  $D_i$  en considérant les informations déjà corrigées des classes  $D_{i+10}$ ,  $D_{i+16}$  et  $D_{i+20}$ .

Il existe de fait une condition limite supérieure pour la correction de la distribution, qui est dans un premier temps imposée par le diamètre de coupure de

l'impacteur d'entrée du SMPS, fixé dans nos conditions d'utilisation à 658 nm. En effet, on remarque que pour les 10 classes de diamètre inférieures à ce diamètre de coupure, la correction de charge ne peut être appliquée, puisque l'on ne dispose pas d'information sur les populations au-delà de ce diamètre.

L'analyse des distributions ne peut se satisfaire de cette limitation imposée par l'appareil, si la granulométrie mesurée n'est pas nulle aux forts diamètres. Cela imposerait alors de considérer que les dix dernières classes de diamètre mesurées ne sont constituées que de particules chargées une fois, les 6 classes précédentes de particules chargées une ou deux fois et les 4 classes encore inférieures de particules chargées 1 à 3 fois, ce qui est inexact en pratique. On ne peut pas supposer que, dans les vingt classes concernées par cette simplification, il n'existe pas de particules chargées 1, 2, 3 et 4 fois. Dans le cas où l'on ne prendrait pas en compte cet artéfact, la distribution corrigée serait torturée et perdrait son aspect log-normal après calcul. C'est ce que montre la figure 3.13, où est tracée une granulométrie non corrigée, puis corrigée avec le logiciel du SMPS. Une telle distribution n'est pas exploitable. La simplification assumée par le logiciel, qui considère que les particules ne sont chargées qu'une fois dans les dix classes de diamètres inférieures au diamètre de coupure, n'est donc pas valable pour certaines de nos distributions de suie.

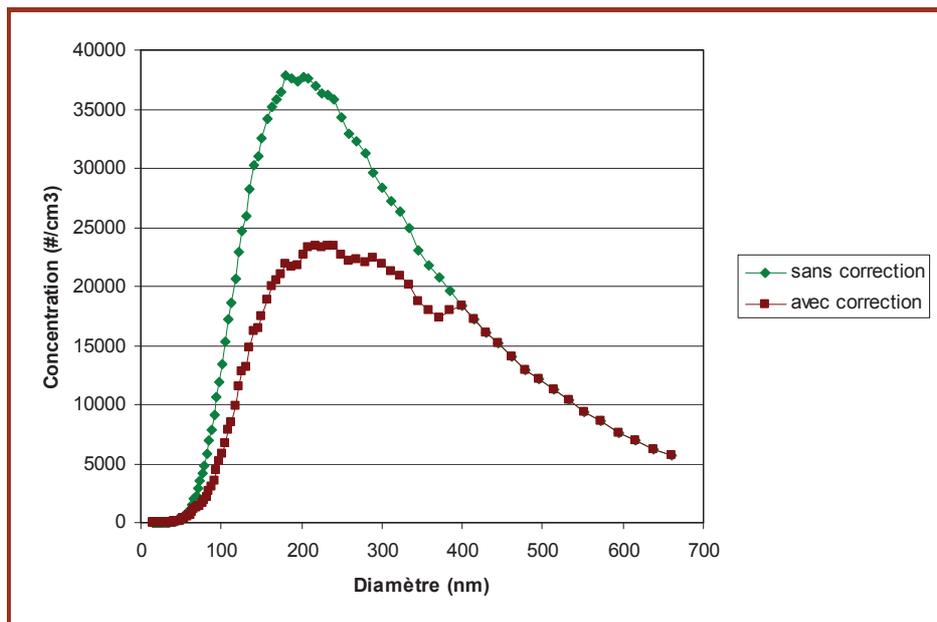


Figure 3.13 – Distribution de taille corrigée et non corrigée pour des suies de kérosène

Il est donc nécessaire d'effectuer un traitement préalable sur les distributions non corrigées du SMPS, avant d'appliquer la correction de charges multiples décrite précédemment. Ce traitement a été présenté dans la thèse de doctorat de Ouf (2006).

En s'appuyant sur l'hypothèse, vérifiée dans le paragraphe III.2.c., de l'aspect log-normal des granulométries de particules de suie, on lisse les distributions mesurées et non corrigées à l'aide d'une fonction log-normale, afin d'étendre la granulométrie à de plus grands diamètres jusqu'à une certaine valeur maximum, que l'on appellera 'diamètre étendu de coupure'. Cela nous permet de repousser le diamètre de coupure expérimental de la distribution tout en conservant les données effectivement mesurées par le SMPS. On s'assure alors que les 20 classes de diamètre inférieures au diamètre étendu de coupure de la distribution étendue ont un nombre  $N(D_i)$  de particules présentes négligeable. On connaît alors la distribution non corrigée complète de l'aérosol, et non tronquée par le diamètre de coupure expérimental imposé par l'impacteur d'entrée du SMPS. Ainsi, les limitations imposées par les hypothèses relatives à la correction de charges multiples s'appliquent à des classes de diamètres présentant une population nulle, ce qui nous affranchit des erreurs de calcul qui en découlent.

Les distributions ainsi étendues sont ensuite corrigées à l'aide des relations 3.31 et 3.33 ; ce traitement est effectué à partir d'un programme développé sous environnement Scilab. La figure 3.14 montre un exemple d'une distribution étendue, avant et après correction de charges multiples.

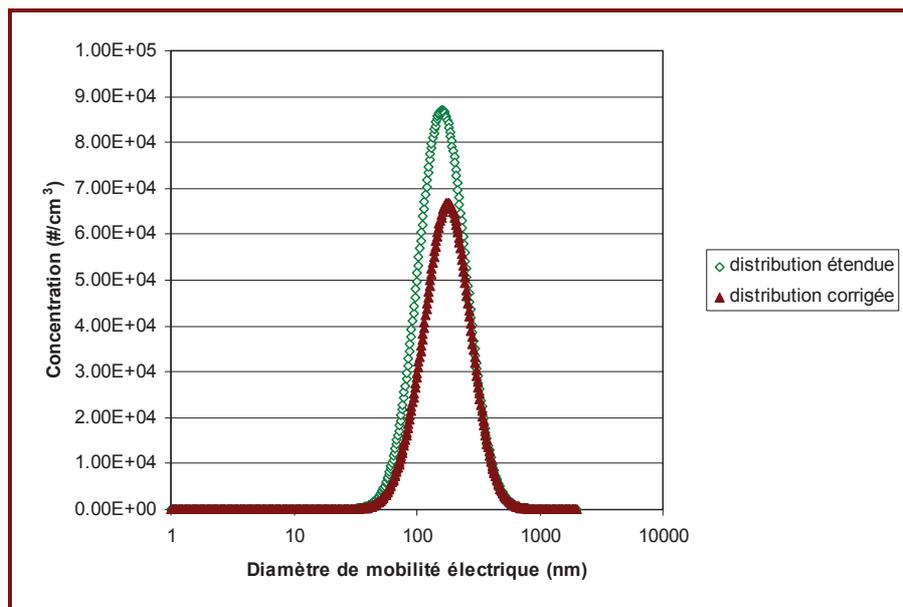


Figure 3.14 - Exemple d'une correction de charges multiples pour une distribution de suies de kérosène en vert : distribution mesurée étendue ; en rouge : distribution corrigée

### III. 4 –RELATION ENTRE LE RAYON DE MOBILITE ET LE RAYON DE GIRATION

---

On rappelle la notion de fonction  $\beta$ , introduite par Rogak et al., nous permettant de relier le rayon de giration  $R_g$  des particules à leur rayon de mobilité  $R_m$ .

$$\beta = \frac{R_g}{R_m} \quad \text{Équation 3.34}$$

Il est généralement admis que ce rapport croît avec la taille des particules jusqu'à atteindre une valeur asymptotique [Rogak et Flagan, 1990 ; Ouf, 2006], mais cela n'a pas été validé expérimentalement et les travaux déjà publiés n'ont pas conduit à l'établissement d'un modèle général, pouvant s'appliquer à tous les régimes d'interaction particules-molécules, c'est-à-dire le régime continu (de nombreuses collisions ont lieu avec les molécules du gaz environnant), le régime moléculaire (collisions discrètes) ou le régime transitoire (voir paragraphe I.3.b pour plus d'informations sur ces régimes).

Durant cette thèse, une étude a été menée pour parfaire la connaissance de ce paramètre  $\beta$ , au cours d'un stage effectué par Cindy Merlin (2008). Le but de cette étude a été de proposer un modèle relativement simple permettant de relier les diamètres de giration et de mobilité dans n'importe quel régime d'écoulement et pour différentes morphologies. La conception de ce modèle repose sur la confrontation de nombreuses études, habituellement menées pour un régime d'écoulement privilégié (moléculaire ou continu)

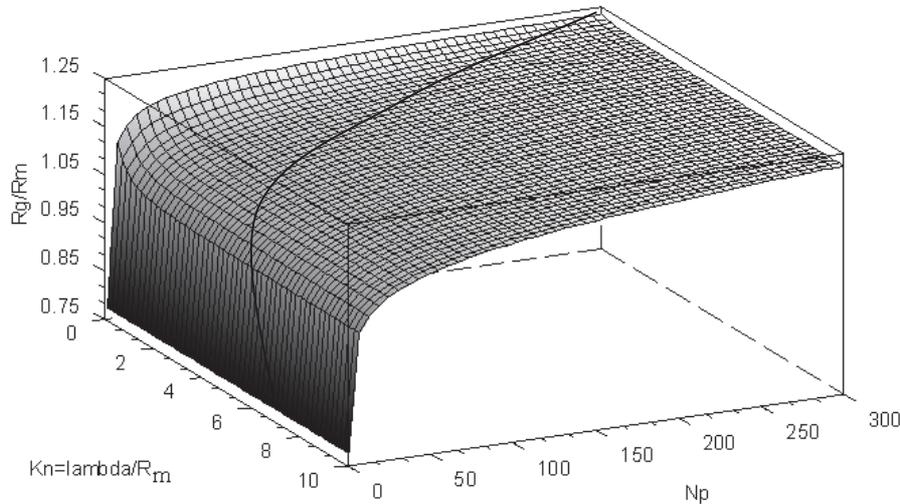
Dans le régime d'écoulement moléculaire, l'approche de Mackowski (2006) a été intégrée au modèle, car il s'agit d'une approche qui peut s'appliquer à différentes dimensions fractales et qui prend en compte le fait que certaines particules de l'agrégat sont protégées par d'autres dans l'écoulement.

Dans le régime continu, il a été montré que le paramètre  $\beta$  évolue en fonction de la dimension fractale, mais aussi en fonction du nombre de particules primaires dans l'agrégat. Le modèle proposé prend en compte cette double dépendance, en s'appuyant sur les résultats de Lattuada et al. (2003). Ces derniers sont en effet les seuls à prendre en compte ces deux paramètres pour décrire les caractéristiques continues des agrégats fractals.

Enfin, dans le régime transitoire, la méthode de Dahneke et al. (1973) a été adoptée.

On observe sur la figure 3.15 le comportement de la fonction  $\beta$  suivant les régimes et le nombre de monomères. Cette courbe 3D met en évidence le fait que le paramètre  $\beta$  augmente du régime moléculaire au régime continu. La courbe tracée en rouge donne une

idée de l'évolution que l'on observerait pour des agrégats de taille variable à morphologie fixée, à la pression atmosphérique.



**Figure 3.15 – Evolution du paramètre  $\beta$  en fonction du régime et du nombre de particules primaires avec  $R_p = 32$  nm,  $k_f = 1,68$ ,  $d_f = 1,93$ ,  $\rho_p = 1,72$  g.cm<sup>-3</sup>,  $N_{plim} = 20$  et  $T = 288,15$  K - [Merlin, 2009]**

L'utilisation de ce modèle nous permet donc de prendre en compte la variation du paramètre  $\beta$ , particulièrement importante pour les particules de petits diamètres, telles qu'on peut en rencontrer dans nos prélèvements. Cela réduit l'incertitude apportée par l'utilisation d'une valeur asymptotique, habituellement, de l'ordre de 1.4 [Ouf, 2006], pour l'ensemble de nos agrégats.

### III. 5 – VALIDATION DU SYSTEME EXPERIMENTAL

Ce paragraphe a pour but de vérifier partiellement la cohérence entre différentes mesures effectuées au cours de cette étude. Il est indispensable en effet que ces mesures soient quantitatives. En effet, la détermination de certains paramètres est réalisée par l'utilisation conjointe des différents appareils, il est donc important de vérifier, quand cela est possible pour un paramètre donné, que des mesures fournies par des appareils différents donnent la même valeur pour ce paramètre, aux incertitudes près.

Dans ce but, on présente ici l'inter comparaison des mesures issues du SMPS, du TEOM et du banc EXSCA sur un échantillon de billes de latex. En effet, l'indice optique, la taille des billes et leur masse volumique sont bien connus. Ces paramètres sont donnés par :

$$m = 1.590 - i0.0001 \text{ à } \lambda = 632 \text{ nm [Ma et al, 2003]}$$

$$m = 1.573 - i0.001 \text{ à } \lambda = 1064 \text{ nm [Ma et al, 2003]}$$

$$D_p = 202 \text{ nm, calibré par mesure de diffusion}$$

[Duke Scientific, note technique TN-002]

$\rho = 1.05 \text{ g.cm}^3 \text{ Kg/m}^3$  [spécification technique Thermo Scientific]

### III. 5. a – Comparaison SMPS / EXSCA / TEOM – 1064 nm

Le dispositif expérimental pour ces mesures est présenté sur la figure 3.16. Les billes sortant de l'atomiseur passent par un impacteur qui arrête les gouttelettes d'eau du spray, puis par le dessiccateur qui assèche complètement l'écoulement, avant qu'il entre dans la cellule. La mesure optique est alors effectuée en écoulement, conjointement au prélèvement granulométrique, le SMPS étant placé à la sortie de la cellule d'extinction.

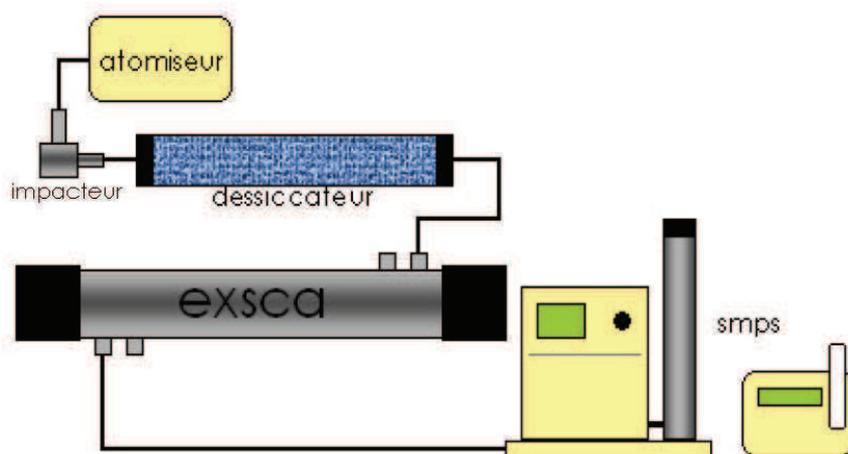


Figure 3.16 – Etalonnage du banc EXSCA et du SMPS – Système expérimental

Le coefficient d'extinction mesuré optiquement a pour expression :

$$K_{ext} = -\frac{1}{L} \ln\left(\frac{I_f}{I_0}\right) \quad \text{Équation 3.35}$$

Il est comparé à celui que l'on peut déduire des granulométries relevées au SMPS, en tenant compte de l'expression :

$$K_{ext,\lambda} = \sum_{i=1}^5 C_{ext,\lambda}(i\text{billes}) \cdot N_i \quad \text{Équation 3.36}$$

avec :  $C_{ext,\lambda}$  : section efficace d'extinction à la longueur d'onde d'étude  
 $N_i$  : population de chapelets de  $i$  billes ( $\text{part/m}^3$ )

Cette somme est limitée aux chapelets de 1 à 5 billes, car les populations d'agrégats composés de 6 billes et plus sont apparues négligeables par le calcul.

Les sections efficaces d'extinction  $C_{ext,\lambda}$  doivent donc être calculées préalablement aux deux longueurs d'onde d'étude (633 et 1064 nm). Dans ce but, la théorie de Mie est

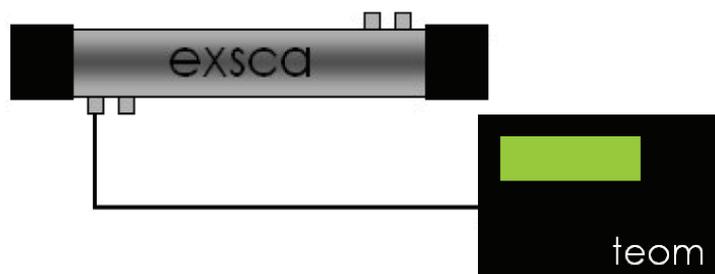
inapplicable, car elle ne prend pas en compte la morphologie complexe des agrégats. De même, la RDG-FA ne peut pas être utilisée car son domaine de validité se limite aux agrégats fractals composés de monomères de petit diamètre, inférieur aux 200 nm des billes étudiées. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode de calcul basée sur des théories exactes et des techniques numériques, basées sur la résolution des équations de Maxwell de façon analytique ou numérique. La méthode différentielle T-Matrix développée par Mishchenko [Mishchenko, 1999] pourrait être utilisée, mais présente un temps de calcul long. C'est pourquoi nous l'avons écartée au profit de la méthode DDSCAT (pour 'Discret Dipole SCATtering'), développée par Draine et Flatau [Draine, 1988 ; Draine et Flatau, 1994] qui conduit à un résultat approché mais présente l'avantage d'être moins coûteuse en temps de calcul. Son principe repose sur la discrétisation de l'objet considéré en un ensemble de dipôles, à des endroits précis dans un repère cubique, qui interagissent entre eux. Ce code peut être utilisé dans des problèmes de diffusion pour des particules de géométrie très complexe, comme c'est le cas des agrégats. Pour une description plus détaillée de la méthode, on pourra se reporter aux travaux de thèse de Van-Hulle [Van-Hulle, 2002].

Le tableau 3.2 reprend les valeurs des sections efficaces d'extinction et de diffusion calculées à l'aide de ce modèle pour des billes de latex de 200 nm. Dans l'infrarouge, l'indice complexe des billes est  $m^* = 1.573 - i0.001$  ; il vaut  $m^* = 1.590 - i0.0001$  dans le rouge.

**Tableau 3.2 – Sections efficaces d'extinction et de diffusion pour chaque agglomérat de billes et pour les deux longueurs d'onde, calculées sous DDSCAT**

	<b>1 bille</b>	<b>2 billes</b>	<b>3 billes</b>	<b>4 billes</b>	<b>5 billes</b>
<b><math>C_{ext, rouge} (m^{-1})</math></b>	9.23E-15	2.07E-14	4.40E-14	6.36E-14	8.28E-14
<b><math>C_{vv, rouge}</math></b>	1.05E-15	2.42E-15	3.75E-15	4.84E-15	5.62E-15
<b><math>C_{ext, IR} (m^{-1})</math></b>	1.16E-15	3.25E-15	7.63E-15	1.15E-14	1.55E-14
<b><math>C_{vv, IR}</math></b>	1.33E-16	4.68E-16	8.20E-16	1.15E-15	1.51 <sup>E</sup> -15

En plus des mesures optiques et de distributions en diamètre de mobilité, des mesures de concentration massique ont également été effectuées avec le TEOM, afin de les comparer aux mesures SMPS.



**Figure 3.17 – Etalonnage du banc EXSCA et du TEOM – Système expérimental**

Etant donné le faible débit volumique en sortie de l'atomiseur de billes, on ne pourrait effectuer la mesure de masse en écoulement qu'en diluant fortement l'échantillon. En effet, l'utilisation du TEOM engendre une contrainte de débit : le prélèvement par l'appareil est imposé à 3.0 lpm, introduisant par là même une plus grande erreur potentielle sur la mesure de concentration massique. Les mesures TEOM sont donc réalisées à partir d'un échantillon stabilisé : après mesures optique et granulométrique, on scelle la cellule jusqu'à stabilisation. L'échantillon est ensuite entièrement aspiré avec le TEOM, afin de mesurer la masse totale de billes contenue dans la cellule (figure 3.17). On remonte à la concentration massique aisément en connaissant le volume de la cellule.

On compare ensuite la concentration massique des billes déduite de cette mesure de masse totale avec celle déduite des mesures granulométriques, connaissant la masse d'une bille et la concentration numérique de chacun des modes de la distribution. Cette opération a été effectuée pour plusieurs injections de billes indépendantes.

La figure 3.18 présente l'ensemble des comparaisons, pour les mesures effectuées dans l'infrarouge.

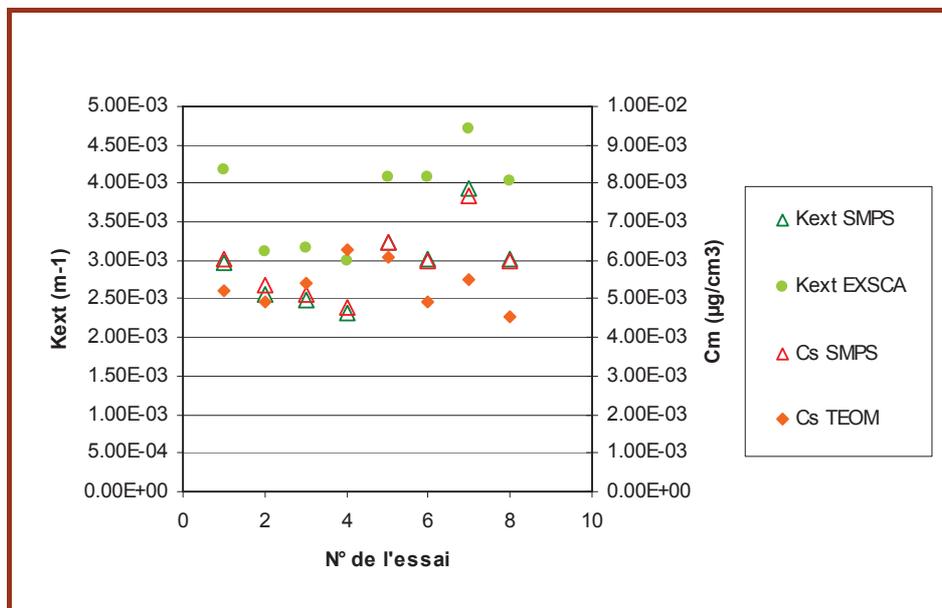


Figure 3.18 – Comparaison des coefficients d'extinction  $K_{ext}$  et des concentrations massiques de billes  $C_s$  (1064 nm)

On constate un bon accord entre les valeurs comparées des mesures issues des couples SMPS/EXSCA et SMPS/TEOM.

La figure 3.19 présente pour chaque mesure l'erreur relative entre les deux méthodes, que l'on écrit :

$$\frac{|K_{ext,SMPS} - K_{ext,EXSCA}|}{K_{ext,SMPS}} \text{ dans le cas SMPS/EXSCA} \quad \text{Équation 3.37}$$

et

$$\frac{|C_{m,SMPS} - C_{m,TEOM}|}{C_{m,SMPS}} \text{ dans le cas SMPS/TEOM}$$

Équation 3.38

Celle-ci peut atteindre 30%, ce qui n'est pas négligeable ; on peut cependant supposer que cette erreur est due en partie à la déposition des particules dans la ligne de prélèvement, d'autant plus probable que le débit de l'atomiseur est faible. Ce phénomène est limité dans le cas des mesures sur suies, où les débits mis en jeu sont plus importants.

Les valeurs moyennes des écarts relatifs sont 25.5% pour  $K_{ext}$  et 17.8% pour  $C_s$ . Nous admettons que ces différences relatives sont assimilables aux incertitudes de mesures de chaque système de mesure.

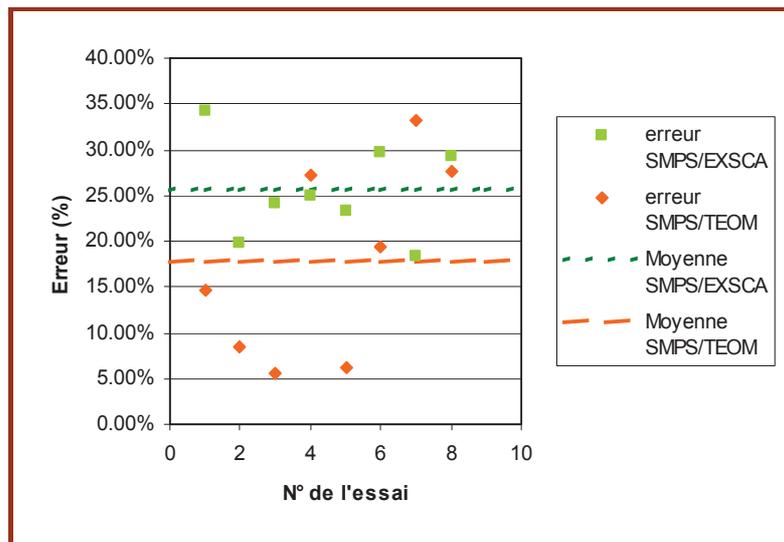
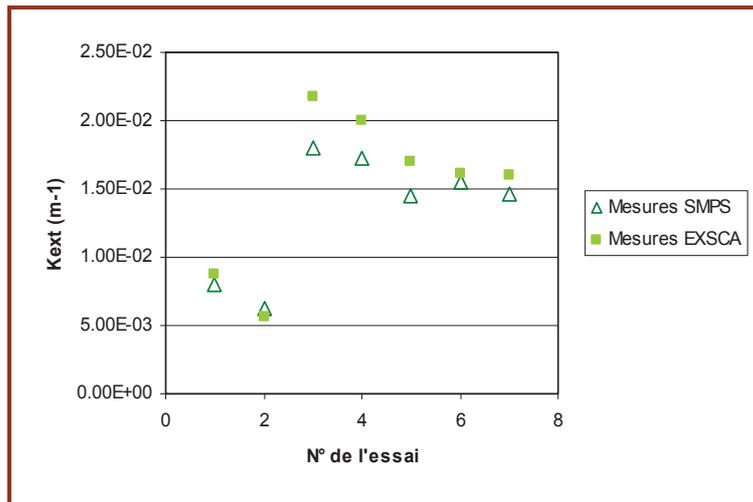


Figure 3.19 – Erreurs relatives entre les méthodes de mesure (1064 nm)

### III. 5. b – Comparaison SMPS / EXSCA – 632 nm

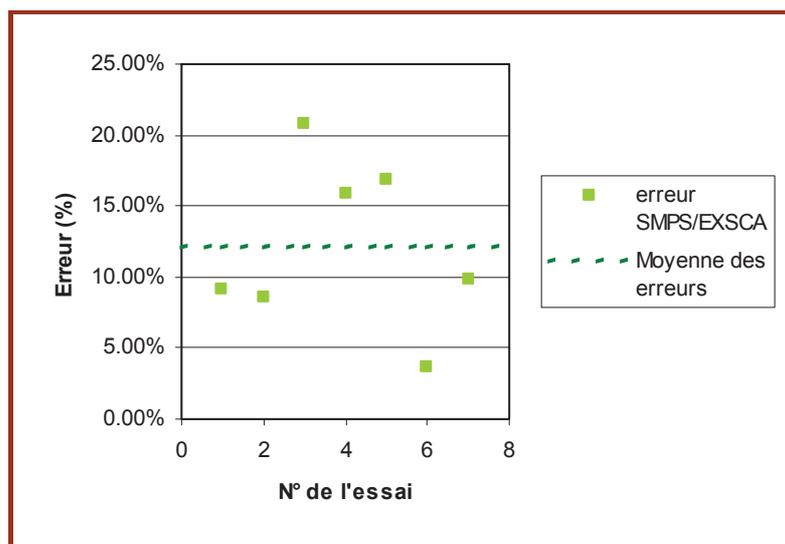
L'accord entre le SMPS et le TEOM vient d'être démontré. Ces deux types de mesure ne dépendant pas de la longueur d'onde, la démarche de validation a été effectuée, pour la longueur d'onde visible, en comparant uniquement les mesures optiques avec les mesures de distributions de taille, sans y ajouter de mesure TEOM.



**Figure 3.18 – Comparaison des coefficients d'extinction  $K_{ext}$  de billes (633 nm)**

On retrouve à nouveau un bon accord SMPS/EXSCA (voir figure 3.18) ; l'erreur entre les deux méthodes de mesure ne dépasse pas les 20%.

La valeur moyenne des écarts relatifs est de 12 % pour  $K_{ext}$ . Nous admettons que ces différences relatives sont assimilables aux incertitudes de mesure de chaque système de mesure.



**Figure 3.19 – Erreurs relatives entre les méthodes de mesures (633 nm)**

On remarque par ailleurs une variation importante de la valeur de  $K_{ext}$  entre les mesures successives (entre les mesures 2 et 3 principalement). Ceci ne doit pas être attribué à un défaut de mesure, mais au fait que les billes de latex s'accumulent progressivement dans l'impacteur.

Quand une couche de latex est déposée dans l'impacteur, les paramètres d'impaction aérodynamique (section du trou et distance entre le trou et le plateau d'impaction) sont modifiés. Il en résulte une modification du débit dans la ligne de prélèvement, et finalement de la concentration de billes amenées dans la cellule. Ainsi, la brusque remontée du  $K_{ext}$  au cas de mesure 3 correspond à un nettoyage de l'impacteur.

Progressivement, du latex se redépose ensuite sur le plateau d'impaction, ce qui explique la dérive du  $K_{ext}$  dans les mesures suivantes. Cela n'affecte pas, bien entendu, la pertinence de la comparaison, puisque ce phénomène se produit en amont des deux mesures et non pas entre elles.

Cela nous permet par contre de nous assurer de la bonne dynamique de mesure, puisque les variations de  $K_{ext}$  sont pareillement observées par les deux méthodes.

# IV – RESULTATS EXPERIMENTAUX - MORPHOLOGIE ET DISTRIBUTIONS DE TAILLE

---

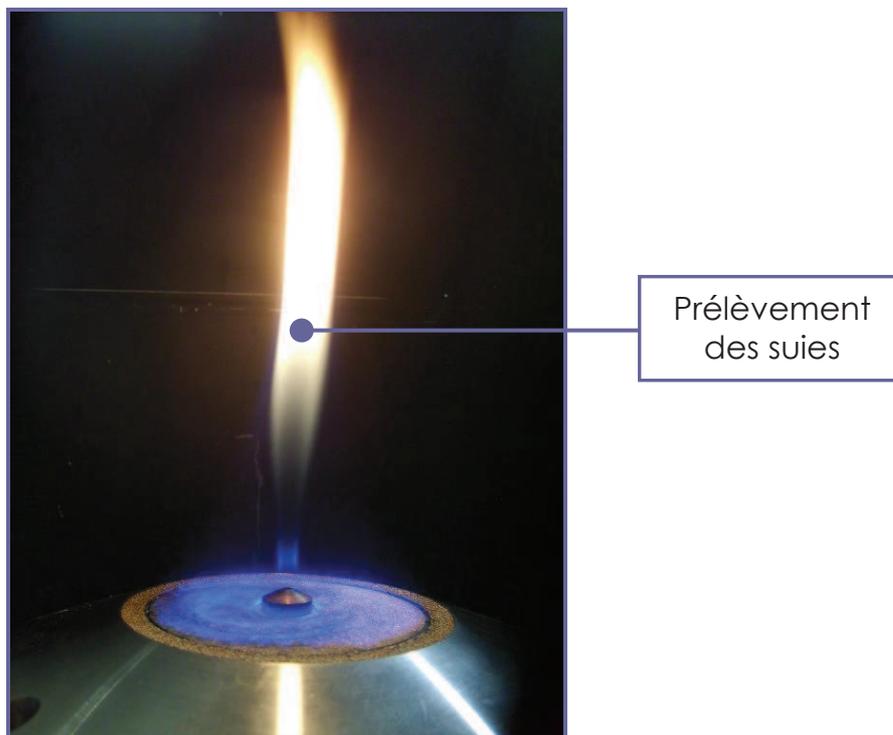
## IV. 1 – MORPHOLOGIE DES SUIES

---

### IV. 1. a – Taille des particules primaires

#### IV. 1. a. i. – Cas des flammes laminaires à P=1atm

L'ensemble des prélèvements concernant les flammes laminaires à pression atmosphérique a été effectué sur le McKenna hybride présenté dans le chapitre II. Pour les trois flammes de laboratoire (éthylène, kérosène, diester), il a été fixé une hauteur de prélèvement, choisie de telle façon que les suies soient collectées dans une partie transitoire de la flamme, située dans une zone où cohabitent les HAP et les particules de suies en croissance, telle que la décrit Romain Lemaire dans ses travaux de thèse [Lemaire, 2008]. On peut préciser que cette hauteur de prélèvement se situe au-dessus de la zone sombre visible sur la figure 4.1, représentant la flamme de kérosène de cette étude.



