

# UNIVERSITÉ — — PARIS-EST

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

par

**Hilel DERGAOUI**

École Doctorale : SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

---

*Coagulation d'une population d'aérosols  
en mélange externe : modélisation et  
expériences*

---

Thèse présentée le 14 décembre 2012 devant le jury composé de :

Robert ROSSET	Université Paul Sabatier	Examineur
Christian SEIGNEUR	CEREA	Directeur de thèse
Laurence LE COQ	Ecole des Mines de Nantes	Rapporteur
Laurent MENUT	LMD	Rapporteur
Jean-François DOUSSIN	LISA	Examineur
Olivier LE-BIHAN	INERIS	Examineur
Karine SARTELET	CEREA	Examineur
Edouard DEBRY	INERIS	Examineur



# Remerciements

Je me suis demandé avant de commencer à écrire les remerciements, si je pouvais réduire la richesse des échanges qui m'ont apporté beaucoup de choses pendant ces trois années en quelques lignes, la réponse est évidemment non, néanmoins j'essayerai de converger.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Christian Seigneur, de m'avoir guidé et soutenu dans mon cheminement. Jeune doctorant, j'ai eu la chance d'avoir un très bon guide qui m'a permis de profiter de son savoir et son professionnalisme.

Je remercie chaleureusement Edouard Debry qui m'a soutenu pendant ces années, sa patience, ses conseils, son écoute et les différentes discussions que nous avons eues, m'ont permis de m'améliorer et même de me projeter au-delà de la thèse.

Je remercie aussi Karine Sartelet pour son aide, ses conseils judicieux et sa disponibilité tout au long de ma préparation.

Je remercie les rapporteurs, Laurence Le Coq et Laurent Menut de même que les autres membres du jury, Olivier Le-Bihan, Jean-François Doussin et Robert Rosset d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je remercie mes collègues du CEREÀ où j'ai passé ma première année : Pierre pour son aide et les différentes discussions sur la mythologie grecque et philosophique, Florian pour ses taquineries politiques et aussi Régis, Reza, Nora, Victor, Yelva, Vivien, Damien, Jérôme, Youngseob, Antoine, Mohammad et Lin pour les bons moments que j'ai passés avec eux pendant les pauses café, sans oublier Véronique Dehlinger pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Les deux années suivantes de ma thèse, j'ai continué mon aventure dans un autre environnement, une autre équipe mais un point en commun, des gens formidables. Je remercie en premier lieu Bertrand Bessagnet et Laurence Rouil pour leur accueil dans l'unité MOCA, Anthony et Laurent pour leurs aides et leurs encouragements, Elsa qui est disponible à tout moment pour ses collègues, Florence pour son efficacité, Nathalie, Alpha, Aurélien, Etienne, Marie, Yves, Lynda, Maxime, Marjorie, Simone, Laure, Jean-Christophe, Pierre, Marion, F. Meleux, F. Tognet, Patrick, Eric et Julien pour les agréables échanges à la machine café.

D'autre part, je tiens à remercier profondément Evelyne Nullet et son fils Régis de m'avoir accueilli chez eux comme un membre de la famille, de m'avoir soutenu et offert les bonnes conditions pour réussir.

Un grand merci pour ma famille, particulièrement à mes parents qui ont fait le déplacement depuis l'Algérie pour assister à ma soutenance, même ma vie entière ne saurait vous rendre la moitié de ce que vous m'avez donné.

Je termine en remerciant ma femme qui m'a soutenu et encouragé pendant ces années, deux âmes et une seule destinée.

# Résumé

Cette thèse a été lancée à l'initiative de l'INERIS dans le but de répondre à plusieurs questions sur l'impact environnemental et sanitaire de la pollution particulaire. L'intérêt croissant pour l'exposition de la population aux particules atmosphériques à l'échelle urbaine et la mise en place progressive de politiques de réduction d'émissions (particules et leurs précurseurs gazeux) font de plus en plus sentir la nécessité d'identifier les sources qui contribuent le plus aux concentrations ambiantes de particules et de quantifier leurs contributions. En raison de la complexité des relations entre émissions et concentrations mesurées, on a recours à des modèles de chimie-transport qui simulent l'advection, la diffusion et les transformations physico-chimiques des polluants dans l'atmosphère.

Les particules sont un sujet de modélisation difficile du fait de la multiplicité de leur tailles, de leur compositions chimiques et de leurs sources d'émissions (y compris précurseurs gazeux). La plupart des modèles de chimie-transport utilisent une représentation mathématique simplifiée des aérosols atmosphériques. Leur distribution en taille est soit représentée par plusieurs distributions de type log-normales, soit discrétisée en plusieurs sections, dont les diamètres moyens s'étendent de quelques nanomètres à une dizaine de micromètres. Dans chaque classe de taille, on fait l'hypothèse que les particules ont toutes la même composition chimique, ce que l'on appelle le mélange interne.

Or, dans la réalité et plus précisément près des sources d'émissions, la population de particules peut avoir plusieurs compositions chimiques distinctes pour une même classe de taille, du fait que les sources émettent des particules de composition chimique très différentes (e.g. trafic routier, chauffage urbain, industries, végétation), ce que l'on désigne par mélange externe. L'hypothèse du mélange interne revient ainsi à négliger le temps de mélange entre les particules de différentes sources, ce qui peut entraîner des erreurs significatives dans le calcul de l'exposition et des propriétés physico-chimiques des aérosols, dont certaines, comme l'effet radiatif, sont justement avant tout sensibles à la composition chimique.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est le développement et la validation d'un modèle numérique de la dynamique des particules en mélange externe et résolu en taille. Afin de suivre plusieurs compositions chimiques par classe de tailles, une nouvelle approche est présentée dans laquelle la composition chimique des particules est elle-même discrétisée suivant la fraction d'un ou plusieurs des constituants chimiques (e.g. suie, sulfate). Cette approche a pour but de mieux simuler l'évolution d'une population de particules à l'échelle locale et de particulariser des compositions chimiques typiques de certaines sources.

Dans l'atmosphère, les particules interagissent essentiellement entre elles et

avec les polluants gazeux par coagulation et condensation/évaporation. La première partie de la thèse a été consacrée à l'élaboration du modèle pour la coagulation, processus physique qui s'avère le plus complexe à modéliser selon notre approche du mélange externe. Dans un premier temps, les équations de la coagulation en mélange externe sont présentées et discrétisées suivant un nombre arbitraire de classe de tailles et de compositions chimiques. Plusieurs simulations numériques ont ensuite été effectuées avec ce modèle sur un même cas d'étude, en utilisant deux, trois et quatre composants chimiques. On vérifie à chaque fois que les résultats de la simulation numérique en mélange externe sont cohérents avec ceux du mélange interne du cas d'étude. Les résultats de ces simulations permettent d'apprécier l'effet de mélange de la coagulation qui produit, à partir de particules monocomposées, des particules bicomposées et tricomposées. Étant donné la complexité croissante d'un tel modèle, une attention toute particulière a été portée à l'implémentation numérique et à l'optimisation des algorithmes choisis. L'extension de cette approche à la condensation/évaporation constitue le prochain développement de ce modèle, nous en posons les bases théoriques en annexe.

S'il existe aujourd'hui des données de mesure résolues en taille (SMPS), il n'y en a pas encore qui puissent être réellement validantes pour ce modèle de mélange externe, c'est-à-dire qui distinguent quantitativement plusieurs compositions chimiques par classe de taille. Aussi, dans la seconde partie de la thèse, nous avons envisagé le protocole d'une expérience en chambre permettant de mettre en évidence le mélange par coagulation de deux populations de particules de compositions différentes et d'apporter des données validantes pour le modèle développé. Deux séries d'expériences ont été menées, la première dans la chambre de grand volume CESAM et la seconde, dans le réacteur de petit volume de l'INERIS. La première série a mis en évidence l'homocoagulation de chaque distribution polydispersée prise séparément et dans une moindre mesure, l'hétérocoagulation des deux distributions de nature différentes (NaBr et KBr) entre elles. La seconde série a montré la possibilité d'observer simultanément deux distributions monodispersées de particules de compositions différentes ( $\text{CaSO}_4$  et KBr), prérequis pour ce cas. Au final, les résultats de mesure se sont avérés insuffisants pour produire des données validantes pour le modèle, à cause du trop grand écart-type des distributions polydispersées dans la chambre de grand volume et à cause du dépôt au paroi qui domine dans le réacteur de petit volume. Des analyses au microscope électronique ont cependant attesté de la présence de particules issues de la coagulation entre les deux natures. A la suite des différentes expériences menées, nous revenons sur le protocole envisagé et proposons quelques pistes d'améliorations.

## Mots-clefs

Particule, aérosol, multi-composant, primaire, secondaire, atmosphère, modélisation, modèle sectionnel, mélange externe, mélange interne, fraction massique, coefficients de répartition, classe de taille, classe de composition, coagulation, condensation/évaporation, précurseurs gazeux, sources d'émission, homocoagulation, hétérocoagulation, expériences, chambre, distribution polydispersée, distribution monodispersée, échelle locale, contribution de sources.

---

## Abstract

This thesis has been launched at the instigation of INERIS in order to bring some answers to several issues about environmental and health impact of the particle pollution. Indeed, the growing concern of public exposure at urban scale to atmospheric particles and the gradual setting-up of emission reduction policies (particles and their gaseous precursors) make more and more necessary to apportion the various sources contributing to ambient particle concentrations and to quantify these contributions. Due to the highly complex relationships between emissions and measured concentrations, chemical transport models which simulate advection, diffusion and the physico-chemical transformations undergone by pollutants in atmosphere, have to be used.

Particles are still a hard modeling task, due to their multiple sizes, chemical compositions and emission sources (including their gaseous precursors). Most chemical transport models uses a simplified mathematical representation for atmospheric aerosols. Their size distribution is either represented by several log-normal distributions, or discretized in several sections, whose mean diameters span from a few nanometers to tens of micrometers. Within each size class, particles are usually assumed to be well mixed, i.e. they all have the same composition, which is named internal mixing.

However, in reality and close to emission sources, the particle population may have several distinct chemical compositions for one given size class, due to the fact that sources emit particles with very different chemical compositions (e.g. traffic, heating, industries, vegetation), which refers to external mixing. Thus, the internal mixing assumption comes to neglect the mixing time between particles of different sources, which may entail significant errors in the computation of exposure and of their physico-chemical properties, some of whom, like radiative effect, are precisely above all sensitive to chemical composition.

In this framework, the objective of this thesis is the development and validation of a numerical size resolved and externally mixed model of the particle dynamics. In order to trace several chemical compositions for each size class, a new approach is presented in which the particle chemical composition is itself discretized according to the mass fraction of one or several of its components (e.g. soot, sulfate). This approach aims to improve the simulation of the particle population evolution at local scale and to emphasize chemical compositions which are specific to some sources.

In atmosphere, particles interacts essentially between themselves and gaseous pollutants through coagulation and condensation/evaporation. The first part of this thesis is dedicated to the model development for the coagulation process, which happens to be the most complex to model with our external mixing approach. First, coagulation equations in external mixing were set up and discretized with an arbitrary number of size and chemical composition classes. Several numerical simulations were then performed with this model according to the same case study, using two, three and four chemical components. We checked each time that the simulation results in external mixing agreed well with those of the case study internal mixing. The results of these simulations are useful to understand how

coagulation mix particles and produces, from monocomposed ones, bicomposed and tricomposed particles. Given the growing complexity of such a model, the numerical implementation has been carried out with carefullness and algorithms have been optimized. The extension of this approach to condensation/evaporation is the next development step of this model, the theoretical basis are adressed in appendix.

Size resolved particle measurements (SMPS) do exist nowadays, but truely suitable data to validate the external mixing model still lack, that is to say measurements which would quantitatively distinguish several chemical compositions per size class. That is why, in the second part of this thesis, we considered the protocol of a chamber experiment allowing to highlight the mixing by coagulation of two particle populations with distinct compositions and to bring validating data for the model developed. Two series of experiments were conducted, the first one with the CESAM large volume chamber and the second, with the small reactor of INERIS. The first serie underlined the homocoagulation of each polydispersed distribution taken separately and to a lower extent, the heterocoagulation of the two distributions of different kinds (NaBr et KBr) between themselves. The second serie showed the possibility to observe simultaneously two monodispersed distributions of particles with different compositions (CaSO<sub>4</sub> et KBr), which was required in this case. Finally, measurement results happened to be insufficient to produce validating data for the model, because of the great deviation of polydispersed distributions in the large volume chamber and because of the dominating wall losses in the small reactor. However, some microscope electronic analysis showed evidences of particles produced from coagulation between both kind of particles. Further to these experiments, we come back to the planed protocol and propose some improvements.

### **Key words**

Particle, aerosol, multi-component, primary, secondary, atmosphere, modeling, sectional model, external mixing, internal mixing, repartition coefficient, mass fraction, size class, composition class, coagulation, condensation/evaporation, gaseous precursors, emission sources, homocoagulation, heterocoagulation, experiment, chamber, polydispersed distribution, monodispersed distribution, local scale, source apportionment.

# Table des figures

1.1	Photos d'aérosols au microscope électronique . . . . .	18
1.2	Principales sources naturelles d'aérosols . . . . .	19
1.3	Composition chimique des PM <sub>10</sub> sur des sites de Rouen et Lyon. . . . .	20
1.4	Distributions en nombre et en volume typiques d'un site urbain . . . . .	22
1.5	Dynamique des aérosols dans l'atmosphère (Raes et al. [2000]) . . . . .	22
1.6	Représentation schématique du mélange externe . . . . .	27
2.1	Coagulation entre deux particules de masse et fractions différentes ( $j_1, l_1$ ) et ( $j_2, l_2$ ). . . . .	33
2.2	Evolution d'une distribution d'aérosols urbains après 12 h de coa- gulation. . . . .	34
2.3	Distribution initiale . . . . .	34
2.4	Coagulation après 12 heures . . . . .	34
2.5	Coagulation between sections $l_1$ and $l_2$ . . . . .	39
2.6	Coagulation between particles of mass and mass fraction sections ( $l_1, j_1$ ) and ( $l_2, j_2$ ). . . . .	43
2.7	Simulation of coagulation for urban conditions : initial number distribution and after 12 h of simulation. . . . .	48
2.8	Simulation of coagulation for urban conditions : initial volume dis- tribution and after 12 h of simulation. . . . .	48
2.9	Distribution of externally-mixed particles : particle number concen- tration as a function of diameter and fraction of species 1. Initial conditions (upper panel) and after 12 h simulation (lower panel). . . . .	49
2.10	Distributions of externally-mixed particles for the case of 2 com- ponents : particle number concentration as a function of diameter for particles of different chemical composition. Initial conditions (upper panel) and after 12 h of simulation (lower panel). . . . .	51
2.11	Distributions of externally-mixed particles for the case of 3 com- ponents : particle number concentration as a function of diameter for particles of different chemical composition. Initial conditions (upper panel) and after 12 h of simulation (lower panel). . . . .	51
2.12	Distributions of externally-mixed particles for the case of 4 com- ponents : particle number concentration as a function of diameter for particles of different chemical composition. Initial conditions (upper panel) and after 12 h of simulation (lower panel). . . . .	52
3.1	Chambre de dispersion en plexiglas. . . . .	61

3.2	La chambre CESAM . . . . .	62
3.3	Vue d'ensemble d'un nébuliseur modèle 3076 TSI . . . . .	63
3.4	Schéma de principe du nébuliseur . . . . .	63
3.5	Nébuliseur avec un sécheur . . . . .	64
3.6	Graphique d'un SMPS utilisé à l'INERIS . . . . .	65
3.7	Visualisation des données du SMPS par le logiciel AIM : génération du KBr en polydispersé . . . . .	66
3.8	Visualisation des données du SMPS par le logiciel AIM : génération du CaSO <sub>4</sub> en monodispersé . . . . .	66
3.9	Microscope électronique à balayage . . . . .	68
3.10	Courbe d'hystérésis su NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	71
3.11	Shéma de montage pour la génération en polydispersé. . . . .	73
3.12	Graphique du montage en génération polydispersé . . . . .	73
3.13	Shéma de montage pour la génération en monodispersé . . . . .	74
3.14	Configuration du montage en génération monodispersé . . . . .	75
3.15	Expérience 1. Evolution du nombre total de particules de KBr. . .	79
3.16	Expérience 1. Evolution de la masse totale de particules de KBr. .	79
3.17	Expérience 2. Evolution du nombre total de particules de NaBr. .	80
3.18	Expérience 2. Evolution de la masse totale de particules de NaBr.	80
3.19	Distribution en nombre à la fin de l'expérience 1 (KBr). . . . .	82
3.20	Distribution en nombre à la fin de l'expérience 2 (NaBr). . . . .	82
3.21	Distribution en nombre à la fin de l'expérience 1 avec $E = 2.2$ . . .	85
3.22	Distribution en nombre à la fin de l'expérience 2 avec $E = 2.6$ . . .	85
3.23	Diamètre géométrique moyen des particules issues du nébuliseur suivant la concentration de la solution. . . . .	87
3.24	Mode opératoire de l'expérience d'hétérocoagulation. . . . .	87
3.25	Evolution du nombre total. . . . .	88
3.26	Evolution de la masse totale. . . . .	88
3.27	Evolution du nombre total. . . . .	89
3.28	Evolution du nombre total avec correction homogène $E = 2.3$ . . .	90
3.29	Evolution du nombre total avec correction hétérogène $E_{\text{KBr}} = 2.2$ , $E_{\text{NaBr}} = 2.6$ et $E_{\text{NaBr-KBr}} = 1.45$ . . . . .	91
3.30	Distribution en nombre des particules mélangées avec facteurs correctifs homogène et hétérogène. . . . .	92
3.31	Distribution initiale en mélange externe. . . . .	93
3.32	Distribution finale en mélange externe avec correction homogène $E = 2.3$ . . . . .	93
3.33	Particules de KBr et de NaBr. . . . .	94
3.34	Particule de NaBr sous l'effet des faisceaux d'électron. . . . .	94
3.35	Plusieurs particules aux abords du filtre. . . . .	95
3.36	Grossissement sur une de ces particules. . . . .	95
3.37	Schéma du déroulement de l'expérience. . . . .	98
3.38	Schéma du protocole expérimental. . . . .	98
3.39	Phase I. . . . .	99
3.40	Phase II. . . . .	99
3.41	Phase II (suite). . . . .	99

---

3.42	Phase II (suite). . . . .	99
3.43	Evolution du nombre total. . . . .	100
3.44	Evolution de la masse totale. . . . .	100
3.45	Analyse microscopique de la grille B. . . . .	101
3.46	Analyse microscopique de la grille C. . . . .	102
A.1	Bilan de particules de masse entre $m_a$ et $m_b$ et de fraction en $X_1$ entre $f_a$ et $f_b$ . . . . .	125
A.2	Espace des compositions chimiques possibles pour 3 composants. .	128
A.3	Evolution d'une section généralisée $(k, j)$ pour 2 composants chi- miques. . . . .	130



# Liste des tableaux

2.1	Temps de calcul suivant le nombre d'espèces chimiques. . . . .	35
2.2	Glossary of the different terms. . . . .	53
2.3	Glossary of the different terms. . . . .	54
3.1	Espèces chimiques minérales . . . . .	69
3.2	Raies d'absorption des espèces chimiques choisies . . . . .	70
3.3	Durée au bout de laquelle la concentration diminue de moitié. . .	72
3.4	Concentration générée pour différents types de particules en polydispersé. . . . .	74
3.5	Concentration générée pour différents types de particules en monodispersé. . . . .	75
3.6	Cas polydispersé . . . . .	76
3.7	Cas monodispersé . . . . .	76
3.8	Etudes de l'hétérocoagulation . . . . .	77



# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>9</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>13</b>
<b>Table des matières</b>	<b>15</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>17</b>
1.1 Les aérosols dans l'atmosphère . . . . .	17
1.2 Sources d'émissions et lieux de formation . . . . .	18
1.3 Composition chimique . . . . .	19
1.4 Granulométrie et modélisation . . . . .	20
1.5 Dynamique des aérosols . . . . .	22
1.6 Modèles numériques d'aérosols . . . . .	25
1.7 Du mélange interne au mélange externe . . . . .	26
1.8 Objectifs et plan de la thèse . . . . .	28
1.8.1 Objectifs et hypothèses . . . . .	28
1.8.2 Plan de la thèse . . . . .	29
<b>2 Coagulation en mélange externe</b>	<b>31</b>
2.1 Introduction . . . . .	36
2.2 Dynamic equation for particle coagulation . . . . .	38
2.2.1 Internal mixing . . . . .	38
2.2.2 External Mixing with 2 chemical components . . . . .	39
2.2.3 Generalization to more than 2 components . . . . .	43
2.3 Implementation . . . . .	45
2.4 Validation and application of the coagulation model . . . . .	47
2.5 Conclusion . . . . .	52
2.6 Appendix . . . . .	53
2.6.1 Glossary . . . . .	53
2.6.2 Discretization of the mass fraction (gain term) in the case of 2 chemical components . . . . .	54
2.6.3 Discretization of the mass (gain term) in the case of 2 che- mical components . . . . .	55
2.6.4 Hit and miss Monte Carlo method . . . . .	57

<b>3</b>	<b>Mise en évidence de l'hétérocoagulation</b>	<b>59</b>
3.1	Introduction . . . . .	59
3.2	Chambres et matériels disponibles . . . . .	61
3.2.1	Chambre INERIS . . . . .	61
3.2.2	Chambre CESAM . . . . .	61
3.2.3	Génération des particules par nébulisation . . . . .	62
3.2.4	Mesure de la granulométrie par SMPS . . . . .	65
3.2.5	Analyses aux microscopes MEB et MET . . . . .	67
3.3	Élaboration du protocole expérimental . . . . .	68
3.3.1	Choix des espèces chimiques . . . . .	69
3.3.2	Concentration initiale et durée de l'expérience . . . . .	71
3.3.3	Détermination des facteurs d'émission . . . . .	72
3.3.4	Conclusion sur les possibilités expérimentales . . . . .	76
3.4	Étude à grande échelle (chambre CESAM) . . . . .	78
3.4.1	Homocoagulation . . . . .	78
3.4.2	Hétérocoagulation . . . . .	86
3.4.3	Conclusion . . . . .	96
3.5	Étude à petite échelle (réacteur INERIS) . . . . .	96
3.5.1	Protocole . . . . .	97
3.5.2	Données expérimentales . . . . .	98
3.5.3	Conclusion . . . . .	102
3.6	Conclusion générale . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>105</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>111</b>
	<b>Annexe A Condensation/évaporation en mélange externe</b>	<b>119</b>
A.1	Introduction . . . . .	119
A.2	Équation générale du mélange externe . . . . .	119
A.3	Réduction du mélange externe . . . . .	120
A.4	Reformulation des équations réduites . . . . .	123
A.5	Résolution numérique . . . . .	126
A.6	Conclusion . . . . .	132

# Chapitre 1

## Introduction

Les questions environnementales actuelles sur la réduction des émissions mettent la pollution particulaire au premier plan des préoccupations. Ces questions font de plus en plus sentir le besoin d'identifier les contributions des différentes sources à la pollution ambiante, et obligent à revoir la modélisation des particules en conséquence.

Dans cette partie, nous présentons les principales notions relatives à la modélisation des aérosols atmosphériques ainsi qu'à la problématique de cette thèse. Nous en détaillons ensuite les objectifs et le plan.

### 1.1 Les aérosols dans l'atmosphère

On appelle aérosol toute particule liquide et/ou solide en suspension dans l'air, à l'exclusion des cristaux de glace, gouttes de nuage ou de pluie, dont la taille varie de quelques nanomètres à une dizaine ou plus de micromètres. Dans sa définition exacte, le terme "aérosol" signifie le mélange gaz/particule. Au cours de cette thèse, nous nous tenons à la définition précédente qui est couramment utilisée, et l'on parle indifféremment de particules ou d'aérosols.

On distingue les aérosols suivant leur origine, naturelle ou anthropique, leur composition chimique, majoritairement inorganique ou organique, leur lieu de formation ou d'émission, aérosol primaire ou secondaire, ou bien encore suivant leur taille, nanoparticules, aérosols fins ou grossiers.

Ils participent activement à la physico-chimie de l'atmosphère. Ils modifient les concentrations des polluants gazeux les moins volatils, ils influencent le bilan radiatif de l'atmosphère, de façon directe en absorbant et en diffusant le rayonnement solaire et de façon indirecte en contribuant à la formation des nuages. De ce fait, ils constituent un point crucial dans l'étude du changement climatique. C'est aussi dans les particules que se forment des composés chimiques organiques complexes, potentiellement nocifs pour la santé humaine (Joe L. Mauderly and Chow [2008]). Ce risque sanitaire, qui tient également à leur petite taille, explique en grande partie les réglementations prises par les autorités publiques. Ainsi, les valeurs limites en moyenne annuelle pour les niveaux de concentration en  $PM_{2.5}$  et  $PM_{10}$ <sup>1</sup> fixées par l'Union européenne sont respectivement de  $20 \mu g.m^{-3}$  (valeur

---

<sup>1</sup>Particules dont le diamètre aérodynamique est respectivement inférieur à 2.5 et 10 micro-

à respecter en 2020) et  $40 \mu\text{g.m}^{-3}$ , selon la directive européenne du 21 mai 2008.

La figure 1.1 illustre les différents types d'aérosols rencontrés dans l'atmosphère. Les aérosols liquides sont de forme sphérique, ce qui n'est en général pas le cas des aérosols solides qui prennent une forme caractéristique des composés chimiques qui les constituent, les suies en particulier se présentent sous une forme fractale. En pratique, dans la modélisation il est commun de se ramener à une forme sphérique, quitte à donner au diamètre une définition particulière (diamètre aérodynamique, de Stokes ou de volume équivalent)

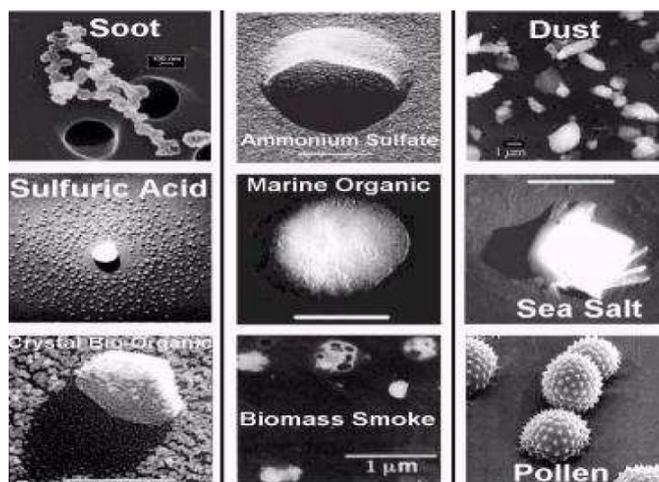


FIGURE 1.1 – Photos d'aérosols au microscope électronique

## 1.2 Sources d'émissions et lieux de formation

Lorsque les aérosols sont émis directement dans l'atmosphère, on les qualifie de primaires. Les sources biogéniques, comme la végétation (particules organiques), les océans (sels de mer) et les déserts (poussières telluriques), sont les principales sources en quantité de particules émises. Les activités humaines, l'industrie, le trafic routier et aérien notamment, génèrent aussi des particules, dites alors anthropiques. Ces dernières suscitent davantage de préoccupations de par la proximité des sources d'émissions avec les zones urbaines et les tailles plus fines de ces particules.

Les particules atmosphériques ne viennent cependant pas toutes d'une source d'émission. Certaines sont formées directement dans l'atmosphère par des processus physico-chimiques complexes. On les qualifie alors de secondaires, telles les particules issues de la nucléation, et celles formées par la condensation de composés inorganiques ou organiques semi-volatils, eux-mêmes produits par oxydation de composés inorganiques ou organiques volatils émis dans l'atmosphère (oxydes de soufre et d'azote, pinène, benzène, terpènes,...).

A noter que cette distinction primaire/secondaire s'estompe peu à peu dans l'atmosphère du fait du vieillissement des particules et du mélange progressif qui se produit entre elles.

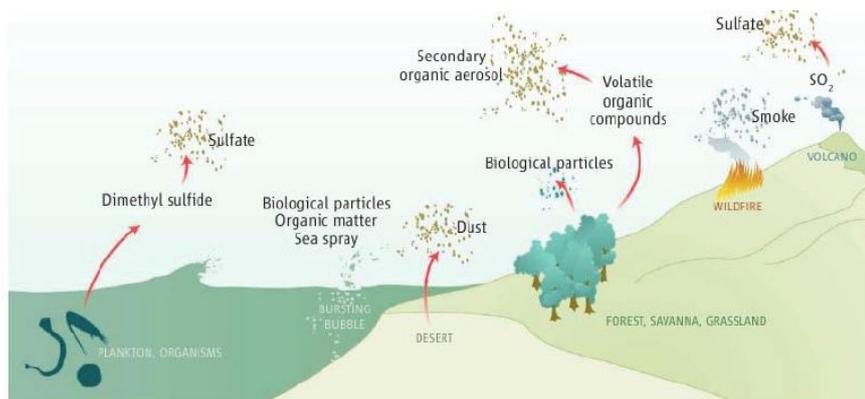


FIGURE 1.2 – Principales sources naturelles d'aérosols

### 1.3 Composition chimique

La composition chimique des particules joue un rôle déterminant dans leur dynamique, leurs propriétés optiques et leur possible nocivité. Mieux la connaître et mieux la modéliser permettent entre autres d'identifier les sources d'émissions et les processus d'évolution chimique subis au cours de leur évolutions (Viana. et al. [2008]), de mieux décrire leurs interactions avec le rayonnement (Jacobson [2001]) et de mieux prévoir leur impact sur la santé publique (Oberdörster et al. [2005]).

La composition chimique des aérosols sur un site donné dépend à la fois de la proximité des sources d'émissions et des transformations physico-chimiques subies au cours de leur histoire. D'une façon générale, on retrouve une fraction inorganique et une fraction organique qui constituent le plus souvent des phases séparées. La phase inorganique est une phase aqueuse et/ou solide (cristaux de sels) selon le taux d'humidité, comprenant des sulfates, nitrates, ammonium, chlorides et sodium, ainsi que d'autres espèces minérales (calcium, silice). Certaines espèces organiques hydrophobes peuvent aussi être présentes dans cette fraction (Saxena and Hildemann [1996])

La fraction organique, quant à elle, est composée de plusieurs milliers de composés organiques semi-volatils (COSV), dont la modélisation ne peut rendre compte de manière aussi précise que la phase inorganique. On a recours à des modèles simplifiés, basés sur une classification des composés organiques suivant certaines de leur propriétés physico-chimiques, les principales approches sont les modèles de type moléculaire (Couvidat et al. [2012]), les modèles utilisant la méthode d'odum à deux espèces (Odum et al. [1996]) et les modèles VBS<sup>2</sup> (Donahue et al. [2006]; Bergström et al. [2012]).

Jusqu'à récemment, les COSV ont généralement été considérés comme secondaires, i.e. issus de l'oxydation de précurseurs volatils, d'origines biogéniques comme l'isoprène, ou anthropiques comme les composés aromatiques. Plusieurs études laissent cependant penser qu'ils sont aussi directement émis dans l'atmosphère (Robinson et al. [2007])

<sup>2</sup>Volatility Basis Set.

De ce fait, les aérosols organiques restent aujourd’hui un sujet de recherche ouvert, de par leur chimie complexe, dont des interactions avec la phase inorganique, et une connaissance encore incomplète de leur voies de formation et sources d’émission (Pun and Seigneur [2007]). Ils sont cependant incontournables : ils sont généralement majoritaires dans les particules fines, surtout en zone urbaine, et certains de leur précurseurs, comme l’isoprène (Couvidat and Seigneur [2011]), sont présents en abondance.

Enfin, on trouve également dans les aérosols la trace de métaux lourds nocifs comme le plomb, le mercure et le chrome (Y. et al. [2006]).

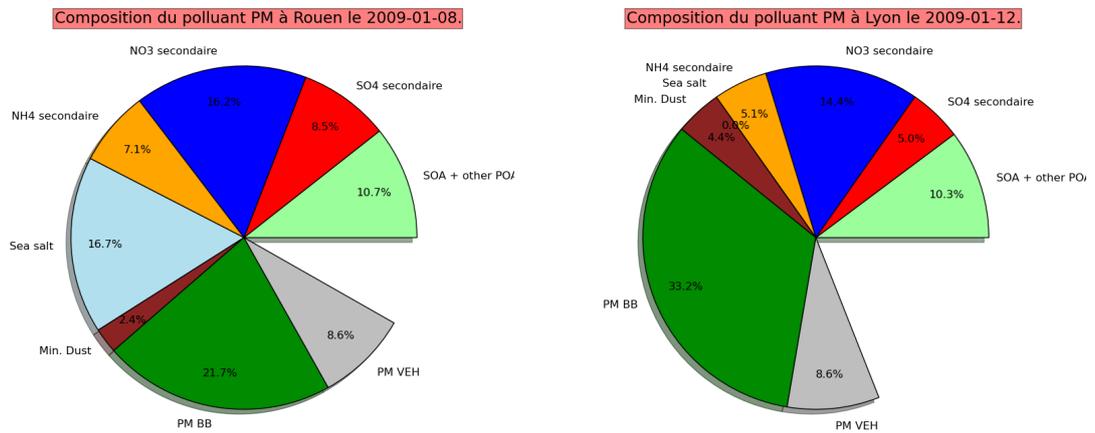


FIGURE 1.3 – Composition chimique des PM<sub>10</sub> sur des sites de Rouen et Lyon.

À des fins d’illustration, on présente dans la figure 1.3 des analyses chimiques de PM<sub>10</sub> mesurés sur un site de Rouen et sur un site Lyon (Chiappini [2009]). On retrouve les composés inorganiques précités, ainsi qu’une large fraction organique. Celle-ci est attribuée au chauffage au bois (BB) et au trafic urbain (VEH) par une méthode statistique d’identification de source (CMB)<sup>3</sup>. Un autre point commun à toutes les analyses chimiques est qu’une fraction plus ou moins importante de la matière particulaire reste incomplètement caractérisée, du fait de la limite de détection des appareils.

## 1.4 Granulométrie et modélisation

Les particules dans l’atmosphère se répartissent sur plusieurs classes de taille, allant du nanomètre à plusieurs micromètres. On modélise cette répartition, ou granulométrie, par une densité continue de concentrations numérique :

$$m \mapsto n(m, t) \quad (1.1)$$

tel que  $n(m, t) dm$  est la concentration en nombre ( $\#.m^{-3}$ ) des aérosols dont la masse est comprise entre  $m$  et  $m + dm$ , à l’instant  $t$ .

<sup>3</sup>Chemical Mass Balance

Pour chaque composé chimique  $X_i$  de l'aérosol, on définit de même une densité de concentration massique :

$$m \mapsto q_i(m, t) \quad (1.2)$$

tel que  $q_i(m, t) dm$  est la concentration ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ) en composé  $X_i$  dans les aérosols dont la masse est comprise entre  $m$  et  $m + dm$ , à l'instant  $t$ .

De cette façon, on note que la composition chimique de l'aérosol est définie par

$$m_i(m, t) \triangleq \frac{q_i(m, t)}{n(m, t)} \quad (1.3)$$

de sorte que celle-ci est commune à tous les aérosols de même masse. Nous revenons dans la suite sur cette notion qui constitue un point crucial de la problématique de cette thèse. La distribution massique, toutes espèces chimiques confondues, vérifie quant à elle :

$$q(m, t) = \sum_i q_i(m, t) = m n(m, t) \quad (1.4)$$

Les populations d'aérosols atmosphériques se prêtent assez bien à une décomposition en modes log-normaux :

$$n(\ln d_p, t) = \sum_{j=1}^3 \frac{N_j(t)}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_j} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln d_p - \ln d_j}{\ln \sigma_j} \right)^2 \right] \quad (1.5)$$

caractérisés chacun par une concentration totale  $N_j(t)$ , un diamètre moyen géométrique  $d_j$ , et un écart-type moyen géométrique  $\sigma_j$ . On distingue trois modes principaux :

- le mode de nucléation qui, comme son nom l'indique, est composé des particules nucléées, de diamètre moyen géométrique inférieur à 0.1 micromètre.
- le mode d'accumulation, constitué des aérosols de diamètre compris entre 0.1 et 1 micromètres. Il est principalement le résultat du grossissement des petites particules par condensation et coagulation, qui s'accumulent dans cette fourchette de tailles,
- et le mode grossier, composé quant à lui des particules de diamètre supérieur à environ 1 micromètre. Elles sont généralement formées de particules primaires telles que les poussières minérales et sels de mer.

Ces modes varient selon les conditions atmosphériques et ils peuvent se recouvrir partiellement. La figure (1.4) illustre la distribution en nombre et en volume d'une population d'aérosols sur un site urbain.

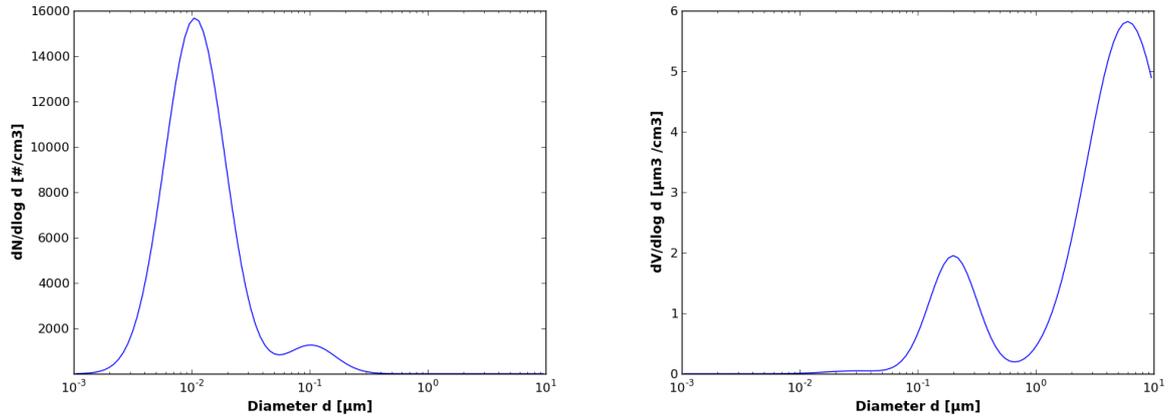


FIGURE 1.4 – Distributions en nombre et en volume typiques d'un site urbain

On constate généralement que le nombre des particules est surtout le fait des particules ultra-fines, alors que la masse se concentre surtout sur les particules fines et grossières (Devilleiers et al. [2012]), en effet une particule de 10 micromètres pèse un milliard de fois plus qu'une particule de 10 nanomètres.

## 1.5 Dynamique des aérosols

Nous avons déjà évoqué les processus de nucléation et de condensation. Dans cette partie, nous détaillons les processus physico-chimiques qui font évoluer la taille et la composition chimique des aérosols au cours de leur transport et diffusion dans l'atmosphère. Le schéma 1.5 illustre cette évolution.

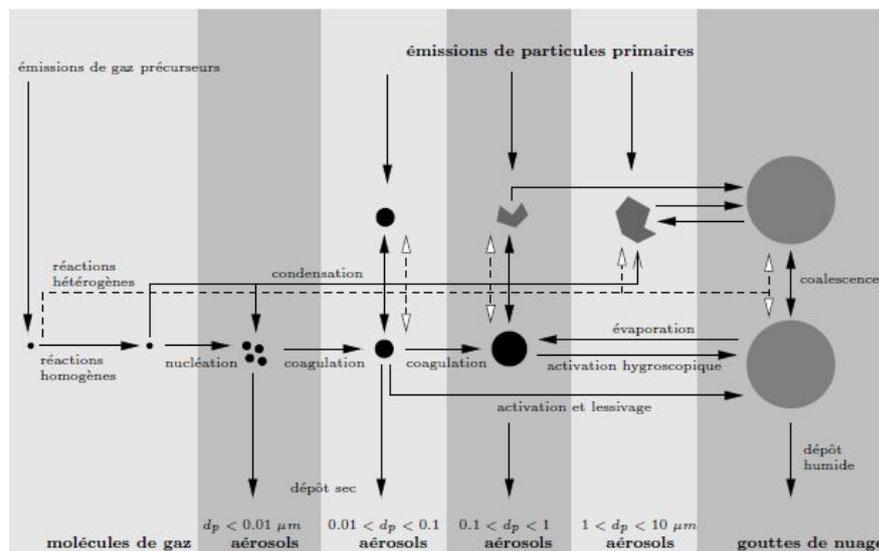


FIGURE 1.5 – Dynamique des aérosols dans l'atmosphère (Raes et al. [2000])

On s'intéresse plus particulièrement aux processus 0D de cette dynamique, c'est-à-dire à ceux qui ne dépendent pas explicitement de la position spatiale des aérosols ; on exclut donc le dépôt sec, le lessivage humide ou les émissions.

Par ordre chronologique, le premier de ces processus est la nucléation : plusieurs molécules à l'état gazeux s'agglutinent et finissent par former un agrégat thermodynamiquement stable. Le principal responsable de la nucléation dans l'atmosphère est l'acide sulfurique, et dans une moindre mesure, en milieu rural, certains composés organiques semi-volatils.

Viennent ensuite les processus de condensation/évaporation et coagulation qui agissent sur les particules solides et/ou liquides déjà formées. Les espèces gazeuses à faible pression de vapeur saturante condensent sur les particules. Par ailleurs, les espèces solubles dans l'eau ou dans une phase organique peuvent aussi se condenser par absorption selon les lois de Henry ou de Raoult. Si les conditions atmosphériques (température, humidité, concentrations ambiantes) changent, certaines espèces peuvent s'évaporer de la phase particulaire. Ce transfert de masse, condensation ou évaporation, est déterminé pour chaque composé semi-volatile par la différence entre sa pression partielle en phase gazeuse et à la surface de la particule. Cette dernière est supposée à l'équilibre thermodynamique instantané avec la composition chimique de l'aérosol, on parle d'équilibre thermodynamique local (ou ouvert). Par opposition, on parle d'équilibre thermodynamique global (ou fermé) lorsque les flux de condensation compensent exactement les flux d'évaporation pour chaque classe de taille.

