



HAL
open science

Dynamique d'un aérosol de nanoparticules : modélisation de la coagulation et du transport d'agrégats

Romain Guichard

► **To cite this version:**

Romain Guichard. Dynamique d'un aérosol de nanoparticules : modélisation de la coagulation et du transport d'agrégats. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0137 . tel-01750217

HAL Id: tel-01750217

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750217v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**Institut National de Recherche
et de Sécurité**

1, rue du Morvan
54500 Vandœuvre-lès-Nancy

**Laboratoire d'Energétique et de Mécanique
Théorique et Appliquée**

2, avenue de la Forêt de Haye
54500 Vandœuvre-lès-Nancy

**Ecole doctorale Energie, Mécanique
et MATériaux**

2, avenue de la Forêt de Haye
54500 Vandœuvre-lès-Nancy

Université de Lorraine

34, cours Léopold
54000 Nancy

Thèse

présentée en vue d'obtenir le titre de
Docteur de l'Université de Lorraine
spécialité

Mécanique et Energétique

Dynamique d'un Aérosol de Nanoparticules – Modélisation de la Coagulation et du Transport d'Agrégats

par

Romain GUICHARD

Soutenue publiquement le 15 novembre 2013 à l'ENSEM devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Evelyne GEHIN

Professeur CERTES Université Paris-Est Créteil

Rodney FOX

Professeur Iowa State University, USA

Examineurs :

Anne TANIÈRE

Professeur Université de Lorraine (*Directrice de thèse*)

Nicolas RIMBERT

Maître de conférences Université de Lorraine (*Co-directeur*)

Emmanuel BELUT

Docteur chargé d'études INRS Vandœuvre-lès-Nancy (*Co-directeur*)

Christophe MOREL

Docteur Habilité à Diriger les Recherches CEA Grenoble

Eric CLIMENT

Professeur INP, Directeur Adjoint de l'IMFT Toulouse (*Président du jury*)

Invité :

Laurent RICCIARDI

Chef du laboratoire LEMAC – IRSN Saclay

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Evelyne Géhin et Rodney Fox qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir rapporter mon travail de thèse, ainsi que Christophe Morel et Eric Climent pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également Anne Tanière qui a dirigé mes travaux et qui m'a toujours encouragé durant ces 3 années. Sa disponibilité et sa réactivité, notamment dans la relecture de documents ou la prise de décisions importantes, ont forcément contribué à mener à bien cette thèse dans les meilleures conditions. Sa bonne humeur et son dynamisme m'ont également permis d'évoluer dans un environnement agréable et motivant.

Ma plus grande reconnaissance va sans aucun doute à Emmanuel Belut, co-directeur de la thèse, qui m'a apporté un soutien scientifique sans faille de manière à faire avancer mes recherches le plus efficacement possible. Merci de m'avoir fait confiance en stage puis en thèse, me permettant ainsi de progresser rapidement tout en conservant une certaine sérénité. Ses compétences variées m'ont notamment fait découvrir et apprendre une multitude de techniques et d'approches qui me seront sûrement très utiles par la suite.

Je remercie aussi particulièrement Nicolas Rimbert, qui a accepté de co-diriger ma thèse, et accessoirement, de partager son bureau. J'ai ainsi pu profiter de ses connaissances scientifiques très pointues, qui m'ont souvent débloqué et qu'il n'a jamais hésité à transmettre. De bons souvenirs en commun resteront dans ma mémoire, notamment grâce aux congrès qui m'ont permis de partager des connaissances avec de nombreux experts et de rencontrer d'autres chercheurs tout aussi passionnés.

Je suis également reconnaissant de Laurent Ricciardi et de François-Xavier Ouf, qui nous ont reçu, moi et mes encadrants, durant une journée à l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire), nous permettant ainsi d'échanger sur divers sujets en modélisation et en métrologie des nanoparticules. J'étais ravi de découvrir d'impressionnants dispositifs expérimentaux qu'ils ont souhaité nous présenter.

Je remercie aussi Jean-Raymond Fontaine, chef du laboratoire Ingénierie Aéronautique et Michel Pourquet, chef du département Ingénierie des Procédés, responsables des structures au sein desquelles j'ai évolué à l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). Je remercie de même Didier Baptiste et Catherine Aubry, de la direction scientifique de l'INRS, qui ont suivi le bon déroulement de la thèse par l'intermédiaire des groupes de suivi, comités de pilotage et journées des thésards.

Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées à un congrès international ou à l'université, et qui, par le biais de discussions constructives, m'ont permis de prendre beaucoup de recul sur mes travaux de recherche. En particulier, Jérôme Yon (Coria), Renaud Meignen (IRSN), Patrice Blondeau (La Rochelle), Pascal Fede (IMFT), Gerhard Kasper (Karlsruher Institut für Technologie), Joonas Koivisto (Finnish Institute of Occupational Health), Jean-Pierre Minier (EDF R&D), Daniele Marchisio (Politecnico di Torino), Amine Mehel (ESTACA) et bien d'autres personnes que je remercie encore chaleureusement.

Je remercie Olivier Rastoix pour sa réactivité et ses compétences en microscopie dont j'ai pu profiter, Sébastien Bau d'avoir pris le temps de discuter à plusieurs reprises des questions de métrologie des nanoparticules, Yves Morele et Juliette Kunz-Iffli pour le prêt de matériel de laboratoire ainsi que l'atelier mécanique de l'INRS pour son aide à la réalisation du banc d'essai. Je n'oublie bien sûr pas le « douze », et en particulier Armelle, Aline, Isabelle, Fabien, Anaëlle, et Denis, que ce soit pour le suivi des missions et des publications, le prêt de matériel ou les discussions sur la répartition des charges électriques d'un aérosol.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à l'égard de Bernard Foliguet et Jérôme Chevrier, qui m'ont apporté de précieux conseils en préparation d'échantillons de microscopie, ainsi que Denis Maillet, qui a pu me consacrer une partie de son temps pour discuter de la résolution de problèmes inverses. Un grand merci à Franck Demeurie, de l'atelier mécanique de l'ENSEM, sans qui la réalisation du banc d'essai n'aurait pas été possible dans le délai imparti.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont transmis leur sympathie et avec qui nous avons pu partager de très bons moments, notamment à l'ESSTIN : Alain, Benoît, Boris, Céline, Clara, Clément, Fred, Kamil, Marie-Luce, Markus, Mélanie, Mikael, Momo, Patrice, Rafik, Valérie et à l'INRS : Céline, Fatna, Florence, Florent, Francis B.,

Francis H., François-Xavier, Jean-Claude, Kévin, Laurence, Maria-Cécilia, Robert, Roland Ra., Roland Ré., Vincent (++) , Zineb.

Enfin, je remercie ma compagne Margot, ma famille et mes amis de m'avoir toujours soutenu et m'avoir permis de me détendre dans les moments les plus difficiles. Je tiens également à m'excuser sincèrement auprès des personnes que j'aurais oublié de remercier et qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse.

Table des matières

Remerciements	5
Liste des figures	13
Liste des tableaux	21
Nomenclature	23
Chapitre 1 - Introduction	29
1.1. Contexte de l'étude.....	29
1.2. Objectif de la thèse.....	37
1.3. Démarche générale.....	37
Chapitre 2 - Etat de l'art sur la modélisation de la dynamique des nano-aérosols	39
2.1. Caractérisation du gaz porteur.....	39
2.2. Caractérisation des aérosols.....	42
2.2.1. Diamètres équivalents.....	42
2.2.2. Représentation d'une population de particules.....	46
2.3. Moments d'une distribution granulométrique.....	48
2.3.1. Définitions, intérêts et limites.....	48
2.3.2. Méthodes de reconstruction.....	50
2.4. Mécanismes d'évolution d'un aérosol.....	59
2.4.1. Principaux phénomènes.....	59
2.4.2. Hypothèses simplificatrices.....	76
2.5. Différentes approches de modélisation.....	81
2.5.1. Phase gazeuse.....	81
2.5.2. Phase particulaire.....	84
2.6. Conclusion.....	86
Chapitre 3 - Modélisation de la coagulation des nanoparticules	89
3.1. Bilan de population.....	89
3.1.1. Equation de coagulation.....	89

3.1.2. Méthodes des classes.....	92
3.1.3. Méthodes des moments.....	94
3.1.4. Choix d'une technique de résolution.....	103
3.2. Noyaux de collision et de coagulation.....	105
3.2.1. Constant et somme.....	105
3.2.2. Collision Brownienne.....	105
3.2.3. Collision turbulente.....	107
3.2.4. Efficacité de coagulation.....	108
3.2.5. Noyaux valables dans le régime de transition.....	111
3.2.6. Morphologie des agrégats de nanoparticules.....	116
3.3. Vérification de l'implémentation des méthodes numériques.....	119
3.4. Autosimilarité des solutions.....	130
3.5. Validation du modèle de coagulation.....	133
3.6. Conclusion.....	148
Chapitre 4 - Modélisation du transport et du dépôt d'agrégats.....	151
4.1. Bilan de population généralisé.....	151
4.1.1. Equation de convection-diffusion.....	151
4.1.2. Prise en compte des effets inertiels.....	152
4.2. Description du modèle de dépôt.....	154
4.3. Techniques d'implémentation.....	156
4.3.1. Equation de transport.....	156
4.3.2. Condition aux limites pour le dépôt.....	157
4.3.3. Initialisation des scalaires.....	159
4.4. Vérification de la méthode numérique.....	159
4.4.1. Evolution d'un aérosol en écoulement piston.....	159
4.4.2. Comparaison entre la méthode des moments et la méthode des classes.....	162
4.5. Validation du modèle de transport et de dépôt.....	164
4.5.1. Conduites droites.....	165
4.5.2. Coude vertical.....	169
4.5.3. Enceinte ventilée.....	172
4.6. Conclusion.....	178

Chapitre 5 - Mise au point d'un dispositif expérimental	181
5.1. Description du banc d'essai.....	181
5.1.1. Choix de la géométrie.....	181
5.1.2. Dimensionnement du dispositif.....	187
5.1.3. Systèmes de génération.....	190
5.1.4. Banc d'essai complet.....	194
5.2. Mesure des profils de vitesses par LDA.....	198
5.2.1. La technique LDA.....	198
5.2.2. Profils de vitesses à l'entrée et profils internes.....	200
5.2.3. Estimation des paramètres de turbulence.....	206
5.3. Mesure des granulométries avec un SMPS.....	209
5.3.1. Fonctionnement du SMPS.....	209
5.3.2. Granulométries d'entrée et de sortie.....	213
5.4. Caractérisation morphologique des agrégats générés.....	216
5.4.1. Systèmes de prélèvement.....	216
5.4.2. La technique MET.....	218
5.4.3. Analyse des clichés de microscopie.....	219
5.5. Simulations numériques du banc d'essai.....	228
5.5.1. Démarche adoptée.....	228
5.5.2. Comparaison des profils de vitesses internes.....	229
5.5.3. Comparaison des granulométries de sortie.....	232
5.6. Conclusion.....	236
Chapitre 6 - Conclusions et perspectives	239
6.1. Synthèse du modèle complet.....	239
6.2. Conclusion générale.....	244
Références	249
Résumé	262

Liste des figures

Figure 1.1	Particules nano-structurées d'Alumine vues au Microscope Electronique à Transmission, grandissement $\times 250\ 000$ (Source : INRS ND 2277, 2007)	29
Figure 1.2	Production française de nanoparticules en fonction de leur nature chimique (Source : AFSSET n°2008/005, 2010)	31
Figure 1.3	Effets potentiels de l'inhalation de nano-objets sur l'organisme (Source : INRS ED 6050, 2008)	34
Figure 1.4	Identification des 3 régions de l'arbre respiratoire (Source : Hervé-Bazin <i>et al.</i> , 2007)	35
Figure 1.5	Dépôt régional et total des particules dans les voies respiratoires	36
Figure 2.1	Evolution du facteur de correction de Cunningham en fonction du diamètre des particules dans l'air	41
Figure 2.2	Représentation de différents diamètres équivalents d'un agrégat de nanoparticules constitué de 2 monomères	45
Figure 2.3	Distribution granulométrique d'un aérosol composé de 3 modes représentés par des densités de probabilité log-normales	46
Figure 2.4	Distribution log-normale centrée sur 50 nm, avec un écart-type géométrique de 1.6 et une concentration totale de $10^6 \#.\text{cm}^{-3}$	47
Figure 2.5	Distributions reconstruites par la méthode des densités de probabilité présumées à partir d'un vecteur de 3 moments	52
Figure 2.6	Exemple de reconstruction d'une distribution unimodale avec la méthode des splines. Source : John <i>et al.</i> (2007)	54
Figure 2.7	Exemple de reconstruction d'une distribution multimodale avec la méthode des splines. Source : John <i>et al.</i> (2007)	55
Figure 2.8	Exemple de reconstruction d'une distribution simple avec la méthode de maximisation d'entropie	58
Figure 2.9	Exemple de reconstruction d'une distribution non triviale avec la méthode de maximisation d'entropie	58
Figure 2.10	Exemple de déplacement aléatoire d'une nanoparticule sphérique soumise uniquement au mouvement Brownien	59

Figure 2.11	Illustrations du processus de coagulation de 2 particules sphériques	67
Figure 2.12	Vitesse de dépôt adimensionnelle issue du modèle empirique de Fan et Ahmadi (1993) en fonction du temps de relaxation adimensionnel	72
Figure 2.13	Classification des écoulements diphasiques en fonction de la fraction volumique des particules. Source : Elghobashi (1994)	77
Figure 2.14	Vitesses moyennes de déplacement induit par le mouvement Brownien, la sédimentation, la présence d'un champ électrique et la force image	78
Figure 2.15	Noyaux de coagulation dus au mouvement Brownien, à la turbulence, à un gradient de vitesse et aux effets électrostatiques entre 2 particules sphériques de même diamètre	79
Figure 2.16	Noyaux de coagulation dus au mouvement Brownien, à la sédimentation, à la turbulence, à un gradient de vitesse et aux effets électrostatiques entre une particule de 100 nm et une autre particule sphérique	80
<hr/>		
Figure 3.1	Evolution temporelle de la concentration en particules de chaque classe et de la concentration totale pour un noyau constant de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration initiale de $1 \# \cdot \text{m}^{-3}$	92
Figure 3.2	Représentation d'une distribution granulométrique log-normale en termes de poids et d'abscisses	96
Figure 3.3	Evolution temporelle des 6 premiers moments pour un noyau constant de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration initiale de $1 \# \cdot \text{m}^{-3}$	98
Figure 3.4	Noyaux de collision Brownienne dans le régime moléculaire et dans le régime continu en fonction du diamètre des particules	107
Figure 3.5	Rapport des noyaux de coagulation Brownienne de Fuchs (1964), Eq. (3.51) et de Zaichik et Solov'ev (2002), Eq. (3.50)	113
Figure 3.6	Evolution des noyaux de collision Brownienne en régime moléculaire, de coagulation Brownienne en régime continu et de coagulation Brownienne sur l'ensemble de la gamme selon l'expression de Zaichik et Solov'ev (2002)	114
Figure 3.7	Noyau de coagulation Brownienne, noyau de collision turbulente, somme, moyenne quadratique des noyaux et interpolation de Zaichik et Solov'ev (2002) en fonction de la taille des particules	116

Figure 3.8	Représentations à titre illustratif du diamètre équivalent en volume (pointillés) et du diamètre géométrique (trait plein) d'un agrégat de <i>NaCl</i>	117
Figure 3.9	Evolution des 6 premiers moments en fonction du temps adimensionnel pour un noyau constant et une distribution initiale exponentielle	121
Figure 3.10	Erreurs relatives, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issues de différentes méthodes numériques pour un noyau constant et une distribution initiale exponentielle	122
Figure 3.11	Temps de calcul, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issus de différentes méthodes numériques pour un noyau constant et une distribution initiale exponentielle	123
Figure 3.12	Evolution des 6 premiers moments en fonction du temps adimensionnel pour un noyau somme et une distribution initiale exponentielle	125
Figure 3.13	Erreurs relatives, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issues de différentes méthodes numériques pour un noyau somme et une distribution initiale exponentielle	126
Figure 3.14	Temps de calcul, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issus de différentes méthodes numériques pour un noyau somme et une distribution initiale exponentielle	127
Figure 3.15	Evolution des 6 premiers moments en fonction du temps pour le noyau de coagulation (3.59) et une distribution initiale log-normale	128
Figure 3.16	Temps de calcul, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issus de différentes méthodes numériques pour le noyau de coagulation (3.59) et une distribution initiale log-normale	130
Figure 3.17	Evolution d'une distribution granulométrique initialement log-normale par coagulation sur 1000 secondes	131
Figure 3.18	Evolution d'une distribution granulométrique initialement log-normale par coagulation sur 1000 secondes après normalisation autosimilaire	132
Figure 3.19	Dispositif expérimental de quantification de l'agrégation des suies issues de fumées de moteur Diesel. Source : Saathoff <i>et al.</i> (2003)	134

Figure 3.20	Exemple d'agrégats présents dans les fumées de moteur Diesel, vus au Microscope Electronique à Transmission (MET). Source : Wentzel <i>et al.</i> (2003)	135
Figure 3.21	Comparaison de l'évolution de la concentration mesurée par un CNC et un SMPS selon Naumann (2003) avec celle obtenue par simulation numérique	136
Figure 3.22	Dispositif expérimental pour l'étude de la coagulation Brownienne de nanoparticules de <i>NaCl</i> . Source : Kim <i>et al.</i> (2003)	137
Figure 3.23	Evolution de la concentration totale, normalisée par sa valeur initiale, obtenue expérimentalement et numériquement sur 2080 secondes	139
Figure 3.24	Evolution de la granulométrie obtenue expérimentalement et numériquement sur 2080 secondes pour un diamètre moyen initial de 50 nm	140
Figure 3.25	Evolution de la concentration totale, normalisée par sa valeur initiale, obtenue expérimentalement et numériquement sur 2000 secondes	142
Figure 3.26	Evolution du diamètre moyen, normalisé par sa valeur initiale, obtenu expérimentalement et numériquement sur 2000 secondes	143
Figure 3.27	Dispositif expérimental utilisé par Seipenbusch <i>et al.</i> (2008) afin d'étudier la coagulation d'un nano-aérosol de <i>Pt</i>	144
Figure 3.28	Comparaison de l'évolution de la concentration mesurée par Seipenbusch <i>et al.</i> (2008) avec celle obtenue par simulation numérique	146
Figure 3.29	Comparaison de l'évolution de la concentration mesurée par Koivisto <i>et al.</i> (2012) avec celle obtenue par simulation numérique	147
<hr/>		
Figure 4.1	Exemple de 2 cellules adjacentes servant à reconstruire la valeur au niveau d'une face	157
Figure 4.2	Illustration de la subdivision de la région de proche paroi	158
Figure 4.3	Champ de concentration dans un écoulement piston d'air constamment alimenté en nanoparticules	160
Figure 4.4	Comparaison entre les résultats numériques et la solution analytique de l'évolution des moments par transport et coagulation dans un écoulement piston	161

Figure 4.5	Aperçu du maillage dans une section droite de la conduite, les cellules étant colorées selon la valeur de y^+	163
Figure 4.6	Fractions de particules déposées en fonction de l'abscisse longitudinale de la conduite	164
Figure 4.7	Exemple de conduite droite utilisée pour évaluer la fraction de particules déposées par mètre	165
Figure 4.8	Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 24 nm à 1.1 μm dans une conduite verticale	166
Figure 4.9	Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 1.4 et 21 μm dans une conduite verticale	167
Figure 4.10	Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 0.75 et 10 μm dans une conduite horizontale	168
Figure 4.11	Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 1 et 7 μm dans un coude vertical	170
Figure 4.12	Concentration normalisée en particules de 1 μm obtenue dans une vue en coupe d'un coude vertical	171
Figure 4.13	Dispositif expérimental utilisé par Chen <i>et al.</i> (2006) afin de caractériser le comportement d'un aérosol de 10 μm dans une enceinte ventilée	172
Figure 4.14	Aperçu de l'écoulement dans le plan médian de l'enceinte ventilée de Chen <i>et al.</i> (2006) pour une vitesse d'entrée de 0.225 m.s^{-1}	174
Figure 4.15	Profils des vitesses de l'air dans l'enceinte ventilée, mesurés par Chen <i>et al.</i> (2006), simulés par Chen <i>et al.</i> (2006) et issus de nos simulations numériques	175
Figure 4.16	Champ de concentration normalisée par la valeur en entrée dans le plan médian de l'enceinte ventilée pour une vitesse d'entrée de 0.225 m.s^{-1}	176
Figure 4.17	Profils de la concentration normalisée par la valeur en entrée dans l'enceinte ventilée, mesurés par Chen <i>et al.</i> (2006) en cercles noirs, simulés par Chen <i>et al.</i> (2006) en pointillés verts et issus de nos simulations numériques en trait bleu	177
<hr/>		
Figure 5.1	Représentation de la conduite envisagée pour mettre en œuvre une expérience de coagulation	182
Figure 5.2	Rapport des flux de particules perdues par coagulation et par dépôt en fonction de leur taille et de l'abscisse dans la conduite	183

Figure 5.3	Représentation des distributions granulométriques à l'entrée et à la sortie de la conduite	184
Figure 5.4	Evolution de la concentration normalisée par sa valeur à l'entrée en fonction de l'abscisse longitudinale de la conduite	185
Figure 5.5	Représentation de l'enceinte ventilée envisagée pour mettre en œuvre une expérience de coagulation	186
Figure 5.6	Aperçu de l'écoulement dans le plan médian de l'enceinte ventilée pour une vitesse d'entrée de 0.53 m.s^{-1}	187
Figure 5.7	Contours de la concentration et du diamètre moyen normalisés dans le plan médian de l'enceinte ventilée	189
Figure 5.8	Contours de la concentration et du diamètre moyen normalisés dans le plan médian de l'enceinte ventilée en l'absence de coagulation	190
Figure 5.9	Schéma de principe du générateur à électrodes Palas® GFG-1000	191
Figure 5.10	Photographie du générateur à électrodes Palas® GFG-1000	192
Figure 5.11	Schéma de principe du nébuliseur Palas® AGF 10.0	193
Figure 5.12	Photographie du nébuliseur Palas® AGF 10.0	193
Figure 5.13	Distribution granulométrique typiquement générée par le nébuliseur à 40 L.min^{-1} pour une solution saline concentrée à 0.1 % en masse	194
Figure 5.14	Schéma du dispositif expérimental vu de face et de dessus	195
Figure 5.15	Panoramique du dispositif expérimental vu de face	196
Figure 5.16	Dimensions de la chambre de coagulation	197
Figure 5.17	Schéma de principe de la LDA. Source : Dantec Dynamics® et Franges d'interférences. Source : Belut (2006)	199
Figure 5.18	Mesures simultanées de 2 composantes de la vitesse dans le même volume de mesure. Source : Dantec Dynamics®	200
Figure 5.19	Illustration de la difficulté d'accès du volume de mesure à l'entrée	201
Figure 5.20	Illustration de l'influence de la vitre sur la position du volume de mesure	202
Figure 5.21	Photographie de la grille servant à stabiliser l'écoulement en amont de l'enceinte ventilée	202
Figure 5.22	Mesure du profil de vitesses à l'entrée	203
Figure 5.23	Représentation du profil de vitesses à l'entrée	204
Figure 5.24	Profils des vitesses internes en différentes abscisses de l'enceinte ventilée	206