**Figure 4.1 – Flamme de kérosène étudiée**

Cette hauteur au-dessus du brûleur est de 6 cm dans le cas des flammes de kérosène et de diester, pour lesquelles le mode de combustion est identique (évaporation du spray avant la combustion). Elle est de 4 cm pour la flamme d'éthylène, où l'initiation de la combustion a lieu directement en sortie du brûleur.

La détermination du diamètre des monomères  $D_p$  a été conduite pour ces trois flammes à partir des échantillons prélevés sur filtres nuclépores. L'analyse repose sur l'étude d'une centaine de photographies par flamme, à raison d'une dizaine de monomères mesurés par agrégat.

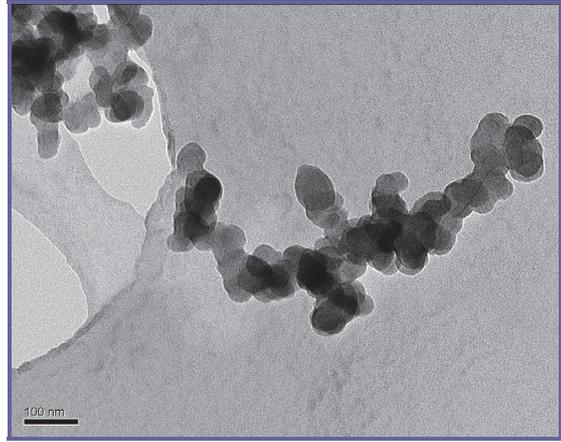
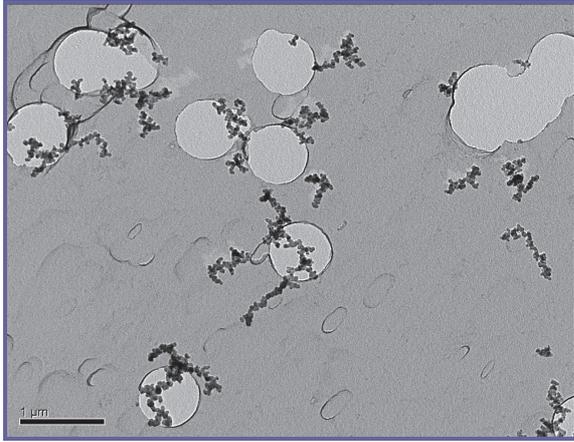
La figure 4.2 présente des clichés TEM typiques des suies prélevées dans ces flammes (le grossissement est le même dans le cas des clichés de droite montrant des agrégats seuls). On constate aisément que les particules primaires produites par les trois flammes ont des diamètres assez semblables, ce qui pourrait indiquer que, plus que de la nature combustible, ce paramètre dépend de l'écoulement et du mélange qui génère la combustion. L'analyse révèle en effet des  $D_p$  très comparables, présentés dans le tableau 4.1, que l'on peut penser influencés uniquement par un temps de séjour qui serait peu variable d'une flamme à l'autre.

De telles suies ont été largement observées dans la littérature. On note cependant que le diamètre des particules primaires est dans la limite haute des valeurs communément observées (voir tableau 1.3, chapitre I). Ce fait peut s'expliquer par la faible vitesse des combustibles en sortie du brûleur, qui conduit à des temps de séjour longs, prolongeant ainsi les périodes de nucléation et de croissance de surface. Nous verrons cependant que la méthode de prélèvement sur filtre nuclepore utilisée ici peut également introduire une surestimation de cette mesure (voir section V.3.d).

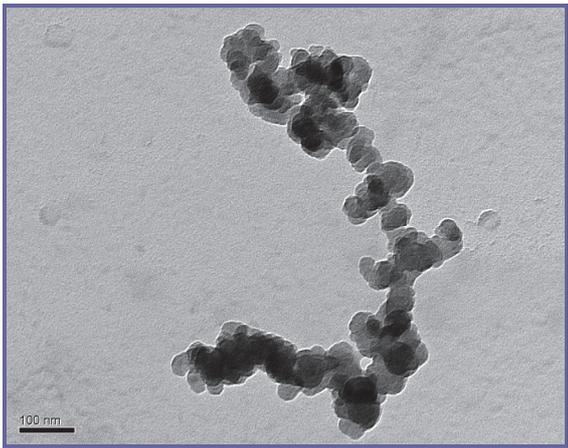
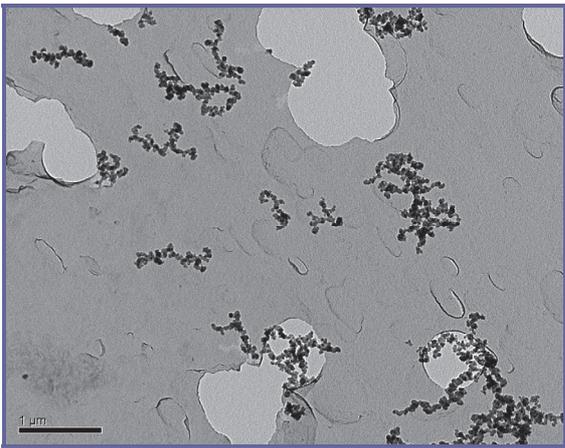
**Tableau 4.1 – Synthèse des diamètres des monomères obtenus par analyse des images MET**

<b>Combustible</b>	<b><math>D_p</math> (nm)</b>
Ethylène	42.7
Kérosène	45.5
Diester	40.3

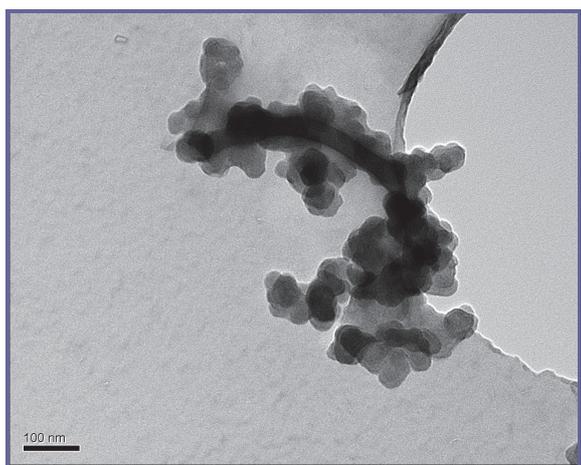
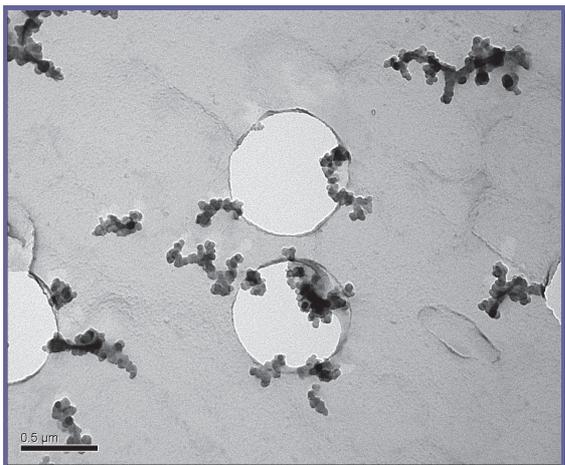
Concernant la flamme d'éthylène, d'autres auteurs font état de monomères d'une taille proche de celles observées dans ce travail, tels Xu [Xu et al., 1997] avec  $D_p = 40$  nm dans une flamme d'éthylène/air laminaire prémélangée (prélèvement par thermophorèse), ou Arana [Arana et al., 2004], avec  $D_p = 35$  nm pour une flamme d'éthylène laminaire non prémélangée (prélèvement sur fil de carbure de silicium).



a)



b)



c)

Figure 4.2 – Exemples de photographies TEM des particules de suie prélevées dans les flammes laminares de laboratoire, avec a) éthylène b) kérosène c) diester

On ne trouve toutefois pas de mesures pour des flammes diphasiques identiques à celles présentées dans cette étude, les mesures de suies issues de carburants liquides étant plus communément effectuées sur des flammes prévaporisées, comme par exemple les travaux de Williams [Williams et al., 2007].

Dans des flammes laminaires coannulaires, Williams et al. reportent ainsi, après observation TEM de particules prélevées par thermophorèse, des diamètres de particules primaires de 36 nm pour l'éthylène et de 41 nm pour le kérosène JP-8 prévaporisé, ce qui est tout à fait comparable à nos résultats.

D'autres mesures de morphologie ont été effectuées dans des feux de nappes de JP-8 par Jensen [Jensen et al., 2006], après prélèvement par thermophorèse. Les agrégats analysés sont constitués de particules primaires nettement plus larges, dont le diamètre s'étend de 57 à 74 nm. Cette observation concorde avec l'hypothèse d'une relation entre le diamètre et le temps de séjour, les particules étant prélevées, dans ce dernier cas, très haut au-dessus de la zone d'initiation de la combustion (1 à 3 m).

Le paramètre  $D_p$  est donc très variable d'un type de flamme à un autre, y compris pour un même combustible. Il faut en effet rappeler qu'il dépend des débits et de la richesse de la flamme (pour les valeurs de débits de nos flammes, voir chapitre II). Ce manque d'universalité montre qu'il est important de mesurer précisément le diamètre des particules primaires relatif à nos conditions expérimentales, a contrario d'un paramètre comme la dimension fractale, qui se révèle plus universel, comme on le verra plus loin.

Notons que les résultats présentés ici ont été obtenus sur des flammes avec vaporisation de gouttelettes de carburant au sein même de la zone de combustion, ce qui se produit dans certains moteurs d'avion.

Les résultats montrent clairement que le diamètre des particules primaires issues de la combustion de carburants liquides est identique à celui des particules primaires issues de la combustion de l'éthylène, pour des flammes de conditions expérimentales proches.

Le fait de retrouver un même diamètre de sphérules primaires pour des flammes gaz et des flammes 'spray' permet d'affirmer que la présence préliminaire d'un spray de carburant dans l'écoulement n'affecte pas la création des particules primaires. Seul le temps de séjour dans la flamme semble influencer ce paramètre.

**Tableau 4.2 – Caractéristiques des particules primaires prélevées au sein des flammes laminaires de notre étude**

	<b>Ethylène</b>	<b>Kérosène</b>	<b>Diester</b>
<b><math>D_p</math>, moyen (nm)</b>	43.33	45.38	40.88
<b><math>\sigma</math></b>	4.27	5.83	7.18
<b><math>\sigma/D_p</math> (nm<sup>-1</sup>)</b>	0.099	0.128	0.176

La figure 4.3 et le tableau 4.2 présentent les caractéristiques des distributions en taille des particules primaires prélevées dans les trois flammes. Ces distributions sont correctement modélisées par des gaussiennes, conformément aux travaux de Köylü et Faeth [Köylü et Faeth, 1992], avec une faible dispersion en taille des particules, bien que le nombre de monomères analysés soit faible et ne permette pas de discrétiser en un nombre important de classes.

Il faut préciser que la distribution expérimentale, ici déterminée à partir d'environ 800 particules pour chaque combustible, est sensible au nombre de particules analysées. Ainsi, les travaux menés par Delhaye [Delhaye, 2007], dans lesquels a été pris en compte un très grand nombre de particules primaires (environ 13500), ont conduit à des lois de distribution de type lognormal. Cela s'explique sans doute par la meilleure précision obtenue pour les grands diamètres de particules primaires.

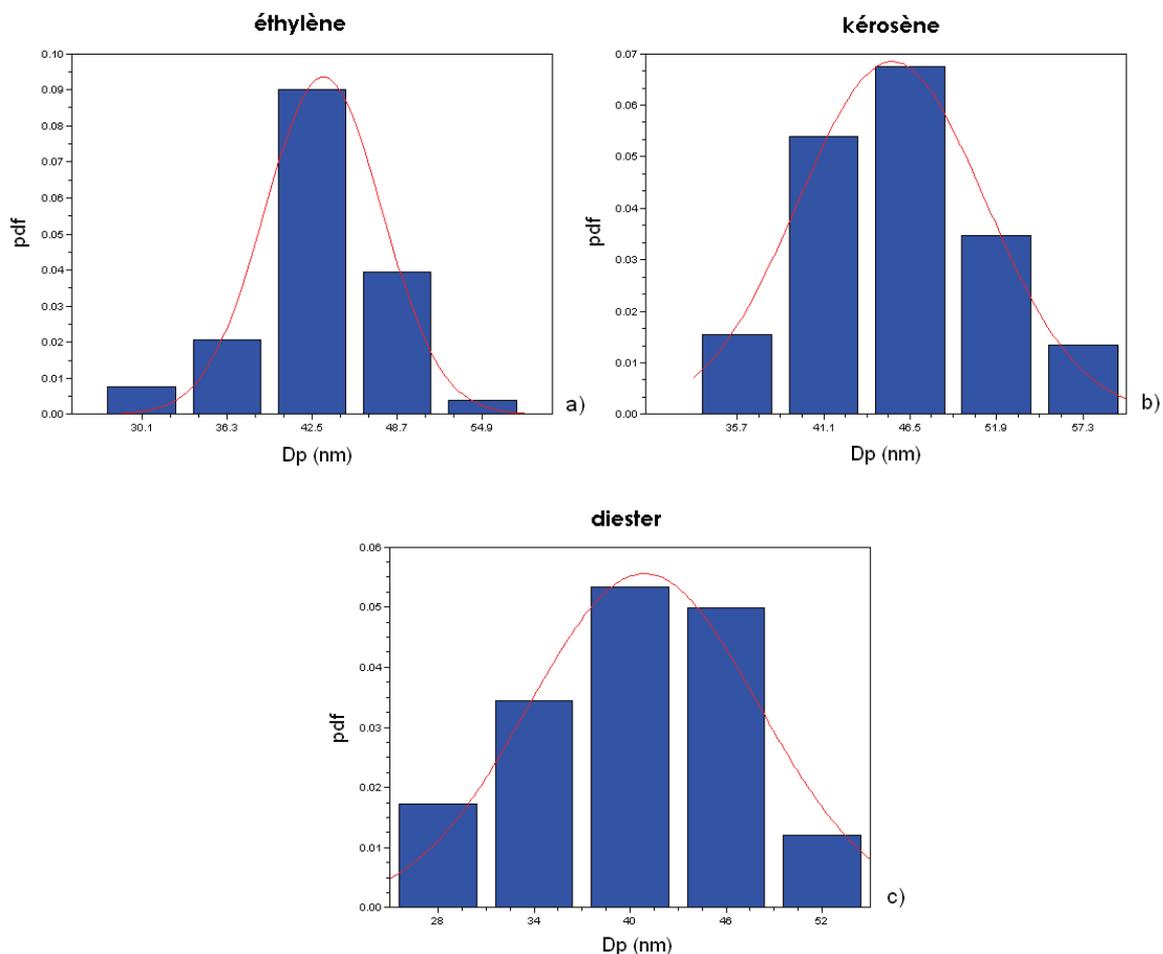


Figure 4.3 – Distributions de taille des monomères - a) éthylène, b) kérosène, c) diester

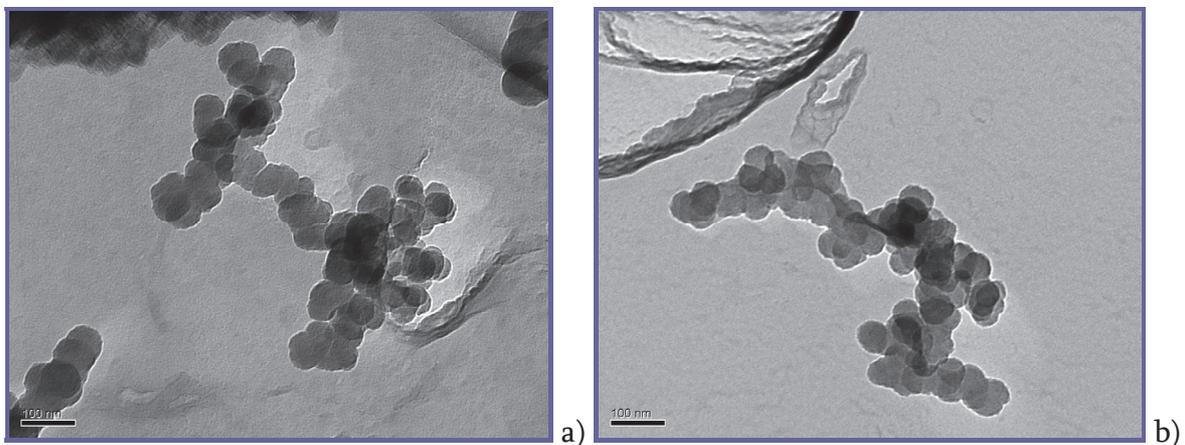
Le paramètre  $\sigma/D_p$  a été calculé dans le but de vérifier l'importance de la dispersion sur  $D_p$  au sein d'un agglomérat. Ce point sera débattu dans le paragraphe portant sur les distributions en diamètres de mobilité.

On note que les particules primaires des agrégats prélevés dans la flamme de diester présentent une dispersion plus forte.

#### IV. 1. a. ii. – Cas des flammes laminaires à haute pression

L'ensemble des prélèvements concernant les flammes laminaires à  $P > P_a$  a été effectué dans la chambre à haute pression laminaire présentée dans le chapitre II. Les suies d'éthylène, recueillies par l'intermédiaire d'une canne de prélèvement directement implantée dans la chambre de combustion, sont prélevées dans la zone de fumées de la flamme (voir figure 2.4). La pression de la chambre peut y varier de 1 à 5 bar. Il est impossible, dans un système fermé de ce type, de prélever des suies dans des conditions de pression atmosphérique, faute de pouvoir imposer un débit de prélèvement extérieur. Aussi nos mesures ont été effectuées à deux surpressions différentes (3 bar et 5 bar) pour une richesse identique ( $\Phi = 2.4$ ), correspondant à des points de fonctionnement étudiés par Tsurikov et al. [Tsurikov et al., 2005]. On proposera ainsi une tendance des effets de la pression sur une flamme laminaire, malheureusement sans avoir de résultats à pression atmosphérique pour cette installation.

On retrouve des exemples de particules de suie recueillies sur la figure 4.4 (même grossissement que les suies présentées dans le paragraphe précédent). On constate d'ores et déjà que ces particules sont assez semblables à celles observées dans les flammes laminaires à pression atmosphérique.



**Figure 4.4 – Exemples d'agrégats prélevés dans la flamme laminaire d'éthylène à haute pression**  
a)  $P = 3$  bar ; b)  $P = 5$  bar

L'analyse des clichés conduit à un diamètre moyen des particules primaires  $D_p = 49$  nm à  $P = 3$  bar et  $D_p = 60$  nm à  $P = 5$  bars.

L'influence de la pression semble évidente sur le diamètre des monomères, qui croît nettement avec la pression. Ce résultat est consistant avec ceux de [Kim et al., 2008], qui montrent quatre clichés TEM de suies prélevées dans une flamme laminaire

d'éthylène/hélium à des pressions s'étalant de 1 à 8 bar, sur lesquels les agrégats sont composés de sphérules de plus en plus épaisses à mesure que la pression augmente. Il y apparaît, par ailleurs, que le diamètre des monomères sous 4 bar avoisine les 50 nm. Ces clichés ne sont cependant pas analysés précisément dans les travaux cités ; seul l'aspect visuel des photographies permet cette conclusion.

On peut également comparer, quoique avec précaution, ces résultats avec ceux obtenus dans notre flamme laminaire d'éthylène. Les suies produites sous atmosphère pressurisée présentent des  $D_p$  systématiquement plus grands. On peut préciser que dans les deux cas, la combustion met en jeu des temps de séjour longs qui permettent une forte croissance des particules primaires.

Cette croissance du diamètre des particules primaires avec la pression peut être reliée, en première approximation, à la croissance en masse des suies évoquée dans d'autres travaux, en admettant que  $D_p$  est un paramètre qui rend bien compte de la masse produite. Nos conclusions s'accordent, en ce sens, avec les travaux connus autour de l'influence de la pression sur la formation des suies. Selon Tree et Svensson [Tree et Svensson, 2007], et comme nous l'avons vu dans le paragraphe I.5, un accroissement de pression accroît la formation des suies selon une loi de puissance qui pourrait atteindre  $P^2$ . Cela pourrait s'expliquer par le fait que la pression engendrerait davantage de collisions (la concentration en précurseurs augmentant) et permettrait ainsi des taux de réaction plus forts. On peut par exemple citer les travaux de Flower et Bowman [Flower et Bowman, 1987 ; Flower, 1988], qui ont mis en évidence une dépendance de la fraction volumique de suies produites à la pression de l'ordre de  $P^{1.4}$  dans une flamme turbulente d'éthylène entre 1 et 5 bar, et de  $P^{1.2}$  dans une flamme de diffusion laminaire. Mc Crain et Roberts [Mc Crain et Roberts, 2004] relèvent quant à eux une dépendance en  $P^{1.2}$  ou en  $P^{1.7}$  dans une flamme de diffusion laminaire d'éthylène, suivant la technique utilisée (respectivement, extinction ou LII), pour des pressions allant jusqu'à 2,5 bar. Enfin, Bento et al. [Bento et al., 2006], indiquent une loi de dépendance en puissance, de l'ordre de l'unité dans une flamme laminaire de diffusion de propane-air entre 2,0 et 7,3 bar.

#### IV. 1. a. iii. – Cas des flammes tubulaires

En sortie de la chambre de combustion, dans laquelle est initiée une flamme de kérosène (Jet A1) turbulente (voir section II.2.c), les particules ont été prélevées pour des pressions s'étalant de 1,2 à 3,0 bar. Au-delà de cette pression limite, aucune particule n'a pu être observée. En dessous de 1,2 bars, la chambre de combustion peut-être utilisée, mais les échantillons ont été prélevés grâce à la surpression qui règne dans l'enceinte, et non grâce à un débit d'aspiration ; c'est pourquoi on ne peut présenter de mesures pour de plus faibles pressions.

La figure 4.5 montre le type de particules recueillies dans cette chambre tubulaire. Celles-ci ne se présentent plus sous la forme d'agrégats comme dans les cas de flammes

laminaires, mais généralement sous la forme de monomères seules ou peu agglomérées. Les agrégats de plus de cinq monomères tel l'exemple montré sur la troisième photo, font figure d'exception.

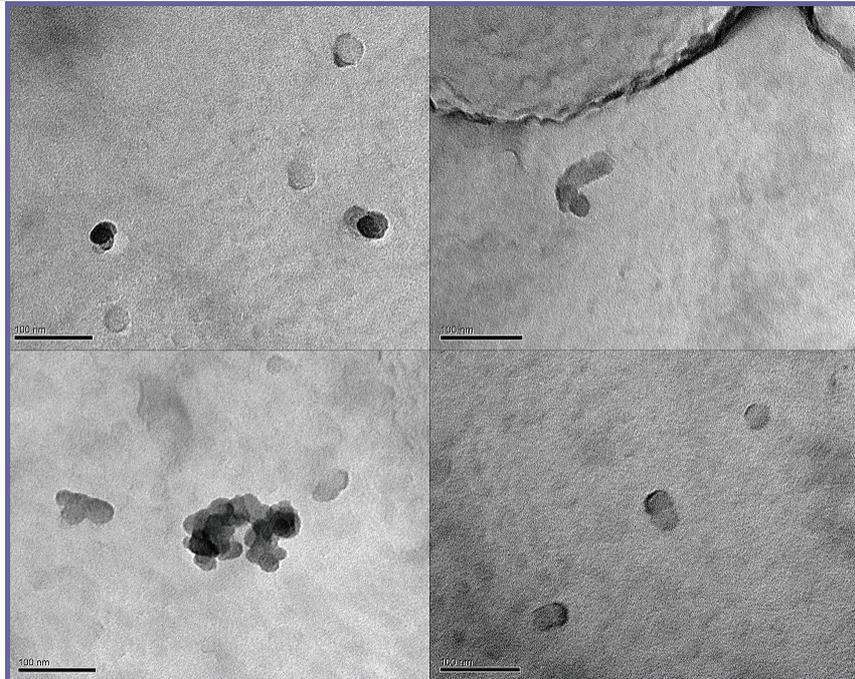


Figure 4.5 – Exemples d'agrégats prélevés dans la flamme turbulente de kérosène à haute pression

Le diamètre des monomères a été étudié en fonction de la pression. On en montre le résultat sur la figure 4.6.

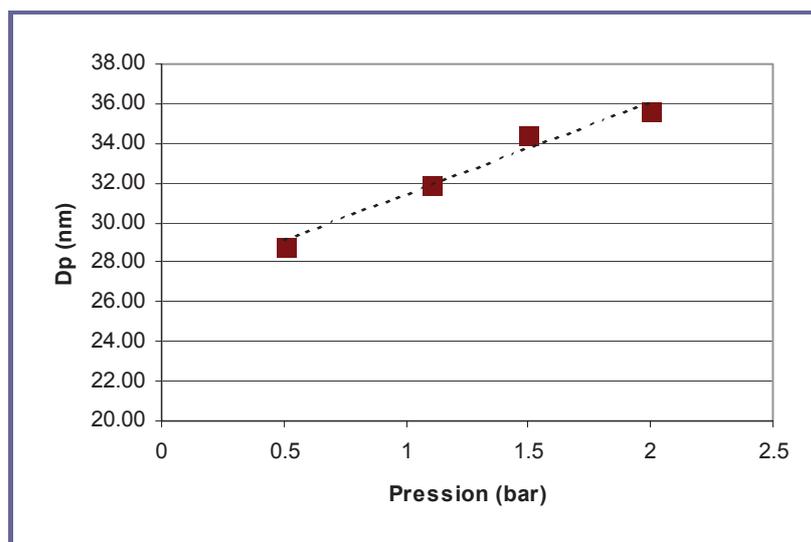


Figure 4.6 – Evolution du diamètre des monomères avec la pression

Là encore, une augmentation de la pression conduit à une augmentation sensible de  $D_p$ . Les diamètres s'étendent de 28.5 à 36.0 nm, de façon presque linéaire.

Malgré tout, l'ensemble de ces particules présente un  $D_p$  plus faible que ceux observés dans la flamme laminaire de kérosène. Il est évident que la structure de flamme mise en jeu (laminaire ou turbulente), ainsi que la forte dilution rencontrée, y jouent un rôle beaucoup plus important que la pression.

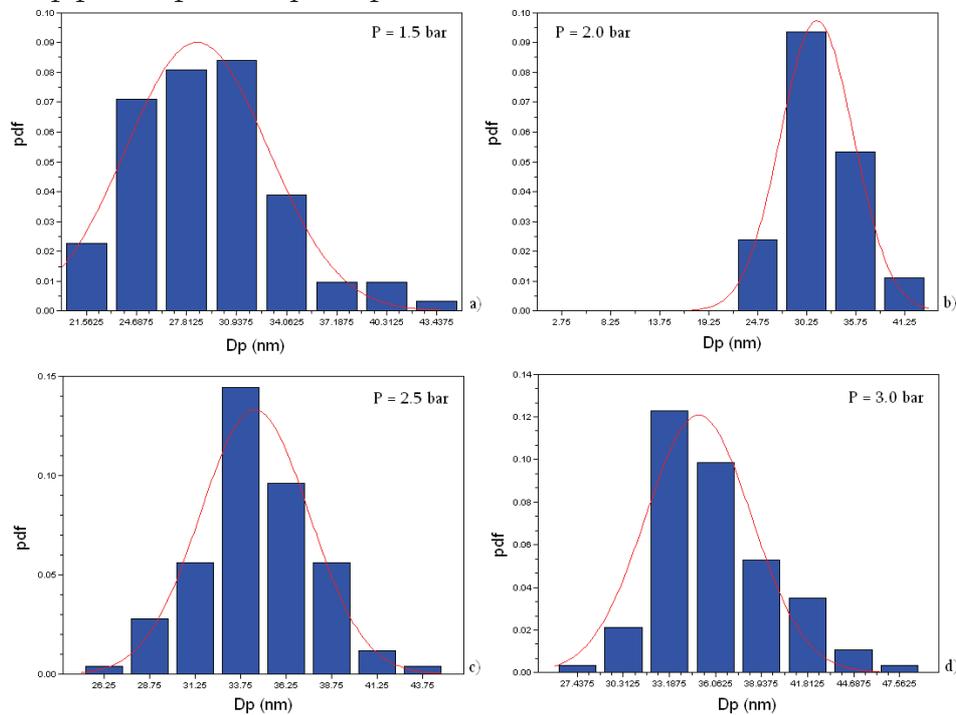


Figure 4.7 – Distributions de taille des monomères - a) 1.5 bar, b) 2,0 bar, c) 2.5 bar, d) 3.0 bar

On vérifie sur la figure 4.7 que les distributions des monomères sont à nouveau bien représentées par une loi normale. On constate cependant, sous 3,0 bar (cas d sur la figure), que la distribution semble évoluer vers une forme lognormale. Les paramètres de ces distributions gaussiennes sont consignés dans le tableau 4.3.

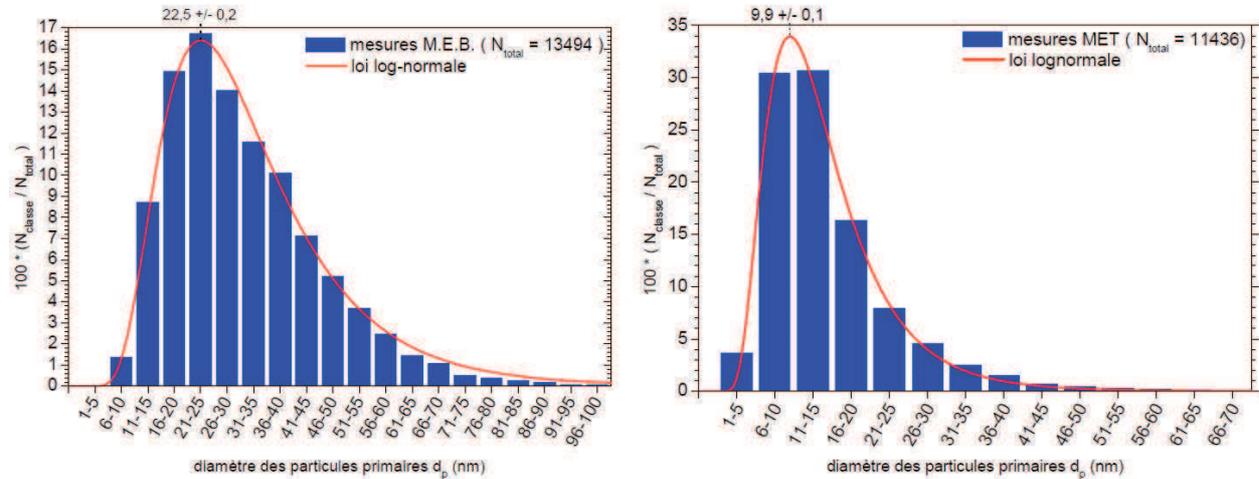
Tableau 4.3 – Caractéristiques des particules primaires prélevées au sein de la chambre tubulaire

Pression	1.5 bar	2.0 bar	2.5 bar	3.0 bar
$D_p$ , moyen	28.46	31.43	34.52	36.01
$\sigma$	4.43	4.10	3.00	3.30
$\sigma/D_p$	1.6e-1	1.3e-1	0.9e-1	0.9e-1

De telles particules ont déjà été observées dans d'autres études. On en retrouve dans la thèse de Delhaye [Delhaye, 2007] en sortie de turboréacteurs d'avions alimentés au kérosène de type Jet-A1, ou chez Manzello et al. [Manzello et al., 2007] dans un réacteur à combustion "bien mélangée".

La figure 4.8 montre les distributions de taille des particules primaires recueillies par Delhaye. Ces dernières ont été établies par deux méthodes d'observation en microscopie électronique : en balayage et en transmission. On constate un désaccord entre ces deux méthodes vis-à-vis des diamètres mesurés, différence attribuée à la préparation

de l'observation des échantillons MEB, qui nécessite une métallisation préalable, à l'instar des observations MET réalisées au cours de notre étude. Les échantillons MET de Delhaye sont quant à eux déposés sur des microgrilles de carbone, qui permettent de s'affranchir de ce type de traitement.



**Figure 4.8 – Distributions de particules primaires en sortie de turboréacteurs d'avion [Delhaye, 2007] à gauche, observation MEB ; à droite, observation MET**

Le grand nombre de particules analysées conduit à une distribution d'aspect lognormal, dont le diamètre modal passe de 22,0 nm en observation MEB à seulement 9.9 nm en observation MET. Il est plus judicieux ici de comparer les observations MEB de Delhaye à nos observations MET, puisque la préparation des échantillons est comparable. On observe, dans la chambre tubulaire, des particules 25 % plus larges que celles analysées par Delhaye en sortie de réacteur.