La coagulation est le processus par lequel deux particules entrent en collision et coalescent. Ce processus conserve la masse des aérosols, mais contribue à faire diminuer leur nombre au sein de la population puisqu'avec deux particules, il en est formé une seule de plus grande taille. La coagulation devient significative lorsque la concentration de particules est élevée, de l'ordre de  $10^6 \text{ \#.cm}^{-3}$  à température ambiante.

Plusieurs phénomènes micro-physiques sont responsables de la collision des particules entre elles. Citons, par ordre d'importance croissante, les phénomènes d'écoulement laminaire, d'écoulement turbulent, de sédimentation et de mouvement brownien. Ce dernier résulte de l'agitation thermique du milieu dans lequel se trouve l'aérosol, c'est le principal responsable de la coagulation des aérosols dans l'atmosphère. Les forces de van der Waals et/ou les forces ioniques renforcent l'effet du mouvement brownien sur les particules ultra-fines, tandis que les forces visqueuses le ralentissent sur les particules fines et grossières. Notons aussi que les forces de van der Waals jouent un rôle important dans le "collage" des particules après collision.

En général, seul le mouvement brownien est retenu par le modélisateur, néanmoins, la sédimentation et l'écoulement turbulent peuvent être plus efficaces pour les grosses particules.

La distribution numérique (Équation 1.1) des aérosols évolue sous l'effet de ces trois processus suivant l'équation générale de la dynamique (GDE pour «

General dynamic equation») des aérosols :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \frac{1}{2} \underbrace{\int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\
 & - \underbrace{n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du}_{\text{perte par coagulation}} \\
 & - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{\delta(m, m_0) J_0(t)}_{\text{nucléation}}
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

dans laquelle

- la plus petite masse d'aérosols de la distribution est désigné par  $m_0$ , celle-ci correspondant au seuil de nucléation,
- le terme  $K(u, v)$  est le noyau de coagulation entre les aérosols de masse  $u$  et  $v$ , exprimé en  $m^3 \cdot s^{-1}$ ,
- le terme  $I_0(m, t)$  est la vitesse de grossissement d'un aérosol de masse  $m$  à l'instant  $t$ , exprimée en  $\mu g \cdot s^{-1}$ , positive si condensation et négative si évaporation, c'est une fonction non linéaire de la composition chimique de l'aérosol (équilibre thermodynamique local),
- le terme  $J_0(t)$  est le taux de nucléation, en  $\# \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ , c'est-à-dire le nombre de particules nucléées par volume d'air et par unité de temps, avec  $\delta$  la fonction de Dirac en  $m_0$ , homogène à l'inverse de l'unité de masse des particules.

La densité de concentration massique  $q_i$  en composé  $X_i$  obéit à une équation similaire :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \frac{1}{2} \underbrace{\int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, t) n(m-u, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\
 & - \underbrace{q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du}_{\text{perte par coagulation}} \\
 & - \underbrace{\frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{(I_i n)(m, t)}_{\text{transfert en } X_i \text{ par c/e}} + \underbrace{\delta(m, m_0) J_0(t)}_{\text{nucléation}}
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

Par rapport à l'équation (1.6), se rajoute le terme  $(I_i n)(m, t)$  qui représente le gain ou la perte en composé  $X_i$  pour les aérosols de masse  $m$  par condensation/évaporation. Le terme  $I_i$  est le taux de transfert en composé  $X_i$  pour un aérosol, il vérifie  $\sum_i I_i = I_0$ .

## 1.6 Modèles numériques d’aérosols

La GDE (Eqs. 1.6 et 1.7) est une équation intégro-différentielle qui présente plusieurs difficultés numériques. Tout d’abord, le large spectre de tailles d’aérosols induit une multiplicité des temps caractéristiques et, par conséquent, de la raideur numérique. La condensation/évaporation est un processus non linéaire, fortement lié à la composition chimique de l’aérosol, qui se traduit par une équation d’advection sujette à de la diffusion numérique. Enfin, coagulation et condensation font appel à des méthodes numériques distinctes, ce qui pose le problème du couplage/découplage (splitting) des processus.

Aussi existe-t-il différentes approches qui se différencient par la manière de discrétiser la distribution d’aérosols et le traitement numérique de la GDE, on distingue trois grandes catégories d’approches :

- **approche modale.**

La distribution numérique d’aérosols est approchée par une somme de trois fonctions log-normales (Équation 1.5), qui correspondent aux modes de nucléation, d’accumulation et grossier (cf. partie 1.4).

On suit l’évolution des paramètres de chaque mode au cours du temps en résolvant les équations des moments d’ordre 0, 3 et 6 de chaque fonction (Whitby [1978]; Binkowski and Shankar [1995]).

- **approche stochastique.**

Cette approche s’appuie sur la théorie des processus stochastiques. Elle permet de s’affranchir de plusieurs des difficultés numériques de la GDE, dont la diffusion, mais elle reste à l’heure actuelle assez coûteuse en temps de calcul, aussi a-t-elle surtout été utilisée pour obtenir des solutions de référence (Debry et al. [2003]).

- **approche sectionnelle.**

Elle consiste à discrétiser le spectre d’aérosols en un nombre  $n_b$  de sections  $[m_k^-, m_k^+]$  pour chacune desquelles on définit des quantités intégrées :

$$N_k(t) \triangleq \int_{m_k^-}^{m_k^+} n(m, t) dm, \quad Q_{i,k}(t) \triangleq \int_{m_k^-}^{m_k^+} q_i(m, t) dm \quad (1.8)$$

dont on suit l’évolution en intégrant les équations (1.6) et (1.7) sur chaque section.

L’approche modale est souvent utilisée (Sartelet et al. [2006]) pour sa simplicité. Néanmoins, elle restreint la représentation de la variabilité de la composition chimique des aérosols, une seule composition par mode, et ne peut être étendue facilement à des représentations plus complexes. L’approche stochastique, quant à elle, continue à être développée (Riemer et al. [2009]) malgré son coût numérique parce que son cadre ne limite pas la représentation de la composition chimique des aérosols.

L’approche sectionnelle est la plus utilisée dans les modèles de chimie-transport tels que CHIMERE (Bessagnet et al. [2004]) et Polair3D-Polyphemus [Debry

et al., 2007; Sartelet et al., 2007], il est en effet toujours possible de trouver un compromis entre la précision et le coût calcul, sachant que les modèles eulériens de chimie-transport n'utilisent généralement qu'un petit nombre de section (au plus une dizaine) dans un contexte opérationnel. On note cependant que jusqu'à 24 sections ont été utilisées pour certaines études (Zhang et al. [2010])

C'est aussi principalement pour cette raison que l'on se base sur l'approche sectionnelle dans cette thèse.

## 1.7 Du mélange interne au mélange externe

Dans la partie 1.4, nous avons évoqué comment la représentation mathématique d'une distribution d'aérosols induit que toutes les particules de même taille ont la même composition chimique, hypothèse que l'on désigne par mélange interne.

Par suite, la plupart des modèles de chimie-transport ne considèrent qu'une seule composition chimique par classe de taille, qu'il s'agisse de sections ou de modes, et incorporent "instantanément" les émissions de particules dans la distribution discrétisée.

En réalité, il est tout à fait possible que des particules émises dans l'atmosphère avec une certaine composition chimique se retrouvent en présence de particules déjà présentes depuis un certain temps dans l'atmosphère, de même taille mais de composition différente. Ce fait tend à être corroboré par plusieurs mesures en milieu urbain (Kleeman et al. [1997]; Covert and Heintzenberg [1984]; Naoe and Okada [2001]) qui mettent en évidence des particules de même taille mais de contenu en eau liquide variable, ce qui suggère une composition chimique différente. Par ailleurs, d'autres études (Jacobson [2000, 2001]; Lesins and Lohmann [2002]) sur l'effet radiatif des aérosols ont déjà mis en défaut cette simplification en notant que leurs propriétés optiques pouvaient varier de près de 50% suivant le degré de mélange.

Par opposition au mélange interne, le mélange externe est le fait d'autoriser plusieurs types de compositions chimiques par classe de taille. Une distribution en mélange externe à trois composants peut s'écrire (Riemer et al. [2009]) :

$$(m_1, m_2, m_3) \mapsto n(m_1, m_2, m_3, t) \quad (1.9)$$

où  $n(m_1, m_2, m_3, t) dm_1 dm_2 dm_3$  représente la concentration d'aérosols dont la masse en composé  $X_i$  est comprise entre  $m_i$  et  $m_i + dm_i$ . De cette façon, il est possible de différencier, comme illustré sur la figure 1.6, les concentrations en particules mono-composés, les concentrations en particules bi-composés, de celles des particules où les trois composés chimiques existent, à des niveaux différents.

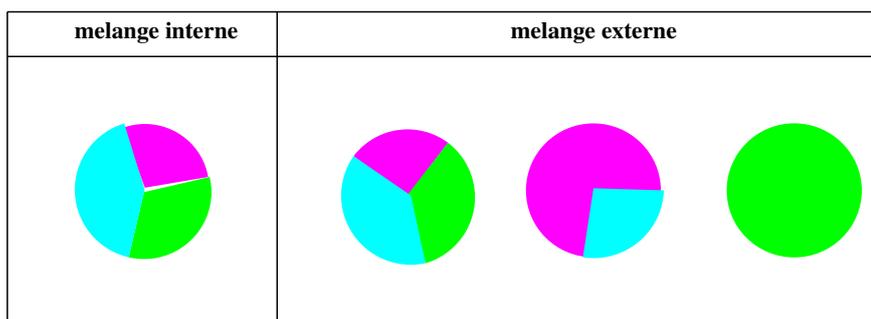


FIGURE 1.6 – Représentation schématique du mélange externe

Pour autant, la distribution du mélange interne (Équation 1.1) n’en reste pas moins valable, mais elle découle à présent de la distribution en mélange externe (Équation 1.9) :

$$n(m, t) \triangleq \iint_{m_1+m_2+m_3=m} n(m_1, m_2, m_3, t) dm_1 dm_2 dm_3 \quad (1.10)$$

dont elle est l’intégration sur toutes les compositions chimiques possibles pour une même masse d’aérosols donnée.

L’hypothèse de mélange interne néglige le temps nécessaire aux émissions pour se mélanger aux particules ambiantes, par coagulation et condensation/évaporation. Les propriétés physico-chimiques des aérosols sont alors calculées sur la base d’une particule “virtuelle”, dont la composition chimique serait une moyenne pondérée de celles des différentes particules réellement présentes, ce qui s’avère insuffisant pour l’évaluation de l’effet radiatif des aérosols, et certainement aussi pour celui de leur nocivité. A contrario, le mélange externe permet de suivre explicitement des particules présentant une composition chimique donnée, typique d’une source, et ainsi de mesurer sa contribution à la pollution ambiante.

L’effet radiatif des aérosols et les problématiques de recherche de contribution de sources sont les principales raisons pour lesquelles le mélange externe a commencé à être étudié et intégré dans des modèles de chimie-transport.

Les premières tentatives de modèle de mélange externe reposent sur des approches de type lagrangien (Kleeman et al. [1997]; Kleeman and Cass [1999, 1998]), selon lesquelles les particules évoluent librement le long d’une trajectoire par condensation/évaporation. Des sources spécifiques peuvent alors être mises en évidence, telles les moteurs à essence sans/avec pot catalytique, les moteurs diesel et la combustion de biomasse. Cependant, ni la coagulation, ni la nucléation ne sont prises en compte, en partie parce qu’elles soulèvent des difficultés techniques importantes dans le cadre lagrangien.

Le modèle multi-distribution (Jacobson [2002]) propose une façon de traiter l’ensemble de la dynamique des aérosols en mélange externe dans le cadre d’un modèle de chimie-transport eulérien. Selon cette approche, la population d’aérosols atmosphériques est représentée par plusieurs distributions en taille (équation 1.1), chacune d’elle étant affectée à une source d’émission, à un processus ou à une composition chimique donnée. Par exemple, une distribution est affectée aux sels de mer, une autre au processus de nucléation et une autre aux aérosols composés uniquement de carbone élémentaire ou organique. Ensuite, il est possible

de définir des distributions mélangées à des degrés divers, par exemple une distribution mixte sel de mer/suie ou une matière organique/sulfate. La coagulation et la condensation/évaporation fixent des règles de passage de l'une à l'autre des distributions, depuis les distributions mono-composés jusqu'à une distribution de mélange interne qui contient tous les composés.

Lu and Bowman [2010] étendent ce modèle en introduisant un seuil dans le transfert des particules d'une distribution à une autre par coagulation et condensation/évaporation. Par exemple, pour un seuil de 5% et deux espèces A et B, une distribution est affectée à chaque espèce ainsi qu'au mélange AB, les particules issues de la coagulation des distributions A et B sont transférées à la distribution AB si elles contiennent au moins 5% de A et 5% de B, sinon elles restent dans les distributions mono-composés A ou B. Ce modèle a l'avantage de traiter de manière générique tous les composés chimiques, mais s'avère coûteux en temps de calcul.

Riemer et al. [2009] développent de façon précise les équations de la GDE en mélange externe dans le cas général. Les équations 1.6 et 1.7 s'en trouvent alors singulièrement complexifiées, et sa discrétisation par des méthodes numériques classiques, encore plus. C'est donc plus vers une résolution stochastique que se tournent Riemer et al. [2009].

Oshima et al. [2009] ont développé une autre démarche, celle-ci consiste à discrétiser la fraction de la suie en plusieurs classes de composition comme l'on discrétise le spectre de taille des particules en plusieurs sections. Cette démarche traite de façon plus fine le degré de mélange des particules suivant la discrétisation choisie. Ils ne traitent cependant que de la condensation/évaporation pour une population de particules résolue en taille.

Dans cette thèse, nous souhaitons généraliser cette dernière approche, et notamment l'étendre au processus de coagulation qui pose le plus de difficultés techniques, ceci dans le cadre de la modélisation des particules multicomposés et résolues en taille de la pollution atmosphérique.

## 1.8 Objectifs et plan de la thèse

### 1.8.1 Objectifs et hypothèses

L'objectif de cette thèse est le développement et la validation d'un modèle numérique d'aérosols en mélange externe, résolu en taille et en composition chimique, et compatible avec les limitations de temps de calcul des modèles eulériens de chimie-transport. Pour ce faire, nous nous basons sur les équations de la GDE en mélange externe telles qu'énoncées par Riemer et al. [2009], le spectre de taille des particules est discrétisé avec une approche sectionnelle, approche que l'on étend à la composition chimique des particules (Oshima et al. [2009]) pour un nombre arbitraire de composés chimiques et pour toutes les classes de taille.

Le modèle développé a pour finalité de mieux représenter une population de particules à l'échelle locale et de particulariser des compositions chimiques typiques de certaines sources. L'approche envisagée présente l'avantage de ne pas faire d'hypothèses restrictives sur la population de particules et de laisser libre

le choix du nombre de classes de taille et de classes de compositions chimiques à utiliser.

### 1.8.2 Plan de la thèse

Le développement du modèle s'est effectué processus par processus, du plus complexe au moins complexe à modéliser en mélange externe.

Le chapitre 2 traite de la coagulation. Dans un premier temps, nous explicitons les équations de la coagulation en mélange externe, puis nous les discrétisons suivant un nombre arbitraire de classe de tailles et de compositions chimiques. Le modèle obtenu est ensuite validé par rapport à un cas d'étude en mélange interne. Nous présentons également des études de mélange externe dans le cas de 3 et 4 espèces chimiques. Ce travail fait l'objet d'une publication actuellement en cours de relecture à *Journal of aerosol science*.

Le troisième chapitre est consacré aux comparaisons entre les résultats du modèle et des mesures obtenues dans le cadre d'expériences réalisées dans les chambres du LISA et de L'INERIS. Ces expériences ont pour but de recueillir des données qui puissent être validantes pour le modèle. Nous commençons par présenter les chambres expérimentales ainsi que les différents appareils de mesure utilisés au cours de l'expérience. Nous présentons ensuite les comparaisons modèle/mesures pour les différentes expériences. Enfin, nous proposons un protocole d'expérience susceptible d'apporter des données expérimentales pour l'évaluation plus approfondie d'un modèle à mélange externe.

En conclusion, nous rappelons les principaux résultats de cette thèse, et nous proposons une piste de développement pour l'extension du modèle à la condensation/évaporation.



# Chapitre 2

## Coagulation en mélange externe

Cette partie est composée d'un article actuellement en cours de relecture à *Journal of aerosol science*, qu'on résume dans la suite.

### Résumé

Les aérosols jouent un rôle significatif dans le bilan radiatif de l'atmosphère et la pollution de l'air. La composition chimique des aérosols est un facteur crucial pour comprendre ces impacts. Il devient aussi primordial de la modéliser de façon plus précise dans le contexte de recherche de sources aux échelles urbaine et régionale.

La plupart des modèles eulériens de chimie-transport supposent que les aérosols atmosphériques sont en mélange interne (Sartelet et al. [2007]; Bessagnet et al. [2004]), c'est-à-dire que toutes les particules ont la même la composition chimique pour une même classe de taille. Il s'agit d'une vue simplifiée, adoptée principalement pour des raisons de coût calcul, qui néglige le temps nécessaire aux émissions pour se mélanger aux particules ambiantes, et introduit des approximations dans le calcul des propriétés physiques des aérosols, dont notamment leurs propriétés optiques. Cette simplification est souvent contredite par des mesures en air ambiant (Mallet et al. [2004]).

Cet article détaille l'approche de mélange externe que nous avons choisi de suivre dans cette thèse, ainsi que son application à la coagulation. L'approche choisie repose sur une discrétisation arbitraire des tailles et de la composition chimique des particules, suivant la fraction d'une ou plusieurs des espèces chimiques.

### Rappel du mélange interne

En mélange interne, la granulométrie des particules est représentée par une densité de concentrations  $m \mapsto n(m, t)$ , telle que  $n(m, t) dm$  est le nombre de particules par volume d'air, dont la masse vaut  $m$  à  $dm$  près, à l'instant  $t$ . Cette densité évolue par coagulation suivant l'équation :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u)n(u, t)n(m-u, t) du - n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u)n(u, t) du \quad (2.1)$$

Comme cette densité ne dépend que de la taille des particules, elle ne permet pas de distinguer la concentration des particules de même taille et de compositions chimiques différentes.

## Mélange externe

On souhaite à présent distinguer la concentration numérique de particules suivant la fraction  $F_c$  d'un composant (ou espèce chimique)  $X_c$ , par exemple le carbone. On définit alors une densité de concentration  $(m, F_c) \mapsto n(m, F_c, t)$  telle que  $n(m, F_c, t) dm dF_c$  est le nombre de particules par volume d'air, dont la masse est  $m$  à  $dm$  près et la fraction  $F_c$  à  $dF_c$  près. Nous établissons l'équation d'évolution par coagulation de cette nouvelle densité :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, F_c, t) = & \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} \frac{m}{m-u} K(u, m-u) \left[ \int_{\alpha}^{\beta} n(u, f_c, t) n(m-u, g_c, t) df_c \right] du \\ & - n(m, F_c, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \end{aligned} \quad (2.2)$$

Par rapport au mélange interne, il apparaît une intégrale sur les compositions chimiques dans laquelle  $f_c$  et  $g_c$  sont respectivement les fractions en carbone dans les particules de masse  $u$  et  $m-u$ . Les bornes  $\alpha$  et  $\beta$  restreignent l'intégration sur les seules combinaisons  $(f_c, g_c)$  qui donnent des particules de fraction  $F_c$  en carbone.

De la même manière que le spectre de tailles est discrétisé en sections  $[m_k^-, m_k^+]$ , on discrétise l'intervalle  $[0, 1]$  de la fraction  $F_c$  en sections (ou boîtes)  $[f_i^-, f_i^+]$ , et l'on définit les quantités intégrées suivantes :

$$N_i^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{f_i^-}^{f_i^+} n(m, F_c, t) dF_c dm \quad (2.3)$$

Pour une même boîte de taille  $k$ , on distingue à présent plusieurs concentrations suivant la teneur en carbone des particules. Par intégration de l'équation (2.2) sur les sections de taille et de composition, on obtient après quelques manipulations une équation d'évolution pour  $N_i^k(t)$  :

$$\frac{dN_i^k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{ik} N_{j_1}^{l_1}(t) N_{j_2}^{l_2}(t) - N_i^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} K_{kl} \sum_{j=1}^{s_f} N_j^l(t) \quad (2.4)$$

où  $R_{j_1 j_2, l_1 l_2}^{ik}$  est un coefficient de répartition, qui ne dépend que de la discrétisation choisie.

Cette approche, résumée ici pour deux espèces, est généralisée dans l'article pour un nombre arbitraire d'espèces chimiques et de fractions discrétisées.

## Coefficient de répartition

La résolution de la coagulation par l'approche sectionnelle fait toujours apparaître un coefficient de répartition, que ce soit en mélange externe ou interne, qui traduit

le fait que la coagulation entre deux sections ne retombe pas exactement sur une section prédéfinie.

Ici, le coefficient  $R_{j_1 j_2, l_1 l_2}^{ik}$  mesure la contribution des particules de composition et de taille  $(j_1, l_1)$  d'une part, et  $(j_2, l_2)$  d'autre part, à la formation de particules de taille  $k$  et de composition  $i$ , ce que l'on illustre dans la figure 2.1.

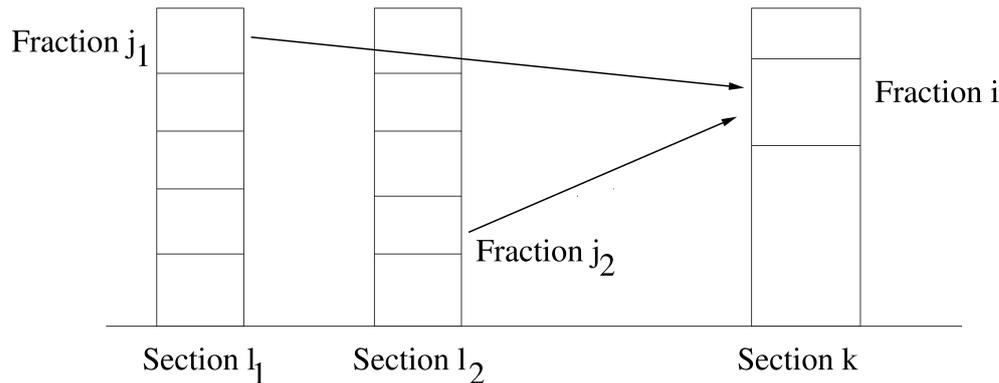


FIGURE 2.1 – Coagulation entre deux particules de masse et fractions différentes  $(j_1, l_1)$  et  $(j_2, l_2)$ .

Dans le cas général du mélange externe, l'expression de ce coefficient revient à une intégrale multiple, de dimension  $2n + 2$  où  $n$  est le nombre de fractions discrétisées. Elle est évaluée au moyen d'une méthode de Monte Carlo. Dans la mesure où les coefficients de répartition ne dépendent que de la discrétisation, ils peuvent être calculés une fois pour toute, préalablement à toute simulation.

## Validation du modèle

Il n'existe pas encore aujourd'hui dans la littérature de données en mélange externe permettant une validation explicite du modèle. Néanmoins, la distribution de mélange interne (Équation 2.1) est toujours valable, et la somme des concentrations du mélange externe sur toutes les compositions chimiques pour chaque classe de taille ( $\sum_i N_i^k$ ) doit lui correspondre. C'est ce que l'on vérifie dans la figure 2.2, en comparant le cas d'étude en mélange interne Seigneur et al. [1986] à une simulation en mélange externe pour deux espèces. On utilise pour ce cas 100 classes de taille et 10 de composition chimique.

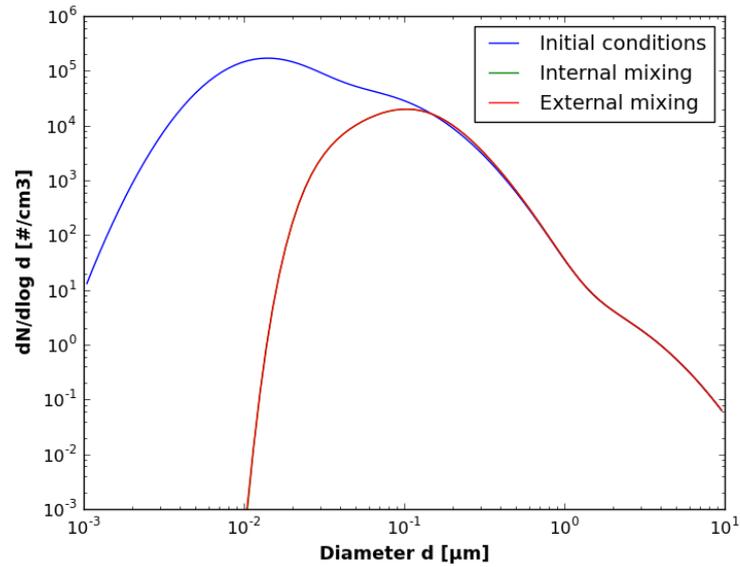


FIGURE 2.2 – Evolution d'une distribution d'aérosols urbains après 12 h de coagulation.

Les figures 2.3 et 2.4 visualisent la concentration numérique initiale et après 12 heures de coagulation du mélange externe, suivant les classes de taille et de composition. La distribution initiale, tirée de Seigneur et al. [1986], est répartie ex-

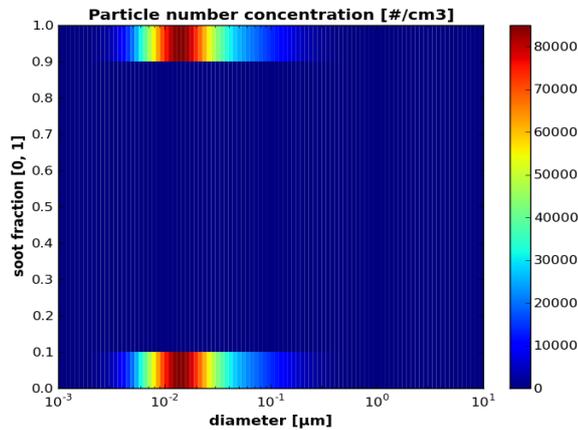


FIGURE 2.3 – Distribution initiale

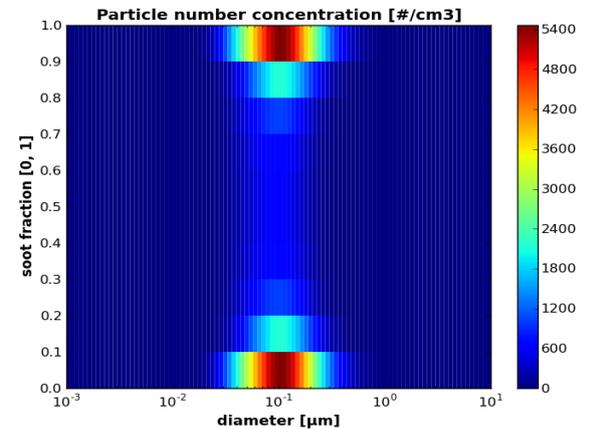


FIGURE 2.4 – Coagulation après 12 heures

clusivement sur les classes de compositions correspondant aux espèces chimiques presque pures, i.e. les particules composées à plus de 90% de suie, ou moins de 10%.

Après 12 heures de simulation, on observe d'une part l'évolution du diamètre moyen des particules presque pures, et d'autre part la formation de nouvelles particules, correspondant à des compositions chimiques intermédiaires formées par coagulation des particules presque pures.

Des tests similaires sont présentés pour 2, 3 et 4 espèces chimiques, avec 10 classes de taille et 3 de composition. Le tableau 2.1 rassemble les temps de calcul des tests effectués, mesurés sur un processeur AMD-Opteron@2.6GHz, pour 12 heures de simulation et avec un pas de temps de 25 secondes. Le temps de calcul ne tient pas compte du calcul des coefficients de répartition, qui sont précalculés. Le cas “une espèce” correspond au mélange interne.

TABLE 2.1 – Temps de calcul suivant le nombre d’espèces chimiques.

nombre d’espèce	1	2	3	4
nombre de classe de composition	1	3	6	11
temps de calcul (s)	0.314	2.9	14.8	64.5

La complexité du mélange externe augmente nécessairement le temps de calcul, jusqu’à 200 fois plus, suivant la finesse de la discrétisation de la composition chimique.

## Conclusion

Une approche générale de la modélisation du mélange externe a été présentée et appliquée à la coagulation, processus qui pose le plus de difficultés selon ce type d’approche. Ce modèle suit l’évolution d’une population de particules multicomposés, résolues en taille et en composition chimique, sous l’effet de la coagulation.

On a vérifié que les résultats de ce modèle sont cohérents avec des études effectuées en mélange interne. L’aptitude du modèle à représenter le mélange des particules par coagulation a ensuite été évaluée pour différents nombres d’espèces chimiques. L’accroissement du coût calcul suivant la discrétisation choisie a été mesuré.

Le modèle développé a vocation à être inséré dans des modèles de chimie-transport pour des études de scénario et d’impact à l’échelle urbaine et régionale, après intégration des processus de condensation/évaporation et de nucléation.

## 2.1 Introduction

Atmospheric aerosols contribute to a variety of air pollution issues including adverse health effects, visibility reduction, and global climate change. These issues require a better knowledge of the particle mixture level, especially at local scales where the influence of distinct emission sources is important.

In three-dimensional chemical transport models (CTM) for air quality, particles are often assumed to be internally mixed Sartelet et al. [2007]; Bessagnet et al. [2004]; Hayami et al. [2008]; Zhang [2008]; Binkowski and Roselle [2003]; Smyth et al. [2009]; Gaydos et al. [2007]; Zhang et al. [ress], that is particles of a given size are associated to a unique chemical composition. Under the external mixing assumption, particles of a given size may have different chemical compositions.

The internal mixing assumption allows one to lower computational cost for air-quality modeling. Taking into account particles that are externally mixed in a model increases the memory space required by the program to run, as well as the computing time. Furthermore, coagulation is more difficult to model for an external mixture of particles : when two particles of different compositions coagulate, the resulting particle will have a composition that is different from those of the two particles that have coagulated.

The internal mixing assumption relies on the assumption that particles from different sources mix instantaneously when they are present in the same air mass. Although this assumption may be realistic far from emission sources, it may be difficult to justify close to emission sources, where emitted particles can have compositions that are very different from background particles and from particles emitted from different sources. Many processes, such as coagulation, condensation, aqueous reactions, will mix the aerosols to approach an internal mixture far from the sources. According to Jacobson [2002], in the absence of a continuous source of new particles, coagulation, condensation, dissolution and chemical reactions mix most particles within half a day under moderately polluted conditions. Most measurements do not often differentiate between internally and externally mixed particles. However, observations such as those of Mallet et al. [2004] for black carbon, Hughes et al. [2000] for urban aerosols and Deboudt et al. [2010] for African dust show that particles are mostly externally mixed. Oshima et al. [2009] found that black carbon transported from an urban area of Japan to the ocean is not internally mixed and that representing the internal/external mixing of black carbon in air quality models is essential for optical properties.

The assumptions of internal and external mixtures are not only important for the optical properties of aerosols Lesins and Lohmann [2002] but also for radiative forcing Jacobson [2001]. For example, Lesins and Lohmann [2002] estimate that, in terms of optical properties, differences between black carbon and ammonium sulfate can be over 50% for wet aerosols. The mixing state also modifies the hygroscopic character of particles. In an external mixture, at sufficiently high relative humidity, hygroscopic particles can have larger wet diameters than hydrophobic particles (for the same dry diameter). As a consequence, the internal and the external mixing assumptions influence the number of particles acting as

Cloud Condensation Nuclei (CCN) in a cloud model, where only the particles of diameter larger than a critical diameter are activated.

Several models have been designed to model externally mixed particles. In the Lagrangian and Eulerian models of Kleeman et al. [1997] and of Kleeman and Cass [2001], the external mixing assumption is made close to sources, i.e., to each source is associated an aerosol distribution. The different aerosol distributions are then transported in the atmosphere. They interact with the gas phase by condensation and evaporation, but coagulation is neglected. Oshima et al. [2009] developed a version of the CTM CMAQ-MADRID in which black carbon may be externally mixed. They also neglected coagulation. Riemer et al. [2009] used a stochastic approach. Although this approach is accurate and takes into account coagulation as well as condensation/evaporation, it is computationally expensive when the number concentration of particles is high. In the models of Jacobson et al. [1994] and Lu and Bowman [2010], the coagulated particles can either be internally or externally mixed. Jacobson et al. [1994] discretizes component mass fraction into 2 sections [0-0] and [0-1.0], which allows particles to move from unmixed populations to more mixed populations, and uses a non-iterative semi-implicit approach to solve the dynamic coagulation equation. Lu and Bowman [2010] expanded on Jacobson et al. [1994], with a threshold to discretize the component mass fraction into 2 sections (e.g., [0-0.1] and [0.1-1.0]), which allows a wider range of mixed populations, and use a more time-consuming iterative fully-implicit solving method. Jacobson [2002] expanded on Jacobson et al. [1994] by allowing particles to have different mass fractions, and as an example, the fraction of black carbon in the total particulate mass is discretized. Coagulation interactions are predefined using coefficients which depend on the composition of particles, and if a particle of any mass fraction of BC mixes with a particle of another chemical component, the mass fraction of BC is no longer followed. Oshima et al. [2009] also use a similar approach, i.e., both the particle size distribution and the fraction of BC in the total particulate mass are discretized into sections, but they did not model coagulation.

The current work further expands these modeling approaches by discretizing and computing the evolution of mass fractions into multiple sections. The particle size distribution and the fraction of any chemical component of particles are discretized into sections. In other words, the chemical composition of particles in each size section is discretized according to the percentage of one or more of its components. When two particles coagulate, the mass fraction of the resulting particle is computed with coagulation interaction coefficients that depend both on the mass fraction and on the mass of particles.

The general dynamic equations for the coagulation of such particle mixtures are derived. The equations are first detailed for internally mixed particles and generalized to externally mixed particles in section 2.2. The numerical implementation is detailed in section 2.3, and model validation is presented in section 2.4 along with some example applications. A glossary of the different terms is given in the Appendix.

## 2.2 Dynamic equation for particle coagulation

Let  $n(m_1, m_2, \dots, m_{s_c}, t)$  be the number distribution of multi-component particles, with  $s_c$  the number of chemical components or species,

$n(m_1, m_2, \dots, m_{s_c}, t)dm_1 \dots dm_{s_c}$  the number of particles at time  $t$  in the mass ranges  $m_1$  to  $m_1 + dm_1$ ,  $m_2$  to  $m_2 + dm_2$ , ...,  $m_{s_c}$  to  $m_{s_c} + dm_{s_c}$ .

As detailed in Riemer et al. [2009], the evolution equation of  $n(\vec{m}, t)$  with  $\vec{m} = (m_1, m_2, \dots, m_{s_c})$  by coagulation is

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(\vec{m}, t) = & \frac{1}{2} \int_0^{m_{s_c}} \dots \int_0^{m_1} K(\vec{u}, \vec{m} - \vec{u}) n(\vec{u}, t) n(\vec{m} - \vec{u}, t) du_1 \dots du_{s_c} \\ & - n(\vec{m}, t) \int_0^\infty \dots \int_0^\infty K(\vec{u}, \vec{m}) n(\vec{u}) du_1 \dots du_{s_c} \end{aligned} \quad (2.5)$$

with  $K$  the coagulation kernel due to Brownian motion in the atmosphere between particles of masses  $\vec{u} = (u_1, u_2, \dots, u_{s_c})$  and  $\vec{v} = \vec{m} - \vec{u} = (v_1, v_2, \dots, v_{s_c})$ .

For each component  $c$ , the mass distribution is represented by  $q_c(\vec{m}, t)$ , and the mass of species  $c$  in particles of mass  $\vec{m}$  is defined as  $m_c(\vec{m}, t) = q_c(\vec{m}, t)/n(\vec{m}, t)$ . Following Debry and Sportisse [2007], the evolution equation for the mass distribution is

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_c}{\partial t}(\vec{m}, t) = & \int_0^{m_{s_c}} \dots \int_0^{m_1} K(\vec{u}, \vec{m} - \vec{u}) q_c(\vec{u}, t) n(\vec{m} - \vec{u}, t) du_1 \dots du_{s_c} \\ & - q_c(\vec{m}, t) \int_0^\infty \dots \int_0^\infty K(\vec{u}, \vec{m}) n(\vec{u}, t) du_1 \dots du_{s_c} \end{aligned} \quad (2.6)$$

### 2.2.1 Internal mixing

For internally mixed particles ( $s_c = 1$ ), as detailed in Debry and Sportisse [2007], with  $m_1 = m$  the total mass of particles, Equation (2.5) simplifies to

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = & \frac{1}{2} \int_0^m K(u, m - u) n(u, t) n(m - u, t) du \\ & - n(m, t) \int_0^\infty K(m, u) n(u, t) du \end{aligned} \quad (2.7)$$

The aerosol mass distribution  $[m_{min}, m_{max}]$  is divided into  $s_m$  sections (or bins)  $[m_k^-, m_k^+]$  with  $m_{k-1}^+ = m_k^-$  and  $k = 1, \dots, s_m$ . The number concentration  $N^k$  of particles in section  $k$  is defined by

$$N^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} n(m, t) dm \quad (2.8)$$

The time evolution of  $N^k(t)$  is obtained by integrating Equation (2.7) over  $[m_k^-, m_k^+]$ . Following Debry and Sportisse [2007], after some algebraic manipulations, we obtain

$$\frac{dN^k(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{l_1 l_2}^k N^{l_1}(t) N^{l_2}(t) - N^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} K_{kl} N^l(t) \quad (2.9)$$

where the coagulation kernel coefficient  $K_{l_1 l_2}$  is assumed constant over the sections  $[m_{l_1}^-, m_{l_1}^+] \times [m_{l_2}^-, m_{l_2}^+]$ , and  $R_{l_1 l_2}^k$  is the partition coefficient. As shown in Figure 2.5, when particles of sections  $l_1$  and  $l_2$  coagulate (subscripts 1 and 2 refer to the two coagulating particles), part of these coagulated particles belongs to the section  $k$ , i.e. their mass belongs to  $[m_k^-, m_k^+]$ . This part is represented by the partition coefficient  $R_{l_1 l_2}^k$ . Following Jacobson et al. [1994]; Debry and Sportisse [2007], and assuming that the number and mass probability density functions within a section are the same, it may be written as

$$R_{l_1 l_2}^k = \frac{1}{L_1 L_2} \int_{m_{l_2}^-}^{m_{l_2}^+} \int_{m_{l_1}^-}^{m_{l_1}^+} E^k(u, v) du dv \quad (2.10)$$

with  $L_1$  the width of section  $l_1$ ,  $E^k(u, v)$  is equal to 1 if the formed particle is in section  $k$  :

$$E^k(u, v) = \begin{cases} 1 & \text{if } m_k^- \leq m = u + v \leq m_k^+ \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.11)$$

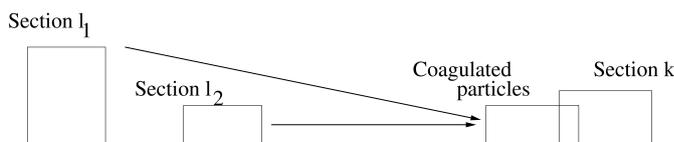


FIGURE 2.5 – Coagulation between sections  $l_1$  and  $l_2$ .

The mass of component  $c$  in section  $k$  is defined by

$$Q_c^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} q_c(m, t) dm \quad (2.12)$$

Its evolution may be derived similarly to the evolution for the number distribution to obtain

$$\frac{dQ_c^k(t)}{dt} = \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{l_1 l_2}^k Q_c^{l_1}(t) N^{l_2}(t) - Q_c^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} K_{kl} N^l(t) \quad (2.13)$$

## 2.2.2 External Mixing with 2 chemical components

In the case of externally mixed particles, for a given particle size, a chemical component may have different concentrations, i.e., its mass fraction may differ among particles. For the sake of simplicity, the discretization of Equation (2.5) is done for two components, i.e.,  $s_c = 2$ . The formulation, however, applies to any number of components as shown later.

Let  $m$  be the total particle mass,  $m_c$  the mass of one of the chemical component  $c$ , and  $F_c = \frac{m_c}{m}$  the mass fraction of the component. Let  $n(m, F_c, t)$  be the number distribution of particles of mass  $m$  and mass fraction  $F_c$ .