Figure 5.25	Estimation de l'échelle de Taylor à partir de la parabole osculatrice de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse	208
Figure 5.26	Ratio des vitesses RMS selon y et z en différentes abscisses du plan médian de l'enceinte ventilée	209
Figure 5.27	Composants principaux d'un SMPS	210
Figure 5.28	Principe de fonctionnement de l'impacteur. Source : Cesard (2012)	211
Figure 5.29	Principe de fonctionnement d'une colonne DMA. Source : Cesard (2012)	212
Figure 5.30	Canne de prélèvement utilisée pour échantillonner l'aérosol	213
Figure 5.31	Granulométries de l'aérosol de nanoparticules de $NaCl$ à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée	215
Figure 5.32	Aperçu de la grille de 3.05 mm exploitable en microscopie	216
Figure 5.33	Photographie et schéma d'une cassette de prélèvement	216
Figure 5.34	Etat de surface du film de carbone recouvrant une grille Holey	217
Figure 5.35	Schéma du Mini Particle Sampler développé par l'INERIS	218
Figure 5.36	Photographie et schéma du microscope électronique de l'INRS	219
Figure 5.37	Clichés MET des particules prélevées à la sortie avec la cassette	220
Figure 5.38	Exemple de post-traitement d'un cliché MET servant à récupérer la granulométrie des entités collectées avec la cassette	221
Figure 5.39	Comparaison de la granulométrie mesurée par le SMPS avec celle estimée à partir des clichés (cassette) à la sortie de l'enceinte ventilée	222
Figure 5.40	Clichés MET des particules prélevées à la sortie avec le Mini Particle Sizer	223
Figure 5.41	Exemple de post-traitement d'un cliché de MET servant à récupérer la granulométrie des entités collectées avec le Mini Particle Sizer	224
Figure 5.42	Comparaison de la granulométrie mesurée par le SMPS avec celle estimée à partir des clichés (Mini Particle Sizer) à la sortie de l'enceinte ventilée	225
Figure 5.43	Agrégats retenus pour l'estimation de la dimension fractale	226
Figure 5.44	Facteur de forme dynamique d'un agrégat en fonction du nombre de monomères selon la théorie DLCA	228
Figure 5.45	Profils des vitesses internes en différentes abscisses de l'enceinte ventilée, obtenus numériquement et expérimentalement	230

Figure 5.46	Profils des vitesses RMS en différentes abscisses de l'enceinte ventilée, obtenus numériquement et expérimentalement	232
Figure 5.47	Granulométries de l'aérosol de nanoparticules de <i>NaCl</i> à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée, obtenues numériquement et expérimentalement	233
Figure 5.48	Champ de concentration dans le plan médian de l'enceinte ventilée exprimé en $\#.cm^{-3}$	235
Figure 5.49	Dépôt de particules sur la face avant de l'enceinte ventilée, exprimé en fraction de la concentration totale au premier point de discrétisation	235

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Exemples d'applications basées sur les nanotechnologies (Source : Malvern Instruments)	30
Tableau 1.2	Quelques procédés potentiellement émetteurs de nanoparticules (Source : INRS ED 6050, 2008)	32
Tableau 2.1	Propriétés caractéristiques de l'air pour le domaine moléculaire dans les conditions normales de température et de pression (Source : Hervé-Bazin <i>et al.</i> , 2007)	40
Tableau 2.2	Diamètres équivalents d'un agrégat constitué de 2 monomères de 50 nm ayant une masse volumique de 4000 kg.m ⁻³	45
Tableau 2.3	Propriétés globales d'une distribution granulométrique en fonction des moments pour des particules sphériques	48
Tableau 2.4	Reconstruction des densités de probabilité en fonction des moments	51
Tableau 2.5	Ordres de grandeur du coefficient de diffusion Brownienne et du déplacement quadratique moyen d'une particule sphérique	60
Tableau 2.6	Ordre de grandeur de la vitesse de sédimentation d'une particule sphérique dans l'air aux conditions normales de température et de pression	61
Tableau 2.7	Ordre de grandeur de la vitesse de dérive d'une particule sphérique soumise à un champ électrique de 100 V.m ⁻¹	62
Tableau 2.8	Ordre de grandeur de la vitesse de déplacement d'une particule soumise à la force image d'une surface distante de 0.1 mm	63
Tableau 2.9	Temps de relaxation d'une particule sphérique ayant une masse volumique de 2160 kg.m ⁻³ en fonction de son diamètre	64
Tableau 2.10	Valeur absolue de la vitesse de thermophorèse en fonction du diamètre d'une particule de NaCl dans un gradient thermique de 10 K.m ⁻¹	66
Tableau 2.11	Noyaux de coagulation issus de différents phénomènes physiques entre une particule de 100 nm et une particule du diamètre indiqué	71

Tableau 2.12	Constantes utilisées pour le calcul de la vitesse de dépôt adimensionnelle sur une paroi verticale en fonction des auteurs	74
Tableau 3.1	Paramètres utilisés dans les simulations numériques selon les valeurs expérimentales de Naumann (2003)	135
Tableau 3.2	Comparaison des concentrations obtenues expérimentalement et numériquement après la durée indiquée	138
Tableau 3.3	Paramètre caractéristique de la turbulence estimé par Kim <i>et al.</i> (2006) et échelle de temps de Kolmogorov en fonction de la vitesse de rotation de l'hélice	141
Tableau 3.4	Paramètres utilisés dans les simulations numériques de l'expérience de Seipenbusch <i>et al.</i> (2008)	145
Tableau 5.1	Références des principaux éléments utilisés	196

Nomenclature

Symboles Grecs	Signification	Unité
α	Paramètre de la fonction Gamma d'Euler (Chapitre 2)	-
α	Efficacité de coagulation générique (Chapitre 3)	-
α_i	Volume moyen des particules entrant dans la classe i	m^3
α_e	Efficacité de coagulation due à aux effets électrostatiques	-
α_s	Efficacité de coagulation due à la sédimentation	-
β	Paramètre de la fonction Gamma d'Euler (Chapitre 2)	-
β_B	Noyau de coagulation Brownien	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
β_c	Noyau de coagulation dû au cisaillement	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$\beta_{coag.}$	Noyau de coagulation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
$\beta_{col.}$	Noyau de collision	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
β_e	Noyau de coagulation dû aux effets électrostatiques	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
β_s	Noyau de coagulation par sédimentation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
β_t	Noyau de coagulation turbulent	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
χ	Facteur de forme dynamique (selon contexte)	-
χ	Rapport entre les contributions Brownienne et turbulente	-
δ	Symbole de Kronecker	-
Δ	Largeur du filtre « boîte » utilisé en LES	m
ε	Taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente	$\text{m}^2.\text{s}^{-3}$
ε_0	Permittivité du vide	$\text{F}.\text{m}^{-1}$
φ^+	Variable φ adimensionnée	-
$\nabla\varphi$	Désigne le gradient de φ	-
$\Phi_{sédim.}$	Flux de sédimentation (effets de la gravité)	$\#. \text{m}^2.\text{s}^{-1}$

$\Phi_{dév.}$	Flux de déviation (effets centrifuges)	$\#.m^{-2}.s^{-1}$
Γ	Fonction Gamma d'Euler	-
η	Facteur de correction utilisé dans la méthode FPT	-
κ	Constante de Von Kàrmàn	-
λ	Fonction utilisée dans la méthode CAT	-
λ_f	Libre parcours moyen des molécules du gaz porteur	m
μ_f	Viscosité dynamique du fluide	Pa.s
ν_f	Viscosité cinématique du fluide	$m^2.s^{-1}$
$\nu_{f,T}$	Viscosité turbulente	$m^2.s^{-1}$
$\Pi_{dépôt}$	Condition aux limites pour le dépôt	$\#.m^{-2}.s^{-1}$
$\Pi_{coag.}$	Terme source de coagulation	$\#.m^{-3}.s^{-1}$
ρ	Masse volumique de la particule	$kg.m^{-3}$
ρ_f	Masse volumique du fluide	$kg.m^{-3}$
σ	Ecart-type de la distribution granulométrique (Chapitre 2)	-
σ	Diamètre de collision	m
σ_f	Diamètre de collision basé sur le diamètre géométrique	m
σ_g	Ecart-type géométrique de la distribution granulométrique	m
τ_{ij}	Tenseur des contraintes de sous-maille	$kg.m^{-1}.s^{-2}$
τ_K	Echelle de temps de Kolmogorov	s
τ_p	Temps de relaxation de la particule	s
ξ_k	Coefficients multiplicateurs de Lagrange	-
ω	Taux de coagulation	-
Ω	Volume de référence selon contexte	m^3
Ω	Rapport entre le temps de relaxation de la particule et le temps d'interaction particule-tourbillon	-

Symboles Latins	Signification	Unité
B	Fonction filtre « boîte » utilisée en LES	-
B_i	Flux de particules entrant dans la classe i	$\#.s^{-1}$
c	Nombre de charges électriques portées par une particule	-
c_i	Vitesse d'agitation thermique de la particule	$m.s^{-1}$
Cu	Coefficient de Cunningham	-
C_μ	Coefficient utilisé dans la diffusion turbulente	-
d	Dimension de l'espace	-
D	Diamètre d'une conduite	m
D_B	Coefficient de diffusion Brownienne	$m^2.s^{-1}$
D_f	Dimension fractale	-
D_T	Coefficient de diffusion turbulente	$m^2.s^{-1}$
e	Charge élémentaire	C
E	Champ électrique	$V.m^{-1}$
f	Coefficient de frottement fluide-paroi dans une conduite	-
f_{ij}	Fonction dépendant des charges électriques de 2 particules	-
F_d	Fraction de particules déposées à la paroi	-
F_i	Force image	N
F_T	Force de thermophorèse	N
g	Accélération de la pesanteur	$m.s^{-2}$
g_i	Fonction utilisée dans le calcul du noyau de Fuchs	-
H	Entropie de Shannon (Chapitre 2)	-
H	Fonction de Heaviside (Chapitre 3)	-
H_T	Facteur correctif de la force de thermophorèse	-
I	Intensité turbulente	-

I_p	Fonction utilisée dans le calcul de la vitesse de dépôt	-
J_F	Flux surfacique de particules	$\#.m^{-2}.s^{-1}$
k	Constante de Boltzmann selon contexte	$m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
k	Energie cinétique turbulente selon contexte	$m^2.s^{-3}$
k_e	Paramètre caractéristique de la turbulence (Chapitre 3)	s^{-1}
k_f	Pré-facteur de structure	-
k_T	Conductivité thermique de la particule	$W.m^{-1}.K^{-1}$
$k_{T,f}$	Conductivité thermique du fluide	$W.m^{-1}.K^{-1}$
Kn	Nombre de Knudsen	-
L	Diamètre équivalent en volume	m
\bar{L}	Diamètre moyen de la distribution granulométrique	m
L_0	Diamètre des monomères	m
L_a	Diamètre aérodynamique	m
L_f	Diamètre géométrique	m
\bar{L}_g	Diamètre moyen géométrique de la distribution	m
l_i	Fonction utilisée dans le calcul du noyau de Fuchs	-
L_i	Abscisse du $i^{ème}$ point de quadrature	m
L_{me}	Diamètre de mobilité électrique	m
L_s	Diamètre de Stokes	m
m	Masse de la particule	kg
M_k	Moment d'ordre k	$\#.m^{k-3}$
n	Densité de probabilité	$\#.m^{-4}$
n_i	Concentration en nombre dans la $i^{ème}$ classe	$\#.m^{-3}$
N_0	Nombre de monomères de l'agrégat	-
N_c	Nombre de classes de la distribution granulométrique	-
N_q	Nombre de points de quadrature	-
N_t	Nombre de pas de temps	-
p	Pression instantanée du fluide selon contexte	Pa

P	Pression atmosphérique	Pa
Q_s	Débit de ventilation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
R	Rayon des particules	m
Re	Nombre de Reynolds particulaire (Chapitre 2)	-
Re	Nombre de Reynolds du fluide	-
R_i	Flux volumique de particules entrant dans la classe i	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
s	Fonction définissant une spline	-
St	Nombre de Stokes	-
Sc_B	Nombre de Schmidt Brownien	-
Sc_t	Nombre de Schmidt turbulent	-
t	Temps	s
t_f	Temps final de simulation	s
T	Température ambiante	K
u	Vitesse du fluide instantanée	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
u'	Fluctuations de la vitesse du fluide	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
u^*	Vitesse de frottement entre le fluide et la paroi	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
U	Vitesse moyenne du fluide	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
v	Volume de la particule	m
V_d	Vitesse de dépôt	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
V_e	Vitesse de dérive d'une particule	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
V_r	Vitesse relative entre la particule et le gaz porteur	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
V_s	Vitesse de sédimentation	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
V_T	Vitesse de thermophorèse	$\text{m}.\text{s}^{-1}$
w_i	Poids du $i^{\text{ème}}$ point de quadrature	$\#. \text{m}^{-3}$
x	Déplacement de la particule (Chapitre 2)	m
y	Distance à la paroi	m
Z	Mobilité électrique d'une particule	$\text{m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Introduction

1.1. Contexte de l'étude

Un nano-objet est un ensemble d'atomes dont au moins une des 3 dimensions est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire inférieure à environ 100 nm (ISO TS/27687). On distingue ensuite plusieurs types de nano-objets :

- les nanotubes ou nanofibres, objets longilignes dont une seule dimension est nanométrique,
- les nanofilms ou nanocouches, dont 2 dimensions sont nanométriques,
- et les nanoparticules ou particules ultrafines, dont les 3 dimensions sont à l'échelle nanométrique.

L'expression « particule nano-structurée » est utilisée pour désigner un agrégat de nanoparticules (INRS ED 6050, 2008), qui est souvent de forme complexe et qui peut avoir une dimension allant jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, comme l'illustre la figure 1.1. On parle aussi de nanomatériaux pour désigner des matériaux qui contiennent des nano-objets.

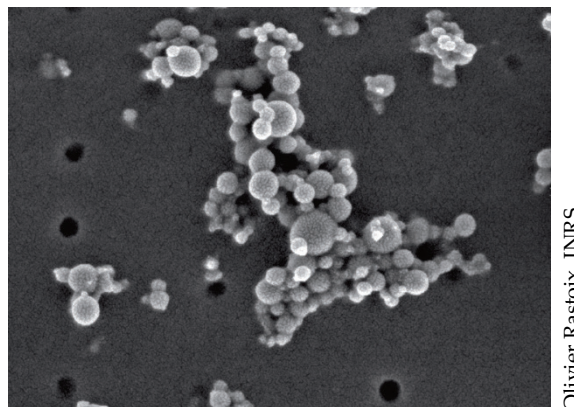


Figure 1.1 Particules nano-structurées d'Alumine vues au Microscope Electronique à Transmission, grandissement x 250 000 (Source : INRS ND 2277, 2007)

Ces nano-objets possèdent souvent des propriétés nouvelles et inattendues par rapport aux objets macroscopiques constitués des mêmes matériaux. C'est pour cette raison qu'ils sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment en agroalimentaire, aéronautique, cosmétique, pharmacie, informatique et énergie. Le

tableau 1.1 donne un aperçu de la diversité des applications qui mettent en œuvre des nano-objets en fonction de la propriété fondamentale que l'on cherche à améliorer.

Tableau 1.1 Exemples d'applications basées sur les nanotechnologies

(Source : Malvern Instruments)

Propriété	Application
Optique	Enduits anti réflexion. Surfaces à indice de réfraction déterminé.
Magnétique	Supports de stockage de densité accrue. Particules nano magnétiques pour générer des détails améliorés et contrastés en image MRI.
Thermique	Augmenter le transfert thermique des capteurs solaires aux réservoirs de stockage. Améliorer l'efficacité des réfrigérants dans les transformateurs.
Mécanique	Resistance améliorée à l'usure. Nouvelles propriétés anticorrosives. Nouveaux matériaux de structure, composites, plus solides et plus légers.
Electronique	Haute performance et plus petits composants, comme les condensateurs pour les petits appareils tels que les téléphones portables. Affichages meilleur marché, plus larges, plus lumineux et plus efficaces.
Energie	Energie haute densité et batterie à durée de vie plus longue. Applications de stockage d'hydrogène en utilisant des nano clusters de métal. Energie renouvelable, piles solaires à ultra haut rendement. Catalyseurs pour améliorer l'efficacité des moteurs à combustion pour les rendre plus efficaces donc plus économes.
Biomédicale	Pansements argentés antibactériens. Sondes de détection de maladies (Quantum Dots). Systèmes programmés de diffusion de médicaments. Nourritures et boissons « interactives » qui changent de couleur, de saveur ou de nutriments selon le goût d'un repas ou la santé.

Environnementale	Nettoyer le sol d'une contamination ou pollution. Polymères biodégradables. Traitement des émissions industrielles. Filtration des eaux plus efficace et plus facilement applicable.
Cosmétique	Protection solaires inorganiques efficaces.

Selon le NanoTech Project¹, 1317 produits de consommation courante contenaient des nanoparticules en 2011, contre 54 en 2005. Leur diffusion et leur commercialisation rapides mettent en évidence des enjeux économiques très importants. Sur ce point les projections de la fondation américaine des sciences semblent démesurées : elle estime que l'impact économique mondial des nanotechnologies sera de l'ordre de 1000 milliards de dollars d'ici 2015, et générera plus de 2 millions d'emplois. Cela implique également des besoins urgents en termes de recherche et de développement, de façon à garder un contrôle sur les conditions de fabrication, d'utilisation et de traitement des nano-objets.

Concernant la production industrielle française de nanomatériaux, une étude publiée par l'AFSSET en Mars 2010 recense les tonnages de nanoparticules manufacturées en fonction de leur nature et du nombre de produits concernés. Sur la figure 1.2, qui synthétise ces résultats, la production mondiale est également représentée en rouge.

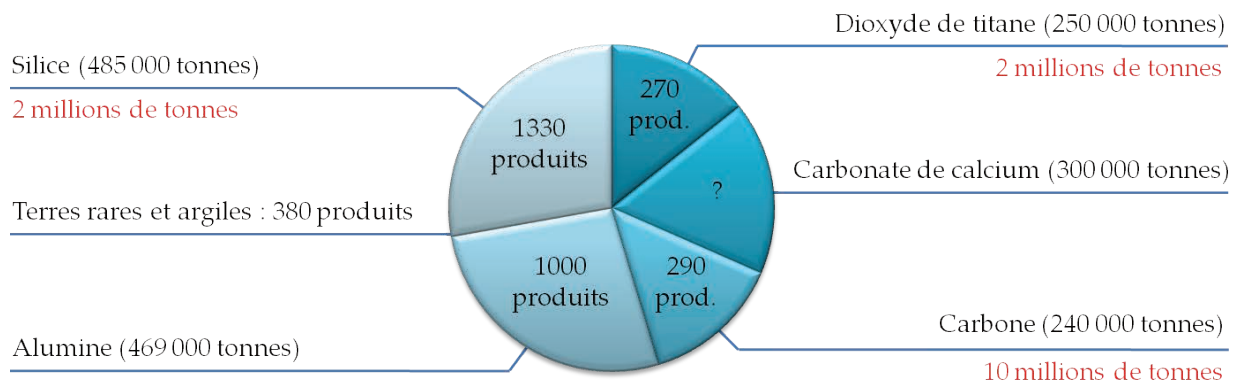


Figure 1.2 Production française de nanoparticules en fonction de leur nature chimique (Source : AFSSET n°2008/005, 2010)

Cependant, les nano-objets ne sont pas toujours produits intentionnellement, ils peuvent également être d'origine naturelle (émissions volcaniques, feux, poussières cosmiques, etc.), ou encore générés de manière secondaire par un procédé industriel.

¹ <http://www.nanotechproject.org> – Project on Emerging Nanotechnologies 2013

Le tableau 1.2 montre quelques sources d'émissions involontaires de nanoparticules en fonction du type de procédé concerné.

Tableau 1.2 Quelques procédés potentiellement émetteurs de nanoparticules
(Source : INRS ED 6050, 2008)

Procédé	Source d'émission
Thermique	Fonderie et affinage des métaux. Métallisation. Soudage. Découpe (Laser, torches, etc.) Traitements de surfaces. Application de résines, cires, etc.
Mécanique	Usinage. Ponçage et polissage. Perçage.
Combustion	Emissions de moteur Diesel, essence ou gaz. Centrale thermique ou d'incinération. Fumage de produits alimentaires. Chauffage au gaz.

La plupart de ces procédés conduisent à une mise en suspension de nanoparticules dans l'air. On parle alors d'aérosols de nanoparticules ou encore de nano-aérosols. La présence de ces aérosols dans les atmosphères de travail, quelle qu'en soit leur origine, posent des questions sur leurs éventuelles conséquences sur la santé.

En effet, lorsqu'on diminue la taille des éléments de manière extrême tout en gardant la même masse de matière, la surface spécifique augmente sensiblement. La réactivité d'une même quantité de matière est donc susceptible d'être beaucoup plus importante si elle est divisée en éléments de taille nanométrique. Les études de toxicologie et d'épidémiologie des nanoparticules sont relativement peu nombreuses mais elles s'accordent sur le fait que la masse n'est probablement pas le paramètre le plus pertinent pour évaluer la toxicité d'un nano-objet (Donaldson *et al.*, 2000, Donaldson *et al.*, 2004, Maynard et Maynard, 2002, Moshhammer et Neuberger, 2003).

Parmi les premières études menées, Oberdörster *et al.* (1990) ont montré que des particules de dioxyde de titane provoquaient une réaction inflammatoire chez le rat beaucoup plus importante, à masse équivalente, lorsque les particules étaient de 30 nm que lorsqu'elles étaient de 250 nm. Ils ont également montré que les réponses inflammatoires au dioxyde de titane pouvaient être représentées par une fonction linéaire de la surface spécifique des particules et non de leur taille. Plus récemment, Faux *et al.* (2003) ont étudié la toxicité de plusieurs types de nanoparticules de manière *in vitro* sur des cellules humaines. Ils ont comparé ces résultats à des essais *in vivo* effectués chez le rat et ont constaté une relation dose-effet similaire dans les 2 cas lorsque la dose est exprimée en surface de nanoparticules normalisée par la surface de cellules exposées. En marge du choix de la métrique la mieux adaptée à l'évaluation de la toxicité des nanoparticules, d'autres paramètres semblent être essentiels, comme leur état d'agrégation ou la structure des agrégats formés (Wittmaack, 2007). Il reste donc beaucoup à faire pour améliorer les connaissances en nanotoxicologie, les études étant souvent de faible portée et se limitant aux effets de quelques types de nanoparticules sur des cellules ou chez l'animal.

Concernant les études épidémiologiques, le rôle des nano-objets par rapport aux effets sur la santé n'est pris en compte que dans les publications les plus récentes et celles-ci ne parviennent pas toujours à conclure vis-à-vis des relations exposition-pathologie. Wichmann et Peters (2000) associent tout de même mortalité (causes respiratoires et cardiovasculaires) et exposition aux particules fines et ultrafines grâce à une étude prospective réalisée en Allemagne de 1995 à 1998. On peut également noter l'étude de Moshammer et Neuberger (2003), qui ont montré que la concentration atmosphérique exprimée en surface était un indicateur de l'apparition de symptômes respiratoires chez de jeunes enfants scolarisés en Autriche.

Au-delà de leur toxicité, il est nécessaire de considérer les voies potentielles de pénétration et de dépôt de nanoparticules dans l'organisme, de manière à estimer la quantité à laquelle le sujet est potentiellement exposé. Les trois principales voies d'exposition aux nanoparticules sont l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané. L'inhalation est la voie la plus problématique, dont les principaux effets sont représentés sur la figure 1.3, du fait que les nano-aérosols ont une probabilité non négligeable de se déposer dans l'organisme. On remarque que par translocation, les nanoparticules sont susceptibles d'avoir des effets sur le cerveau, ce qui a été évoqué essentiellement pour une inhalation nasale (Oberdörster *et al.*, 2004).

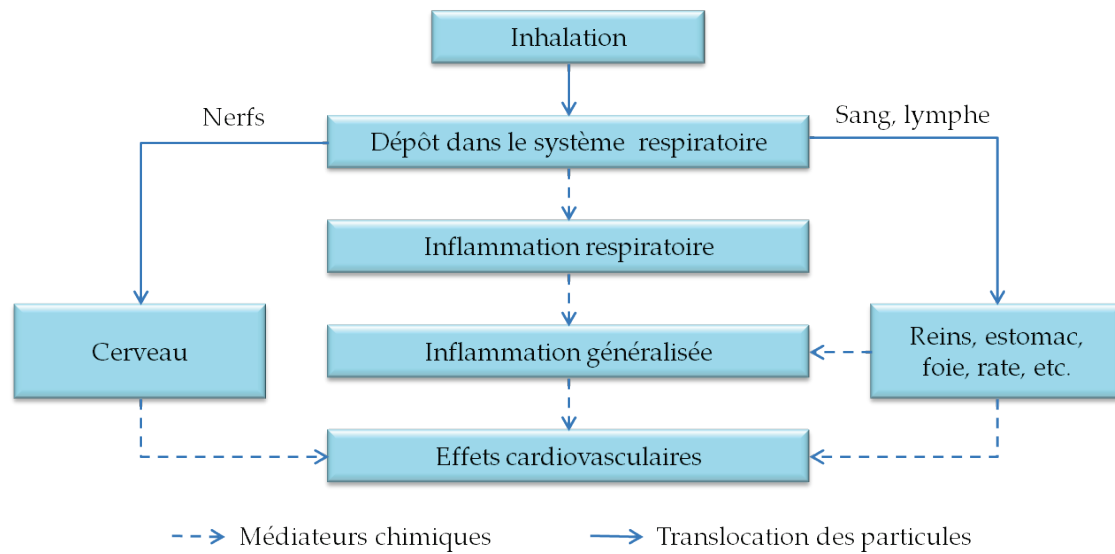


Figure 1.3 Effets potentiels de l'inhalation de nano-objets sur l'organisme
(Source : INRS ED 6050, 2008)

Cependant la probabilité de dépôt de particules n'est pas équivalente selon la région de l'arbre respiratoire considérée. Cela peut entraîner l'apparition d'une dose locale élevée, potentiellement toxique, alors que la même dose globale pourrait être jugée sans effet. Il est donc essentiel de pouvoir estimer la fraction de nanoparticules déposée selon la région anatomique considérée. On distingue habituellement 3 régions, représentées sur la figure 1.4, qui répondent différemment à l'inhalation d'un aérosol : la région extrathoracique, la région trachéobronchique et la région alvéolaire.