D'autres auteurs [Johnson et al., 2003 ; Fang et al., 1998], ont prélevé des suies sous forme d'agrégats fortement agglomérés en sortie de chambres tubulaires. Une fois encore, cela pourrait être attribuable au temps de séjour au sein de la zone de formation des agrégats, qui se résumerait à la zone de flamme. De plus, au delà de la flamme, les particules sont émises dans une zone riche en air, due à la forte dilution secondaire au sein même de la chambre (voir schéma 2.6), ce qui pourrait permettre une oxydation et une fragmentation renforcées [Neoh et al., 1984]. On rappelle que le système étudié ici produit une flamme peu étendue en longueur. (voir photographie 2.5) avec une forte dilution secondaire.

Par ailleurs, le fait que des agglomérats de grande taille aient été prélevés dans la flamme à haute pression laminaire montre que la faible agglomération rencontrée dans cette chambre tubulaire n'est pas directement attribuable à l'augmentation de la pression. En effet, dans les deux installations, les surpressions imposées sont du même ordre de grandeur. Les morphologies très différentes observées montrent donc que la pression n'est pas le paramètre le plus influent sur l'agglomération.

Cela montre à quel point la morphologie des suies issues de la combustion d'un hydrocarbure dépend du système étudié et de son mode de combustion.

#### IV. 1. b – Comparaison des paramètres fractals $D_f$ et $K_f$

##### IV. 1. b. i. – Cas des flammes laminaires à la pression atmosphérique

On rappelle que la détermination de la dimension fractale suppose la connaissance de deux paramètres  $N_p$  et  $R_g/R_p$  pour un ensemble d'agrégats. Il est donc utile, avant de proposer une valeur des paramètres fractals, de s'assurer de la cohérence de ces deux grandeurs.

En effet, l'estimation de ces paramètres est intégralement réalisée à partir des clichés microscopiques, après traitement, et suppose l'utilisation de lois de projections 2D-3D, qui restent un facteur d'incertitude.

Une méthode rapide pour juger de la pertinence du nombre de particules primaires par agrégat estimé consiste à comparer la valeur de  $N_p$  calculée au nombre de particules que l'on peut grossièrement compter visuellement sur les photographies correspondantes. Ceci ne peut être fait que si la majorité des sphérules primaires est visible donc pour des petits agrégats. Un exemple est reporté sur la figure 4.9, où 24 particules primaires ont été calculées dans l'agrégat par traitement d'image. Ce nombre semble effectivement raisonnable en considérant la photographie.

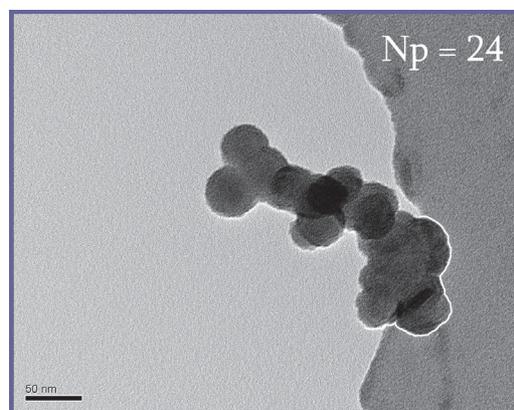


Figure 4.9 – Comparaison d'un cliché TEM au  $N_p$  calculé associé

Par ailleurs, le paramètre  $R_g/R_p$  est calculé pour chaque agrégat photographié, après traitement. Connaissant le diamètre des particules primaires, on peut remonter à l'ensemble des rayons de giration des agglomérats de suie et estimer un encadrement de ce paramètre, pour chaque combustible, et ainsi s'assurer que leur ordre de grandeur correspond à celui habituellement observé pour des particules de suie. Il en résulte :

$$70 \text{ nm} < R_g, \text{ éthylène} < 350 \text{ nm}$$

$$50 \text{ nm} < R_g, \text{ kérosène} < 500 \text{ nm}$$

$$40 \text{ nm} < R_g, \text{ diester} < 270 \text{ nm}$$

Ces résultats sont tout à fait consistants avec la littérature. On peut citer les travaux de Zhu et al. sur une flamme de diffusion laminaire d'acétylène, qui proposent un  $R_g$  de 241 nm [Zhu et al., 2002], ou encore ceux de Jensen et al. sur un feu de nappe de kérosène, avec  $R_g = 239\text{-}340$  nm. D'autres estimations de rayons de giration ont été comparées dans le tableau 1.1. Indépendamment du type de flamme et du combustible, on retrouve un  $R_g$  qui va de 20 à 800 nm environ, ce qui encadre très bien nos mesures.

Les courbes permettant la détermination de la dimension fractale pour les trois combustibles sont présentées sur la figure 4.10. Le tableau 4.4 présente l'ensemble des valeurs de  $D_f$  et de  $K_f$  mesurées.

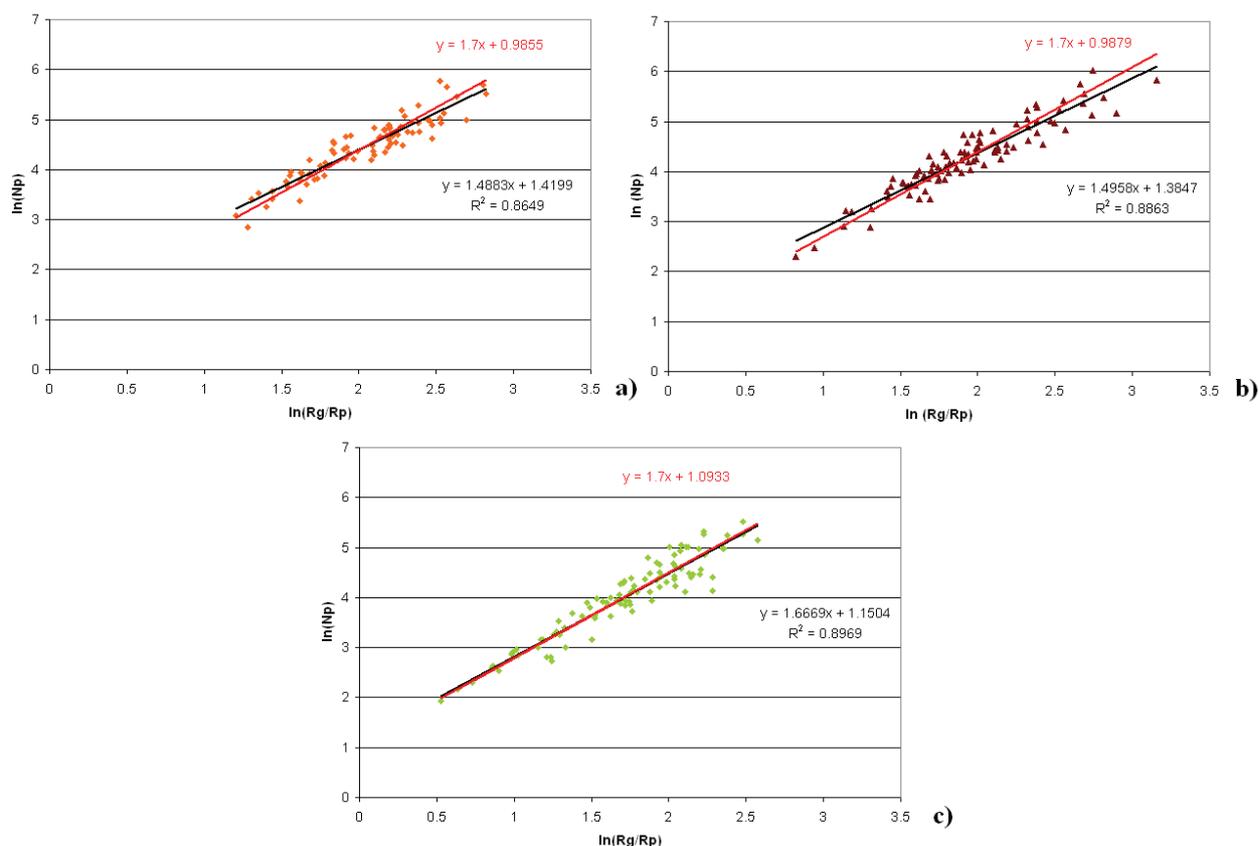


Figure 4.10 – Détermination des paramètres fractals a) éthylène, b) kérosène, c) diester  
 En noir : régression linéaire directe ; en rouge : régression linéaire en imposant une pente = 1.7

Tableau 4.4 – Synthèse des paramètres fractals pour les suies de flammes laminaires à Patm

Combustible	$D_f$	$K_f$
Ethylène	1.49	4.14
Kérosène	1.50	4.00

Diester	1.67	3.16
---------	------	------

L'analyse de ces résultats montre que les propriétés fractales des agrégats de suie d'éthylène et de kérosène sont remarquablement semblables, avec un écart de seulement 0.5% pour  $D_f$  et de 3.3% pour  $K_f$ .

Les suies produites par le diester se démarquent par une dimension fractale plus grande (et dans une moindre mesure, un préfacteur plus faible). Cela pourrait s'expliquer par une différence notable de composition chimique des suies de diester. Colbeck et al. [Colbeck et al., 1997] ont reporté que, parmi cinq combustibles étudiés (pétrole, diesel, carburant à base d'huile, huile de paraffine et butane), seuls les agrégats issus du carburant à base d'huile étaient visiblement plus compacts.

Cependant, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail fait état de dimensions fractales très faibles par rapport à celles disponibles dans la littérature, où l'on s'accorde à dire que  $D_f$  est de l'ordre de 1,7 à 1,8, indépendamment du combustible étudié [Koylu and Faeth, 1992 ; Zhu et al., 2000 ; Hu et al, 2003...], et parfois même supérieur à 2 [Colbeck et al., 1997 ; Maricq, 2004]. Le préfacteur est quant à lui généralement de l'ordre de 2 à 3.

Seuls Samson et al. [Samson et al., 1987] ont reporté une dimension fractale de 1,40, avec  $K_f = 9,22$ , à partir d'échantillons prélevés dans une flamme laminaire d'acétylène.

On constate d'ailleurs une faible concordance de cette droite avec les données correspondant aux faibles diamètres, pour lesquels on ne dispose pas de beaucoup de valeurs. Il est donc possible que la dispersion des points de mesure soit trop importante, relativement à la faible gamme de diamètres observable, pour avancer une valeur précise de la dimension fractale. L'idéal serait d'avoir plus de points expérimentaux pour les faibles valeurs de  $R_g$ . Par contre, ces petits agrégats ( $R_g/R_p < 1$ ) auraient été difficilement mesurables par le SMPS et le banc optique EXSCA. La gamme de rayons de giration observables sur la fig. 4.10 (via le terme  $\ln(R_g/R_p)$ ) est un compromis permettant de déterminer à la fois les paramètres morphologiques, la distribution des rayons de giration des agrégats et leurs propriétés optiques.

Etant donné que l'ensemble des dimensions fractales publiées converge vers une valeur de 1,7-1,8 (voir tableau 1.2, chapitre I), les valeurs présentées ici, très faibles, doivent être utilisées avec précaution. C'est pourquoi, à partir de nos points expérimentaux, nous avons également tracé une régression linéaire de pente imposée à  $D_f = 1,7$  pour chaque combustible. Il en résulte une ordonnée à l'origine différente, et donc un  $K_f$  associé différent, spécifique à cette dimension fractale. On peut voir sur la figure 4.7 que les droites de pente 1,7 sont, elles aussi, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les  $K_f$  sont alors de 2,68, de 2,69 et de 2,98 pour l'éthylène, le kérosène et le diester respectivement, et sont donc très semblables pour les trois combustibles.

Comme on le voit, une dimension fractale plus forte appliquée à nos mesures engendre dans le même temps un préfacteur plus faible, qui se révèle plus proche des valeurs proposées par la littérature.

Si on suppose que le processus d'agglomération est le même dans les trois flammes — ce qui est légitime en considérant qu'on utilise le même système pour la combustion — et que la dimension fractale n'est pas sensible au type de combustible [Köylü et al., 1995], on peut déterminer une valeur moyenne de ce paramètre sur les trois combustibles.

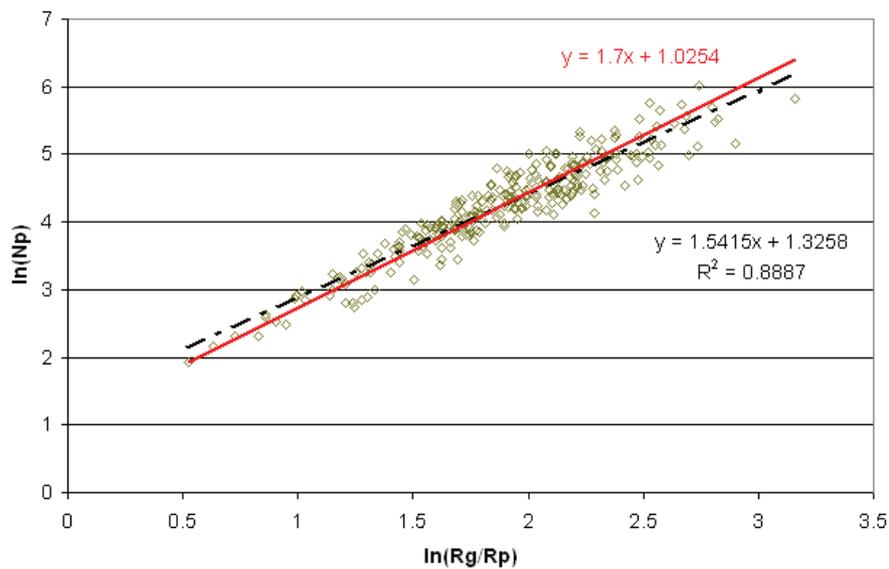


Figure 4.11 – Détermination de la valeur moyenne des paramètres fractales

On déduit de ce dernier calcul la dimension fractale et le préfacteur fractal moyens que nous utiliserons pour l'ensemble des analyses des particules prélevés dans nos flammes à pression atmosphérique, dans le cas d'une dimension fractale calculée ou imposée à 1.7. Ces valeurs sont consignées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 – Synthèse des paramètres fractals moyens pour les suies de flammes laminaires à Patm

	$D_f$	$K_f$
$D_f$ calculée	1.54	3.78
$D_f$ imposée	1.70	2.77

L'ensemble de ces valeurs suppose un processus d'agrégation de type amas-amas, la dimension fractales étant systématiquement inférieure à 2. Il s'agit en effet du processus majoritaire que l'on rencontre dans les flammes.

#### IV. 1. b. ii Cas des flammes laminaires à haute pression

La même étude a été conduite sur la flamme laminaire d'éthylène à  $P > 1\text{atm}$ . Les résultats sont présentés sur les figures 4.12 et 4.13 et dans le tableau 4.6.

Détermination  $[D_f;K_f]$  - éthylène HP (flamme 3)

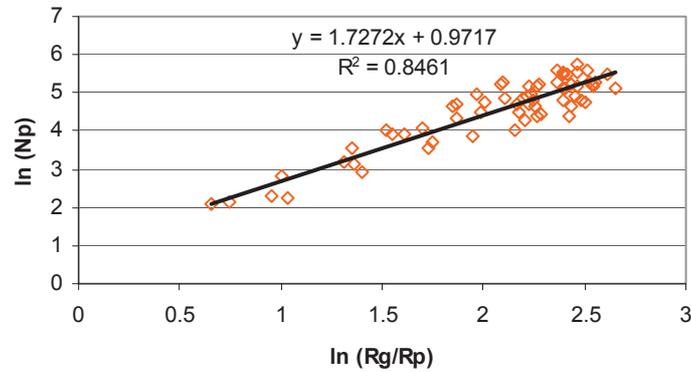


Figure 4.12 – Détermination de  $D_f$  et  $K_f$  –  $P = 3$  bar flamme 3, ref [Tsurikov et al., 2005]

Détermination  $[D_f;K_f]$  - éthylène HP (flamme 6)

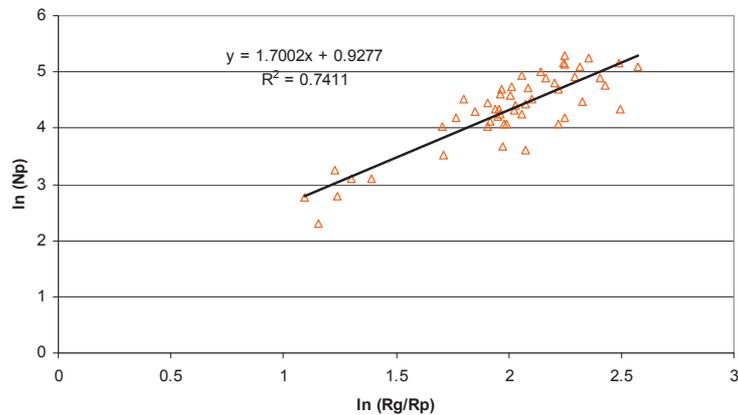


Figure 4.13 – Détermination de  $D_f$  et  $K_f$  –  $P = 5$  bar flamme 6, ref [Tsurikov et al., 2005]

Tableau 4.6 – Synthèse des paramètres fractals pour les suies d'éthylène à haute pression

Pression (bar)	$D_f$	$K_f$
3	1.73	2.64
5	1.70	2.53

On retrouve ici des paramètres fractals comparables à ceux habituellement mesurés. Là encore, avec une dimension fractale de 1,7, les préfacteurs associés sont très proches de ceux calculés à pression atmosphérique. Cependant, on ne peut comparer plus avant les cas à pression atmosphérique et à haute pression, puisqu'un doute réside sur la détermination de la dimension fractale à pression atmosphérique.

## IV. 2 – DISTRIBUTION EN DIAMETRES DE MOBILITE DES SUIES

### IV. 2. a – Distributions issues des flammes laminaires à $P_{atm}$

Sur la figure 4.14 sont présentées plusieurs distributions en diamètres de mobilité des particules de suies issues de chaque combustible, afin de mettre en évidence leur influence. Le tableau 4.7 consigne les paramètres des distributions lognormales de ces agrégats. Les granulométries sont présentées sans extension lognormale ni correction de charge pour éviter toute éventualité d'incertitude supplémentaire (voir paragraphe III.3). C'est pourquoi certaines distributions ne sont pas fermées.

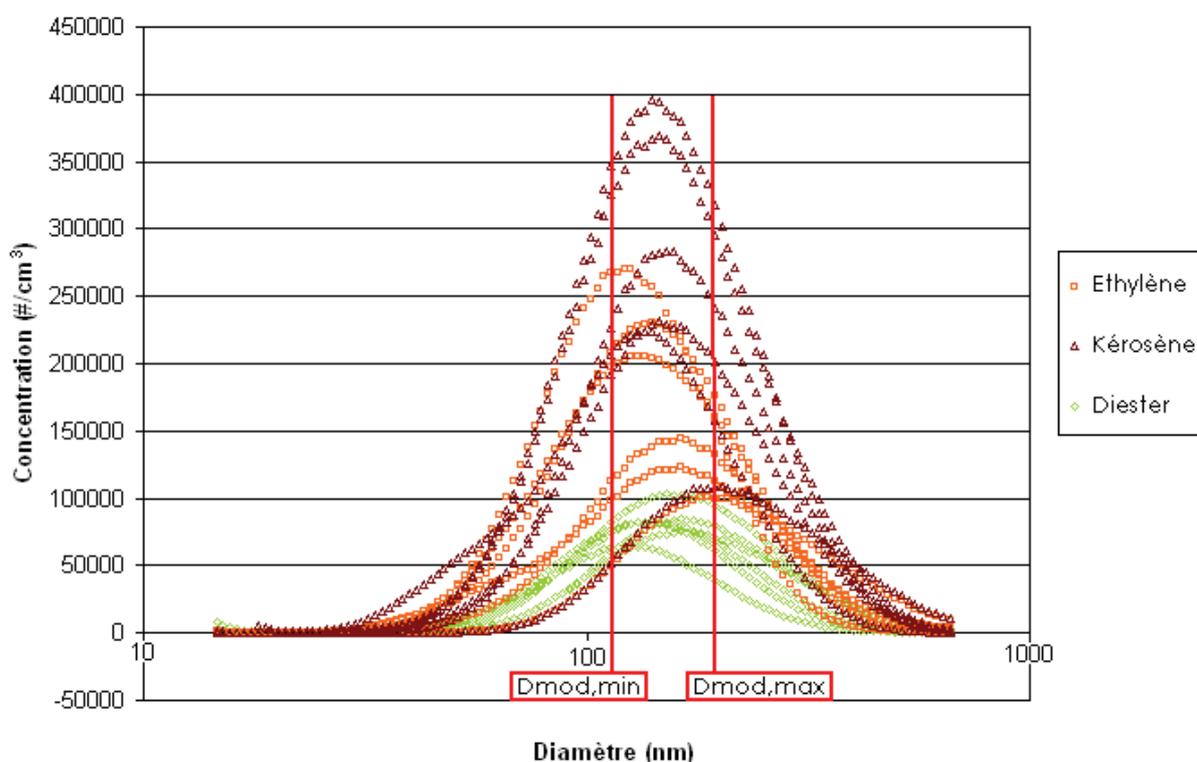


Figure 4.14 – Distribution des diamètres de mobilité pour les trois combustibles  
Flammes laminaires à  $P=1$  atm

On constate tout d'abord que les diamètres modaux de ces distributions, pour des conditions de flammes similaires, sont du même ordre de grandeur. On relève donc peu d'effet du combustible sur la taille des agglomérats, dont le diamètre modal est compris entre 120 et 210 nm pour tous les combustibles avec nos conditions de mesure. La variation en diamètre modal maximale du kérosène et de l'éthylène est similaire (respectivement, 73 et 76 nm), et s'avère plus faible pour le diester (seulement 37 nm). On

attribue cette différence aux difficultés rencontrées lors du prélèvement, un encrassement progressif de la sonde conduisant à altérer légèrement les débits dans la ligne, et donc la dilution, malgré les précautions prises pour nettoyer la sonde régulièrement.

Tableau 4.7 – Caractéristiques des distributions prélevées dans les flammes à pression atmosphérique

	Ethylène	Kérosène	Diester
$D_{\text{mod,min}}$	126	136	126
$D_{\text{mod,max}}$	202	209	163
$\sigma_{\text{min}}$	1.48	1.59	1.57
$\sigma_{\text{max}}$	1.73	1.75	1.69
$\sigma_{\text{moy}}/D_{\text{mod,moy}}$	$9,65 \cdot 10^{-3}$	$9,86 \cdot 10^{-3}$	$11,0 \cdot 10^{-3}$

Par ailleurs, on remarque que le nombre total de particules est très variable d'une mesure à l'autre pour un même combustible, en particulier pour le kérosène. Seules les concentrations en particules produites par le diester varient très peu. Ce phénomène ne signifie pas que la flamme est instable et produit une quantité de suie aléatoire. Il est, lui aussi, révélateur des difficultés rencontrées lors du prélèvement. En effet, les suies de kérosène ont une tendance très marquée à se déposer sur les surfaces, en paquets, limitant ainsi le temps d'opération avant que la ligne de prélèvement ne s'obstrue, ce qui n'est pas le cas des suies de diester. Cette observation, si elle montre certaines limitations inévitables de la reproductibilité du prélèvement, peut supposer une différence des propriétés de réaction des particules de suies en fonction de leur composition chimique. On peut également penser que cette différence est avant tout liée à la concentration en particules présente dans la flamme plutôt qu'à des propriétés de surface des suies.

Il faut bien remarquer que la non reproductibilité en nombre du prélèvement des suies de kérosène, principalement due à un lent encrassement de la sonde de prélèvement, ne constitue pas un obstacle à nos mesures. En effet, les mesures réalisées par l'ensemble des appareils sont effectuées sur l'échantillon de particules récupéré en aval du prélèvement et de la dilution. Une variation en nombre est donc effective pour toutes les mesures qui sont ensuite effectuées conjointement.

La mesure de la distribution en taille des particules est d'ailleurs utilisée pour chaque prélèvement comme juge de paix, celle-ci étant systématiquement mesurée avant et après les mesures optiques et de masse. Si la distribution a varié entre ces deux instants (initial et final), les valeurs mesurées sont rejetées.

Malgré cette variabilité manifeste des concentrations de kérosène (et d'éthylène, dans une moindre mesure), on peut souligner à partir de la figure 4.14 une tendance assez nette : le kérosène produit davantage de suies que l'éthylène, quand le diester est clairement le combustible qui a la production la plus faible de suie.

A partir des données intégrées aux tableaux 4.2 et 4.7, on peut comparer la dispersion sur  $D_p$  à celle sur  $D_{\text{mode}}$  dans les agrégats prélevés à pression atmosphérique, afin

de vérifier la validité de l'hypothèse faite dans la majorité des travaux sur les particules, qui considère un diamètre des particules primaires invariant dans les agrégats. Une telle hypothèse permet de se focaliser uniquement sur les distributions en diamètre de mobilité dans les analyses de particules. Après comparaison, on constate que le rapport  $\sigma/D_p$  moyen est 12 fois plus grand que le rapport  $\sigma/D_{mode}$  moyen, ce qui va à l'encontre de l'hypothèse selon laquelle la dispersion sur  $D_p$  est beaucoup plus faible que celle sur  $D_{mode}$ . Ce résultat montre donc qu'on ne peut pas négliger les propriétés de tailles des particules primaires. Ce fait avait déjà été observé au cours d'un stage effectué au sein de notre équipe par Cindy Merlin, en collaboration avec l'IRSN [Merlin, 2008].

#### IV. 2. b – Distributions issues des flammes laminaires à haute pression

En première approche, la figure 4.15 montre, pour une même richesse de flamme, l'influence de la pression sur les granulométries prélevées. La distribution à  $P = 3$  bars est très similaire aux granulométries issues des flammes laminaires à pression atmosphérique, avec un diamètre modal  $D_{modal} = 163$  nm. Elle présente par ailleurs un nombre total plus élevé que dans l'ensemble des flammes d'éthylène à pression atmosphérique de notre brûleur McKenna hybride. Il est cependant difficile de comparer directement la concentration en nombre des particules des campagnes de mesures à pression atmosphérique et à haute pression. En règle générale, des fluctuations de dilution sont inhérentes aux mesures de particules ex-situ, liées à l'encrassement de la sonde de prélèvement, comme on l'a vu pour les distributions à pression atmosphériques présentées sur la figure 4.14. On s'en tiendra donc à comparer les propriétés de taille des particules.

Par rapport aux suies prélevées à pression atmosphérique, celles que l'on observe ici atteignent des tailles très comparables, entre 100 et 200 nm, à  $P = 3$  bars. Le diamètre modal se révèle par contre plus faible à 5 bars, s'étalant entre 55 et 150 nm.

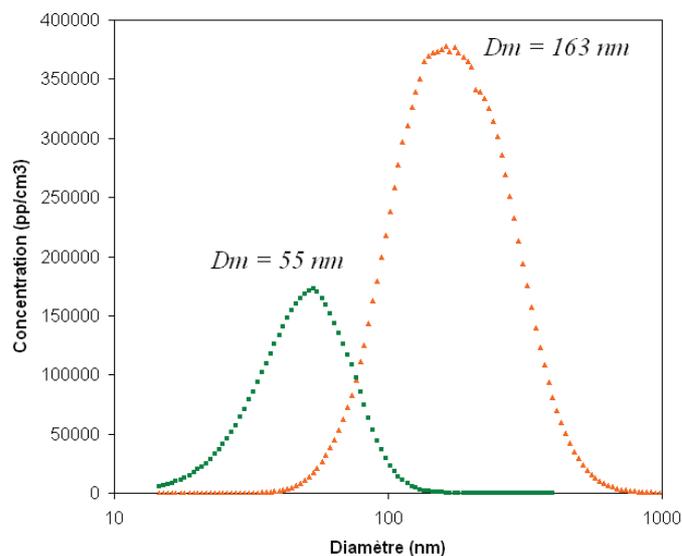


Figure 4.15 – Distribution des diamètres de mobilité de suies d'éthylène en sortie de la chambre pressurisée

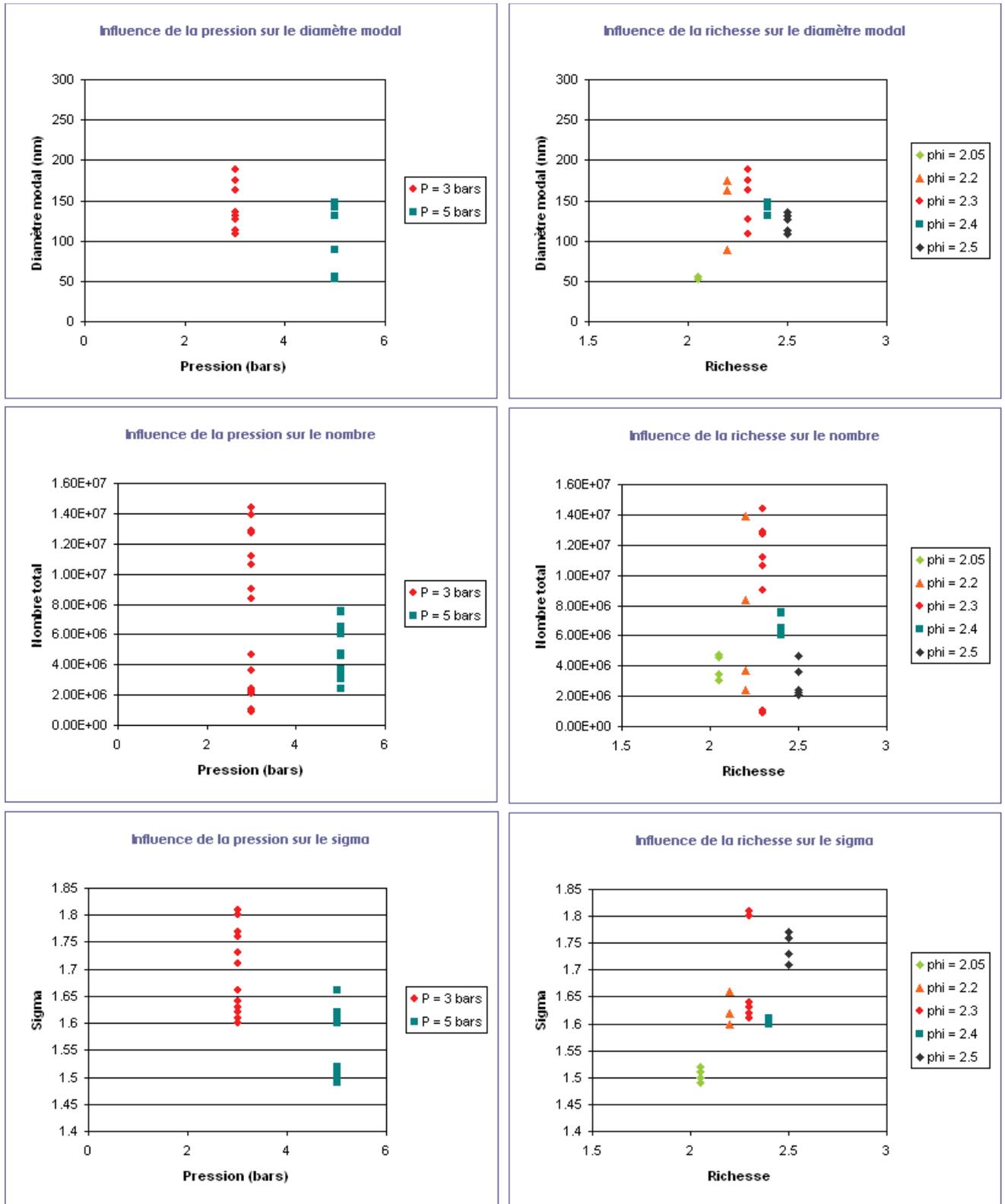


Figure 4.16 – influence de la pression et de la richesse sur les suies issues de flammes laminares d'éthylène sous atmosphère pressurisée

L'augmentation de la pression de 3 à 5 bar a donc un effet direct sur le diamètre modal  $D_{\text{modal}}$ . On note une influence similaire sur l'écart type de la distribution  $\sigma_{\text{geo}}$ , dont les valeurs, comprises entre 1,48 et 1,82, sont toutefois du même ordre que celles relevées à pression atmosphérique.

L'influence de la richesse et de la pression est visible sur la figure 4.16. On peut y déceler des tendances, selon lesquelles l'ensemble des paramètres des distributions ( $D_{\text{modal}}$ ,  $N_{\text{tot}}$  et  $\sigma_{\text{geo}}$ ) croissent lorsque la richesse augmente. Au contraire, ces paramètres décroissent lorsque la pression augmente.

#### IV. 2. c – Granulométries issues de la flamme tubulaire à haute pression

Les distributions de suies issues de la chambre de combustion tubulaire sont comparées en fonction de la pression, pour une même richesse. (voir figure 4.17)

On constate trois effets simultanés : une augmentation de la pression dans la chambre entraîne une diminution du nombre de particules produites (ce paramètre est plus fiable dans ce cas, la sonde s'obstruant beaucoup moins du fait des plus faibles concentrations mises en jeu) et engendre une diminution nette du diamètre modal des distributions. De plus, la largeur de la distribution s'étale quand la pression augmente.