### 2.2.2.1 Dynamic equation

The number distribution of internally mixed particles  $n(m, t)$  can be obtained by integrating the number distribution of externally mixed particles over all possible fractions  $F_c = m_c/m$

$$n(m, t) = \int_0^1 n(m, F_c, t) dF_c \quad (2.14)$$

In the case of 2 components, after the change of variables  $(u_1, u_2) \rightarrow (u_c, u)$  in Equation (2.5), we have

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t}(m, m_c, t) = & \frac{1}{2} \int_0^m \int_0^{m_c} K(u, m-u) n(u, u_c, t) n(m-u, m_c-u_c, t) du du_c \\ & - n(m, m_c, t) \int_0^\infty K(u, m) n(u, t) du \end{aligned} \quad (2.15)$$

After the change of variable  $u_c \rightarrow g_c = u_c/u$  with  $h_c = (m_c - u_c)/(m - u)$  and by noting that  $n(m, F_c, t) = m n(m, m_c, t)$  if  $F_c = m_c/m$ , we have

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, F_c, t) = \frac{1}{2} G(m, F_c, t) - P(m, F_c, t) \quad (2.16)$$

with

$$\begin{aligned} G(m, F_c, t) &= \int_0^m \frac{m}{m-u} K(u, m-u) \left[ \int_\alpha^\beta n(u, g_c, t) n(m-u, h_c, t) dg_c \right] du \\ P(m, F_c, t) &= -n(m, F_c, t) \int_0^\infty K(m, u) n(u, t) du \end{aligned} \quad (2.17)$$

where  $g_c$  and  $h_c$  are, respectively, the fractions of the component  $c$  in the particles of mass  $u$  and  $v = m - u$ .  $G$  and  $P$  represent, respectively, the gain and loss term of particles of mass  $m$  and fraction  $F_c$  by coagulation. The bounds  $\alpha$  and  $\beta$  restrict the variations of the fraction  $g_c$  to values such that the combinations of fractions  $(g_c, h_c)$  give a particle of mass  $m$  and fraction  $F_c$  :

$$m \times F_c = u \times g_c + (m - u) \times h_c, \quad \text{with } 0 \leq g_c \leq 1 \text{ and } 0 \leq h_c \leq 1 \quad (2.18)$$

Rearranging the inequalities in (2.18) leads to

$$\alpha = \max\left(m \frac{F_c - 1}{u} + 1, 0\right), \quad \beta = \min\left(F_c \frac{m}{u}, 1\right) \quad (2.19)$$

### 2.2.2.2 Discretization of mass fraction

The mass fraction of the component  $c$  is discretized into  $s_f$  sections  $[f_i^-, f_i^+]$  with  $f_i^+ = f_{i+1}^-$  and  $f_1^- = 0, f_{s_f}^+ = 1$ .

The number concentration of particles of mass  $m$  and component fraction in  $[f_i^-, f_i^+]$  is defined by

$$N_i(m, t) = \int_{f_i^-}^{f_i^+} n(m, F_c, t) dF_c \quad (2.20)$$

Furthermore, the number distribution in any section  $[f_i^-, f_i^+]$  is approximated by its average value in the section

$$\forall g_c \in [f_i^-, f_i^+], \quad n(m, F_c, t) \simeq \frac{1}{L_{f_i}} N_i(m, t), \quad L_{f_i} = |f_i^+ - f_i^-| \quad (2.21)$$

The dynamic equation for  $N_i(m, t)$  is given by

$$\frac{\partial N_i}{\partial t}(m, t) = \frac{1}{2} G_i(m, t) - P_i(m, t) \quad (2.22)$$

with

$$P_i(m, t) = N_i(m, t) \sum_{j=1}^{s_f} \int_0^\infty K(m, u) N_j(u, t) du \quad (2.23)$$

$$G_i(m, t) = \int_0^m \frac{m}{m-u} K(u, m-u) \tilde{G}_i(u, m, t) du \quad (2.24)$$

and

$$\tilde{G}_i(u, m, t) = \int_{f_i^-}^{f_i^+} \int_\alpha^\beta n(u, g_c, t) n(m-u, h_c, t) dg_c dF_c \quad (2.25)$$

As detailed in 2.6.2, the gain term may be discretized as

$$G_i(m, t) = \sum_{j_1=1}^{s_f} \sum_{j_2=1}^{s_f} \int_0^m K(u, m-u) E_{j_1 j_2}^i(u, m-u) N_{j_1}(u) N_{j_2}(m-u) du \quad (2.26)$$

with  $E_{j_1 j_2}^i(u, m)$  a coefficient which represents the mixture of the compositions by coagulation :

$$E_{j_1 j_2}^i(u, m) = \frac{1}{L_{f_{j_1}} L_{f_{j_2}}} \int_{f_{j_1}^-}^{f_{j_1}^+} \int_{f_{j_2}^-}^{f_{j_2}^+} E^i(g_c, h_c, u, m) dg_c dh_c \quad (2.27)$$

and

$$E^i(g_c, h_c, u, m) = \begin{cases} 1 & \text{if } f_i^- \leq \frac{ug_c + vh_c}{m} \leq f_i^+ \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.28)$$

### 2.2.2.3 Discretization of mass

As for the internal mixing case, the particle mass distribution  $[m_{min}, m_{max}]$  is divided into  $s_m$  sections  $[m_k^-, m_k^+]$  with  $m_{k-1}^+ = m_k^-$ .

For each section  $k$ , let  $N_i^k(t)$  be the concentration of particles of mass between  $m_k^-$  and  $m_k^+$  and mass fraction between  $f_i^-$  and  $f_i^+$

$$N_i^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} N_i(m, t) dm \quad (2.29)$$

Integrating Equations (2.22), (2.23) and (2.26) between  $m_k^-$  and  $m_k^+$  leads to

$$\frac{\partial N_i^k(t)}{\partial t} = \frac{1}{2}G_i^k(t) - P_i^k(t) \quad (2.30)$$

with

$$G_i^k(t) = \sum_{j_1=1}^{s_f} \sum_{j_2=1}^{s_f} \tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t) \quad (2.31)$$

$$\tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_0^m E_{j_1 j_2}^i(u, m-u) K(u, m-u) N_{j_1}(u) N_{j_2}(m-u) du dm$$

and

$$P_i^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} N_i(m, t) \left[ \int_0^\infty K(m, u) \sum_{j=1}^{s_f} N_j(u, t) du \right] dm \quad (2.32)$$

For each mass section, the number concentration is approximated by its average value over the section, i.e.

$$\forall m \in [m_k^-, m_k^+], \quad N_i(m, t) = \frac{1}{L_k} N_i^k(t), \quad L_k = |m_k^+ - m_k^-| \quad (2.33)$$

The loss term can, therefore, be written as

$$\begin{aligned} P_i^k(t) &= N_i^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} \left( \frac{1}{L_k L_l} \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{m_l^-}^{m_l^+} K(m, u) du dm \right) \sum_{j=1}^{s_f} N_j^l(t) \\ &= N_i^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} K_{kl} \sum_{j=1}^{s_f} N_j^l(t) \end{aligned} \quad (2.34)$$

As shown in Appendix 2.6.3, the gain term is discretized as

$$\tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t) = \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{ik} N_{j_1}^{l_1}(t) N_{j_2}^{l_2}(t) \quad (2.35)$$

with the coagulation kernel approximated by its averaged value over each set of sections

$$\forall m \in [m_{l_1}^-, m_{l_1}^+] \times [m_{l_2}^-, m_{l_2}^+], \quad K(u, v) \simeq K_{l_1 l_2} \quad (2.36)$$

and as in the internal mixing case

$$E^k(u, v) = \begin{cases} 1 & \text{if } m_k^- \leq u + v \leq m_k^+ \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (2.37)$$

and  $R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{ik}$  the partition coefficients

$$R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{i,k} = \frac{1}{L_1 L_2} \int_{m_{l_2}^-}^{m_{l_2}^+} \int_{m_{l_1}^-}^{m_{l_1}^+} E_{j_1, j_2}^i(u, m) E^k(u, v) du dv \quad (2.38)$$

As shown in Figure 2.6, when particles of mass and mass fraction sections  $(l_1, j_1)$  and  $(l_2, j_2)$  coagulate (subscripts 1 and 2 refer to the two coagulating particles), part of these coagulated particles belongs to the mass and mass fraction sections  $(k, i)$ , i.e., their mass belongs to  $[m_k^-, m_k^+]$  and their mass fraction to  $[f_i^-, f_i^+]$ . This part is represented by the partition coefficient  $R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{i, k}$ .

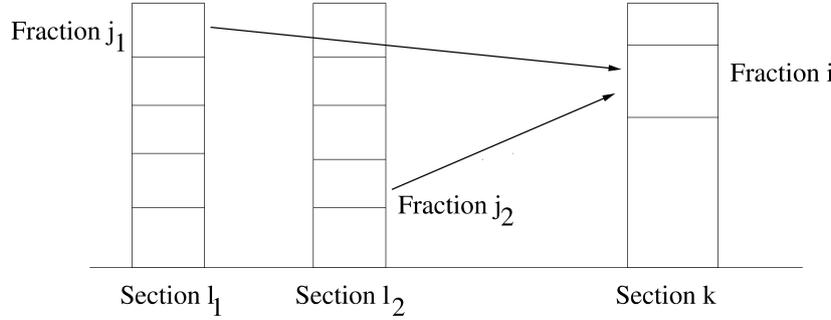


FIGURE 2.6 – Coagulation between particles of mass and mass fraction sections  $(l_1, j_1)$  and  $(l_2, j_2)$ .

Finally, the evolution of the number concentration

$$N_i^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{f_i^-}^{f_i^+} n(m, F_c, t) dF_c dm \quad (2.39)$$

is described by Equations (2.30), (2.34), (2.31), and (2.35) with the partition coefficients detailed in (2.38) and the functions  $E$  detailed in Equations (2.28), (2.27) and (2.37).

### 2.2.3 Generalization to more than 2 components

Similarly to the case of 2 species or chemical components, for the case of  $s_c$  species, the number concentration is discretized as

$$N_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{f_{i_1}^-}^{f_{i_1}^+} \dots \int_{f_{i_{s_c-1}}^-}^{f_{i_{s_c-1}}^+} n(m, F_1, \dots, F_{s_c-1}, t) dF_1 \dots dF_{s_c-1} dm \quad (2.40)$$

with  $k = 1, \dots, s_m$ ,  $i_1 = 1, \dots, s_{f_1}$  and  $i_{s_c-1} = 1, \dots, s_{f_{s_c-1}}$  where  $s_{f_c}$  is the number of mass fraction sections for chemical component  $c$ . The dynamic equation of the number concentration for coagulation is described by the following equations

$$\frac{\partial N_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t)}{\partial t} = \frac{1}{2} G_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) - P_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) \quad (2.41)$$

with

$$P_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) = N_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} K_{kl} \sum_{j_1=1}^{s_{f_1}} \dots \sum_{j_{s_c-1}=1}^{s_{f_{s_c-1}}} N_{j_1, \dots, j_{s_c-1}}^l(t) \quad (2.42)$$

and

$$G_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) = \sum_{j_{1,1}=1}^{s_{f_1}} \dots \sum_{j_{1,s_c-1}=1}^{s_{f_{s_c-1}}} \sum_{j_{2,1}=1}^{s_{f_1}} \dots \sum_{j_{2,s_c-1}=1}^{s_{f_{s_c-1}}} \tilde{G}_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, t) \quad (2.43)$$

$$\tilde{G}_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, t) = \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, l_1), (j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, l_2)}^{i_1, \dots, i_{s_c-1}, k} N_{j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}}^{l_1}(t) N_{j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, l_2}^{l_2}(t) \quad (2.44)$$

The partition coefficients are computed as follows

$$R_{(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, l_1), (j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, l_2)}^{i_1, \dots, i_{s_c-1}, k} = \frac{1}{L_1 L_2} \int_{m_{l_2}^-}^{m_{l_2}^+} \int_{m_{l_1}^-}^{m_{l_1}^+} E_{(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}), (j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1})}^{i_1, \dots, i_{s_c-1}}(u, m) E^k(u, v) du dv \quad (2.45)$$

with  $E^k(u, v)$  obtained by Equation (2.37),

$$L_1 = m_{l_1}^+ - m_{l_1}^- \quad (2.46)$$

$$L_2 = m_{l_2}^+ - m_{l_2}^- \quad (2.47)$$

$$L_{f_{j_{1,c}}} = f_{j_{1,c}}^+ - f_{j_{1,c}}^- \text{ for } c = 1, \dots, s_c - 1 \text{ and } j_{1,c} = 1, \dots, s_{f_c} \quad (2.48)$$

$$L_{f_{j_{2,c}}} = f_{j_{2,c}}^+ - f_{j_{2,c}}^- \quad (2.49)$$

$$(2.50)$$

and

$$E_{(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}), (j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1})}^{i_1, \dots, i_{s_c-1}}(u, m) = \frac{1}{L_{f_{j_{(1,1)}}} \dots L_{f_{j_{1,s_c-1}}} L_{f_{j_{2,1}}} \dots L_{f_{j_{2,s_c}}}} \int_{f_{j_{1,1}}^-}^{f_{j_{1,1}}^+} \dots \int_{f_{j_{1,s_c-1}}^-}^{f_{j_{1,s_c-1}}^+} \int_{f_{j_{2,1}}^-}^{f_{j_{2,1}}^+} \dots \int_{f_{j_{2,s_c-1}}^-}^{f_{j_{2,s_c-1}}^+} E^{i_1, \dots, i_{s_c-1}}(f_1, \dots, f_{s_c-1}, g_1, \dots, g_{s_c-1}, u, m) df_1 \dots df_{s_c-1} dg_1 \dots dg_{s_c-1} \quad (2.51)$$

where  $E^{i_1, \dots, i_{s_c-1}}(f_1, \dots, f_{s_c-1}, g_1, \dots, g_{s_c-1}, u, m) = 1$  if  $f_{i_1}^- \leq \frac{uf_1 + vg_1}{m} \leq f_{i_1}^+, \dots, f_{s_c-1}^- \leq \frac{uf_{s_c-1} + vg_{s_c-1}}{m} \leq f_{s_c-1}^+$  and 0 otherwise.

The dynamic equation of the mass distribution

$$Q_{c; i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) = \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{f_{i_1}^-}^{f_{i_1}^+} \dots \int_{f_{i_{s_c-1}}^-}^{f_{i_{s_c-1}}^+} q_c(m, F_1, \dots, F_{s_c-1}, t) dF_1 \dots dF_{s_c-1} dm \quad (2.52)$$

may be derived similarly to the dynamic equation of the number distribution to obtain

$$\frac{\partial Q_{c; i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t)}{\partial t} = G_{c; i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) - P_{c; i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) \quad (2.53)$$

with

$$P_{c; i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) = Q_{c; i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) \sum_{l=1}^{s_m} K_{kl} \sum_{j_1=1}^{s_{f_1}} \dots \sum_{j_{s_c-1}=1}^{s_{f_{s_c-1}}} N_{j_1, \dots, j_{s_c-1}}^l(t) \quad (2.54)$$

and

$$G_{c;i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(t) = \quad (2.55)$$

$$\sum_{j_{1,1}=1}^{s_{f_1}} \dots \sum_{j_{1,s_c-1}=1}^{s_{f_{s_c-1}}} \sum_{j_{2,1}=1}^{s_{f_1}} \dots \sum_{j_{2,s_c-1}=1}^{s_{f_{s_c-1}}} \tilde{G}_{c;i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, t)$$

$$\tilde{G}_{c;i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, t) = \quad (2.56)$$

$$\sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{(j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}, l_1), (j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, l_2)}^{i_1, \dots, i_{s_c-1}, k} Q_{c;j_{1,1}, \dots, j_{1,s_c-1}}^{l_1}(t) N_{j_{2,1}, \dots, j_{2,s_c-1}, l_2}^{l_2}(t)$$

## 2.3 Implementation

The computation of partition coefficients is a key point of the algorithm presented here, as they govern the partitioning of coagulated particles among the size and mass-fraction sections.

The partition coefficient computation comes to the computation of multiple integrals (2.45) whose complexity depends on the number of species used to discretize the particle mass composition space. As an example, if mass-fractions of one species are discretized, whatever the total number of species in the particle is, partition coefficients are defined by multiple integrals of dimension four, which are given by Eqs. (2.27) and (2.38). If mass-fractions of two species are discretized, the dimension of multiple integrals is six, and for an arbitrary number of species  $s_c$ , the dimension is  $(2s_c + 2)$  (cf. Eq. (2.45)).

The Monte Carlo method is used to calculate the partition coefficients, because its implementation and convergence speed does not depend on the multiple integral complexity. Furthermore, as this is done in a preprocessing step, we are not constrained by computation time. For clarity, we define generalized sections as couples composed of one size section and one mass-fraction section in the given size section. In other words, each generalized section labeled by  $i$  refers to a size section  $k$  and a mass-fraction section  $j$  of the chemical component  $c$  involved in the composition discretization. The partition coefficient  $R_{i_1, i_2}^i$  represents the fraction of coagulated particles between generalized sections  $i_1$  and  $i_2$  falling into the  $i^{\text{th}}$  generalized section. Provided the composition space is fully mapped, there always exists one  $i^{\text{th}}$  generalized section in which the coagulated particles from sections  $i_1$  and  $i_2$  are included. This means that, for any given couple  $(i_1, i_2)$  of generalized sections, the sum of partition coefficients with respect to  $i$  equals unity :

$$\sum_i R_{i_1, i_2}^i = 1 \quad (2.57)$$

Partition coefficients can then be approached by a Monte Carlo “hit and miss” method, detailed in the algorithm of appendix (2.6.4), in which  $N_g$  is the number of generalized sections, and  $N$  is the number of tries in the Monte Carlo process. The normalization procedure at the end of the algorithm ensures that the sum of partition coefficients with respect to  $i$  equals unity (2.57).

The error of the Monte Carlo process is equal to  $\sigma/\sqrt{N}$ , with  $\sigma$  the standard deviation of the partition coefficient  $R_{i_1, i_2}^i$  estimator :

$$R_{i_1, i_2}^i = \frac{1}{N} \sum_{q=1}^N 1_{[p_1^q + p_2^q \in \text{section } i]} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (2.58)$$

Let us assume that, among the  $N$  tries, the number of hits is  $N_h$ . Then, the partition coefficient is approximated by  $N_h/N$  and its standard deviation by

$$\sigma \simeq \sqrt{\frac{N_h}{N} - \left(\frac{N_h}{N}\right)^2} \quad (2.59)$$

Then, the relative error of the partition coefficient  $R_{i_1, i_2}^i$  is equal to :

$$\frac{R_{i_1, i_2}^i}{\sigma/\sqrt{N}} \simeq \frac{1}{\sqrt{N_h}} \sqrt{1 - \frac{N_h}{N}} \quad (2.60)$$

which simplifies to  $\frac{1}{\sqrt{N_h}}$  if  $N$  is large. This latest approximation does not stand if  $N_h$  equals 0 whatever  $N$ . Nevertheless, for sufficiently large values of  $N$ , the number of hits  $N_h$  can be sufficiently large to reach any desired accuracy. As an example, in the following tests, a Monte Carlo number of 1000 proved to be enough.

As the time-evolution equations of coagulation are stable, the equations are solved simultaneously for all size sections and all mass fractions using a simple non-iterative Euler scheme Atkinson [1989]. The method is mass conserving, i.e., particles that may coagulate in a size section above the defined upper bound are put into the last size section and the section diameter is adjusted accordingly.

The coagulation kernel, which represents Brownian coagulation, is described in Deby et al. [2007].

The evolution equations are written as a function of mass and of the mass fractions of  $s_c - 1$  components. Therefore, only the total mass and the mass fractions of  $s_c - 1$  components are discretized. The mass fraction of the last component is obtained by mass conservation. Because the last component is not discretized as the others, the graphical presentation of the mixture depends on the order in which components are indexed; however, the numerical solution of the mass fractions is not as sensitive to that indexing order.

The results presented in section 2.4 are based on a logarithmic discretization of particle diameters between  $0.001\mu m$  and  $10\mu m$ , and a linear discretization of the mass fraction of one or more species. The mass discretization is deduced from the diameter discretization by assuming that particles are spherical and of constant density (e.g.  $1.8 \mu g m^{-3}$ ). Nevertheless, any user-defined discretization may be used for particle diameters and mass fractions.

In all the simulations presented in this paper, a constant time step of 25 s is used. For the 12 h simulations presented in section 4, with 10 size sections and 3 mass-fraction sections, the computational time is 0.312 s for internal mixing on one processor of a Dual-Core AMD Opteron(tm) Processor 2218. For external mixing with 2, 3 and 4 components, the computational times are 9, 47 and 207

times larger respectively than for internal mixing (2.9 s, 14.8 s and 64.5 s respectively). These computing times would allow us to use the algorithm with 3 to 4 components in a chemical transport model parallelized over grid cells. Furthermore, using solvers with multiple time steps may help to reduce the computational times.

## 2.4 Validation and application of the coagulation model

Seigneur et al. [1986] and Zhang et al. [1999] compared algorithms to simulate aerosol dynamics, including coagulation, for internally mixed particles. The initial number and mass concentrations used here correspond to the urban conditions of Seigneur et al. [1986] and Zhang et al. [1999]. Simulations are conducted for 12 h at a temperature of 298 K and a pressure of 1 atm.

To test the behavior of the externally-mixed coagulation model, the simulations of Seigneur et al. [1986] and Zhang et al. [1999] are first reproduced for internally-mixed sulfate particles. Simulations are then performed with externally-mixed particles, half of them are assumed to be made of sulfate (species 1) and the other half of another component of similar density (species 2). For any given size section  $k$ , the sum over mass fraction sections of number and mass concentrations of externally mixed particles should equal the number and mass concentrations of internally mixed particles. The size distribution between  $0.001 \mu\text{m}$  and  $10 \mu\text{m}$  is discretized with 100 sections. For the externally-mixed simulations, mass fraction is discretized with 10 sections :  $[0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1]$ .

The results of the coagulation simulations assuming particles to be internally or externally mixed are shown for the number and volume distributions in Figures 2.7 and 2.8 respectively. Assuming particles to be internally mixed leads to results similar to those of Zhang et al. [1999] : after a 12 h simulation, particles of small diameters have coagulated toward larger diameters.

As expected and checked by Jacobson et al. [1994], the sums over mass fraction sections of number and mass concentrations of externally mixed particles lead to number and mass distributions that can not be distinguished on a graph from the internally mixed case (Figures 2.7 and 2.8) when the number of Monte Carlo points used to compute the partition coefficients is 1000.

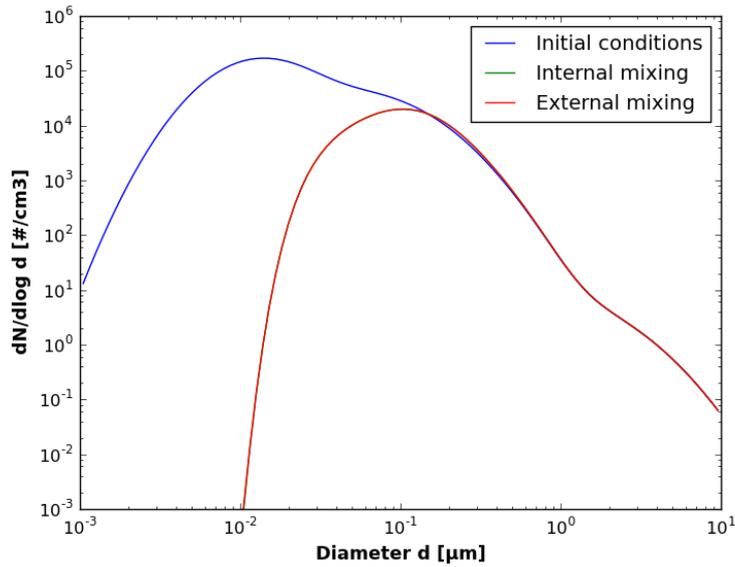


FIGURE 2.7 – Simulation of coagulation for urban conditions : initial number distribution and after 12 h of simulation.

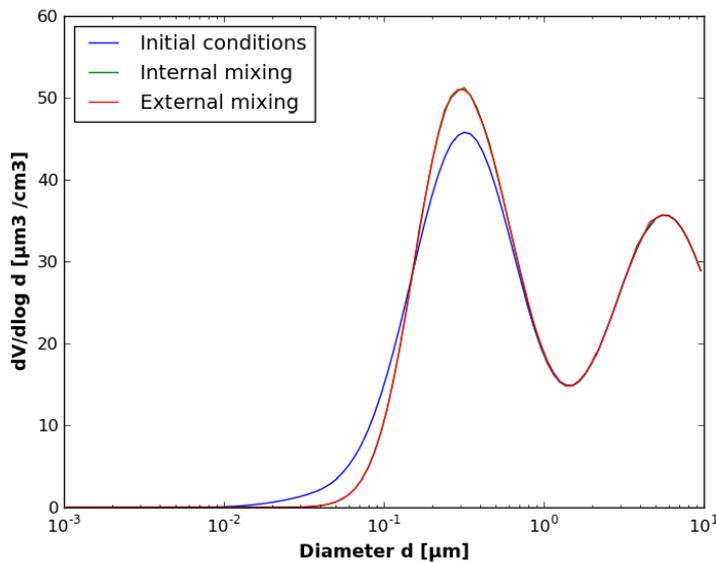


FIGURE 2.8 – Simulation of coagulation for urban conditions : initial volume distribution and after 12 h of simulation.

Coagulation leads to a mixture of particles. Figure 2.9 represents the particle population as a function of diameter and the fraction of species 2 at the start of the simulation and after 12 h of simulation. Initially, particles are not mixed : they are made only of either pure species 1 or pure species 2. After 12 h of simulation, the shape of the particle distribution has been shifted in two directions : first, the diameters have increased as in the internally mixed case, second, particles became

mixed. The mixing is negligible for 61% of particles, for which the fraction of the main species is more than 90%. However, for 39% of particles, mixing is not negligible and the fraction of the main species is less than 90%. Only 6% are completely mixed with the fraction of species 1 or 2 between 40% and 50%. The importance of mixing varies with the particle diameter. For example, for particles with a mean diameter of  $0.1 \mu\text{m}$  and  $0.3 \mu\text{m}$ , the mixing is negligible for 55% and 78% of particles, respectively.

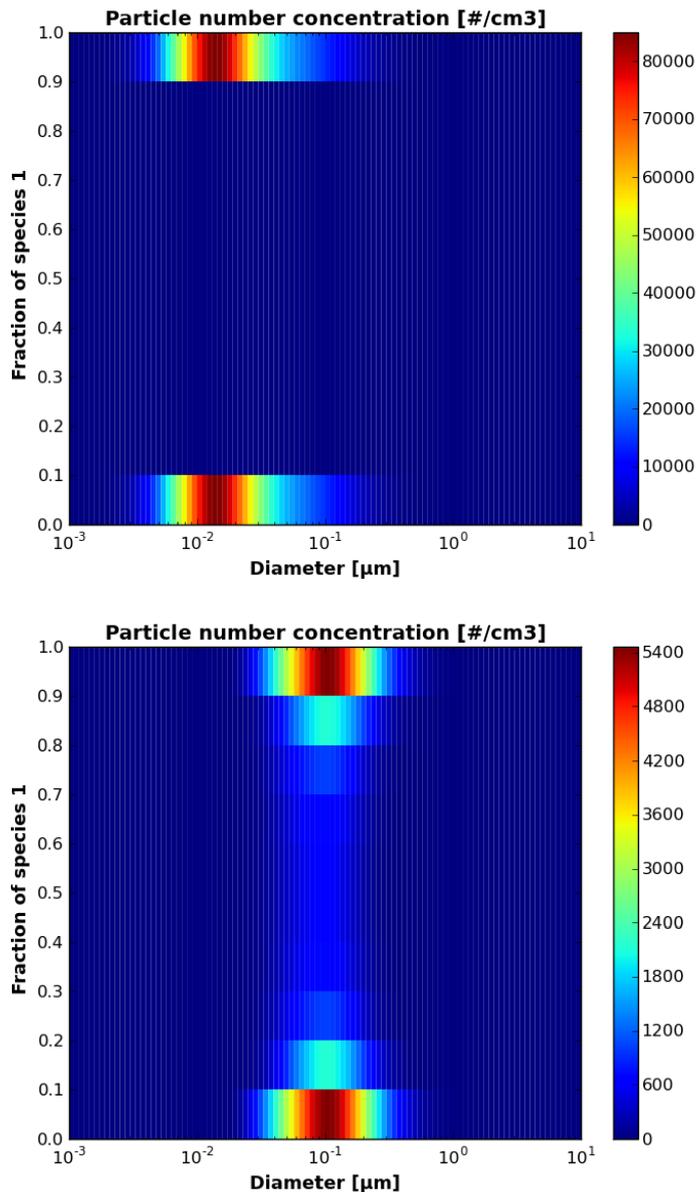


FIGURE 2.9 – Distribution of externally-mixed particles : particle number concentration as a function of diameter and fraction of species 1. Initial conditions (upper panel) and after 12 h simulation (lower panel).

To be able to easily compare the mixing of particles composed of two, three or four different species, simulations are performed by discretizing the size distribu-

tion between  $0.001 \mu\text{m}$  and  $10 \mu\text{m}$  with 10 sections, and the mass fractions with 3 sections :  $[0, 0.3, 0.7, 1]$ . Initially, as shown in Figure 2.10 for the simulation with 2 species, Figure 2.11 for the simulation with 3 species and Figure 2.12 for the simulation with 4 species, the particles are assumed not to be mixed, i.e., to be made exclusively of one species. As the mass fraction is discretized, the mass fraction of non-mixed particles is assumed to be between 0.7 and 1 for one species, while the mass fractions of the other species are between 0 and 0.3. Initially, the number concentration is equally distributed between the species (non-mixed particles). After 12 h of simulation, significant mixing occurs. Mixed particles are those for which the mass fraction of at least one species is between 0.3 and 0.7. In the case of 2 species, most particles are not mixed and about 22% are mixed. As already noted before, the importance of mixing varies with the particle diameter. In the case of 3 and 4 species, 29% and 35% of particles are mixed after 12 h. Mixing increases with the number of species, because the probability for a particle to coagulate with a particle of different composition increases. Mixing is more efficient in the first 6 h of the simulations than in the last 6 h, because the coagulation rate is faster when the number concentrations are higher at the beginning of the simulation. For 2 species, 17% are mixed after 6 h against 22% after 12 h. For 3 species, 22% are mixed after 6 h against 29% after 12 h. For 4 species, 27% are mixed after 6 h against 35% after 12 h. As the different species are assumed to have the same density, the time evolution of the mixing efficiency is similar between the simulations with 2, 3 and 4 species. Compared to the amount of mixing at the end of the 12 h simulation, about 77% of the mixing has already occurred after 6 h.

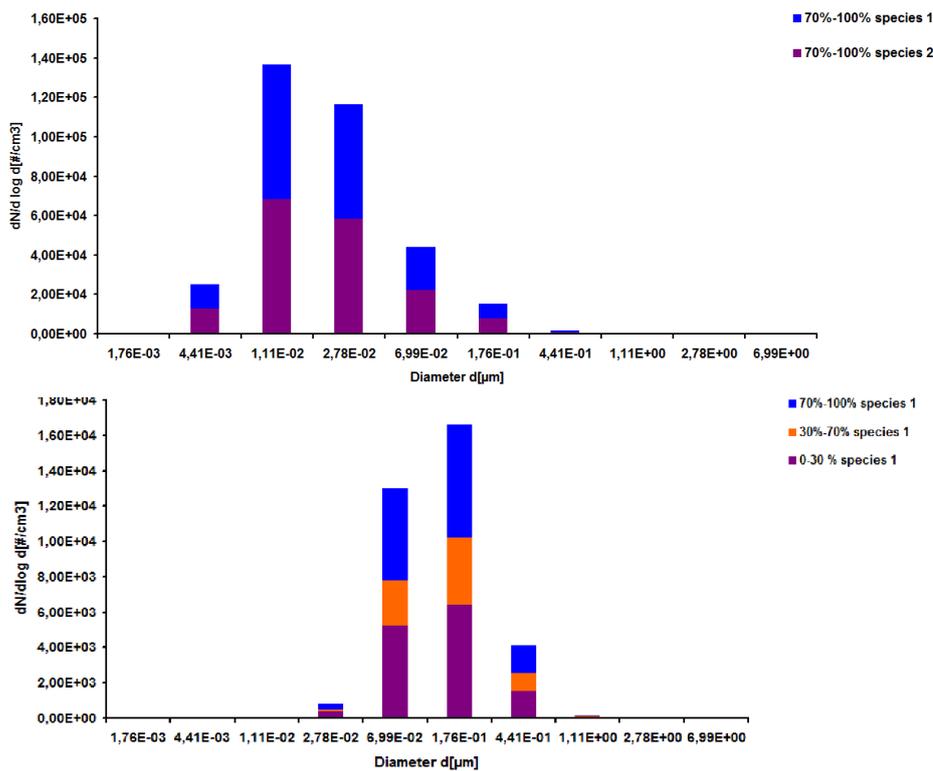


FIGURE 2.10 – Distributions of externally-mixed particles for the case of 2 components : particle number concentration as a function of diameter for particles of different chemical composition. Initial conditions (upper panel) and after 12 h of simulation (lower panel).

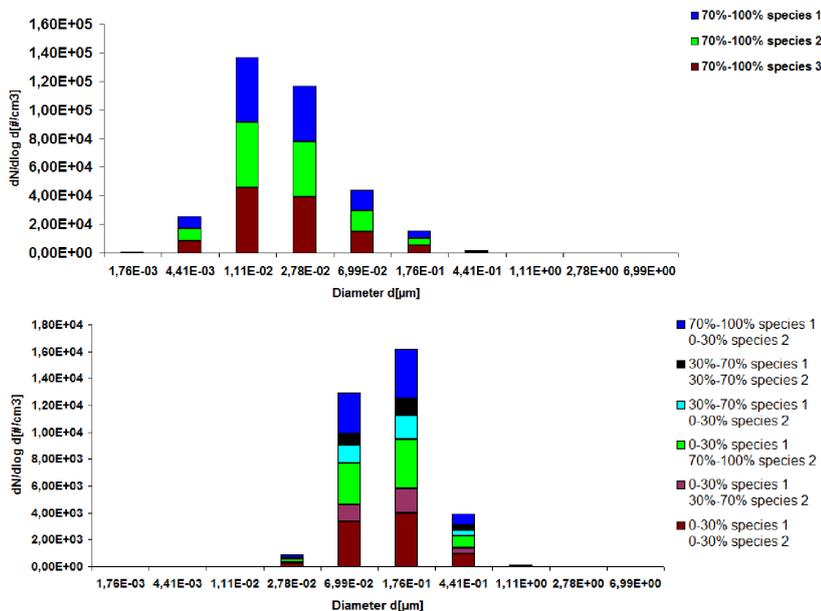


FIGURE 2.11 – Distributions of externally-mixed particles for the case of 3 components : particle number concentration as a function of diameter for particles of different chemical composition. Initial conditions (upper panel) and after 12 h of simulation (lower panel).

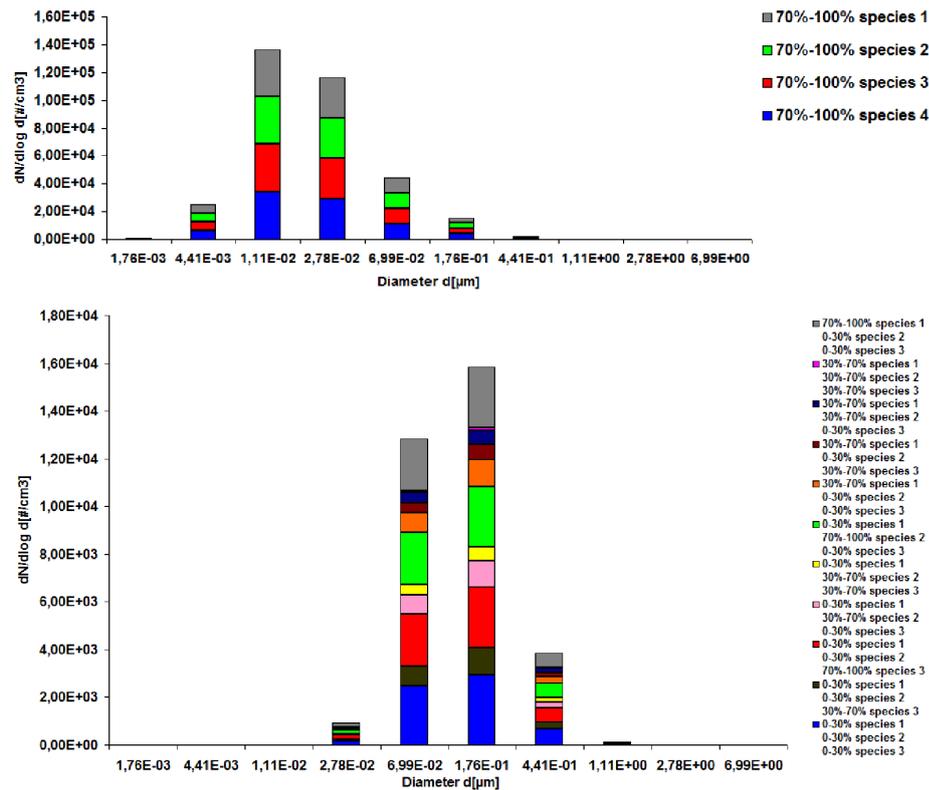


FIGURE 2.12 – Distributions of externally-mixed particles for the case of 4 components : particle number concentration as a function of diameter for particles of different chemical composition. Initial conditions (upper panel) and after 12 h of simulation (lower panel).

## 2.5 Conclusion

The discretization of the fundamental dynamic equation for Brownian coagulation of externally mixed particles has been presented. Both size distribution and mass fraction of particle chemical components are discretized. The method developed here allows one to model the mixing dynamics : particles are not either mixed or unmixed, but they can be partially mixed as represented by the mass fraction of particle chemical components. The temporal evolution of mass fractions is computed with coagulation interaction coefficients that depend both on the mass fraction and on the mass of particles.

The model has been validated by comparison to internally mixed simulations, where only the size distribution of particles is discretized. In the internally mixed simulations, one size section corresponds to a single chemical composition. If the chemical components have the same density, for any given size section, the sum over mass fraction sections of number and mass concentrations of externally mixed particles is equal to the number and mass concentrations of internally mixed particles.

Initially, the number concentration is equally distributed between the non-mixed particles made of the different species considered in the simulation. With

urban-type initial conditions and two different species, after 12 h of simulations, the mixing is negligible for 61% of particles, for which the fraction of the main species is more than 90%. The importance of mixing varies with the particle diameter. Mixing increases with the number of species, because the probability for a particle to coagulate with a particle of different composition increases.

## 2.6 Appendix

### 2.6.1 Glossary

Symbol	Unit	
$t$	[s]	Time
$n$	$[m^{-3} \cdot \mu g^{-1}]$	Number distribution of particles
$s_m$		Number of mass sections
$s_f$		Number of mass fraction sections
$s_c$		Number of chemical components
$m$	$[\mu g]$	Total particle mass
$u$	$[\mu g]$	Total particle mass
$v$	$[\mu g]$	Total particle mass such as $v = m - u$
$m_c$	$[\mu g]$	Particle mass of the chemical component $c$
$q_c$	$[\mu g \cdot m^{-3} \cdot \mu g^{-1}]$	Mass distribution of the chemical component $c$
$F_c$	[0, 1]	Mass fraction of component $c$ in a particle of total mass $m$
$g_c$	[0, 1]	Mass fraction of component $c$ in a particle of total mass $u$
$h_c$	[0, 1]	Mass fraction of component $c$ in a particle of total mass $v$
$G$		Coagulation gain term
$P$		Coagulation loss term
$K(u, v)$	$[m^3 \cdot s^{-1}]$	Coagulation kernel between particles of masses $u$ and $v$
$K_{l_1 l_2}$	$[m^3 \cdot s^{-1}]$	Approximation of the coagulation kernel between sections $l_1$ and $l_2$
$R_{l_1 l_2}^k$	[0, 1]	Partition coefficient between mass sections
$R_{j_1 j_2, l_1, l_2}^{ik}$	[0, 1]	Partition coefficient between mass sections and mass fraction sections

TABLE 2.2 – Glossary of the different terms.

$\vec{m}$	$[\mu g \cdot \mu g^{-1}]$	$[m_1, \dots, m_{s_c-1}] =$ Mass distribution of all chemical components
$N_{i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k$	$[m^{-3}]$	Number concentration of particles of discrete size section $k$ and mass fractions $i_1, \dots, i_{s_c-1}$
$Q_{c, i_1, \dots, i_{s_c-1}}^k$	$[\mu g \cdot m^{-3}]$	Mass concentration of chemical component $c$ for particles of discrete size section $k$ and mass fractions $i_1, \dots, i_{s_c-1}$
$m_k^-, m_k^+$	$[\mu g]$	Bounds of size section $k$
$f_{i_1}^-, f_{i_1}^+$		Bounds of mass fraction section $i_1$
$l_1, l_2$		Indexes on size sections for 2 coagulating particles
$j_1, j_2$		Indexes on mass fraction sections for 2 coagulating particles
$L_{l_1}, L_{l_2}$	$[m]$	Widths of size sections $l_1, l_2$
$L_{f_{j_1}}, L_{f_{j_2}}$	$[m]$	Widths of mass fraction sections $j_1, j_2$

TABLE 2.3 – Glossary of the different terms.

### 2.6.2 Discretization of the mass fraction (gain term) in the case of 2 chemical components

In the evolution Equation (2.22), although it is straightforward to discretize the loss term  $P_i(m, t)$ , i.e., to write it as a function of  $N_i(m, t)$ , the gain term cannot be directly discretized. In  $\tilde{G}_i(u, m, t)$ , the variable of integration  $dF_c$  does not correspond to the mass fractions of the coagulating particles ( $g_c$  and  $h_c$ ). Therefore, in the term  $\tilde{G}_i(u, m, t)$ , we make the change of variable  $(f_c, F_c) \mapsto (f_c, g_c)$

$$dg_c dF_c = |\det J| dg_c dh_c \quad (2.61)$$

where  $J$  is the Jacobian matrix

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial g_c}{\partial g_c} & \frac{\partial g_c}{\partial h_c} \\ \frac{\partial F_c}{\partial g_c} & \frac{\partial F_c}{\partial h_c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{u}{m} & \frac{m-u}{m} \end{pmatrix} \implies |\det J| = \frac{m-u}{m} \quad (2.62)$$

and  $F_c = g_c \frac{u}{m} + h_c \frac{m-u}{m}$ .