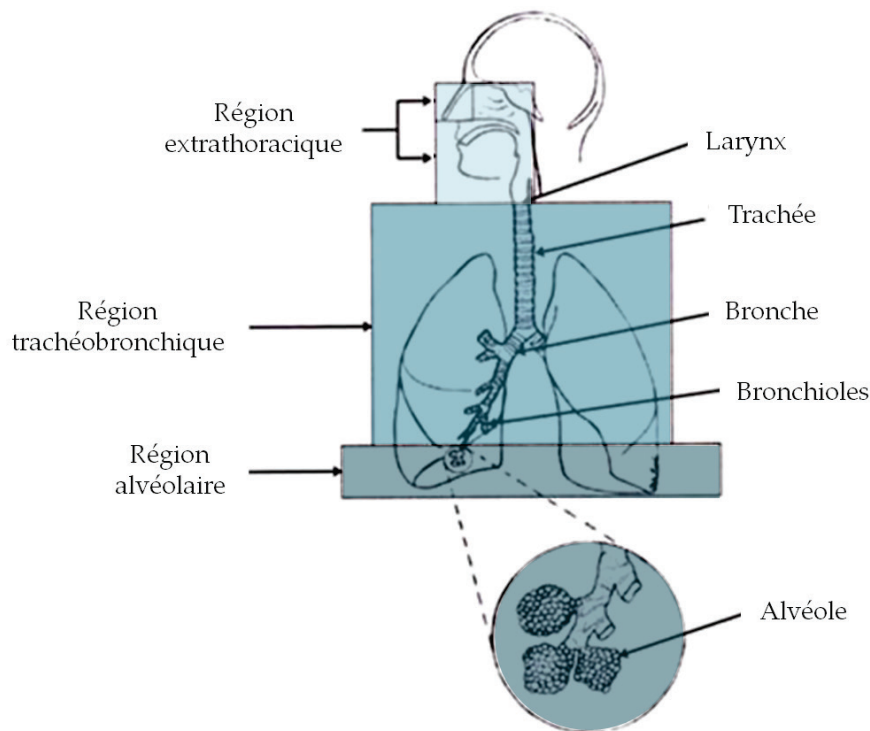


Figure 1.4 Identification des 3 régions de l'arbre respiratoire
(Source : Hervé-Bazin *et al.*, 2007)

On peut ensuite déterminer la probabilité de dépôt des particules dans chacune de ces régions en fonction de leur taille. Un modèle a été développé dans ce cadre, appelé LUDEP pour LUNg Dose Evaluation Program (2000). Un exemple des résultats que ce programme peut fournir est présenté sur la figure 1.5 pour un sujet de référence et des particules sphériques ayant une masse volumique de 1000 kg.m^{-3} . On remarque tout d'abord la présence d'un minimum de dépôt autour de 300 nm car les plus petites particules ont une diffusivité élevée et les plus grosses particules deviennent sensibles à la sédimentation. On voit également que les nanoparticules de plus de 5 nm de diamètre se déposent en majorité dans la partie alvéolaire. Plus généralement, les nanoparticules ont tendance à se déposer de manière plus équitable dans l'organisme que les particules microniques. Cela peut augmenter le nombre de sites d'interactions et apporte donc une plus grande capacité des nanoparticules à être absorbées (Zhang *et al.*, 2005).

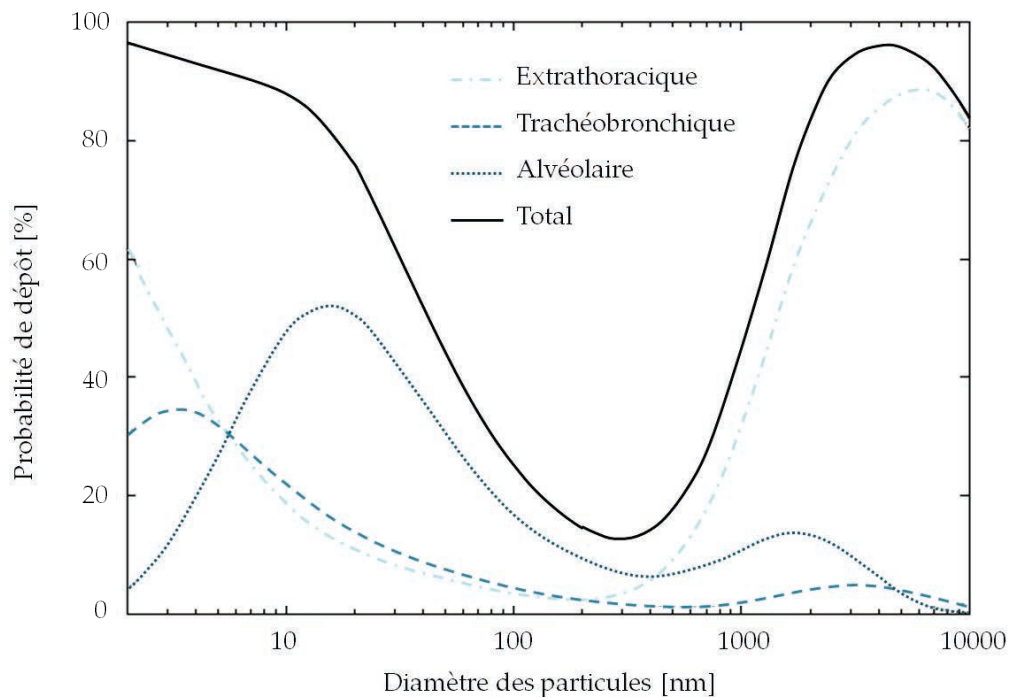


Figure 1.5 Dépôt régional et total des particules dans les voies respiratoires

Du fait de la présence d'un risque sanitaire lié aux nano-objets en suspension, il est nécessaire de mettre en œuvre les principes de la prévention. Différentes techniques de prévention collective ou individuelle sont envisageables pour réduire le risque considéré :

- optimiser le procédé de fabrication de manière à réduire l'empoussièrement ambiant ou travailler en milieu clos,
- capter les polluants particuliers à la source, par exemple à l'aide d'un système de ventilation locale,
- filtrer l'air avant de le rejeter,
- employer un équipement de protection individuel.

Dans tous les cas, que ce soit à des fins d'optimisation d'un procédé industriel, de caractérisation de l'exposition professionnelle ou encore de prévention des risques professionnels, il est primordial de connaître et de maîtriser le comportement des nano-aérosols.

1.2. Objectif de la thèse

Le séjour d'un aérosol de nanoparticules dans l'atmosphère d'un local ventilé induit des transformations de ses caractéristiques. Par exemple, la granulométrie et la concentration peuvent évoluer rapidement suite aux phénomènes de coagulation et de dépôt aux parois (Friedlander, 2000, Hervé-Bazin *et al.*, 2007).

La thématique de la thèse a été proposée par le Laboratoire de Modélisation pour la Prévention de la Pollution (LMPP), associant l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) et le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA). L'objectif principal du LMPP est ici de caractériser l'évolution spatio-temporelle de la distribution granulométrique d'un aérosol nanométrique solide depuis son émission jusqu'à son éventuelle inhalation.

L'objectif poursuivi par le département Ingénierie des Procédés (IP) de l'INRS est de disposer à terme d'un modèle numérique permettant de prédire l'évolution des nano-aérosols dans les atmosphères de travail (concentration, granulométrie), et ainsi d'employer la ventilation prévisionnelle pour évaluer l'exposition des opérateurs et concevoir les dispositifs d'assainissement. La ventilation prévisionnelle consiste à dimensionner la ventilation par simulation numérique des écoulements d'air et de polluants. Du fait de l'application recherchée, le modèle retenu doit être applicable à l'échelle d'un local industriel. Cela implique évidemment de contenir les temps de calcul et de rendre accessible sa mise en œuvre pour des situations concrètes.

1.3. Démarche générale

Ce manuscrit est organisé en 6 chapitres. Suite à une brève introduction (Chapitre 1), un état de l'art sur la modélisation de la dynamique des aérosols de nanoparticules (Chapitre 2) sera le point de départ de ce mémoire. Il s'agira d'abord de présenter les différentes manières de décrire l'état d'un aérosol, puis on fera l'inventaire des phénomènes physiques qui peuvent influencer sur l'évolution de la granulométrie d'un aérosol de nanoparticules. Cette partie sera clôturée par une discussion sur la pertinence des approches qui permettent actuellement de suivre une population de particules.

Après avoir isolé les phénomènes physiques à considérer grâce à l'état de l'art, nous nous attacherons en premier lieu à l'élaboration d'un modèle de coagulation

(Chapitre 3). Ce modèle sera présenté et discuté d'un point de vue théorique, avec une attention particulière portée à la physique de la coagulation, notamment par la prise en compte de la morphologie des agrégats. On comparera et présentera ensuite plusieurs techniques numériques qui permettent la résolution du système d'équations obtenu. Les aspects théoriques, numériques et la pertinence des hypothèses physiques pourront alors être validés.

Une démarche équivalente est proposée concernant la modélisation du transport et du dépôt des particules nano-structurées (Chapitre 4). Du fait de l'accroissement des particules nano-structurées, en majorité dû au phénomène de coagulation, certains agrégats peuvent également devenir sensibles à des phénomènes tels que la sédimentation et la déviation des particules. Pour l'ensemble des phénomènes physiques retenus, on retrouvera la description d'un modèle théorique adapté à notre application, puis la méthode de résolution numérique proposée sera vérifiée par comparaison avec des solutions de référence. L'ensemble sera ensuite validé sur la base de résultats expérimentaux.

La démarche que l'on va suivre fera apparaître de nouveaux besoins concernant la validation du modèle. C'est pour cette raison qu'un dispositif expérimental a été mis en place (Chapitre 5). Le matériel et les méthodes utilisés seront abordés puis on se focalisera sur les comparaisons entre les simulations numériques du banc d'essai et les mesures réalisées expérimentalement. Ces comparaisons traiteront de la caractérisation de l'écoulement d'air d'une part et de la caractérisation de l'aérosol de nanoparticules d'autre part.

Le mémoire se termine par une partie conclusive (Chapitre 6) qui a surtout pour objectif de synthétiser le travail effectué au cours de la thèse et de poser les avantages et les limites de l'implémentation retenue. On ouvrira ensuite des perspectives d'amélioration et d'extension du modèle actuel.

Etat de l'art sur la modélisation de la dynamique des nano-aérosols

Ce chapitre présente d'abord les caractéristiques du gaz porteur, suivies des différentes manières de représenter une population de particules. Les principaux mécanismes d'évolution d'un aérosol de nanoparticules sont décrits puis les approches de modélisation envisageables pour accéder à la dynamique de cet aérosol sont comparées.

2.1. Caractérisation du gaz porteur

Un aérosol est un ensemble de particules en suspension dans un milieu gazeux. Pour caractériser la continuité du milieu dans lequel les particules évoluent, on définit le rapport entre le libre parcours moyen λ_f des molécules du gaz porteur et le rayon caractéristique R des particules. Ce rapport sans dimension est le nombre de Knudsen :

$$Kn = \frac{\lambda_f}{R}. \quad (2.1)$$

A titre d'exemple, le libre parcours moyen des molécules d'air est de 66 nm à 101.3 kPa et 293 K mais celui-ci varie en fonction de la pression et de la température. On peut alors corriger sa valeur grâce à la formule suivante, issue de la théorie cinétique des gaz (Willeke, 1976):

$$\lambda_f = \lambda_0 \left(\frac{101.3}{P} \right) \left(\frac{T}{293} \right) \frac{\left(1 + \frac{110}{293} \right)}{\left(1 + \frac{110}{T} \right)}, \quad (2.2)$$

où P est la pression, T est la température et λ_0 est le libre parcours moyen des molécules du gaz porteur dans les conditions normales de température et de pression.

Selon le nombre de Knudsen obtenu, on distingue habituellement 3 domaines décrivant la continuité du milieu :

- $Kn \ll 1$: le milieu est considéré comme « continu ». Cela signifie que la distance moyenne parcourue par une molécule entre 2 collisions est très inférieure à la taille de la particule. En pratique, cela permet d'exprimer la résistance du milieu au mouvement d'une particule en fonction des variables macroscopiques telles que la masse volumique ρ_f , la viscosité dynamique μ_f et la vitesse relative V_r de la particule par rapport au fluide.
- $Kn \gg 1$: le milieu est « moléculaire ». Les particules deviennent sensibles aux collisions avec les molécules de gaz et se déplacent de manière aléatoire suite à ces chocs. On dit alors que les particules sont soumises au mouvement Brownien. Dans ce cas, la résistance du milieu au mouvement d'une particule est fonction de l'agitation thermique, de la masse et de la concentration des molécules du gaz porteur. Le tableau 2.1 ci-dessous présente quelques propriétés caractéristiques de l'air dans le domaine moléculaire.

Tableau 2.1 Propriétés caractéristiques de l'air pour le domaine moléculaire dans les conditions normales de température et de pression (Source : Hervé-Bazin *et al.*, 2007)

Propriété	Valeur
Diamètre moléculaire	0.37 nm
Concentration de molécules	$2.5 \times 10^{19} \text{ \#.cm}^{-3}$
Vitesse moyenne d'agitation	460 m.s ⁻¹

- $Kn \sim 1$: c'est le domaine « intermédiaire » ou « de transition ». On considère ce régime lorsque la taille des particules est du même ordre de grandeur que la distance intercollisionnelle moyenne des molécules de gaz. En pratique, Baron et Willeke (2001) retiennent $0.4 < Kn < 20$ tandis que DeCarlo *et al.* (2004) proposent $0.1 < Kn < 10$. Cela correspond, dans l'air aux conditions normales, à des particules dont le diamètre est compris entre 7 nm et 1.32 μm .

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les nanoparticules avaient une taille inférieure à 100 nm et que les agrégats de nanoparticules pouvaient atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Ainsi, pour notre application, on ne pourra pas considérer le milieu comme continu ou moléculaire, on sera dans la majorité des cas dans le domaine intermédiaire.

Afin d'extrapoler les lois valables dans le régime continu, par exemple la loi de Stokes pour la force de traînée, on introduit le facteur de Cunningham. Ce facteur, établi par des relations empiriques, est de la forme suivante (Millikan, 1923) :

$$Cu = 1 + Kn \left(a + b \exp \left(-\frac{c}{Kn} \right) \right), \quad (2.3)$$

où a , b et c sont des constantes déterminées à partir de données expérimentales. Parmi les différentes propositions de la littérature (Millikan, 1923, Allen et Raabe, 1982, Rader, 1990, Hutchins *et al.*, 1995, Kim *et al.*, 2005), nous avons choisi les constantes de Kim *et al.* (2005) qui ont été obtenues à pression atmosphérique et pour des particules nanométriques. Nous utiliserons donc toujours les valeurs suivantes : $a = 1.165$, $b = 0.483$ et $c = 0.997$.

La relation (2.3) montre que le coefficient de Cunningham peut varier sensiblement en fonction du diamètre des particules. Pour illustrer cela, la figure 2.1 présente l'évolution du facteur de correction de Cunningham en fonction du diamètre des particules, entre 1 nm et 10 μm . Il s'agit d'un exemple pour des particules sphériques dans l'air, aux conditions normales de température et de pression.

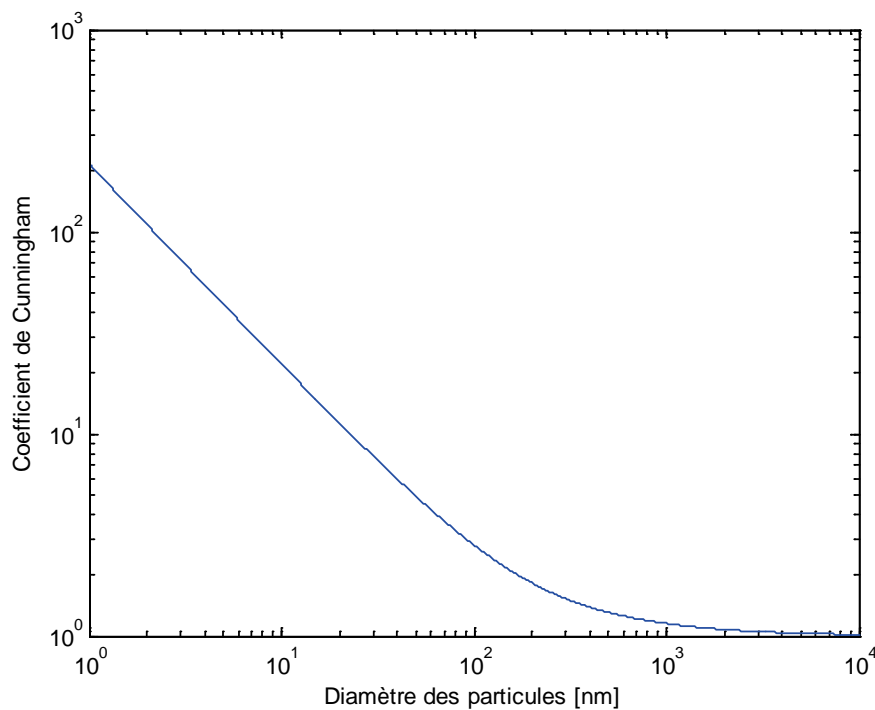


Figure 2.1 Evolution du facteur de correction de Cunningham en fonction du diamètre des particules dans l'air

Après avoir défini les grandeurs représentatives du gaz porteur et caractérisé la continuité du milieu, nous nous intéressons maintenant à la phase particulaire.

2.2. Caractérisation des aérosols

2.2.1. Diamètres équivalents

Dans le cas général, les nanoparticules ou les agrégats nano-structurés en suspension dans un milieu gazeux ne sont pas sphériques. Cependant, la plupart des modèles ont été établis sur des sphères. De manière à conserver la validité de ces modèles, on raisonne en diamètres équivalents, c'est-à-dire que l'on considère la sphère ayant une propriété commune avec la particule. On définit ainsi :

- le diamètre équivalent en volume, qui représente le diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule. Ce diamètre, ici noté L , s'exprime en fonction du volume v de la particule de la manière suivante :

$$L = \left(\frac{6}{\pi} v \right)^{1/3}. \quad (2.4)$$

En connaissant la masse volumique ρ du matériau constituant la particule, on obtient alors directement sa masse m par la relation suivante :

$$m = \rho v. \quad (2.5)$$

- le diamètre de Stokes, qui est le diamètre de la sphère ayant la même vitesse terminale de chute, ou vitesse de sédimentation, que la particule. Pour des nanoparticules dans un local ventilé, on peut calculer cette vitesse à partir d'une relation simple car le nombre de Reynolds particulaire, défini de la manière suivante, est toujours inférieur à 0.1 :

$$\text{Re} = \frac{\rho_f V_r L}{\mu_f}, \quad (2.6)$$

où V_r est la vitesse relative entre le fluide et la particule.

On se trouve donc en régime de Stokes et la vitesse de sédimentation V_s est telle que :

$$V_s = \frac{\rho L^2 Cu(L) g}{18\mu_f \chi}, \quad (2.7)$$

où g est l'accélération de la pesanteur et χ est le facteur de forme dynamique. Ce facteur, égal à 1 pour une particule sphérique, représente le rapport entre la force de traînée exercée sur une particule et la force de traînée exercée sur la sphère de volume équivalent. En fonction du diamètre de Stokes L_s , la vitesse de sédimentation s'exprime par :

$$V_s = \frac{\rho L_s^2 Cu(L_s) g}{18\mu_f}. \quad (2.8)$$

On peut déduire des relations (2.7) et (2.8) le lien entre le diamètre de Stokes L_s et le diamètre équivalent en volume L :

$$L_s = L \left(\frac{Cu(L)}{Cu(L_s) \chi} \right)^{1/2}. \quad (2.9)$$

- le diamètre aérodynamique, diamètre de la sphère de masse volumique ρ_0 égale à 1000 kg.m^{-3} et ayant la même vitesse de sédimentation que la particule. La vitesse de sédimentation en fonction du diamètre aérodynamique est donnée par :

$$V_s = \frac{\rho_0 L_a^2 Cu(L_a) g}{18\mu_f}. \quad (2.10)$$

Le lien entre le diamètre aérodynamique L_a et le diamètre équivalent en volume L est établi à partir des relations (2.7) et (2.10) :

$$L_a = L \left(\frac{Cu(L)}{Cu(L_a) \chi} \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{1/2}. \quad (2.11)$$

- le diamètre de mobilité électrique, qui représente le diamètre de la sphère ayant la même mobilité électrique et le même nombre de charges que la particule. Ce diamètre est très utile en métrologie des aérosols car certains

appareils de mesure sont basés sur la mobilité électrique des particules. On peut le relier au diamètre équivalent en volume par la relation suivante :

$$L_{me} = L \frac{Cu(L_{me})}{Cu(L)} \chi. \quad (2.12)$$

- le diamètre géométrique, parfois appelé diamètre fractal par abus de langage, qui est le diamètre de la sphère dans laquelle on peut inscrire la particule. Celui-ci est adapté à la description d'agrégats de nanoparticules. Si l'on considère un agrégat non sphérique, son diamètre géométrique noté L_f sera forcément supérieur à son diamètre équivalent en volume L . Le lien entre ces diamètres est tel que :

$$L_f = L_0 \left(k_f \frac{L}{L_0} \right)^{3/D_f}, \quad (2.13)$$

où L_0 est le diamètre des monomères qui constituent l'agrégat, D_f est la dimension fractale de l'agrégat et k_f est un pré-facteur qui traduit sa structure. Vanni (2000) proposent une relation entre le pré-facteur de structure et la dimension fractale afin de réduire le nombre de paramètres nécessaires au calcul de ce diamètre :

$$k_f = 0.414D_f - 0.211. \quad (2.14)$$

On remarque qu'une dimension fractale de 3 représente un agrégat très compact car son diamètre géométrique est égal à son diamètre équivalent en volume. Ces notions seront davantage développées dans le prochain chapitre, dans la section 3.2.6. *Morphologie des agrégats de nanoparticules*, car le diamètre géométrique joue un rôle essentiel dans les collisions.

A titre d'illustration, la figure 2.2 ci-dessous représente un agrégat constitué de 2 monomères de 50 nm ayant chacun une masse volumique de 4000 kg.m⁻³. Le facteur de forme de l'agrégat est choisi égal à 1.2. Sur cette figure, les diamètres équivalents sont également tracés en superposition. Concernant le diamètre géométrique, la relation (2.14) ne peut pas être utilisée ici car elle concerne des agrégats réels qui sont constitués d'un nombre élevé de monomères.