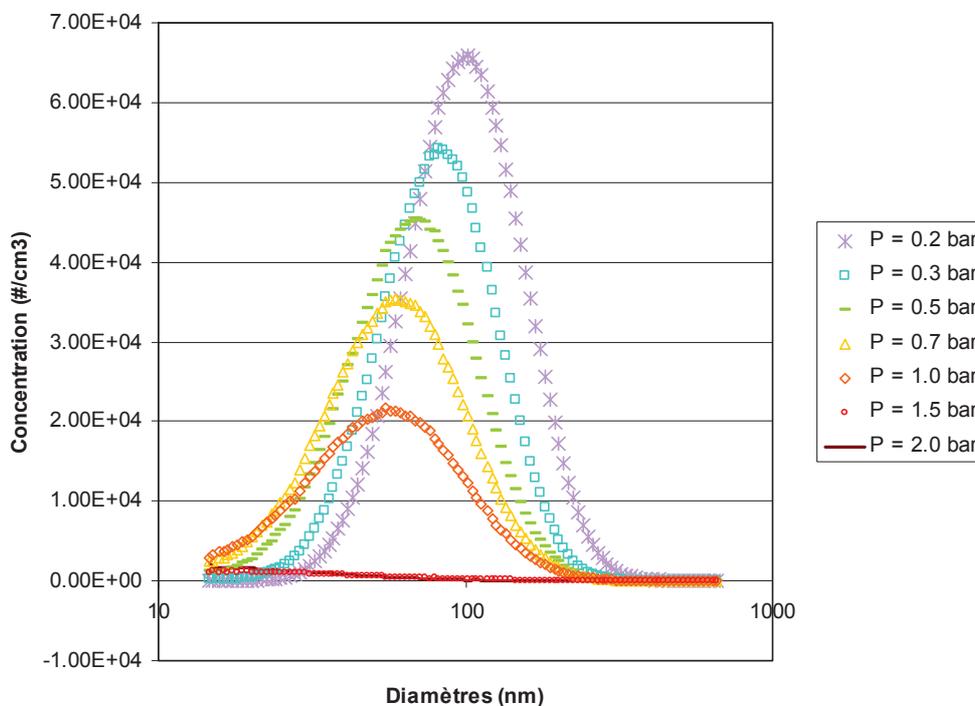


figure 4.17 – influence de la pression sur la distribution des suies de kérosène issues de la chambre tubulaire

Ces constatations s'accordent bien avec les déductions faites à propos du diamètre des particules primaires en fonction de la pression dans la chambre. En effet, on a constaté que les monomères grossissent quand la pression augmente, du fait de la concentration accrue en espèces durant les étapes de nucléation et de croissance de surface. Il en résulte un nombre moins important de particules primaires pour une même quantité de combustible brûlé. De ce fait, les réactions d'agglomération sont fatalement limitées, et le nombre d'agrégats décroît au profit de monomères seuls ou très peu agglomérés. On s'attend donc effectivement à obtenir des particules ayant un diamètre de mobilité électrique plus petit, et un nombre accru de très fines particules.

Au-delà d'une pression limite, que l'on peut estimer entre 2 et 2,5 bars, on n'observe plus que des monomères seuls non mesurables par le SMPS, comme le montrent les courbes en rouge.

On trace sur la figure 4.18 l'évolution du diamètre modal des distributions en fonction de la pression. On constate que les diamètres s'étendent de 100 nm pour  $P = 0,2$  bar relatif à 55 nm pour  $P = 1,2$  bar relatif. Il s'agit donc de particules globalement plus fines que celles observées dans les deux autres installations étudiées.

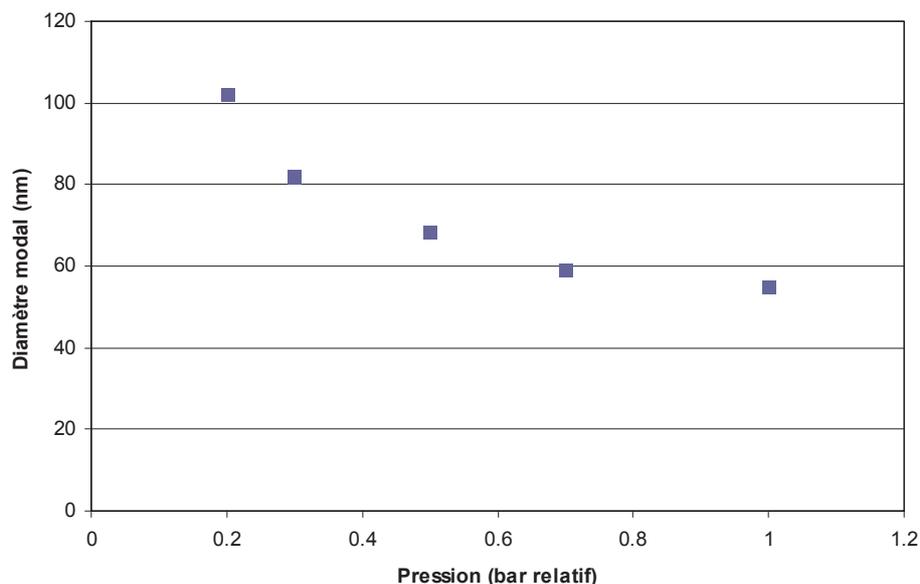


figure 4.18 – Influence de la pression sur le diamètre modal des distributions

## IV. 3 – CONCLUSIONS

---

Dans ce chapitre, nous avons vu comment les paramètres de taille et de morphologie des particules de suie évoluaient en fonction du combustible et de la pression. On retiendra principalement que :

- Les distributions de diamètres des monomères sont, quelles que soient les conditions de combustion, bien représentées par une loi normale. Augmenter la pression engendre une augmentation de ce paramètre. Ainsi, dans la flamme laminaire d'éthylène pressurisée, une variation de pression de 2 bar engendre une augmentation de  $D_p$  de plus de 20 %. Ces observations s'accordent bien avec les travaux connus sur la relation pression / production en masse de particules, qui indiquent une dépendance de la fraction volumique de suies produites en loi de puissance, pouvant être de l'ordre de  $P^\alpha$  avec  $1.4 < \alpha < 2$ . Pour les suies issues de la chambre tubulaire,  $D_p$  croît avec la pression de façon linéaire. Les diamètres des particules primaires sont également systématiquement plus fins dans ce type d'installation. Il est probable que cela soit dû à la forte dilution et aux faibles temps de séjour qui y sont rencontrés. Nous n'avons pas mis en évidence d'influence directe du combustible sur ce paramètre, dans les flammes à  $P_{atm}$ . Ceci tend à montrer que les conditions de combustion jouent un rôle plus déterminant que le carburant utilisé.
- Les paramètres fractals  $D_f$  et  $K_f$  semblent invariants d'une flamme à une autre, conformément à ce qu'annonce la littérature [Köylü and Faeth, 1992 ; Zhu et al., 2000 ; Hu et al, 2003]. Pour les installations où la taille des particules créées en permettaient le calcul (les deux types de flammes laminaire), l'évolution du nombre de particules primaires dans les agrégats en fonction du rapport  $R_g/R_p$  est bien représentée par un couple ( $D_f$  ;  $K_f$ ) d'environ (1,7 ; 2,5). Les couples (1,5 ; 4,14) d'abord trouvés pour les flammes laminaires à  $P_{atm}$  de kérosène et d'éthylène peuvent être expliqués par une trop faible représentativité des plus faibles et des plus grands diamètres, dont nous disposons de peu de clichés microscopiques. Nous avons donc proposé un couple moyen que l'on utilisera dans les analyses optiques :  $D_f = 1,7$  et  $K_f = 2,77$ . Nous avons également mis en évidence le fait que la pression n'est pas déterminante pour ces paramètres  $D_f$  et  $K_f$ , qui ne sont pas affectés sous des pressions de 3 et 5 bars.
- L'influence du combustible sur les distributions de taille n'est pas évident. On a pu constater que les diamètres modaux des distributions, dans les flammes laminaires à pression atmosphérique, étaient tous compris entre 120 et 210 nm, ce qui indique une faible dépendance au combustible. On constate une plus grande disparité du point de vue des concentrations mesurées, qui peuvent être liées au carburant utilisé. Ainsi, la flamme de

di-ester, dans des mêmes conditions de débit que la flamme de kérosène, semble produire moins de suies. On ne peut toutefois être quantitatif sur cette grandeur, qui dépend également des limitations imposées par le prélèvement.

- L'influence de la pression sur les distributions est plus net. On a montré que, dans les flammes d'éthylène laminaires sous atmosphère pressurisée, l'ensemble des paramètres des distributions ( $D_{\text{modal}}$ ,  $N_{\text{tot}}$  et  $\sigma_{\text{geo}}$ ) semble décroître quand la pression augmente. On constate l'effet inverse avec la richesse de la flamme. Dans la chambre tubulaire, une augmentation de pression s'accompagne d'une diminution du nombre et du diamètre modal, et d'un étalement progressif des distributions. Par ailleurs, au-delà de 2,5 bars absolus, les particules ne sont plus mesurables par le SMPS.
- Dans l'ensemble des cas étudiés, les distributions en diamètre de mobilité sont bien modélisées par une fonction lognormale.

# V – RESULTATS EXPERIMENTAUX - PROPRIETES OPTIQUES DES SUIES

---

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés optiques des particules de suie. Comme nous allons le voir, le calcul de ces propriétés nécessite, entre autres, des mesures conjointes d'extinction et de diffusion qui n'ont pas été rendues possibles dans le cas de l'étude au sein de la chambre tubulaire. Ainsi, la présente étude des propriétés optiques est réduite aux cas des particules émises dans les flammes laminaires à pression atmosphérique, pour les trois combustibles étudiés (éthylène, kérosène, diester). On présentera dans un premier temps les résultats relatifs à la turbidimétrie, qui permet une estimation de l'extinction des particules sur une gamme étendue de longueurs d'onde dans le visible. On s'intéressera ensuite aux propriétés d'extinction et de diffusion des suies mesurées au moyen du banc EXSCA à deux longueurs d'onde (rouge et proche infrarouge), dont la mesure conjointe nous permettra de proposer une estimation des fonctions de l'indice complexe  $E(m)$  et  $F(m)$ . Une comparaison de ces deux méthodes de mesures optiques sera proposée. Enfin, une analyse de sensibilité des propriétés optiques des particules aux paramètres les plus incertains est présentée et discutée.

## V. 1 – RAPPEL SUR LA THEORIE DE RAYLEIGH-DEBYE- GANS APPLIQUEE AUX AGREGATS FRACTALS (RDG-FA)

---

Pour analyser les propriétés optiques des agrégats, nous avons fait le choix d'utiliser la RDG-FA. Celle-ci a été détaillée dans le paragraphe I. 4. Mais, afin de bien comprendre la signification de chaque paramètre mesuré et l'influence de leur incertitude sur les grandeurs calculées, nous fournissons à nouveau les relations essentielles de la RDG-FA.

Les coefficients d'extinction  $K_{ext}$  et de diffusion directionnelle et polarisée  $K_{vv}$  sont donnés par :

$$K_{ext} = \underbrace{C_{abs} M_{abs}}_{K_{abs}} E(m) + \underbrace{C_{sca} M_{sca}}_{K_{sca}} F(m)$$
$$K_{vv} = C_{vv} M_{vv} F(m)$$

*Équation 5.1*

Où  $E(m)$  et  $F(m)$  sont des fonctions de l'indice complexe optique de la matière des particules de suies,  $M_{abs}$ ,  $M_{sca}$  et  $M_{vv}$  sont des termes assimilables à des moments des distributions de taille issues des mesures SMPS, exprimées en diamètres de mobilité  $D_m$ .

Ces moments renseignent respectivement sur le nombre de particules participant à l'absorption et sur les surfaces des particules mises en jeu à un angle donné. On remarque que  $K_{ext}$  est la somme de deux coefficients, le coefficient d'absorption  $K_{abs}$  (premier terme à droite) et le coefficient de diffusion totale  $K_{sca}$  (deuxième terme à droite). Comme cela a été dit, les moments  $M_{sca}$  et  $M_{vv}$ , relatifs à la diffusion, font intervenir les propriétés fractales des agrégats, par l'intermédiaire des facteurs de forme  $f$  et  $g$  qui découlent de la RDG-FA (voir paragraphe I, 4).

Les expressions de ces trois moments sont :

$$M_{abs} = \int_{D_m} N_p(D_m) \cdot dN^{agg}(D_m) \quad [m^{-3}] \quad \text{Équation 5.2}$$

$$M_{sca} = \int_{D_m} N_p^2(D_m) \cdot g(R_g, \lambda, d_f) \cdot dN^{agg}(D_m) \quad [m^{-3}] \quad \text{Équation 5.3}$$

$$M_{vv} = \int_{D_m} N_p^2(D_m) \cdot f(R_g, \lambda, d_f) \cdot dN^{agg}(D_m) \quad [m^{-3}] \quad \text{Équation 5.4}$$

Les trois constantes opto-morphologiques  $C_{abs}$ ,  $C_{sca}$  et  $C_{vv}$  dépendent de la longueur d'onde et du diamètre des particules primaires  $D_p$ :

$$C_{abs} = \frac{\pi^2 D_p^3}{\lambda} \quad [m^2] \quad \text{Équation 5.5}$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi^5 D_p^6}{3\lambda^4} \quad [m^2] \quad \text{Équation 5.6}$$

$$C_{vv} = \frac{\pi^4 D_p^6}{4\lambda^4} = \frac{3}{8\pi} C_{sca} \quad [m^2] \quad \text{Équation 5.7}$$

Dans la présente étude, seuls  $K_{ext}$  et  $K_{vv}$  sont accessibles à la mesure.

## V. 2 – TURBIDIMETRIE

---

### V. 2. a – Spectre d'extinction

Le dispositif permettant de mesurer le coefficient d'extinction  $K_{ext}$  sur l'ensemble du spectre visible a été présenté dans le chapitre II. La figure 5.1 montre un exemple de

signaux obtenus par cette méthode. On s'assure tout d'abord que la diffusion multiple est faible pour que la loi de Beer-Lambert reste applicable. Pour cela, on vérifie que le taux de transmission du signal mesuré sur la longueur de la cellule d'extinction ( $L=1,5\text{m}$ ), reste relativement élevé, supérieure à 80% dans la présente étude.

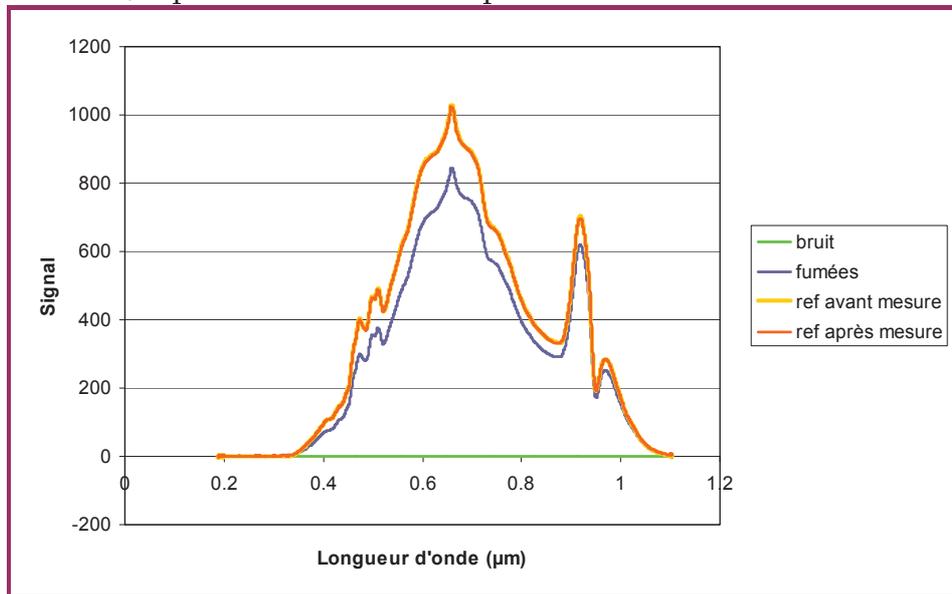


figure 5.1 – signaux de transmission spectrale dans la cellule de turbidimétrie

La figure 5.2 montre le rapport des signaux de référence, mesurés sur un échantillon d'air filtré, avant et après la mesure. Ce rapport est utile pour répondre à la question importante, dans ce type de mesure, de la stabilité du système et la reproductibilité des signaux.

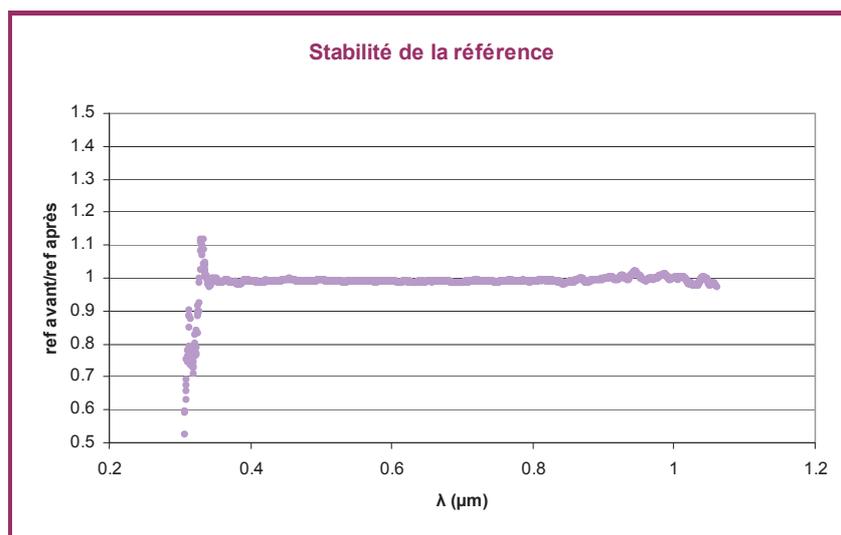
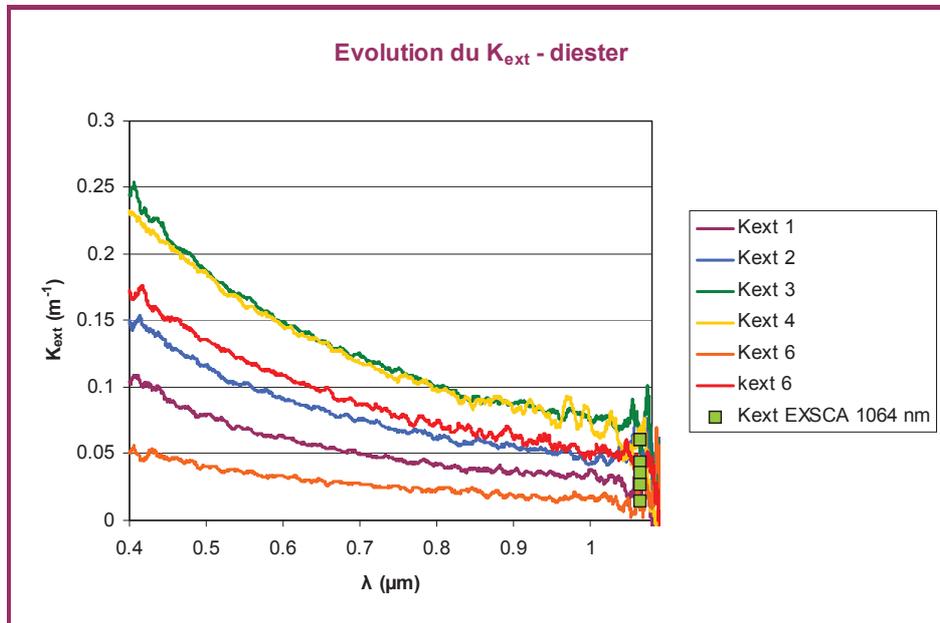


figure 5.2 - comparaison de la mesure de transmission dans l'air avant et après la mesure sur les fumées

On observe que de 350 nm à 1050 nm, la différence est de quelques pourcents, ce qui montre la bonne reproductibilité des signaux. Cette différence ne représente pas exactement la précision sur la transmission, mais elle en donne une estimation minimale.

A partir des résultats reportés sur la figure 5.1 et en appliquant la loi de Beer-Lambert, on détermine les valeurs du coefficient d'extinction, qui sont présentées sur la figure 5.3 dans le cas du diester.



**Figure 5.3 : Evolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde – cas du diester  
Comparaison avec les mesures d'extinction obtenues avec le banc EXSCA à 1064 nm**

Les graphes Kext1 à Kext6 ont été obtenus sur différents échantillons de particules et donc pour des valeurs de concentrations différentes. On voit que les mesures obtenues à 1064 nm avec le banc EXSCA sont en accord avec celles fournies par le banc de turbidimétrie. Les courbes Kext1 à Kext6 montrent une décroissance en fonction de  $\lambda$ . En première approximation, ceci s'explique par la théorie la RDG-FA, si la fonction  $E(m)$  varie peu avec  $\lambda$  et dans la mesure où la part jouée par la diffusion dans le coefficient d'extinction est faible (voir les équations du paragraphe V.1. ci-dessus).

Les figures 5.4 et 5.5 ci-dessous fournissent les valeurs observées de  $K_{ext}$  dans le cas de l'éthylène et du kérosène.

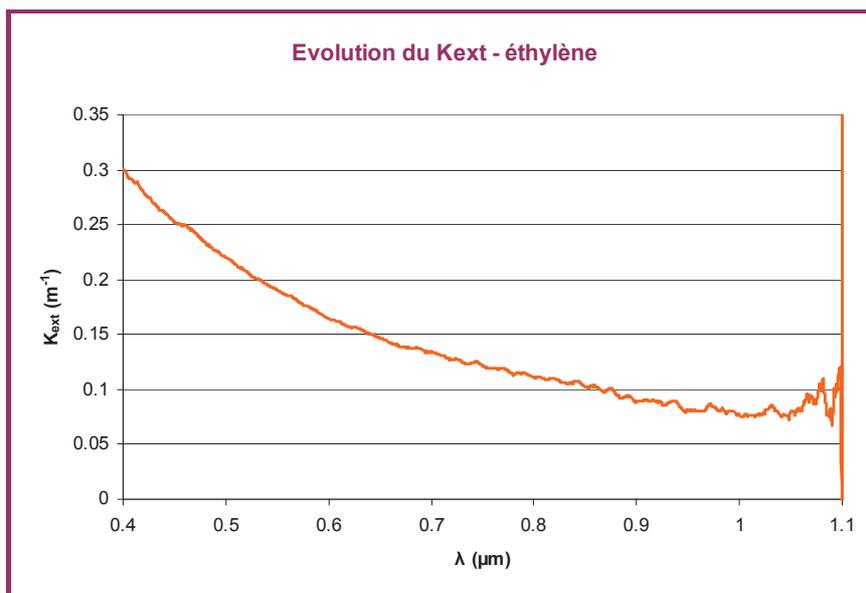


Figure 5.4 : Evolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde – cas de l'éthylène

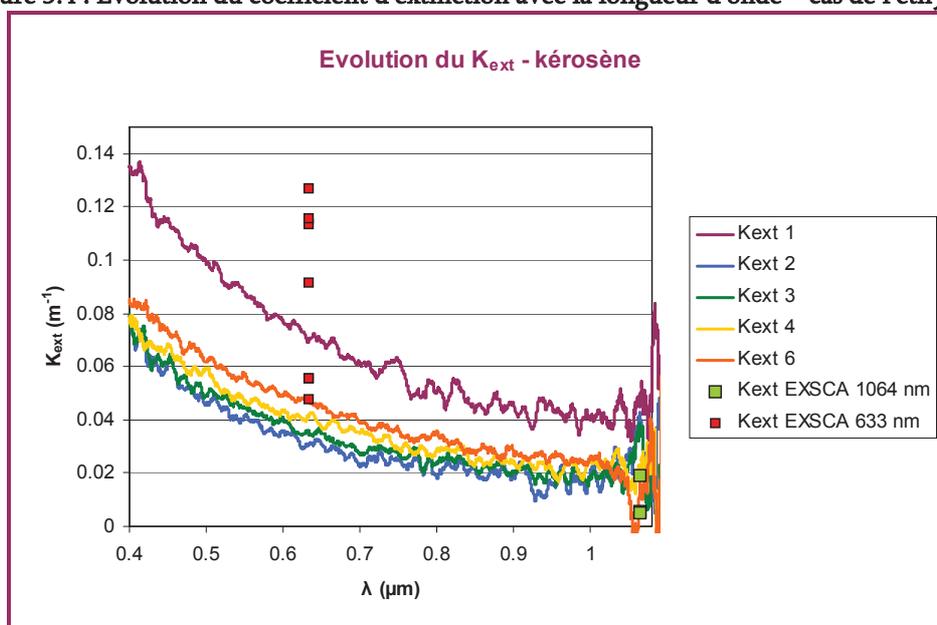


Figure 5.5 : Evolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde – cas du kérosène

De même que pour le diester, les graphes Kext1 à Kext6 pour le kérosène ont été obtenus sur différents échantillons de particules et donc pour des valeurs différentes de concentration. La comparaison avec les valeurs fournies par le banc EXSCA est contrastée. Il y a un bon accord à 1064 nm, par contre le banc EXSCA a donné des valeurs supérieures à 632 nm.

On observe que les évolutions spectrales du coefficient d'extinction sont à peu près les mêmes pour les trois combustibles. Les valeurs dans le proche infra-rouge (1064nm) sont aussi du même ordre de grandeur (de l'ordre de  $0,02m^{-1}$ ). Par contre les valeurs dans

l'UV sont très dispersées, il est difficile de comparer les valeurs absolues de  $K_{ext}$  entre les trois combustibles.

## V. 2. b – Analyse des spectres d’extinction

A partir des valeurs expérimentales de  $K_{ext}$  et de la concentration massique des particules  $C_s$  obtenus à l’aide de la microbalance (voir chapitre V.1.), on peut calculer le terme  $K_{ext}/C_s$ . Il représente, si on néglige la diffusion ( $K_{sca}=0$ ), la fonction  $E(m)/\rho$  en fonction de  $\lambda$ . Les valeurs sont reportées sur la figure 5.6 pour le diester et le kérosène.

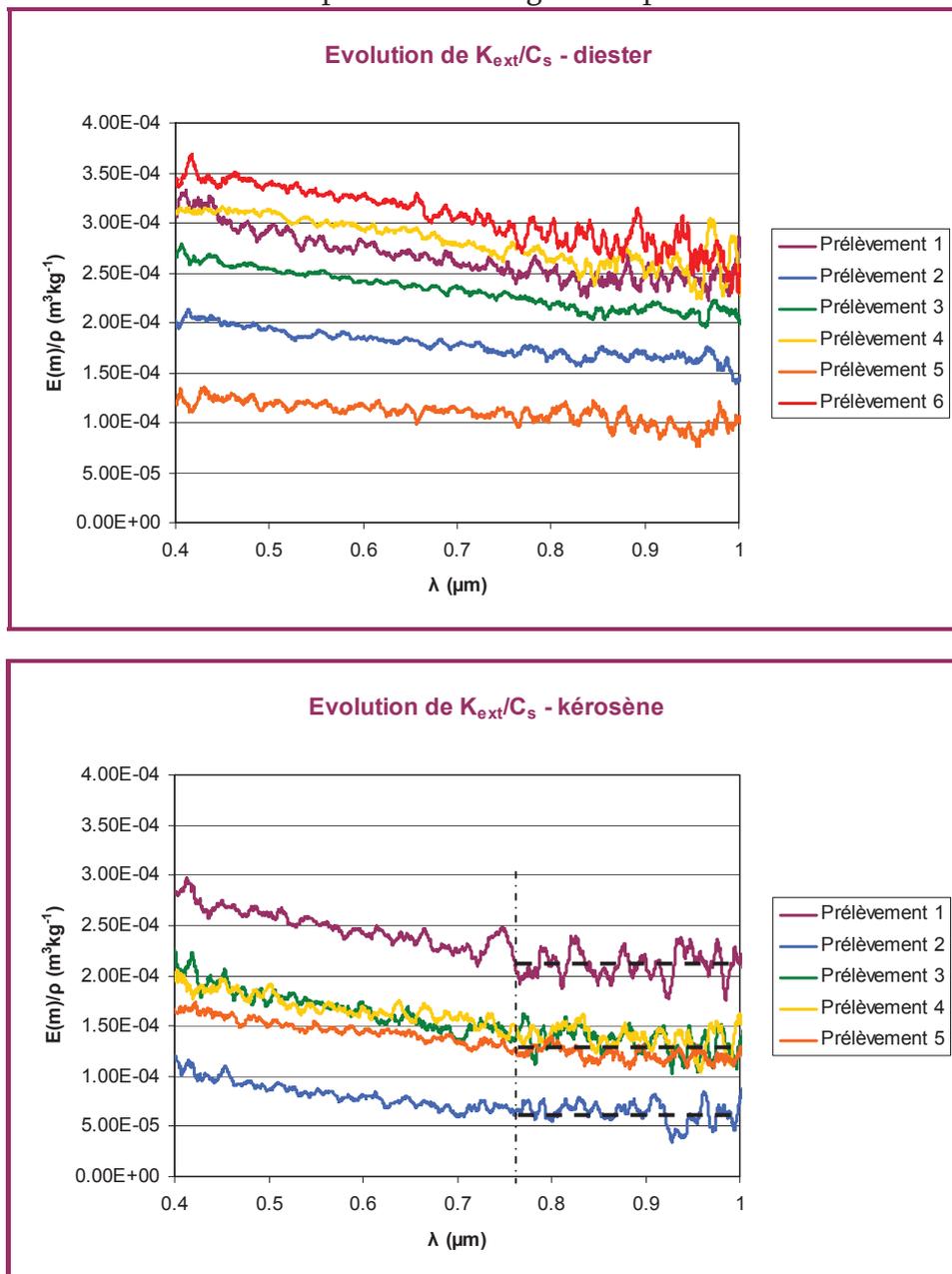


Figure 5.6 : Evolution de  $K_{ext}/C_s$  avec la longueur d’onde  
Pour le diester, figure du haut ; pour le kérosène figure du bas.

Sur la figure 5.6, on constate que, entre les différents prélèvements, la dispersion des résultats est importante alors que le paramètre  $K_{ext}/C_s$  ne devrait pas varier d'un échantillon à l'autre. Cela révèle la forte sensibilité de ce calcul aux incertitudes de mesures de fraction massique. Par contre, pour les plus faibles longueurs d'onde, une décroissance en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est systématiquement observée. On peut remarquer que cette décroissance n'existe pratiquement plus pour  $\lambda > 800$  nm. Or, c'est aux plus grandes longueurs d'onde que l'hypothèse de diffusion négligeable s'avère applicable. En effet, le coefficient de diffusion totale  $K_{sca}$  dépend, via la constante optomorphologique  $C_{sca}$ , d'un terme en  $1/\lambda^4$  et  $K_{ext}$  est alors peu différent de  $K_{abs}$ . A partir des résultats reportés sur la figure 5.6, on peut donc conclure que la fonction  $E(m)$  ne varie plus en fonction de  $\lambda$  si  $\lambda > 800$  nm.

La figure 5.7 montre la comparaison des résultats moyennés sur les échantillons et pour les trois combustibles.

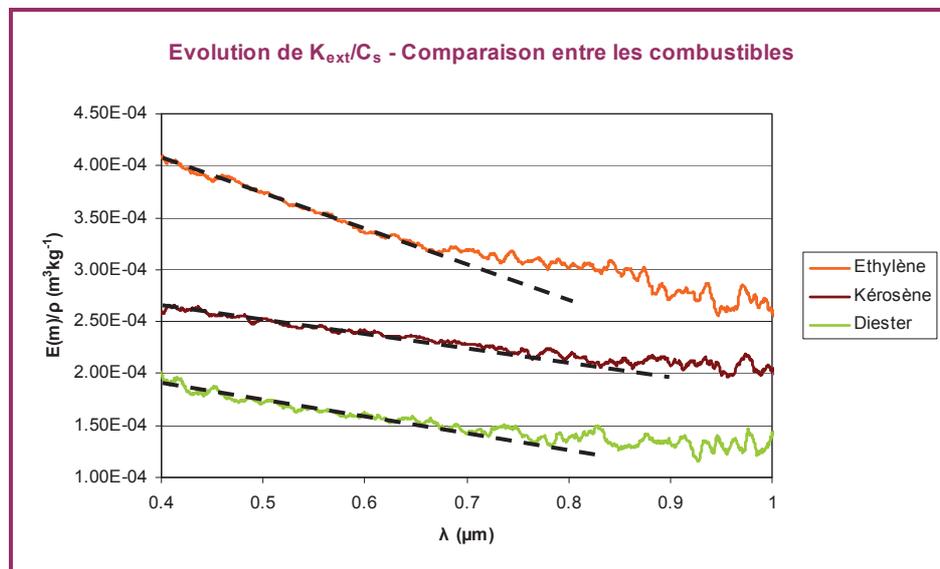


Figure 5.7 : Comparaison de l'évolution  $K_{ext}/C_s$  moyen avec la longueur d'onde pour les trois combustibles

Si, pour les trois combustibles, le rapport  $E(m)/\rho$  semble constant pour  $\lambda > 0.8 \mu m$ , on observe par contre, dans le domaine où la diffusion ne peut plus être négligée, une différence assez marquée de la décroissance de ce rapport, entre l'éthylène et les deux autres combustibles. Mais comme la diffusion joue un rôle à ces longueurs d'onde et peut être pas de la même manière d'un combustible à un autre, cela ne permet pas de conclure à la dépendance spectrale de  $E(m)$  pour les trois combustibles étudiés pour  $\lambda < 0.8 \mu m$ .