After the change of variable, the term  $\tilde{G}_i(u, m, t)$  may be written as

$$\tilde{G}_i(u, m, t) = \left( \frac{m-u}{m} \right) \int_0^1 \int_0^1 E^i(g_c, h_c, u, m) n(u, g_c, t) n(m-u, h_c, t) dg_c dh_c \quad (2.63)$$

where

$$E^i(g_c, h_c, u, m) = \begin{cases} 1 & \text{if } f_i^- \leq \frac{ug_c + uh_c}{m} \leq f_i^+ \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2.64)$$

$\tilde{G}_i(u, m, t)$  can now be written depending on the discretized number concentration for the mass fractions

$$\tilde{G}_i(u, m, t) = \left(\frac{m-u}{m}\right) \sum_{j_1=1}^{s_f} \sum_{j_2=1}^{s_f} \int_{f_{j_1}^-}^{f_{j_1}^+} \int_{f_{j_2}^-}^{f_{j_2}^+} E^i(g_c, h_c, u, m-u) n(u, g_c, t) n(m-u, h_c, t) dg_c dh_c \quad (2.65)$$

and assuming the number concentration constant over any mass fraction section (Equation (2.21)), we have

$$\tilde{G}_i(u, m, t) = \left(\frac{m-u}{m}\right) \sum_{j_1=1}^{s_f} \sum_{j_2=1}^{s_f} K(u, m-u) E_{j_1 j_2}^i(u, m-u) N_{j_1}(u, t) N_{j_2}(m-u, t) \quad (2.66)$$

with

$$E_{j_1 j_2}^i(u, m) = \frac{1}{L_{f_{j_1}} L_{f_{j_2}}} \int_{f_{j_1}^-}^{f_{j_1}^+} \int_{f_{j_2}^-}^{f_{j_2}^+} E^i(g_c, h_c, u, m) dg_c dh_c \quad (2.67)$$

$E_{j_1 j_2}^i(u, m)$  is a coefficient which represents the mixture of the compositions by coagulation.

Replacing the Equation (2.66) for  $\tilde{G}_i(u, m, t)$  in Equation (2.24), we obtain :

$$G_i(m, t) = \sum_{j_1=1}^{s_f} \sum_{j_2=1}^{s_f} \int_0^m K(u, m-u) E_{j_1 j_2}^i(u, m-u) N_{j_1}(u) N_{j_2}(m-u) du \quad (2.68)$$

### 2.6.3 Discretization of the mass (gain term) in the case of 2 chemical components

In Equation (2.30), although it is straightforward to discretize the loss term  $P_i^k(m, t)$ , i.e., to write it as a function of  $N_i^k(m, t)$ , the gain term cannot be directly discretized. In  $\tilde{G}_i^k(u, m, t)$ , the variable of integration  $m$  does not correspond to the mass of the coagulating particles ( $u$  and  $v = m - u$ ). Therefore, in Equation (2.31) for  $\tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t)$ , we make the change of variable  $(m, u) \mapsto (v, u)$

$$du dm = |\det(J)| du dv \quad (2.69)$$

where  $J$  is the Jacobian matrix

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial m}{\partial v} & \frac{\partial m}{\partial u} \\ \frac{\partial u}{\partial v} & \frac{\partial u}{\partial u} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \implies |\det(J)| = 1 \quad (2.70)$$

After the change of variable, we obtain

$$\tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t) = \int_{m_0}^{m_k^+} \int_{m_0}^{m_k^+} K(u, v) E^k(u, v) E_{j_1 j_2}^i(u, m) N_{j_1}(u, t) N_{j_2}(m-u, t) du dv \quad (2.71)$$

with

$$E^k(u, v) = \begin{cases} 1 & \text{if } m_k^- \leq u + v \leq m_k^+ \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (2.72)$$

After discretizing the integrals along  $[m_0, m_k^+]$  of Equation (2.71) into sections, we obtain

$$\tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t) = \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k \int_{m_{l_1}^-}^{m_{l_1}^+} \int_{m_{l_2}^-}^{m_{l_2}^+} K(u, v) E^k(u, v) E_{j_1 j_2}^i(u, m) N_{j_1}(u, t) N_{j_2}(v, t) du dv \quad (2.73)$$

Approximating the number concentration by its average value on the section as in Equation (2.33), Equation (2.31) is finally discretized as follows

$$\tilde{G}_i^k(j_1, j_2, t) = \sum_{l_1=1}^k \sum_{l_2=1}^k K_{l_1 l_2} R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{i k} N_{j_1}^{l_1}(t) N_{j_2}^{l_2}(t) \quad (2.74)$$

with the coagulation kernel approximated by its averaged value over each set of sections

$$\forall m \in [m_{l_1}^-, m_{l_1}^+] \times [m_{l_2}^-, m_{l_2}^+] , \quad K(u, v) \simeq K_{l_1 l_2} \quad (2.75)$$

and  $R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{i k}$  the partition coefficients

$$R_{(j_1, l_1), (j_2, l_2)}^{i k} = \frac{1}{L_1 L_2} \int_{m_{l_2}^-}^{m_{l_2}^+} \int_{m_{l_1}^-}^{m_{l_1}^+} E_{j_1, j_2}^i(u, m) E^k(u, v) du dv \quad (2.76)$$

## 2.6.4 Hit and miss Monte Carlo method

---

**Algorithm 1** Hit and miss Monte Carlo method.

---

Loop on every couple of generalized section couples  $(i_1, i_2)$

**for**  $i_1 = 1$  to  $N_g$  **do**

**for**  $i_2 = 1$  to  $N_g$  **do**

    Initialize partition coefficients :  $\forall i, R_{i_1, i_2}^i \leftarrow 0$

    Monte Carlo loop.

**for**  $q = 1$  to  $N$  **do**

      Random selection of a particle  $p_1^q$  in generalized section  $i_1 = (l_1, j_1)$

      Random selection of a particle  $p_2^q$  in generalized section  $i_2 = (l_2, j_2)$

      Compute size and composition of newly coagulated particle  $p_1^q + p_2^q$

**for**  $i = 1$  to  $N_g$  **do**

**if**  $p_1 + p_2 \in$  section  $i$  **then**

          Update coefficient :  $R_{i_1, i_2}^i \leftarrow R_{i_1, i_2}^i + 1$

          Break loop on  $i$

**end if**

**end for**

**end for**

    Normalize partition coefficients :  $\forall i, R_{i_1, i_2}^i \leftarrow \frac{R_{i_1, i_2}^i}{N}$

**end for**

**end for**

---



# Chapitre 3

## Mise en évidence de l'hétérocoagulation

### 3.1 Introduction

Le développement du modèle de coagulation en mélange externe a fait l'objet du premier chapitre, ainsi qu'une première validation par rapport au mélange interne. Dans cette partie, nous présentons le travail expérimental effectué dans le but d'obtenir des données de mesures susceptibles d'être validantes en mélange externe.

En effet, s'il existe aujourd'hui des données de mesure résolues en taille, il n'y en a pas encore qui différencient la granulométrie suivant la composition chimique pour une même classe de taille. Le protocole d'expérience ainsi envisagé consiste à reproduire le mélange progressif par coagulation de deux populations de particules de natures distinctes et de mesurer au cours du temps la concentration en nombre de particules suivant leur taille et leur composition, c'est-à-dire la fraction massique d'un des composants. On désigne par hétérocoagulation la coagulation entre les deux natures de particules, par opposition à l'homocoagulation d'une espèce sur elle-même.

La coagulation a déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales qui ont principalement pour but de vérifier les paramétrisations théoriques de la coagulation dans différents cas de figure : taux de coagulation brownien, turbulent ou laminaire, en monodispersé (Olivier et al. [1992]) ou polydispersé (Fuchs and Sutugin [1965]), évolution et auto-similarité de la granulométrie (Dekkers et al. [2002]; Seipenbusch et al. [2008]; Wang et al. [2010]), l'effet des forces de van der Waals (Burtscher and Schmidt-Ott [1982]), des forces électrostatiques (Devir [1967]; Maisels et al. [2002]), de la non-sphéricité des particules (Katzner et al. [2001]; Maisels et al. [2002]), ou la compétition entre coagulation et d'autres processus comme la nucléation (Lesniewski and Friedlander [1998]), la condensation (Alonso et al. [1999]), la diffusion (Delattre and Friedlander [1978]) et le dépôt sur les parois (Park et al. [2001]). Dans ce dernier cas, la concentration en nombre des particules est souvent choisie de l'ordre de  $10^3 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ , de sorte à négliger la coagulation.

Dans ces expériences, la méthode de génération des particules, leur nature et

le type de réacteur sont des points essentiels. Pour ce dernier, il s'agit soit d'une chambre, aux dimensions en général assez réduites (de l'ordre du mètre cube), dans laquelle les particules se diffusent librement<sup>1</sup>, ce qui assure l'homogénéisation, soit d'un tube dans lequel on maintient un écoulement d'air, laminaire ou turbulent suivant l'étude.

La génération des particules se fait le plus souvent par une méthode d'évaporation et recondensation : le constituant des particules, à l'état liquide ou solide<sup>2</sup>, est chauffé jusqu'à évaporation (ou sublimation), la vapeur est ensuite refroidie en se mélangeant à un gaz porteur (de l'azote ou de l'air propre) et se condense sous la forme de particules fines. Cette technique permet de générer des particules de toute nature : NaCl (Fuchs and Sutugin [1965]; Kim et al. [2003]), dioctyl phthalate (DOP) (Devir [1967]), acide oléique (Park et al. [2001]), silicium et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Dekkers et al. [2002]), PbS et Ag (Maisels et al. [2002]), dibutyl phthalate (DBP) (Lesniewski and Friedlander [1998]), Pt et di-éthyl-hexyl-sébacate (DEHS) (Seipenbusch et al. [2008]). Cette méthode a aussi l'avantage de produire une distribution très étroite ou très large selon le mode opératoire. Il existe d'autres méthodes de génération : par nébulisation (Wang et al. [2010]; Kim et al. [2003]), pour des constituants solubles ou liquides à température ambiante et par arc électrique ou fil chaud (Burtscher and Schmidt-Ott [1982]; Katzer et al. [2001]), pour des particules de carbone ou métalliques. L'inconvénient de tous ces générateurs est de produire des particules chargées électriquement. Aussi, les particules sont-elles souvent passées par un neutraliseur (source radioactive de Kr-85) pour éviter des effets électrostatiques. La coagulation des particules issues de la combustion des cigarettes ont aussi étudiées (Robinson and Yu [1999]). On rencontre parfois des micro-sphères de polystyrène, mais uniquement à des fins de calibrage d'appareil (Olivier et al. [1992])

La plupart de ces expériences ne mettent en jeu qu'un seul type de particules, très peu s'intéressent à la coagulation de deux natures différentes, citons néanmoins Okuyama et al. [1985]; Kim et al. [2003] qui utilisent respectivement les couples d'espèces ZnCl<sub>2</sub>-NaCl et acide oléique-NaCl pour évaluer le taux d'hétérocoagulation. Les modes opératoires sont cependant différents, Okuyama et al. [1985] utilisent un tube d'écoulement laminaire et génèrent les particules par évaporation et recondensation, ce qui leur permettent de travailler avec des distributions très fines, tandis que Kim et al. [2003] génèrent des distributions polydispersées par nébulisation dans une chambre. Cependant, aucun des deux ne s'intéresse à l'évolution du mélange des particules.

C'est bien ici notre objectif, et celui-ci pose de multiples questions, tant sur le choix des natures des particules, sur la taille du réacteur, la méthode d'ensemencement de celui-ci, la durée de l'expérience et sur les appareils de mesures à utiliser. Dans tous les cas, l'objectif impose de générer les particules en nombre suffisant pour observer la coagulation en l'espace de quelques heures et limite le choix des deux natures de particules : elles doivent être chimiquement différenciables avec les appareils de mesures utilisés et ne pas interagir autrement que par coagulation.

<sup>1</sup>La diffusion est parfois aidée d'un ventilateur.

<sup>2</sup>à température ambiante.

Dans ce chapitre, nous commençons par détailler les réacteurs, matériels de mesures et de générations de particules dont nous avons pu disposer. Ensuite, nous détaillons l'élaboration du protocole expérimental, qui est en grande partie contraint par les moyens disponibles. Enfin, nous présentons des comparaisons modèle/mesures à partir des expériences menées dans la chambre CESAM du LISA et le réacteur de l'INERIS.

## 3.2 Chambres et matériels disponibles

Nous nous sommes tournés vers deux réacteurs : une chambre de petit volume de l'INERIS (DRC/DECI/NOVA) et la chambre de grand volume CESAM du LISA, qui ont chacune leurs avantages et inconvénients. Pour observer l'hétérocoagulation dans la chambre, on s'est orienté vers deux types d'analyses : la mesure de la granulométrie et l'analyse microscopique élémentaire des particules formées.

### 3.2.1 Chambre INERIS

L'INERIS dispose d'une chambre en plexiglas de forme cubique, d'un volume de 85 litres. Cette petite taille est idéale pour effectuer des tests d'émission de particules et assurer la répétabilité de la méthode d'ensemencement. En revanche, le dépôt des particules sur les parois n'est pas négligeable du fait des charges électrostatiques du plexiglas.



FIGURE 3.1 – Chambre de dispersion en plexiglas.

### 3.2.2 Chambre CESAM

Le LISA dispose d'une chambre de simulation atmosphérique dédiée à l'étude des processus atmosphériques multiphasiques tels que la formation des aérosols secondaires ou la réactivité des composés gazeux en phase nuageuse.

Il s'agit d'une enceinte de forme cylindrique en acier inoxydable d'un volume de  $4.2 \text{ m}^3$  (cf. photo 3.2), évacuable, c'est-à-dire étanche et munie de deux dispositifs de pompage successifs permettant d'y faire un vide secondaire. Ce dernier dispositif permet d'éviter les éventuels effets de mémoire persistante d'une expérience à l'autre. La pression, l'humidité relative de l'air et la luminosité dans la chambre sont contrôlables, ce qui permet de réaliser des expériences dans différents types d'environnements atmosphériques. En outre, le matériau de la chambre et sa dimension rendent généralement le dépôt des particules aux parois négligeable. L'homogénéité des masses d'air dans ce grand volume est assurée par un ventilateur tournant à vitesse réduite, c'est-à-dire qu'il génère le moins de turbulences possibles. On se réfère à Wang et al. [2011] pour une description plus détaillée de cette chambre.



FIGURE 3.2 – La chambre CESAM

### 3.2.3 Génération des particules par nébulisation

Il existe différents générateurs suivant le type de particules que l'on veut émettre : particules métalliques, de carbone, poussières, sels minéraux ou composés organiques. Le procédé le plus simple est la nébulisation. Celui-ci produit des par-

ticules solides ou liquides à partir d'éléments chimiques solubles. La figure 3.3 représente le schéma d'ensemble d'un générateur par nébulisation (modèle 3076 de TSI), tel qu'utilisé dans nos expériences. On en détaille le fonctionnement.

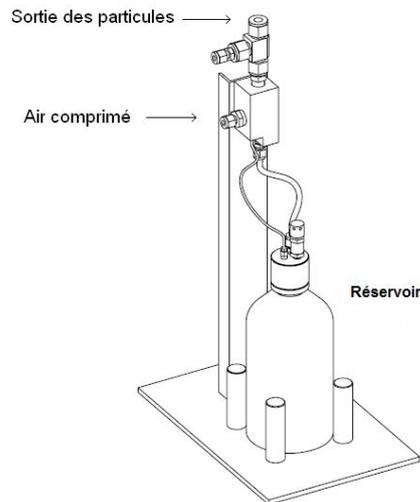


FIGURE 3.3 – Vue d'ensemble d'un nébuliseur modèle 3076 TSI

Une solution est préparée, par exemple 100 grammes de bromure de sodium dans 1 litre d'eau osmosée, et mise dans le réservoir (cf. figure 3.3). De l'air comprimé se propage à travers un orifice pour former un jet à haute vitesse (cf. figure 3.4). Ce débit d'air comprimé, de l'ordre du litre par minute, crée une dépression qui aspire le liquide jusqu'au niveau du jet d'air. Le liquide va ensuite être transformé en fines gouttelettes au contact avec l'air comprimé.

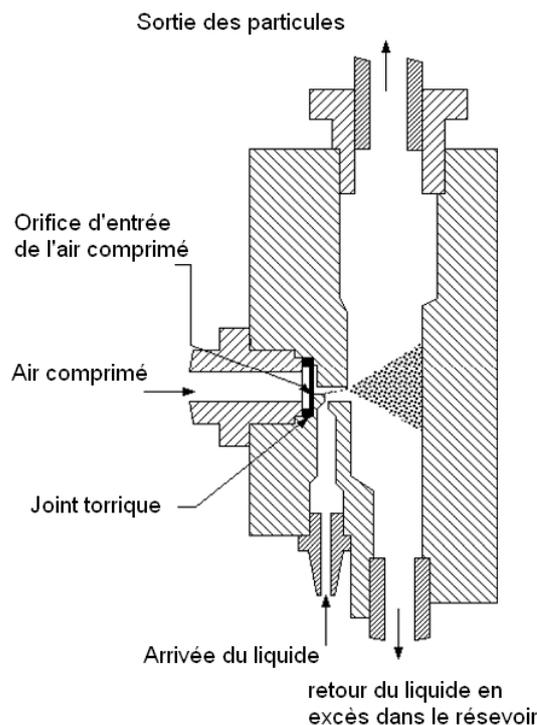


FIGURE 3.4 – Schéma de principe du nébuliseur

Les plus grosses gouttes sont éliminées par dépôt sur la paroi, puis retournent dans le réservoir. Les plus fines quittent le nébuliseur par la sortie située sur le haut de l'appareil, les aérosols se présentent alors sous forme de gouttes, composées de l'espèce chimique et du solvant utilisé. Lorsque la solution est aqueuse et que l'on souhaite émettre des particules sèches, le flux de particules en sortie du nébulisateur est redirigé vers un tube (cf. photo 3.5) rempli de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , ou gel de silice, une matière hygroscopique qui capte l'humidité des particules.



FIGURE 3.5 – Nébuliseur avec un sécheur

L'intérêt de ce type de générateur est d'être relativement facile à mettre en œuvre, et également de pouvoir modifier dans une certaine mesure le diamètre moyen et le nombre de particules générées en jouant sur la concentration du soluté. En effet, la taille des gouttelettes générées par le nébuliseur dépend du niveau de concentration de la solution utilisée. Si celle-ci est très concentrée, les gouttelettes donnent, par séchage, un cristal de sel plus gros qu'avec une solution diluée. Néanmoins, on ne dispose d'aucun contrôle de la granulométrie des particules générées, sauf à les sélectionner avec un SMPS, dont les diamètres s'étendent de quelques nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres. Le débit d'air du nébuliseur est de l'ordre de 2 litres par minute.

### 3.2.4 Mesure de la granulométrie par SMPS

Le granulomètre SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) fournit un nombre de particules par gamme de taille, d'un diamètre allant de 3-5 à 1000 nanomètres. Le principe de fonctionnement du SMPS est le suivant.

A l'entrée du SMPS, les particules passent par un neutraliseur (source radioactive Kr-85) dont le rôle est de retirer les charges électriques que les particules pourraient porter avant d'entrer dans l'appareil. Elles sont ensuite électriquement chargées par fixation d'ions bipolaires créés par une source radioactive. Les particules passent ensuite par une colonne DMA (Differential Mobility Analyser) qui sélectionne les particules d'une taille donnée, on parle de canal, en fonction de leur mobilité sous l'effet d'un champ électrique, grâce à la charge ionique précédemment acquise. Les particules sélectionnées sont envoyées ensuite vers un compteur de particules CNC (Condensation Nucleus Counter). Sur la photo 3.6, on distingue le classificateur électrostatique avec sa colonne DMA et le compteur de particules.

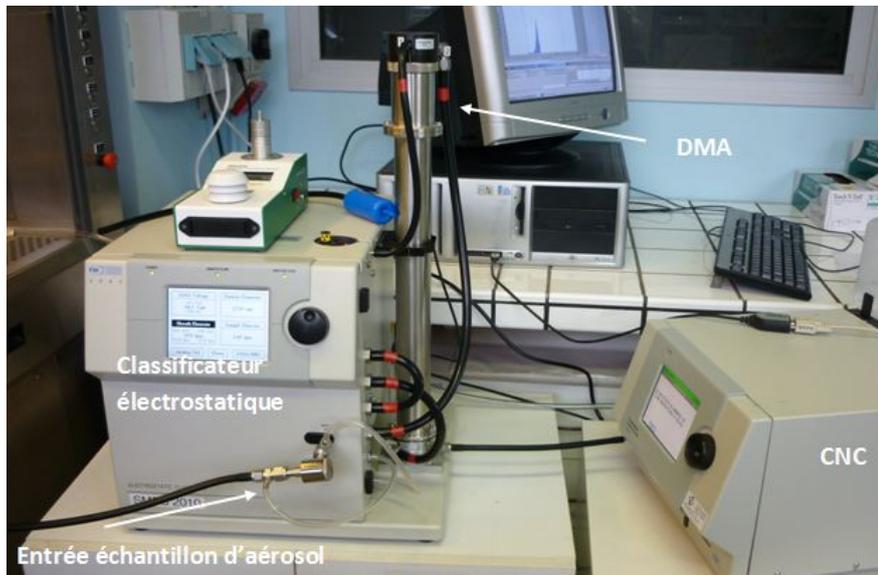


FIGURE 3.6 – Graphique d'un SMPS utilisé à l'INERIS

Le calcul final du nombre de particules s'effectue à partir du nombre de particules détectées par le CNC, de la fonction de transfert du DMA et de la loi de charge électrique. Ce calcul final est assuré par le logiciel AIM (Aerosol Instrument Manager), qui fournit également une estimation de la distribution en masse ou en surface avec les hypothèses de sphéricité des particules et de densité constante.

Le SMPS a deux utilisations possibles. Il permet d'une part de scanner l'ensemble des canaux pour obtenir la distribution granulométrique et d'autre part, de sélectionner un canal particulier, fixé par l'utilisateur, d'une source polydispersée de particules, à des fins d'ensemencement d'un réacteur.

Les captures d'écran 3.7 et 3.8 du logiciel AIM donnent un exemple des deux usages du SMPS. La première capture représente le scan d'une distribution poly-

dispersée de particules, générée par nébulisation de KBr. Elle s'étend de 5 à plus de 100 nanomètres et présente un pic à 17.5 nm.

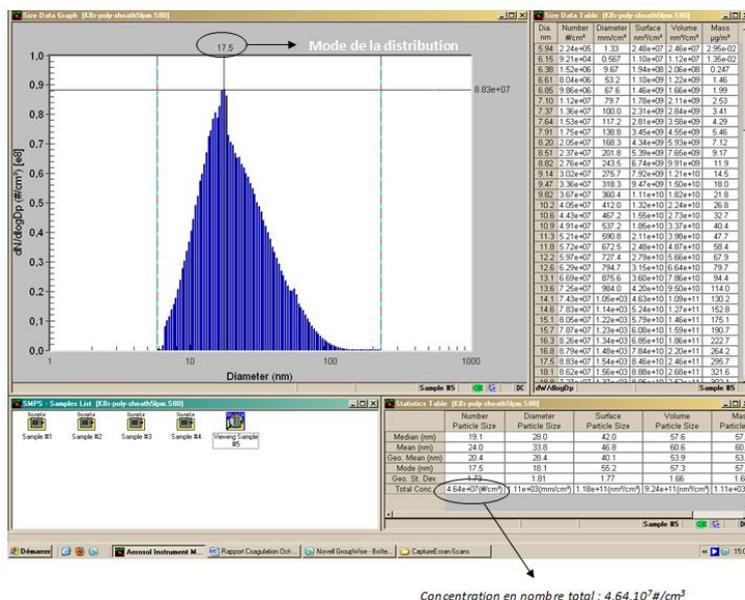


FIGURE 3.7 – Visualisation des données du SMPS par le logiciel AIM : génération du KBr en polydispersé

La seconde capture 3.8 représente un scan d'une distribution monodispersée de particules, après sélection avec un autre SMPS des particules de 100 nm de diamètre. Le spectre des tailles est donc beaucoup plus resserré que pour une distribution polydispersée. A côté du pic principal, on observe un pic secondaire de plus faible importance, autour de 200 nm. Il s'agit d'un artefact, appelé effet multichargés, du SMPS servant à la sélection des particules.

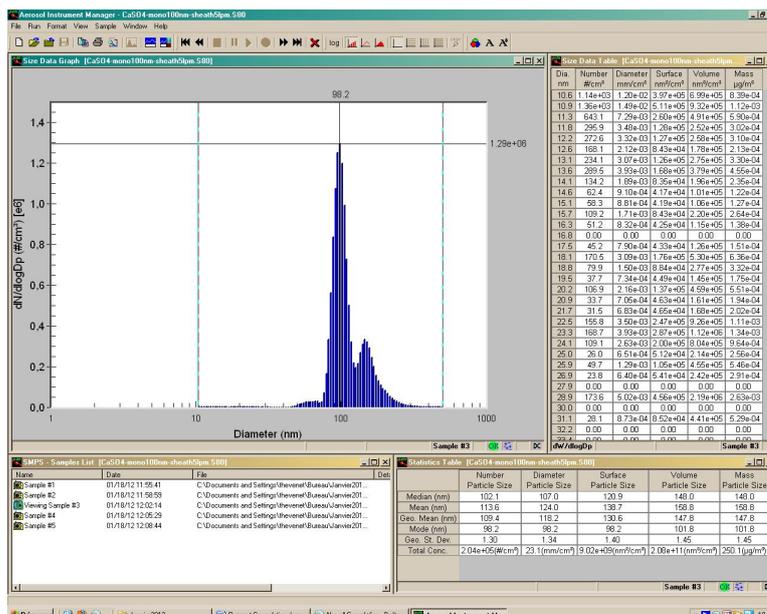


FIGURE 3.8 – Visualisation des données du SMPS par le logiciel AIM : génération du CaSO<sub>4</sub> en monodispersé

Il faut garder à l'esprit que la granulométrie obtenue dépend du principe de sélection des particules, ici leur mobilité dans un champ électrique, elle ne serait pas la même que celle obtenue avec une méthode optique. Pour cette raison, les diamètres représentatifs des canaux sont appelés diamètres de mobilité.

L'opération de scan des différents canaux n'est pas instantanée dans la mesure où l'opération de comptage doit s'effectuer successivement sur chaque canal. Elle prend deux minutes avec 105 canaux répartis entre 20 et 851 nanomètres.

Lorsque le SMPS est utilisé pour obtenir une distribution monodispersée, le débit d'air du SMPS devient un paramètre important à prendre en compte pour la durée d'ensemencement de la chambre. Il est de 2 litres par minute, le même débit que le nébuliseur.

### 3.2.5 Analyses aux microscopes MEB et MET

Il existe deux types de microscopes électroniques : le microscope électronique à balayage (MEB, cf. photo 3.9) et le microscope électronique en transmission (MET). Le premier consiste à projeter un faisceau d'électron sur un objet préalablement recouvert d'une fine couche d'or, les électrons secondaires émis sont recueillis et permettent d'obtenir une image de la surface de l'objet. Pour le MET, on effectue d'abord une coupe ultra-fine de l'objet, qui est traversé par le faisceau d'électron. Celui-ci est ensuite agrandi pour former une image. On peut ainsi visualiser l'intérieur de l'objet.

Les deux techniques mises en jeu sont généralement complémentaires, notamment quant au spectre de taille qu'ils sont capables d'observer, le MET dispose en général d'un plus grand pouvoir grossissant et d'une meilleure résolution, pouvant descendre jusqu'au nanomètre. Il est ainsi possible de voir même les plus petites des particules générées.

Plus concrètement, les microscopes électroniques produisent des photos à différentes échelles du filtre sur lesquels les particules ont été recueillies, à l'issue de leur passage dans le réacteur. Il est ainsi possible de compter les particules<sup>3</sup> suivant leur taille et d'obtenir une granulométrie directe, au contraire des méthodes de comptage plus classiques qui reposent sur la mobilité ou les propriétés optiques des particules.

Les appareils de microscopie sont également capables d'effectuer une analyse chimique élémentaire des objets par spectrométrie. On peut ainsi déterminer pour chaque particule indépendamment l'une de l'autre la nature des atomes présents, ce qui s'avère très pertinent pour ce que nous souhaitons mettre en évidence, à savoir des particules de même taille, mais de compositions élémentaires différentes. Cette fonction est assurée par le cylindre de gauche sur la photo 3.9.

---

<sup>3</sup>Éventuellement en s'aidant d'un logiciel photo.



FIGURE 3.9 – Microscope électronique à balayage

Néanmoins, il y a certaines limitations à l'emploi et quant aux conclusions que l'on peut tirer des analyses par microscope. En effet, les microscopes électroniques opèrent en envoyant un faisceau d'électron sur les objets que l'on souhaite regarder, ce qui provoque leur échauffement, voire l'évaporation des composés les plus volatils de l'objet, ou tout simplement leur destruction. L'action du faisceau d'électron se fait aussi dans un vide poussé qui peut provoquer la sublimation des particules.

Ensuite, le filtre ne peut être examiné en son entier, seuls certains points sont utilisés pour déterminer la granulométrie et la composition chimique élémentaire de l'ensemble du filtre, d'où une erreur statistique. Pour cette raison, on parle de granulométrie semi-quantitative, par rapport aux appareils de comptage plus classiques.

### 3.3 Élaboration du protocole expérimental

Dans cette partie, nous explicitons les différentes étapes qui ont conduit aux différents protocoles expérimentaux. La première phase a consisté à identifier des espèces chimiques qui conviennent pour le type d'expérience envisagé. Dans un deuxième temps, nous avons mesuré les facteurs d'émission des espèces chimiques retenues en polydispersé et monodispersé, afin de déterminer les différentes possi-

bilités expérimentales à partir du réacteur de l'INERIS et de la chambre CESAM.

### 3.3.1 Choix des espèces chimiques

Contrairement à la plupart des expériences réalisées dans la chambre CESAM, c'est la physique de la coagulation qui est visée ici, à l'exclusion de tout autre processus ou réaction chimique. En particulier, les espèces chimiques ne doivent pas être semivolatiles pour éviter leur évaporation, et recondensation sur d'autres particules, ce qui modifierait immanquablement la distribution granulométrique. C'est pourquoi on écarte tout de suite les aérosols organiques secondaires, parce qu'ils sont justement formés par condensation de composés organiques semivolatils, eux-mêmes produits par oxydation de précurseurs gazeux (par exemple pinène, isoprène) très réactifs.

Ensuite, pour que les particules soient générées avec un nébuliseur, les espèces chimiques doivent être solubles dans l'eau, ou elles-mêmes à l'état liquide à température ambiante.

Enfin, dans un souci pratique, il est préférable d'utiliser des espèces chimiques qui ne salissent pas trop la chambre utilisée. Par exemple, après utilisation de particules de suies, il faut plusieurs jours pour nettoyer la chambre CESAM.

Compte tenu de ces premières contraintes, nous nous sommes orientés vers les espèces chimiques minérales qui sont toutes facilement solubles dans l'eau. Le tableau 3.1 liste les principaux composants que l'on trouve dans le commerce.

TABLE 3.1 – Espèces chimiques minérales

Espèce chimique	DRH(%) à 298 K	Toxicité
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	provoque de graves brûlures
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80.1	pas nocif
KBr	75	pas nocif
KCl	85.06	pas nocif
NaNO <sub>3</sub>	74.66	irritant, non inflammable
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	82.4	corrosif, irritant, non toxique
NaBr	59.77	pas nocif
NaHSO <sub>4</sub>	52	peu nocif
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	40	pas nocif
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	62	pas nocif, mais explosif si chauffé
CaSO <sub>4</sub> (gypse)	97	pas nocif

Les nitrates et sulfates d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) sont souvent utilisés pour générer une distribution de particules afin d'étudier la condensation de composés organiques semivolatils. Nous choisissons d'éviter ces composés en raison des risques d'évaporation des ions ammonium.

D'autres critères non moins importants sont la nocivité des espèces chimiques, du fait de la proximité des manipulateurs, et leur résistances à une analyse ultérieure au MEB/MET. L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) et le bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sont écartés en raison du danger pour la santé du manipulateur. D'après des discussions avec des microscopistes de l'INERIS, les chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) et sulfate de sodium ( $\text{NaHSO}_4$ ) ne sont pas suffisamment résistants au faisceau d'électron. Plus précisément, les liaisons ioniques sont faibles et risquent d'être cassées par le faisceau. Les ions potassium, sodium et soufre qui en résulteraient sont trop légers et risqueraient de se sublimer dans le vide relatif du microscope électronique.

En revanche, le bromure de sodium ( $\text{NaBr}$ ), le bromure de potassium ( $\text{KBr}$ ) et le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) sont davantage susceptibles de résister à l'action des microscopes électroniques. Par ailleurs, l'éventualité d'une analyse spectroscopique des particules, impose de choisir des espèces chimiques dont les éléments atomiques ont des raies spectrales bien différenciables. Le tableau 3.2 indique les principales bandes d'absorption pour le sodium (Na), le calcium (Ca) et le potassium (K), par ordre d'intensité décroissante, d'après [http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element\\_name.htm](http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/element_name.htm).

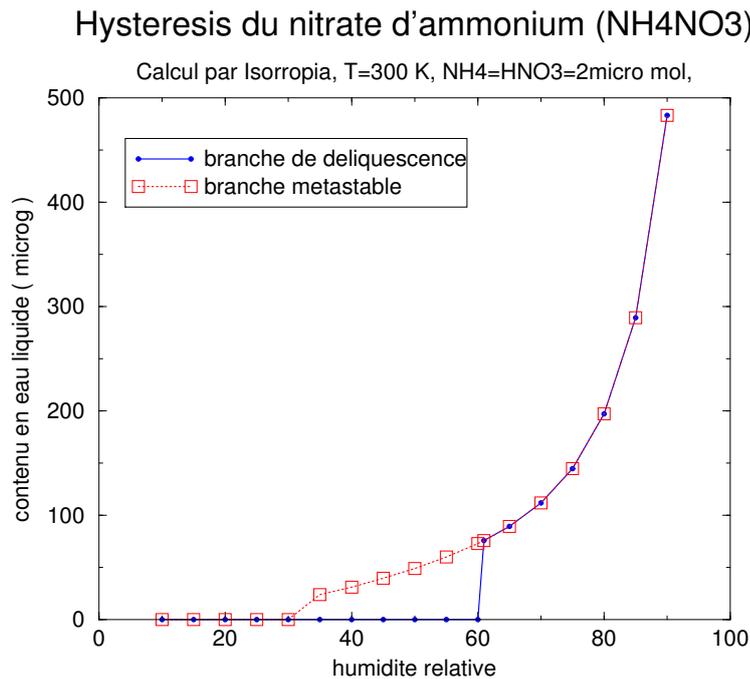
TABLE 3.2 – Raies d'absorption des espèces chimiques choisies

Élément atomique	Longueurs d'onde (nm)
Na	588,9 589,5
Ca	422,6 643,9 646,2
K	766,4 769,8

Si l'on s'attache à la bande de plus grande intensité, la plus grande différence est obtenue entre le calcium et le potassium (343,8 nm), puis entre le sodium et le potassium (177,5 nm) et enfin entre le sodium et le calcium (166,3 nm). Il faudra tenir compte de ces différences suivant le degré de résolution du spectromètre.

Afin de bien observer la coagulation, un autre paramètre essentiel à considérer est la forme des particules dans la chambre. Celles-ci sont émises par le nébuliseur à l'état de gouttelettes mais, suivant le taux d'humidité relative (RH) de la chambre et l'humidité relative de déliquescence (DRH) des composés chimiques, elles peuvent se dessécher, c'est-à-dire que leur contenu en eau liquide s'évapore complètement, ne laissant que le soluté à l'état de cristal. Ce dernier prend une forme caractéristique (cubique, bâtonnet) qui peut remettre en cause les paramétrisations classiques de la coagulation, prévues pour des particules de forme sphérique.

A titre d'exemple, on dessine sur la figure 3.10 l'évolution du contenu en eau liquide de particules de nitrate d'ammonium suivant l'humidité relative de l'air (en pourcentage).

FIGURE 3.10 – Courbe d’hystérésis su  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

La DRH du nitrate d’ammonium est 62% à température ambiante. Lorsque la RH augmente (courbe bleue) la particule reste solide jusqu’à un seuil 62% où l’eau condense brusquement sur la particule, le contenu en eau liquide augmente ensuite très rapidement avec RH. A l’inverse, si l’on diminue RH (courbe rouge), l’eau s’évapore rapidement en suivant la même courbe que pour la condensation, mais la particule reste liquide jusqu’en dessous du DRH du nitrate d’ammonium (efflorescence).

Pour garder des particules liquides dans le réacteur, il est donc préférable de choisir les composés chimiques dont la DRH est la plus faible possible. Cette considération dépend néanmoins des possibilités de contrôle du taux d’humidité dans la chambre. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

L’objet de cette partie est l’identification d’espèces chimiques qui répondent aux multiples exigences du type d’expérience envisagé. Nous retenons comme possibles candidats le sulfate de calcium, le bromure de sodium et le bromure de potassium. Ces composés chimiques ne répondent pas à tous les critères, par exemple le sulfate de calcium et le bromure de potassium ont une DRH très élevée. Une autre possibilité dont nous n’avons pas parlé est l’utilisation de billes de latex qui présentent les avantages d’être inertes chimiquement, de forme sphérique et d’une taille déterminée. Néanmoins, on ne sait pas a priori s’il est possible de les générer en quantité suffisante pour la coagulation, ni même si elles sont disposées à coaguler.

### 3.3.2 Concentration initiale et durée de l’expérience

La coagulation conserve la masse des particules au cours du temps, mais diminue régulièrement leur nombre. La vitesse de cette diminution est d’autant plus grande

que l'est la concentration initiale en nombre de la distribution de particules. On peut quantifier cette vitesse par la durée caractéristique  $\tau_c$  au bout de laquelle la concentration totale en nombre de particules est divisé par deux. Cette durée, fonction de la concentration initiale, nous renseigne sur la durée de l'expérience et la concentration initiale à introduire dans les réacteurs.

On la calcule à l'aide de simulations numériques en 0D. La distribution initiale de particules est choisie de type urbaine, dont les paramètres sont tirés de Seigneur et al. [1986], la paramétrisation de la coagulation est supposée de type brownienne. Le tableau 3.3 rassemble les résultats obtenus en changeant la concentration en nombre  $c_0$  de la distribution initiale<sup>4</sup>.

TABLE 3.3 – Durée au bout de laquelle la concentration diminue de moitié.

$c_0$ ( $\#.cm^{-3}$ )	$\tau_c$	$c_0$ ( $\#.cm^{-3}$ )	$\tau_c$
$10^{12}$	3 ms	$10^6$	42 min
$10^{10}$	0.4 s	$10^4$	120 h
$10^8$	34 s	$10^2$	plus de 260 jours

Pour pouvoir observer la coagulation en un temps raisonnable d'au plus quelques heures, il est donc nécessaire d'introduire initialement dans le réacteur une concentration de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6 \#.cm^{-3}$ .

Nous présentons dans la suite les tests de facteurs d'émission effectués à l'INERIS non seulement afin de déterminer le temps nécessaire pour qu'une concentration de cet ordre soit atteinte dans le réacteur, mais aussi pour vérifier que le processus de génération est stable et répétable.

### 3.3.3 Détermination des facteurs d'émission

Le facteur d'émission dépend de plusieurs paramètres, dont notamment le choix d'émission en monodispersé ou polydispersé, la pression du nébuliseur et la concentration du soluté dans la solution aqueuse.

Pourquoi cherche-t-on à émettre des particules en monodispersé ?

Parce que cela permettrait a priori de mettre en évidence l'hétérocoagulation à partir de la mesure de la granulométrie au SMPS. En effet, Si l'on émet deux types de particules avec des diamètres distincts  $d_1$  et  $d_2$ , l'homocoagulation produira des particules de diamètres  $d_{11}$  et  $d_{22}$  tandis que l'hétérocoagulation produira des particules de diamètre  $d_{12}$ , en supposant les particules sphériques et de densité égales, ces diamètres sont reliés aux diamètre initiaux par :

$$d_{11} = 2^{\frac{1}{3}} \times d_1, \quad d_{22} = 2^{\frac{1}{3}} \times d_2, \quad d_{12} = \left[ (d_1)^3 + (d_2)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$

Si les modes monodispersés sont assez fins et le diamètre  $d_{12}$  suffisamment éloigné de  $d_{11}$  et  $d_{22}$ , il est a priori possible d'observer un pic de particules dans le canal

<sup>4</sup>Toutes les classes de taille de la distribution sont augmentées ou diminuées par un même facteur.

du SMPS correspondant à  $d_{12}$ . En choisissant  $d_1 = 50$  nm et  $d_2 = 100$  nm, on obtient :

$$d_{11} = 63 \text{ nm} , d_{22} = 126 \text{ nm} , d_{12} = 104 \text{ nm} \quad (3.2)$$

Le diamètre d'hétérocoagulation est suffisamment éloigné des diamètres d'homocoagulation, compte tenu de la résolution du SMPS, par contre il est assez proche du mode initial en  $d_2$ .

### 3.3.3.1 Émission polydispersée

La figure 3.11 montre le schéma utilisé pour évaluer le facteur d'émission des particules de latex et des sels retenus en partie 3.3.1 dans le cas polydispersé.

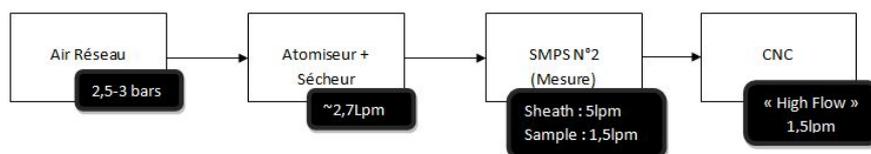


FIGURE 3.11 – Schéma de montage pour la génération en polydispersé.