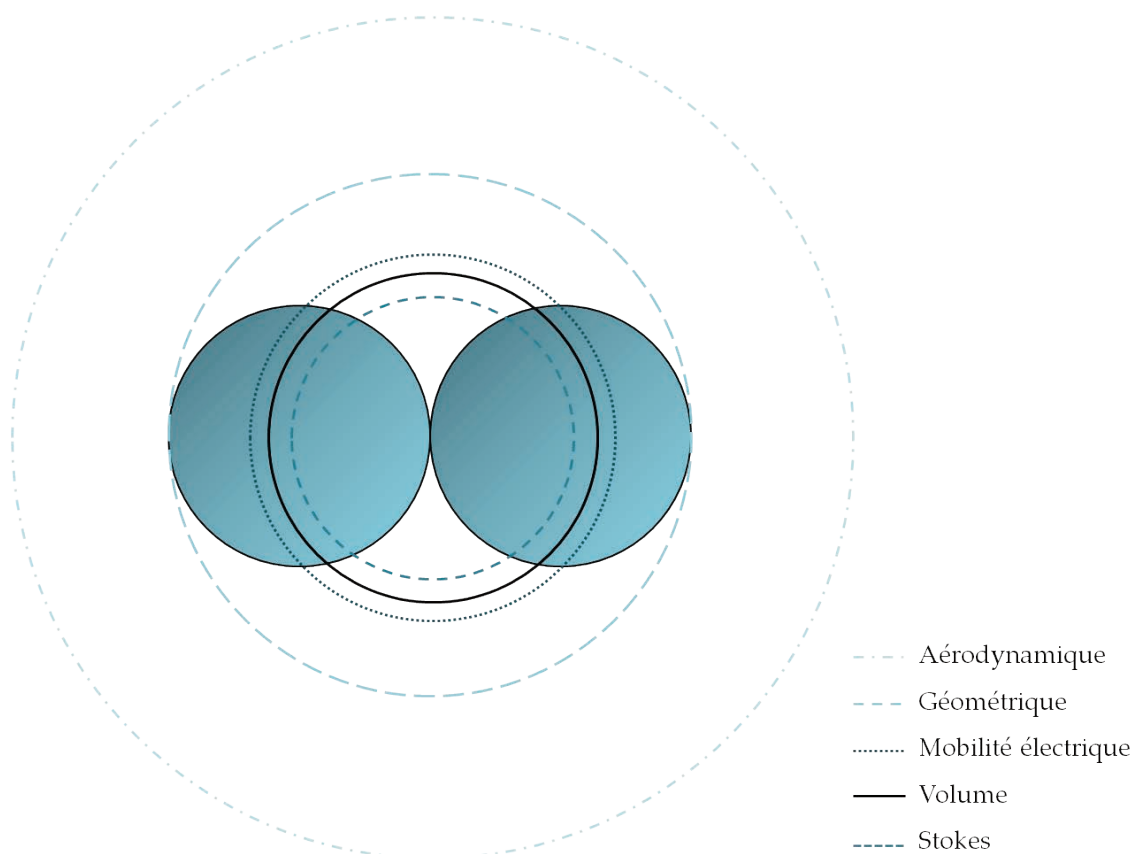


Figure 2.2 Représentation de différents diamètres équivalents d'un agrégat de nanoparticules constitué de 2 monomères

Le tableau 2.2 montre la valeur des différents diamètres équivalents permettant de caractériser ce même agrégat.

Tableau 2.2 Diamètres équivalents d'un agrégat constitué de 2 monomères de 50 nm ayant une masse volumique de 4000 kg.m^{-3} .

Diamètre	Valeur
Aérodynamique	161 nm
Géométrique	100 nm
Mobilité électrique	70 nm
Volume	63 nm
Stokes	54 nm

On remarque que le choix du diamètre servant à représenter une particule ou un agrégat est essentiel et doit être clairement défini. La prochaine section présente les différentes manières de représenter un ensemble de particules.

2.2.2. Représentation d'une population de particules

Une distribution granulométrique représente la variation de la probabilité qu'une particule choisie au hasard dans la population ait une taille comprise dans un intervalle de largeur dL , entre L et $L+dL$. Cette probabilité est définie par une fonction continue appelée « densité de probabilité ». On trouve également dans la littérature des distributions exprimées en densité de probabilité logarithmique. Cependant, ces distributions fournies par de nombreux appareils de mesure sont sujettes à controverse (Kostic, 2003). Nous choisissons donc de conserver la représentation classique d'une densité de probabilité. Comme le montre la figure 2.3, il est possible de décomposer une distribution granulométrique en une somme de plusieurs fonctions élémentaires, ici des fonctions log-normales, dont chacune représente un mode. On peut également noter que lorsque les particules sont sphériques, il est possible de passer aisément d'une métrique à une autre. En effet, l'information sur une population de particules peut dans ce cas être fournie en nombre, en masse, en surface ou en volume. Par ailleurs, si la distribution en nombre obéit à une loi log-normale, alors les distributions en surface, volume et masse qui en résultent seront également log-normales.

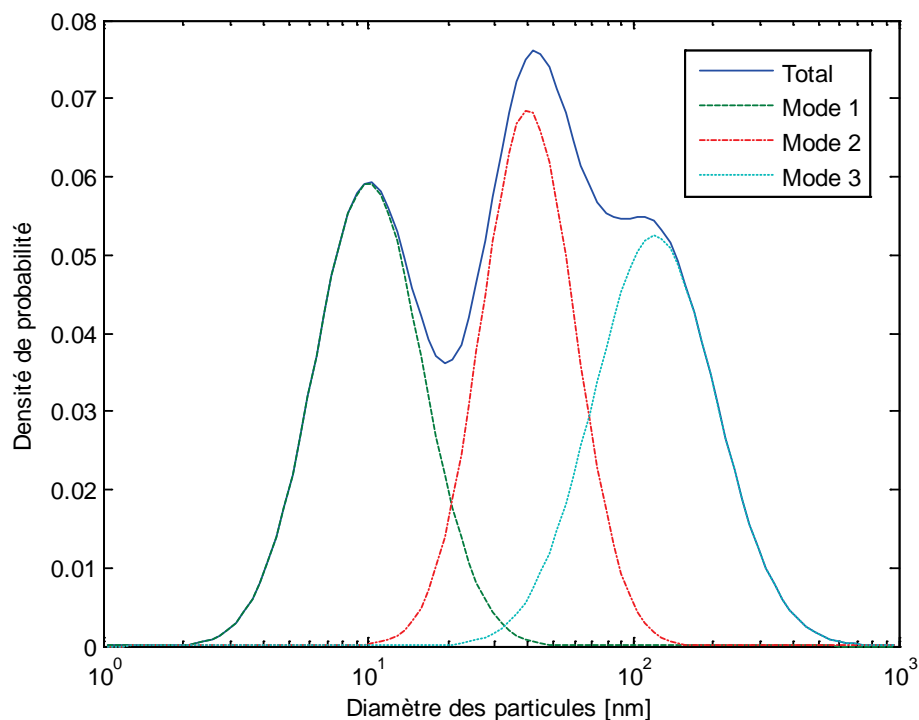


Figure 2.3 Distribution granulométrique d'un aérosol composé de 3 modes représentés par des densités de probabilité log-normales

Afin de qualifier la granulométrie d'une poudre, on peut aussi discrétiser l'espace des tailles en différentes « classes » ou « sections ». En physique des aérosols, il est courant de représenter une distribution granulométrique en traçant l'histogramme de la concentration en nombre [$\#.cm^{-3}$] en fonction du diamètre. Un exemple d'une distribution log-normale centrée sur 50 nm, avec un écart-type géométrique de 1.6 et une concentration totale de $10^6 \#.cm^{-3}$ est tracée sur la figure 2.4. L'espace des tailles est divisé en 48 classes sur la figure a) et en 24 classes sur la figure b). Dans les 2 cas, les concentrations sont normalisées de manière à conserver la bonne valeur de la concentration totale. On observe qu'il est préférable d'utiliser un nombre élevé de classes afin de représenter précisément la granulométrie discrète d'une population de particules.

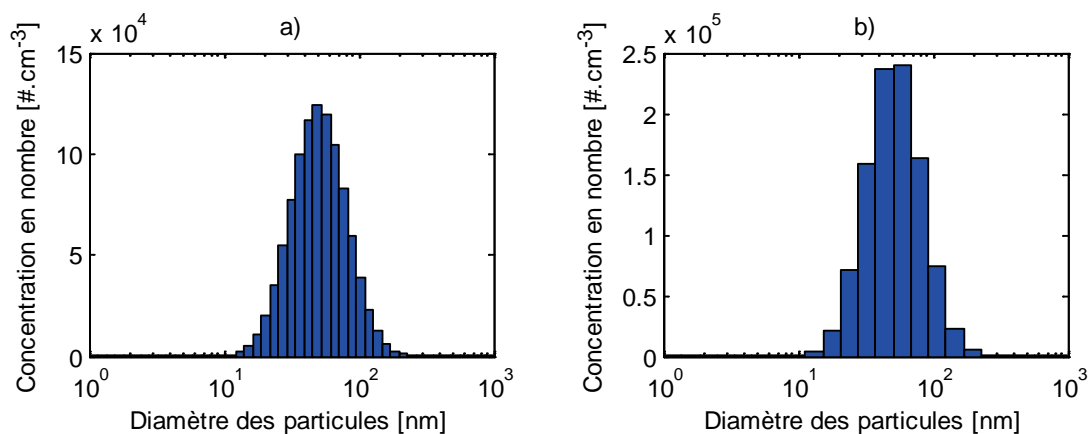


Figure 2.4 Distribution log-normale centrée sur 50 nm, avec un écart-type géométrique de 1.6 et une concentration totale de $10^6 \#.cm^{-3}$

a) Espace des tailles divisé en 48 classes, b) Espace des tailles divisé en 24 classes

La discrétisation de l'espace des tailles peut être adaptée selon la forme de la distribution à représenter. En effet, dans le cas d'une distribution log-normale, il est logique de diviser l'espace de manière logarithmique plutôt que de manière régulière. On obtient ainsi des classes de même largeur lorsque la distribution est affichée en échelle logarithmique, comme on le voit sur la figure 2.4.

Une autre manière de caractériser la granulométrie d'un aérosol est l'utilisation des moments. La prochaine section montre comment passer de la représentation en classes à la représentation en moments et réciproquement.

2.3. Moments d'une distribution granulométrique

2.3.1. Définitions, intérêts et limites

En notant n la densité de probabilité et L le diamètre des particules, la fonction $n(L)$ constitue la distribution granulométrique de la population de particules. On peut également représenter cette population dans l'espace des moments M_k , tels que :

$$M_k = \int_0^{\infty} n(L)L^k dL, \quad (2.15)$$

où k est l'ordre du moment. L'espace des tailles étant continu, au même titre qu'il faut un nombre infini de classes discrètes pour définir la granulométrie de manière exacte, il faudra une infinité de moments. Il est intéressant de noter que l'on accède néanmoins aux grandeurs globales de la distribution dès les premiers ordres. En effet, le moment d'ordre 0, noté M_0 , est la somme des concentrations sur l'ensemble des diamètres, c'est-à-dire la concentration totale. De même, le ratio M_1/M_0 est le diamètre moyen de la distribution. Le tableau 2.3 ci-dessous synthétise quelques caractéristiques globales que l'on peut aisément déduire des moments d'ordres faibles lorsque les particules considérées sont sphériques.

Tableau 2.3 Propriétés globales d'une distribution granulométrique en fonction des moments pour des particules sphériques

Propriété	Définition
Concentration totale	M_0
Diamètre moyen	M_1/M_0
Surface totale	πM_2
Volume total	$\pi M_3/6$

Pour les objectifs de caractérisation et de prévention du risque professionnel lié aux nanoparticules, la concentration et le diamètre moyen sont des données très pertinentes. La surface totale sera également un paramètre important en toxicologie, comme on l'a vu en introduction. Enfin le volume total donne une information sur la masse de particules et cela permettra de vérifier que certains processus comme la coagulation conservent bien la masse totale. En marge de l'accès direct à ces grandeurs, un autre avantage est que l'intégrale (2.15) peut être calculée

analytiquement pour certaines formes simples de distributions granulométriques. Par exemple, les moments de la distribution dite « exponentielle », dont la densité pour une concentration de 1 \#.m^{-3} est définie par :

$$n(L) = 3 \frac{L^2}{\Omega} \exp\left(-\frac{L^3}{\Omega}\right), \quad (2.16)$$

où Ω est le volume de référence égal à 1 m^3 , sont obtenus par la fonction Gamma d'Euler :

$$M_k = \Gamma\left(1 + \frac{k}{3}\right). \quad (2.17)$$

De même, les moments de la distribution log-normale suivante, toujours pour une densité de probabilité valable à une concentration de 1 \#.m^{-3} :

$$n(L) = \frac{1}{L\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{\ln^2(L/\overline{L}_g)}{2 \ln^2(\sigma_g)}\right), \quad (2.18)$$

où \overline{L}_g est le diamètre moyen géométrique et σ_g l'écart-type géométrique, peuvent être obtenus par la relation :

$$M_k = \exp\left(k\left(\ln(\overline{L}_g) + \frac{k}{2} \ln^2(\sigma_g)\right)\right). \quad (2.19)$$

L'accès aux moments à partir des paramètres de ces lois rend possible un calcul analytique en fonction des moments. Néanmoins, dans la majorité des cas, les moments sont calculés à partir d'une distribution granulométrique discrète qui a par exemple été mesurée expérimentalement. Leur définition reste identique à (2.15), hormis l'intégrale qui est transformée en somme :

$$M_k = \sum_{i=1}^{N_c} n_i L_i^k, \quad (2.20)$$

où N_c est le nombre de classes de la distribution et n_i représente ici la concentration en nombre dans la $i^{\text{ème}}$ classe. Marchisio *et al.* (2003) ont mis en évidence que les 6 premiers moments suffisaient à représenter correctement une distribution. L'intérêt majeur des moments est donc de réduire de manière drastique le nombre de scalaires

nécessaires à la description d'une distribution granulométrique par rapport à la représentation en classes. Une autre caractéristique des moments est que leur valeur varie considérablement d'un ordre à l'autre. En effet, d'après la définition (2.20), en considérant une nanoparticule de 10 nm, le moment d'ordre 3 est de 10^{-24} et celui d'ordre 5 est de 10^{-40} . On atteint alors rapidement les limites de précision des machines de calcul, c'est pourquoi on prendra l'habitude de normaliser les moments par une constante adéquate exprimée en puissance de k , par exemple $(M_1/M_0)^k$. Notons que l'unité des moments avant normalisation est $[\#.m^{k-3}]$ et devient, après normalisation, homogène à la concentration en nombre n_i , exprimée en $[\#.m^{-3}]$.

Dans certaines situations, il s'avère utile de remonter à la distribution granulométrique lorsque la connaissance des propriétés globales n'est plus suffisante. La limite de l'utilisation des moments réside dans l'aptitude à reconstruire une distribution à partir de quelques moments car il s'agit d'un problème inverse qui est mal posé au sens d'Hadamard (1902) : plusieurs solutions peuvent exister pour un même vecteur de moments. Néanmoins il est possible de faire quelques hypothèses pour réduire le nombre de solutions. Bien que les propriétés globales de la distribution soient suffisantes dans notre cas, nous présentons, en vue d'une extension à d'autres applications, quelques techniques numériques qui permettent de traiter ce problème inverse dans la prochaine section.

2.3.2. Méthodes de reconstruction

Plusieurs méthodes de reconstruction d'une granulométrie à partir d'un vecteur de moments ont été recensées dans la littérature. Quelle que soit la méthode utilisée, le point de départ est la taille du vecteur de moments, autrement dit le nombre de moments disponibles. Il s'agit d'un paramètre important car bien que quelques moments soient suffisants pour reconstruire une distribution de manière simple, John *et al.* (2007) préconisent un minimum de 10 moments pour les techniques les plus évoluées, autorisant de reconstruire une distribution quelconque. Les 3 techniques principales que l'on rencontre dans la littérature sont les suivantes :

- Méthode des densités de probabilité présumées

Cette méthode est la plus utilisée car c'est la plus simple, la plus rapide et elle permet d'obtenir des résultats satisfaisants dans de nombreuses situations. Elle consiste à faire une hypothèse sur la forme de la distribution granulométrique à reconstruire.

Par exemple, on sait que les générateurs d'aérosols produisent souvent une distribution log-normale ou qu'un aérosol ayant subi un processus de coagulation aura une forme proche de la fonction Bêta d'Euler. Le tableau 2.4 présente quelques fonctions mathématiques susceptibles d'être rencontrées, exprimant les paramètres de ces lois en fonction des moments. On remarque que seuls les 3 premiers moments sont nécessaires pour cette méthode.

Tableau 2.4 Reconstruction des densités de probabilité en fonction des moments

Nom	Densité de probabilité	Paramètres
Normale	$n(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(L-\bar{L})^2}{2\sigma^2}\right)$	$\bar{L} = \frac{M_1}{M_0}$ $\sigma = \frac{M_1}{M_0} \sqrt{\frac{M_0 M_2}{M_1^2} - 1}$
Log-normale	$n(L) = \frac{1}{L\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{L}{L_g}\right)}{2\ln^2(\sigma_g)}\right)$	$\bar{L}_g = \frac{M_1}{M_0} \frac{1}{\sqrt{\ln\left(\frac{M_0 M_2}{M_1^2}\right)}}$ $\sigma_g = \exp\left(\sqrt{\ln\left(\frac{M_0 M_2}{M_1^2}\right)}\right)$
Bêta d'Euler	$n(L) = L^{\alpha-1} (1-L)^{\beta-1} \frac{\Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}$	$\alpha = \bar{L} \left(\frac{\bar{L}(1-\bar{L})}{\sigma^2} - 1\right)$ $\beta = (1-\bar{L}) \left(\frac{\bar{L}(1-\bar{L})}{\sigma^2} - 1\right)$
Exponentielle	$n(L) = \frac{\exp\left(-\frac{L}{\bar{L}}\right)}{\bar{L}}$	$\bar{L} = \frac{M_1}{M_0}$

A titre d'illustration, la figure 2.5 ci-dessous montre ces différentes distributions reconstruites à partir du même vecteur de moments qui a été normalisé par $(M_1/M_0)^k$, tel que $M_k = [1.00 \ 1.00 \ 1.31]$ avec $M_1/M_0 = 9$ nm. On remarque que la distribution exponentielle n'est pas physiquement très pertinente mais elle sera utile pour calculer des solutions analytiques du fait de la forme simple de sa densité de probabilité.

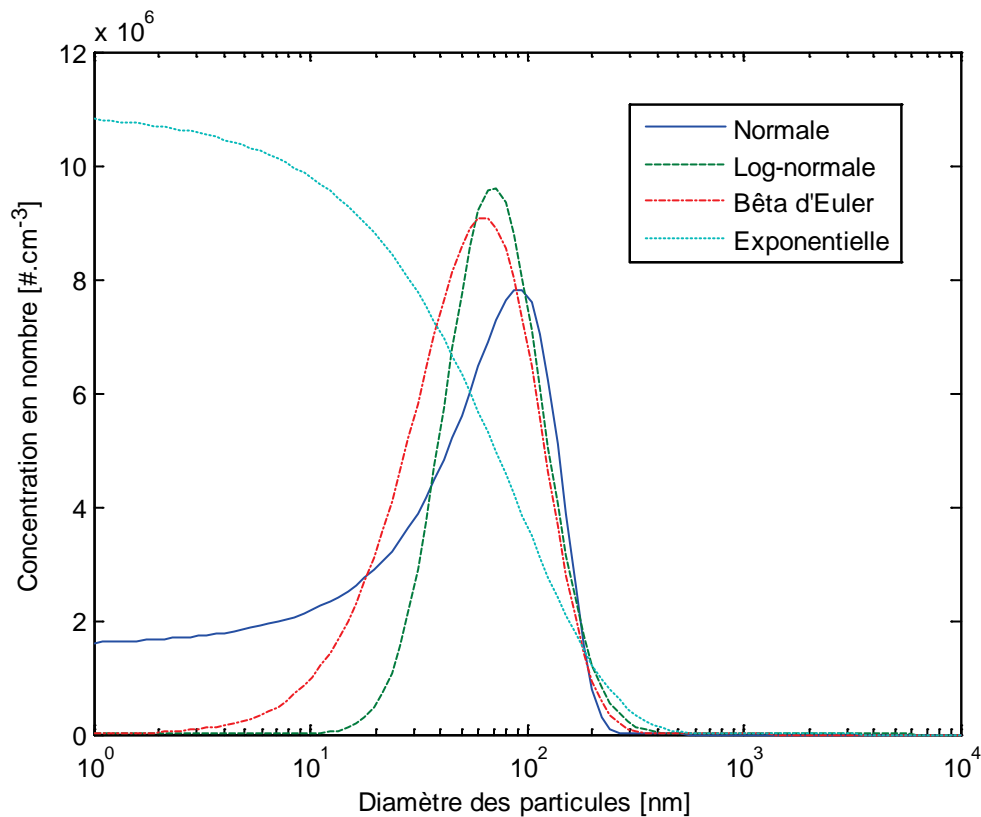


Figure 2.5 Distributions reconstruites par la méthode des densités de probabilité présumées à partir d'un vecteur de 3 moments

Il est possible de partager l'espace des tailles pour reconstruire différents modes si on se trouve dans le cas d'une distribution multimodale en combinant plusieurs densités de probabilité, mais la difficulté réside dans l'estimation des diamètres de coupure entre les différents modes. L'inconvénient majeur de cette technique est évident, elle nécessite de connaître au préalable la forme de la distribution recherchée.

- Méthode des splines

Cette méthode a été proposée par John *et al.* (2007) de manière à éviter de faire une hypothèse systématique sur la forme de la distribution. Il s'agit d'une approche plus générale et flexible mais elle possède tout de même des contraintes assez fortes. La discrétisation en taille qui sert de support à la reconstruction doit être régulière et chaque spline doit être de même ordre sur chaque intervalle. En effet l'utilisateur choisit l'ordre de la spline adapté à la distribution à reconstruire, qui correspond à l'ordre du polynôme à utiliser. Les plus utilisées sont les splines linéaires (1^{er} ordre),

les splines quadratiques (2^{ème} ordre) et les splines cubiques (3^{ème} ordre). L'ordre détermine la complexité de la distribution que l'on peut reconstruire à partir d'un même nombre de moments ainsi que le coût du calcul.

La méthode consiste à considérer une distribution granulométrique comme une somme de polynômes dont on doit obtenir les coefficients. Ainsi pour une spline cubique :

$$n_i(L) = \sum_{j=0}^3 s_{ij} (L - L_i)^j \text{ pour } i = 1 \text{ à } p, \quad (2.21)$$

ce qui fait $4p$ coefficients à déterminer. A partir de cette hypothèse on calcule alors aisément le moment d'ordre k à partir de sa définition :

$$M_k = \int_0^{\infty} \left(\sum_{j=0}^3 s_{ij} (L - L_i)^j \right) L^k dL, \quad (2.22)$$

que l'on peut réécrire sous la forme suivante lorsque la distribution est discrétisée en p intervalles réguliers :

$$M_k = \sum_{i=1}^p \sum_{j=0}^3 s_{ij} \int_{L_i}^{L_{i+1}} (L - L_i)^j L^k dL. \quad (2.23)$$

Connaissant M_k , on en déduit $n_i(L)$ entre L_1 et L_p en résolvant le système linéaire d'équations ci-dessous :

$$M_k = \sum_{i=1}^p \left(I_1 s_{i0} + (I_2 - L_i I_1) s_{i1} + (I_3 - 2L_i I_2 + L_i^2 I_1) s_{i2} + (I_4 - 3L_i I_3 + 3L_i^2 I_2 - L_i^3 I_1) s_{i3} \right), \quad (2.24)$$

avec :

$$I_1 = \frac{L_{i+1}^{k+1} - L_i^{k+1}}{k+1}, \quad I_2 = \frac{L_{i+1}^{k+2} - L_i^{k+2}}{k+2}, \quad I_3 = \frac{L_{i+1}^{k+3} - L_i^{k+3}}{k+3} \text{ et } I_4 = \frac{L_{i+1}^{k+4} - L_i^{k+4}}{k+4}. \quad (2.25)$$

Pour les splines quadratiques et linéaires, il suffit de supprimer les termes d'ordre supérieur du système d'équations (2.24). En ce qui concerne les conditions aux limites, il faut fournir s_{11} , s_{1p} et leurs dérivées que l'on choisit dans la majorité des

cas égales à 0. On donne également les bornes de la discrétisation en taille L_1 et L_p et il est très important que cet intervalle soit le plus faible possible.

La méthode des splines est fonctionnelle mais elle nécessite également une connaissance préalable d'informations sur la distribution à reconstruire. De plus, le système linéaire (2.24) est mal conditionné, ce qui rend sa résolution difficile et instable. Des solutions sont proposées par John *et al.* (2007) pour pallier ces problèmes mais les techniques présentées finissent par rendre la reconstruction assez fastidieuse. Les quelques exemples ci-dessous illustrent néanmoins les capacités de cette méthode à reconstruire des distributions granulométriques ayant un ou plusieurs modes. La figure 2.6 montre la reconstruction d'une distribution simple de référence pour 7 moments en utilisant une spline linéaire, 6 moments avec une spline quadratique et seulement 3 moments avec une spline cubique. La figure 2.7 montre la reconstruction d'une distribution assez complexe à partir de 8 moments quel que soit l'ordre de la spline utilisé. On retiendra qu'entre 3 et 7 moments sont nécessaires pour obtenir une distribution unimodale et qu'un strict minimum de 8 moments est requis pour accéder à une distribution multimodale.