En conclusion, on retiendra de cette étude :

- En première approche, la mesure de turbidimétrie donne la valeur du rapport  $E(m)/\rho$  sous réserve du rôle joué par la diffusion dans la mesure

d'extinction. Il apparaît qu'aux plus grandes longueurs d'onde du spectre visible, ce rapport tend vers une constante entre  $1,3 \cdot 10^{-4}$  et  $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

- Par contre, on ne sait pas précisément à partir de quelle  $\lambda$  cette hypothèse est valable. Et le rôle joué par la diffusion dans la mesure d'extinction semble varier d'un combustible à l'autre.

Cette dernière remarque justifie une mesure indépendante du coefficient de diffusion pour les trois combustibles, ce qui sera montré dans le paragraphe suivant grâce à l'utilisation du banc EXSCA.

## V. 3 – MESURE DE L'EXTINCTION ET DE LA DIFFUSION DES PARTICULES DE SUIE (EXSCA)

---

### V. 3. a – Détermination $K_{vv}$ et $K_{ext}$

Les mesures de coefficients d'extinction et de diffusion présentées dans ce paragraphe ont été effectuées à l'aide du banc EXSCA, présenté dans le paragraphe II. 6. a. Ce système a été précédemment utilisé par Ouf afin de déterminer les propriétés optiques de suies d'acétylène, de toluène et de PMMA [Ouf, 2006].

L'utilisation de l'aérosol étalon de billes de latex a permis de constater que les coefficients d'extinction n'étaient corrects, en comparaison à la masse TEOM, que lorsque leur mesure était effectuée en écoulement, plutôt qu'après stabilisation au sein de la cellule d'extinction (voir chapitre III). C'est pourquoi le protocole de mesure est réalisé afin que l'ensemble des mesures (EXSCA, SMPS et TEOM) puissent être effectuées sur des échantillons de particules en écoulement permanent. Ainsi, les mesures peuvent être résumées en deux phases : la phase de remplissage des cellules, qui se poursuit jusqu'à ce que deux distributions de tailles successives soient identiques, puis la phase de mesures optiques, granulométriques et massiques, toujours effectuées en écoulement. Une dernière distribution de diamètres de mobilité est enregistrée après la mesure EXSCA, afin de s'assurer que la taille et le nombre de particules prélevées n'ont pas varié en cours de mesure. Cette dernière vérification aurait d'ailleurs été impossible si le protocole de mesure avait consisté à mesurer les valeurs des paramètres sur un échantillon de particule en suspension (et non en écoulement). En effet, puisqu'elle s'effectue par prélèvement dans la cellule, elle aurait participé à la vidange du banc EXSCA et, en conséquence, à la dilution en cours de mesure de l'échantillon à analyser. Par ailleurs, une agrégation résiduelle reste fortement probable malgré les dilutions effectuées après prélèvement dans les flammes. Ce phénomène est illustré dans la figure 5.8 qui présente trois distributions de diamètres de mobilité mesurées par le SMPS. Les courbes en vert et en rouge correspondent à deux distributions relevées en écoulement et la courbe en bleu à une

distribution relevée après stabilisation dans la cellule. Le nombre s'en trouve fortement modifié du fait de l'agglomération et de la dilution des particules.

La figure 5.9 montre un exemple de mesures d'extinction et de diffusion. On peut observer une légère variation des signaux recueillis lors du passage des fumées, qui est la conséquence des variations de stabilité dans l'échantillonnage (dus principalement à la sonde FPS). Ceci est plus particulièrement visible dans le cas de la diffusion. On peut noter que la mesure de  $K_{ext}$  est plus stable que celle de  $K_{vv}$  car elle est intégrée sur une longue distance. Par contre, le volume de mesure pour la diffusion est petit, ce qui rend la mesure de  $K_{vv}$  plus sensible aux fluctuations.

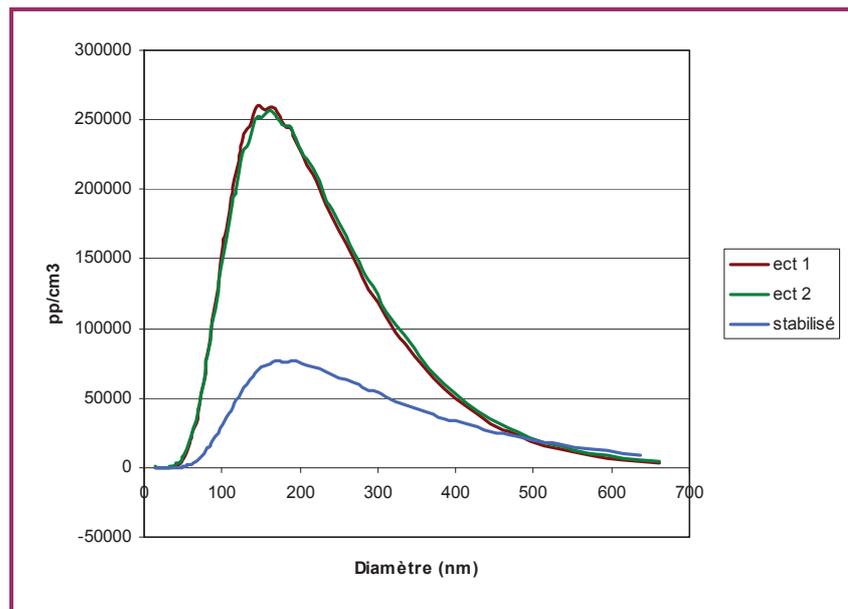


Figure 5.8 – Exemples de distributions mesurées sur des échantillons s'écoulant dans la cellule d'extinction (deux mesures successives en vert et en rouge); ou après stabilisation des fumées dans la cellule (en bleu)

Toutefois, on peut considérer que la valeur moyenne des intensités éteinte et diffusée fournit une estimation représentative des propriétés optiques des suies au sein des cellules, dans la mesure où les distributions de taille prises successivement ne varient pas (voir l'exemple sur la fig. 5.8 ci-dessus, courbes rouge et verte), prouvant ainsi la stabilité du système expérimental au cours de la durée d'une mesure (10mn environ, c'est-à-dire le temps nécessaire au remplissage, à la stabilisation de l'écoulement et la durée des 'scan' SMPS). Cette remarque ne vaut que pour cette durée et non pour des échantillons pris à des instants différents comme on va le voir ci-dessous.

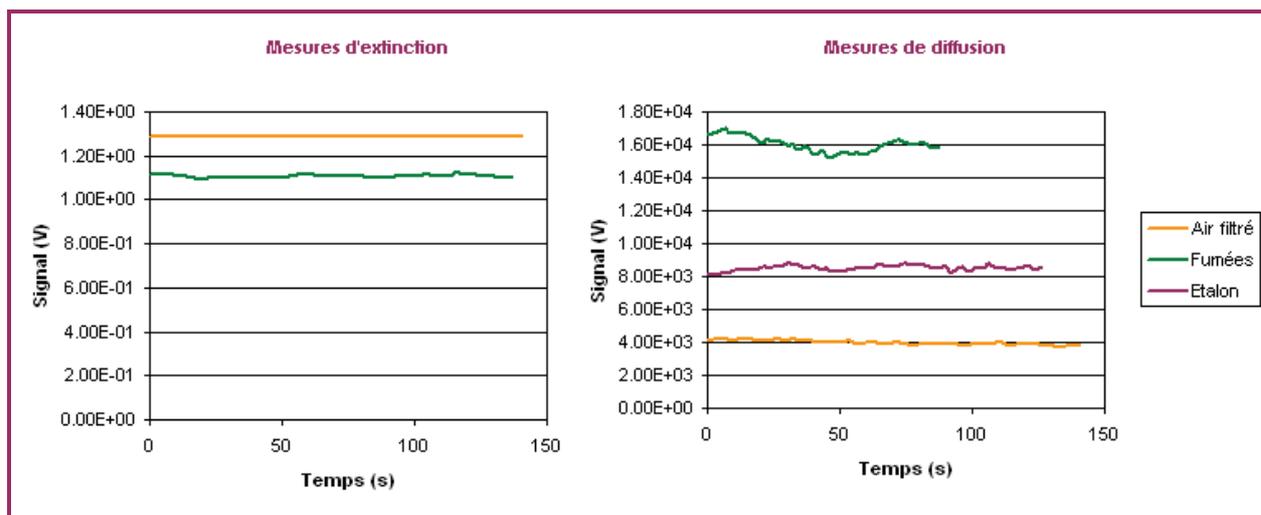


figure 5.9 – Exemples de signaux mesurés dans les cellules d’extinction et de diffusion. Pour l’extinction, la longueur optique est  $L = 1,16 \text{ m}$  pour  $\lambda=613 \text{ nm}$  et  $L=5,8\text{m}$  pour  $\lambda=1064 \text{ nm}$

Dans le protocole de mesure, plusieurs mesures d’extinction et de diffusion sont effectuées à la suite, pour une même estimation de la fraction massique (mesure TEOM). Dans la suite du document les valeurs présentées d’extinction et de diffusion tels que ceux reportés sur la fig. 5.9, sont le résultat de la moyenne de ces dernières, sur l’ensemble des mesures effectuées à concentration massiques égales, c'est-à-dire résultant d’un même échantillonnage de particules.

La figure 5.10 présente l’ensemble des valeurs de coefficients d’extinction et de diffusion des particules prélevées dans les flammes laminaires à pression atmosphérique, en fonction de la longueur d’onde. L’analyse de ces données met en évidence une dispersion plus forte des mesures de diffusion. On vérifie, par ailleurs, que les coefficients d’extinction et de diffusion sont plus faibles dans le proche infrarouge que dans le visible.

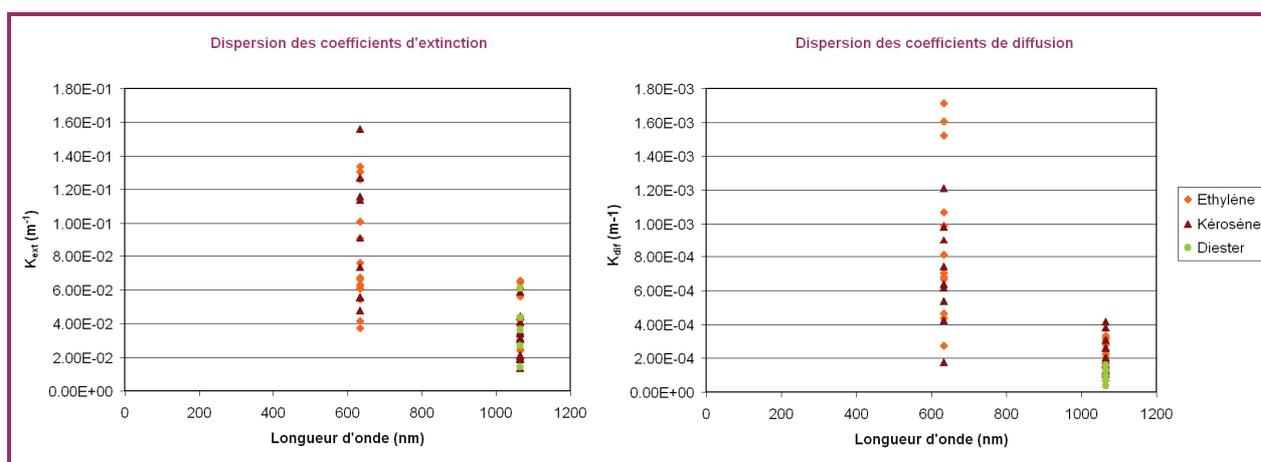


Figure 5.10 – Dispersion des mesures d’extinction et de diffusion pour les flammes laminaires à pression atmosphérique (en orange : éthylène ; en rouge : kérosène ; en vert : diester)

La variabilité des résultats expérimentaux de la figure 5.10 est plus forte que celle qui a été observée au cours de la prise de chaque mesure (voir figure 5.9 ci-dessus). En effet, au cours d'une mesure des propriétés optiques (10 mn environ) l'échantillonnage est assez stable. Par contre les différentes mesures reportées sur la figure 5.10 ont été obtenues à des heures différentes, voir des jours différents. L'influence des variations de stabilité à la fois de la flamme et de l'échantillonnage est alors plus forte (sur une période de l'ordre de l'heure ou de la journée). Cela n'est pas gênant, dans le cadre de cette étude, car les paramètres permettant l'interprétation d'une mesure particulière (la distribution, la concentration massique et les propriétés optiques), sont pris en même temps (sur une même période de 10mn).

### V. 3. b – Coefficients spécifiques

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, l'extinction spécifique est définie par  $\sigma_s = K_{ext}/C_s$ , avec  $C_s$  la concentration massique des particules. Sa valeur pour les particules de suies est un bon indicateur de la validité des mesures d'extinction et de concentrations massiques TEOM. En effet, de nombreuses études [Newman and Steciak, 1987 ; Mulholland and Croarkin, 2000] montrent que l'extinction spécifique est de l'ordre de 4-5 ( $m^2/g$ ) dans le proche IR et de l'ordre de 9-10 ( $m^2/g$ ) dans le rouge.

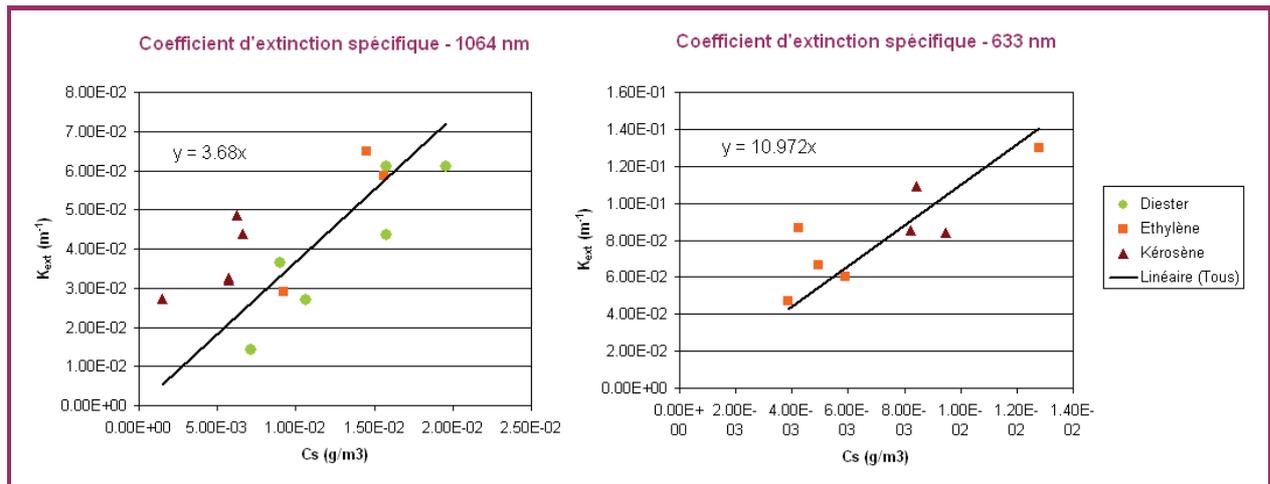


Figure 5.11 – Variation du coefficient d'extinction  $K_{ext}$  en fonction de  $C_s$ , la concentration massique des particules.

La figure 5.11 montre l'ensemble des résultats obtenus pour  $K_{ext}$  en fonction de la concentration massique  $C_s$ . Globalement, on observe que  $K_{ext}$  augmente linéairement avec  $C_s$ . L'extinction spécifique a été calculée pour chaque résultat de mesure et la moyenne par combustible est reportée dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Coefficients d'extinction spécifiques pour  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  et  $\lambda = 633 \text{ nm}$

Combustible	$\sigma_{TEOM}(1064nm) = \frac{K_{ext}}{C_s(TEOM)}$	Ecart type
Ethylène	3.79	0.66
Kérosène	8.83	5.45
Diester	3.05	0.79

Combustible	$\sigma_{TEOM}(633nm) = \frac{K_{ext}}{C_s(TEOM)}$	Ecart type
Ethylène	15.3	5.49
Kérosène	8.5	4.61

Au vu de la dispersion des résultats sur la figure 5.11, la précision des mesures ne permet pas de conclure qu'il existe une différence notable entre les extinctions spécifiques des trois combustibles. La valeur moyenne obtenue à l'aide des trois combustibles en effectuant une régression linéaire dans la figure 5.11 est de 10,9 m<sup>2</sup>/g à 615 nm et 3,7 m<sup>2</sup>/g dans le proche IR, valeurs très proches de ce qui est annoncé dans la littérature.

De façon similaire, la figure 5.12 montre l'ensemble des résultats obtenus pour K<sub>vv</sub> en fonction de la concentration massique C<sub>s</sub>. La dispersion des valeurs est plus grande que dans le cas de l'extinction spécifique (voir fig. 5.11). En effet, on a vu que la mesure de K<sub>vv</sub> est plus sensible aux fluctuations de l'échantillon dans le banc EXSCA. Contrairement au K<sub>ext</sub>, il n'y a pas de tendance générale dans les variations de K<sub>vv</sub> en fonction de C<sub>s</sub>.

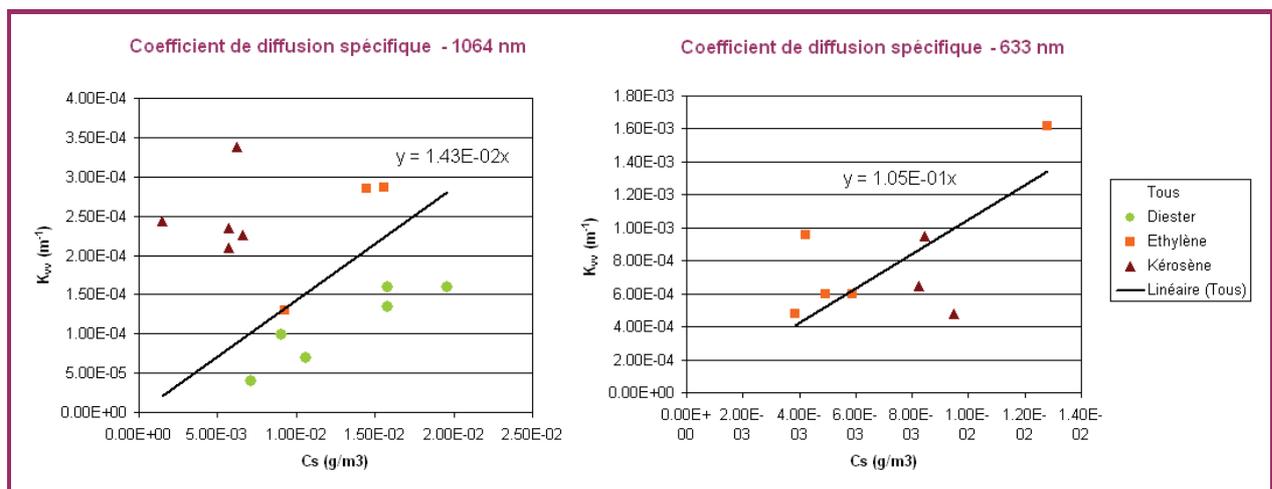


Figure 5.12 – Variation du coefficient de diffusion directionnel K<sub>vv</sub> en fonction de C<sub>s</sub>, la concentration massique des particules.

Comme l'extinction permet la détermination d'une extinction spécifique, on peut définir à partir de K<sub>vv</sub> un coefficient de diffusion directionnel spécifique  $\beta_s = K_{vv}/C_s$ . Il a été calculé pour chaque résultat de mesure et la moyenne par combustible est reportée dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 – Coefficients de diffusion spécifiques pour  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  et  $\lambda = 633 \text{ nm}$

Combustible	$\beta_s(1064nm) = \frac{K_{vv}}{C_s(TEOM)}$	Ecart type
Ethylène	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$
Kérosène	$9,07 \cdot 10^{-2}$	$9,42 \cdot 10^{-2}$
Diester	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$2,06 \cdot 10^{-3}$

Combustible	$\beta_s(633nm) = \frac{K_{vv}}{C_s(TEOM)}$	Ecart type
Ethylène	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$4,92 \cdot 10^{-2}$
Kérosène	$8,05 \cdot 10^{-2}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$

La valeur moyenne pour les trois combustibles est de  $1,05 \cdot 10^{-1}$  à 615 nm et de  $1,43 \cdot 10^{-2}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{str}^{-1}$ ) dans le proche IR. Ce paramètre n'a pas été souvent déterminé. On peut noter les valeurs de Weinert [Weinert, 2001], obtenues sur différents combustibles à 632 nm, de l'ordre de 0,1 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{str}^{-1}$ ) et qui sont proches de celles qui ont été mesurées dans ce travail.

### V. 3. c – Moments des distributions

Etant donné que les particules de suies sont polydispersées dans les flammes et ainsi dans leurs échantillons prélevés, les valeurs moyennes de  $K_{\text{ext}}$  et  $K_{\text{vv}}$  sont fonction de certains moments de la distribution des diamètres des agrégats, comme cela a été détaillé dans le paragraphe V.1. On s'intéresse ici à la valeur de ces moments, calculés à partir des distributions expérimentales fournies par le SMPS. Or, comme cela a été vu au chapitre II, l'appareil ne fournit pas de valeurs au-delà de  $D_{\text{max}} = 660$  nm. Il faut donc 'étendre' la distribution tronquée afin que le calcul des moments d'ordre élevé soit correct. la figure 5.13 représente les courbes dont l'intégrale (aires hachurées sous les courbes) conduit à la valeur des moments  $M_{\text{abs}}$  et  $M_{\text{vv}}$ .

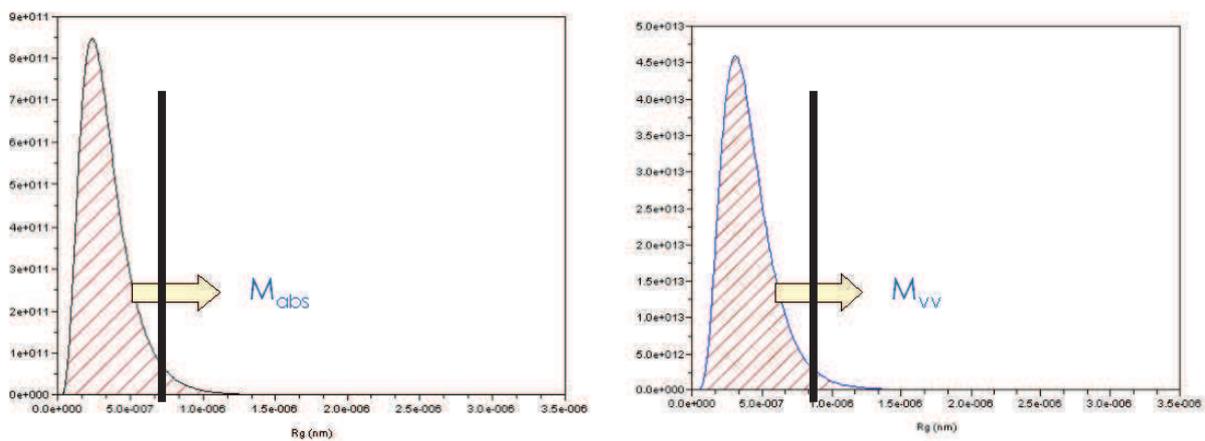


Figure 5.13 – Exemples de courbes pour la détermination des moments  $M_{\text{abs}}$  et  $M_{\text{vv}}$ . La barre représente la limite supérieure pour les valeurs expérimentales de diamètre fournies par le SMPS

On s'aperçoit que la contribution de la partie 'étendue' de la distribution est faible par rapport à la partie donnée par l'ensemble des valeurs expérimentales. Ceci est dû à l'utilisation systématique d'un facteur de dilution important au moment de la prise d'échantillon (grâce à la sonde FPS). La correction des valeurs des moments calculées à partir des distributions expérimentales sera faible. La contrepartie est que les coefficients d'extinction et de diffusion seront plus faibles et leur mesure peut dans certains cas être plus difficile.

### V. 3. d – Calcul des constantes opto-morphologiques

La détermination des coefficients d'extinction et de diffusion nécessite le calcul de trois constantes opto-morphologiques (voir paragraphe V.1). Le seul paramètre mesuré intervenant dans leurs calculs est le diamètre des particules primaires  $D_p$ .

On a par ailleurs évoqué, dans le chapitre IV, une surestimation de  $D_p$  relativement au choix de la méthode de prélèvement sur filtre Nuclepore. Une étude interne récente, en collaboration avec l'IRSN et le LISA, nous a permis de comparer la valeur de ce paramètre *pour les suies d'éthylène* produites par notre brûleur laminaire, à pression atmosphérique, suivant que les suies ont été déposées sur des grilles de microscope ou sur des filtres nuclepore. Dans ce dernier cas, les particules nécessitent une métallisation avant observation microscopique. Cette étude a montré que le diamètre des particules primaires s'élevait à seulement 24 nm lors des dépôts sans métallisation, contre les 43 nm mesurés avec la méthode de dépôt sur nuclepore, ce qui indique un rapport 1,8 entre les deux méthodes. Il est donc indispensable de prendre en considération l'effet de cette surestimation de  $D_p$ . Cette surestimation a un impact important sur le calcul des trois constantes  $C_{abs}$ ,  $C_{sca}$  et  $C_{vv}$  (voir paragraphe V.1.) et plus faible sur l'estimation du rapport  $R_g/R_m$  (voir paragraphe I.3.c.iii).

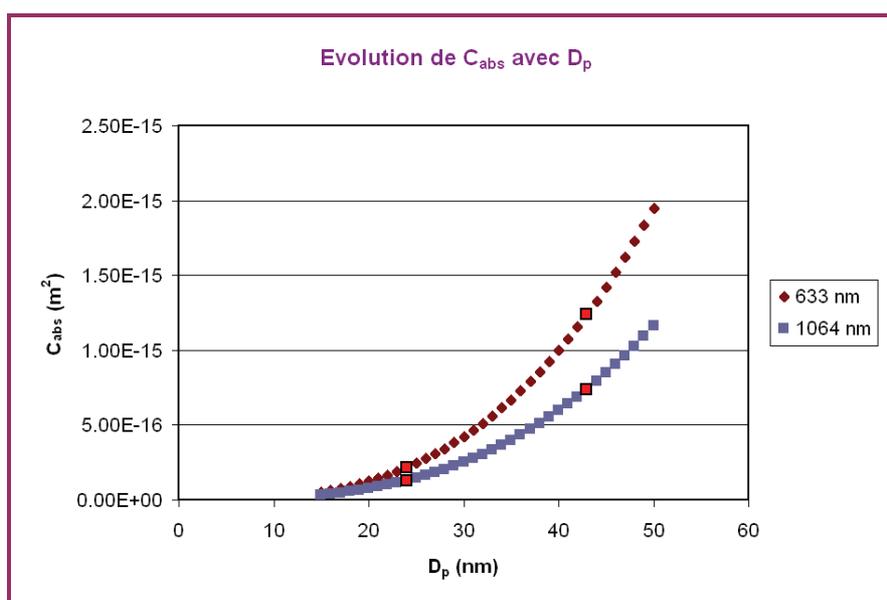


Figure 5.14 – Influence de  $D_p$  sur la constante  $C_{abs}$ . Les marques carrées de couleur rouge représentent les valeurs pour  $D_p$  mesurées avec deux méthodes différentes.

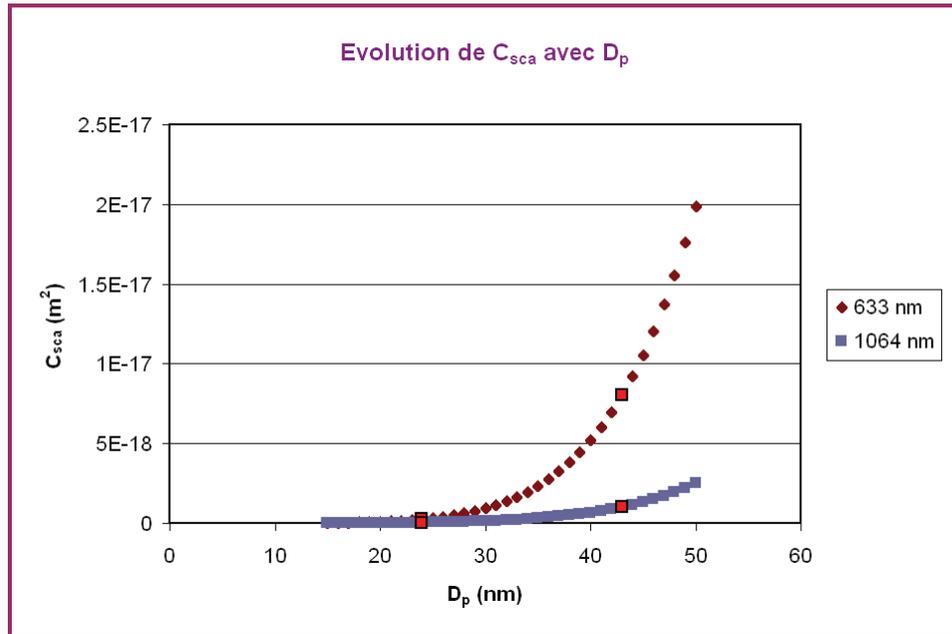


Figure 5.15 – Influence de  $D_p$  sur la constante  $C_{sca}$ . Les marques carrées de couleur rouge représentent les valeurs pour  $D_p$  mesurées avec deux méthodes différentes.

Les figures 5.14 et 5.15 présentent l'évolution de  $C_{abs}$  et  $C_{sca}$  en fonction du diamètre des particules primaires, en mettant l'accent sur les valeurs mesurées sur filtres nuclépore (environ 40 nm) et à celles estimées après dépôt sur grille (environ 25 nm). L'écart entre les valeurs de  $C_{sca}$  pour ces deux diamètres est bien entendu plus fort que celui qu'on observe pour  $C_{abs}$ , ces deux constantes faisant intervenir respectivement le diamètre des particules primaires à la puissance 6 et 3. Entre les deux valeurs de  $D_p$  considérées, il existe ainsi un facteur 10 sur la constante  $C_{abs}$  et un facteur 100 sur la constante  $C_{sca}$  (et donc sur  $C_{vv}$ ).

### V. 3. e – Détermination des couples $E(m)$ et $F(m)$ et de l'indice optique $m$

On a vu au V.1. que  $K_{ext}$  et  $K_{vv}$  s'expriment en fonction des moments de la distribution des diamètres et des constantes opto-morphologiques. On rappelle ces relations :

$$\begin{aligned} K_{ext} &= C_{abs} M_{abs} E(m) + C_{sca} M_{sca} F(m) \\ K_{vv} &= C_{vv} M_{vv} F(m) \end{aligned} \quad \text{Équation 5.8}$$

Où  $E(m)$  et  $F(m)$  sont des fonctions de l'indice complexe optique de la matière des particules de suies

La mesure des coefficients optiques  $K_{ext}$  et  $K_{vv}$  a été réalisée avec le banc EXSCA. On calcule les moments des distributions à partir des mesures SMPS et les constantes

opto-morphologiques grâce aux mesures de  $D_p$  effectuées par analyse de clichés microscopiques. On peut donc isoler dans ces relations les fonctions  $F(m)$  et  $E(m)$ , qui sont les seules inconnues.

A partir de l'ensemble des points expérimentaux, on procède en plusieurs étapes.

- Tout d'abord on détermine  $F(m)$  en traçant la courbe :

$$\frac{K_{vv}}{C_{vv}} = f(M_{vv}) \quad \text{Équation 5.9}$$

pour différentes valeurs de  $M_{vv}$  (différentes valeurs de concentration de particules dans l'échantillon)

La pente de cette courbe donne directement  $F(m)$ .