Les particules sont générées avec un nébuliseur TSI de modèle 3076. Elles sont ensuite séchées afin d'éviter que le contenu en eau liquide et la vapeur d'eau ne perturbent la mesure, puis elles passent directement par un SMPS TSI 3080, équipé d'une colonne DMA 3081, qui scanne le nombre de particules sur chaque canal. L'ensemble du montage est visible sur la photo 3.12.

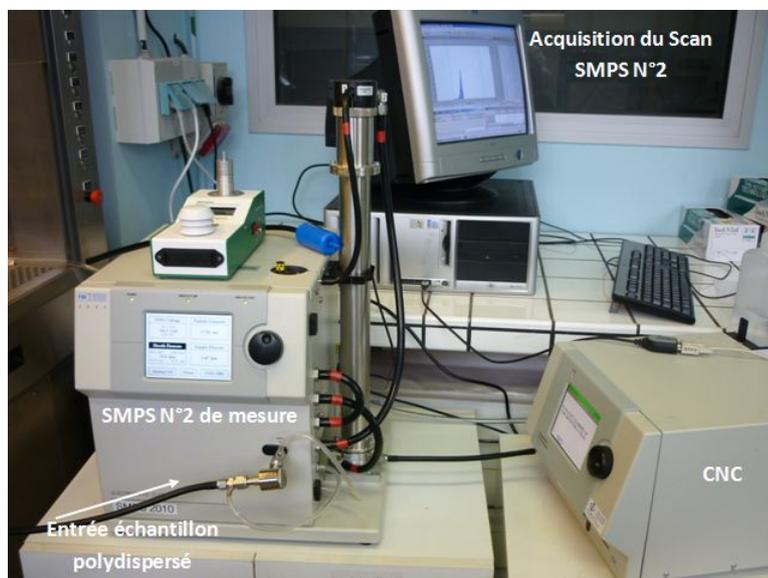


FIGURE 3.12 – Graphique du montage en génération polydispersé

Pour les sels minéraux, la solution utilisée par l'atomiseur est produite en mélangeant environ 1 gramme (une pointe de spatule) de la poudre du composé dans 500 ml d'eau osmosée. Pour le latex, on dilue 5 gouttes de solution manufacturée de microsphères de latex, calibrées à  $81 \pm 3$  nm dans le même volume d'eau osmosée.

TABLE 3.4 – Concentration générée pour différents types de particules en polydispersé.

Type de particules	latex	KBr	NaBr	CaSO <sub>4</sub>
diamètre moyen (nm)	34.6	46.1	51.4	51.4
déviatiion géométrique	1.68	1.71	1.86	1.83
$c_0$ (#.cm <sup>-3</sup> )	$9.31 \times 10^5$	$3.41 \times 10^7$	$1.14 \times 10^7$	$1.73 \times 10^7$

La granulométrie en polydispersé se présente sous la forme d'un mode dont la concentration en nombre totale  $c_0$ , le diamètre moyen et la déviatiion géométrique sont donnés dans le tableau 3.4.

Pour les sels minéraux, les concentrations mesurées sont suffisantes pour observer rapidement la coagulation, le mode est cependant très large.

Pour les micro-sphères de latex, on s'attendait à un mode très fin autour de 81 nanomètres, on relève en réalité un mode large de diamètre plus faible. Ce mode est dû à la grande quantité d'impuretés provenant du liquide dans lequel les micro-sphères sont en suspension. A côté de ce mode dominant, on observe un pic secondaire autour de 81 nm qui correspond aux micro-sphères de latex. Cette observation montre qu'il est nécessaire de travailler en monodispersé si l'on souhaite utiliser les billes de latex.

### 3.3.3.2 Émission monodispersée

Dans le cas monodispersé, un SMPS du même type est intercalé entre le nébuliseur et celui qui mesure la granulométrie de la distribution générée. Ce premier SMPS sert à sélectionner une certain diamètre dans les distributions polydispersées précédentes. En sortie du premier SMPS, il ne reste donc que les particules dont le diamètre de mobilité est proche de cette valeur. Ce dispositif est représenté sur le schéma 3.13 et visible sur la photo 3.14.

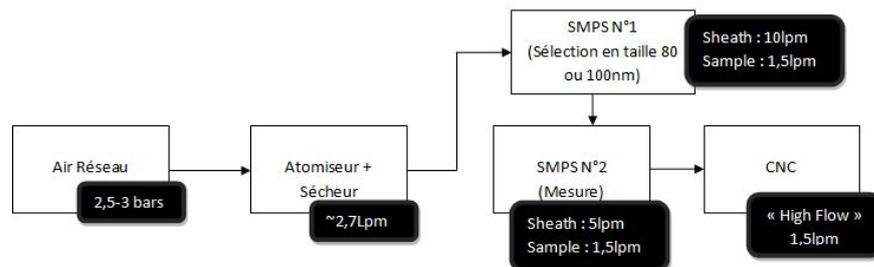


FIGURE 3.13 – Shéma de montage pour la génération en monodispersé

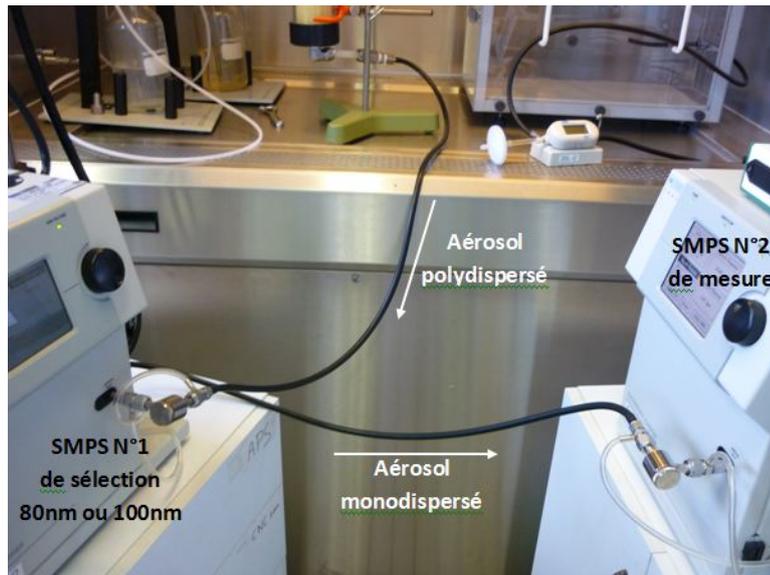


FIGURE 3.14 – Configuration du montage en génération monodispersé

On sélectionne le canal correspondant à 50 nm pour le bromure de potassium et à 100 nm pour le bromure de sodium et le sulfate de calcium. Nous avons expliqué en début de cette partie comment ont été choisies ces valeurs de diamètre. Pour les particules de latex, on sélectionne le canal correspondant au diamètre de 81 nm spécifié par le fabricant. Les solutions sont préparées dans les mêmes conditions que pour le cas polydispersé.

TABLE 3.5 – Concentration générée pour différents types de particules en monodispersé.

Type de particules	latex	KBr	NaBr	CaSO <sub>4</sub>
diamètre moyen (nm)	76.4	49.6	94.7	98.2
déviatoin géométrique	1.25	1.2	1.24	1.3
$c_0$ (#.cm <sup>-3</sup> )	$2.95 \times 10^3$	$5.26 \times 10^5$	$7.17 \times 10^4$	$2.04 \times 10^5$

Le tableau 3.5 rassemble les paramètres des distributions mesurées. Les modes ont un diamètre moyen qui correspond au canal sélectionné, le diamètre du mode des micro-billes de latex est légèrement inférieur à celui qui est annoncé par le fabricant, cela peut venir des impuretés et aussi du fait que le diamètre donné par le fabricant est le diamètre réel alors que celui qui sert à la mesure est le diamètre de mobilité.

Le diamètre moyen du mode correspond au pic principal de la distribution. A côté de celui-ci on observe un pic secondaire, en moyenne 10 fois plus faible, qui correspond à l'effet multicharge du premier SMPS. La déviation standard géométrique des modes est significativement réduite par rapport à l'émission en polydispersé, néanmoins on se rend compte que le mode conserve un caractère dispersé, si bien qu'il est préférable de parler ici d'émission quasi-monodispersée.

### 3.3.3.3 Conclusion des facteurs d'émission

Les facteurs d'émission mesurés pour les sels minéraux en polydispersé sont largement suffisants pour constater la coagulation, ils le restent encore en monodispersé bien qu'ils soient divisés d'un facteur 100 en moyenne, en comparant les tableaux 3.4 et 3.5. Par contre, les particules de latex ne peuvent être émises en nombre suffisant.

Il est aussi essentiel que les deux types de particules soient générées en quantité relativement égales, sinon on observerait surtout l'homocoagulation du type de particules le plus abondant, au détriment de l'hétérocoagulation.

Rapport des concentrations en sels minéraux

TABLE 3.6 – Cas polydispersé

	KBr	NaBr	CaSO <sub>4</sub>
KBr	1	0.3	0.5
NaBr	2.9	1	1.51
CaSO <sub>4</sub>	1.9	0.65	1

TABLE 3.7 – Cas monodispersé

	KBr	NaBr	CaSO <sub>4</sub>
KBr	1	0.13	0.39
NaBr	7.3	1	2.8
CaSO <sub>4</sub>	2.6	0.35	1

Les tableaux 3.6 et 3.7 montrent respectivement dans les cas polydispersé et monodispersé les rapports<sup>5</sup> entre les facteurs d'émission des différents sels inorganiques. Dans le cas polydispersé, les facteurs sont relativement du même ordre de grandeur, et pourront être compensés par la durée d'ensemencement de la chambre. Dans le cas monodispersé, les rapports restent relativement proche de l'unité sauf pour le KBr/NaBr où l'on voit qu'il faudra émettre sept fois plus de NaBr que de KBr pour atteindre des niveaux de concentration équivalents.

### 3.3.4 Conclusion sur les possibilités expérimentales

L'objet des sections précédentes était de nous donner suffisamment d'éléments en terme de choix des espèces chimiques et de possibilités d'ensemencement des chambres afin d'élaborer des protocoles d'expérience qui permettent de mettre en évidence l'hétérocoagulation entre deux types de particules.

On peut résumer ces différents éléments comme suit. On retient trois sels minéraux : le sulfate de calcium, le bromure de sodium et de potassium, avec lesquels il est possible de produire des particules par nébulisation en quantité suffisante, en polydispersé ou monodispersé, et dans le même ordre de grandeur. Il est aussi possible de les distinguer par une analyse spectroscopique au MEB/MET.

La chambre CESAM fait 4200 litres. Sachant que le débit du nébuliseur est de l'ordre de 2 litres par minute, il faudrait donc 2200 minutes, soit 36 heures, pour atteindre une concentration correspondant aux tableaux 3.4 et 3.5 des facteurs d'émission. On voit tout de suite qu'il n'est pas possible d'ensemencer la chambre CESAM en monodispersé dans un temps relativement court au regard de l'action de la coagulation. Par contre, dans le cas polydispersé, comme les

<sup>5</sup>Le numérateur correspond à l'espèce de la colonne et le dénominateur à l'espèce de la ligne.

facteurs d'émission sont de l'ordre de  $10^7 \text{ \#.cm}^{-3}$ , il faudra 10 fois moins de temps pour atteindre une concentration dans la chambre de  $10^6 \text{ \#.cm}^{-3}$  et 100 fois moins pour  $10^5 \text{ \#.cm}^{-3}$ , en tenant compte de la dilution, ce qui ramène la durée d'ensemencement à l'heure, voire à quelques minutes.

Du fait que l'émission en monodispersé semble peu praticable dans la chambre CESAM, la mise en évidence directe de l'hétérocoagulation dans celle-ci ne peut reposer uniquement sur des mesures de granulométrie, car les modes en polydispersé sont trop larges (voir les déviations géométriques du tableau 3.4) pour distinguer un mode propre à l'hétérocoagulation. On doit donc avoir recours à des analyses microscopiques.

Le réacteur de l'INERIS, quant à lui, a un volume de 85 litres. Il est donc à priori possible de l'ensemencer avec des distributions de particules monodispersées dans un temps de l'ordre de quelques minutes, puis de tenter d'observer l'hétérocoagulation par SMPS.

L'expérience exige d'introduire deux types de particules, se pose donc la question de la façon de les introduire, simultanément ou successivement, et en ce dernier cas, dans quel ordre. L'introduction simultanée semble préférable dans la mesure où cela correspond davantage aux simulations numériques, mais cette option exige une plus grande mobilisation de moyens, deux nébuliseurs et deux SMPS si émission en monodispersé. De ce point de vue, l'introduction successive est plus facile à mettre en oeuvre, mais elle a l'inconvénient de laisser vieillir la première population de particules au fur et à mesure que l'autre est émise dans le réacteur, ce qui est plus complexe à rendre dans une simulation numérique. Nous choisissons dans cette étude d'effectuer l'introduction de manière successive en raison des difficultés de mise en oeuvre.

Nous pouvons résumer les deux types d'études que nous souhaitons mener dans le tableau 3.8 suivant le type de chambre.

TABLE 3.8 – Etudes de l'hétérocoagulation

Chambre	CESAM	INERIS
volume (litres)	4200	85
matière	acier	plexiglas
dépôt au parois	négligeable	potentiellement important
émission	polydispersé	monodispersé
mise en évidence de l'hétérocoagulation	analyse au microscope électronique	mesure SMPS de la granulométrie
mode d'émission	successif	successif
pression	quasi constante	à corriger si prélèvement

Dans la suite, nous commençons par décrire l'étude menée avec la chambre CESAM du LISA, les différentes mesures et analyses obtenues ainsi que leur comparaison au modèle. Puis, nous présentons les tentatives effectuées avec le réacteur de l'INERIS. Enfin, nous concluons sur les résultats obtenus et les phénomènes

mis en évidence.

## 3.4 Étude à grande échelle (chambre CESAM)

L'étude de l'hétérocoagulation à grande échelle s'est déroulée en novembre 2011 en collaboration avec Jean-François Doussin, professeur à l'Université Paris-Est Créteil, et Edouard Panguy, technicien responsable de la chambre CESAM. Nous avons d'abord effectué des tests avec chaque sel séparément, afin de vérifier le temps nécessaire à l'ensemencement de la chambre et d'évaluer le comportement des particules dans celle-ci. Ensuite, une expérience avec les deux sels a été effectuée dans le but de mettre en évidence le phénomène d'hétérocoagulation avec des mesures granulométriques et des analyses au microscope électronique du LISA.

### 3.4.1 Homocoagulation

Deux expériences d'homocoagulation ont été menées avec le bromure de sodium et le bromure de potassium, respectivement.

#### 3.4.1.1 Protocole

Préalablement à chaque expérience, l'atmosphère de la chambre est pompée jusqu'à un vide secondaire. Elle est ensuite artificiellement recréée à partir de diazote pur. La température reste constante à 298 K, la pression est de l'ordre de 1 atm, elle diminue très légèrement du fait des prélèvements d'air des appareils de mesure. Etant donné l'atmosphère de départ, le taux d'humidité est voisin de 0, il augmente très légèrement du fait de la vapeur d'eau qui accompagne les particules produites par le nébuliseur.

On vérifie avant chaque expérience qu'il ne reste aucune trace de particules, c'est-à-dire que le compteur ne dépasse pas  $20\text{-}30 \text{ \#}.\text{cm}^{-3}$ .

Ces expériences consistent à introduire le sel dans la chambre jusqu'à atteindre une concentration en nombre de particules suffisante et à suivre l'évolution de la granulométrie au moyen d'un SMPS. Elles suivent le mode opératoire suivant :

1. Préparation d'une solution à nébuliser par dilution d'une certaine quantité de sel dans de l'eau osmosée.
2. Ensemencement de la chambre par nébulisation de la solution.
3. Arrêt de l'ensemencement lorsqu'une concentration de l'ordre de  $10^5 \text{ \#}.\text{cm}^{-3}$  est atteinte.
4. Observation de la granulométrie au SMPS pendant une durée d'environ une heure.

Plusieurs essais ont été menés avec différentes concentrations de soluté. Nous présentons dans la suite un essai pour chaque espèce, les concentrations étant de 0.01 mol/l pour KBr et de 0.1 mol/l pour NaBr. L'arrêt des expériences intervient lorsque la granulométrie n'évolue plus de façon significative.

### 3.4.1.2 Données expérimentales

Les figures 3.15 et 3.16 représentent respectivement l'évolution du nombre et de la masse total de particules pour l'expérience 1. Celle-ci dure 58 minutes à partir de la fin de l'injection. La masse des particules de KBr est déduite de la distribution en nombre avec l'hypothèse de sphéricité des particules et la densité du bromure de sodium, égale à  $2.75 \text{ g.cm}^{-3}$ .

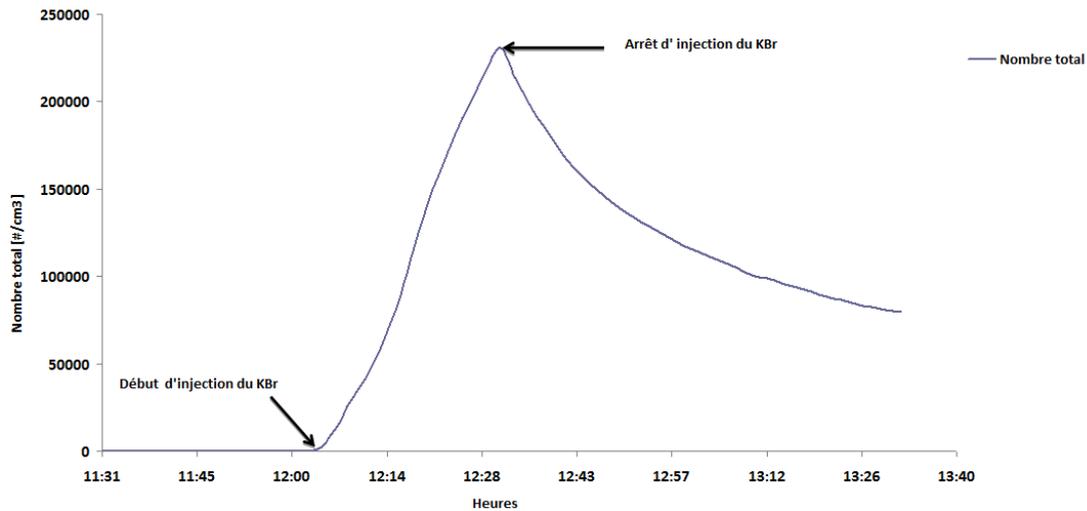


FIGURE 3.15 – Expérience 1. Evolution du nombre total de particules de KBr.

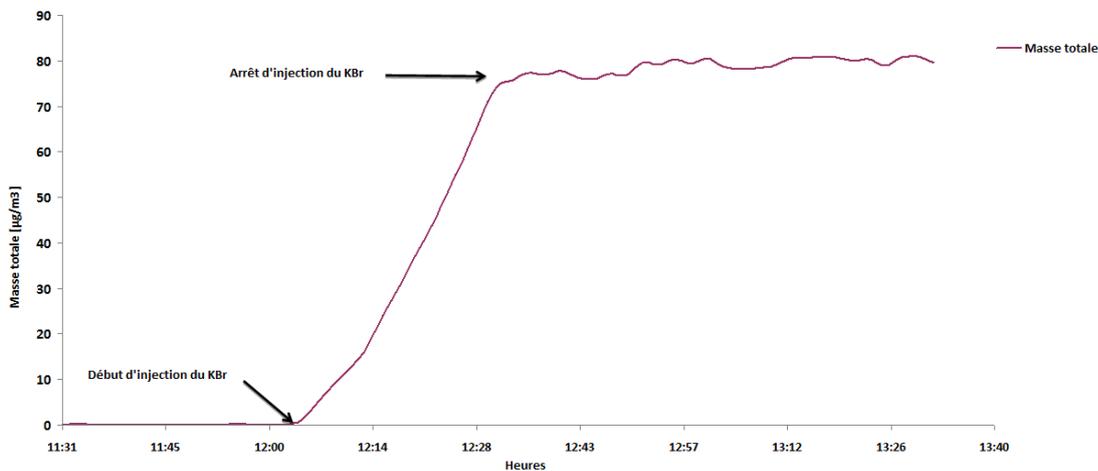


FIGURE 3.16 – Expérience 1. Evolution de la masse totale de particules de KBr.

Le nombre total évolue en deux phases, une première dominée par l'ensemencement de la chambre, au cours de laquelle le nombre de particules évolue linéairement au cours du temps, et une seconde à partir de laquelle le nombre de particules décroît.

L'évolution de la masse se produit également en deux temps. Elle augmente quasi-linéairement pendant la période d'ensemencement puis reste constante jusqu'à la fin de l'expérience.

On peut faire les mêmes remarques sur les évolutions en nombre et en masse total de particules de NaBr pour l'expérience 2, que l'on trace sur les figures 3.17 et 3.18. Cette expérience dure 74 minutes à partir de la fin de l'injection.

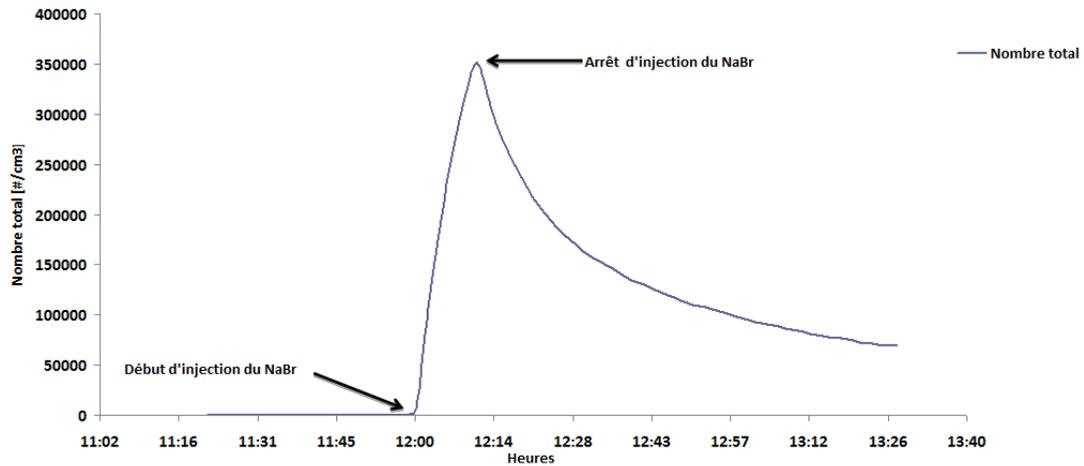


FIGURE 3.17 – Expérience 2. Evolution du nombre total de particules de NaBr.

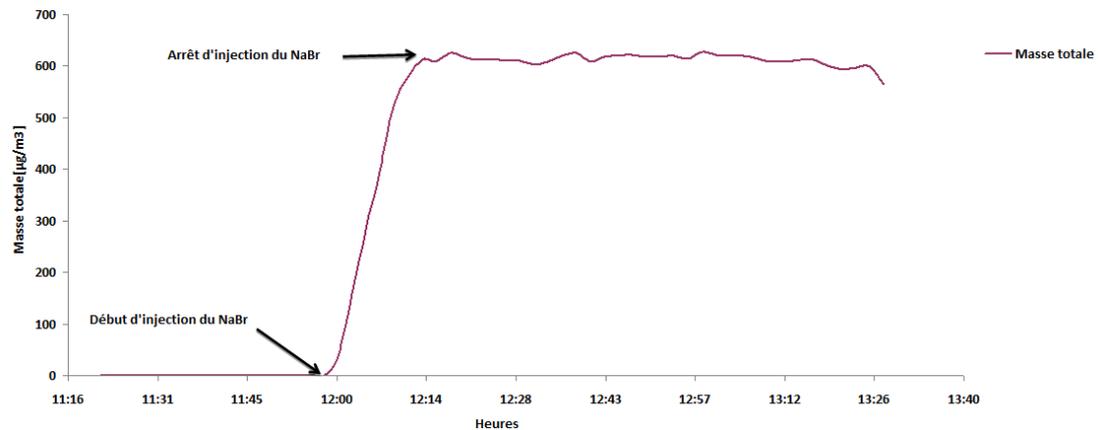


FIGURE 3.18 – Expérience 2. Evolution de la masse totale de particules de NaBr.

Le temps d'injection dont nous avons eu besoin pour atteindre une concentration de l'ordre de  $10^5 \# \cdot \text{cm}^{-3}$  est respectivement de 20 et 15 minutes pour les expériences 1 et de 2, ce qui est cohérent avec les facteurs d'émission mesurés en partie 3.3.3.

Pour les deux expériences, la constance de la masse sur la durée de l'expérience à partir de l'arrêt de l'injection confirme que le dépôt sur les parois est négligeable et qu'il ne se produit aucun autre processus physique susceptible de modifier la masse des particules, comme de la condensation. Les évolutions en nombre et en masse sont cohérentes avec le processus de coagulation qui impose une décroissance du nombre total et conserve la masse.

### 3.4.1.3 Comparaisons modèle/mesures

Dans cette partie, nous effectuons des simulations numériques sur la base des expériences précédentes afin de déterminer dans quelle mesure ce que l'on a observé s'explique par la coagulation telle que la connaît le modélisateur.

Les simulations numériques sont opérées avec le modèle présenté au chapitre précédent. On rappelle qu'il s'agit d'un modèle de simulation numérique de la coagulation en mélange externe, dans lequel la distribution en nombre est discrétisée suivant la taille des particules et la fraction d'un ou plusieurs de leurs composants chimiques. Comme une seule nature de particules est présente dans la chambre, il n'y a pas lieu ici de discrétiser la composition chimique, ce qui revient à une simulation de mélange interne. On suppose que la coagulation est uniquement de type brownien.

La condition initiale du modèle est tirée de la granulométrie mesurée à l'instant le plus proche de l'arrêt de l'injection. La granulométrie consiste en une distribution discrète de 105 canaux répartis de 19 à 900 nanomètres. Il est préférable de ne pas utiliser directement cette discrétisation imposée par le SMPS et de la projeter sur une discrétisation plus large, ceci afin de lisser les erreurs du SMPS et les discontinuités qui peuvent apparaître. Aussi, le spectre des diamètres des particules du modèle, de 0.001 à 10 micromètres, est discrétisé en 30 sections, géométriquement distribuées. Au-dessus de 30 sections, des discontinuités apparaissent pour certaines distributions initiales.

Les figures 3.19 et 3.20 présentent respectivement pour les expériences 1 et 2 les distributions en nombre mesurées et simulées à l'instant du dernier scan SMPS, au regard de la distribution initiale.

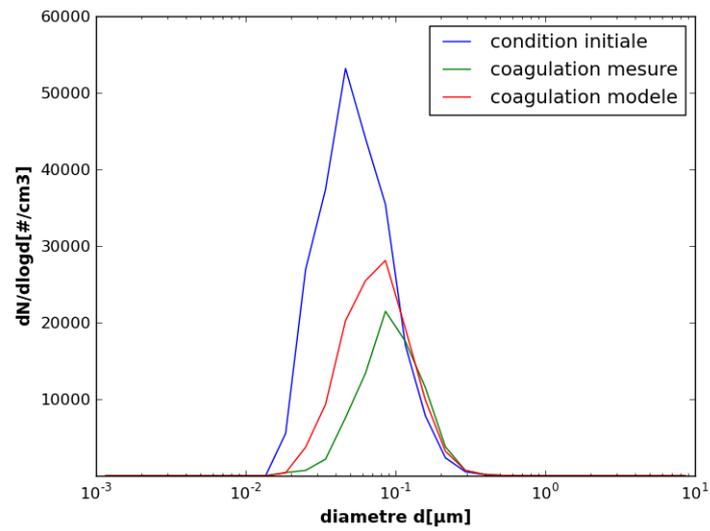


FIGURE 3.19 – Distribution en nombre à la fin de l'expérience 1 (KBr).

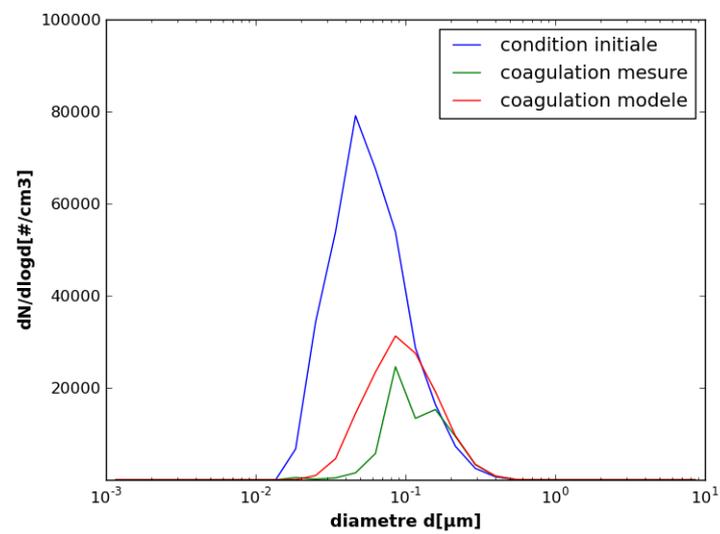


FIGURE 3.20 – Distribution en nombre à la fin de l'expérience 2 (NaBr).

Pour les deux expériences, les distributions en nombre mesurées ont une évolution caractéristique de la coagulation, dans laquelle les particules fines et ultra fines disparaissent rapidement au profit des grosses particules, dont la distribution varie peu, ce qui déplace significativement le diamètre moyen du mode. Si les distributions en nombre de la mesure et de la simulation suivent une évolution similaire, elles ne concordent pas pour autant : les petites particules semblent avoir davantage coagulées que ne le prévoit la simulation.

Plusieurs explications sont possibles : un autre processus physique, une coagulation non brownienne et/ou une efficacité de collision modifiée par des phénomènes microphysiques attractifs entre particules.

Il ne peut s'agir de condensation dans la mesure où l'on a pas introduit d'espèce chimique susceptible de condenser dans le réacteur, ce qui augmenterait par ailleurs de manière significative la masse totale (cf. figures 3.16 et 3.18). Le dépôt des fines particules pourrait être une explication, sans que la masse totale en soit fortement diminuée du fait que celles-ci participent peu à la masse totale. Mais dans ce cas, le dépôt affecterait également les plus grosses particules, ce qui ne manquerait pas de se voir sur l'évolution de la masse totale.

Comme expliqué dans la partie 3.2.2, les masses d'air de la chambre CESAM sont homogénéisées à l'aide d'un petit ventilateur qui peut introduire de la turbulence suivant sa vitesse et la viscosité du milieu porteur (diazote). Or, la turbulence est également un moteur de la coagulation, qui s'ajoute au mouvement brownien. Il est cependant improbable que la vitesse du ventilateur produise des tourbillons suffisamment puissants. Selon la paramétrisation de la coagulation turbulente, seules les particules au-delà d'une certaine taille sont affectées, taille qui dépend du taux de dissipation de l'énergie cinétique. Pour une valeur de  $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-3}$ , la coagulation par turbulence ne prend le pas sur la coagulation brownienne que pour les particules de diamètre supérieur à  $1 \text{ }\mu\text{m}$  (Seinfeld and Pandis [2006]).

Il reste que certains phénomènes physiques entre particules peuvent accroître l'efficacité de collision. On en voit trois :

- **charges électrostatiques**

Si les particules portent une charge électrique, les forces électrostatiques viennent freiner ou renforcer la coagulation suivant la distribution du signe des charges entre les particules. D'après (Seinfeld and Pandis [2006]), si le signe des charges électriques est également répartie dans la distribution de particules (e.g. moitié positif, moitié négatif), l'effet global est de renforcer la coagulation, jusqu'à 5 fois plus suivant le nombre de charges.

- **forces de van der Waals**

La force de van der Waals entre deux particules est toujours attractive, elle résulte des multiples interactions entre les dipôles moléculaires formés spontanément dans les deux particules.

Elle est de courte portée et plus faible en intensité que les forces électrostatiques. Les grosse particules, au delà de  $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ , y sont très peu sensibles, en revanche, les particules fines et ultra fines voient leur taux de coagulation

multiplié par un facteur allant de 2 à 5 suivant la constante de Hamaker (Devilliers [2012]).

- **morphologie des particules**

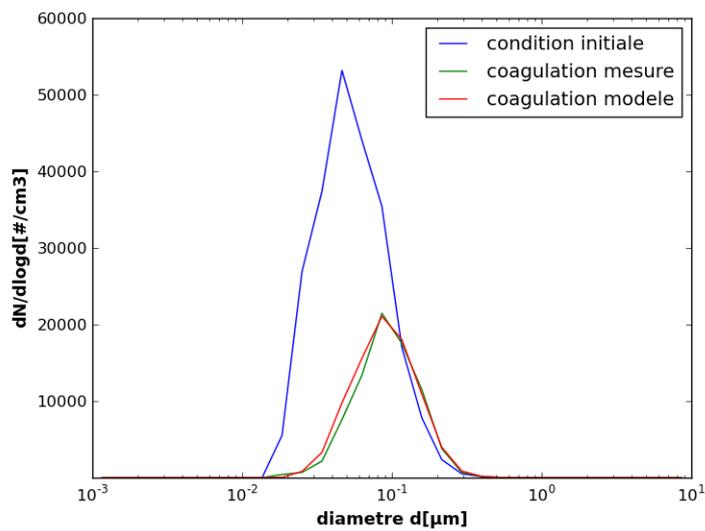
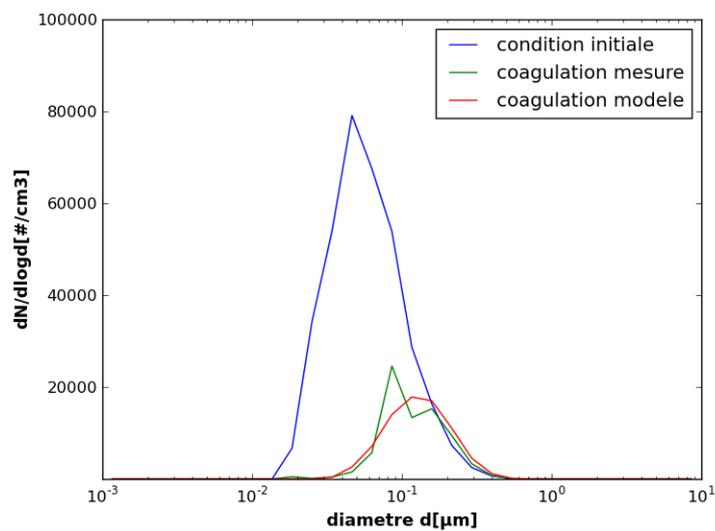
Les expériences ont été menées à température ambiante et à un taux d'humidité très bas, du fait de l'atmosphère en diazote pur. Dans ces conditions, les particules émises par le nébuliseur se dessèchent rapidement une fois dans la chambre. À l'échelle microscopique, la collision entre deux particules solides est moins prévisible : si la coagulation conserve la masse des particules solides, elle ne conserve pas leur forme initiale. Le résultat de la coagulation peut ainsi prendre une forme d'agrégat dont le diamètre effectif pour la coagulation ne coïncide plus avec le diamètre d'une sphère de même masse. Cet effet peut renforcer la coagulation, Katzer et al. [2001] trouvent que la fréquence de collisions d'agrégats de  $\text{TiO}_2$  est augmentée de 10 à 20%.

On ne retient pas les forces de van der Waals dans la mesure où elles sont souvent amorties par les forces de viscosité dans le cas d'une distribution en nombre très dispersée (Devilliers [2012]). Les particules de KBr et NaBr revêtent une forme cubique à l'état solide, cette forme modifie certainement le diamètre effectif de coagulation. A priori la modification du diamètre effectif ne saurait expliquer entièrement le décalage observé. En sortie du nébuliseur, les particules formées sont chargées. C'est la raison pour laquelle elles sont souvent passées par un neutraliseur après émission. Il est donc tout à fait possible que les forces électrostatiques jouent un rôle ici.

Comme l'objet de cette thèse n'est pas précisément l'étude de la coagulation de ces particules, mais la mise en évidence de l'hétérocoagulation et la mesure du mélange, nous avons cherché à prendre en compte ce décalage entre distributions mesurées et simulées par un simple facteur correctif, noté  $E$ , appliqué sur le noyau de coagulation. Le facteur correctif est choisi de sorte à ce que le nombre total de particules de la simulation soit égal à celui de la mesure à la fin de l'expérience, à 1% près. Les figures 3.21 et 3.22 montrent les résultats pour les expériences 1 et 2 respectivement.

Le facteur  $E$  vaut respectivement 2.2 et 2.6 pour KBr et NaBr. Ces valeurs sont cohérentes avec l'effet électrostatique, mais l'on ne peut cependant l'attribuer avec certitude à cet effet parce que d'une part, l'effet électrostatique dépend fortement du diamètre des particules et d'autre part, un autre essai avec une solution de KBr à 0.5 mol/l donne un facteur correctif de 3.2.

La distribution en nombre simulée à la fin de l'expérience reproduit visuellement assez bien celle de la mesure pour KBr, mais moins bien pour NaBr où l'on observe une discontinuité dans la granulométrie mesurée.

FIGURE 3.21 – Distribution en nombre à la fin de l'expérience 1 avec  $E = 2.2$ .FIGURE 3.22 – Distribution en nombre à la fin de l'expérience 2 avec  $E = 2.6$ .

### 3.4.2 Hétérocoagulation

Après avoir caractérisé séparément le comportement des distributions de NaBr et KBr dans la chambre, nous souhaitons les utiliser pour effectuer une expérience d'hétérocoagulation.

#### 3.4.2.1 Protocole

L'expérience consiste à injecter successivement dans la chambre les deux sels précédemment utilisés. La première distribution introduite va coaguler et voir son nombre de particules diminuer rapidement, d'après les expériences d'homocoagulation. Pour faire en sorte que les deux distributions aient un niveau de concentration en particules sensiblement égal au début de l'expérience d'hétérocoagulation, on choisit d'injecter en premier le type de particules qui a le plus grand facteur d'émission, c'est-à-dire ici le KBr d'après le tableau 3.4.

La mise en évidence de l'hétérocoagulation ne peut seulement reposer sur des mesures SMPS, aussi un prélèvement sur filtre est effectué à la fin de l'expérience pour une analyse au microscope électronique. Néanmoins, nous souhaitons différencier le plus possible les deux distributions initiales dans le but d'observer au SMPS deux modes aussi distincts que possible. L'intérêt est aussi de favoriser l'hétérocoagulation puisque la coagulation est d'autant plus favorable que les tailles de particules sont éloignées.

A priori, on peut y arriver de deux façons. L'une des options est de laisser vieillir la première distribution de sel injectée jusqu'à ce que son diamètre moyen ait suffisamment grossi par coagulation, pour ensuite pouvoir distinguer au SMPS l'injection du second sel. L'autre option est de tirer partie de la dépendance du diamètre moyen de la distribution générée par le nébuliseur selon la concentration de la solution (cf. partie 3.2.3).

Après plusieurs essais, le grossissement par coagulation du diamètre moyen de la première distribution s'est avéré insuffisant pour observer deux modes distincts après injection du second sel. Cette difficulté vient notamment du fait de la grande dispersion des distributions générées par le nébuliseur. La figure 3.23 illustre la dépendance du diamètre géométrique moyen de la distribution générée par nébulisation suivant le niveau de concentrations de la solution. Ce diamètre varie significativement suivant la concentration de la solution, il est d'autant plus grand que la solution est concentrée. Aussi, pour cette expérience, on utilise des solutions de concentrations aussi éloignées que possible pour chaque sel.

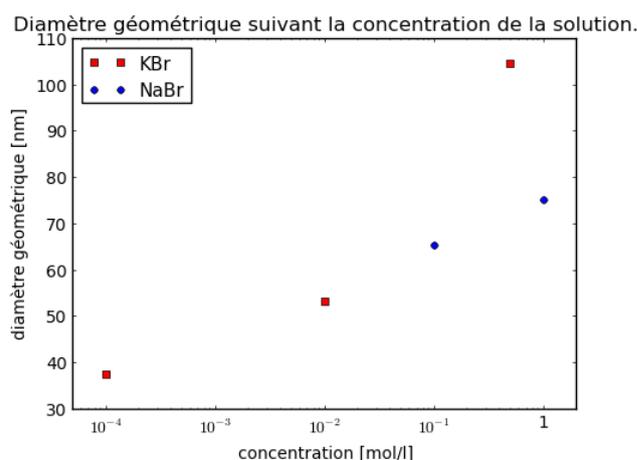


FIGURE 3.23 – Diamètre géométrique moyen des particules issues du nébuliseur suivant la concentration de la solution.

Finalement, l'expérience suit le mode opératoire suivant :

1. Préparation d'une solution de KBr avec une concentration de  $10^{-4}$  mol/l,
2. Préparation d'une solution de NaBr avec une concentration de 1 mol/l,
3. Génération des particules de KBr.
4. Génération des particules de NaBr.
5. Observation de la granulométrie au SMPS.
6. Prélèvement sur filtre.

### 3.4.2.2 Données expérimentales

L'expérience s'est déroulée suivant le schéma représenté sur la figure 3.24.