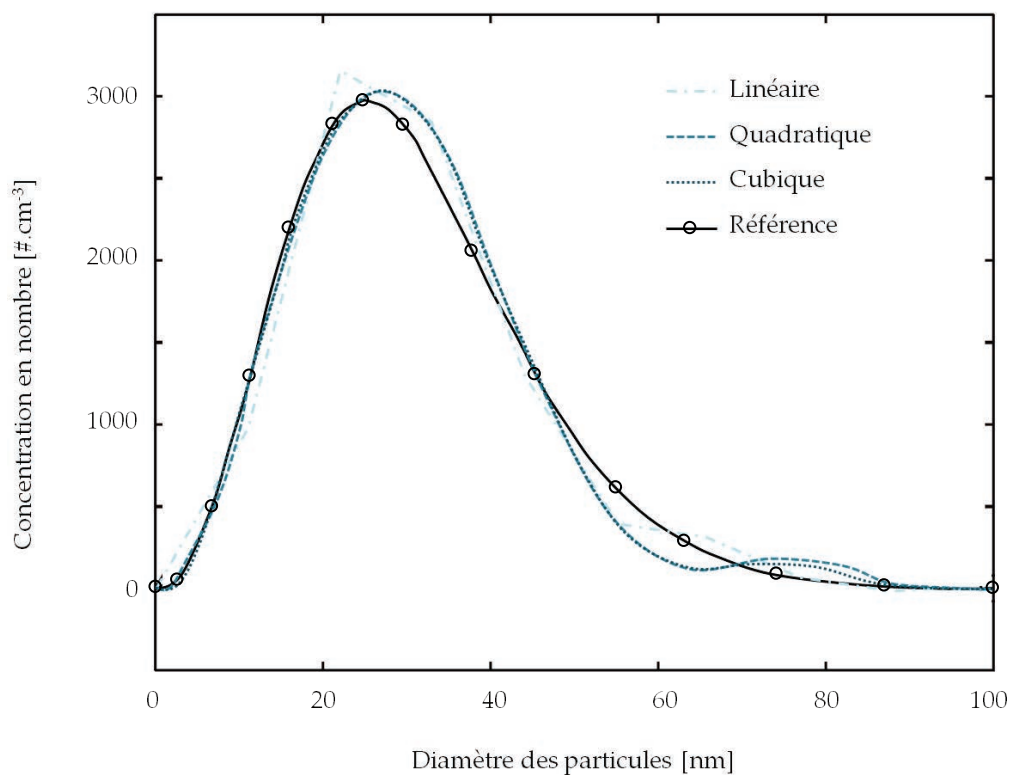


Figure 2.6 Exemple de reconstruction d'une distribution unimodale avec la méthode des splines. Source : John *et al.* (2007)

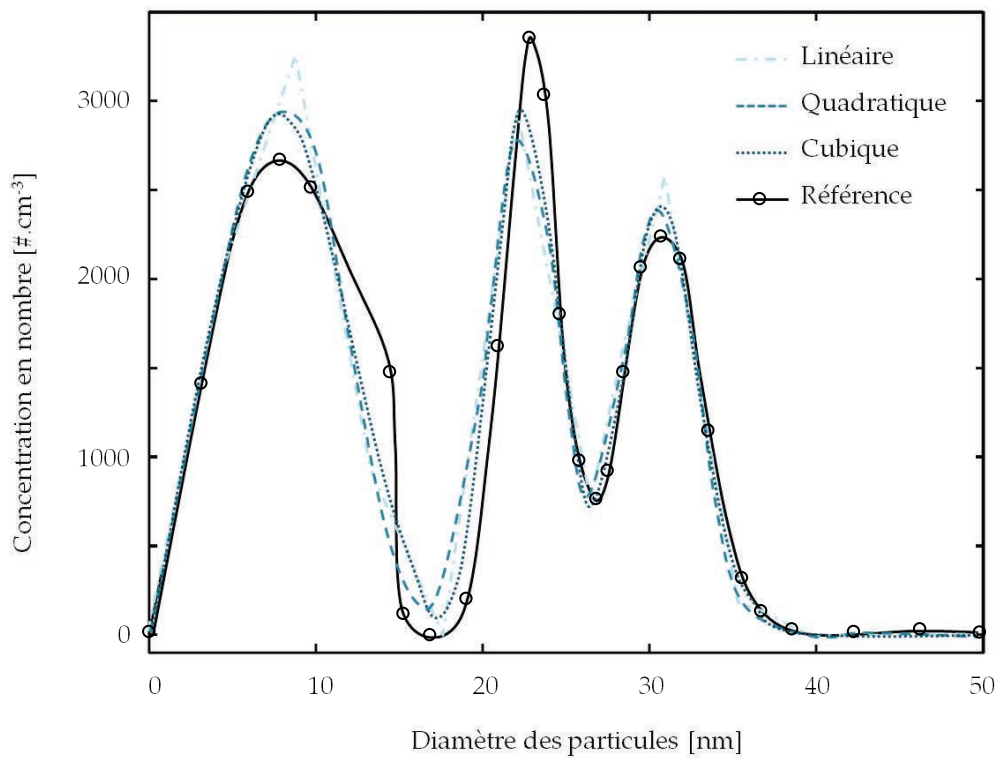


Figure 2.7 Exemple de reconstruction d'une distribution multimodale avec la méthode des splines. Source : John *et al.* (2007)

- Maximisation d'entropie

La méthode la plus aboutie pour reconstruire une densité de probabilité à partir d'un vecteur de moments est sans doute la méthode de maximisation d'entropie (Bandyopadhyay *et al.*, 2004, Jaynes, 1957, Massot *et al.*, 2010, Mead et Papanicolaou, 1984). La difficulté du problème d'inversion des moments est que la solution n'est intrinsèquement pas unique si l'on considère un nombre fini de moments. La méthode présentée ici a pour but d'obtenir la distribution la plus probable en maximisant la fonction d'entropie H de Shannon (1948), telle que :

$$H = - \int_0^{\infty} n(L) \ln(n(L)) dL. \quad (2.26)$$

Le point de départ de la technique est l'approximation de l'intégrale qui apparaît dans la fonction d'entropie (2.26) grâce à une formule de quadrature de Gauss-Legendre :

$$H \approx - \sum_{i=1}^{N_c} w_i n_i \ln(n_i) , \quad (2.27)$$

où w_i sont les poids et L_i sont les abscisses de la quadrature. L'objectif est alors de maximiser H sous la contrainte de la définition des moments discrets :

$$M_k = \sum_{i=1}^{N_c} w_i n_i L_i^k . \quad (2.28)$$

Cela revient donc à optimiser la fonction Lagrangienne suivante :

$$\Delta \equiv \sum_{i=1}^{N_c} w_i n_i \ln(n_i) - \sum_{k=0}^{N_q-1} \xi_k \left(\sum_{i=1}^{N_c} w_i n_i L_i^k - M_k \right) , \quad (2.29)$$

dont la solution s'écrit :

$$n_i = \exp \left(- \sum_{k=0}^{N_q-1} \xi_k L_i^k - 1 \right) . \quad (2.30)$$

Il reste alors à déterminer les coefficients ξ_k qui sont des multiplicateurs de Lagrange, obtenus par une méthode itérative de type Newton-Raphson. De manière synthétique, la technique consiste à fixer arbitrairement les coefficients ξ_k initiaux puis à mettre à jour ces coefficients pour s'approcher du maximum de la fonction d'entropie. La convergence est atteinte lorsque la contrainte (2.28) est vérifiée au niveau de tolérance défini par l'utilisateur. L'un des algorithmes qui permet de mettre en œuvre la méthode de maximisation d'entropie pour traiter le problème d'inversion des moments fonctionne de la manière suivante (Bandyopadhyay *et al.*, 2004) :

- Mettre le numéro d'itération j à 0 et fixer arbitrairement les coefficients initiaux $\xi_{k,0}$ ainsi que le niveau de tolérance pour obtenir $n_{i,0}$

- Calculer $k = (j \bmod (N_q - 1)) + 1$ et estimer les termes de correction $\eta_{k,j}$ par :

$$\eta_{k,j} = \ln \left(M_k / \sum_{i=1}^{N_c} w_i n_{i,j} L_i^k \right). \quad (2.31)$$

- Mettre à jour les multiplicateurs de Lagrange :

$$\xi_{k,j+1} = \xi_{k,j} + \eta_{k,j}. \quad (2.32)$$

- Si la fonction (2.29) est optimale au niveau de tolérance souhaité, alors arrêter le calcul et obtenir la densité de probabilité (2.30) en utilisant $\xi_k = \xi_{k,j}$. Sinon, calculer :

$$n_{i,j+1} = \exp \left(- \sum_{k=0}^{N_q-1} \xi_{k,j+1} L_i^k - 1 \right). \quad (2.33)$$

et revenir au 2^{ème} point en passant à la prochaine itération par $j = j + 1$.

A présent, il convient d'évaluer cet algorithme pour la reconstruction de quelques distributions de référence. La figure 2.8 montre la reconstruction d'une distribution log-normale à partir de 3 moments et la figure 2.9 montre la reconstruction d'une distribution multimodale à partir de 6 moments. On remarque que la méthode de maximisation de l'entropie est capable de reconstruire une granulométrie lisse et proche de celle d'origine à partir d'un nombre réduit de moments. Le temps de calcul est bien sûr fortement dépendant de la tolérance désirée. A titre indicatif, les résultats tracés sur les figures 2.8 et 2.9 ont été obtenus en moins d'une minute sur un ordinateur individuel avec une tolérance de 10^{-4} . En revanche, les limites de cette technique sont atteintes pour la reconstruction d'une distribution bi- ou tri-modale qui nécessite un nombre élevé de moments.

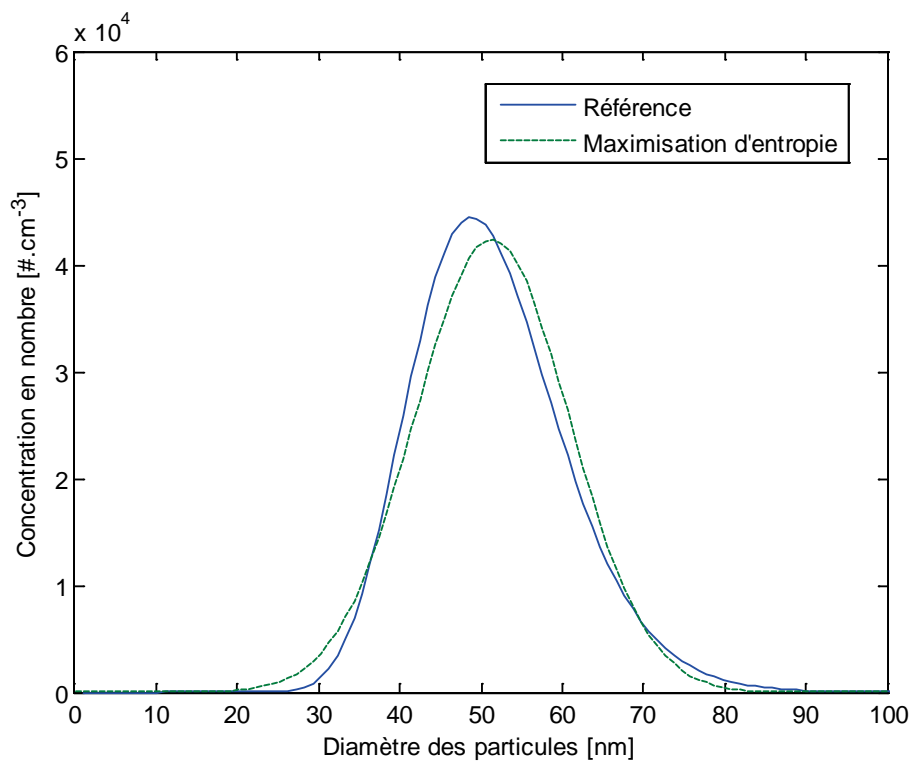


Figure 2.8 Exemple de reconstruction d'une distribution simple avec la méthode de maximisation d'entropie

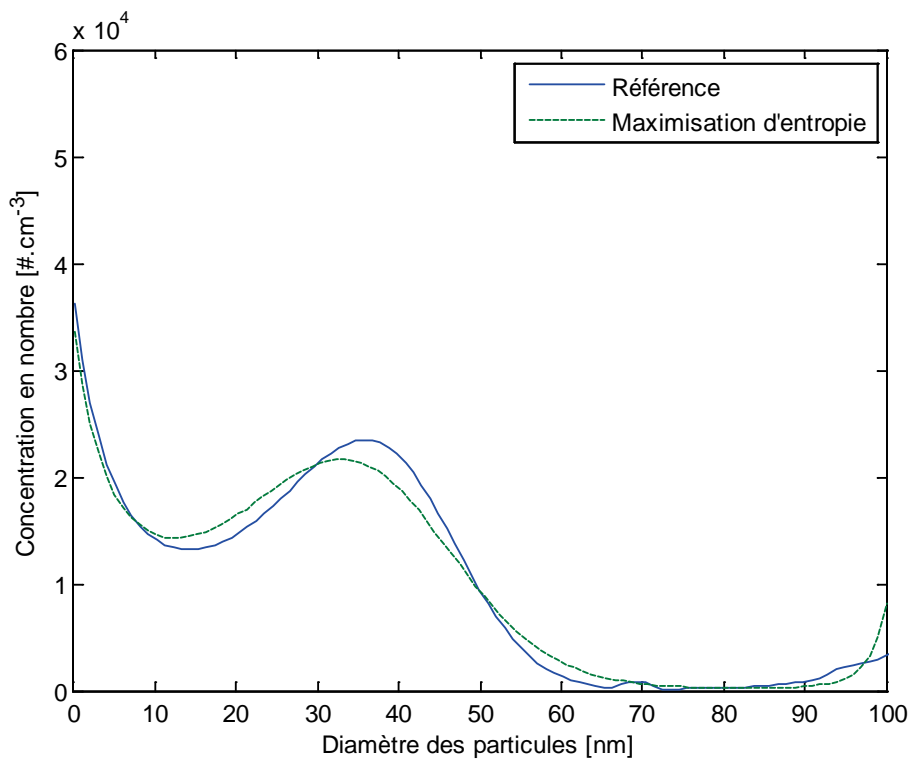


Figure 2.9 Exemple de reconstruction d'une distribution non triviale avec la méthode de maximisation d'entropie

A présent, l'objectif est de déterminer quels sont les processus élémentaires d'évolution d'une population de nanoparticules en suspension dans l'air.

2.4. Mécanismes d'évolution d'un aérosol

2.4.1. Principaux phénomènes

- Mouvement Brownien

Le mouvement Brownien est un processus stochastique également appelé processus de Wiener, qui correspond à l'action des molécules du gaz porteur sur la particule. En effet ces molécules de gaz, soumises à l'agitation thermique, s'entrechoquent avec la particule de manière aléatoire, ce qui crée un mouvement irrégulier constitué d'une succession de trajectoires rectilignes. Une illustration du déplacement de la particule qui en résulte est représentée sur la figure 2.10.

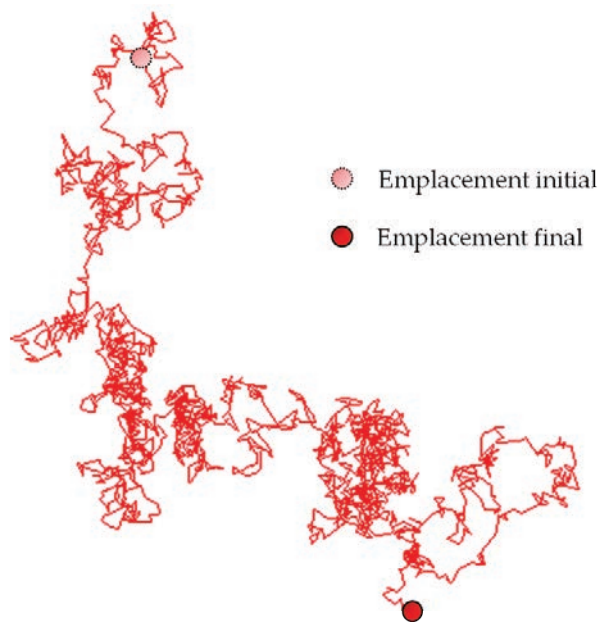


Figure 2.10 Exemple de déplacement aléatoire d'une nanoparticule sphérique soumise uniquement au mouvement Brownien

Ce mouvement est caractérisé par le déplacement quadratique moyen $\sqrt{x^2}$ qui est une fonction du temps long t (régime diffusif) tel que :

$$\sqrt{x^2} = \sqrt{2 d D_B t}. \quad (2.34)$$

où d est la dimension de l'espace et D_B est le coefficient de diffusion Brownienne. Pour une particule sphérique, ce coefficient de diffusion est s'exprime par :

$$D_B = \frac{k T C_u(L)}{3 \pi \mu_f L}. \quad (2.35)$$

où k est la constante de Boltzmann égale à $1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. On constate que l'agitation thermique, et par conséquent l'intensité du mouvement Brownien, augmentent linéairement avec la température ambiante. En revanche, le coefficient de diffusion Brownienne augmente lorsqu'on diminue la taille de la particule. Le tableau 2.5 fournit quelques valeurs du coefficient de diffusion Brownienne et du déplacement quadratique moyen en 3D en fonction du diamètre particulaire. On considère une particule sphérique dans l'air aux conditions normales de température et de pression.

Tableau 2.5 Ordres de grandeur du coefficient de diffusion Brownienne et du déplacement quadratique moyen en 3D d'une particule sphérique

Diamètre de la particule [nm]	Coefficient de diffusion Brownienne [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Déplacement quadratique moyen [m] en 1 s
5	2.1×10^{-7}	1.1×10^{-3}
10	5.3×10^{-8}	5.6×10^{-4}
50	2.4×10^{-9}	1.2×10^{-4}
100	6.8×10^{-10}	6.4×10^{-5}
500	6.2×10^{-11}	1.9×10^{-5}
1000	2.8×10^{-11}	1.3×10^{-5}

- Sédimentation

Le processus de sédimentation correspond à l'action de la pesanteur sur la particule. Il est essentiel de connaître l'ordre de grandeur de la vitesse de sédimentation, ce qui permet bien souvent de la négliger dans le cas des particules submicroniques. Pour une particule sphérique, la vitesse de sédimentation est donnée par :

$$V_s = \frac{\rho L^2 C_u(L) g}{18 \mu_f}. \quad (2.36)$$

Si la particule n'est pas sphérique, on utilisera le diamètre de Stokes équivalent ou le diamètre aérodynamique équivalent, aboutissant aux relations (2.8) et (2.10).

Le tableau 2.6 montre l'ordre de grandeur de la vitesse de sédimentation en fonction de la taille d'une particule ayant une masse volumique de 1000 kg.m^{-3} . On observe que cette vitesse est effectivement très faible pour les particules nanométriques.

Tableau 2.6 Ordre de grandeur de la vitesse de sédimentation d'une particule sphérique dans l'air aux conditions normales de température et de pression

Diamètre de la particule [nm]	Vitesse de sédimentation [m.s^{-1}]
5	3.3×10^{-8}
10	6.7×10^{-8}
50	3.7×10^{-7}
100	8.6×10^{-7}
500	9.9×10^{-6}
1000	3.5×10^{-5}

- Action d'un champ électrique

Un aérosol peut être soumis à un champ électrique qui va modifier son comportement. On rencontre cette situation à l'extérieur, où le champ électrique peut résulter de conditions météorologiques particulières, de la conductivité électrique de l'air chargé en ions ainsi que de la proximité d'installations électriques (lignes à haute tension, générateur, etc.). A l'intérieur, l'électricité statique peut être générée par frottement de l'air sur une surface ou frottement entre 2 surfaces. La production d'un aérosol conduit également au chargement des particules dû aux collisions avec les ions positifs ou négatifs présents dans l'air. Bien que l'aérosol puisse être globalement neutralisé, autrement dit à l'équilibre de Boltzmann, les particules conservent chacune un nombre de charges qui suit une distribution normale.

Wiedensohler (1988) a étudié cette répartition des charges et montre qu'une grande partie des nanoparticules qui composent un aérosol sont électriquement neutres : par exemple, environ 9 % des particules de 10 nm portent au moins une charge élémentaire (jusqu'à quelques charges par particule). Ainsi, même si les forces qui agissent sur ces particules sont élevées, elles ne représentent qu'une faible fraction de la population.

Il convient à présent d'estimer les effets d'un champ électrique sur le mouvement des particules. La mobilité électrique Z d'une particule est obtenue par la relation :

$$Z = \frac{c e D_B}{k T}, \quad (2.37)$$

où e est la charge élémentaire qui vaut 1.6×10^{-19} C et c représente le nombre de charges élémentaires. La mobilité électrique s'exprime donc en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. On peut ensuite en déduire la vitesse de dérive V_e qu'acquiert une particule soumise à un champ électrique E selon :

$$V_e = Z E. \quad (2.38)$$

Le tableau 2.7 a pour objectif de montrer que la vitesse de dérive augmente fortement lorsque la taille des particules diminue. Les calculs ont été réalisés sur des particules sphériques comportant une charge élémentaire, soumises à un champ électrique de $100 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui correspond au champ électrique atmosphérique dans des conditions normales.

Tableau 2.7 Ordre de grandeur de la vitesse de dérive d'une particule sphérique soumise à un champ électrique de $100 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$

Diamètre de la particule [nm]	Vitesse de dérive [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
5	8.3×10^{-4}
10	2.1×10^{-4}
50	9.3×10^{-6}
100	2.7×10^{-6}
500	2.5×10^{-7}
1000	1.1×10^{-7}

Il existe un autre effet électrostatique qui peut contribuer à modifier la dynamique d'un aérosol de nanoparticules. Il s'agit de la force image, qui est une force d'attraction intervenant lorsque la particule est à une distance x d'une surface conductrice. La force image F_i apparaît alors à la distance x de la particule, dans le sens opposé à la surface, telle que :

$$F_i = \frac{c^2 e^2}{16 \pi \epsilon_0 x^2}, \quad (2.39)$$

où ε_0 est la permittivité du vide égale à 8.85×10^{-12} F.m⁻¹. On peut en déduire la vitesse de déplacement de la particule soumise à la force image par la relation suivante :

$$V_i = Z \frac{c e}{16 \pi \varepsilon_0 x^2}. \quad (2.40)$$

Cette vitesse est d'autant plus élevée que la distance particule-surface est faible. Le tableau 2.8 présente quelques valeurs de la vitesse de déplacement d'une particule soumise à la force image en fonction de son diamètre. La particule considérée porte une charge élémentaire et se trouve à une distance de 0.1 mm de la surface. On remarque que la vitesse de déplacement augmente lorsque la taille des particules diminue mais sa magnitude reste très faible.

Tableau 2.8 Ordre de grandeur de la vitesse de déplacement d'une particule sphérique soumise à la force image d'une surface distante de 0.1 mm

Diamètre de la particule [nm]	Vitesse de déplacement [m.s ⁻¹]
5	3.0×10^{-7}
10	7.6×10^{-8}
50	3.4×10^{-9}
100	9.6×10^{-10}
500	8.9×10^{-11}
1000	3.9×10^{-11}

- Advection

Les particules peuvent être transportées par le fluide. Ces mouvements d'advection peuvent résulter du vent extérieur ou de la convection naturelle due à des gradients de température, du déplacement de personnes et d'objets ou encore d'un système de ventilation. On suppose habituellement que les nanoparticules suivent parfaitement l'écoulement d'air moyen car leur temps de relaxation est très faible. En effet le temps de relaxation correspond au temps au bout duquel la particule atteint la vitesse du fluide porteur. En revanche, les particules de plusieurs microns vont devenir sensibles aux phénomènes inertiels et on ne pourra plus affirmer que la vitesse de la particule est égale à la vitesse du fluide, autrement dit il existera une

vitesse relative non nulle entre les 2 phases. Le temps de relaxation τ_p d'une particule sphérique est donné par :

$$\tau_p = \frac{\rho L^2 C_u(L)}{18\mu_f}. \quad (2.41)$$

Le tableau 2.9 fournit le temps de relaxation de quelques particules sphériques d'une masse volumique de 2160 kg.m^{-3} en fonction de leur diamètre. Comme attendu, le temps de relaxation des particules submicroniques reste extrêmement faible même s'il augmente sensiblement avec leur taille.