- Connaissant  $F(m)$ , on peut ensuite évaluer le coefficient d'absorption. On a :

$$K_{abs} = K_{ext} - C_{sca} M_{sca} F(m) \quad \text{Équation 5.10}$$

- La détermination de  $E(m)$  est alors possible en traçant la courbe

$$\frac{K_{abs}}{C_{abs}} = f(M_{abs}) \quad \text{Équation 5.11}$$

pour différentes valeurs de  $M_{abs}$ . La pente de cette courbe donne directement  $E(m)$ .

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent (V.3.d.), plusieurs méthodes de prélèvement peuvent être utilisées pour déterminer le diamètre  $D_p$  des particules primaires des agrégats. Comme nous l'avons mentionné plus haut, pour l'éthylène, il a été montré que la méthode nécessitant une phase de métallisation conduit à la surestimation de la valeur de  $D_p$ . Pour le kérosène et le diester, c'est seulement cette dernière méthode qui a été utilisée. On présente donc l'interprétation des mesures optiques avec les deux valeurs possibles de  $D_p$  pour l'éthylène et seulement avec une valeur de  $D_p$  pour le kérosène et le diester.

On rappelle dans le tableau 5.3 les données morphologiques utilisées, et que l'on a introduites dans le chapitre IV.

**Tableau 5.3 – Données morphologiques utilisées pour le calcul de  $F(m)$  et  $E(m)$  :**

Combustible	$D_p$ (nm)	Df	Kf
Ethylène (Nuclepore)	42.7	1.7	2.79
Ethylène (Grilles)	24,3		
Kérosène (Nuclepore)	45.5		
Diester (Nuclepore)	40.3		

Les figures 5.16 et 5.17 présentent les deux graphes expérimentaux qui permettent de déterminer  $E(m)$  et  $F(m)$ . La dispersion des résultats est plus forte pour  $F(m)$  que pour  $E(m)$ . De même, et comme attendu, la valeur de  $D_p$  a une influence plus importante sur le résultat de  $F(m)$  que sur celui de  $E(m)$ .

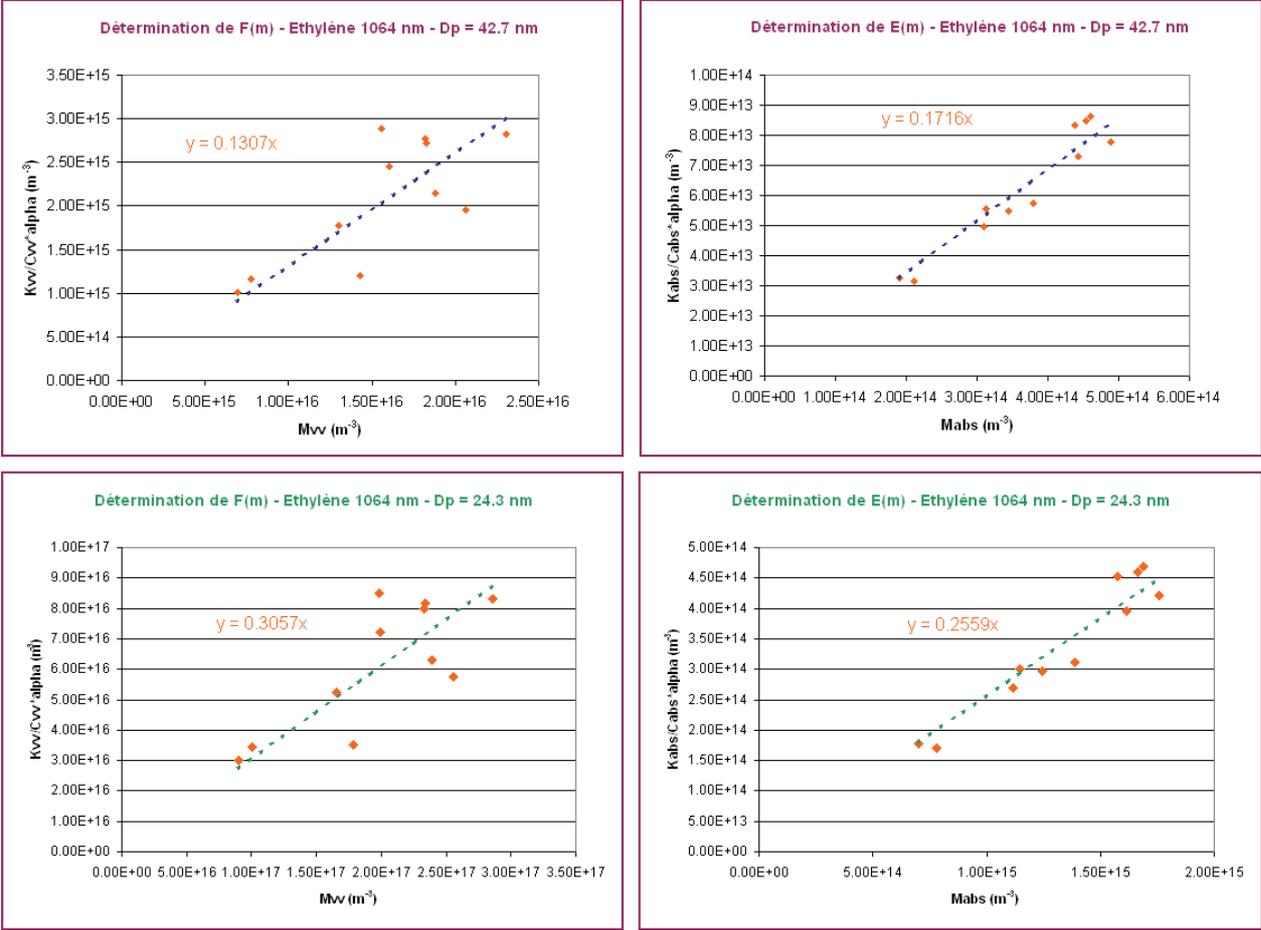


Figure 5.16 – Graphes expérimentaux permettant de déterminer  $E(m)$  et  $F(m)$  pour l'éthylène à 1064nm

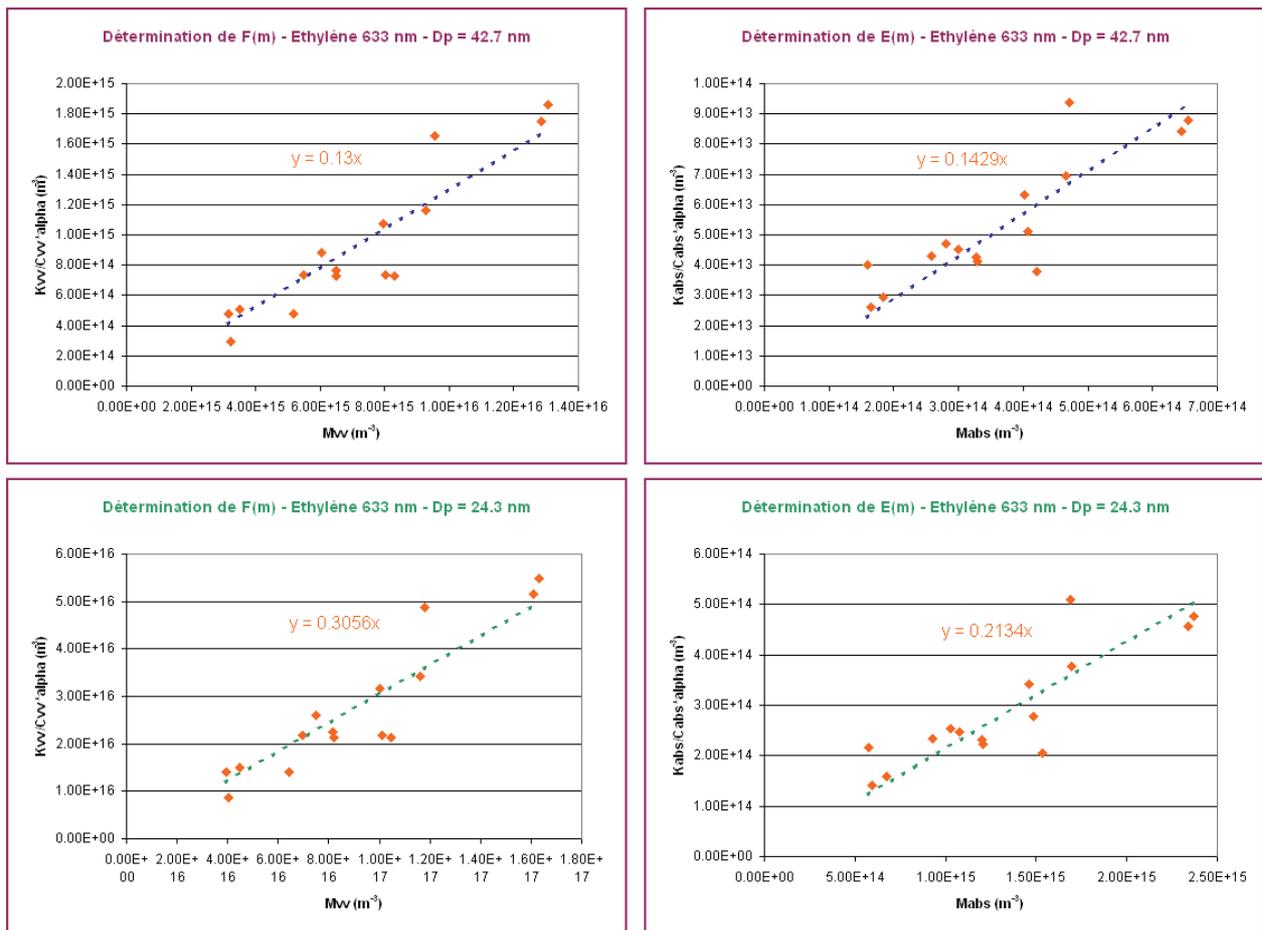


Figure 5.17 – Graphes expérimentaux permettant de déterminer  $E(m)$  et  $F(m)$  pour l'éthylène à 632 nm

Ci-dessous, les mêmes résultats sont reportés pour le kérosène sur les figures 5.18 et 5.19 pour les longueurs d'onde 630 et 1064 nm. Comparé au cas de l'éthylène, la dispersion des résultats à 1064nm est plus forte à la fois pour  $F(m)$  et pour  $E(m)$ . Pour le diester, les graphes sont disponibles à 1064nm sur la figure 5.20.

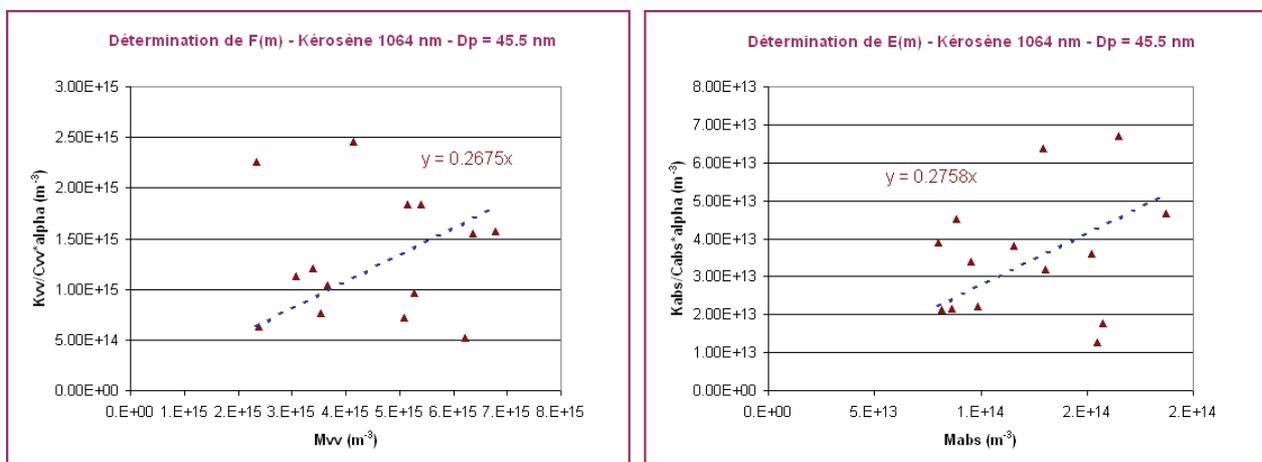


Figure 5.18 – Graphes expérimentaux permettant de déterminer  $E(m)$  et  $F(m)$  pour le kérosène à 1064 nm

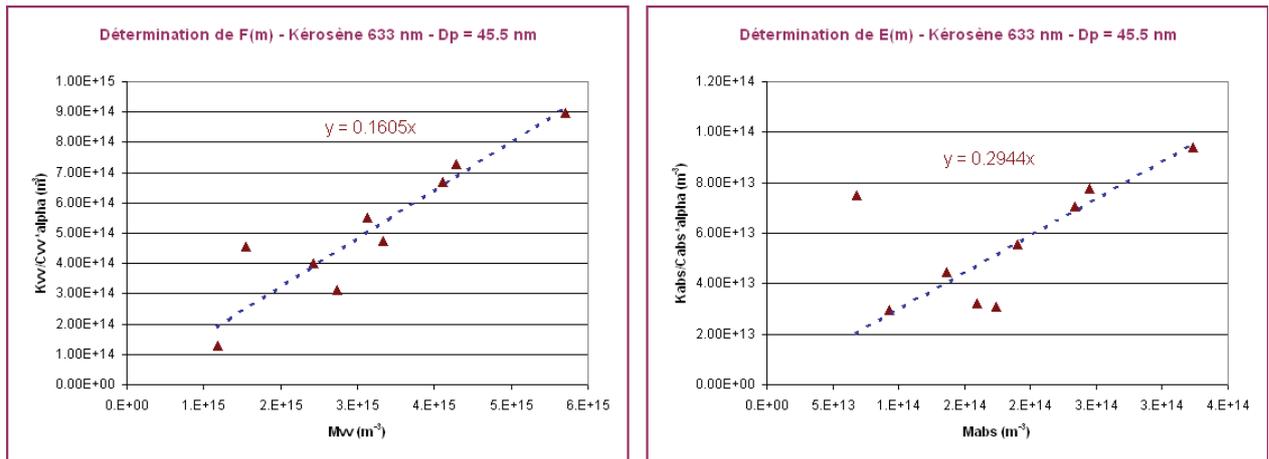


Figure 5.19 – Graphes expérimentaux permettant de déterminer E(m) et F(m) pour le kérosène à 630 nm

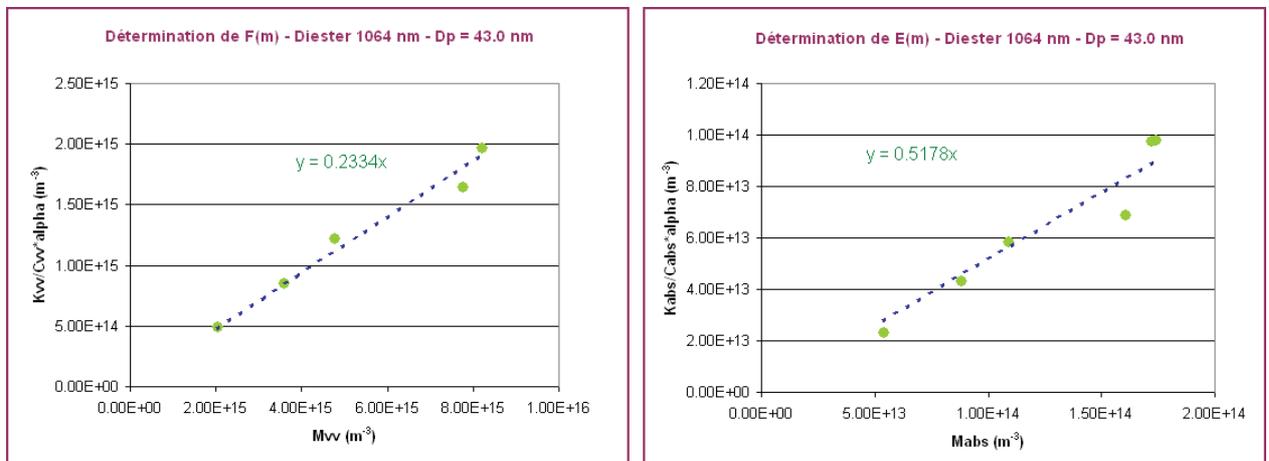


Figure 5.20 – Graphes expérimentaux permettant de déterminer E(m) et F(m) pour le diester à 1064 nm

L'ensemble des valeurs de F(m) et de E(m) obtenu est reporté dans les tableaux 5.4 et 5.5.

Tableau 5.4 – F(m) et E(m) pour  $\lambda = 1064$  nm et obtenus avec le banc EXSCA

Combustible	F(m)	E(m)
Ethylène (Dp=42,7 nm)	0.1307	0.1716
Ethylène (Dp=24,3 nm)	0,3057	0,2559
Kérosène	0.2675	0.2758
Diester	0.2334	0.5178

Tableau 5.5 – F(m) et E(m) pour  $\lambda = 633$  nm et obtenus avec le banc EXSCA

Combustible	F(m)	E(m)
Ethylène (Dp=42,7 nm)	0.13	0.1429
Ethylène (Dp=24,3 nm)	0,3056	0,2134
Kérosène	0.1605	0.2944

### Pour l'éthylène :

Aux deux longueurs d'onde, la valeur de  $F(m)$  est plus que doublée si on prend le plus petit diamètre  $D_p$ , et presque doublée pour  $E(m)$ . Etant donné que c'est la petite valeur de  $D_p$  qui est la plus fiable, cela veut dire que, pour l'éthylène, le couple de valeur ( $F(m)$  ;  $E(m)$ ) est égale à (0,3057 ; 0,2550) à 1064nm et ( 0,3056 ; 0,2134) à 633 nm. Ces couples de valeurs sont très proches, ce qui indiquerait que, entre 630 et 1064 nm, les fonctions  $F(m)$  et  $E(m)$  varient peu.

### Pour le kérosène :

Il est plus que probable que la valeur de  $D_p = 45,5$  nm soit surestimée. On peut s'attendre à ce que les couples de valeurs  $F(m)$  et  $E(m)$  soient sous-estimés à la fois à 1064 nm et 633 nm. Ce qui rendrait les valeurs de  $F(m)$  proches de celles de l'éthylène, mais par contre les valeurs de  $E(m)$  deviendraient supérieures à celles de l'éthylène. On remarque que les valeurs de  $F(m)$  sont différentes entre les deux longueurs d'onde (0,2675 et 0,1605 à respectivement 1064 et 630 nm), par contre on n'observe pas de grands écarts pour  $E(m)$  (respectivement 0,2758 et 0,2944).

### Pour le diester :

Même remarque que pour le kérosène, la valeur de  $D_p$  employée est certainement surestimée. La valeur exacte devrait faire augmenter à la fois  $F(m)$  et  $E(m)$ . Ce qui est encourageant pour  $F(m)$ , car la valeur actuelle calculée est assez faible. Par contre cela serait pénalisant pour  $E(m)$  qui a déjà une valeur très élevée (0,5178).

Il a été vu précédemment que les spectres de  $K_{ext}$  obtenus par turbidimétrie pouvaient donner une estimation de  $E(m)/\rho$ , à condition de négliger la diffusion. Sur la Fig. 5.7, on peut relever les valeurs moyennes pour l'éthylène aux deux longueurs d'onde d'étude, respectivement égales à  $3,2 \cdot 10^{-4}$  et  $2,7 \cdot 10^{-4}$  pour  $\lambda = 633$  et 1064 nm. En prenant  $\rho = 1,8 \cdot 10^3$  Kg/m<sup>3</sup>, cela fournirait les valeurs de 0,58 et 0,48 pour  $E(m)$ . Ces valeurs sont nettement supérieures à celles que l'on obtient avec l'analyse précédemment exposée. Pour voir l'impact de cette hypothèse dans la présente analyse, nous proposons de reprendre les calculs sans retrancher au coefficient d'extinction mesuré une quelconque contribution de la diffusion. Les résultats obtenus concernant le paramètre  $E(m)$  sont présentés dans les tableaux 5.6 et 5.7 :

**Tableau 5.6 –  $E(m)$  pour  $\lambda = 1064$  nm obtenus avec le banc EXSCA**

<b>Combustible</b>	<b><math>E(m)</math> avec la diffusion</b>	<b><math>E(m)</math> sans la diffusion</b>
Ethylène ( $D_p=42,7$ nm)	0.1716	0.1829
Ethylène ( $D_p=24,3$ nm)	0,2559	0,2728
Kérosène	0.2758	0.2973
Diester	0.5178	0.5352

Tableau 5.7 – E(m) pour  $\lambda = 633$  nm obtenus avec le banc EXSCA

Combustible	E(m) avec la diffusion	E(m) sans la diffusion
Ethylène (Dp=42,7 nm)	0.1429	0.1727
Ethylène (Dp=24,3 nm)	0,2134	0,2582
Kérosène	0.2944	0.331

On s'aperçoit que si on néglige la diffusion dans l'interprétation de  $K_{ext}$  mesuré avec le banc EXSCA, les valeurs de E(m) augmentent, surtout dans le rouge, mais cela ne permet pas d'expliquer les différences avec les résultats fournis par la turbidimétrie.

A partir des valeurs de E(m) et de F(m), on détermine l'indice optique des suies  $m = n-ik$ . Les valeurs obtenues sont fournies dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5.8 - Valeurs de n et k pour  $\lambda = 632$  nm et  $\lambda = 1064$  nm, obtenues avec le banc EXSCA

$\lambda$ (nm)	Combustible	Dp (nm)	Partie réelle n	Partie imaginaire k
1064	Ethylène	42.7	1.39	0.81
	Ethylène	24,3	????	????
	Kérosène	45.5	1.37	1.05
	Diester	40.3	1.27	0.51
632	Ethylène	42.7	1.57	0.78
	Kérosène	45.5	0.89	0.72

Il existe plusieurs sources bibliographiques donnant des estimations de l'indice optique. F.X. Ouf les a répertoriées [Ouf, 2006] (voir aussi section I.4.b, tableau 1.4). Les valeurs sont assez dispersées mais son analyse permet de donner les ordres de grandeurs suivants pour les valeurs publiées dans la littérature :

A 1064 nm :  $1.5 < n < 1.8$  et  $0.7 < k < 1$

A 633 nm :  $1.5 < n < 2.1$  et  $0.4 < k < 0.9$

On remarque que :

- pour la partie réelle n, les valeurs obtenues dans cette étude sont toutes proches de la limite basse des valeurs publiées.
- pour la partie imaginaire, les résultats sont plus contrastés. A 1064 nm la valeur pour le diester est nettement inférieure aux valeurs publiées et supérieure pour le kérosène. A 630 nm les valeurs de cette étude sont proches de celles que l'on a dans la littérature.

## V. 4.– DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

### FOURNIS PAR LE BANC EXSCA

---

#### V. 4. a. Introduction

La présente méthode qui permet la détermination des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  des particules est complexe. Elle passe par la mesure et l'interprétation de plusieurs paramètres qui sont :

- l'extinction optique
- la diffusion polarisée  $vv$ , qui nécessite un étalonnage sur des billes de latex
- la distribution des diamètres de mobilité des particules et sa conversion en distribution en nombre de sphérules par agrégat,
- la morphologie des particules ( $D_p$ ,  $K_f$  et  $D_f$ ).

A cela il faut rappeler que la prise d'échantillon n'est pas toujours reproductible à cause des encrassements de la tête de sonde FPS. Nous affirmons que cela n'a pas de conséquence sur les résultats des mesures, à condition de rappeler que, s'il y a eu des transformations physiques ou chimiques non négligeables des particules au cours de l'échantillonnage, les résultats obtenus sont alors représentatifs des échantillons prélevés et non pas des particules dans la flamme, et ils apportent déjà de nombreux renseignements sur les propriétés des particules carbonées.

La détermination des paramètres morphologiques est une source d'incertitude, mais les valeurs de  $K_f$  et  $D_f$  sont assez proches de celles que l'on rencontre dans la littérature (voir chapitre IV). Par contre, cette étude montre clairement que le dépôt sur filtre nuclepore et le traitement associé sont très intrusifs et donnent des valeurs surestimées du diamètre des particules primaires  $D_p$ . Au moment de la rédaction de ce rapport, les valeurs correctes de  $D_p$  n'étaient pas encore disponibles pour le kérosène et le diester. Pour ces deux combustibles, la discussion ne se fera donc qu'à partir des résultats obtenus avec des valeurs surestimées de  $D_p$ . Nous avons vu au V.3.e que cela a pour conséquence une sous-estimation des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$ . Ceci sera facilement corrigé dès que les valeurs correctes de  $D_p$  seront connues.

L'extinction optique ne pose pas de problèmes particuliers et l'incertitude associée n'est pas importante (quelques %, dépendant du niveau de bruit du signal de référence).

La diffusion polarisée  $vv$  et l'étalonnage sur des billes de latex doivent être considérés comme une source d'incertitude non négligeable. Tout dépend de la qualité et de la connaissance des propriétés du corps étalon que l'on utilise. Une analyse a été entreprise et elle est détaillée dans le chapitre III. Des analyses complémentaires sont à faire à ce sujet, en particulier il serait intéressant de disposer d'un étalon de sphérules de carbone pur ou dopées par des HAP.

En conclusion, en plus des incertitudes apportées par la mesure de  $K_{vv}$ , l'autre source d'erreurs provient de la mesure des distributions des diamètres de mobilité des agrégats de suie et de leur utilisation dans la procédure qui permet de déterminer  $E(m)$  et  $F(m)$ . *C'est sur ce point que portera principalement la discussion qui suit.*

Une erreur sur le nombre, si elle n'est pas prise en compte, se répercutera directement dans le calcul des moments et donc, à terme, dans la détermination des fonctions de l'indice complexe. Pour illustrer cela, on peut confronter la valeur du nombre fourni par le SMPS, à une mesure de masse fournie par le TEOM.

En effet, si l'on estime que la densité des suies est de l'ordre de  $1.8 \text{ g/cm}^3$  il est possible de calculer l'extinction spécifique, non pas à partir d'une mesure TEOM, mais à partir d'une mesure SMPS, par la relation :

$$\sigma_{SMPS}(\lambda) = \frac{6K_{ext}(\lambda)}{\rho\pi D_p^3 M_{abs}(SMPS)} = \frac{K_{ext}(\lambda)}{C_s(SMPS)} \quad \text{Équation 5.12}$$

On trouve, dans le tableau suivant pour le cas de l'éthylène , les grandeurs suivantes :

**Tableau 5.9 - Extinctions spécifiques obtenues avec le SMPS et le TEOM**

	SMPS	TEOM	Différence
$\sigma_{SMPS}(632nm) \text{ [m}^2/\text{g]}$	8.09	15,3	47.1%
$\sigma_{SMPS}(1064nm) \text{ [m}^2/\text{g]}$	2.75	3,8	27,6%

On s'aperçoit qu'il existe un écart important entre la valeur fournie par intégration de la distribution des diamètres du SMPS et celle donnée en utilisant la concentration massique du TEOM.

On pourrait objecter que les différences sont dues à une méconnaissance de la valeur exacte de la masse volumique des suies  $\rho_{suies}$ , 47% d'incertitude correspondrait à un domaine de variation de  $1,1$  à  $2,5 \text{ g/cm}^3$  (autour de  $1,8\text{g/cm}^3$ ). Il existe toujours à l'heure actuelle de grosses incertitudes sur la valeur de  $\rho_{suies}$  [Newman et Steciak, 1987 ; Köylü et al., 1997] et la variabilité des valeurs disponibles est bien dans ce domaine incertitude. La méconnaissance de la valeur exacte de la densité des suies peut expliquer en partie les écarts observés dans le tableau ci-dessus.

#### V. 4. b – Influence de la conversion rayon de giration- Rayon de mobilité ( $R_g/R_m$ )

Si on suppose que la densité des suies est connue, de l'ordre de  $1.8 \text{ g/cm}^3$ , alors les comparaisons présentées dans le tableau précédent indiquent que l'évaluation du terme

$\frac{\pi D_p^3 M_{abs}}{6}$ , représentant la fraction de volume des suies, n'est pas correcte. Le calcul de la

fraction volumique des suies à partir des valeurs expérimentales du diamètre de mobilité nécessite de connaître la relation  $R_g=R_g(R_m)$ , comme cela a été détaillé dans le paragraphe III.5. Cette conversion  $R_m-R_g$  est toujours une question ouverte et plusieurs études [Rogak et Flagan, 1990 ; Wang et Sorensen, 1999 ; Mackowski, 2006] apportent des informations à ce sujet. D'après les études déjà réalisées, on s'aperçoit que le rapport  $\beta = R_g/R_m$  croît avec la taille des particules de suie, pour les conditions expérimentales rencontrées dans ce travail (voir section I.3.c). Les résultats présentés dans le V.3.e. ont été calculés en considérant le rapport  $\beta$  évoluant avec la taille. L'analyse de la validité de la théorie permettant de calculer le rapport  $\beta$  est hors sujet. Mais l'influence du rapport  $\beta$  sur l'interprétation des résultats expérimentaux peut être analysée de façon indirecte. En effet, pour les grandes tailles d'agrégats, le rapport  $\beta = R_g/R_m$  atteint une valeur asymptotique. Cette dernière n'est pas encore connue avec précision, elle serait comprise entre 1 et 2. La valeur de  $\beta = 1,4$  a d'ailleurs été utilisée dans plusieurs études afin de calculer la fraction volumique des agrégats à partir des distributions de  $R_m$  [Van-Hulle et al., 2002 ; Ouf et al., 2008].

Une analyse de sensibilité a été entreprise en calculant les valeurs de  $E(m)$  et de  $F(m)$  avec  $\beta$  constant et égal à 1,4, et en faisant varier cette valeur de  $\pm 20\%$ . Les résultats ci-dessous concernent l'éthylène mais ils sont semblables à ceux obtenus avec le kérosène ou le diester.

**Tableau 5.10 – Valeurs des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  obtenues pour l'éthylène en prenant le rapport  $\beta=R_g/R_m$  constant**

$\lambda = 633 \text{ nm}$

<b>Dp</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>F(m)</b>	<b>E(m)</b>
24.3	1.12	0.6845	0.4341
	1.40	0.4584	0.2971
	1.68	0.3333	0.2179

<b>Dp</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>F(m)</b>	<b>E(m)</b>
42.7	1.12	0.1581	0.2086
	1.40	0.1059	0.1427
	1.68	0.077	0.1047

$\lambda = 1064 \text{ nm}$

<b>Dp</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>F(m)</b>	<b>E(m)</b>
24.3	1.12	0.7198	0.4509
	1.40	0.4532	0.3085
	1.68	0.3173	0.2263

<b>Dp</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>F(m)</b>	<b>E(m)</b>
42.7	1.12	0.1662	0.2167
	1.40	0.1046	0.1483
	1.68	0.0733	0.1088

On ne retrouve pas les valeurs de  $E(m)$  et  $F(m)$  présentées dans le paragraphe 5.3.e. Ceci est logique car ces derniers ont été obtenus en considérant  $\beta$  variable. Les valeurs avec  $\beta$  constant et de l'ordre de 1,4 sont supérieures à celles que l'on a en considérant  $\beta$  variable. On s'aperçoit donc que le paramètre  $\beta$  a une grande influence sur les valeurs calculées de  $E(m)$  et  $F(m)$ .

A partir des résultats reportés dans le tableau ci-dessus, on observe une nette diminution de  $F(m)$  et de  $E(m)$  quand  $\beta$  augmente. La variation relative est la même pour les deux diamètres des monomères considérés, **on double les valeurs des fonctions  $E(m)$  et  $F(m)$  quand  $\beta$  diminue de 40%** (de 1,68 à 1,12). D'ailleurs, la variation est plus forte de  $\beta = 1,12$  à 1,4 que  $\beta = 1,4$  à 1,68. (une plus grande différence pour les faibles  $\beta$ )

#### V. 4. c – Influence de la mesure de la distribution des diamètres fournis par le SMPS

Une première approche pour estimer l'incertitude sur la concentration des particules fournies par le SMPS est de comparer plusieurs appareils entre eux. Dans le cadre d'une inter-comparaison de notre SMPS avec ceux du Certam et de l'INERIS à Saint-Etienne de Rouvray, nous avons ainsi constaté une différence entre les deux appareils d'environ 30 % sur le nombre.

Dans cette étude, nous avons donc voulu prendre en compte cette potentielle erreur. Comme cela a été vu précédemment, l'intégration de la distribution des diamètres permet de calculer la fraction volumique des particules, et donc leur concentration massique  $C_s$  si on suppose connue leur masse volumique. Cette concentration massique peut être comparée à celle qui est obtenue avec la micro-balance TEOM. Les figures 5.21 à 5.23 représentent la comparaison entre la concentration massique mesurée avec le TEOM et celle déduite des distributions SMPS, en supposant la densité des suies à  $1,8 \text{ g/cm}^3$  ( $\beta$  variable).