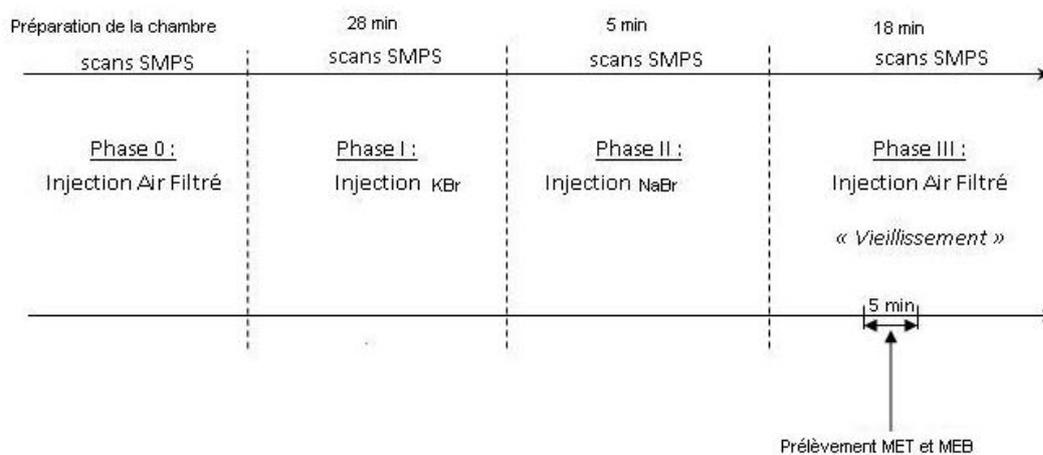


FIGURE 3.24 – Mode opératoire de l'expérience d'hétérocoagulation.

L'injection de KBr a duré 28 minutes, jusqu'à ce que la concentration en nombre atteigne un maximum et commence à décroître par coagulation. L'injection de NaBr est plus courte (5 minutes) en raison d'un facteur d'émission plus important avec la concentration utilisée.

Le prélèvement sur filtre a nécessité plusieurs tests afin d'évaluer la durée du prélèvement, la difficulté réside dans le fait qu'il faut ni trop ni trop peu de particules pour une bonne observation au microscope électronique.

Les figures 3.25 et 3.26 présentent respectivement l'évolution des concentrations totales en nombre et en masse des particules de KBr et NaBr.

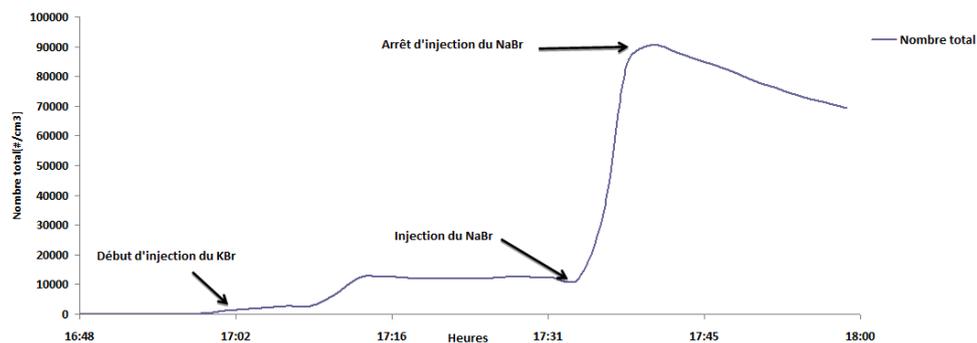


FIGURE 3.25 – Evolution du nombre total.

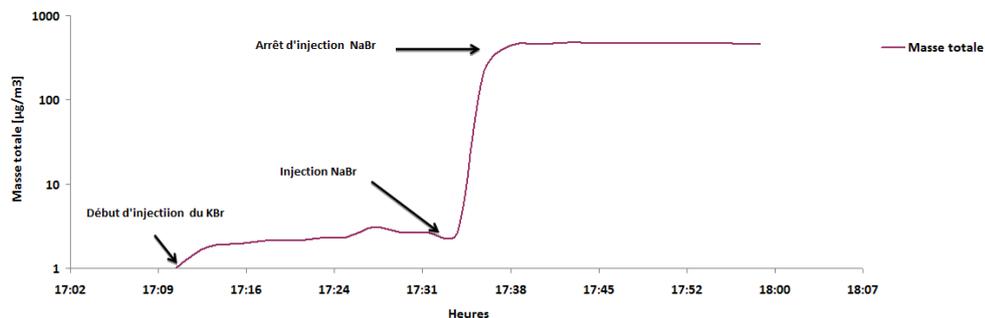


FIGURE 3.26 – Evolution de la masse totale.

On distingue deux paliers dans l'augmentation des concentrations en nombre et en masse de particules, qui correspondent aux injections successives de KBr et NaBr. Le nombre de particules de NaBr introduites dans le réacteur est presque 10 fois plus important que celui des particules de KBr, alors que la masse de particules de NaBr représente plus de 100 fois celle de KBr, ce qui traduit un diamètre géométrique moyen plus important pour les particules de NaBr.

### 3.4.2.3 Comparaison modèle/mesures

Dans cette partie, nous effectuons des comparaisons entre les mesures de l'expérience d'hétérocoagulation et le modèle, configuré cette fois-ci en mélange externe, c'est-à-dire que l'on discrétise la composition des particules suivant la fraction massique de KBr en 3 sections :  $[0, 0.1]$ ,  $[0.1, 0.9]$  et  $[0.9, 1]$ . On utilise toujours 30 sections de taille.

La distribution initiale de KBr est obtenue avec la granulométrie du SMPS à l’instant le plus proche de l’arrêt de l’injection, cette distribution est placée initialement dans la boîte de composition  $[0.9, 1]$ . La distribution de NaBr n’est pas disponible directement parce que le SMPS continue à mesurer en même temps la distribution de KBr. On la déduit de la différence entre la distribution totale à la fin de l’injection de NaBr et la distribution initiale de KBr, en faisant l’hypothèse que celle-ci n’a pas trop changée pendant la durée d’injection de NaBr qui, au reste, fut très courte. On place cette distribution diagnostiquée dans la section de composition  $[0, 0.1]$ . La concentration en particules dans la section de composition  $[0.1, 0.9]$  est prise initialement nulle.

La figure 3.27 présente l’évolution de la distribution totale en nombre, c’est-à-dire toutes classes de composition confondues, issues de la mesure et de la simulation de la coagulation brownienne, sans correction, au regard des conditions initiales. Les distributions initiales de KBr et NaBr ont des diamètres moyens géométriques bien distincts, respectivement 39.5 et 83.8 nm, mais la dispersion des distributions ne permet pas de les distinguer dans la somme. Comme pour l’homocoagulation, on observe un décalage entre le modèle et la mesure.

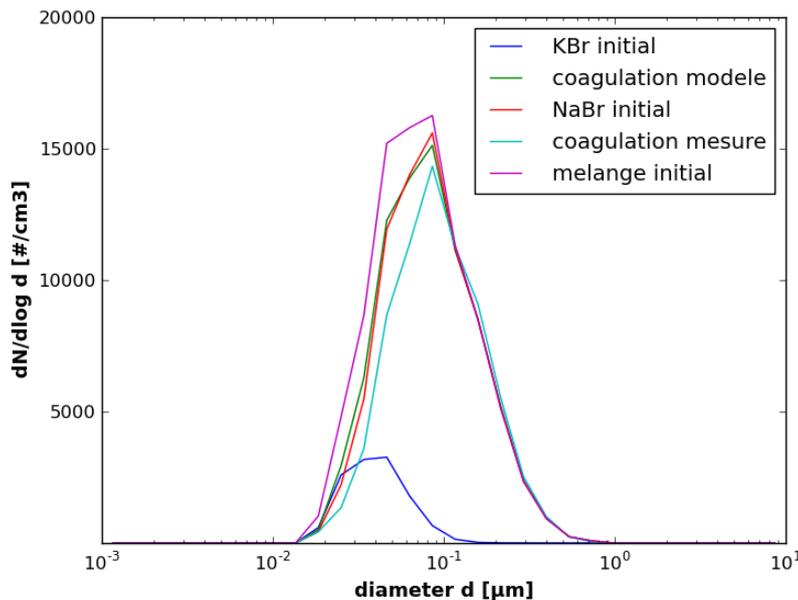


FIGURE 3.27 – Evolution du nombre total.

Nous avons cherché à appliquer un facteur correctif au noyau de coagulation pour tenir compte des processus microphysiques susceptibles d’influencer la coagulation brownienne.

Ce facteur correctif est calculé de sorte que l’erreur sur le nombre total de l’expérience soit inférieur à 1%. Dans le cas du mélange externe, l’idée la plus simple est de l’appliquer indifféremment sur toutes les sections de taille et de composition.

On trouve alors un facteur de 2.3, la distribution en nombre qui en résulte est tracée sur la figure 3.28.

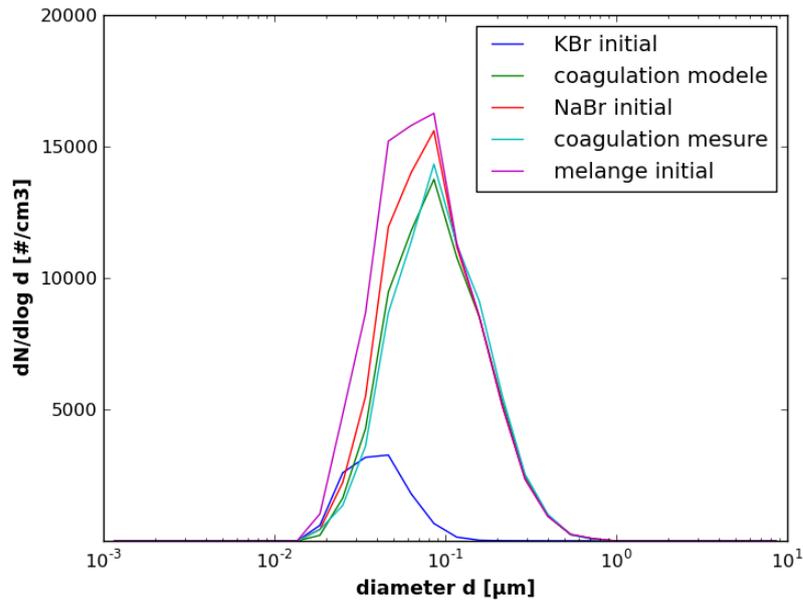


FIGURE 3.28 – Evolution du nombre total avec correction homogène  $E = 2.3$ .

Néanmoins, on peut tirer partie des expériences précédentes d'homocoagulation, pour lesquelles nous avons déterminé un facteur correctif propre au KBr et au NaBr, et rechercher un facteur plus spécifique à l'hétérocoagulation.

Pour ce faire, étant donné la discrétisation de la composition, on applique le facteur correctif du KBr à la coagulation des sections de composition  $[0.9, 1]$  entre elles, et celui du NaBr à la coagulation des sections de composition  $[0, 0.1]$  entre elles. En effet, la coagulation entre deux particules contenant au moins 90% du même sel donne toujours une particule de composition similaire. On cherche ensuite à calibrer un facteur correctif pour la coagulation de toutes les autres sections de compositions.

On trouve cette fois-ci un facteur correctif de 1.45, la figure 3.29 illustre la distribution en nombre qui résulte.

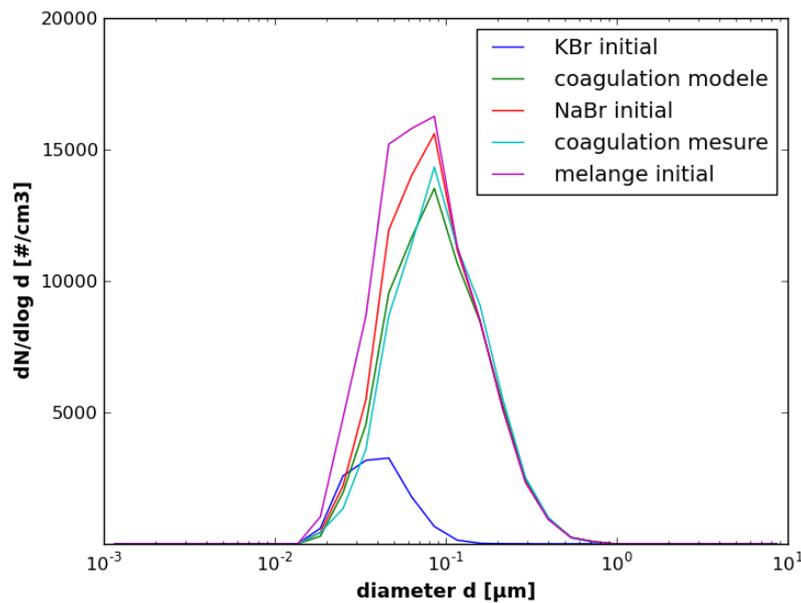


FIGURE 3.29 – Evolution du nombre total avec correction hétérogène  $E_{\text{KBr}} = 2.2$ ,  $E_{\text{NaBr}} = 2.6$  et  $E_{\text{NaBr-KBr}} = 1.45$ .

Bien que l'erreur sur le nombre total de particules soit du même ordre dans les deux cas, les distributions en nombre simulées entre les figures 3.28 et 3.29 sont légèrement différentes, ce qui s'explique par la valeur des facteurs correctifs et la façon de l'appliquer. Cette différence est plus flagrante sur la distribution des particules de composition  $[0.1, 0.9]$ , c'est-à-dire celles produites par l'hétérocoagulation, que l'on trace sur la figure 3.30 pour les deux types de corrections.

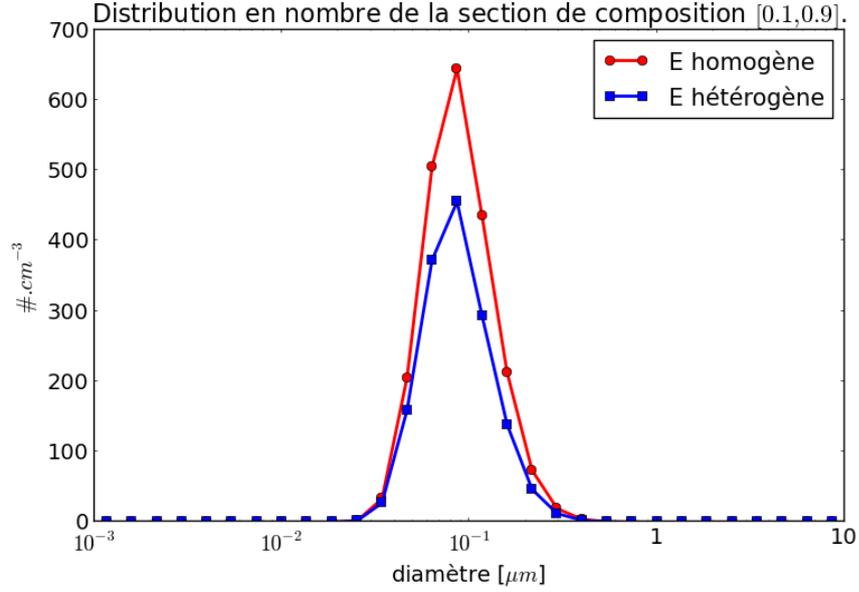


FIGURE 3.30 – Distribution en nombre des particules mélangées avec facteurs correctifs homogène et hétérogène.

Comme la correction hétérogène est plus faible que la correction homogène, on obtient mécaniquement davantage de particules mélangées avec cette dernière. Le diamètre moyen géométrique des particules mélangées vaut respectivement 88 et 86 nm pour la correction homogène et hétérogène. Il est cohérent avec le diamètre géométrique moyen des modes initiaux de KBr et NaBr. En effet, la conservation de la masse de la coagulation entre une particule de KBr et NaBr s'écrit :

$$\rho_p \frac{\pi}{6} (d_p)^3 = \rho_{\text{NaBr}} \frac{\pi}{6} (d_{\text{NaBr}})^3 + \rho_{\text{KBr}} \frac{\pi}{6} (d_{\text{KBr}})^3 \quad (3.3)$$

où  $d_p$  est le diamètre de la particule issue de la coagulation et  $\rho_p$  sa masse volumique, soit :

$$d_p = \left( \frac{\rho_{\text{NaBr}}}{\rho_p} (d_{\text{NaBr}})^3 + \frac{\rho_{\text{KBr}}}{\rho_p} (d_{\text{KBr}})^3 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.4)$$

Si l'on choisit  $d_{\text{NaBr}} = 83.8$  nm et  $d_{\text{KBr}} = 39.5$  nm, i.e. les diamètre géométriques moyens des distributions initiales, on obtient  $d_p = 86.3$  nm avec  $\rho_p = \rho_{\text{NaBr}} = 3.12$  g.cm<sup>-3</sup> et  $d_p = 90.8$  nm avec  $\rho_p = \rho_{\text{KBr}} = 2.75$  g.cm<sup>-3</sup>.

Cette expérience n'a pas permis de produire des données de mesure avec lesquelles comparer la distribution des particules mélangées (cf. figure 3.30).

Les figures 3.31 et 3.32 illustrent d'une autre façon la distribution en nombre en mélange externe, avec correction homogène, suivant le diamètre des particules et la fraction massique en KBr, pour respectivement l'instant initial et final.

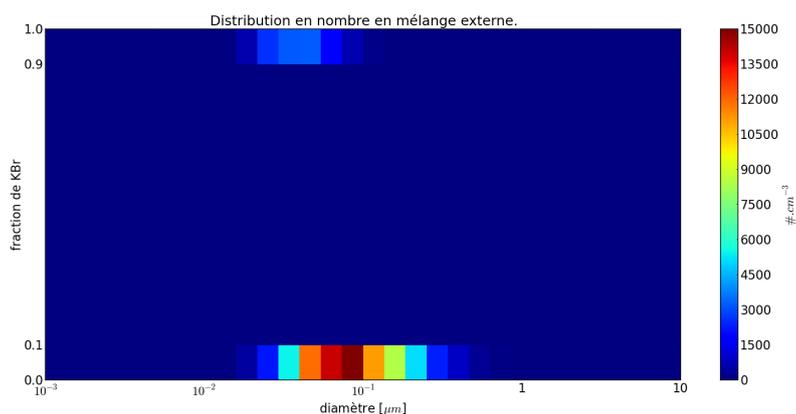
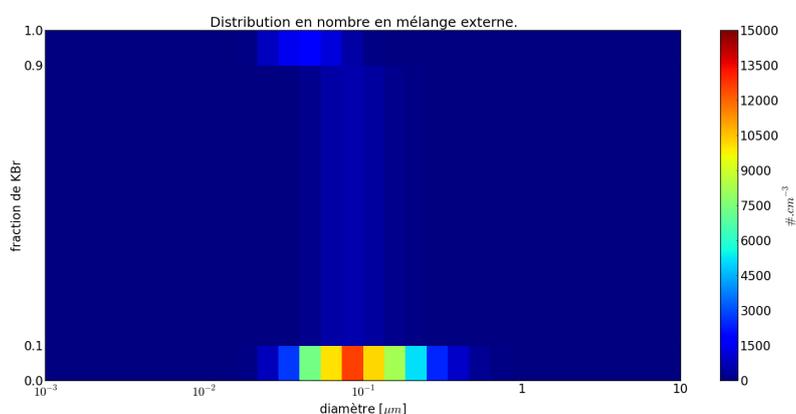


FIGURE 3.31 – Distribution initiale en mélange externe.

FIGURE 3.32 – Distribution finale en mélange externe avec correction homogène  $E = 2.3$ .

La section de composition  $[0.1, 0.9]$ , vide au départ, se peuple par coagulation entre les particules de KBr et NaBr. L'hétérocoagulation reste cependant modeste au regard de l'homocoagulation, le nombre de particules issues de l'hétérocoagulation ne représente que 4.5% du nombre total de particules. Ceci vient du fait que l'expérience d'hétérocoagulation proprement dite n'a durée que 20 minutes et que les distributions initiales ne sont pas du même ordre de grandeur, ce qui favorise l'homocoagulation.

#### 3.4.2.4 Analyses au microscope électronique

N'ayant pas pu mettre en évidence le mélange externe par des mesures de granulométrie au SMPS, nous présentons dans cette partie les analyses au microscope électronique effectuées sur le prélèvement de l'expérience d'hétérocoagulation.

La figure 3.33 représente les particules de KBr et de NaBr. L'identification est effectuée par analyse spectroscopique, qui fait ressortir la raie d'absorption caractéristique du sodium ou du potassium. Par ailleurs, on distingue visuellement les particules de KBr de celles de NaBr à ce que ces dernières sont en général

moins noires.

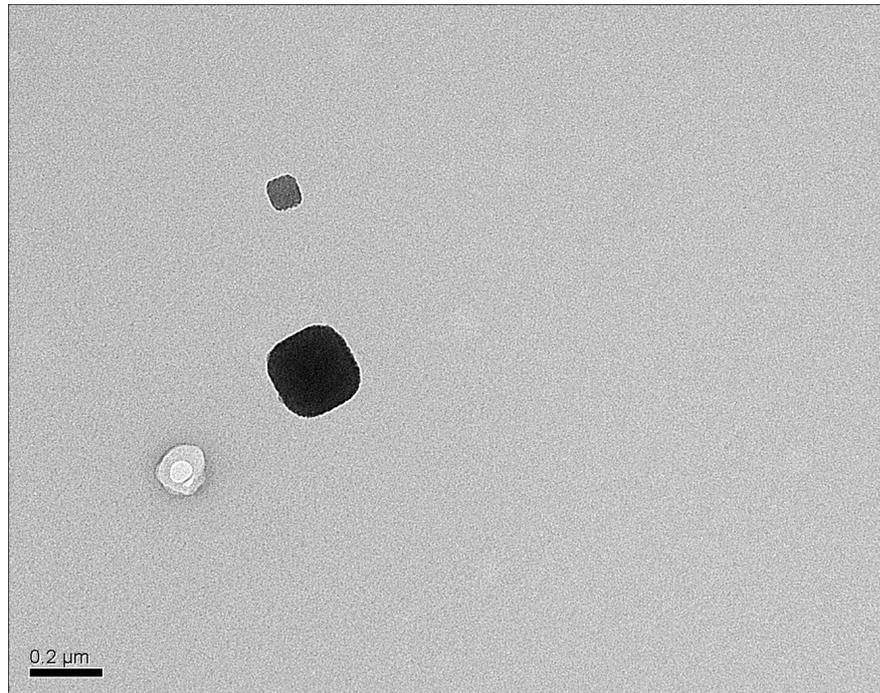


FIGURE 3.33 – Particules de KBr et de NaBr.

On observe par ailleurs la forme cubique des deux types de particules. La photo 3.34 est un grossissement sur une particule de NaBr. Le trou que l'on observe au centre de la particule est l'effet de faisceau d'électron, contrairement au KBr, le NaBr ne le supporte pas bien et les particules de ce sel ont tendance à fondre.

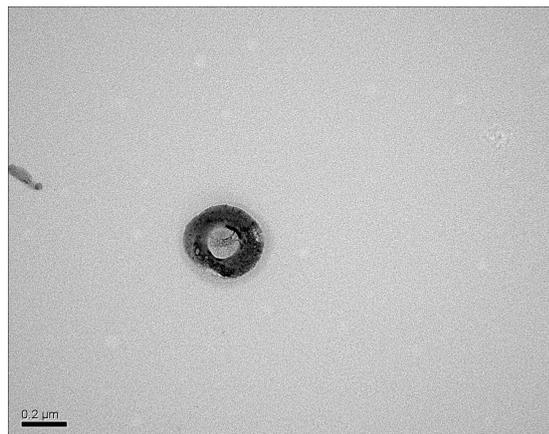


FIGURE 3.34 – Particule de NaBr sous l'effet des faisceaux d'électron.

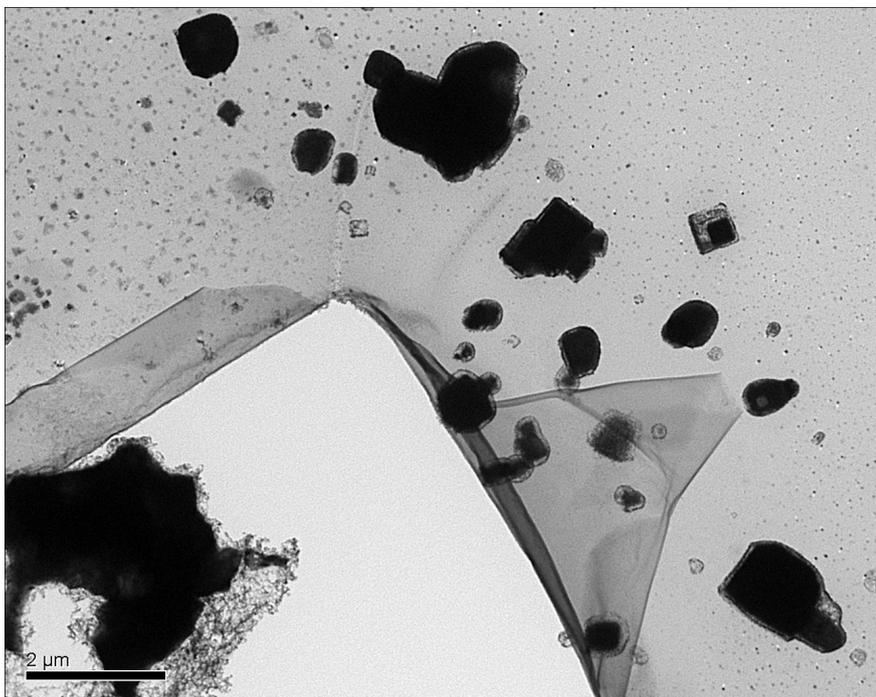


FIGURE 3.35 – Plusieurs particules aux abords du filtre.

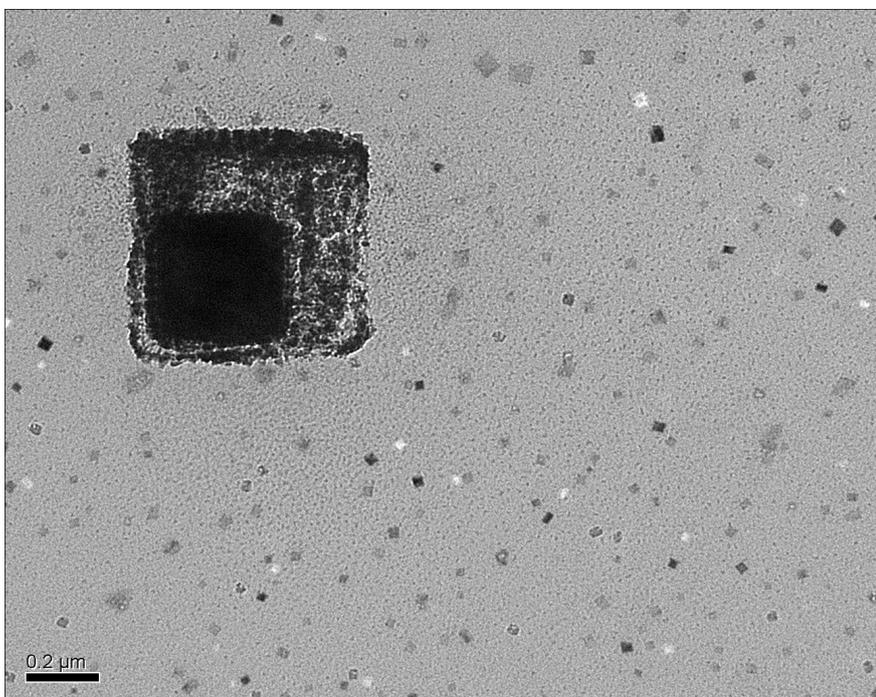


FIGURE 3.36 – Grossissement sur une de ces particules.

La figure 3.35 montre plusieurs particules aux abords du filtre qui apparaît ici replié suite à sa rupture. En toile de fond, on voit une myriade de particules submicroniques. Au premier plan, on aperçoit plusieurs particules de l'ordre du micromètre, certaines semblent composées d'un cœur noir et entouré d'une substance plus claire. La figure 3.36 est un grossissement de l'une d'elle, rappelons que le MEB ne voit que la surface des particules, il faut ici imaginer deux cubes posés l'un sur l'autre et vus d'en haut. L'analyse spectroscopique de certaines de ces particules ont mis en évidence la présence simultanée des raies d'absorption du sodium et du potassium, montrant ainsi qu'elles sont vraisemblablement issues de l'hétérocoagulation entre particules de KBr et NaBr. Néanmoins, on ne peut pas être catégorique dans la mesure où il faudrait une mesure quantitative de ces particules bicomposées.

### 3.4.3 Conclusion

L'objectif des expériences dans la chambre CESAM était de mettre en évidence le processus de coagulation entre deux populations d'aérosols de natures différentes et d'obtenir des données validantes pour le modèle précédemment développé.

Compte tenu des dimensions de la chambre, son ensemencement en particules s'est effectué de manière polydispersé. La coagulation de deux distributions polydispersées de particules chimiquement différentes se répartit entre homocoagulation (même sel) et hétérocoagulation. Nous avons tout d'abord cherché à caractériser l'homocoagulation par une série d'expériences avec un seul sel. Celles-ci ont mis en évidence le décalage entre "la coagulation de la chambre" et la "coagulation du modèle numérique", basée sur le mouvement brownien seul. Ce décalage est explicable par les phénomènes microphysiques non pris en compte dans la modélisation, principalement les forces électrostatiques et l'aspect cubique des particules.

Nous avons ensuite tenté une expérience d'hétérocoagulation avec le KBr et le NaBr dans laquelle nous avons essayé de mettre en évidence ce phénomène par des mesures granulométriques et des analyses au microscope électronique. La grande dispersion des distributions polydispersées et la différence excessive de masse introduite entre les deux sels n'a pas permis d'obtenir le résultat escompté. L'exploitation du prélèvement au microscope électronique a cependant montré que des particules bicomposées se sont formées, mais elles n'ont pas pu être observées en suffisamment grand nombre. Par ailleurs, le bromure de sodium ne s'avère pas être un bon choix pour une étude ultérieure au microscope électronique.

Ces difficultés nous ont amené à réfléchir sur les possibilités offertes par une chambre de plus petit volume. Dans la partie 3.5, nous présentons les essais effectués avec le réacteur de petit volume de l'INERIS.

## 3.5 Étude à petite échelle (réacteur INERIS)

A la suite des expériences à grande échelle dans la chambre CESAM, nous nous intéressons aux possibilités du réacteur petit volume de l'INERIS. Dans la première

partie, nous décrivons le protocole de l'expérience envisagée, puis nous détaillons les résultats expérimentaux.

### 3.5.1 Protocole

Les principales difficultés rencontrées dans la chambre CESAM sont liées à la difficulté d'injecter des particules monodispersées et à la faible résistance de NaBr au faisceau d'électron du MEB/MET.

En reprenant les éléments chimiques du tableau 3.1, on choisit le sulfate de calcium pour remplacer le bromure de sodium, qui est réputé plus stable sous l'effet du faisceau d'électron.

L'émission de particules monodispersées dans la chambre CESAM n'est pas impossible, loin s'en faut, mais nécessite une durée d'injection de plusieurs heures du fait du grand volume de la chambre et des facteurs d'émission en monodispersé (cf. tableau 3.5) pour atteindre la concentration souhaitée. De toute façon, la coagulation fait décroître le nombre de particules dès le début de l'ensemencement et ne permettrait probablement pas d'atteindre le niveau de concentration du facteur d'émission lui-même.

A l'inverse, le réacteur de l'INERIS fait 85 litres. Compte tenu du débit d'air en sortie du SMPS, environ 2 l/min, et des facteurs d'émission en monodispersé (cf. tableau 3.5), le temps d'injection pour atteindre  $10^5 \text{ \#.cm}^{-3}$  dans le réacteur est de 9 minutes pour KBr et 22 minutes pour  $\text{CaSO}_4$ .

Aussi, l'expérience envisagée consiste à introduire successivement le sulfate de calcium et le bromure de potassium en monodispersé. Cette expérience se déroule selon les étapes suivantes :

- 0 préparation d'une solution de  $\text{CaSO}_4$  à 0.01 mol/l et d'une solution de KBr à 0.01 mol/l,
- 1 nébulisation de la solution de  $\text{CaSO}_4$  et sélection des particules de diamètre de mobilité égale à 100 nm,
- 2 nébulisation de la solution de KBr et sélection des particules de diamètre de mobilité égale à 50 nm,
- 3 observation du vieillissement de la granulométrie au SMPS.

Ce déroulement est schématisé en figure 3.37. Des prélèvements sur filtre sont prévus à chaque étape. La figure 3.38 montre le réacteur en plexiglas à droite et les deux solutions à gauche.

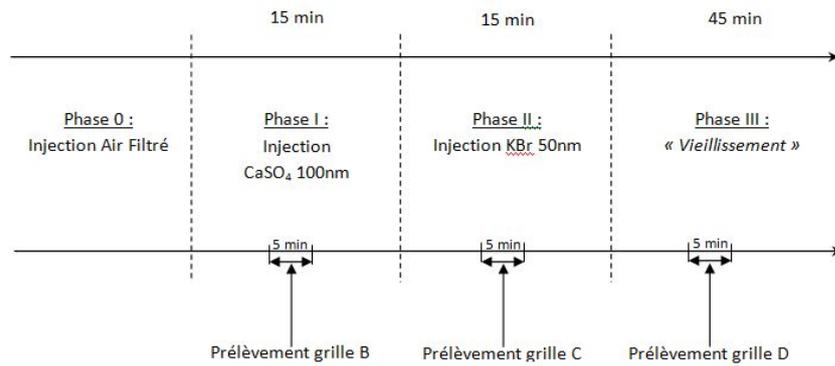


FIGURE 3.37 – Schéma du déroulement de l'expérience.

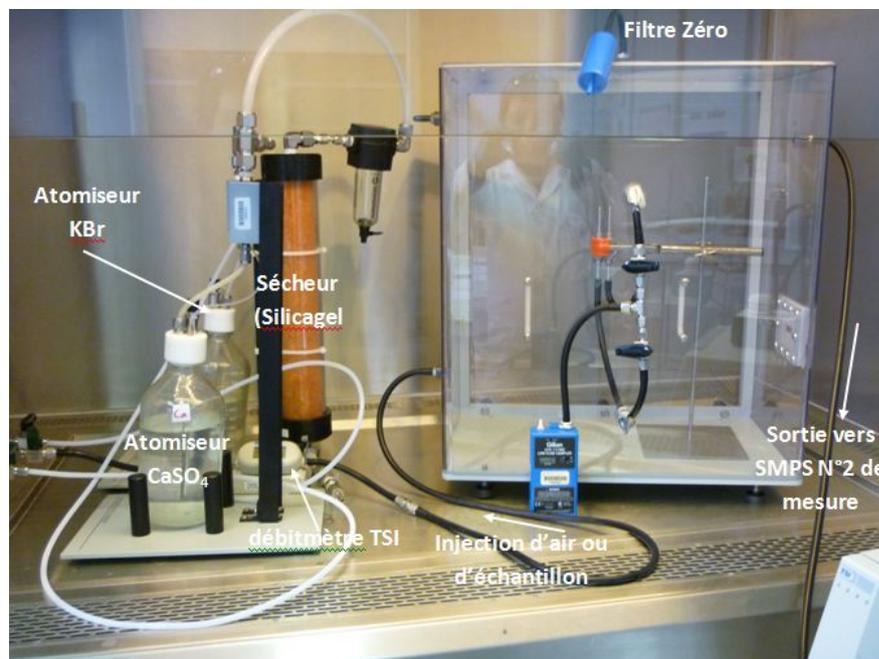


FIGURE 3.38 – Schéma du protocole expérimental.

Les conditions de température, de pression et d'humidité de l'expérience sont celles de la pièce du laboratoire.

### 3.5.2 Données expérimentales

La granulométrie a été mesurée au SMPS tout au long de l'expérience. Nous commençons par décrire brièvement son évolution à l'aide de plusieurs scans à des instants précis. Puis, nous étudions l'évolution du nombre total et de la masse totale. Enfin, nous proposons une explication des résultats observés.

#### 3.5.2.1 Granulométrie

Les figures 3.39, 3.40, 3.41 et 3.42 représentent quelques scans du SMPS lors des phases d'ensemencement.

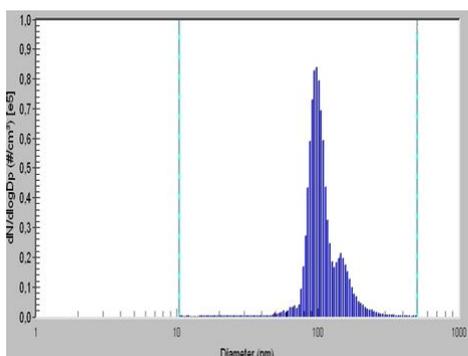


FIGURE 3.39 – Phase I.

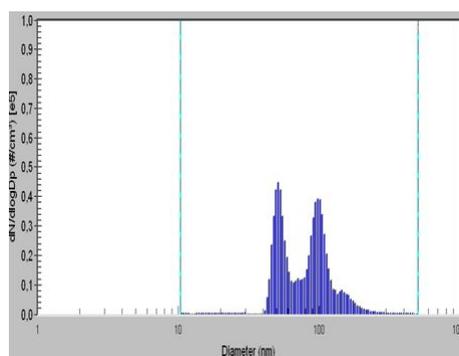


FIGURE 3.40 – Phase II.

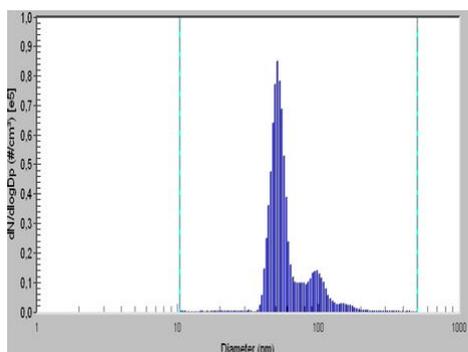


FIGURE 3.41 – Phase II (suite).

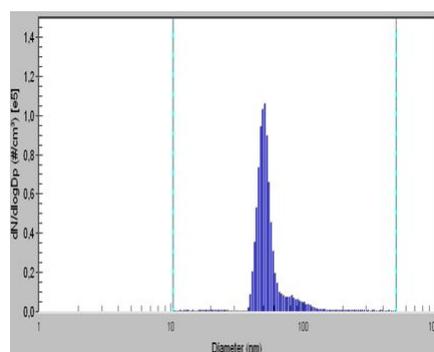


FIGURE 3.42 – Phase II (suite).

Sur la figure 3.39, on voit le pic des particules monodispersées de sulfate de calcium, le pic secondaire correspond à l'effet de charge. Les figures 3.40, 3.41 et 3.42 représentent trois scans successifs au cours de l'injection du bromure de potassium, on note sur la figure 3.40 la présence simultanée des deux distributions monodispersées, celle de KBr à gauche autour de 50 nm, et celle de  $\text{CaSO}_4$  qui commence à décroître. Sur les figures suivantes 3.41 et 3.42, la concentration en particules de KBr continue à augmenter tandis que celle de  $\text{CaSO}_4$  disparaît complètement.

### 3.5.2.2 Nombre total et masse totale

L'évolution du nombre total et la masse totale de particules sont reconstituées à l'aide des données granulométriques du SMPS. Elles sont représentées respectivement sur les figures 3.43 et 3.44.

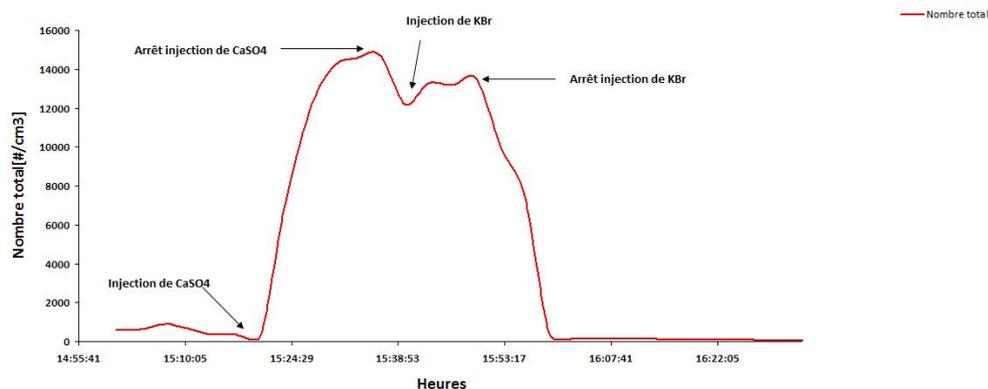


FIGURE 3.43 – Evolution du nombre total.

Le nombre de particules de  $\text{CaSO}_4$  augmente rapidement conséquemment à son injection. Elle diminue tout aussi rapidement dès l'arrêt de l'injection et jusqu'à l'injection de  $\text{KBr}$ . Cette dernière injection n'augmente pas considérablement le nombre de particules alors que l'effet devrait être similaire à celui du  $\text{CaSO}_4$ , ce qui vient du fait que les premières particules de  $\text{CaSO}_4$  sont très vite consommées par coagulation ou autre processus, comme le montrent les scans SMPS de la partie 3.5.2.1. Après arrêt de l'injection de  $\text{KBr}$ , le nombre de particules reprend sa rapide décroissance.

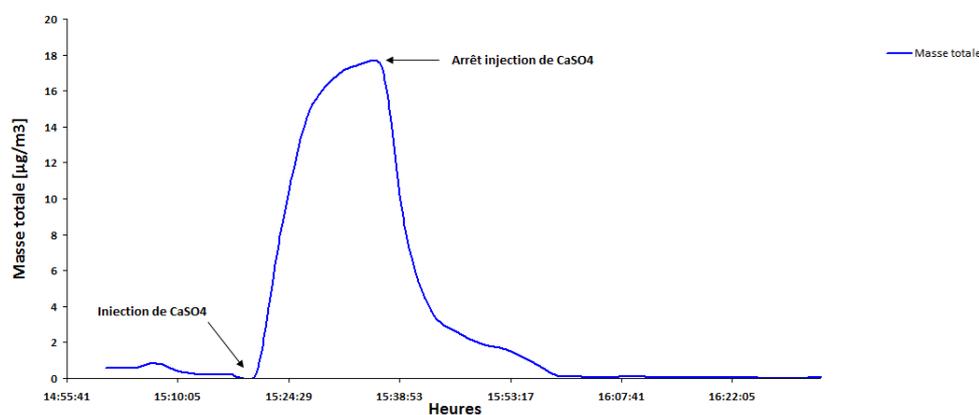


FIGURE 3.44 – Evolution de la masse totale.