Tableau 2.9 Temps de relaxation d'une particule sphérique ayant une masse volumique de 2160 kg.m^{-3} en fonction de son diamètre

Diamètre de la particule [nm]	Temps de relaxation [s]
5	7.3×10^{-9}
10	1.5×10^{-8}
50	8.2×10^{-8}
100	1.9×10^{-7}
500	2.2×10^{-6}
1000	7.7×10^{-6}

De plus, on peut raisonnablement supposer que l'écoulement de nanoparticules n'a pas d'influence sur l'écoulement d'air car la fraction volumique de particules dans l'air est très faible, toujours inférieure à 10^{-6} .

En marge du transport des particules par l'écoulement moyen, les particules peuvent se disperser dans le gaz porteur sous l'action de la diffusion turbulente. Bien souvent, le coefficient de diffusion turbulente, qui peut être de l'ordre de $10^{-3} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ dans un local ventilé, est largement supérieur au coefficient de diffusion Brownienne. Dans ce cas le déplacement des nanoparticules sera davantage piloté par l'écoulement d'air que par le mouvement Brownien.

- Thermophorèse, diffusionphorèse, turbophorèse et photophorèse

La thermophorèse correspond à la migration des particules due à un gradient de température. Les particules se déplacent alors de la température la plus élevée vers la température la plus faible. Ce phénomène se combine souvent avec un phénomène

de convection naturelle du fluide qui intervient également sous l'action d'un gradient de température. Une application pour laquelle la thermophorèse est essentielle est la modélisation de scénarii d'accidents de réacteurs nucléaires, où des aérosols peuvent être produits dans un milieu où les gradients de température sont très élevés (Martineau, 2013).

On distingue habituellement 2 expressions de la force de thermophorèse dans l'air selon le nombre de Knudsen considéré :

- $Kn < 1$: la force de thermophorèse F_T s'écrit selon Talbot *et al.* (1980) telle que :

$$F_T = -\frac{3\pi\mu_f^2 LH_T}{2\rho_f T} \nabla T, \quad (2.42)$$

où ∇T est le gradient de température et H_T est un facteur qui tient compte de la différence de température entre la surface et le centre de la particule. Ce facteur s'exprime en fonction des conductivités thermiques du gaz porteur $k_{T,f}$ et de la particule k_T :

$$H_T = \left(\frac{2.34}{1 + 3.42Kn} \right) \left(\frac{\frac{k_{T,f}}{k_T} + 2.18Kn}{1 + 2\frac{k_{T,f}}{k_T} + 4.36Kn} \right). \quad (2.43)$$

La vitesse de thermophorèse est alors donnée par :

$$V_T = -\frac{\mu_f Cu(L) H_T}{2\rho_f T} \nabla T. \quad (2.44)$$

L'expression de la vitesse de thermophorèse V_T montre bien que la migration des particules s'effectue dans le sens opposé au gradient de température.

- $Kn \gg 1$: une expression de la force de thermophorèse est dans ce cas proposée par Waldmann et Schmidt (1966) :

$$F_T = -\frac{P\lambda_f L^2}{T} \nabla T, \quad (2.45)$$

où P est la pression du gaz porteur. La vitesse de thermophorèse est exprimée par :

$$V_T = -0.55 \frac{\mu_f}{\rho_f T} \nabla T. \quad (2.46)$$

Le tableau 2.10 montre quelques valeurs de la vitesse de thermophorèse en fonction du diamètre d'une particule de $NaCl$ ayant une conductivité thermique à 20°C de 2.6 $W.m^{-1}.K^{-1}$, pour un gradient de 10 $K.m^{-1}$.

Tableau 2.10 Valeur absolue de la vitesse de thermophorèse en fonction du diamètre d'une particule de $NaCl$ dans un gradient thermique de 10 $K.m^{-1}$

Diamètre de la particule [nm]	Vitesse de thermophorèse [$m.s^{-1}$]
5	1.4×10^{-9}
10	1.4×10^{-9}
50	1.3×10^{-9}
100	1.3×10^{-9}
500	1.1×10^{-9}
1000	8.4×10^{-10}

La diffusionphorèse est le mouvement des particules dû à un gradient de concentration. Ce phénomène est souvent décrit grâce à la loi de Fick, telle que :

$$J_F = -D_B \nabla n, \quad (2.47)$$

où J_F est le flux surfacique de particules et ∇n est le gradient de concentration. Le signe du flux montre que les particules se déplacent des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration.

Par analogie, les phénomènes de turbophorèse et de photophorèse correspondent à l'action des gradients de respectivement l'agitation turbulente et l'éclairage de la surface de la particule. Nérissou (2011), qui a étudié le transfert d'aérosols dans les locaux ventilés, n'a pas constaté d'influence de la turbophorèse sauf dans le cas d'un jet libre turbulent. Nous avons donc choisi de ne pas les traiter dans le cadre de l'application à la dynamique d'un aérosol de nanoparticules dans un local industriel ventilé.

- Coagulation

La coagulation est un terme générique pour désigner les processus d'agglomération, d'agrégation, de fusion, ou encore de coalescence. Il existe des nuances entre ces différentes notions : par exemple, l'agglomération implique la formation de liaisons cristallines entre les particules et la coalescence s'applique davantage aux gouttes qu'aux particules solides. Néanmoins, il s'agit toujours d'un processus de regroupement et d'adhésion de plusieurs entités suite à leur rencontre.

On décrit habituellement la cinétique de la coagulation par l'intermédiaire de la probabilité de rencontre de 2 particules pour une concentration de 1 #.m⁻³, appelée « noyau de coagulation ». Le regroupement de ces particules entraîne une diminution de la concentration en nombre et une augmentation du diamètre moyen des entités, tout en conservant le volume de matière. Cependant, toute collision entre 2 particules ne mène pas forcément à la coagulation. En effet, il faut définir une efficacité de coagulation qui correspond à la probabilité que 2 particules qui entrent en collision adhèrent pour ne former qu'une seule entité appelée « agrégat ». La figure 2.11 schématise le processus de coagulation de 2 particules sphériques, d'une part en considérant le phénomène réel et d'autre part lorsqu'on raisonne en diamètre équivalent en volume.

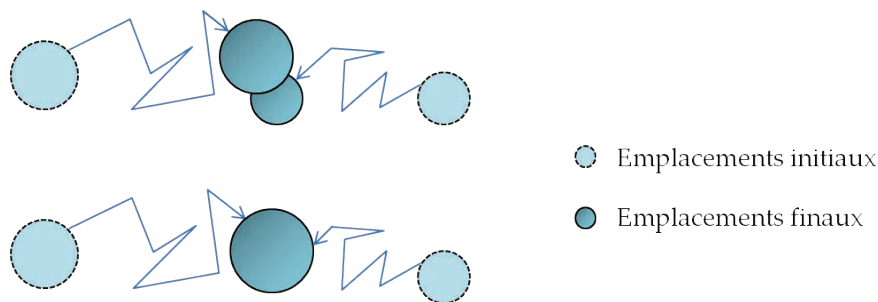


Figure 2.11 Illustrations du processus de coagulation de 2 particules sphériques

En notant β_{coag} le noyau de coagulation, β_{col} le noyau de collision et α l'efficacité de coagulation, on peut écrire que :

$$\beta_{coag} = \alpha \beta_{col} \quad (2.48)$$

Généralement on choisit dans l'air une efficacité de coagulation Brownienne égale à 1 car les particules restent suffisamment proches pour entrer à nouveau en collision et

coaguler (Barbe, 1987, Renoux et Boulaud, 2003). En revanche, l'efficacité de coagulation due à la sédimentation peut être très inférieure à 1 car la vitesse relative entre les 2 particules peut être élevée si elles ont des masses très différentes (Fuchs, 1964, Pruppacher et Klett, 1996).

De nombreux mécanismes contribuent ainsi à modifier la probabilité de coagulation des particules. Il existe donc diverses formulations du noyau de coagulation en fonction du phénomène physique visé. Les processus majeurs qui peuvent contribuer à la modification de la granulométrie d'un aérosol par coagulation sont (Friedlander, 2000, Renoux et Boulaud, 2003) :

- La sédimentation, due à l'influence de la pesanteur sur les particules qui engendre des vitesses de chute très différentes selon la masse de la particule. Le noyau de coagulation gravitaire est donc une fonction des vitesses de sédimentation $V_{s,i}$ et $V_{s,j}$ des particules i et j :

$$\beta_s = \alpha_s |V_{s,i} - V_{s,j}| \frac{\pi}{4} (L_i + L_j)^2 \text{ avec } \alpha_s = \frac{1}{2} \left(\frac{L_j}{L_i + L_j} \right)^2. \quad (2.49)$$

- Le mouvement Brownien qui contribue à rapprocher les particules comme illustré sur la figure 2.11. C'est un phénomène essentiel pour les nanoparticules qui peut mener à une cinétique de coagulation extrêmement rapide si les concentrations mises en jeu sont élevées. Dans le régime continu il dépend bien sûr du coefficient de diffusion Brownienne (Smoluchowski, 1917) :

$$\beta_B = 2\pi (L_i + L_j) (D_{B,i} + D_{B,j}). \quad (2.50)$$

- Le cisaillement, car un gradient de vitesse du fluide va engendrer des vitesses différentes entre les particules qui vont pouvoir se rencontrer et coaguler. Le noyau de coagulation dû au cisaillement est tel que :

$$\beta_c = \frac{1}{6} (L_i + L_j)^3 \nabla U, \quad (2.51)$$

où ∇U est le gradient de vitesse du fluide.

- La turbulence du fluide : de manière analogue à un écoulement cisailé, l'apparition d'un comportement différent des particules, ici dû à l'agitation turbulente du fluide, va contribuer à augmenter la cinétique de coagulation. On considère ici une turbulence homogène et isotrope, c'est-à-dire identique dans toutes les directions de l'espace. La coagulation turbulente croît avec le diamètre des particules, comme on peut le constater dans l'expression du noyau donné par Saffman et Turner (1956) :

$$\beta_t = 0.216(L_i + L_j)^3 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu_f}}, \quad (2.52)$$

où ε est le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente et ν_f est la viscosité cinématique du fluide.

- Les effets électrostatiques, qui se traduisent notamment par une variation de l'efficacité de coagulation, c'est-à-dire que le nombre et le signe des charges portées par les particules vont favoriser ou défavoriser la coagulation. Ainsi, le noyau de coagulation entre 2 particules de tailles L_i et L_j qui portent respectivement a_i et a_j charges élémentaires s'écrit :

$$\beta_e = \alpha_e 2\pi(L_i + L_j)(D_{B,i} + D_{B,j}), \quad (2.53)$$

avec l'efficacité de coagulation α_e due aux effets électrostatiques qui vaut (Fuchs, 1964, et Zebel, 1958) :

$$\alpha_e = \frac{f_{ij}}{\exp(f_{ij}) - 1}, \quad (2.54)$$

où f_{ij} est donné par l'expression suivante :

$$f_{ij} = \frac{a_i a_j e^2}{2\pi\varepsilon_0 kT(L_i + L_j)}. \quad (2.55)$$

Ainsi la rencontre de 2 particules portant des charges de signe opposé mène à une efficacité de coagulation supérieure à l'unité (elles

s'attirent) et 2 particules de même signe entraînent une efficacité inférieure à 1 (elles se repoussent). Il faut donc avoir une idée de la répartition du nombre et du signe des charges dans l'aérosol. Si a_i et a_j suivent chacune une loi normale centrée réduite, on montre que le coefficient α_e moyen est de l'ordre de 1.075. Les effets électriques ont dans ce cas une influence assez faible sur la coagulation (augmentation de 7.5 %) car l'efficacité de coagulation moyenne est proche de 1.

Le tableau 2.11 regroupe quelques valeurs des noyaux de coagulation correspondant à ces mécanismes. Ils sont calculés dans des conditions atmosphériques normales pour l'interaction entre une particule sphérique de 100 nm et une particule ayant une taille qui varie entre 5 nm et 1 μm . A titre d'exemple, le gradient de vitesse pour le noyau de cisaillement est de 0.1 s^{-1} et le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente utilisé pour le calcul du noyau turbulent est de $0.001 \text{ m}^2.\text{s}^{-3}$, ce qui correspond à des valeurs classiques rencontrées pour le vent en extérieur ou dans les locaux ventilés (Nérisson, 2011, Zaichik et Solov'ev, 2002). La masse volumique des particules est choisie égale à 2160 kg.m^{-3} . Pour connaître le nombre moyen de charges électriques portées par les particules en fonction de leur diamètre, on considère des particules de *NaCl* générées par un nébuliseur de type Palas AGF 2.0. Leur état de charge a alors été mesuré selon la technique de Bémer *et al.* (2011). Bien que les valeurs du tableau 2.11 aient été calculées dans des cas particuliers, elles permettent d'identifier les mécanismes les plus conséquents et donnent une tendance sur la sensibilité des noyaux par rapport aux diamètres des particules. Ainsi pour les nanoparticules, le mouvement Brownien semble être prépondérant, mais pour des particules microniques, on s'aperçoit que plusieurs phénomènes peuvent facilement entrer en compétition si d'autres paramètres sont utilisés (masse volumique, turbulence, etc.). Dans le cas de particules chargées, il sera important de prendre en compte les effets électrostatiques si les charges ne sont pas uniformément réparties dans l'aérosol. Sinon, les effets électrostatiques se traduisent par une légère augmentation de la coagulation Brownienne sur toute la gamme de taille des particules.

Tableau 2.11 Noyaux de coagulation issus de différents phénomènes physiques entre une particule de 100 nm et une particule du diamètre indiqué

Diamètre de la particule [nm]	Gravitaire [m ³ .s ⁻¹]	Brownien [m ³ .s ⁻¹]	Cisaillement [m ³ .s ⁻¹]	Turbulent [m ³ .s ⁻¹]	Electrostatique [m ³ .s ⁻¹]
5	7.0×10^{-21}	1.4×10^{-13}	1.9×10^{-23}	2.0×10^{-21}	1.5×10^{-13}
10	6.7×10^{-21}	3.7×10^{-14}	2.2×10^{-23}	2.3×10^{-21}	4.0×10^{-14}
50	4.1×10^{-21}	2.9×10^{-15}	5.6×10^{-23}	6.0×10^{-21}	3.1×10^{-15}
100	0	1.7×10^{-15}	1.3×10^{-22}	1.4×10^{-20}	1.8×10^{-15}
500	7.7×10^{-20}	2.8×10^{-15}	3.6×10^{-21}	3.8×10^{-19}	3.0×10^{-15}
1000	2.9×10^{-19}	4.9×10^{-15}	2.2×10^{-20}	2.3×10^{-18}	5.3×10^{-15}

En considérant un aérosol monodisperse, c'est-à-dire lorsque toutes les particules ont la même taille, on peut obtenir directement la variation de la concentration par unité de temps grâce à la relation :

$$\frac{dn}{dt} = -\beta_{coag} n^2. \quad (2.56)$$

Il s'agit d'une perte de concentration due à la coagulation. On en déduit alors la concentration instantanée en intégrant analytiquement l'équation (2.56) :

$$n(t) = \frac{n(0)}{1 + \beta_{coag} n(0) t}. \quad (2.57)$$

Comme la coagulation est un processus qui conserve la masse de particule, la croissance du diamètre moyen de l'aérosol est donné par :

$$L(t) = L(0) \left(1 + \beta_{coag} n(0) t\right)^{1/3}. \quad (2.58)$$

Cependant, cette situation n'est pas réaliste car le phénomène de coagulation induit intrinsèquement la création de particules de plus gros diamètre que celles présentes à l'état initial. L'aérosol devient donc polydisperse et les relations (2.56) à (2.58) ne sont plus valables.

La coagulation d'aérosols polydisperses faisant intervenir plusieurs mécanismes en compétition fait l'objet d'une grande partie des travaux de thèse. L'étude et la modélisation de ce phénomène seront donc particulièrement développées dans le prochain chapitre.

- Dépôt

La littérature fait état de très nombreux travaux sur le dépôt de particules aux parois selon différents régimes. Ces régimes de dépôt sont identifiés en fonction du temps de relaxation adimensionnel défini par :

$$\tau_p^+ = \frac{\tau_p u^{*2}}{\nu_f}, \quad (2.59)$$

où u^* est la vitesse de frottement entre le fluide et la paroi. Ce temps de relaxation adimensionnel est un nombre qui dépend à la fois des propriétés des particules, du fluide et de l'écoulement. La figure 2.12 montre un exemple de vitesse de dépôt adimensionnelle V_d^+ en fonction du temps de relaxation adimensionnel τ_p^+ selon le modèle empirique de Fan et Ahmadi (1993) pour des parois verticales. La vitesse de dépôt adimensionnelle est donnée par :

$$V_d^+ = \frac{V_d}{u^*}, \quad (2.60)$$

où V_d représente le ratio entre le flux de particules déposé par unité de surface et de temps et la concentration en particules loin de la paroi.

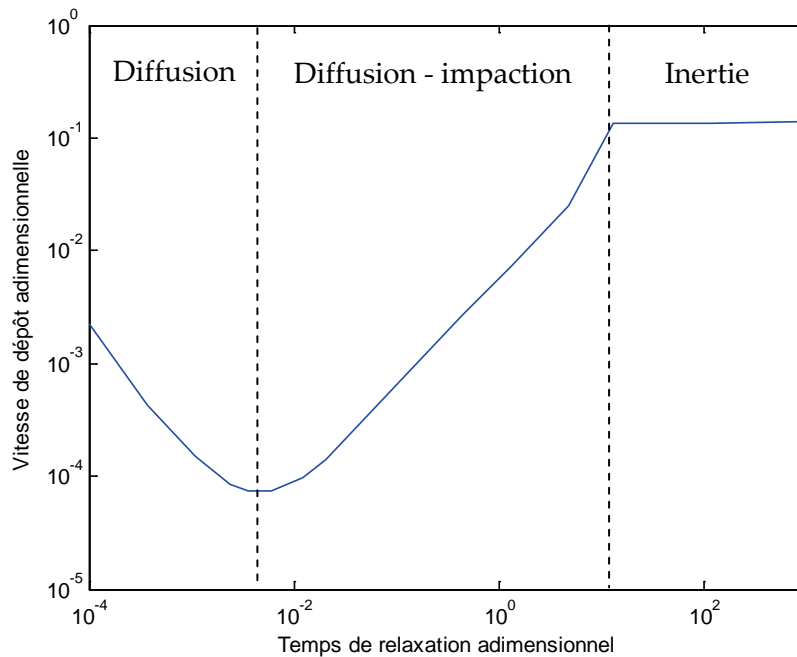


Figure 2.12 Vitesse de dépôt adimensionnelle issue du modèle empirique de Fan et Ahmadi (1993) en fonction du temps de relaxation adimensionnel

Les 3 régimes de dépôt principaux sont mis en évidence sur la figure 2.12. On les distingue habituellement de la manière suivante :

- $\tau_p^+ < 0.1$: le dépôt est principalement causé par le mouvement Brownien. En effet les particules sont d'abord rapprochées de la paroi par la diffusion turbulente, puis la diffusion Brownienne leur permet de traverser la sous-couche visqueuse de l'écoulement pour se déposer à la paroi. Ce régime implique une augmentation du dépôt due à l'augmentation du mouvement Brownien lorsque la taille des particules diminue. La vitesse de dépôt est alors exprimée selon la relation suivante, où c_1 et c_2 sont des constantes qui prennent des valeurs différentes en fonction des auteurs :

$$V_d^+ = c_1 Sc_B^{-c_2}. \quad (2.61)$$

Sc_B représente le nombre de Schmidt Brownien tel que $Sc_B = \nu_f / D_B$.

- $0.1 < \tau_p^+ < 10$: le dépôt augmente fortement avec le diamètre des particules dans cette zone. La diffusion est encore présente mais les particules ne suivent plus parfaitement la turbulence de l'air, elles peuvent sortir des tourbillons pour impacter directement la paroi. Dans ce régime on peut exprimer la vitesse de dépôt adimensionnelle par :

$$V_d^+ = c_3 \tau_p^{+2}, \quad (2.62)$$

où c_3 est une constante.

- $\tau_p^+ > 10$: le dépôt est en majorité dû à l'impaction turbulente, c'est-à-dire par les plus grosses structures turbulentes de l'écoulement pleinement développé. Le dépôt ne semble plus dépendre du temps de relaxation adimensionnel, ce qui permet d'écrire la vitesse de dépôt telle que :

$$V_d^+ = c_4, \quad (2.63)$$

où c_4 est une constante.

Le tableau 2.12 regroupe quelques valeurs des constantes qui apparaissent dans les relations (2.61) à (2.63). On constate qu'il existe un nombre très important d'expressions de la vitesse de dépôt sur une paroi verticale dans la littérature, issues de données expérimentales ou d'études théoriques.

Tableau 2.12 Constantes utilisées pour le calcul de la vitesse de dépôt adimensionnelle sur une paroi verticale en fonction des auteurs

Auteurs	c_1	c_2	c_3	c_4
Levich (1962)	0.13337	0.75	-	-
Kneen et Strauss (1969)	-	-	3.79×10^{-4}	-
Liu et Agarwal (1974)	-	-	6.0×10^{-4}	-
Cleaver et Yates (1975)	0.084	2/3	-	-
Friedlander (1977)	0.059	2/3	-	-
Shaw et Hanratty (1977)	0.0889	0.704	-	-
Wood (1981)	0.045	2/3	4.5×10^{-4}	0.13
Charuau (1982)	0.123	0.75	-	-
Davies (1983)	0.075	2/3	-	0.3
Papavergos et Hedley (1984)	0.07	2/3	3.5×10^{-4}	0.18
Erhart (1986)	-	-	6.0×10^{-4}	-
Fan et Ahmadi (1993)	-	-	-	0.14
Shimada <i>et al.</i> (1993)	0.061	2/3	-	-

Devant la diversité des expressions de la vitesse de dépôt, il est utile de s'intéresser aux travaux qui ont pour objectif de proposer une définition unique valable sur toute la gamme de taille de particules. Lai et Nazaroff (2000) ont contribué à fournir une vitesse de dépôt qui est valable dans les régimes de diffusion et de diffusion-impaction, à la fois pour des parois verticales et horizontales (prise en compte de la sédimentation). Dans le cas des nanoparticules ou nano-agrégats dans un écoulement à vitesse faible ou modérée, le régime inertiel ne sera jamais rencontré, donc les conditions d'application de l'expression proposée par Lai et Nazaroff (2000) seront toujours vérifiées. Ainsi, $V_d^+ = 1/I_p$ pour une surface verticale, et pour une surface quelconque, on a :

$$V_d^+ = \frac{\vec{g}^+ \cdot \vec{n}}{1 - \exp\left(\vec{g}^+ \cdot \vec{n} I_p\right)}, \quad (2.64)$$

où \vec{n} est le vecteur normal à la surface, \vec{g}^+ est l'accélération de la pesanteur adimensionnée de sorte que $\vec{g}^+ = \tau_p \vec{g} / u^*$ et I_p est une fonction définie par :

$$I_p = \frac{Sc_t}{\kappa} \ln(y^+) + \frac{1}{c_3 \tau_p^{+2} + c_1 Sc_B^{-c_2}} . \quad (2.65)$$

Dans l'équation (2.65), κ représente la constante de Von Kàrmàn valant 0.41, Sc_t est le nombre de Schmidt turbulent et y^+ est la distance à la paroi adimensionnée par $y^+ = y u^* / \nu_f$. Nous reviendrons sur l'utilisation de cette vitesse de dépôt dans le chapitre 4 qui traite du transport et du dépôt d'agrégats de nanoparticules.

Après que les particules se soient déposées, on peut se questionner sur la resuspension ou le réentraînement de ces particules par l'écoulement. Nous avons décidé de ne pas prendre en compte ce phénomène car le film de nanoparticules qui est susceptible de se déposer va former une couche très mince et que les forces d'adhésion entre les particules ultrafines et les parois sont élevées. L'adhésion des particules à la paroi est conditionnée par la compétition entre les forces attractives de Van der Waals et les interactions électrostatiques de répulsion.