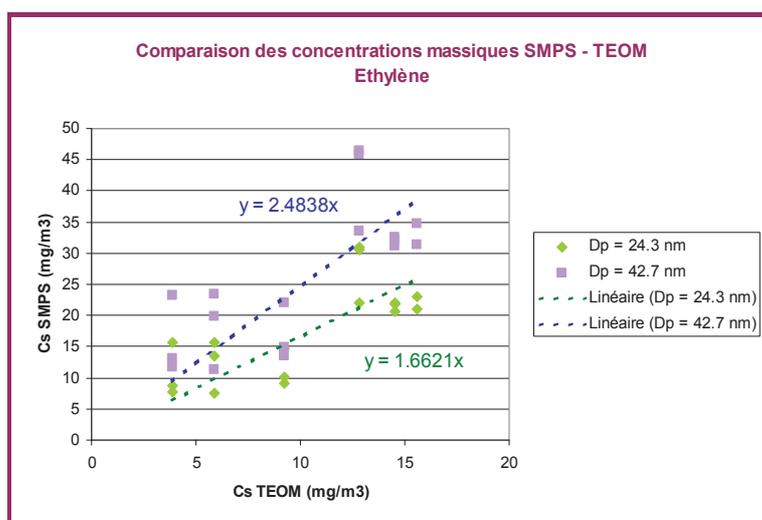


Figure 5.21 – Comparaison des concentrations massiques mesurées par le TEOM et calculées à partir de la distribution des diamètres SMPS, cas de l'éthylène

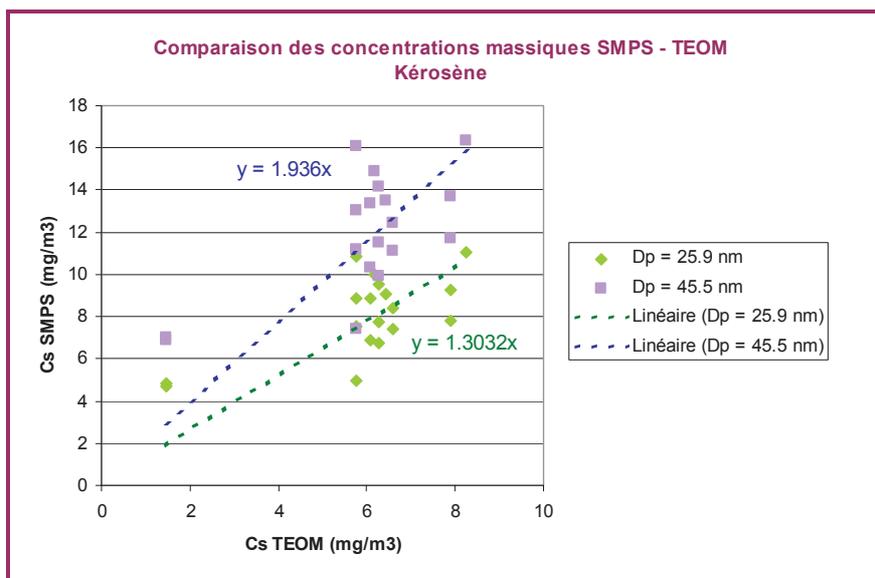


Figure 5.22 – Comparaison des concentrations massiques mesurées par le TEOM et calculées à partir de la distribution des diamètres SMPS, cas du kérosène

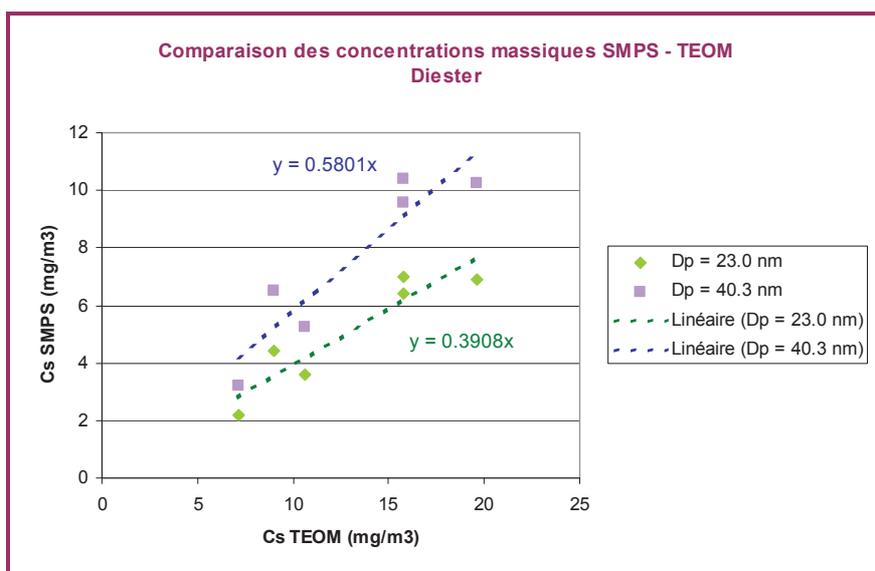


Figure 5.23 – Comparaison des concentrations massiques mesurées par TEOM et calculées à partir de la distribution des diamètres SMPS, cas du diester

Aucune des pentes des graphes  $C_{s,SMPS} = f(C_{s,TEOM})$  reportés sur les figures 5.21 à 5.23 n'a une valeur proche de l'unité. Cela met en évidence le fait que l'interprétation des distributions de taille en terme de fraction massique n'est pas rigoureusement exacte, tel que cela a déjà été montré en début de chapitre V.4.a. concernant la détermination du coefficient d'extinction spécifique. Les pentes relevées sur la figure 5.23 sont respectivement pour l'éthylène, le kérosène et le di-ester : 2,48 ( $D_p = 42,7$  nm), 1,93 ( $D_p = 45,5$  nm) et 0,58 ( $D_p = 40,3$  nm). On remarque que dans le cas du diester, la concentration massique déduite du SMPS est plus faible que celle déduite du TEOM,

contrairement aux cas de l'éthylène et du kérosène. Cette différence n'est pas encore expliquée.

La première explication de cette erreur pourrait être attribuée à une mauvaise conversion des distributions de taille de mobilité en distributions de nombre de sphérules par agrégat. Il est vrai que la fonction  $\beta = R_g/R_m$  est complexe et joue un rôle non négligeable, tel que précédemment exposé. Les paramètres morphologiques  $D_p$ ,  $D_f$ ,  $K_f$  jouent également un rôle important dans la conversion des distributions de tailles. Mais il ne faut pas négliger l'impact possible d'une erreur directement liée à la mesure granulométrique du SMPS. En effet, si le principe utilisé par le SMPS pour sélectionner les particules par leur diamètre de mobilité est fiable, si la méthode optique employée pour le comptage des particules est également précise (voir validation SMPS billes de latex, paragraphe III.6), le post traitement associé à la correction de charges multiples peut jouer un rôle non négligeable. En effet, les distributions mesurées résultent d'un comptage de particules dont le nombre de charges électriques diffère. La conversion des distributions de mobilité électriques en distributions de mobilité implique l'utilisation d'une loi de charge de type Boltzmannienne. Cette correction est appliquée aux distributions mesurées après extension de ces dernières (voir section III.3), tel que cela a été fait précédemment par Ouf [Ouf, 2006]. Il est important de rappeler que ces lois de charges ont été établies et validées pour des particules sphériques [Wiedensohler et al., 1986 et 1988] et [Fuchs, 1963].

Le traitement utilisé considère donc que l'agrégat fractal répond à une loi de charge de la même manière qu'une sphère et avec comme diamètre représentatif, le diamètre de mobilité. Si des études [Maricq, 2008] ont montré que les suies sont naturellement chargées avec des lois de type Boltzmanniennes, à ce jour, il n'a pas été démontré que le diamètre de mobilité est le paramètre de taille à prendre en compte pour la détermination du nombre de charges des particules-agrégat. Or, comme cela a été exposé dans le chapitre III, cette correction de charges a un impact important sur le nombre total de particules avant et après traitement. En effet, sur la figure 3.14 représentant pour les suies de kérosène une distribution étendue avant et après correction de charges, on note que cette correction diminue la concentration numérique totale de particules de 25%. Il est ainsi légitime de penser que cette incertitude sur le nombre total de particules peut, tout ou en partie, être responsable du désaccord entre la fraction massique mesurée par la microbalance et celle déduite des distributions de taille.

En supposant, en première approche, que cette erreur se répercute approximativement de la même manière pour toutes les classes de taille, on peut tenter d'appliquer une correction globale sur le nombre de particules comptées pour chaque distribution. Cette correction sur le nombre de particules peut-être déterminée de façon à ce que les fractions massiques déduites des distributions concordent avec celles mesurées avec le TEOM. La valeur de la correction globale  $\alpha$  est alors donnée par les pentes des figures précédentes (5.21 à 5.23), pour chacun des combustibles. Ces corrections vont donc s'appliquer à l'ensemble des moments calculés  $M_{abs}$ ,  $M_{sca}$  et  $M_{vv}$  à partir des distributions de tailles, et qui servent à inverser les relations donnant  $K_{ext}$  et  $K_{vv}$  en fonction de  $E(m)$  et de  $F(m)$ .

Ces relations deviennent :

$$K_{ext} = C_{abs} M_{abs} \alpha E(m) + C_{sca} M_{sca} \alpha F(m)$$

$$K_{vv} = C_{vv} M_{vv} \alpha F(m)$$

Équation 5.13

Cela permet de déterminer de nouvelles valeurs de F(m) et E(m) qui sont reportées sur le tableau ci-dessous en même temps que celles qui ont été calculées sans correction (tableau du paragraphe 5.3.e.).

**Tableau 5.11 - F(m) et E(m) pour  $\lambda = 1064$  nm avec correction des concentrations données par le SMPS**  
**Facteur de correction : 2,48 pour l'éthylène (Dp = 42,7nm), 1,93 pour le kérosène (Dp = 45,5 nm) et 0,58 pour le diester (Dp = 40,3nm)**

Combustible	F(m) avec correction du SMPS	F(m) sans correction du SMPS	E(m) avec correction du SMPS	E(m) sans correction du SMPS
Ethylène (Dp=42,7 nm)	0.324	0.1307	0.4255	0.1716
Ethylène (Dp=24,3 nm)	0.5075	0,3057	0.4248	0,2559
Kérosène	0.5189	0.2675	0.535	0.2758
Diester	0.1354	0.2334	0.3003	0.5178

**Tableau 5.12 - F(m) et E(m) pour  $\lambda = 633$  nm avec correction des concentrations données par le SMPS**  
**Facteur de correction : 2,48 pour l'éthylène (dp= 42,7nm), 1,93 pour le kérosène (dp=45,5 nm)**

Combustible	F(m) avec correction du SMPS	F(m) sans correction du SMPS	E(m) avec correction du SMPS	E(m) sans correction du SMPS
Ethylène (Dp=42,7 nm)	0.3225	0.13	0.3543	0.1429
Ethylène (Dp=24,3 nm)	0.5073	0,3056	0.3542	0,2134
Kérosène	0.3113	0.1605	0.5712	0.2944

Pour l'éthylène et le kérosène, les valeurs de F(m) et de E(m) sont pratiquement doublées si on applique le facteur de correction  $\alpha$  (2,48 pour l'éthylène et 1,93 le kérosène) sur les concentrations fournies par le SMPS, c'est l'inverse pour le diester (avec  $\alpha=0,58$ ).

## V. 5 – CONCLUSION SUR LA DETERMINATION DE L'INDICE OPTIQUE DES SUIES

---

Dans ce chapitre a été présenté l'ensemble des mesures optiques effectuées sur les particules émises par des flammes laminaires à pression atmosphérique. Les spectres d'extinction mesurés par turbidimétrie ont été tracés pour les flammes d'éthylène, de kérosène et de diester, ce qui nous a permis de comparer la variation de la fonction E(m)/ $\rho$  pour ces trois combustibles. Aux plus grandes longueurs d'onde, si l'on considère la diffusion négligeable, ce rapport tend vers une constante entre  $1,3 \cdot 10^{-4}$  et  $2,7 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/kg.

Les coefficients d'extinction mesurés par turbidimétrie ont été comparés à ceux mesurés avec le banc EXSCA (voir figures 5.3 et 5.5). Ces derniers présentent un assez bon

accord dans le proche infrarouge, en particulier concernant les mesures des suies de diester. On observe par contre un moins bon accord dans le visible.

Les mesures de turbidimétrie ont également mis en valeur une faible variation de  $E(m)$  aux grandes longueurs d'onde du visible (voir figure 5.7). A partir de  $\lambda = 800$  nm, cette fonction ne semble plus varier significativement. On ne peut cependant conclure pour les longueurs d'onde plus basses, car la variation observée est en partie attribuable à l'importance de la diffusion dans cette gamme de  $\lambda$ . (ce fait est d'ailleurs confirmé par les mesures EXSCA, comme on le voit sur la figure 5.10)

Nous avons par ailleurs, à partir des mesures d'extinction et de diffusion polarisée associées à des mesures de morphologie et de distributions de taille, proposé des valeurs de  $E(m)$  et  $F(m)$ . Ces valeurs sont entachées de plusieurs incertitudes, dont nous avons montré l'influence. Ainsi, le diamètre des monomères, la conversion des diamètres de mobilité électrique en diamètre de giration (prise en compte par le rapport  $\beta$ ) et le nombre mesuré par le SMPS sont des facteurs d'erreur qu'il est nécessaire de considérer.

Pour faciliter l'analyse, nous rappelons dans les tableaux 5.13 à 5.16 l'ensemble des valeurs de  $F(m)$  et  $E(m)$  compte tenu des incertitudes possibles sur  $D_p$ ,  $\beta$  et le nombre SMPS. Dans le cas de la fonction  $E(m)$ , on a adjoint les valeurs déduites de la turbidimétrie, si l'on admet une masse volumique des particules de  $1,8 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>.

**Tableau 5.13 -  $F(m)$  pour  $\lambda = 1064$  nm – bilan des valeurs avec influence de  $D_p$ ,  $\beta$ , nombre SMPS**

	Ethylène ( $D_p = 42.7$ nm)	Ethylène ( $D_p = 24.3$ nm)	Kérosène ( $D_p = 45.5$ nm)	Diester ( $D_p = 40.3$ nm)
<b><math>\beta</math> variable</b>	0.1307	0.3057	0.2675	0.2334
<b><math>\beta = 1.12</math></b>	0.1662	0.7198	-	-
<b><math>\beta = 1.40</math></b>	0.1046	0.4532	-	-
<b><math>\beta = 1.68</math></b>	0.0733	0.3173	-	-
<b><math>\beta</math> variable + correction SMPS</b>	0.324	0.5075	0.5189	0.1354

**Tableau 5.14 -  $E(m)$  pour  $\lambda = 1064$  nm – bilan des valeurs avec influence de  $D_p$ ,  $\beta$ , nombre SMPS**

	Ethylène ( $D_p = 42.7$ nm)	Ethylène ( $D_p = 24.3$ nm)	Kérosène ( $D_p = 45.5$ nm)	Diester ( $D_p = 40.3$ nm)
<b><math>\beta</math> variable</b>	0.1716	0.2559	0.2758	0.5178
<b><math>\beta = 1.12</math></b>	0.2167	0.4509	-	-
<b><math>\beta = 1.40</math></b>	0.1483	0.3085	-	-
<b><math>\beta = 1.68</math></b>	0.1088	0.2263	-	-
<b><math>\beta</math> variable + correction SMPS</b>	0.4255	0.4248	0.535	0.3003
<b>Turbidimétrie</b>	0.5860	0.5860	0.3305	0.3419

**Tableau 5.15 -  $F(m)$  pour  $\lambda = 633$  nm – bilan des valeurs avec influence de  $D_p$ ,  $\beta$ , nombre SMPS**

	Ethylène ( $D_p = 42.7$ nm)	Ethylène ( $D_p = 24.3$ nm)	Kérosène ( $D_p = 45.5$ nm)

<b><math>\beta</math> variable</b>	0.13	0.3056	0.1605
<b><math>\beta = 1.12</math></b>	0.1581	0.6845	-
<b><math>\beta = 1.40</math></b>	0.1059	0.4584	-
<b><math>\beta = 1.68</math></b>	0.077	0.3333	-
<b><math>\beta</math> variable + correction SMPS</b>	0.3225	0.5073	0.3113

**Tableau 5.16 - E(m) pour  $\lambda = 633$  nm – bilan des valeurs avec influence de  $D_p$ ,  $\beta$ , nombre SMPS**

	Ethylène ( $D_p = 42.7$ nm)	Ethylène ( $D_p = 24.3$ nm)	Kérosène ( $D_p = 45.5$ nm)
<b><math>\beta</math> variable</b>	0.1429	0.2134	0.2944
<b><math>\beta = 1.12</math></b>	0.2086	0.4341	-
<b><math>\beta = 1.40</math></b>	0.1427	0.2971	-
<b><math>\beta = 1.68</math></b>	0.1047	0.2179	-
<b><math>\beta</math> variable + correction SMPS</b>	0.3543	0.3542	0.5712
<b>Turbidimétrie</b>	0.5978	0.5978	0.2791

Il est difficile de désigner, pour les trois combustibles, les valeurs de F(m) et E(m) qui sont les plus justes. On peut cependant affirmer que pour l'éthylène, ce sont les valeurs calculées avec le plus petit diamètre des monomères ( $D_p = 24,3$ nm) qu'il faut retenir (colonnes grisées dans les tableaux 5.13 à 5.16). En effet, comme cela a été indiqué précédemment, le diamètre  $D_p = 42,7$ nm ainsi que les  $D_p$  pour le kérosène et le di-ester ne sont pas correctes à cause d'un artefact de traitement. Nous savons maintenant que le prélèvement doit être effectué directement sur des micro-grilles de microscopie électronique et non sur des filtres Nuclepore. Pour ce qui est du nombre mesuré par le SMPS, nous ne pouvons pas encore expliquer pour quelle raison la comparaison avec les valeurs de concentrations massiques TEOM n'a pas conduit à la même correction. Cependant, même si l'incertitude sur la masse volumique peut en partie l'expliquer, la disparité entre les concentrations massiques déduites des mesures des deux appareils appuie le fait que l'analyse des distributions en diamètre de mobilité électrique reste critique dans le cas d'agrégats de morphologie complexe.

#### **Pour l'éthylène avec $D_p = 24,3$ nm :**

- On note que les valeurs proposées pour l'éthylène sont du même ordre de grandeur que celles qui sont disponibles dans la littérature. Krishnan et al. (2000) proposent, à 632 nm, un couple (E(m) ; F(m)) de (0.27 ; 0.44) pour les suies issues d'incendie de forêt. Cela s'accorde bien avec les valeurs que nous présentons à  $\beta = 1,4$  (0.30 ; 0.46). A 1064 nm, les valeurs s'accordent également très bien, toujours pour  $\beta = 1,4$ , à celles proposées par Ouf (2006). Quant aux valeurs que nous présentons pour un  $\beta$  variable sans correction du nombre SMPS, elles s'accordent avec celles de Dalzell et Sarofim (1969), qui servent souvent de référence.

- L'influence de  $\beta$  est également considérable. Pour les suies analysées, et en gardant l'hypothèse d'une valeur constante, une variation de ce paramètre de +/- 20 % (sur une valeur asymptotique trouvée dans la littérature) conduit à doubler les valeurs de  $F(m)$  et  $E(m)$ . La valeur asymptotique du  $\beta$  dans le cas où il est variable est de 1,5. Cette valeur est assez proche de la valeur  $\beta$  constant =1,4. Or on constate que, en prenant  $\beta$  variable (et sans correction SMPS), les valeurs de  $E(m)$  et  $F(m)$  sont proches voir inférieures à celles que l'on obtient avec  $\beta = 1,68$ , cette dernière étant relativement élevée par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature. Ceci montre qu'il est préférable de tenir compte d'un  $\beta$  variable pour les conditions expérimentales rencontrées dans ce travail.
- Les valeurs de  $E(m)$  déduites de la turbidimétrie sont systématiquement supérieures aux valeurs obtenues avec le banc EXSCA. A 632 nm, cela pourrait s'expliquer par la non prise en compte de la diffusion dans le calcul de  $E(m)$ . A 1064 nm, on obtient globalement un meilleur accord avec les analyses EXSCA qui prennent en compte une valeur du paramètre  $\beta = 1,12$ , et sans correction du nombre SMPS. Là encore, il faut émettre une réserve : comparer les mesures EXSCA aux mesures de turbidimétrie suppose d'admettre une masse volumique pour calculer  $E(m)$  à partir des mesures de  $E(m)/\rho$  de la turbidimétrie. Nous l'avons choisie identique pour les trois combustibles, avec  $\rho = 1,8 \text{ kg/m}^3$ , conformément aux données de la littérature. Cependant, il est possible que la nature du combustible ait une influence non négligeable sur ce paramètre.

#### **Pour les trois combustibles :**

Nous ne connaissons pas encore les valeurs exactes de  $D_p$  pour le kérosène et le di-ester. Mais nous pouvons comparer les valeurs de  $E(m)$  et  $F(m)$  obtenues avec un  $D_p$  mesuré sur des particules déposées sur un filtre Nuclepore. Si il y a une tendance, elle devrait être perceptible même avec des valeurs majorées de  $D_p$ . Si on compare ces valeurs (celles qui sont encadrées en gras dans les tableaux), il semble que les valeurs pour l'éthylène soient inférieures à celles des deux autres combustibles. Ceci mériterait d'autres mesures pour vérifier si les propriétés optiques des particules de suies dépendent de la nature du combustible.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

Les émissions polluantes gazeuses ont pendant des années été au centre des préoccupations, aussi bien pour leur impact sanitaire qu'environnemental. Depuis une vingtaine d'année, le nombre d'études portant sur la caractérisation des particules solides générées n'a cessé de progresser. Le développement de nouveaux diagnostics tel que la LII (Laser Induced Incandescence), permettant une mise en évidence claire de la présence de ces particules, le questionnement sur leur impact radiatif dans l'atmosphère, mais aussi la préoccupation grandissante de l'impact sanitaire des nanoparticules a conduit les pouvoirs publics et les secteurs industriels à financer des programmes de recherche sur ces thèmes. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit présente quelques résultats d'un programme européen TLC (Toward Lean Combustion) et de deux programmes nationaux, le projet CAPAS (CAractérisation des PArticules de Suie) et l'ANR SOOT.

L'objectif principal de ce travail est de parfaire les connaissances sur les propriétés physiques des suies produites par différents systèmes de combustion. Les études sur les suies sont nombreuses et les techniques de mesures se sont considérablement améliorées dans les dernières décennies. Cependant, les données reportées par la littérature sont souvent reliées à un mode de combustion privilégié, ce qui ne rend pas aisé les recoupements. C'est dans le but de mieux comprendre l'influence des systèmes de combustion, faisant intervenir des temps de séjour différents, des propriétés de turbulence, d'oxydation et de pression distinctes, que nous avons choisi d'étudier trois types de combustion spécifiques : d'une part, des flammes de diffusion laminaires à pression atmosphérique, initiées dans un brûleur développé au cours de ces travaux ; d'autres part, une flamme de diffusion laminaire sous atmosphère pressurisée développée par le laboratoire DLR à Stuttgart ; enfin, une flamme turbulente produite par une chambre tubulaire, elle aussi sous atmosphère pressurisée, dont la conception a été réalisée au CORIA lors des travaux de thèse de Vauchelles [Vauchelles, 2004]. Un autre enjeu de ce travail était d'approfondir les informations relatives à la combustion de carburants liquides, à savoir le kérosène et le di-ester.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été proposée. Celle-ci, après être revenue brièvement sur les phénomènes inhérents à la formation des particules de suie dans les flammes, a fourni un inventaire des grandeurs intervenant dans leur description physique. En particulier, cela a mis en évidence la complexité de la définition des diamètres des particules de suie, du fait de leur morphologie fractale, qui implique des interactions aérodynamiques et électromagnétiques spécifiques. Pour celles-ci, les lois habituelles, définies pour des sphères, ne sont plus applicables. De plus, on a présenté un tour d'horizon des connaissances sur le phénomène d'oxydation des suies dans les flammes, qui semble être prépondérant dans les systèmes de combustion turbulents comme les turbines. On a par ailleurs donné des indications sur l'influence de la pression sur la formation des suies. Ainsi, on a souligné le fait que la fraction volumique de suies

produites pouvait suivre une loi de puissance en  $P^\alpha$ , avec  $1.4 < \alpha < 2$ . Enfin, les propriétés optiques des particules de suie ont été recensées pour différents combustibles. On a vu que leur détermination s'accompagnait d'une grande disparité dans la littérature, ce que l'on peut relier à la diversité de combustibles étudiés, à la variété de systèmes de combustion qui ont été l'objet de ces caractérisations, et aussi aux différentes techniques de mesures employées.

Ces considérations nous ont poussé à concentrer nos efforts, dans un premier temps, sur des flammes laminaires, afin de révéler une éventuelle influence du combustible sur les propriétés des suies. C'est pourquoi nous avons choisi d'effectuer des mesures sur une flamme d'éthylène, qui nous a servi de référence pour l'étude des flammes spray de kérosène et de di-ester. Nous nous sommes efforcés de produire des flammes comparables, pour que les observations puissent effectivement être confrontées. Il nous a également fallu porter une attention particulière à la méthode utilisée pour les prélèvements, qui ont été réalisés grâce à un système de dilution bien contrôlé.

Un dispositif expérimental permettant la mesure conjointe des distributions de taille, des concentrations massiques, des paramètres morphologiques et des propriétés optiques a alors été mis en œuvre. L'intérêt de ces mesures était, à terme, de pouvoir estimer l'indice complexe de réfraction pour chaque combustible, en effectuant une analyse reposant sur la théorie de la RDG-FA. Le dispositif de mesures optiques a été en partie validé à partir d'un corps étalon simple, à savoir un aérosol de billes de latex calibrées (200 nm) dont les propriétés optiques étaient déjà connues. Cette étape de validation a mis en valeur la cohérence des différentes mesures, puisque les inter-comparaisons des résultats du granulomètre SMPS, de la microbalance TEOM et des mesures optiques avec le banc EXSCA ont montré que les erreurs entre les différentes estimations étaient raisonnables.

L'ensemble du dispositif expérimental a ensuite été appliqué à nos flammes laminaires à pression atmosphérique, mais également aux flammes laminaires et turbulentes sous atmosphère pressurisée (malheureusement, pour ces dernières, les mesures optiques n'ont pas pu être réalisées à cause de la faible concentration des particules dans les échantillons). Dans un premier temps, nous avons donc exploité les données de morphologie (diamètre des particules primaires, rayon de giration, dimension fractale) et de diamètres de mobilité électrique afin de mettre en avant des différences entre les particules produites par les différents systèmes de combustion.

Nous avons appuyé sur l'importance cruciale d'une connaissance précise du diamètre des monomères dans notre étude. Il s'avère que l'observation microscopique est un bon moyen de le connaître, mais que la méthode de prélèvement et de déposition pour l'observation microscopique est d'une grande importance. La méthode qui repose sur le phénomène de thermophorèse dans la flamme est largement employée. Nous avons préféré prélever nos échantillons au plus près des instruments de mesures, c'est-à-dire analyser les particules qui rentrent effectivement dans les appareils, et donc réaliser les échantillons pour le MET dans la ligne de prélèvement. On a donc utilisé le dépôt direct sur des grilles de microscope en carbone. Au cours de cette étude, il a été montré que la

méthode de prélèvement sur filtre Nuclepore entraînait une sur-estimation des diamètres de particules primaires, et qu'elle n'est pas adaptée pour mesurer des tailles de particules.

Les particules prélevées peuvent se dissocier en deux catégories : dans les flammes laminaires sont générés des agrégats fortement agglomérés, tels que ceux rencontrés dans la majorité des publications, et ce indépendamment de la pression d'étude. La flamme turbulente de la chambre tubulaire produit des suies composées d'un nombre très réduit de particules primaires. Ce fait a été corroboré aussi bien par les analyses microscopiques que par les mesures SMPS. On peut donc supposer que, plutôt que de la pression, la taille des agrégats de suie dépend du temps de séjour et de la turbulence. On a pu voir également que les diamètres des particules primaires étaient plus grands pour les agrégats provenant des flammes laminaires. A pression atmosphérique, nous avons mesuré des  $D_p$  allant de 40 à 45,5 nm, ce qui ne révèle pas une influence directe du combustible sur ce paramètre. Ils ont été estimés de 50 nm (à 3 bars) à 60 nm (à 5 bars) dans les flammes laminaires d'éthylène à haute pression, avec une augmentation de la pression qui s'accompagne d'un grossissement des particules. Il est probable que, dans cette dernière flamme, les temps de séjour soient plus longs, ce qui explique une valeur de  $D_p$  plus forte. La pression agit dans le même sens, car elle engendre une augmentation locale de la concentration des espèces responsables de la croissance de masse des suies. On a aussi montré que les particules produites dans la chambre tubulaire étaient systématiquement plus petites (de 28,5 nm à  $P = 1,5$  bar à 36 nm à  $P = 3,0$  bar). On attribue cela à la structure de flamme, qui impose des temps de séjour bien plus courts que dans les flammes laminaires. On a constaté que, dans ce système, le diamètre des monomères croît presque linéairement avec la pression, ce qui va dans le sens des observations faites sur la flamme d'éthylène laminaire à haute pression. Pour l'ensemble des suies étudiées, les distributions de  $D_p$  respectent une loi normale.

Pour les distributions de taille, on note là encore une différence laminaire / turbulent. Les distributions issues des flammes laminaires, tous combustibles et pressions confondus, sont tout à fait comparables en nombre. Les diamètres modaux sont assez proches entre  $P_{atm}$  et  $P = 3$  bar (entre 120 et 200 nm), mais plus faibles à  $P = 5$  bar (entre 50 et 150 nm). Par contre, les particules émises par la chambre tubulaire présentent clairement des diamètres modaux plus petits ( $< 100$  nm) et un nombre plus faible. Cette dernière propriété peut là encore être due aux temps de séjour mis en jeu, qui sont alors trop courts pour permettre la formation d'agrégats. En fait, il règne une forte dilution dans ce système, ce qui ralentit le processus d'agglomération. Les effets de la pression sur la taille, le nombre et l'écart-type des distributions sont clairs : le nombre et le diamètre modal diminuent quand la pression augmente, tandis que la dispersion en taille augmente. L'ensemble des flammes étudiées a révélé que toutes les distributions étaient de type log-normal.

En ce qui concerne la dimension fractale et le préfacteur, les valeurs de  $D_f$  obtenues pour certains combustibles (éthylène et kérosène à  $P_{atm}$ ), sont apparues très faibles. Cependant, l'importante dispersion des points nous a poussé à considérer une dimension fractale plus classique ( $D_f=1.7$ ) et à en déduire le préfacteur associé. On observe alors que le  $K_f$  varie peu d'une condition expérimentale à l'autre : dans tous les cas où la mesure était possible, on obtient un  $K_f$  de l'ordre de 2,5.

Un volet important de cette étude a consisté à mesurer les propriétés optiques des particules dans le visible et le proche infrarouge. Ceci n'a été possible que pour les flammes laminaires à  $P_{atm}$ . Lors de cette étude, de plus, nous nous sommes heurtés à des problèmes de cohérence des mesures. Mais aux incertitudes de mesures près, les valeurs d'indices optiques semblent proches et classiques pour les trois combustibles étudiés (éthylène, kérosène et diester).

En ce qui concerne la relation qui lie les deux diamètres de mobilité aux diamètres de giration, par l'intermédiaire du rapport  $\beta$ , de nombreux efforts ont été développés parallèlement à cette thèse pour prendre en compte la variation de ce paramètre pour les plus petits agrégats. Nous avons, ici, utilisé ces avancées dans nos calculs, pour introduire l'influence d'un rapport  $\beta$  variable. Cette étude n'est pas suffisante pour conclure quant à la validité des relations utilisées, mais elle montre l'importance de ce paramètre dans la méthode d'analyse des propriétés optiques et elle révèle que, pour les échantillons prélevés, la majorité des particules est en régime transitoire pour le paramètre  $\beta$ . Il reste à confirmer expérimentalement la méthode de calcul du paramètre  $\beta$ .

La concordance du calcul de concentration massique déduite des mesures de distributions de taille avec les mesures directes n'est pas satisfaisante. Même si ce calcul dépend fortement de la masse volumique des particules, dont la mesure précise pour chaque combustible fait défaut à ce travail, et d'une conversion entre diamètres de mobilité et de giration, nous soupçonnons la correction de charges du SMPS, établie pour des particules sphériques, de ne pas être adaptée à l'étude des particules de morphologie fractale. Il serait opportun de vérifier l'exactitude de ces lois de charge pour les agrégats fractals.

Enfin, si nous avons validé les mesures d'extinction avec les billes de latex, nous n'avons pas disposé d'un moyen adapté pour valider les mesures de diffusion. Cette dernière est plus critique que l'extinction du fait du très faible volume de mesure mis en jeu, qui la rend plus sensible aux fluctuations du prélèvement.