La masse de particules suit une évolution similaire au nombre de particules jusqu'à l'arrêt de l'injection de  $\text{CaSO}_4$ . Cette masse décroît ensuite très brutalement jusqu'au début de l'injection de  $\text{KBr}$ , après laquelle la décroissance continue, mais plus lentement.

### 3.5.2.3 Analyse des données

De toute évidence, la non-conservation de la masse dans le réacteur (cf. figure 3.44) indique qu'un autre processus que la coagulation est à l'œuvre. Par ailleurs, le niveau maximum de concentration en particules atteint dans le réacteur ne dépasse pas  $15000 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ , ce qui est relativement peu pour observer la coagula-

tion. Le temps caractéristique<sup>6</sup> de la coagulation des particules de  $\text{CaSO}_4$  serait de plusieurs heures.

Le dépôt au paroi explique très certainement la rapide décroissance corrélative du nombre et de la masse des particules. Ce dépôt au paroi est potentiellement renforcé par les charges électrostatiques des parois et des particules. Ces dernières sont effectivement chargées électriquement au cours de leur sélection par le SMPS. Les prélèvements successifs sur filtre ont aussi certainement contribué à la disparition des particules.

Certains de ces prélèvements ont fait l'objet d'une analyse au microscope électronique situé à l'INERIS. La figure 3.45 représente l'analyse de la grille B recueillie lors de l'injection du  $\text{CaSO}_4$  dans le réacteur.

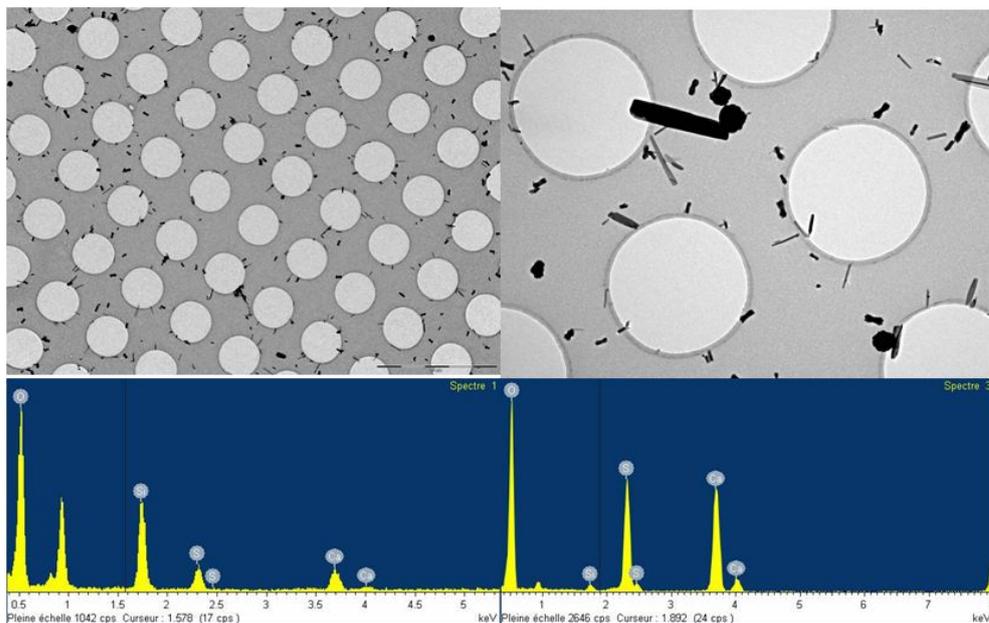


FIGURE 3.45 – Analyse microscopique de la grille B.

On distingue les cristaux de  $\text{CaSO}_4$  sous la forme d'aiguilles ou de bâtonnets. Des tâches d'huiles ont été observées sur cette grille, surtout en son centre, probablement dû à de la condensation et/ou des résidus de l'atomiseur. De grosses particules sont aussi parfois visibles, de forme sphérique, il s'agit de l'autre forme cristalline du sulfate de calcium.

L'analyse spectrale nous confirme bien que les particules visibles sont du sulfate de calcium. Quelques éléments (silice, cobalt, Manganèse, aluminium) sont aussi présents à l'état de trace et résultent de la manipulation des grilles.

La figure 3.46 présente les résultats de l'analyse microscopique de la grille C lors de l'injection de KBr.

<sup>6</sup>c'est-à-dire le temps nécessaire pour que leur nombre total diminue de moitié.

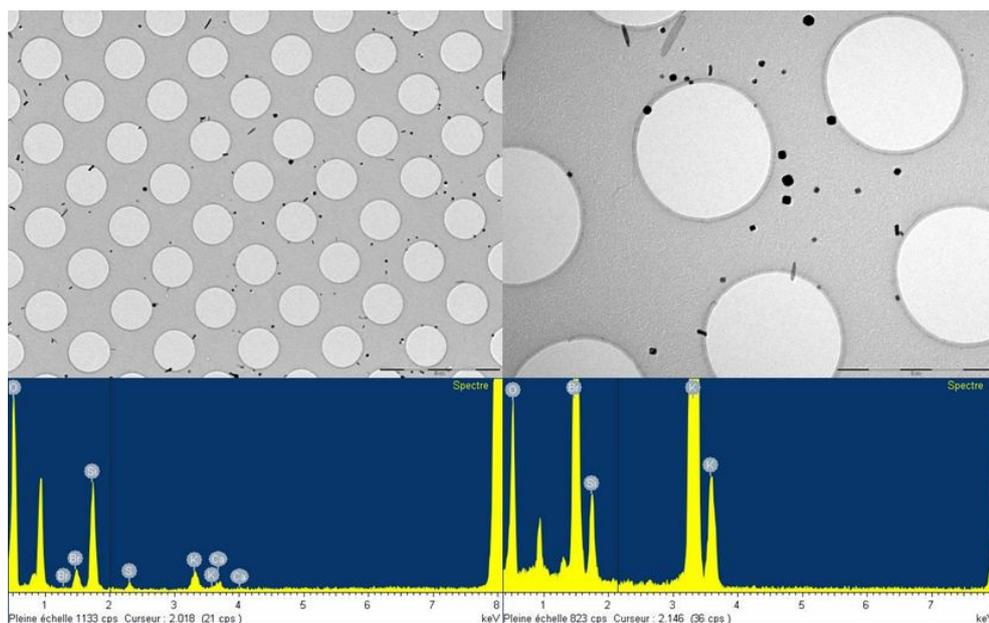


FIGURE 3.46 – Analyse microscopique de la grille C.

On remarque que les particules en présence sur la grille C se présentent sous une forme cubique, commune à plusieurs sels dont KBr. On aperçoit toujours des particules de  $\text{CaSO}_4$  mais en plus faible concentration, celles-ci sont globalement plus petites que sur la grille précédente. La présence du calcium et du potassium est bien détectée par le spectre global de la grille.

Quelques particules liées de  $\text{CaSO}_4$  et de KBr sont visibles. Nous ne pouvons cependant affirmer que ces particules résultent d'un phénomène d'hétérocoagulation : d'une part la proportion de ces particules est faible au regard du nombre des particules libres et d'autre part, l'analyse de la grille D n'a pas permis de confirmer cette observation.

### 3.5.3 Conclusion

L'expérience effectuée à l'INERIS n'a pas donné lieu à des comparaisons modèle/mesures. Le dépôt au paroi semble bien trop rapide pour laisser le temps d'observer la coagulation. La rapidité de la décroissance laisse aussi penser que le dépôt est accru par des phénomènes électrostatiques entre les parois et les particules. Dans l'élaboration de futures expériences, il convient de limiter au maximum ces effets électrostatiques en neutralisant les particules ou en utilisant un réacteur en métal.

L'intérêt d'une telle expérience est d'avoir montré que l'on peut faire coexister deux distributions monodispersées à des niveaux de concentration similaires, ce qui est l'un des premiers objectifs recherché dans l'étude expérimentale de l'hétérocoagulation.

## 3.6 Conclusion générale

Le travail expérimental présenté dans ce chapitre a pour finalité l'obtention de données de mesure qui soient validantes pour le modèle de coagulation en mélange externe, développé au chapitre précédent. Après une présentation des moyens matériels à notre disposition, nous avons établi le protocole d'une expérience mettant en jeu la coagulation entre deux espèces chimiques différentes, selon le type de chambre : de grand ou petit volume.

Les obstacles techniques que l'on rencontre ne sont effectivement pas les mêmes suivant le type de chambre. Avec la chambre CESAM de grand volume, le principal obstacle a été la large dispersion des distributions de particules polydispersées, tandis qu'avec le réacteur de l'INERIS de petit volume, nous nous sommes heurtés, très probablement, à des phénomènes de dépôt. Lors de l'expérience d'hétérocoagulation dans la chambre CESAM, nous avons cherché à disjoindre le plus possible les distributions polydispersées, une conséquence inattendue fut une différence de concentration excessive d'un sel sur l'autre, ce qui a favorisé l'homocoagulation. Le temps nous a ensuite manqué pour corriger cet inconvénient dans un nouvel essai.

Des prélèvements sur filtre au cours des expériences et leur analyse au microscope électronique attestent pourtant de particules bicomposées. Etant donné le mode opératoire, celles-ci ne peuvent venir que de la collision entre les deux natures de particules introduites dans la chambre. Néanmoins, trop peu de particules hétérogènes ont été observées pour pouvoir en déduire une mesure quantitative, bien que cela soit en pratique possible. En particulier, il y en a trop peu pour discerner si ces particules ont coagulé dans le réacteur ou sur le filtre lui-même.

Des comparaisons modèle/mesures ont pu être menées pour les expériences de la chambre CESAM. Celles-ci ont montré que l'évolution de la granulométrie s'explique bien par la coagulation des particules, en mélange interne comme en mélange externe. Néanmoins, nous avons toujours observé un décalage entre la distribution de la mesure et celle du modèle. Les raisons les plus probables de ce décalage résident dans les phénomènes additionnels non pris en compte dans la modélisation, dont notamment les charges électrostatiques, la morphologie des particules et les forces de van der Waals. L'explication de ce décalage nécessiterait une étude plus approfondie qui ne rentrerait pas dans nos objectifs. Il a été intégré dans les simulations par un simple facteur correctif.

A la suite de ces expériences, nous souhaitons revenir sur le protocole proposé pour la mise en évidence de l'hétérocoagulation.

Dans les deux types de chambre, il semble que les effets électrostatiques jouent un rôle non négligeable. Aussi, il apparaît primordial soit de décharger les particules avant de les injecter dans le réacteur, ce qui se fait couramment au moyen d'une source radioactive (Kr-85), soit d'inclure l'effet électrostatique dans la modélisation, ce qui nécessite d'estimer la distribution des charges en sortie du nébuliseur ou du SMPS. C'est souvent la première option qui est choisie dans la littérature expérimentale, parce que les générateurs de particules ont un effet de charge certain, mais dont on ne connaît pas a priori la répartition sur les particules.

D'une manière générale, la coagulation entre particules solides est plus complexe à modéliser que celle entre particules liquides, du fait de la morphologie parfois fractale des premières. Aussi est-il préférable de s'orienter vers des composés chimiques qui restent liquides même à très faible taux d'humidité, de telle sorte que les particules restent aussi sphériques que possible. On peut citer en particulier le dioctyl phthalate (DOP) et le di-éthyl-hexyl-sébacate (DEHS) qui ont aussi la particularité de résister à une analyse au microscope électronique.

Un point crucial d'une telle expérience est le caractère plus ou moins dispersé des distributions de particules injectées. Il convient de s'interroger sur la meilleure manière de générer des particules avec un spectre de taille restreint et si possible contrôlable, tout en tenant compte des contraintes que sont le volume de la chambre et le débit de l'injection.

Enfin, on peut également s'intéresser aux appareils de mesure de développement récent qui sont susceptibles d'apporter une réponse plus directe que ne l'ont fait les mesure de SMPS et analyses microscopiques, à la problématique de ce chapitre. Nous voulons parler de l'AMS (Aerosol Mass Spectrometer), cet appareil est capable de mesurer le nombre de particules suivant leur taille et aussi suivant leur composition. Le coût de mise en œuvre de cet instrument reste encore prohibitif et nécessite un véritable savoir-faire, mais celui-ci semble bien adapté à la mise en évidence de particules de composition spécifique, ce qui fournirait des données réellement validantes pour un modèle de coagulation en mélange externe.

# Chapitre 4

## Conclusion et perspectives

Dans ce dernier chapitre, nous présentons une synthèse des travaux effectués ainsi que plusieurs perspectives d'applications.

### Développement du modèle de mélange externe

L'objectif de ce travail de thèse est le développement d'un modèle numérique 0D de la dynamique des aérosols en mélange externe, susceptible d'être intégré dans un modèle de chimie-transport et d'être utilisé à des fins opérationnelles et d'études d'impact, c'est-à-dire capable d'apporter des réponses aux questions environnementales actuelles adressées à l'INERIS et d'autres organismes.

Jusqu'à présent, la plupart des modèles d'aérosols fonctionnent avec l'hypothèse de mélange interne qui force les particules d'une même classe de taille à avoir la même composition chimique. Le mélange externe consiste à autoriser le modèle à suivre plusieurs compositions chimiques par classe de taille. La littérature sur cette notion est déjà nombreuse. Des modèles lagrangiens (Kleeman and Cass [1998]) jusqu'aux approches stochastiques (Riemer et al. [2009]) en passant par des modèles eulériens multi-distributions (Jacobson [2002]), il n'y a pas de réponse unique à cette question et les solutions proposées se font de plus en plus audacieuses à mesure que la puissance de calcul l'autorise. La solution que nous avons mise en œuvre dans cette thèse repose sur une approche sectionnelle pour les classes de taille, approche que l'on étend à la composition chimique.

Cette approche a été appliquée en premier à la coagulation, le processus de la dynamique des aérosols réputé être le plus complexe à résoudre en mélange externe. Tout d'abord, les distributions en nombre et en masse des particules ont été rapportées à la taille des particules et aux fractions massiques de plusieurs de leurs composés chimiques. Il n'est pas nécessaire de prendre en compte la fraction massique de tous les composants et l'on peut cibler les plus importantes ou en grouper certaines qui sont généralement associées en phase particulaire. Puis, les équations de la coagulation qui en découlent ont été établies. Nous avons ensuite procédé à une discrétisation en section du spectre de diamètre des particules, de 1 nm à 10  $\mu m$ , et des fractions massiques choisies (intervalle  $[0, 1]$ ).

Il est classique de résoudre la coagulation des aérosols atmosphériques par une approche sectionnelle. En mélange interne, celle-ci fait apparaître des coefficients de répartition qui traduisent le fait que les particules résultant de la

coagulation entre deux sections ne retombent pas exactement sur une section de la discrétisation. En mélange externe, on retrouve des coefficients de répartition, qui s'interprètent de la même manière qu'en mélange interne, mais qui expriment aussi le fait que sur une même classe de taille, la coagulation entre deux sections de composition ne correspond pas forcément à une section de composition prédéfinie.

Le modèle sectionnel de la coagulation en mélange externe a tout d'abord été développé pour le cas de deux constituants chimiques (une seule fraction massique), puis étendu à un nombre de constituants et de fractions massiques arbitraire. Des simulations de la coagulation ont été présentées avec deux, trois et quatre espèces à partir du même cas d'étude Seigneur et al. [1986]. Le résultat de ces simulations permet de représenter l'évolution des concentrations suivant la taille, les petites particules disparaissent, et suivant la composition chimique : les particules, initialement monocomposées, forment par coagulation des particules bicomposées et tricomposées.

On vérifie aussi que la distribution en mélange externe est cohérente avec la distribution de mélange interne, c'est-à-dire les concentrations par classe de taille toutes compositions chimiques confondues.

Ce premier travail a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Aerosol Science* actuellement en cours de relecture.

L'approche développée pour la coagulation peut être étendue à la condensation/évaporation. Nous évoquons cette extension de la méthode en tant que perspective.

## Travail expérimental

Il n'existe pas encore à notre connaissance de données de mesures, en chambre ou à l'air libre, qui puissent être réellement validantes pour un tel modèle de mélange externe. Des récentes mesures atmosphériques en milieu urbain mettent bien en évidence la présence de particules de même taille et de compositions chimiques différentes, celles-ci ne sont cependant pas exploitables en 0D.

Aussi, nous avons envisagé le protocole d'une expérience en chambre dont on puisse retirer des mesures de concentration en nombre suivant la taille et la fraction massique d'un des composés chimiques. Ce protocole consiste à injecter deux natures de particules différentes dans un réacteur et à observer l'hétérocoagulation entre ces deux natures.

Le second chapitre de cette thèse a été consacré à l'élaboration de ce protocole, qui pose la question du choix des particules, de la méthode d'ensemencement et des types de mesures à effectuer, ainsi qu'à sa mise en œuvre dans la chambre de grand volume CESAM du LISA et le réacteur de petit volume de l'INERIS.

Nous avons souhaité utiliser des chambres de volumes très différents car les contraintes et possibilités qu'elles apportent ne sont pas les mêmes. En revanche, les mesures dont nous avons disposés sont de mêmes types : la granulométrie par SMPS et l'analyse au microscope électronique de prélèvements sur filtre.

Dans la chambre CESAM, les particules sont émises en polydispersé. Plusieurs expériences ont été effectuées, d'abord avec un seul des sels minéraux choisis (KBr

et NaBr) pour caractériser l'homocoagulation, puis avec les deux sels, introduits successivement, pour étudier l'hétérocoagulation. Cette dernière expérience n'a pas été concluante du fait de la différence de concentrations entre les deux sels qui a favorisé l'homocoagulation. Des comparaisons modèle/mesures ont été réalisées pour ces expériences. Vraisemblablement, les charges électrostatiques créées lors de l'introduction des particules dans les chambres tendent à augmenter la cinétique de la coagulation d'un facteur deux au moins.

Dans le réacteur de l'INERIS, les particules ont pu être émises en mono-dispersé de sorte à distinguer sur les mesures de granulométrie deux pics de concentration distincts correspondant à chacune des espèces (KBr et  $\text{CaSO}_4$ ). Néanmoins, dans cette chambre de petit volume, les dépôts aux parois dominent et ont empêché l'observation de la coagulation.

L'analyse au microscope électronique des prélèvements sur filtre a relevé la présence de particules bicomposées pour les deux chambres. Ces expériences nous ont permis de présenter un protocole d'expérience pour une étude de ce type, qui permettrait de fournir les données nécessaires pour une validation des modèles de coagulation en mélange externe.

## Perspectives

### Condensation/évaporation

Le mélange des particules dans l'air est aussi le fait de la condensation/évaporation. En effet, si l'on suppose une population de particules émises par deux sources différentes, avec des composés chimiques distincts, celle-ci est alors complètement non mélangée parce qu'aucun des composants chimiques d'un type de particules n'est présent dans l'autre. Le transfert de masse entre les phases gazeuse et particulaire tend à mélanger les particules de cette distribution de deux façons. La première tient aux composés chimiques semi-volatils présents dans l'atmosphère mais qui ne font pas partie de la composition chimique des particules. Ceux-ci vont donc condenser sur les deux types de particules. La seconde façon vient des composés chimiques semi-volatils des particules elles-mêmes. S'ils évaporent, ils sont ensuite susceptibles de se recondenser sur les deux natures de particules initialement émises, de sorte que chaque type de particules acquiert les espèces chimiques de l'autre.

La prochaine étape de développement de ce modèle de mélange externe passe donc par la condensation/évaporation. Nous donnons en annexe A une façon d'appliquer à ce processus l'approche de mélange externe développée pour la coagulation. Nous montrons ainsi que cette approche n'induit pas de difficultés théoriques majeures pour la condensation/évaporation et que les algorithmes semi-lagrangiens (Deville [2012]), d'usage courant pour la résolution numérique de ce processus, peuvent être étendus au mélange externe. Il appartient cependant à des études ultérieures de tester la pertinence de cette méthode ou d'en développer des plus appropriées.

Le modèle développé, une fois la condensation/évaporation intégrée et le tout inséré dans un modèle de chimie-transport, offre la possibilité de suivre le degré de mélange des particules avec une précision jamais atteinte à ce jour et contribue

à l'amélioration continue des outils de simulation et de prévision de l'INERIS.

### Effets radiatifs et CCN

Les principales motivations qui ont poussé au développement de modèles de mélange externe sont les modélisations des effets radiatifs directs des particules et des Cloud Condensation Nuclei<sup>1</sup> (CCN), i.e. les particules susceptibles de former des gouttes de nuage par activation. Ces deux processus jouent en effet un rôle crucial dans le bilan énergétique de l'atmosphère, qu'il est nécessaire de bien modéliser pour comprendre à plus long terme l'évolution du climat.

Or, plusieurs études ont déjà mis en évidence la sensibilité de l'absorption et de la diffusion du rayonnement solaire par les particules à leur compositions chimiques (Jacobson [2001]), sensibilité qui peut être plus importante que celle relative à leur taille. Le degré de mélange des particules s'avère aussi être un paramètre important pour l'évaluation du nombre de particules considérées comme CCN dans un panache urbain (Zaveri et al. [2010]).

### Recherche de sources

Ces applications potentielles d'un modèle d'aérosols en mélange externe en 3D recouvrent des demandes d'étude d'impact déjà formulées à l'INERIS. Dans un contexte de réduction des émissions polluantes, l'INERIS doit aussi faire face à de nombreuses questions sur la recherche des contributions des différentes sources à la pollution ambiante, tout particulièrement en zone urbaine.

L'approche développée dans cette thèse consiste à discrétiser la composition chimique et permet ainsi de particulariser des compositions chimiques typiques de certaines sources, telles que trafic urbain (diesel, essence) et chauffage au bois, par exemple les particules issues de la combustion du diesel sont majoritairement composées de suie, alors que celles issues de la combustion de l'essence contiennent surtout de la matière organique. C'est d'une façon similaire (analyse CMB) que les expérimentateurs procèdent pour retrouver la trace de différentes sources à partir de la caractérisation chimique des prélèvements de particules dans l'atmosphère.

Néanmoins, les particules d'une source donnée se mélangent progressivement avec les particules d'autres sources au cours de leur transport et diffusion dans l'atmosphère, si bien que l'information de la source se perd petit à petit. On peut alors faire appel à des traceurs, c'est-à-dire que l'on distingue la suie provenant du diesel et celle de l'essence comme deux composants chimiques distincts mais aux propriétés physico-chimiques identiques. C'est le choix de nombreuses études de recherche de contribution de sources. Si cette solution est valable pour les espèces primaires et compatible avec notre approche, elle ne va pas sans poser des problèmes de développement inextriquables pour les espèces secondaires, dont l'information de la source finit aussi par se perdre.

L'évaluation du modèle en application 3D pourra se faire par comparaison à des mesures avec Aerosol Mass Spectrometer (AMS) qui permettent d'identifier la composition chimique (ou tout au moins de distinguer les principaux composants)

---

<sup>1</sup>qu'il faut toujours rapporter à un taux d'humidité donné.

de particules individuelles (Hughes et al. [2000]). De tels instruments ont été utilisés par exemple dans la campagne Megapoli en région parisienne en juillet 2009 et janvier 2010 et seront utilisés dans la campagne Charmex en Méditerranée en 2013.

### **Radionucléides et nanomatériaux composites**

Le cas du mélange externe à deux composants a déjà fait l'objet de plusieurs études (Lushnikov [1975]; Vigil and Ziff [1998]). Les applications souvent avancées sont le rejet accidentel de radionucléides dans l'atmosphère (Piskunov et al. [1997]), l'évolution de poudres en suspension de matériaux nanocomposites souvent utilisées dans l'industrie (Zhao and Zheng [2011]), ou encore le mélange de particules d'eau liquides et solides dans un nuage (Piskunov and Petrov [2002]). Ces différents problèmes reviennent tous à suivre l'évolution du mélange par coagulation et également condensation/évaporation lorsque les composés chimiques sont semivolatils. Par exemple, les radionucléides, une fois relâchées, vont se combiner avec les particules atmosphériques et leur communiquer leur radioactivité, dont on peut suivre le niveau en discrétisant la composition chimique des particules simplement suivant la fraction massique du composé radioactif.



# Bibliographie

- Alonso, M., Alguacil, F., Martin, M., Kousaka, Y., and Nomura, T. (1999). Aerosol particle size growth by simultaneous coagulation and condensation with diffusion losses in laminar flow tubes. *Journal of Aerosol Science*, 30(9) :1191–1199. 59
- Atkinson, K. (1989). *An Introduction to Numerical Analysis (2nd ed.)*. New York : John Wiley Sons. 46
- Bergström, R., Denier van der Gon, H., Prévôt, A., Yttri, K., and Simpson, D. (2012). Modelling of organic aerosols over europe (2002–2007) using a volatility basis set (vbs) framework with application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, 12 :5425–5485. 19
- Bessagnet, B., Hodzic, A., Vautard, R., Beekmann, M., Cheinet, S., Honore, C., Liousse, C., and Rouil, L. (2004). Aerosol modeling with CHIMERE – preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment*, 38 :2803–2817. 25, 31, 36, 120
- Binkowski, F. and Roselle, S. (2003). Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) model aerosol component 1. Model description. *Journal of Geophysical Research*, 108(D6) :4183. 36
- Binkowski, F. S. and Shankar, U. (1995). The regional particulate matter model : Model description and preliminary results. *Journal of Geophysical Research*, 100(26) :191–209. 25
- Burtscher, H. and Schmidt-Ott, A. (1982). Enormous enhancement of van der waals forces between small silver particles. *Physical Review Letters*, 48(25) :1734–1737. 59, 60
- Chiappini, L. (2009). Métrologie des particules  $pm_{10}$  et  $pm_{2.5}$ . caractérisation chimique des particules. veille sur les études de sources. Technical report, INERIS. 20
- Couvidat, F., Debry, E., Sartelet, K., and Seigneur, C. (2012). A hydrophilic/hydrophobic organic (h<sub>2</sub>o) aerosol model : Development, evaluation and sensitivity analysis. *Journal of Geophysical Research*, 117(D10304). 19

- Couvidat, F. and Seigneur, C. (2011). Modeling secondary organic aerosol formation from isoprene oxidation under dry and humid conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 :893–909. 20
- Covert, D. S. and Heintzenberg, J. (1984). Measurement of the degree of internal/external mixing of hygroscopic compounds and soot in atmospheric aerosols. *Science of The Total Environment*, 36(0) :347 – 352. <ce :title>Carbonaceous Particles in the Atmosphere 1983 </ce :title>. 26
- Deboudt, K., Flament, P., Choel, M., Gloter, A., Sobanska, S., and Colliex, C. (2010). Mixing state of aerosols and direct observation of carbonaceous and marine coatings on African dust by individual particle analysis. *Journal of Geophysical Research*, 115 :D24207. 36
- Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., and Tombette, M. (2007). Technical note : a new size resolved aerosol model (siream). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 :1537–1547. 25, 46, 120
- Debry, E. and Sportisse, B. (2007). Solving aerosol coagulation with size-binning methods. *Applied Numerical Mathematics*, 57 :1008–1020. 38, 39
- Debry, E., Sportisse, B., and Jourdain, B. (2003). A stochastic approach for the numerical simulation of the general dynamics equation for aerosols. *J.Comp.Phys.*, 184 :649 :689. 25
- Dekkers, P., Tuinman, I., Marijnissen, J., Friedlander, S., and Scarlett, B. (2002). The self-preserving size distribution theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248 :306–314. 59, 60
- Delattre, P. and Friedlander, S. (1978). Aerosol coagulation and diffusion in a turbulent jet. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17(3) :189–194. 59
- Devilliers, M. (2012). *Modélisation et simulation numérique de la dynamique des nanoparticules appliquée aux atmosphères libres et confinées*. PhD thesis, Université Paris-Est, Ecole des Ponts et Chaussées. Soutenance prévue le 23 novembre 2012. 84, 107
- Devilliers, M., Debry, E., Sartelet, K., and Seigneur, C. (2012). A new algorithm to solve condensation/evaporation for ultra fine, fine and coarse particles. *Journal of aerosol science*. Accepted for publication. 22, 127, 130, 131
- Devir, S. (1967). On the coagulation of aerosols iii effect of weak electric charges on rate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 21 :80–89. 59, 60
- Donahue, N., Robinson, A., Stanier, C., and Pandis, S. (2006). Coupled partitioning, dilution and chemical aging of semivolatile organics. *Environmental Science and Technology*, 40(8) :2635–2643. 19
- Fuchs, N. and Sutugin, A. (1965). Coagulation rate of highly dispersed aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 20 :492–500. 59, 60

- Gaydos, T., Pinder, R., Koo, B., Fahey, K., Yarwood, G., and Pandis, S. (2007). Development and application of a three-dimensional aerosol chemical transport model, PMCAMx. *Atmospheric Environment*, 41 :2594–2611. 36
- Hayami, H., Sakurai, T., Han, Z., Ueda, H., Carmichael, G., Streets, D., Holloway, T., Wang, Z., Thongboonchoo, N., Engardt, M., Bennet, C., Fung, C., Chang, A., Park, S., Kajino, M., Sartelet, K., Matsuda, K., and Amann, M. (2008). MICS-Asia II : Model intercomparison and evaluation of particulate sulfate, nitrate and ammonium. *Atmospheric Environment*, 42(15) :3510–3527. 36
- Hughes, L., Allen, J., Bhave, P., Kleeman, M., Cass, G., Liu, D.-Y., Fergenson, D., Morrical, B., and Prather, K. (2000). Evolution of atmospheric particles along trajectories crossing the Los Angeles basin. *Environmental Science and Technology*, 34(15) :3058–3068. 36, 109
- Jacobson, M. (2000). A physically-based treatment of elemental carbon optics : implications for global direct forcing of aerosols. *Geophysical Research Letters*, 27 :217–220. 26
- Jacobson, M. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409 :695–697. 19, 26, 36, 108
- Jacobson, M. (2002). Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution and reversible chemistry among multiple size distributions. *Journal of Geophysical Research*, 107(D19) :4366. 27, 36, 37, 105
- Jacobson, M., Turco, R., and Jensen, E.J. and Toon, O. (1994). Modeling coagulation among particles of different composition and size. *Atmospheric Environment*, 28 :1327–1338. 37, 39, 47
- Joe L. Mauderly, J. and Chow, J. (2008). Health effects of organic aerosols. *Inhalation Toxicology*, 20(3) :257–288. 17
- Katzer, M., Weber, A., and Kasper, G. (2001). Collision kinetics and electrostatic dispersion of airborne submicrometer fractal agglomerates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240 :67–77. 59, 60, 84
- Kim, D., Park, S., Song, Y., Kim, D., and Lee, K. (2003). Brownian coagulation of polydisperse aerosols in the transition regime. *Journal of Aerosol Science*, 34 :859–868. 60
- Kleeman, M. and Cass, G. (1998). Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution. *Atmospheric Environment*, 32 :2803–2816. 27, 105
- Kleeman, M. and Cass, G. (1999). Identifying the effect of individual emissions sources on particulate air quality within a photochemical aerosol processes trajectory model. *Atmospheric Environment*, 33 :4597–4613. 27

- Kleeman, M. and Cass, G. (2001). A 3D eulerian source-oriented model for an externally mixed aerosol. *Environmental Science and Technology*, 35 :4834–4848. 37
- Kleeman, M., Cass, G., and Eldering, A. (1997). Modeling the airborne particle complex as a source-oriented external mixture. *Journal of Geophysical Research*, 102(D17) :21355–21372. 26, 27, 37
- Lesins, G. and Lohmann, U. (2002). A study of internal and external mixing scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing. *Journal of Geophysical Research*, 107(D10) :4094. 26, 36
- Lesniewski, T. and Friedlander, S. (1998). Particle nucleation and growth in a free turbulent jet. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 454 :2477–2504. 59, 60
- Lu, J. and Bowman, F. (2010). A detailed aerosol mixing state model for investigating interactions between mixing state, semivolatile partitioning, and coagulation. *acp*, 10 :4033–4046. 28, 37
- Lushnikov, A. (1975). Evolution of coagulating systems iii. coagulating mixtures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(1) :94–100. 109
- Maisels, A., Kruis, F., and Fissan, H. (2002). Determination of coagulation coefficients and aggregation kinetics for charged aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255 :332–340. 59, 60
- Mallet, M., Roger, J., Despiau, S., Putaud, J., and Dubovik, O. (2004). A study of the mixing state of black carbon in urban zone. *Journal of Geophysical Research*, 109 :D04202. 31, 36
- Naoe, H. and Okada, K. (2001). Mixing properties of submicrometer aerosol particles in the urban atmosphere—with regard to soot particles. *Atmospheric Environment*, 35(33) :5765 – 5772. 26
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., and Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology : An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Env. Health Perspec.*, 113(7) :823–839. 19
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology*, 30 :2580–2582. 19
- Okuyama, K., Kousaka, Y., and Hayashi, K. (1985). Brownian coagulation of two-component ultrafine aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 113(1). 60
- Olivier, B., Sorensen, C., and Taylor, T. (1992). Scaling dynamics of aerosol coagulation. *Physical Review A*, 45(8). 59, 60

- Oshima, N., Koike, M., Zhang, Y., Kondo, Y., Moteki, N., Takegawa, N., and Miyazaki, Y. (2009). Aging of black carbon in outflow from anthropogenic sources using a mixing state resolved model : Model development and evaluation. *Journal of Geophysical Research*, 114 :D06210. 28, 36, 37
- Park, S., Kim, H., Han, Y., Kwon, S., and Lee, K. (2001). Wall loss rate of polydispersed aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 35(3) :710–717. 59, 60
- Piskunov, V., Golubev, A., Goncharov, E., and Ismailova, N. (1997). Kinetic modeling of composite particles coagulation. *Journal of Aerosol Science*, 28(7) :1215–1231. 109
- Piskunov, V. and Petrov, A. (2002). Condensation/coagulation kinetics for mixture of liquid and solid particles : analytical solutions. *Journal of Aerosol Science*, 33 :647–657. 109
- Pun, B. and Seigneur, C. (2007). Investigative modeling of new pathways for secondary organic aerosol formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 :2199–2216. 20
- Raes, F., Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J., and Adams, P. (2000). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34 :4215–4240. 9, 22
- Riemer, N., West, M., Zaveri, R., and Easter, R. (2009). Simulating the evolution of soot mixing state with a particle-resolved aerosol model. *Journal of Geophysical Research*, 114 :D09202. 25, 26, 28, 37, 38, 105, 120
- Robinson, A., Donahue, N., Shrivastava, M., Weitkamp, E., Sage, A., Grieshop, A., Lane, T., Pierce, J., and Pandis, S. (2007). Rethinking organic aerosols : Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315 :1259–1263. 19
- Robinson, R. and Yu, C. (1999). Coagulation of cigarette smoke particles. *Journal of Aerosol Science*, 30(4) :533–548. 60
- Sartelet, K., Debry, É., Fahey, K., Roustan, Y., Tombette, M., and Sportisse, B. (2007). Simulation of aerosols and gas-phase species over Europe with the Polyphemus system : Part I–Model-to-data comparison for 2001. *Atmospheric Environment*, 41(29) :6116–6131. 26, 31, 36
- Sartelet, K. N., Hayami, H., Albriet, B., and Sportisse, B. (2006). Development and preliminary validation of a modal aerosol model for tropospheric chemistry : Mam. *Aerosol Science and Technology*, 40(2) :118–127. 25
- Saxena, P. and Hildemann, L. (1996). Water-soluble organic in atmospheric particles : A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of atmospheric chemistry*, 24 :57–109. 19

- Seigneur, C., Hudischewskyi, A., Seinfeld, J., Whitby, K., Whitby, E., Brock, J., and Barnes, H. (1986). Simulation of aerosol dynamics : a comparative review of mathematical models. *Aerosol Science and Technology*, 5 :205–222. 33, 34, 47, 72, 106
- Seinfeld, J. and Pandis, S. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley-interscience, second edition edition. 83, 120
- Seipenbusch, M., Binder, A., and Kasper, G. (2008). Temporal evolution of nanoparticle aerosols in workplace exposure. *Ann. Occup. Hyg.*, 52(8) :707–716. 59, 60
- Smyth, S., Jiang, W., Roth, H., Moran, M., Makar, P., Yang, F., Bouchet, V., and Landry, H. (2009). A comparative performance evaluation of the AURAMS and CMAQ air-quality modelling systems. *Atmospheric Environment*, 43 :1059–1070. 36
- Viana., M., Kuhlbusch, T., and Querio, X. (2008). Source apportionment of particulate matter in europe : A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 7 :1537–1547. 19
- Vigil, R. and Ziff, R. (1998). On the scaling theory of two-component aggregation. *Chemical Engineering Science*, 53(9) :1725–1729. 109
- Wang, J., Doussin, J. F., Perrier, S., Perraudin, E., Katrib, Y., Pangui, E., and Picquet-Varrault, B. (2011). Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photosmog, aerosol and cloud chemistry research. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(11) :2465–2494. 62
- Wang, Z., King, S., Freney, E., Rosenoern, T., Smith, M., Chen, Q., Kuwata, M., Lewis, E., Pöschl, U., Wang, W., Buseck, P., and Martin, S. (2010). The dynamic shape factor of sodium chloride nanoparticles as regulated by drying rate. *Aerosol Science and Technology*, 44 :939–953. 59, 60
- Whitby, K. T. (1978). The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(1–3) :135 – 159. <ce :title>Proceedings of the International Symposium</ce :title>. 25
- Y., R., Bocquet, M., Musson-Genon, L., and Sportisse, B. (2006). Modelling mercury, lead and cadmium at european scale. *Pollution atmosphérique*, 48(191) :317–326. 20
- Zaveri, R., Barnard, J., Easter, R., Riemer, N., and West, M. (2010). Particle-resolved simulation of aerosol size, composition, mixing state, and the associated optical and cloud condensation nuclei activation properties in an evolving urban plume. *Journal of geophysical Research*, 115(D17210). 108
- Zhang, Y. (2008). Online-coupled meteorology and chemistry models : history, current status, and outlook. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 :2895–2932. 36

- Zhang, Y., Bocquet, M., Mallet, V., Seigneur, C., and Baklanov, A. (in press). Realtime air quality forecasting, Part I : History, techniques and current statuses. *Atmospheric Environment*. 36
- Zhang, Y., Liu, P., Liu, X.-H., Pun, B., Seigneur, C., Jacobson, M., and Wang, W.-X. (2010). Fine scale modeling of wintertime aerosol mass, number, and size distributions in central california. *Journal of geophysical research*, 115. 26
- Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J., Jacobson, M., and Binkowski, F. (1999). Simulation of aerosol dynamics : a comparative review of algorithms used in air quality models. *Aerosol Science and Technology*, 31 :487–514. 47
- Zhao, H. and Zheng, C. (2011). Two-component brownian coagulation : Monte carlo simulation and process characterization. *Particuology*, 9 :414–423. 109



# Annexe A

## Condensation/évaporation en mélange externe

### A.1 Introduction

La majeure partie de cette thèse est consacrée à la coagulation, le processus le plus complexe à modéliser en mélange externe. Dans cette partie, nous montrons comment l'approche en mélange externe développée pour la coagulation peut être étendue à la condensation/évaporation.

Pour ce faire, nous rappelons d'abord les équations du mélange externe pour ce processus, dans le cas général d'une population d'aérosols multi-composés. Ensuite, nous montrons comment celles-ci peuvent être réduites à un petit nombre de paramètres choisis pour décrire le mélange externe. Enfin, nous les reformulons selon l'approche développée pour la coagulation, et proposons une façon de les résoudre.

### A.2 Équation générale du mélange externe

On considère une population de particules composées de  $c$  espèces chimiques. La granulométrie de cette distribution en mélange externe est caractérisée par une distribution de concentrations :

$$(m_1, \dots, m_c) \mapsto n(m_1, \dots, m_c, t) \quad (\text{A.1})$$

telle que  $n(m_1, \dots, m_c, t) dm_1 \dots dm_c$  représente la concentration en particules, exprimée en  $\#.m^{-3}$ , dont la masse en espèce  $X_i$  est comprise entre  $m_i$  et  $m_i + dm_i$ .

Contrairement au mélange interne, la densité en masse  $(m_1, \dots, m_c) \mapsto q_i(m_1, \dots, m_c, t)$  en  $X_i$  se déduit simplement de la concentration en nombre :

$$q_i(m_1, \dots, m_c, t) = m_i n(m_1, \dots, m_c, t) \quad (\text{A.2})$$

puisque  $m_i$  est une des variables descriptives des densités.

On suppose que chaque espèce  $X_i$  est semi-volatile et susceptible de se partager entre les phases gazeuse et particulaire. On note  $I_i$  le transfert de masse en  $X_i$

entre le gaz et une particule, il est exprimé en  $\mu g.s^{-1}$  et défini par (Seinfeld and Pandis [2006]) :

$$I_i(m_1, \dots, m_c) = 2\pi d_p D_i f(k_{n_i}) [c_{g_i} - \nu(d_p) c_{eq_i}(m_1, \dots, m_c)] \quad (\text{A.3})$$

où  $d_p$  est le diamètre de la particule,  $D_i$  le coefficient de diffusion dans l'air de l'espèce  $X_i$ ,  $f$  le facteur correctif lié au régime moléculaire libre, lui-même fonction du nombre de Knudsen ( $k_{n_i}$ ) de la particule par rapport à l'espèce  $X_i$ ,  $k_{n_i} = \frac{2\lambda_i}{d_p}$ , avec  $\lambda_i$  le libre parcours moyen des molécules de  $X_i$  dans l'air.