Derjaguin et Landau, Verwey et Overbeck ont développé la théorie DLVO qui permet de calculer ces forces dans des situations très simples. En fonction de nombreux paramètres, on s'aperçoit que la résultante des forces peut être attractive ou répulsive selon la distance à la paroi. Cependant, les mesures expérimentales de Alloul (2002) ont montré que pour des aérosols de taille inférieure à 20 μm , les forces d'attraction restent prépondérantes. En effet, les particules déposées n'ont pas pu être réentraînées même pour des vitesses moyennes d'écoulement élevées, de l'ordre de 10 m.s^{-1} .

Il existe d'autres phénomènes physiques qui peuvent entraîner une modification de la granulométrie d'un aérosol. Nous avons néanmoins fait l'inventaire des principaux mécanismes qui guident la dynamique d'une population de particules ultrafines en gardant en mémoire les applications évoquées en introduction : ventilation prévisionnelle, captage de polluants particuliers, nanotoxicologie, transport d'aérosols en conduite, etc. Nous comparons maintenant les ordres de grandeur des vitesses de déplacement, de dépôts ainsi que des noyaux de

coagulation correspondant aux mécanismes présentés afin de retenir uniquement les plus influents pour notre application.

2.4.2. Hypothèses simplificatrices

Plusieurs caractéristiques de l'écoulement vont nous permettre d'isoler et de négliger différents phénomènes ayant une influence moindre sur la dynamique de l'aérosol de nanoparticules. Pour cela, on doit se fixer les limites de l'étude tout en conservant la possibilité de les étendre. On obtiendra de cette manière un modèle généralisable.

- Nanoparticules et nano-agrégats : cela implique que le diamètre des particules varie du nanomètre à quelques micromètres, avec un intérêt particulier sur la gamme [1 - 100 nm] qui représente la définition ISO d'une nanoparticule.
- Aérosol : il s'agit de particules solides et indéformables dans l'air, il n'y a donc pas de phénomène spécifique aux gouttes comme l'évaporation. Le gaz porteur, l'air, a été caractérisé dans la partie 2.1, ce qui permet de connaître son libre parcours moyen dont va fortement dépendre la modélisation. En effet, on rappelle que le libre parcours moyen des molécules d'air est d'environ 66 nm dans les conditions normales de température et de pression, ce qui est du même ordre de grandeur que le diamètre des nanoparticules. De plus, la masse volumique des particules est très supérieure à celle du fluide, ce qui nous permettra de négliger par exemple la poussée d'Archimède ou la force de masse ajoutée.
- Isotherme : on suppose qu'il n'y a pas de gradient de température dans l'écoulement, incluant de ce fait l'absence de thermophorèse. Dans le cas d'applications spécifiques pour lesquelles ce gradient jouerait un rôle majeur, on conserve néanmoins la capacité de le prendre en compte.
- Suspension diluée : la fraction volumique maximale de particules ne dépassera jamais 10^{-6} même en considérant une concentration de 10^7 \#.cm^{-3} à 1 μm . D'après la figure 2.13, reproduite d'après Elghobashi (1994), cela signifie que les nanoparticules et nano-agrégats n'auront pas d'influence sur l'écoulement du fluide. Sur cette figure, τ_p est le temps de relaxation de la particule donné par la relation (2.41) et $\tau_K = \sqrt{\nu_f/\varepsilon}$ est l'échelle de temps de

Kolmogorov qui caractérise la turbulence du fluide. Il s'agit donc d'un couplage de type « One-Way » pour lequel on prendra tout de même en compte la coagulation des particules.

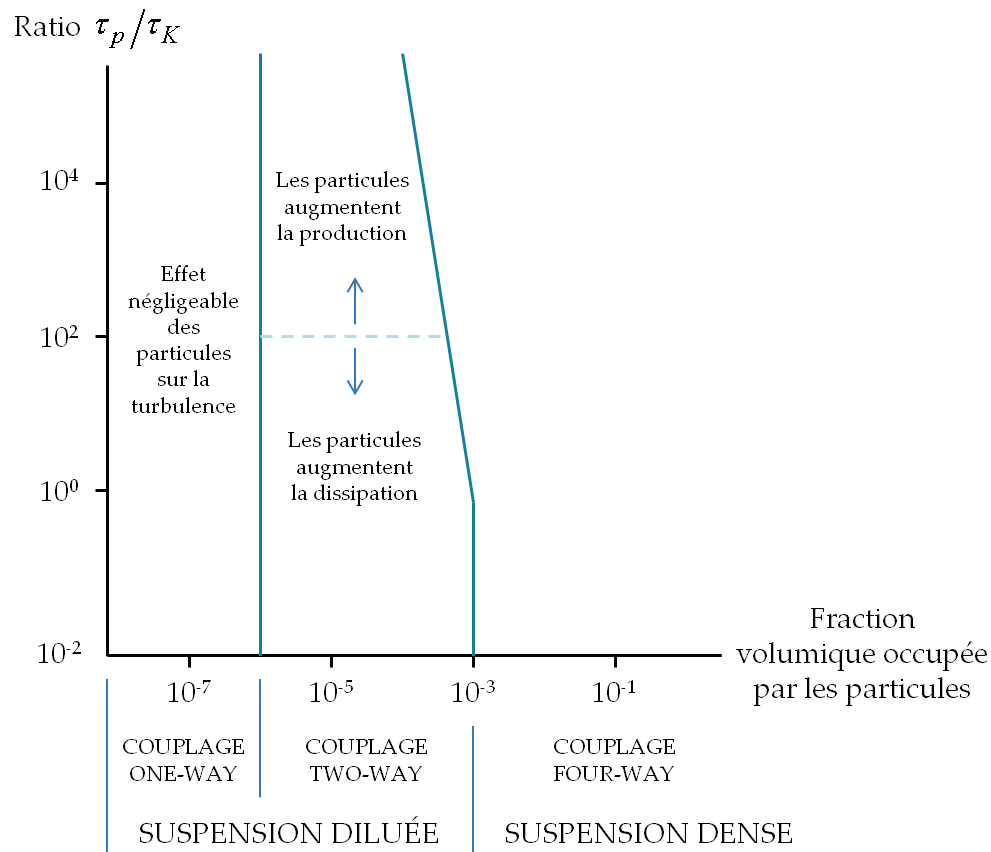


Figure 2.13 Classification des écoulements diphasiques en fonction de la fraction volumique des particules. Source : Elghobashi (1994)

On peut organiser les phénomènes présentés dans la partie 2.4.1 en 3 sections principales : le transport (déplacement des particules), le dépôt (perte de particules par adhésion à la paroi) et la coagulation (regroupement des particules).

Nous proposons d'abord de comparer le déplacement quadratique moyen effectué par une particule en une seconde par le mouvement Brownien, la vitesse de dérive provoquée par la force image, la vitesse de sédimentation ainsi que la vitesse due à un champ électrique. Ces vitesses sont représentées sur la figure 2.14 en fonction de la taille des particules, qui sont monochargées et qui ont une masse volumique de $2160 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Les résultats sont tracés pour des conditions atmosphériques normales.

On remarque d'abord que le mouvement Brownien est le mécanisme prépondérant sur la quasi-totalité de la gamme des tailles. On note tout de même qu'en présence d'un champ électrique, un déplacement significatif intervient en-dessous de 5 nm, et que la sédimentation est du même ordre de grandeur que le mouvement Brownien autour de 1 μm . En ce qui concerne la force image, elle semble être toujours très inférieure aux autres mécanismes qui engendrent un déplacement des nanoparticules et nano-agrégats.

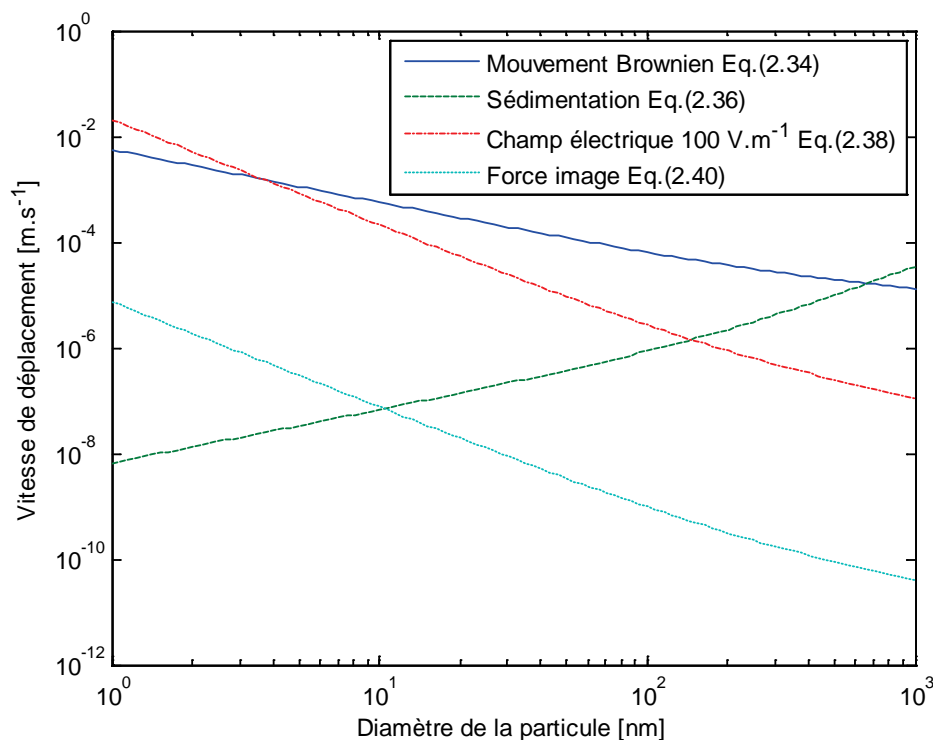


Figure 2.14 Vitesses moyennes de déplacement induit par le mouvement Brownien, la sédimentation, la présence d'un champ électrique et la force image

Pour le phénomène de dépôt, les différents régimes sont clairement identifiés en fonction de la taille des particules et des propriétés de l'écoulement. Ce sont donc tour à tour la diffusion Brownienne, l'impaction turbulente et la sédimentation qui contribuent au dépôt de particules aux parois pour les tailles considérées, comme indiqué par les équations (2.64) et (2.65). La figure 2.12 met également en évidence le champ d'action de chaque mécanisme de dépôt selon le temps de relaxation adimensionnel considéré.

En revanche, il est intéressant de tracer les noyaux de coagulation présentés précédemment pour différents mécanismes afin de les comparer. La figure 2.15

montre le noyau Brownien, le noyau turbulent, le noyau dû au cisaillement ainsi que le noyau dû aux effets électrostatiques en fonction du diamètre des particules. Les paramètres utilisés sont similaires à ceux du tableau 2.11, à savoir que le gradient de vitesse est de 0.1 s^{-1} , le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente est de $0.001 \text{ m}^2.\text{s}^{-3}$ et les particules sont chargées selon une répartition qui a été mesurée pour du NaCl (Bémer *et al.*, 2011). Ce sont des particules de même taille ayant une masse volumique de 2160 kg.m^{-3} .

Le premier constat est que les noyaux de coagulation varient sur de multiples ordres de grandeurs. Sur la figure 2.15, le noyau de sédimentation n'apparaît pas car la coagulation gravitaire entre 2 particules de même taille est nulle. Du reste ce sont le mouvement Brownien, qui peut être corrigé si besoin pour prendre en compte les effets électrostatiques, et la turbulence qui semble être prépondérants jusqu'à $1 \mu\text{m}$ dans cet exemple. La figure 2.16 montre l'évolution des noyaux de coagulation entre une particule sphérique de 100 nm et une autre particule sphérique de la taille indiquée. C'est là-aussi le mouvement Brownien, pour des particules chargées ou non, et potentiellement la turbulence qui sont plus influents que les autres mécanismes.

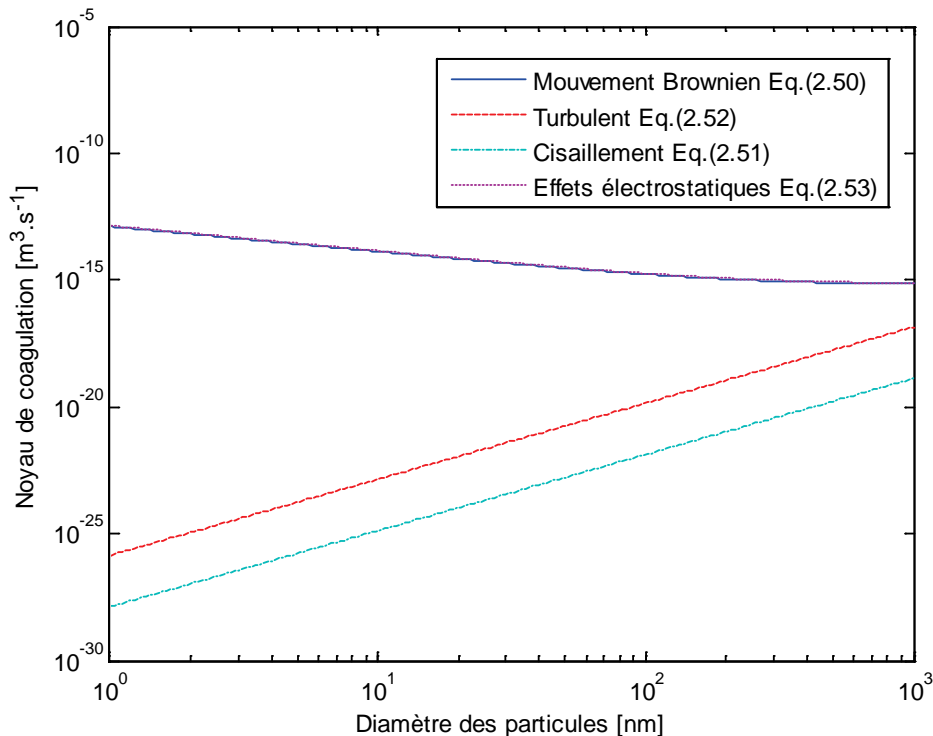


Figure 2.15 Noyaux de coagulation dus au mouvement Brownien, à la turbulence, à un gradient de vitesse et aux effets électrostatiques entre 2 particules sphériques de même diamètre

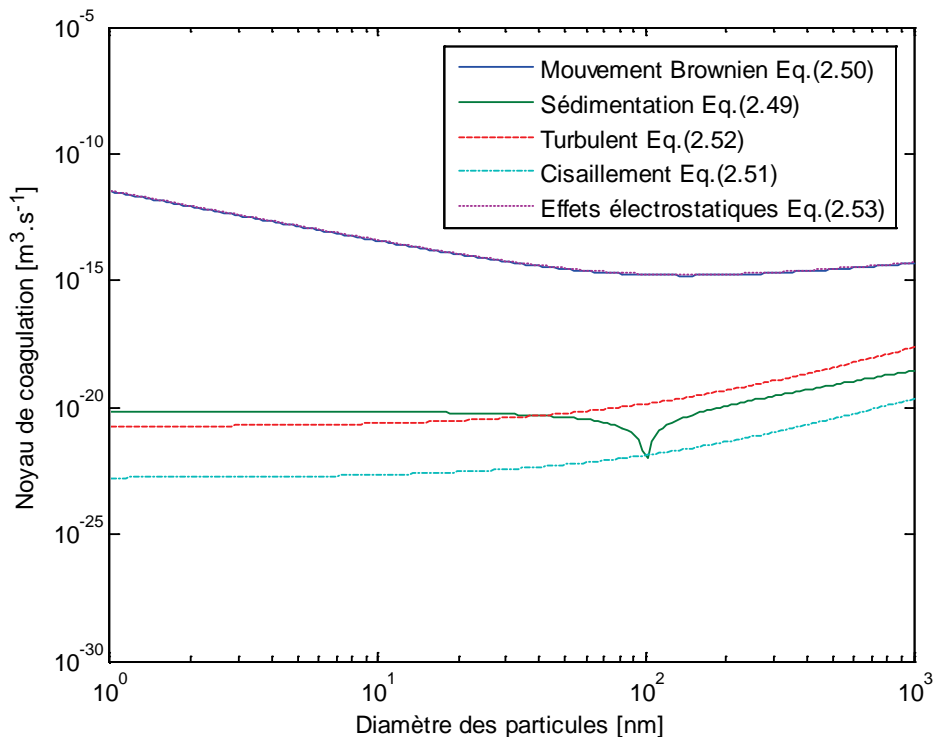


Figure 2.16 Noyaux de coagulation dus au mouvement Brownien, à la sédimentation, à la turbulence, à un gradient de vitesse et aux effets électrostatiques entre une particule de 100 nm et une autre particule sphérique

Compte tenu des différentes hypothèses qui ont été faites dans cette partie, nous avons pu retenir les mécanismes essentiels à prendre en compte dans la modélisation. On vérifiera bien sûr *a posteriori* la validité de ces hypothèses en confrontant le modèle développé dans le cadre de cette thèse à des résultats expérimentaux. D'après les quelques exemples présentés dans cette partie, il semble que la dynamique des aérosols de nanoparticules soit guidée par :

- La coagulation, en particulier si les concentrations en nombre sont élevées car les pertes de particules sont proportionnelles au carré de la concentration, comme le montre l'équation (2.56). En particulier, la coagulation Brownienne semble être essentielle sur les plus petites nanoparticules [1 - 100 nm] et les effets de la turbulence se feront sentir pour des agrégats de taille plus importante. Si les particules sont chargées, il faudra corriger le noyau Brownien en lui appliquant une efficacité qui correspond aux effets électrostatiques.

- Le dépôt à la paroi dû à la diffusion Brownienne, à l'impaction turbulente et à la sédimentation (dans le cas d'agrégats microniques).
- Le transport par l'écoulement d'air, que ce soit par advection ou diffusion turbulente. Le phénomène d'advection pourrait également être biaisé par des effets inertiels. En effet, si les particules s'agrègent suffisamment pour former des agrégats nano-structurés dont le temps de relaxation est significatif, il faudra prendre en compte la déviation des particules par rapport aux lignes de courant, notamment les effets de la force centrifuge.

Après avoir qualifié les phases gazeuse et particulaire puis identifié les mécanismes d'évolution prépondérants, nous nous intéressons aux approches envisageables pour suivre la dynamique d'une population de nanoparticules. L'objectif est de s'approcher le plus possible de la physique de l'aérosol tout en conservant un modèle applicable à l'échelle d'un local industriel.

2.5. Différentes approches de modélisation

2.5.1. Phase gazeuse

Pour modéliser la phase continue, les techniques sont semblables à celles utilisées pour un écoulement monophasique. Trois approches sont généralement considérées pour résoudre l'écoulement d'air, correspondant à différents niveaux de modélisation :

- La DNS (Direct Numerical Simulation) consiste à résoudre directement les équations de Navier-Stokes sur l'ensemble du spectre d'énergie de Richardson-Kolmogorov sans nécessiter l'ajout d'un modèle de turbulence. Cette approche est intéressante car elle ne nécessite aucune modélisation supplémentaire. Néanmoins, bien que des progrès très importants aient été réalisés en DNS ces dernières années, les machines de calcul actuelles ne permettent de simuler que des écoulements à faibles Reynolds, dans des domaines réduits ou avec peu de particules. Elle n'est donc pas adaptée à notre application qui doit être possible à l'échelle d'un local industriel. D'autres méthodes coexistent en ayant pour objectif de réduire le coût de calcul de la résolution des équations de Navier-Stokes.

- L'approche LES, pour Large Eddy Simulation, permet de résoudre directement les plus gros tourbillons de la turbulence, autrement dit ceux qui sont supérieurs à la taille de la grille, et de modéliser les plus petits. On peut alors appliquer un filtre pour isoler les plus grosses structures, tel que :

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} B(x-x') p(x) dx' \quad \text{et} \quad \bar{u} = \int_{-\infty}^{\infty} B(x-x') u(x) dx', \quad (2.66)$$

où B est un filtre « boîte » défini par :

$$B(x-x') = \begin{cases} 1/\Delta & \text{quand } |x-x'| \leq \Delta/2 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \quad (2.67)$$

avec Δ la taille du filtre. L'équation de continuité s'écrit donc :

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.68)$$

et l'équation de conservation de la quantité de mouvement est la suivante :

$$\rho_f \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}_i \bar{u}_j}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \mu_f \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \rho_f \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}. \quad (2.69)$$

Ici, le terme qui empêche la fermeture directe du système d'équations est le tenseur des contraintes de sous-maille $\tau_{ij} = \overline{u_i u_j} - \bar{u}_i \bar{u}_j$. Ce tenseur peut être modélisé en suivant par exemple la technique de Smagorinsky ou par un modèle dynamique.

La précision de cette méthode est suffisante pour notre application, mais bien qu'elle soit beaucoup plus rapide que la DNS, l'approche LES peut être assez coûteuse selon le domaine de simulation considéré.

- L'approche RANS consiste à résoudre les équations de Navier-Stokes moyennées (Reynolds Averaged Navier-Stokes), ce qui donne accès, par définition, seulement aux statistiques de l'écoulement (vitesse moyenne, pression moyenne, etc.). Plus précisément, la vitesse et la pression instantanées sont décomposées en une partie moyenne et une partie fluctuante, telles que :

$$p(t) = P + p'(t) \text{ et } u(t) = U + u'(t) . \quad (2.70)$$

La moyenne des fluctuations $p'(t)$ et $u'(t)$ est nulle, et les grandeurs écrites en majuscules sont les moyennes calculées au sens de Reynolds :

$$P = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} p(t) dt \text{ et } U = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} u(t) dt . \quad (2.71)$$

Ainsi l'équation de continuité utilisée dans l'approche RANS s'écrit :

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 , \quad (2.72)$$

et l'équation de conservation de quantité de mouvement est :

$$\rho_f \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} + \mu_f \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right) - \rho_f \overline{u_i' u_j'} . \quad (2.73)$$

On remarque que le système d'équations n'est pas fermé car il reste à définir le tenseur de Reynolds $\overline{u_i' u_j'}$, qui est obtenu en introduisant un modèle de turbulence, par exemple les modèles $k-\varepsilon$ ou encore $k-\omega$ qui présentent des caractéristiques différentes. On choisira alors le modèle de turbulence le plus adapté en fonction de l'application visée. La modélisation de certains termes des équations de Navier-Stokes, par rapport aux approches DNS et LES, autorise ainsi des résolutions rapides. Il reste à savoir si l'approche RANS permet d'obtenir une résolution suffisamment précise. La littérature montre qu'elle parvient à correctement représenter l'écoulement dans un local ventilé ou dans une conduite (Chen *et al.*, 2006, Holmberg et Li, 1998, Lai *et al.*, 2008, Lu et Howarth, 1999, Zhao *et al.*, 2004, Zhao *et al.*, 2008). De plus, la connaissance des statistiques de l'écoulement sera suffisante dans notre situation. La résolution des équations de Navier-Stokes moyennées (RANS) semble donc être le meilleur choix pour simuler l'écoulement de la phase porteuse.

2.5.1. Phase particulaire

Dans la littérature, deux points de vue sont généralement discutés lorsqu'on souhaite modéliser la dynamique d'un aérosol : le Lagrangien et l'Eulérien.

L'approche Lagrangienne permet le suivi d'un ensemble de particules où la trajectoire de chaque entité est obtenue à partir du principe fondamental de la dynamique, ou 2^{ème} loi de Newton, telle que :

$$m_i \frac{du_i(\vec{x}_i, t)}{dt} = \vec{F}_i \quad \text{avec } i \text{ de } 1 \text{ à } N, \quad (2.74)$$

où N est le nombre total de particules, m_i est la masse de la particule i , $u_i(\vec{x}_i, t)$ est la vitesse de la particule i à la position \vec{x}_i et au temps t , enfin \vec{F}_i est la résultante de toutes les forces à distance et de contact qui s'exercent sur la particule. On résout alors suffisamment de trajectoires de manière à obtenir des statistiques fiables pour l'ensemble des particules. En effet, dans le cas de concentrations élevées, il n'est pas envisageable de résoudre la trajectoire de chaque particule. On utilise ainsi la fonction de densité de probabilité correspondant à la distribution granulométrique des particules. L'avantage de l'approche Lagrangienne est qu'elle est intuitive, contrairement à l'approche Eulérienne : les conditions aux limites à imposer sont naturelles, la prise en compte de la polydispersion est relativement aisée et elle ne nécessite pas de modéliser les termes d'échange entre phases ou d'utiliser des modèles semi-empiriques pour traiter les interactions entre les particules et la paroi. Concernant la coagulation, la méthode Lagrangienne autorise le calcul du noyau, alors que la méthode Eulérienne nécessite de le modéliser. Son inconvénient majeur est que le temps de calcul peut être assez élevé, surtout dans notre situation en considérant des concentrations de l'ordre de 10^7 \#.cm^{-3} pour lesquelles la coagulation a un rôle prépondérant (Friedlander, 2000). Nous devons à présent vérifier que l'approche Eulérienne ne fasse pas apparaître de verrou scientifique et qu'elle autorise un coût de calcul *a priori* moindre qu'avec le point de vue Lagrangien.