En plus des mesures EXSCA, qui avaient déjà été réalisées par Ouf lors de ses travaux de thèse [Ouf, 2006] (mais sur des particules plus grosses car prélevées dans des fumées de type incendie), nous avons introduit une nouvelle méthode de mesure du coefficient d'extinction des particules sur un large spectre de longueurs d'onde : la turbidimétrie. Cette méthode nous a permis d'estimer la fonction  $E(m)/\rho$ , dans l'hypothèse d'une diffusion négligeable, entre 350 et 1050 nm. L'intérêt de cette méthode, par rapport au banc EXSCA, est de pouvoir estimer la fonction  $E(m)$  sur une large gamme de longueurs d'onde, à condition de connaître la densité des particules. Toutefois, il faut bien être conscient que la diffusion reste non négligeable pour les suies dans les basses longueurs d'ondes du visible, jusqu'à environ 800 nm (voir section V.2). Il s'agit là d'une limitation de la méthode, qui nécessiterait, en parallèle, une mesure de la diffusion comme celle que nous réalisons grâce au banc EXSCA, pour être réellement quantitative. Cependant, le grand avantage de cette méthode est qu'elle est simple à mettre en œuvre. L'extension de cette méthode dans l'I.R. pourrait être envisagée. Nous risquerions

cependant d'être limités par la sensibilité de la mesure d'extinction. On rappelle en effet que, dans le cas des mesures EXSCA, il a été nécessaire d'allonger le trajet optique pour permettre une détection de l'extinction dans le proche I.R.

Un point délicat concernant les mesures ex-situ, comme celles réalisées dans ce travail, est qu'on peut leur reprocher d'être intrusives et de ne pas représenter exactement les particules que l'on trouve dans les flammes. Cependant, pour la caractérisation des fumées en sortie des systèmes de combustion, l'échantillonnage avec une sonde de prélèvement est encore la méthode la plus adaptée pour étudier les émissions polluantes.

Par contre, il existe d'autres méthodes qui se développent de manière accrue, et qui permettent des mesures non intrusives directement dans les flammes. Ainsi, les mesures de diffusion multi-angles [Köylü and Faeth, 1994] permettent de connaître, en prenant en compte le régime de Guinier et le régime de puissance, les propriétés morphologiques ( $D_f$ ,  $D_p$ ) des agrégats, sans prélèvement. Cela demande un dispositif de forte précision, de telle sorte que le mouvement de la ligne de mesure autour de l'axe de rotation n'introduise pas un désalignement par rapport au volume de mesure.

L'extinction peut être, quant à elle, mesurée directement dans la flamme, à de très faibles concentrations, par des méthodes comme la CRD (Cavity Ring-Down), qui repose sur la mesure du temps de déclin de l'intensité d'un pulse laser au sein d'une cavité optique. Il s'agit de plus d'un système assez simple à mettre en oeuvre [O'Keefe et al., 1997 ; Mercier et al., 2001]. On pourrait envisager de développer une mesure de diffusion à  $90^\circ$  par temps de déclin en parallèle, avec un capteur et une filtration adaptée, mais l'applicabilité d'une telle mesure est à démontrer.

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

## A

ANDERSON B.E., BRANHAM H.S., HUDGRINS C.H., PLANT J.V., BALLENTHIN J.O., MILLER T.M., VIGGIANO A.A., BLAKE D.R., BOUDRIE H., CANAGARATNA M., MIAKE-LYE R.C., ONASCH T., WORMHOUDT J., WORSNOP D., BRUNKE K.E., CULLER S., PENKO P., SANDERS T., HAN H.S., LEE P., PUI P.Y.H., THORNHILL K.L., WINSTEAD E.L., Experiment to Characterize Aircraft Volatile Aerosol and Trace-Species Emissions (EXCAVATE), *NASA*, rapport n°NASA/TM-2005-213783 (2005)

ARANA C.P., PONTONI M., SWARNENDU S., PURI I.K., Field measurements of soot volume fractions in laminar partially premixed coflow ethylene/air flames, *Combustion and Flame*, vol. 138, 362-372 (2004)

AYRANCI I., VAILLON R., SELCUK N., ANDRE F., ESCUDIE D., Determination of soot temperature, volume fraction and refractive index from flame emission spectrometry, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 104, 266-276 (2007)

## B

BAI X.S., BALTHASAR M., MAUSS F., FUCHS L., Detailed soot modelling in turbulent jet diffusion flames, *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1623-1630 (1998)

BARON P.A., WILLEKE K. Aerosol measurement – Principles, Techniques and Applications, second edition, *Wiley-Interscience*, ISBN 0-471-35636-0 (2001)

BARTOK W., SAROFIM A.F., Fossil Fuel Combustion: A Source Book, *Wiley-Interscience*, ISBN 0-471-84779-8 (1991)

BENTO D.S., THOMSON K.A., GÜLDER Ö.L., Soot formation and temperature field structure in laminar propane-air diffusion flames at elevated pressures, *Combustion and Flame*, vol. 145, 765-778 (2006)

BERRY M.V., PERCIVAL I.C., Optics of fractal clusters such as smoke, *Optica Acta*, vol. 33, 577-591 (1986)

BLEVINS L.G., Particulate matter emitted from aircraft engines, *AIAA/ICAS International Air and Space Symposium and Exposition: the Next 100 Years*, AIAA 2003-2764, (2003)

BÖHM H., HESSE D., JANDER H., LUERS B., PIETSCHER J., WAGNER H.G.G., WEISS M., The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 22, 403-411 (1989)

BOHREN C.F., HUFFMAN D.R., Absorption and scattering of light by small particles, *Wiley-Interscience*, ISBN 0-471-29340-7 (1983)

BONNE U., HOMANN K.H., WAGNER H.Gg., Carbon formation in premixed flames, *10th Symposium (International) on Combustion*, p. 503 (1965)

BRASIL A.M., FARIAS T.L., CARVALHO M.G., A recipe for image characterization of fractal-like aggregates, *Journal of Aerosol Science*, vol. 30, 1379-1389 (1999)

BRASIL A.M., FARIAS T.L., CARVALHO M.G. Evaluation of the fractal properties of cluster-cluster aggregates, *Aerosol Science and Technology*, vol. 33, 440-454 (2000)

BRASIL A.M., FARIAS T.L., CARVALHO M.G., KÖYLÜ Ü.Ö., Numerical characterization of the morphology of aggregated particles, *Journal of Aerosol Science*, vol. 32, 489-508 (2001)

## C

CAI J., LU N., SORENSEN C.M., Comparison of size and morphology of soot aggregates as determined by light scattering and electron microscope analysis, *Langmuir*, vol. 9, 2861-2867 (1993)

CAI J., LU N., SORENSEN C.M., Analysis of fractal cluster morphology parameters : structural coefficient and density autocorrelation function cutoff, *Journal of Colloidal and Interface Science*, vol. 171, 470-473 (1995)

CHUNWOO L., TIMOTHY A.K., Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 112, 49-57 (2004)

COLBECK I., ATKINSON B., JOHAR Y., The morphology and optical properties of soot produced by different fuels, *Journal of Aerosol Science*, vol. 28, 715-723 (1997)

CORPORAN E., DEWITT M., WAGNER M., Evaluation of soot particulate mitigation additives in a T63 engine, *Fuel Processing Technology*, vol. 85, 727-742 (2004)

## D

DAHNEKE B.E., Slip correction factors for non spherical bodies III – The form of the general law, *Journal of Aerosol Science*, vol. 4, 147-161 (1973)

DALZELL W.H., SAROFIM A.F., Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations, *Journal of Heat Transfer*, vol. 91, 100-104 (1969)

DARABKHANI H.G., BASSI J., HUANG H.W., ZHANG Y., Fuel effects on diffusion flames at elevated pressures, *Fuel*, vol. 88, 264-271 (2009)

DECARLO P.F., SLOWIK J.G., WORSNOP D;R., DAVITOVITS P. and JIMENEZ J.L., Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements, Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, 1185-1205 (2004)

DELHAYE D., Détermination expérimentale des caractéristiques physiques de particules de suie émises par des turboréacteurs d'avion, *Thèse de doctorat*, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II (2007)

DEMIRDJIAN B., FERRY D., SUZANNE J., POPOVITCHEVA O.B., PERSIANTSEVA N.M., SHONIJA N.K., Heterogeneities in the microstructure and composition of aircraft engine combustor soot: Impact of the water uptake, *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 56, 83-103 (2007)

DI STASIO S., MASSOLI P., LAZZARO M., Retrieval of soot aggregate morphology from light scattering/extinction measurements in a high-pressure high-temperature environment, *Journal of Aerosol Science*, vol. 27, Fuchs Memorial Issue, 897-913 (1996)

DOBBINS R.A., MEGARIDIS C.M., Morphology of flame-generated soot as determined by thermophoretic sampling, *Langmuir*, vol. 3, 254-259 (1987)

DOBBINS R.A., MEGARIDIS C.M., Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates, *Applied Optics*, vol.30, 4747-4754 (1991)

DRAINE B.T., The discret-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains, *The Astrophysical Journal*, vol. 333, 848-872 (1988)

DRAINE B.T., FLATAU P.J., Discrete dipole approximation for scattering calculations, *Optical Society of America*, vol. 11, 1491-1499 (1994)

## E

EL-ASRAG H., MENON S., Large eddy simulation of soot formation in a turbulent non-premixed jet flame, *Combustion and Flame*, vol. 156, 385-395 (2009)

## F

FANG T.C., MEGARIDIS C.M., SOWA W.A., SAMUELSEN G.S., Soot morphology in a liquid-fueled swirl-stabilized combustor, *Combustion and Flame*, vol. 112, 312-328 (1998)

FARIAS T.L., KÖYLÜ Ü.Ö., CARVALHO M.G., Range of validity of the Rayleigh-Debye-Gans theory for optics of fractal aggregates, *Applied Optics*, vol. 35, 6560-6567 (1996)

FERRY D., SUZANNE J., NITSCHKE S., POPOVITCHEVA O.B., SHONIJA N.K., Water adsorption and dynamics on kerosene soot under atmospheric conditions, *Journal of Geophysical Research*, vol. 107, 1-10 (2002)

FILIPPOV A.V., Drag and torque on clusters of N arbitrary spheres at low Reynolds number, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, 184-195 (2000)

FLOWER, Laser diagnostic techniques used to measure soot formation, *Applied Optics*, vol. 24, 1101 (1985)

FLOWER W.L., BOWMAN C.T., Soot production in axisymmetric laminar diffusion flames at pressures from one to ten atmospheres, *Twenty-First Symposium (International) on Combustion*, vol. 21, 1115-1124 (1986)

FLOWER W.L., An investigation of soot formation in axisymmetric turbulent diffusion flames at elevated pressure, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 22, 425-435 (1988)

FRIEDLANDER, S. K., Smoke, Dust, and Haze. Fundamentals of Aerosol Dynamics, second edition, *Oxford University Press*, ISBN 0-19-512999-7 (2000)

FUCHS N.A., On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere, *Pure and Applied Geophysics*, vol. 56, 185-193 (1963)

## G

GLASSMAN I., Soot formation in combustion processes, Proceedings of the 22<sup>nd</sup> International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 295–311 (1988)

GOURIOU F., Etude granulométrique, appliquée à l'aéronautique, des particules de suies émises par une chambre de combustion tubulaire : Mesures d'extinction-diffusion de la lumière et analyse de mobilité électrique, Thèse de Doctorat, Université de Rouen (1999)

## H

HARRIS S.J., WEINER A.M., Some constraints on soot particle inception in premixed ethylene flames, *Twentieth Symposium (International) on Combustion*, vol. 20, 969-978 (1984)

HAYNES B.S., WAGNER H. GG., Soot formation, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 7, 229-273 (1981)

HEIDERMAN T., JANDER H., WAGNER H.G., Soot particles in premixed C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-air flames at high pressures (P = 30-70 bar), *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3497-3502 (1999)

HOFMANN M., KOCK B.F., DREIER T., JANDER H., SCHULZ C., Laser-induced incandescence for soot-particle sizing at elevated pressure, *Applied Physics B*, vol. 90, 629-639 (2008)

HU B., YANG B., KOYLU U., Soot measurements at the axis of an ethylene/air non-premixed turbulent jet flame, *Combustion and Flame*, vol. 134, 93-106 (2003)

HURA H.S., GLASSMAN I., Soot formation in diffusion flames of fuel/oxygen mixtures, *Symposium (International) on Combustion*, vol. 22, 371-378 (1988)

## J

JENSEN K.A., SUO-ANTTILA J.M., BLEVINS L.G., Measurement of soot morphology, chemistry and optical properties in the visible and near-infrared spectrum in the flame zone

and overfire region of large JP-8 pool fires, *Combustion Science and Technology*, vol. 179, 2453-2487 (2007)

JOHNSON M.P., HILTON M., WATERMAN D.R., BLACK J.D., Development of techniques to characterize particulates emitted from gas turbine exhausts, *Measurement Science and Technology*, vol. 14, 1146-1150 (2003)

JULLIEN R., BOTET R., Aggregation and fractal aggregates, *World Scientific Pub Co Inc*, ISBN 9971-50-248-8 (1987)

## K

KENNEDY I.A., Models of soot formation and oxidation, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 23, 95-132 (1997)

KIM C.H., XU F., FAETH G.M., Soot surface growth and oxidation at pressures up to 8.0 atm in laminar nonpremixed and partially premixed flames, *Combustion and Flame*, vol. 152, 301-316 (2008)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Carbon monoxide and soot emissions from liquid-fueled buoyant turbulent diffusion flames, *Combustion and Flame*, vol. 87, 61-76 (1991)

KÖYLÜ Ü.Ö., SIVATHANU Y.R., FAETH G.M., Carbon monoxide and soot emissions from buoyant turbulent diffusion flames, *Fire Safety Science: Proceedings of the Third International Symposium*, 625-634 (1991)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Structure of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times, *Combustion and Flame*, vol. 89, 140-156 (1992)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Radiative properties of flame-generated soot, *Journal of Heat Transfer*, vol.115, 409-417 (1993)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Optical properties of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times, *Journal of Heat Transfer*, vol.116, 152-159 (1994)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., FARIAS T.L., CARVALHO M.G., Computational evaluation of an approximate theory for the optical properties of soot, *Annual Conference on Fire Research: Book of Abstracts*, 127-128 (1994)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Fractal and projected structure properties of soot aggregates, *Combustion and Flame*, vol. 100, 621-633 (1995)

KÖYLÜ Ü.Ö., XING Y., ROSNER D.E., Fractal morphology analysis of combustion-generated aggregates using light scattering and electron microscope images, *Langmuir*, vol.11, 4848-4854 (1995)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Spectral extinction coefficients of soot aggregates from turbulent diffusion flames, *Fall Meeting of the Eastern States Section of the Combustion Institute*, 211-214 (1995)

KÖYLÜ Ü.Ö., FAETH G.M., Spectral extinction coefficient of soot aggregates from turbulent diffusion flames, *Journal of Heat Transfer*, vol.118, 415-421 (1996)

KÖYLÜ Ü.Ö., McENNALLY C.S., ROSNER D.E., PFEFFERLE L.D., Simultaneous measurements of soot volume fraction and particle size/microstructure in flames using a thermophoretic sampling technique, *Combustion and Flame*, vol.110, 494-507 (1997)

KRISHNAN S.S., FAETH G.M., Buoyant turbulent jets and flames: II.Refractive index, extinction and scattering properties of soot, *Report N° GDF/GMF-99-02*, NIST GCR 00-796 (1999)

KRISHNAN S.S., LIN K.-C., FAETH G.M., Extinction and scattering properties of soot emitted from buoyant turbulent diffusion flames, *Journal of Heat Transfer*, vol. 123, 331-339 (2001)

## L

LATTUADA M., WU H., MORBIDELLI M., A simple model for the structure of fractal aggregates, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 268, 106-120 (2003)

LEE K.B., THRING M.W., BEER J.M., On the rate of combustion of soot in a laminar soot flame, *Combustion and Flame*, vol. 6, 137-145 (1962)

LEE C., KRAMER T., Prediction of three-dimensional fractal dimensions using the two-dimensional properties of fractal aggregates, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 112, 49-57 (2004)

LEFEBVRE A.H., Flame radiation in gas turbine combustion chambers, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 27, 1493-1510 (1984)

LEMAIRE R., MAUGENDRE M., SCHULLER T., THERSSEN E., YON J., Original use of a direct injection high efficiency nebulizer for the standardization of liquid fuels spray flames, *Review of Scientific Instruments*, vol. 80, 105105, 6p. (2009)

LINDSTEDT R.P., LOULOU DI S.A., Joint-scalar transported PDF modelling of soot formation and oxidation, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, 775-783 (2005)

LIU L., MISHCHENKO M.I., ARNOTT W.P., A study of radiative properties of fractal soot aggregates using the superposition T-Matrix method, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 109, 2656-2663 (2008)

## M

MA X., LU J.Q., BROCK R.S., JACOBS K.M., YANG P., HU X.-H., Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm, *Physics in Medicine and Biology*, vol. 48, 4165-4172 (2003)

MACKOWSKI D.W., Monte Carlo simulation of hydrodynamic drag and thermophoresis of fractal aggregates of spheres in the free-molecule flow regime, *Journal of Aerosol Science*, vol. 37, 242-259 (2006)

MAGNUSSEN B.F., HJERTAGER B.H., On mathematical modelling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, *Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, vol. 16, 719–729 (1977)

MAGNUSSEN B.F., HJERTAGER B.H., OLSEN J.G., BHADURI D., Effects of turbulent structure and local concentrations on soot formation and combustion in C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> diffusion flames, *Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, vol. 17, 1383-1393 (1979)

MANZELLO S.L., LENHERT D.B., YOZGATLIGIL A., DONOVAN M.T., MULHOLLAND G.W., ZACHARIAH M.R., TSANG W., Soot particle size distributions in a well-stirred/plug flow reactor, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 31, 675-683 (2007)

MARICQ M.M., HARRIS S.J., SZENTE J.J., Soot size distributions in rich premixed ethylene flames, *Combustion and Flame*, vol. 132, 328-342 (2003)

MARICQ M.M., XU N., The effective density and fractal dimension of soot particles from premixed flames and motor vehicle exhaust, *Journal of Aerosol Science*, vol. 35, 1251-1274 (2004)

MARICQ M.M., Bipolar Diffusion Charging of Soot Aggregates, *Aerosol Science and Technology*, vol. 42, 247-254 (2008)

MCCRAIN L.L., ROBERTS W.L., Measurements of the soot volume field in laminar diffusion flames at elevated pressures, *Combustion and Flame*, vol. 140, 60-69 (2005)

MCENALLY C.S., PFEFFERLE L.D., Improved sooting tendency measurements for aromatic hydrocarbons and their implications for naphthalene formation pathways, *Combustion and Flame*, vol. 148, 210-222 (2007)

MEDALIA A.I, HECKMAN F.A., Morphology of aggregates – II. Size and Shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy, *Carbon*, vol. 7, 567-582 (1969)

MEGARIDIS C.M., DOBBINS R.A., Comparison of soot growth and oxidation in smoking and non-smoking ethylene diffusion flames, *Combustion Science and Technology*, vol. 66, 1-16 (1989)

MERCIER X., THERSSEN E., PAUWELS J.F., DESGROUX P., Quantitative features and sensitivity of cavity ring-down measurements of species concentrations in flames, *Combustion and Flame*, vol. 125, 656-667 (2001)

MERRILL C.J., LIGHTY J.S., EDDINGS E.G., SAROFIM A.F., Investigation of the oxidation and fragmentation of soot in a two-stage flat flame burner system utilizing a scanning mobility particle sizer, *Spring Meeting, University of California, Davis, Western States Section/The Combustion Institute* (2004)

MISHCHENKO M.I., HOVENIER J.W., TRAVIS L.D., Light scattering by nonspherical particles – Theory, measurements and applications, *Academic Press*, ISBN 0-124-98660-9 (1999)

MITROVIC A., LEE T.-W., Soot formation characteristics of laminar partially premixed flames, Brief communication, *Combustion and Flame*, vol. 115, 437-442 (1998)

MOLNAR A., MESZAROS E., On the relation between the size and chemical composition of aerosol particles and their optical properties, *Atmospheric Environment*, vol. 35, 5053-5058 (2001)

MULHOLLAND G. W. and CROARKIN C., Specific extinction coefficient of flame generated smoke, *Fire Mater*, vol. 24, 227-230 (2000)

MULLINS J., WILLIAMS A., The optical properties of soot: a comparison between experimental and theoretical values, *Fuel*, vol. 66, 277-280 (1987)

## N

NAUMANN, K.-H., BUNZ, H., Computer simulations on the dynamics of fractal aerosol. *Journal of Aerosol Science*, vol. 23, 361-364 (1992)

NAUMANN K.H., COSIMA – A computer program simulating the dynamics of fractal aerosols, *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, 1371-1397 (2003)

NEOH K.G., HOWARD J.B., SAROFIM A.F., Effect of oxidation on the physical structure of soot, *Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, vol. 20, 951-957 (1984)

NEWMAN J S and STECIAK J, Characterization of particulates from diffusion flames, *Combustion and Flame*, vol. 67, 55-64 (1987)

## O

OKADA K., HEINTZENBERG J., Size distribution, state of mixture and morphology of urban aerosol particles at given electrical mobilities, *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, 1539-1553 (2003)

O'KEEFE A., SCHERER J. J., PAUL J.B., and SAYKALLY R.J., Cavity ringdown laser spectroscopy (CRDS) : History, development, and applications, *Chemical Reviews*, vol. 97, 25-51 (1997)

OUF F.-X., Caractérisation des aérosols émis lors d'un incendie, *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen (2006)

OUF F.-X., VENDEL J, YON J., Relations liant les caractéristiques bidimensionnelles aux caractéristiques tridimensionnelles des agrégats de nature fractale, *Rapport interne, 6p, CFA* (2008)

OUF F.-X., VENDEL J., COPPALLE A., WEILL M.E., YON J., Characterization of soot particles in the plumes of over-ventilated diffusion flames, *Combustion Science and Technology*, vol. 180, 674-698 (2008)

## P

PANDEY P., PUNDIR B.P., PANIGRAHI P.K., Hydrogen addition to acetylene-air laminar diffusion flames: studies on soot formation under different flow arrangements, *Combustion and Flame*, vol. 148, 249-262 (2007)

PETZOLD A., DÖPELHEUER A., BROCK C.A., SCHRÖDER F., In situ observations and model calculations of black carbon emission by aircraft at cruise altitude, *Journal of Geophysical Research*, vol. 104, 171-181 (1999)

PETZOLD A., STEIN C., NYEKI S., GYSEL M., WEINGARTNER E., BALTENSBERGER U., GIEBL H., HITZENBERGER R., DÖPELHEUER A., VRCHOTICKY S., PUXBAUM H., JOHNSON M., HURLEY C.D., MARSH R., WILSON C.W., Properties of jet engine combustion particles during the PartEmis experiment: Microphysics and Chemistry, *Geophysical Research Letters*, vol. 30, art. no.-1566, 4p. (2003)

POPOVICHEVA O.B., STARIK A.M., Aircraft-generated soot aerosols: physicochemical properties and effects of emission into the atmosphere, *Atmospheric and Oceanic Physics*, vol. 43, 125-141 (2007)

POPOVITCHEVA O.B., PERSIANTSEVA N.M., TRUKHIN M.E., RULEV G.B., SHONIJA N.K., BURIKO Y.Y., STARIK A.M., DEMIRDJIAN B., FERRY D., SUZANNE J., Experimental characterization of aircraft combustor soot : microstructure, surface area, porosity and water adsorption, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, 4421-4426 (2000)

POPOVITCHEVA O.B., PERSIANTSEVA N.M., KUZNETSOV B.V., RAKHMANOVA T.A., SHONIJA N.K., SUZANNE J., FERRY D., Microstructure and water adsorbability of aircraft combustor soots and kerosene flame soots: toward an aircraft-generated soot laboratory surrogate, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 107, 10046-10054 (2003)

PRADO G.P., LEE M.L., HITES R.A., HOULT D.P., HOWARD J.B., Soot and hydrocarbon formation in a turbulent diffusion flame, *Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, vol. 16, 649-661 (1977)

PRADO G., JAGODA J., NEOH K., LAHAYE J., A study of soot formation in premixed propane/oxygen flames by in-situ optical techniques and sampling probes, *Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, vol. 18, 1127-1136 (1981)

## R

REN K.F., XU F., CAI X., DOREY J.-M., Development of a Precise and in Situ Turbidity Measurement System, *Chemical Engineering Communications*, vol. 197, 250-259 (2010)

ROESSLER D.M., Diesel particle mass concentration by optical techniques, *Applied Optics*, vol. 21, 4077-86 (1982)

ROGAK S.N., FLAGAN R.C., The mobility and structure of Aerosol agglomerates, *Aerosol Science and Technology*, vol. 18, 25-47 (1993)

## S

SACHDEVA K., ATTRI A.K., Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples, *Atmospheric Environment*, vol. 42, 1025-1034 (2008)

SAMSON R.J., MULHOLLAND G.W., GENTRY J.W., Structural analysis of soot agglomerates, *Langmuir*, vol. 3, 272-281 (1987)

SCHOEMAECCKER MOREAU C., Diagnostics laser dans une flamme de diffusion : imagerie quantitative de nanoparticules de suies et d'espèces majoritaires et minoritaires, *Thèse de Doctorat*, Université de Lille 1 (2002)

SMITH O.I., Fundamentals of soot formation in flames with application to diesel engine particulate emissions, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 7, 275-291 (1981)

SORENSEN C.M., FEKE G.D., The morphology of macroscopic soot, *Aerosol Science and Technology*, vol. 25, 328-337 (1996)

## T

THOMSON K.A., GULDER O.L., WECKMAN E.J., FRASER R.A., SMALLWOOD G.J., SNELLING D.R., Soot concentration and temperature measurements in co-annular, nonpremixed CH<sub>4</sub>/air laminar flames at pressures up to 4 MPa, *Combustion and Flame*, vol. 140, 222-232 (2005)

TIAN K., THOMSON K.A., LIU F., SNELLING D.R., SMALLWOOD G.J., WANG D., Determination of the morphology of soot aggregates using the relative optical density method for the analysis of TEM images, *Combustion and Flame*, vol. 144, 782-791 (2006)

TSURIKOV M.S., GEIGLE K.P., KRÜGER V., SCHNEIDER-KÜHNLE Y., STRICKER W., LÜCKERATH R., HADEF R., AIGNER M., Laser-based investigation of soot formation in laminar premixed flames at atmospheric and elevated pressures, *Combustion Science and Technology*, vol. 177, 1835-1862 (2005)

TREE D.R., SVENSSON K.I., Soot process in compression ignition engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 33, 272-309 (2007)

## V

VAGLIECO B.M., BERETTA F., D'ALESSIO A., In situ evaluation of the soot refractive index in the UV-Visible from the measurement of the scattering and extinction coefficients in rich flames, *Combustion and Flame*, vol. 79, 259-271 (1990)

VAN DE HULST H.C., Light Scattering by Small Particles, *Dover Publications*, ISBN 0-486-64228-3 (1981)

VAN GULIJK C., MARIJNISSEN J.C.M., MAKEE M., MOULJIN J.A., SCHMIDT-OTT A. Measuring soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure Impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates, *Journal of Aerosol Science*, vol. 35, 633-655 (2004)

VAN-HULLE P., TALBAUT M., WEILL M., COPPALLE A., Inversion method and experiment to determine the soot refractive index: application to turbulent diffusion flames, *Measurement Science and Technology*, vol. 13, 375-382 (2002)

VAN-HULLE P., Caractérisation des aérosols émis par la combustion des hydrocarbures : Application à la mesure de l'indice de réfraction des suies, *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen (2002)

VAUCHELLES D., Etude de la stabilité et des émissions polluantes des flammes turbulentes de prémélange pauvre à haute pression appliquées aux turbines à gaz, *Thèse de Doctorat*, Université de Rouen (2004)

## W

WANG G.M. and SORENSEN C.M., Diffusive mobility of fractal aggregates over the entire Knudsen number range, *Physical Review E*, vol. 60, 3036–3044 (1999)

WEINERT D., CLEARY T., MULHOLLAND G. and BEEVER P., Light scattering characteristics and size distribution of smoke and nuisance aerosols, *Fire Safety Science, Proceedings 7<sup>th</sup> International Symposium*, 209-220 (2001)

WEN Z., YUN S., THOMSON M.J., LIGHTSTONE M.F., Modeling soot formation in turbulent kerosene/air jet diffusion flames, *Combustion and Flame*, vol. 135, 323-340 (2003)

WENTZEL M., GORZAWSKI H., NAUMANN K.H., SAATHOFF H., WEINBRUCH S., Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols, *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, 1347-1370 (2003)

WEY C.C., ANDERSON B.E., HUDGINS C., WEY C., LI-JONES X., WINSTEAD E., THORNHILL L.K., LOBO P., HAGEN D., HITEFIELD P., YELVINGTON P.E., HERNDON T.B., ONASCH T.B., MIAKE-LYE R.C., WORHOUDT J., KNIGHTON W.B., HOWARD R., BRYANT D., CORPORAN E., MOSES C., HOLVE D., DODDS W., Aircraft Particle Emissions eXperiment (APEX), *NASA*, rapport n°NASA/TM-2006-214382 (2006)

WIDMANN J.F., YANG J.C., SMITH T.J., MANZELLO S.L., MULHOLLAND G.W., Measurement of the optical extinction coefficient coefficients of post-flame soot in the infrared, *Combustion and Flame*, vol. 134, 119-129 (2003)

WIEDENSOHLER A., LÜTKEMEIER E., FELDPAUSCH M., HELSPER C., Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions, *Journal of Aerosol Science*, vol. 17, 413-416 (1986)

WIEDENSOHLER A., An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *Journal of Aerosol Science*, vol. 19, 387-389 (1988)

WILLIAMS T.C., SHADDIX C.R., JENSEN K.A., SUO-ANTTILA J.M., Measurement of the dimensionless extinction coefficient of soot within laminar diffusion flames, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, 1616-1630 (2007)

WILTZIUS P., Hydrodynamic behavior of fractal aggregates. *Physical Review Letters*, vol. 58, 710-713 (1987)

WOOLLEY R.M., FAIRWEATHER M., YUNARDI, Conditional moment closure modelling of soot formation in turbulent, non-premixed methane and propane flames, *Fuel*, vol. 88, 393-407 (2009)

WULFF A., HOURMOUZIADIS J., Technology review of aeroengine pollutant emissions, *Aerospace Science and Technology*, vol. 8, 557-572 (1997)

## X

XU F., SUNDERLAND P.B., FAETH G.M., Soot formation in laminar premixed ethylene/air flames at atmospheric pressure, *Combustion and Flame*, vol. 108, 471-493 (1997)

## Y

YANG B., KÖYLÜ Ü.Ö., Detailed soot field in a turbulent non-premixed ethylene/air flame from laser scattering and extinction experiments, *Combustion and Flame*, vol. 141, 55-65 (2005)

YOUNG K.J., STEWART C.D., MOSS J.B., Soot formation in turbulent nonpremixed kerosine-air flames burning at elevated pressure: Experimental measurement, *Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute*, vol. 25, 609-617 (1994)

## Z

ZHANG H.X., SORENSEN C.M., RAMER E.R., OLIVIER B.J. and MERKLIN J.F., In situ optical structure factor measurements of an aggregating soot aerosol, *Langmuir*, vol. 4, 867-871 (1988)

ZHAO B., YANG Z., JOHNSTON M.V., WANG H., WEXLER A., BALTHASAR M., KRAFT M., Measurement and numerical simulation of soot particle size distribution functions in a laminar premixed ethylene-oxygen-argon flame, *Combustion and Flame*, vol. 133, 173-188 (2003)

ZHAO B., YANG Z., LI Z., JOHNSTON M.V., WANG H., Particle size distribution function of incipient soot in laminar premixed ethylene flames: effect of flame temperature, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 30, 1441-1448 (2005)

ZHAO B., UCHIKAWA K., WANG H., A comparative study of nanoparticles in premixed flames by scanning mobility particle sizer, small angle neutron scattering, and transmission electron microscopy, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, 851-860 (2007)

ZHU J., CHOI M. Y., MULHOLLAND G.W., Soot scattering measurements in the visible and near-infrared spectrum, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 28, 439-446 (2000)

ZHU J., CHOI M.Y., MULHOLLAND G.W., MANZELLO S.L., GRITZO L.A., SUO-ANTTILA J., Measurement of visible and near-IR optical properties of soot produced from laminar flames, *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, 2367-2374 (2002)

ZUCCA A., MARCHISIO D.L., BARRESI A.A., FOX R.O., Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames, *Chemical Engineering Science*, vol. 61, 87-95 (2006)