Le signe du transfert de masse, positif si condensation et négatif si évaporation, est déterminé par la différence entre les concentrations gazeuses en  $X_i$  dans l'air ( $c_{g_i}$ ) et à la surface de la particule ( $c_{eq_i}$ ), exprimées en  $\mu g.m^{-3}$ . Cette dernière concentration est instantanément déterminée par la composition chimique ( $m_1, \dots, m_c$ ) de la particule<sup>1</sup>, elle est éventuellement corrigée de l'effet Kelvin ( $\nu(d_p)$ ), qui dépend essentiellement du diamètre de la particule.

La densité de concentration (A.1) évolue par condensation/évaporation suivant l'équation (Riemer et al. [2009]) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \sum_{j=1}^c \frac{\partial (I_j n)}{\partial m_j} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Dans les modèles de chimie-transport eulériens (Bessagnet et al. [2004]; Debry et al. [2007]), le nombre d'espèces chimiques est de l'ordre d'une vingtaine, parmi lesquelles on retrouve presque toujours six espèces inorganiques (Na, HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$  et l'eau), du carbone élémentaire et des espèces telluriques (calcium, silice), et le reste de composés organiques primaires ou secondaires.

Le développement d'une approche de mélange externe imposerait ici de discrétiser les masses partielles de chacune des espèces, ce qui s'avère bien trop coûteux à mettre en oeuvre dans une optique opérationnelle.

Cependant, on ne souhaite pas en général détailler la granulométrie suivant la teneur en chaque composant chimique, seuls certains d'entre eux sont intéressants, tel le sulfate, le carbone élémentaire, et plus généralement les familles de composés chimiques comme les autres espèces inorganiques, les espèces organiques primaires et secondaires.

Aussi, dans la suite, nous ramenons les densités (A.1) et (A.2) à un plus petit nombre de variables. Par exemple, on choisit de décrire le mélange externe uniquement en fonction des deux premières espèces,  $X_1$  et  $X_2$ , et de la somme des espèces chimiques  $X_3, \dots, X_c$ .

### A.3 Réduction du mélange externe

Pour fixer les idées, on peut penser que  $X_1$  est le sulfate,  $X_2$  l'ammonium, et  $X_3 + \dots + X_c$  la matière organique dans son ensemble.

On définit une nouvelle densité en nombre  $(m_1, m_2, m_3) \mapsto \bar{n}(m_1, m_2, m_3, t)$  :

$$\bar{n}(m_1, m_2, m_3, t) = \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} n(m_1, m_2, u_3, \dots, u_c, t) du_3 \dots du_c \quad (\text{A.5})$$

<sup>1</sup>L'humidité de l'air et la température entrent aussi en ligne de compte.

où  $m_3$  représente désormais la masse partielle en matière organique, toutes espèces chimiques organiques confondues.

On établit une équation d'évolution pour cette densité à partir de (A.4) :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} n(m_1, m_2, u_3, \dots, u_c, t) du_3 \dots du_c \right) \\
&= \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \frac{\partial n}{\partial t} (m_1, m_2, u_3, \dots, u_c, t) du_3 \dots du_c \\
&= - \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \sum_{j=1}^c \frac{\partial(I_j n)}{\partial u_j} du_3 \dots du_c \\
&= - \sum_{j=1}^c \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \frac{\partial(I_j n)}{\partial u_j} du_3 \dots du_c \tag{A.6} \\
&= - \underbrace{\int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \frac{\partial(I_1 n)}{\partial u_1} du_3 \dots du_c}_{A_1} - \underbrace{\int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \frac{\partial(I_2 n)}{\partial u_2} du_3 \dots du_c}_{A_2} \\
&\quad - \sum_{j=3}^c \underbrace{\int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \frac{\partial(I_j n)}{\partial u_j} du_3 \dots du_c}_{A_j}
\end{aligned}$$

Dans les deux premiers termes, la dérivée et l'intégrale sont indépendantes et peuvent donc être permutées :

$$\begin{aligned}
i = 1, 2, \quad A_i &= \frac{\partial}{\partial m_i} \left[ \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} (I_i n) du_3 \dots du_c \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial m_i} \left[ I_i(m_1, m_2, \bar{u}_3, \dots, \bar{u}_c) \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} n(m_1, m_2, u_3, \dots, u_c) du_3 \dots du_c \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial m_i} \left[ I_i(m_1, m_2, \bar{u}_3, \dots, \bar{u}_c) \bar{n}(m_1, m_2, m_3, t) \right], \quad \bar{u}_3 + \dots + \bar{u}_c = m_3 \tag{A.7}
\end{aligned}$$

où l'on a utilisé le théorème de la moyenne pour sortir le transfert de masse  $I_i$  de l'intégrale et retrouver la densité (A.5). Les termes  $A_j$ ,  $j = 3, \dots, c$  se décomposent de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
j = 3, \dots, c, \quad A_j &= \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \frac{\partial(I_j n)}{\partial u_j} du_3 \dots du_c \\
&= \underbrace{\frac{\partial}{\partial m_3} \left[ \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} (I_j n) du_3 \dots du_c \right]}_{B_j^1} \\
&\quad - \underbrace{\int_{m_3=u_3+\dots+u_c} (I_j n)(m_1, m_2, u_3, \dots, u_j = 0, \dots, u_c) du_3 \dots du_c}_{B_j^2} \tag{A.8}
\end{aligned}$$

Contrairement à  $A_1$  et  $A_2$ , on obtient deux termes. Le premier se réduit de manière similaire à (A.7), leur somme vaut :

$$\begin{aligned}
\sum_{j=3}^c B_j^1 &= \sum_{j=3}^c \frac{\partial}{\partial m_3} \left[ \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} (I_j n) du_3 \dots du_c \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial m_3} \left[ \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \left( \sum_{j=3}^c I_j \right) n du_3 \dots du_c \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial m_3} \left[ \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} \bar{I}_3 n du_3 \dots du_c \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial m_3} \left[ \bar{I}_3(m_1, m_2, \bar{u}_3, \dots, \bar{u}_c) \bar{n}(m_1, m_2, m_3, t) \right], \quad \bar{u}_3 + \dots + \bar{u}_c = m_3
\end{aligned} \tag{A.9}$$

où  $\bar{I}_3$  est la somme des flux de condensation/évaporation des espèces  $X_j$ ,  $j = 3, \dots, c$ . Finalement, la densité  $\bar{n}$  obéit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial(\bar{I}_i \bar{n})}{\partial m_i} = \sum_{j=3}^c \int_{m_3=u_3+\dots+u_c} (I_j n)(m_1, m_2, u_3, \dots, \underbrace{0}_{u_j}, \dots, u_c) du_3 \dots du_c \tag{A.10}$$

avec  $\bar{I}_1 = I_1$  et  $\bar{I}_2 = I_2$ . Par rapport à l'équation d'évolution (A.4), il apparaît un terme source  $B_j^2$  pour chaque espèce chimique  $X_j$ ,  $j = 3, \dots, c$  que l'on a agrégée. Celui-ci provient du transfert de masse en  $X_j$  entre le gaz et les particules qui ne contiennent pas de  $X_j$  ( $u_j = 0$ ). Il ne peut donc s'agir que de condensation. Par ailleurs, comme l'intégration de  $(I_j n)$  s'effectue sur  $c - 4$  composés chimiques, on vérifie que  $B_j^2$  est bien homogène à la dérivée de la densité  $\bar{n}$ .

Si la matière organique est relativement bien mélangée dans la population de particules, alors il en existe vraisemblablement très peu auxquelles il manque une des espèces organiques  $X_j$ ,  $j = 3, \dots, c$ , de sorte que les termes sources  $B_j^2$  deviennent négligeables.

Ceci fournit un critère dans le choix de la famille de composés chimiques en fonction de laquelle on souhaite détailler la granulométrie, il faut la choisir de façon à ce que les termes sources  $B_j^2$  restent négligeables.

A noter que, lorsque la masse de matière organique  $m_3$  est égale à la plus petite masse d'aérosols ( $m_0$ ), ces termes sources sont assimilables à un flux de nucléation.

L'équation (A.4) est réduite sous la forme (A.10) aux seules espèces ou groupes d'espèces chimiques en fonction desquelles on souhaite discrétiser la composition chimique. Néanmoins, toutes les espèces chimiques continuent à exister dans le modèle puisqu'une densité en masse leur est toujours associée. Pour le sulfate et l'ammonium, la relation (A.2) est transposable, ainsi que pour la matière organique  $m_3$  dans son ensemble :

$$i = 1, 2, 3, \quad \bar{q}_i(m_1, m_2, m_3, t) = m_i \bar{n}(m_1, m_2, m_3, t) \tag{A.11}$$

Il n'en est plus de même pour chacune des espèces organiques, dont les densités

obéissent à l'équation d'évolution suivante :

$$i = 3, \dots, c, \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial(\bar{I}_j q_i)}{\partial m_j} = I_i \bar{n} \quad (\text{A.12})$$

Il est nécessaire de résoudre ces équations, car les transferts de masse  $\bar{I}_j$  et  $I_i$  continuent à être évalués en la composition chimique complète  $(m_1, \dots, m_c)$ .

Dans la suite, nous nous basons sur les équations de mélange externe réduites (A.10) et (A.12), en négligeant les termes sources  $B_j^2$ . Nous les ramenons sous la forme adoptée dans cette thèse. Par commodité, on renomme les quantités  $\bar{x}$  en  $x$ .

## A.4 Reformulation des équations réduites

La description de la composition chimique des particules d'une masse donnée ( $m$ ) peut se faire suivant la masse individuelle en chacun des composants,  $(m_1, m_2, m_3)$ , avec  $m_1 + m_2 + m_3 = m$ , comme jusqu'ici. Il est cependant plus commode de la décrire avec les fractions massiques en chaque composant  $f_i = \frac{m_i}{m}$ .

On définit une nouvelle densité numérique de particules en fonction de la masse totale et des fractions en chaque composant :

$$(m, f_1, f_2) \mapsto \bar{n}(m, f_1, f_2, t) \quad (\text{A.13})$$

de sorte que  $\bar{n}(m, f_1, f_2, t) dm df_1 df_2$  représente la concentration en particules (en  $\#.m^{-3}$ ) dont la masse totale est comprise entre  $m$  et  $m + dm$ , et les fractions en sulfate ( $X_1$ ) et ammonium ( $X_2$ ) sont respectivement comprises dans l'intervalle  $[f_1, f_1 + df_1[$  et  $[f_2, f_2 + df_2[$ . La fraction en matière organique est superflue dans la mesure où  $f_3 = 1 - f_1 - f_2$ . L'intégrale des densités (A.5) et (A.13) sur un domaine de composition  $\mathcal{D}$  vérifie :

$$\begin{aligned} \iiint_{\mathcal{D}} n(m_1, m_2, m_3, t) dm_1 dm_2 dm_3 &= \iiint_{\mathcal{D}} \bar{n}(m, f_1, f_2, t) df_1 df_2 dm \\ &= \iiint_{\mathcal{D}} n(f_1 m, f_2 m, f_3 m, t) |\det(J(m_1, m_2, m_3))| df_1 df_2 dm \quad (\text{A.14}) \\ &= \iiint_{\mathcal{D}} n(f_1 m, f_2 m, f_3 m, t) m^2 df_1 df_2 dm \end{aligned}$$

où  $\det(J(m_1, m_2, m_3))$  est le déterminant du Jacobien correspondant au changement de variable de  $(m_1, m_2, m_3)$  vers  $(f_1, f_2, m)$ . On déduit de (A.14) la relation entre les deux densités :

$$\bar{n}(m, f_1, f_2, t) = m^2 n(m_1, m_2, m_3, t) \quad (\text{A.15})$$

A présent, nous établissons une équation d'évolution pour la densité  $\bar{n}$ . En remplaçant la densité  $n$  par son expression (A.15) dans l'équation (A.10), il vient :

$$\frac{1}{m^2} \frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial m_i} \left( \frac{I_i \bar{n}}{m^2} \right) \quad (\text{A.16})$$

Il reste à exprimer les dérivées partielles à droite de l'égalité en fonction des nouvelles coordonnées  $(f_1, f_2, m)$ . On déroule la procédure pour  $\varphi_1 = \frac{I_1 \bar{n}}{m^2}$  en écrivant ses dérivées partielles suivant les nouvelles coordonnées :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varphi_1}{\partial m} &= f_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_1} + f_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_2} + f_3 \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_3} \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial f_1} &= m \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_1} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_3} \right) \\ \frac{\partial \varphi_1}{\partial f_2} &= m \left( \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_2} - \frac{\partial \varphi_1}{\partial m_3} \right)\end{aligned}\quad (\text{A.17})$$

En recomposant les équations (A.17) on obtient :

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial m_1} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial m} + \frac{1 - f_1}{m} \frac{\partial \varphi_1}{\partial f_1} - \frac{f_2}{m} \frac{\partial \varphi_1}{\partial f_2} \quad (\text{A.18})$$

La même démarche pour  $\varphi_2$  aboutit à une expression symétrique :

$$\frac{\partial \varphi_2}{\partial m_2} = \frac{\partial \varphi_2}{\partial m} + \frac{1 - f_2}{m} \frac{\partial \varphi_2}{\partial f_2} - \frac{f_1}{m} \frac{\partial \varphi_2}{\partial f_1} \quad (\text{A.19})$$

Pour  $\varphi_3$ , l'expression est légèrement différente :

$$\frac{\partial \varphi_3}{\partial m_3} = \frac{\partial \varphi_3}{\partial m} - \frac{f_1}{m} \frac{\partial \varphi_3}{\partial f_1} - \frac{f_2}{m} \frac{\partial \varphi_3}{\partial f_2} \quad (\text{A.20})$$

A l'aide de (A.18), (A.19) et (A.20) on reformule l'équation (A.16) de la densité  $\bar{n}$  :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = -m^2 \frac{\partial}{\partial m} \left( \frac{I_0 \bar{n}}{m^2} \right) - \frac{1}{m} \left[ \frac{\partial (I_1 \bar{n})}{\partial f_1} + \frac{\partial (I_2 \bar{n})}{\partial f_2} - f_1 \frac{\partial (I_0 \bar{n})}{\partial f_1} - f_2 \frac{\partial (I_0 \bar{n})}{\partial f_2} \right] \quad (\text{A.21})$$

avec  $I_0$  la vitesse de grossissement d'une particule,  $I_0 = \sum_{j=1}^3 I_j$ . En intégrant par parties la dérivée partielle selon la masse totale et les deux dernières suivant les fractions, on aboutit à une forme simplifiée :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} = -\frac{\partial (I_0 \bar{n})}{\partial m} - \frac{\partial (H_1 \bar{n})}{\partial f_1} - \frac{\partial (H_2 \bar{n})}{\partial f_2}, \quad j = 1, 2, \quad H_j = \frac{I_j - f_j I_0}{m} \quad (\text{A.22})$$

et d'une manière générale, pour un nombre arbitraire de composés chimiques, noté  $d$ , la densité numérique de particules en fonction de leur taille  $m$  et de leur composition chimique  $(f_1, \dots, f_{d-1})$  vérifie l'équation :

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial t} + \frac{\partial (I_0 \bar{n})}{\partial m} + \sum_{i=1}^{d-1} \frac{\partial (H_i \bar{n})}{\partial f_i} = 0, \quad H_i = \frac{I_i - f_i I_0}{m} \quad (\text{A.23})$$

Lorsque  $d$  vaut 1, i.e. une seule espèce, on retombe bien sur l'équation de condensation/évaporation en mélange interne.

Dans les équations (A.22) et (A.23), on définit une quantité  $H_i$  pour chaque espèce  $X_i$ . On y reconnaît le taux d'évolution temporelle de sa fraction. En effet,

si l'on suit une particule donnée au cours de son grossissement, sa fraction en composé  $X_i$  évolue comme suit :

$$\frac{df_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\bar{m}_i}{\bar{m}} \right) = \frac{\bar{m} \frac{d\bar{m}_i}{dt} - \bar{m}_i \frac{d\bar{m}}{dt}}{\bar{m}^2} = \frac{\bar{m} I_i - \bar{m}_i I_0}{\bar{m}^2} = \frac{I_i - f_i I_0}{\bar{m}} \quad (\text{A.24})$$

Il est possible d'établir l'équation (A.23) à partir du bilan de particules entre deux instants. La figure A.1 illustre ce bilan dans le cas de deux espèces chimiques  $X_1$  et  $X_2$ . La composition chimique est alors repérée simplement par la fraction  $f$  du premier composant. La concentration en particules dont la masse est comprise

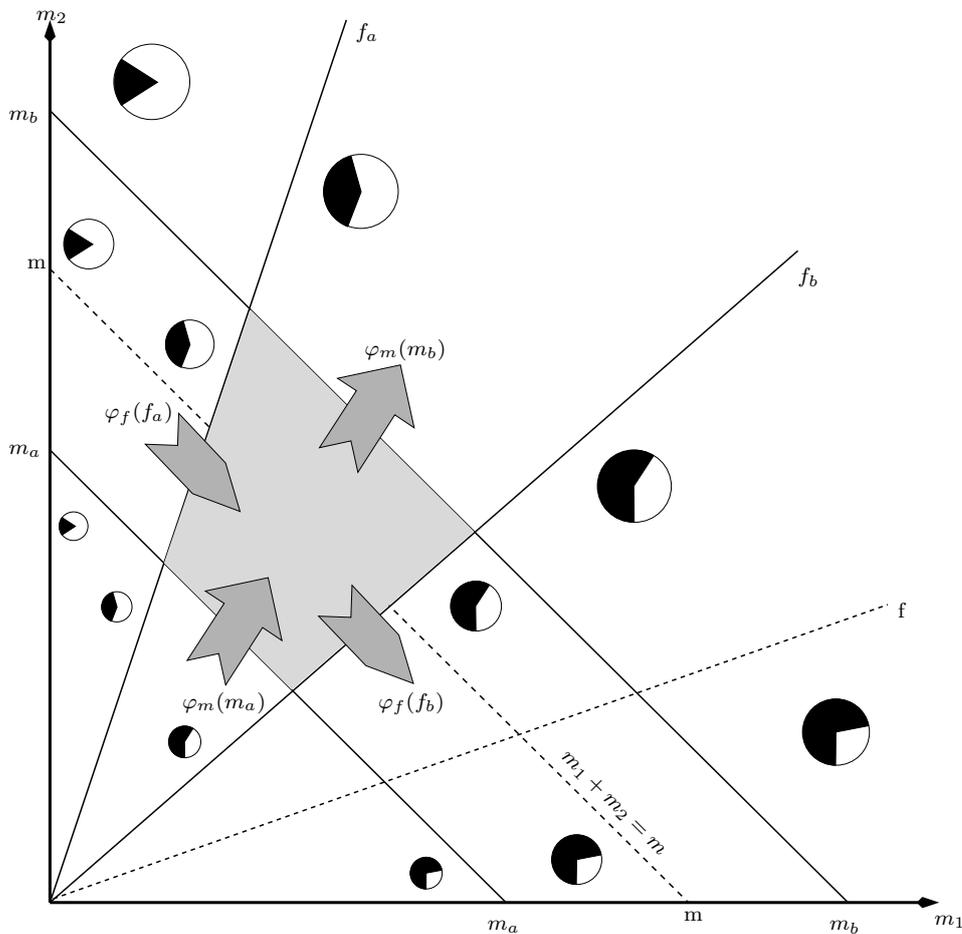


FIGURE A.1 – Bilan de particules de masse entre  $m_a$  et  $m_b$  et de fraction en  $X_1$  entre  $f_a$  et  $f_b$ .

entre  $m_a$  et  $m_b$  et la fraction en  $X_1$ , entre  $f_a$  et  $f_b$ , est définie par :

$$N(t) = \int_{m_a}^{m_b} \int_{f_a}^{f_b} n(m, f, t) df dm \quad (\text{A.25})$$

La variation de cette quantité entre deux instants  $t_a$  et  $t_b$  est égale à ce qui entre

moins ce qui sort du domaine  $[m_a, m_b] \times [f_a, f_b]$  entre ces deux instants :

$$\begin{aligned} N(t_b) - N(t_a) &= \int_{t_a}^{t_b} \int_{f_a}^{f_b} \varphi_m(m_a, f, t) df dt - \int_{t_a}^{t_b} \int_{f_a}^{f_b} \varphi_m(m_b, f, t) df dt \\ &\quad + \int_{t_a}^{t_b} \int_{m_a}^{m_b} \varphi_f(m, f_a, t) dm dt - \int_{t_a}^{t_b} \int_{m_a}^{m_b} \varphi_f(m, f_b, t) df dt \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

ce qui revient à

$$\begin{aligned} \int_{t_a}^{t_b} \int_{f_a}^{f_b} \int_{m_a}^{m_b} \frac{\partial n}{\partial t} dt dm df &= - \int_{t_a}^{t_b} \int_{f_a}^{f_b} \int_{m_a}^{m_b} \frac{\partial \varphi_m}{\partial m}(m, f, t) dm df dt \\ &\quad - \int_{t_a}^{t_b} \int_{m_a}^{m_b} \int_{f_a}^{f_b} \frac{\partial \varphi_f}{\partial f}(m, f, t) df dm dt \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Soit en s'affranchissant des intégrales :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial \varphi_m}{\partial m} - \frac{\partial \varphi_f}{\partial f} \quad (\text{A.28})$$

En rapprochant les équations (A.23) et (A.28), on déduit l'expression des flux :

$$\varphi_m = I_0 \bar{n} , \quad \varphi_f = H_1 \bar{n} \quad (\text{A.29})$$

Le flux  $\varphi_m$  s'interprète comme le flux de particules dont la masse totale diminue ou grossit en gardant une fraction en  $X_1$  constante, c'est-à-dire que les composés chimiques  $X_1$  et  $X_2$  condensent ou évaporent dans les mêmes proportions. Et dans ce cas là, les taux de condensation/évaporation des espèces chimiques vérifient  $\frac{I_1}{f_1} = \frac{I_2}{f_2}$ .

A l'inverse, le flux  $\varphi_f$  s'interprète comme le flux de particules dont la fraction en  $X_1$  diminue ou augmente tout en gardant une même masse totale, c'est-à-dire que la perte ou le gain en  $X_1$  est immédiatement compensé par un gain ou une perte en  $X_2$ .

## A.5 Résolution numérique

D'après la partie précédente, la condensation/évaporation d'une population de particules multi-composés, se traduit par l'équation suivante sur la densité en nombre de particules  $(m, f_1, \dots, f_{d-1}) \mapsto n(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t)$  :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (I_0 n)}{\partial m} + \sum_{i=1}^{d-1} \frac{\partial (H_i n)}{\partial f_i} = 0 , \quad H_i = \frac{I_i - f_i I_0}{m} \quad (\text{A.30})$$

où  $m$  est la masse d'une particule,  $d$  le nombre de composés chimiques en fonction desquelles on décrit le mélange externe et  $f_i$  la fraction massique de ces composés  $X_i$ ,  $i = 1, \dots, d-1$ .

Parallèlement, la densité en masse  $(m, f_1, \dots, f_{d-1}) \mapsto q_j(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t)$  en l'espèce chimique  $X_j$  vérifie :

- si  $X_j$  fait partie des  $d$  composants chimiques dont la fraction  $f_j$  est explicite :

$$q_j(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t) = f_j m n(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t) \quad (\text{A.31})$$

car la masse partielle en  $X_j$  s'exprime directement avec les variables indépendantes de la densité,  $m_j = f_j m$ . Pour cette densité en masse, il est toujours possible d'établir une équation d'évolution, identique à (A.32).

- si la fraction en  $X_j$  n'est pas explicite :

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 q_j)}{\partial m} + \sum_{i=1}^{d-1} \frac{\partial(H_i q_j)}{\partial f_i} = I_j n \quad (\text{A.32})$$

dans cette équation, l'indice muet  $i$  de la somme ne vaut jamais  $j$ . La masse partielle en  $X_j$  est alors une fonction des masses partielles utilisées dans la représentation du mélange externe :

$$m_j = m_j(m, f_1, \dots, f_{d-1}) = m_j(m_1, \dots, m_d) \quad (\text{A.33})$$

c'est-à-dire que la fraction en  $X_j$  est la même pour toutes les particules de masse totale  $m$  et de composition  $(f_1, \dots, f_{d-1})$ , on retrouve ici la notion de mélange interne.

Nous proposons dans la suite une façon générale de résoudre la condensation/évaporation en mélange externe, en s'inspirant de l'approche sectionnelle semi-lagrangienne développée dans Devilliers et al. [2012] pour le mélange interne.

Le point de départ de cette approche est la discrétisation du spectre de taille des particules en  $n_b$  sections  $[m_k^-, m_k^+]$ . On étend cette discrétisation à l'espace des compositions chimiques possibles des particules d'une même taille, qui est représentable sous la forme d'un hyperplan  $f_1 + \dots + f_d = 1$  du carré unité  $[0, 1]^d$ . La figure A.2 en donne un exemple avec trois composants.

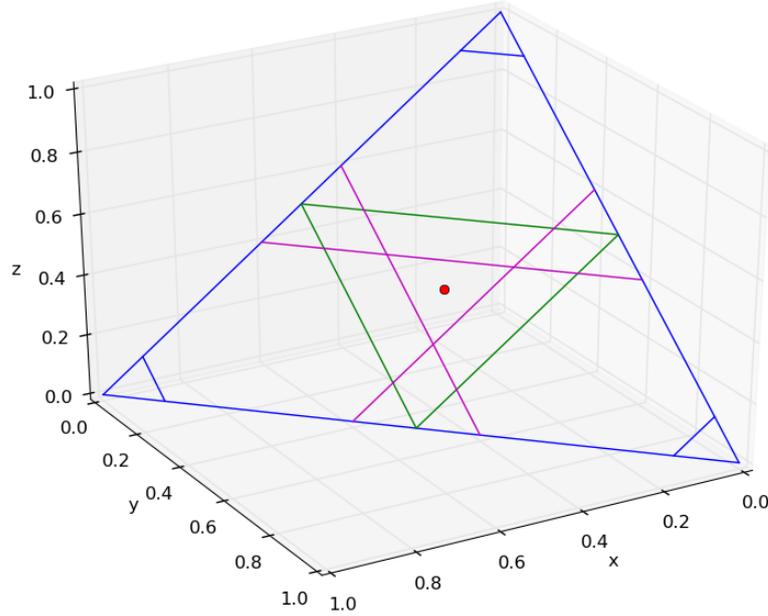


FIGURE A.2 – Espace des compositions chimiques possibles pour 3 composants.

Le point rouge au centre de la figure correspond au cas où les trois composants sont de proportions égales (un tiers chacun). La discrétisation de la composition chimique revient ensuite à découper cet hyperplan en plusieurs régions. Par exemple, on peut choisir de distinguer les particules presque mono-composées, c'est-à-dire pour lesquels la fraction en l'un des composés dépasse 90%, ce qui correspond aux extrémités de l'hyperplan, puis les particules pour lesquels un des composés est majoritaire (les traits verts), i.e. il existe  $X_i$  tel que  $0.5 \leq f_i < 0.9$ , et ainsi de suite.

D'une manière générale, on discrétise l'espace des compositions en  $n_d$  boîtes  $j = 1, \dots, n_d$ ,  $[f_{1j}^-, f_{1j}^+][\times \dots \times [f_{ij}^-, f_{ij}^+][\times \dots \times [f_{dj}^-, f_{dj}^+]$  où  $f_{ij}^-$  et  $f_{ij}^+$  sont respectivement les bornes inférieures et supérieures de la fraction  $f_i$  du composant  $X_i$  dans la boîte de composition  $j$ .

On désigne par section généralisée le couple  $(k, j)$  formé de la section de taille  $k$  et de la boîte de composition  $j$ . Elles sont respectivement caractérisées par une masse moyenne fixe  $m_k$  (ou un diamètre  $d_k$ ) et une composition fixe  $(f_{1j}, \dots, f_{dj})$  :

$$m_k = \sqrt{m_k^- m_k^+}, \quad d_k = \left( \frac{6m_k}{\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad i = 1, \dots, d, \quad f_{ij} = \frac{f_{ij}^- + f_{ij}^+}{2} \quad (\text{A.34})$$

où  $\rho$  est la masse volumique des particules, prise constante dans cette étude.

Sur cette section généralisée, on définit la concentration en particules par la quantité intégrée suivante :

$$N_{kj}(t) \triangleq \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{f_{1j}^-}^{f_{1j}^+} \dots \int_{f_{(d-1)j}^-}^{f_{(d-1)j}^+} n(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t) df_1 \dots df_{d-1} dm \quad (\text{A.35})$$

et la concentration en masse pour chaque composant  $X_i$ ,  $i = 1, \dots, c$  par

$$Q_{kj}^i(t) \triangleq \int_{m_k^-}^{m_k^+} \int_{f_{1j}^-}^{f_{1j}^+} \dots \int_{f_{(d-1)j}^-}^{f_{(d-1)j}^+} q_i(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t) df_1 \dots df_{d-1} dm \quad (\text{A.36})$$

Ce qui permet de calculer sur la même section une masse moyenne  $\tilde{m}_k$  de particule, ainsi qu'une masse partielle  $\tilde{m}_{kj}^i$  et une fraction moyenne  $\tilde{f}_{kj}^i$  en composant  $X_i$  :

$$\tilde{m}_k \triangleq \frac{Q_{kj}}{N_{kj}}, \quad i = 1, \dots, c, \quad \tilde{m}_{kj}^i \triangleq \frac{Q_{kj}^i}{N_{kj}}, \quad \tilde{f}_{kj}^i \triangleq \frac{Q_{kj}^i}{Q_{kj}} \quad \text{avec} \quad Q_{kj} = \sum_{i=1}^c Q_{kj}^i \quad (\text{A.37})$$

Le second point de la résolution en nombre est l'approche lagrangienne. Si on laisse les bornes des sections généralisées libre d'évoluer par condensation/évaporation, c'est-à-dire qu'elles vérifient :

$$\frac{d\bar{m}_k^\pm}{dt} = I_0, \quad i = 1, \dots, d, \quad \frac{d\bar{f}_{ij}^\pm}{dt} = H_i \quad (\text{A.38})$$

alors on montre que les quantités intégrées (A.35) et (A.36) évoluent comme suit :

$$\frac{d\bar{N}_{kj}}{dt} = 0, \quad i = 1, \dots, c, \quad \frac{d\bar{Q}_{kj}^i}{dt} = \int_{\bar{m}_k^-}^{\bar{m}_k^+} \int_{\bar{f}_{1j}^-}^{\bar{f}_{1j}^+} \dots \int_{\bar{f}_{(d-1)j}^-}^{\bar{f}_{(d-1)j}^+} (I_i n)(m, f_1, \dots, f_{d-1}, t) df_1 \dots df_{d-1} dm \quad (\text{A.39})$$

On retrouve un résultat classique selon lequel la condensation/évaporation en lagrangien laisse le nombre de particules constant. Les équations sur les concentrations en masse sont approchées par

$$i = 1, \dots, c, \quad \frac{dQ_{kj}^i}{dt} \simeq I_i(\tilde{m}_{kj}^1, \dots, \tilde{m}_{kj}^c, t) N_{kj}, \quad N_{kj}(t) = \text{cste} \quad (\text{A.40})$$

expression dans laquelle le transfert de masse en  $X_i$  est évalué à la composition moyenne des particules de la boîte de composition  $j$ .

L'approche semi-lagrangienne consiste à laisser chaque boîte évoluer par condensation/évaporation selon l'équation (A.40) puis à redistribuer le nombre ou la masse des particules sur les sections généralisées. On illustre l'évolution par condensation/évaporation d'une section généralisée  $(k, j)$  sur la figure A.3 dans le cas de deux composés chimiques.

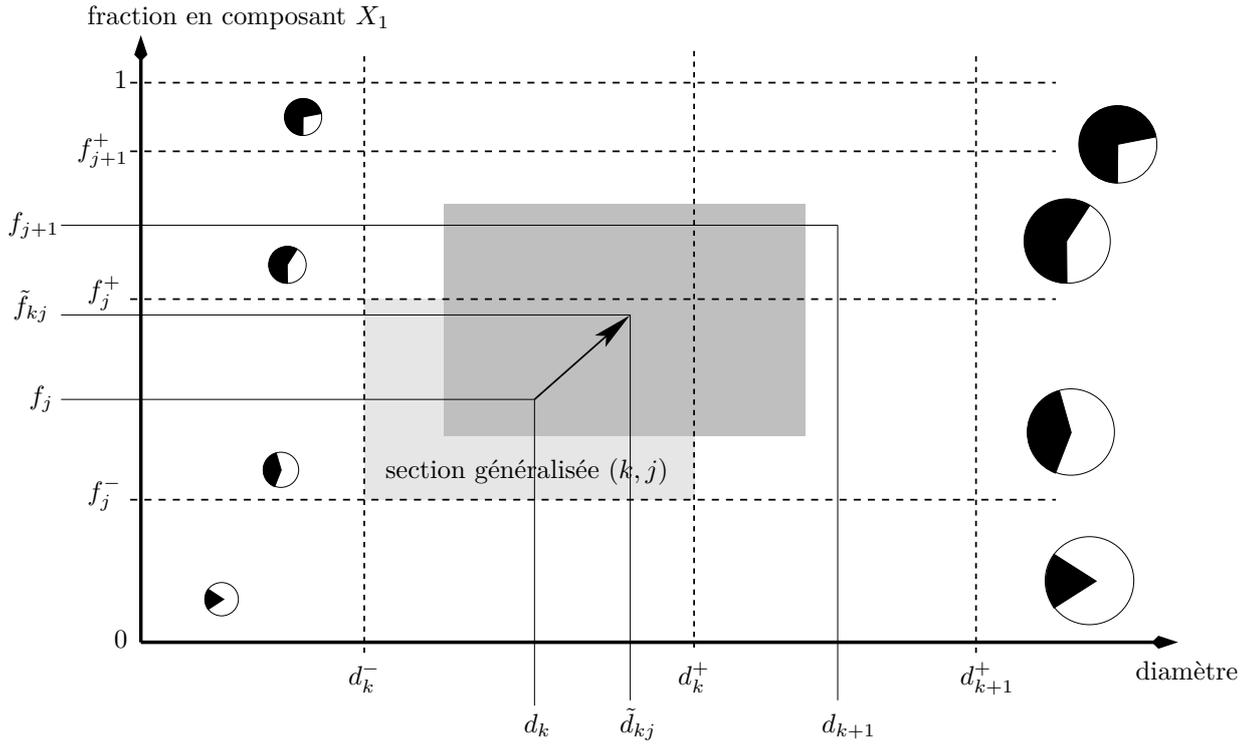


FIGURE A.3 – Evolution d'une section généralisée  $(k, j)$  pour 2 composants chimiques.

Le diamètre moyen  $\tilde{d}_{kj}$ , initialement égal à  $d_k$ , grossit par condensation jusqu'à une certaine valeur. Dans le même temps, la condensation/évaporation fait évoluer la fraction massique en composant  $X_1$ , de  $f_j$  à  $\tilde{f}_{kj}$  :

$$\tilde{d}_{kj} = \left( \frac{6Q'_{kj}}{\pi\rho N_{kj}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \tilde{f}_{kj} = \frac{Q'_{kj}}{Q'_{kj}} \quad \text{avec } Q'_{kj} = Q_{kj} + \Delta Q_{kj}, \quad i = 1, 2 \quad (\text{A.41})$$

où  $\Delta Q_{kj}^i$  est le gain par condensation/évaporation de  $X_i$  pour les particules de la section généralisée  $(k, j)$ , au cours d'un certain pas de temps.

A la différence de Devilliers et al. [2012], il faut ici redistribuer à la fois sur les sections de taille et sur les boîtes de composition chimique, c'est-à-dire sur les 3 sections généralisées voisines la section  $(k, j)$ . Par sections voisines, on entend des sections  $j_1$  et  $j_2$  qui partagent au moins une frontière, c'est-à-dire qu'il existe au moins une espèce  $X_i$  telle que  $f_{ij_1}^+ = f_{ij_2}^-$  ou  $f_{ij_1}^- = f_{ij_2}^+$ .

En extrapolant la méthode développée dans Devilliers et al. [2012], on obtient :

- section  $(k, j + 1)$  :

$$i = 1, 2, \quad \Delta Q_{k(j+1)}^i = Q'_{kj} \left( \frac{d_{k+1} - \tilde{d}_{kj}}{d_{k+1} - d_k} \right) \left( \frac{\tilde{f}_{kj} - f_j}{f_{j+1} - f_j} \right) \quad (\text{A.42})$$

- section  $(k + 1, j)$  :

$$i = 1, 2, \quad \Delta Q_{(k+1)j}^i = Q'_{kj} \left( \frac{\tilde{d}_{kj} - d_k}{d_{k+1} - d_k} \right) \left( \frac{f_{j+1} - \tilde{f}_{kj}}{f_{j+1} - f_j} \right) \quad (\text{A.43})$$

- section  $(k + 1, j + 1)$  :

$$i = 1, 2, \quad \Delta Q_{k(j+1)}^i = Q_{kj}^{\prime i} \left( \frac{\tilde{d}_{kj} - d_k}{d_{k+1} - d_k} \right) \left( \frac{\tilde{f}_{kj} - f_j}{f_{j+1} - f_j} \right) \quad (\text{A.44})$$

- section  $(k, j)$  :

$$i = 1, 2, \quad \Delta Q_{kj}^i = Q_{kj}^{\prime i} - \Delta Q_{k(j+1)}^i - \Delta Q_{(k+1)j}^i - \Delta Q_{k(j+1)}^i \quad (\text{A.45})$$

Ces formules sont tout aussi applicables au nombre de particules, lorsqu'il est plus pertinent de redistribuer celui-ci que leur masse (Devilliers et al. [2012]).

Il est possible de généraliser ces formules de redistribution pour un nombre arbitraire ( $d$ ) de fractions discrétisées. On propose ci-dessous une façon de procéder. L'idée générale de la redistribution est que celle-ci doit être proportionnelle à la distance relative entre la section grossie et les sections fixes qui lui sont voisines. On définit la distance entre les boîtes de composition  $j$  et  $l$  par :

$$L_{jl} = \sqrt{\sum_{i=1}^d (f_{ij} - f_{il})^2} \quad (\text{A.46})$$

La section grossie se redistribue ensuite sur l'ensemble des boîtes de composition d'une même classe de taille, proportionnellement à cette distance :

- section de taille  $k$ , boîte de composition  $l$  voisine de  $j$  :

$$i = 1, \dots, c, \quad \Delta Q_{kl}^i = Q_{kj}^{\prime i} \left( \frac{d_{k+1} - \tilde{d}_{kj}}{d_{k+1} - d_k} \right) \frac{\tilde{L}_{(kj)l}}{L_{jl}} \theta(\tilde{L}_{(kj)l} < L_{jl}) \quad (\text{A.47})$$

- section de taille  $k + 1$ , boîte de composition  $l$  voisine de  $j$  :

$$i = 1, \dots, c, \quad \Delta Q_{kl}^i = Q_{kj}^{\prime i} \left( \frac{\tilde{d}_{kj} - d_k}{d_{k+1} - d_k} \right) \frac{\tilde{L}_{(kj)l}}{L_{jl}} \theta(\tilde{L}_{(kj)l} < L_{jl}) \quad (\text{A.48})$$

où  $\tilde{L}_{(kj)l}$  est la distance de la boîte de composition  $l$  à la boîte de composition  $kj$ , caractérisée par le diamètre et les fractions (A.37). La fonction  $\theta$  vaut 1 si la condition est satisfaite, et 0 sinon, elle exprime le fait que l'on ne redistribue que sur les boîtes de composition dont la section grossie s'est rapprochée.

On déduit de (A.47) et (A.48) ce qui reste dans la section  $(k, j)$  :

$$i = 1, \dots, c, \quad \Delta Q_{kj}^i = Q_{kj}^{\prime i} - \sum_{l=1}^{n_d} (\Delta Q_{kl}^i + \Delta Q_{(k+1)l}^i) \quad (\text{A.49})$$

Les formules (A.47), (A.48) et (A.49), ainsi que l'équation (A.40) intégrée sur le pas de temps considéré, constituent une façon possible de résoudre la condensation/évaporation en mélange externe. On a supposé dans ce qui précède qu'il y a condensation ( $\Delta Q_{kj} > 0$ ). Les formules précédentes de redistribution sont transposables à l'évaporation en considérant la section  $k - 1$  à la place de la section  $k + 1$ .

## A.6 Conclusion

Nous avons montré dans cette annexe dans quelle mesure l'approche du mélange externe réalisée pour la coagulation peut-être étendue pour la condensation/évaporation.

Après avoir rappelé les équations du mélange externe pour ce processus dans le cas le plus général, nous montrons que celles-ci peuvent être réduites à un petit nombre de paramètres pour décrire la variabilité de la composition chimique, ce qui autorise l'utilisation ultérieure de cette méthode dans des applications 3D eulériennes.

Les équations réduites sont ensuite ramenées au système de coordonnées des fractions massiques en chaque composant, ce qui rend plus facile la description de la composition chimique par classe de taille. L'espace des compositions chimiques possibles devient en effet indépendant de la taille des particules et peut être discrétisé sans référence à celle-ci.

En s'inspirant des méthodes développées pour le mélange interne, nous proposons une résolution en nombre des équations de condensation/évaporation en mélange externe. L'algorithme proposé ne présente pas de difficultés numériques supplémentaires par rapport à sa version en mélange interne, contrairement à l'algorithme de la coagulation qui oblige à repenser le calcul des coefficients de répartition. Cet algorithme est tiré d'une approche semi-lagrangienne, dans laquelle la redistribution est une étape cruciale. Selon la façon de redistribuer, des erreurs numériques significatives peuvent apparaître, notamment du fait de la diffusion numérique. La méthode de redistribution que nous avons proposée repose sur le calcul d'une distance entre boîtes de composition.