L'approche Eulérienne consiste à traiter la phase particulaire comme un fluide. Dans le cas d'une suspension diluée (*cf.* 2.4.2), on peut utiliser un modèle de glissement qui s'affranchit des interactions entre les particules et le fluide. On résout alors une équation de convection-diffusion pour chaque phase, telle que :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + U_i \frac{\partial n}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{T,i} \frac{\partial n}{\partial x_k} \right), \quad (2.75)$$

où D_T est le coefficient de diffusion turbulente et U_i est la vitesse du fluide qui sont obtenus après résolution de la phase continue. C'est généralement la concentration en particules de chaque diamètre qui est transportée, mais nous verrons qu'il est possible de transporter directement les moments de la distribution granulométrique afin de traiter plus efficacement la polydispersion de l'aérosol. On voit que lorsque le nombre de particules doit être modifié, cela est plus aisé dans l'équation (2.75) que dans l'équation (2.74). En revanche, la vitesse et la position de chaque particule n'est pas résolue.

Le modèle Eulérien de glissement est apprécié pour son efficacité dans la simulation de la dispersion d'aérosols dans des locaux ventilés (Chen *et al.*, 2006, Lai *et al.*, 2008, Zhao *et al.*, 2008). En effet ces auteurs mettent en avant un bon accord entre les simulations et les mesures expérimentales tout en conservant un coût de calcul réduit. Ils utilisent la formulation du « drift-flux model » qui s'apparente à une équation de transport d'un traceur pesant (un traceur pour lequel la sédimentation est prise en compte) et fournit déjà de bons résultats pour des particules microniques en suspension diluée. Cependant, en suivant un formalisme basé sur les fonctions de densité de probabilité, on peut obtenir un modèle de transport beaucoup plus complet, le « diffusion-inertia model » de Zaichik *et al.* (2004). Ce modèle tient compte de nombreux autres phénomènes physiques comme les effets centrifuges ou la turbophorèse. Nous pensons qu'une approche Eulérienne de type « diffusion-inertia model », qu'il faut adapter à notre application, permettra de simuler de manière performante la dynamique d'une population de nanoparticules. Ce modèle nécessite tout de même d'ajouter un terme de coagulation que nous décrirons particulièrement dans le chapitre 3. L'intégration de la coagulation dans l'équation de transport ainsi que l'adaptation des modèles de transport et de dépôt seront présentés dans le chapitre 4.

2.6. Conclusion

Le chapitre 2 a d'abord consisté à caractériser le gaz porteur. Trois régimes définissant la continuité du milieu ont notamment été distingués en fonction du nombre de Knudsen. Le cas des nanoparticules solides dans l'air correspond au régime intermédiaire, pour lequel le libre parcours moyen des molécules d'air est de l'ordre du diamètre des particules. Certaines relations issues du régime continu pourront néanmoins être extrapolées au régime de transition en les corrigeant grâce au facteur de Cunningham.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux moyens de représenter la phase particulaire, notamment par la définition des principaux diamètres équivalents qui deviendront essentiels dans la confrontation entre des résultats numériques et des résultats expérimentaux. Pour caractériser une population complète et polydisperse de nanoparticules, différentes approches ont été présentées. Parmi elles, la méthode des moments permet l'utilisation d'un nombre réduit de scalaires par rapport à une distribution granulométrique classique. Nous avons décrit plusieurs méthodes qui permettent de reconstruire une distribution à partir des moments dans le cas où celle-ci est absolument requise. Cependant, puisque les moments fournissent déjà des informations essentielles sur l'aérosol, notamment la concentration, le diamètre moyen, le volume et la surface des particules, il sera rarement nécessaire d'accéder à cette distribution granulométrique.

Après avoir clairement défini les composants de l'écoulement diphasique air-nanoparticules, nous avons comparé les ordres de grandeur des différents mécanismes ayant un effet sur la dynamique de l'écoulement. Cela a permis d'isoler les phénomènes physiques les plus influents : la coagulation Brownienne et turbulente, le transport par advection et par diffusion turbulente, ainsi que le dépôt Brownien et turbulent. Dans le cas d'agrégats qui grossissent suffisamment pour atteindre une taille de quelques micromètres, on prendra également en compte les phénomènes inertiels tels que la sédimentation ou les effets de la force centrifuge que l'on peut rencontrer essentiellement en conduite.

Enfin, les différentes approches disponibles pour simuler la dynamique d'un aérosol de nanoparticules ont été rappelées et nous avons choisi celle qui nous paraissait être la plus pertinente compte tenu des hypothèses simplificatrices inhérentes à notre application. Ainsi, une brève analyse de la littérature conduit à l'utilisation d'une

approche RANS pour simuler la phase fluide, qui a pour avantage un coût de calcul réduit et une bonne reproduction de l'écoulement moyen de par la prise de statistiques, que ce soit dans des enceintes ventilées ou des conduites. En ce qui concerne la phase particulaire, nous avons retenu la résolution d'un ensemble d'équations de transport Eulériennes qui seront explicitées dans le chapitre 4.

Le prochain chapitre consistera à décrire de manière détaillée la démarche adoptée pour modéliser et valider la coagulation d'un aérosol de nanoparticules.

Modélisation de la coagulation des nanoparticules

Ce chapitre présente d'abord différentes techniques de résolution du bilan de population, puis les noyaux de coagulation prenant en compte les principaux phénomènes physiques pour les nanoparticules. Ensuite les méthodes numériques sont évaluées et l'ensemble du modèle de coagulation est validé sur la base de résultats expérimentaux.

3.1. Bilan de population

3.1.1. Equation de coagulation

Parmi les différentes approches qui permettent de suivre l'évolution d'un ensemble de particules par coagulation, la plus utilisée est basée sur une équation de bilan de population qui s'écrit sous la forme intégrale :

$$\frac{dn(v,t)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-v',v')n(v-v',t)n(v',t)dv' - \int_0^\infty \beta(v,v')n(v,t)n(v',t)dv', \quad (3.1)$$

traduisant mathématiquement la variation de la granulométrie due à la coagulation. Dans l'équation (3.1), v est une coordonnée interne qui exprime le volume d'une particule, v' est le volume d'une seconde particule, n est la concentration et β est le noyau de coagulation. Le premier terme du membre de droite représente une augmentation du nombre de particules de volume v par coagulation entre les particules de volume $v-v'$ et les particules de volume v' . Le deuxième terme est la perte de particules de volume v résultant de la coagulation entre les particules de volume v et les particules de volume v' . Comme la résolution analytique de cette équation n'est pas possible dans le cas général, diverses méthodes ont été développées pour la résoudre numériquement. La première formulation discrète est attribuée à Smoluchowski (1917), où la distribution granulométrique est représentée de manière classique par un histogramme de la concentration en nombre en fonction du diamètre des particules.

Les intégrales sont alors transformées en sommes, ce qui amène au système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{j,i-j} n_j n_{i-j} - n_i \sum_{j=1}^{N_c} \beta_{i,j} n_j, \quad (3.2)$$

où n_i est la concentration en particules de volume v_i , N_c est le nombre total de classes et $\beta_{i,j}$ est le noyau de coagulation entre les particules de volumes v_i et v_j .

Afin d'illustrer ce bilan de population, nous avons choisi de traiter un exemple avec seulement 3 classes. Ainsi, pour $N_c = 3$, on obtient les équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 (\beta_{1,1} n_1 + \beta_{1,2} n_2 + \beta_{1,3} n_3) \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{1}{2} \beta_{1,1} n_1 n_1 - n_2 (\beta_{2,1} n_1 + \beta_{2,2} n_2 + \beta_{2,3} n_3) \\ \frac{dn_3}{dt} &= \frac{1}{2} (\beta_{1,2} n_1 n_2 + \beta_{2,1} n_2 n_1) - n_3 (\beta_{3,1} n_1 + \beta_{3,2} n_2 + \beta_{3,3} n_3). \end{aligned} \quad (3.3)$$

La 3^{ème} classe illustre l'importance du facteur $1/2$ devant la première somme dans l'équation (3.2). Cela évite de compter 2 fois la coagulation entre les mêmes particules. En résolvant ces 3 équations différentielles ordinaires, on obtient l'évolution de la distribution granulométrique au cours du temps. Si on souhaite obtenir l'évolution de la concentration totale, qui correspond au moment d'ordre 0, il suffit de faire la somme des concentrations de chaque classe, telle que :

$$M_0(t) = n_1(t) + n_2(t) + n_3(t). \quad (3.4)$$

Dans le cas où le noyau ne dépend pas de la taille des particules, les équations différentielles à résoudre se simplifient encore :

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 \beta (n_1 + n_2 + n_3) \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{1}{2} \beta n_1 n_1 - n_2 \beta (n_1 + n_2 + n_3) \\ \frac{dn_3}{dt} &= \frac{1}{2} \beta (n_1 n_2 + n_2 n_1) - n_3 \beta (n_1 + n_2 + n_3). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Si on considère que toutes les particules ont initialement le même volume v_1 , on peut écrire :

$$n_1(0) = 1, n_2(0) = 0, n_3(0) = 0. \quad (3.6)$$

On peut maintenant résoudre le système (3.5) avec les conditions initiales (3.6), puis tracer l'évolution de la concentration en particules de chaque taille au cours du temps. Ces résultats sont représentés sur la figure 3.1 pour un noyau constant de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration initiale de $1 \text{ \#} \cdot \text{m}^{-3}$. L'effet de la coagulation s'observe par le transfert d'une partie des particules de la taille la plus faible vers la plus élevée. En effet la 1^{ère} classe, qui contenait initialement $1 \text{ \#} \cdot \text{m}^{-3}$, ne contient plus que $0.05 \text{ \#} \cdot \text{m}^{-3}$ au bout de 10 unités de temps. En revanche, les 2^{ème} et 3^{ème} classes qui ne contenaient aucune particule initialement en acquièrent par coagulation dans la 1^{ère} classe. Le problème de cette méthode est qu'elle nécessite un nombre élevé de classes pour représenter une distribution granulométrique de manière précise. Cela vient du fait que la discrétisation en taille doit être régulière pour conserver le volume total. Cette représentation discrète de l'espace des tailles a tendance à faire augmenter l'erreur réalisée au cours du temps. Il devient donc nécessaire de développer d'autres techniques de résolution numérique du bilan de population (3.1) visant à minimiser cette erreur. Deux approches ont été développées dans ce cadre, déclinées en de nombreuses variantes : les méthodes des classes et les méthodes des moments. Nous allons décrire les techniques de résolution les plus pertinentes pour notre application dans les 2 prochaines sections.

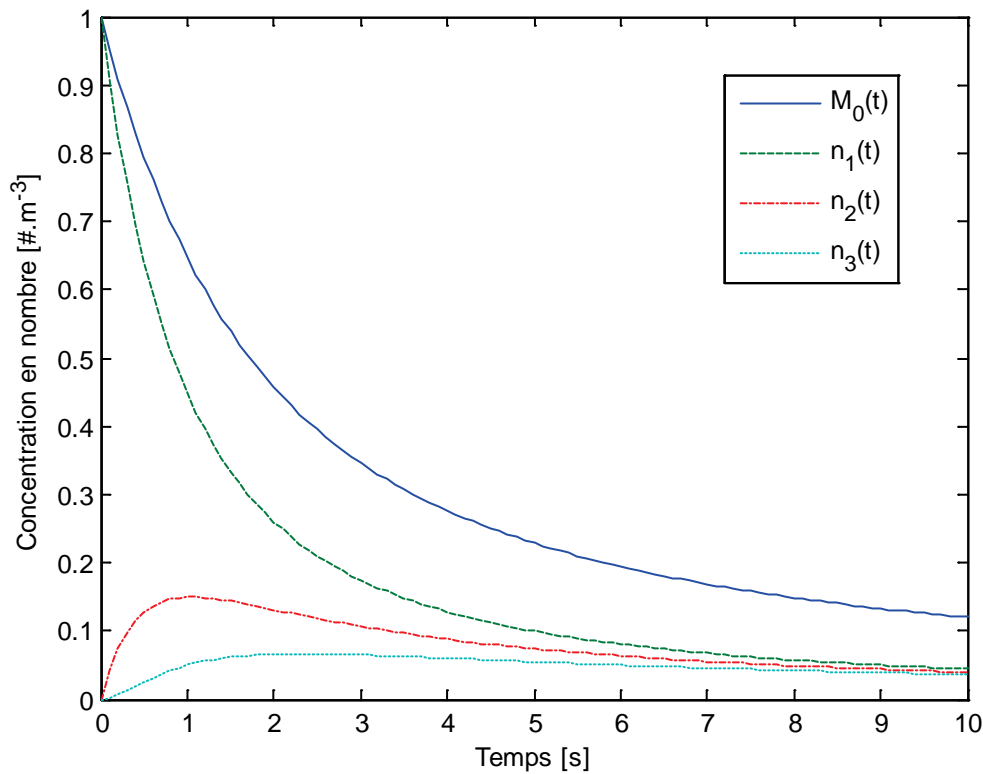


Figure 3.1 Evolution temporelle de la concentration en particules de chaque classe et de la concentration totale pour un noyau constant de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration initiale de $1 \text{ #} \cdot \text{m}^{-3}$

3.1.2. Méthodes des classes

Les méthodes des classes ont été développées de manière à limiter les erreurs de diffusion numérique obtenues lors de la résolution du bilan de population telle que proposée par Smoluchowski (1917). Les plus utilisées sont la méthode du pivot fixe ou Fixed-Pivot Technique (FPT) de Kumar et Ramkrishna (1996) et la méthode de la moyenne de cellule ou Cell-Averaged Technique (CAT) de Kumar *et al.* (2006). Nous allons décrire brièvement ces 2 techniques dont les performances seront évaluées dans la section 3.3.

- Fixed-Pivot Technique

Cette méthode est basée sur une discrétisation géométrique de l'espace des tailles, ce qui permet de réduire considérablement le nombre de classes nécessaires pour représenter une même granulométrie.

La formulation du bilan de population proposée par Kumar et Ramkrishna (1996) est telle que :

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{j-1} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{k,j} \right) \eta \beta_{k,j} n_k n_j - n_i \sum_{k=1}^{N_c} \beta_{i,k} n_k, \quad (3.7)$$

où $\delta_{i,j}$ est le symbole de Kronecker égal à 1 si $i = j$ et 0 sinon. η est un facteur permettant de conserver la consistance entre le nombre et la masse des particules, défini par :

$$\eta = \begin{cases} \frac{v_{i+1} - v_k - v_j}{v_{i+1} - v_i} & \text{si } v_i \leq v_k + v_j < v_{i+1} \\ \frac{v_k + v_j - v_{i-1}}{v_i - v_{i-1}} & \text{si } v_{i-1} \leq v_k + v_j < v_i \end{cases}. \quad (3.8)$$

En revanche, Kumar et Ramkrishna (1996) ont montré que cette formulation entraînait une surestimation de la concentration n_i de particules. Après avoir investigué les différentes sources possibles de cette surestimation, d'autres auteurs ont proposé une méthode plus efficace basée sur la moyenne de cellule.

- Cell-Averaged Technique

Cette méthode prend en compte le volume moyen des particules entrant dans chaque section, ce qui mène à la formulation suivante (Kumar *et al.*, 2006) :

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} = & B_{i-1} \lambda^- (\alpha_{i-1}) H(\alpha_{i-1} - v_{i-1}) + B_i \lambda^- (\alpha_i) H(v_{i-1} - \alpha_{i-1}) + B_i \lambda^+ (\alpha_{i-1}) H(\alpha_i - v_i) \\ & + B_{i+1} \lambda^+ (\alpha_{i+1}) H(v_{i+1} - \alpha_{i+1}) - n_i \sum_{k=1}^{N_c} \beta_{i,k} n_k, \end{aligned} \quad (3.9)$$

avec :

$$\lambda^- (v) = \frac{v - v_{i-1}}{v_i - v_{i-1}} \quad \text{et} \quad \lambda^+ (v) = \frac{v - v_{i+1}}{v_i - v_{i+1}}. \quad (3.10)$$

Le flux net de particules entrant dans la classe i par coagulation avec les classes inférieures est donné par :

$$B_i = \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{j-1} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{k,j}\right) \beta_{k,j} n_k n_j, \quad (3.11)$$

avec $v_i \leq v_j + v_k \leq v_{i+1}$, et le flux net du volume des particules entrant dans la classe i résultant de ces coagulations est :

$$R_i = \sum_{j=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{j-1} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{k,j}\right) (v_j + v_k) \beta_{k,j} n_k n_j. \quad (3.12)$$

avec $v_i \leq v_j + v_k \leq v_{i+1}$. Le volume moyen des nouvelles particules de la classe i peut alors être évalué par le rapport du volume total et du nombre de particules, noté α_i :

$$\alpha_i = \frac{R_i}{B_i}. \quad (3.13)$$

Le bilan de population discret proposé par Kumar *et al.* (2006) permet de limiter les problèmes de diffusion numérique, en conservant au mieux le volume des particules. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est potentiellement coûteuse en temps de calcul du fait des termes intermédiaires à calculer pour obtenir la première partie du membre de droite dans l'équation (3.9). Parallèlement, les méthodes des moments ont été développées de manière à résoudre efficacement l'équation de coagulation. Nous avons vu que l'avantage d'exprimer une distribution granulométrique en moments était la réduction du nombre de scalaires à suivre. La prochaine section est consacrée à la description des méthodes les plus utilisées pour résoudre le bilan de population écrit en moments.

3.1.3. Méthodes des moments

Quelle que soit la méthode de résolution considérée, le point de départ est la réécriture de l'équation de coagulation en termes de moments. Comme nous avons défini les moments par rapport à la taille des particules et non au volume dans la section 2.3.1, il est nécessaire de modifier la coordonnée interne du bilan de population en procédant au changement de variable $v \sim L^3$ qui mène à :

$$\frac{dn(L)}{dt} = \frac{L^2}{2} \int_0^L \beta\left(\left(L^3 - L'^3\right)^{1/3}, L'\right) \frac{n\left(L^3 - L'^3\right)^{1/3}}{\left(L^3 - L'^3\right)^{2/3}} n(L') dL' - n(L) \int_0^\infty \beta(L, L') n(L') dL'. \quad (3.14)$$

En rappelant la définition du moment d'ordre k présentée dans la section 2.3 :

$$M_k = \int_0^{\infty} n(L) L^k dL , \quad (3.15)$$

il suffit de multiplier l'expression (3.14) par L^k puis d'intégrer le résultat par rapport à L pour obtenir le bilan de population écrit en moments :

$$\frac{dM_k}{dt} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \beta(L, L') \left(\frac{1}{2} (L^3 + L'^3)^{k/3} - L^k \right) n(L) n(L') dL dL' . \quad (3.16)$$

L'ensemble des méthodes des moments a donc pour objectif d'obtenir $M_k(t)$ par résolution du système (3.16). De manière similaire à la méthode des classes, on ne peut pas le résoudre analytiquement dans le cas général. Diverses techniques numériques ont alors été développées de manière à fermer le système d'équations.

- Standard Method of Moments

La plus ancienne est la méthode standard des moments (SMM) de Hulburt and Katz (1964) qui souffre d'un problème de fermeture dans le cas d'un noyau de coagulation non constant. Bien que le cas d'un noyau constant soit utile pour obtenir des solutions analytiques, nous ne pouvons pas utiliser cette méthode car le chapitre 2 a mis en évidence une très forte dépendance du noyau de coagulation par rapport au diamètre des particules.

- Quadrature Method of Moments

La méthode de quadrature des moments (QMOM) proposée par McGraw (1997) résout ce problème de fermeture en approximant les intégrales de la définition (3.15) par une formule de quadrature de Gauss. Le moment d'ordre k est maintenant tel que :

$$M_k = \sum_{i=0}^{N_q-1} w_i L_i^k , \quad (3.17)$$

où N_q est le nombre de points de quadrature, w_i sont les poids et L_i sont les abscisses de la quadrature. Marchisio *et al.* (2003) ont montré que 3 points de quadrature, qui permettent de calculer 6 moments de manière exacte, sont suffisants

pour représenter correctement une distribution granulométrique. On peut donc représenter une distribution avec 3 poids, homogènes à des concentrations, en fonction de 3 abscisses, homogènes à des tailles de particules. Cette représentation est illustrée sur la figure 3.2 pour une distribution log-normale.

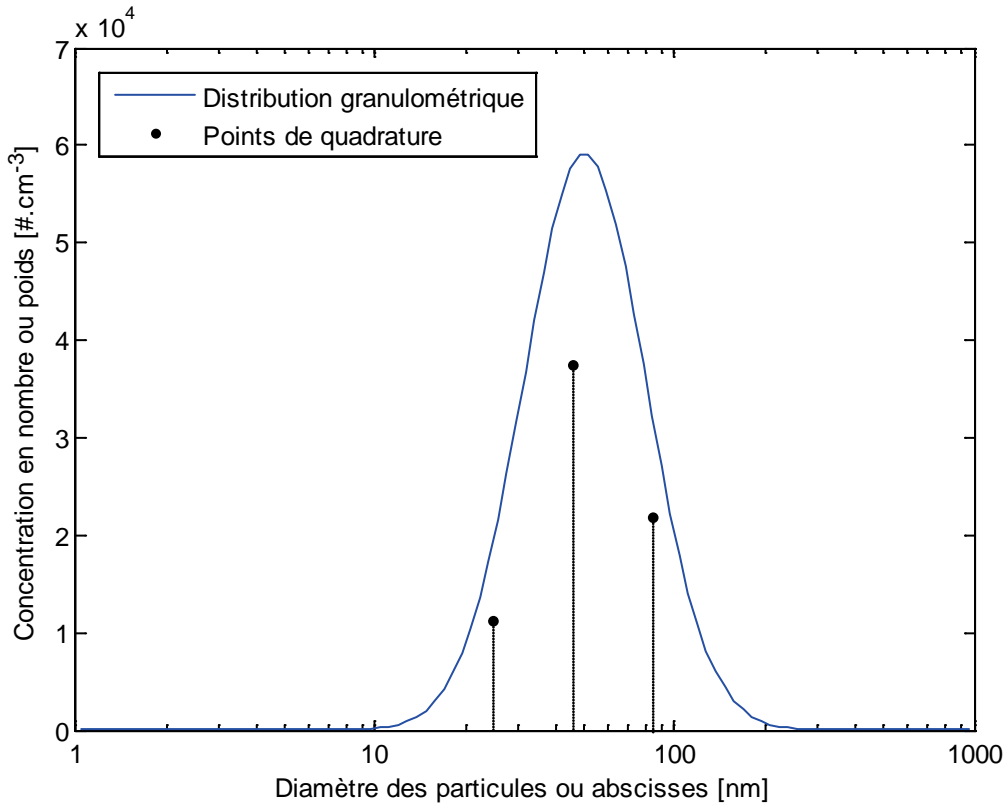


Figure 3.2 Représentation d'une distribution granulométrique log-normale en termes de poids et d'abscisses

Grâce à l'approximation des moments par la formule de quadrature (3.17), il est possible de réécrire l'équation de coagulation en fonction des poids et des abscisses :

$$\frac{dM_k}{dt} = \sum_{i=0}^{N_q-1} \sum_{j=0}^{N_q-1} \beta(L_i, L_j) \left(\frac{1}{2} (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} - L_i^k \right) w_i w_j . \quad (3.18)$$

La difficulté est maintenant de résoudre le système d'équations (3.18) composé de $2N_q$ équations. Il faut en effet obtenir les poids w_i et les abscisses L_i de la quadrature à partir des moments M_k . McGraw (1997) surmonte ce problème grâce à l'algorithme Produit-Différence (PD), initialement développé par Gordon (1968) pour une application à la détente à haute température en mécanique statistique. Il s'agit

d'une méthode séquentielle qui va permettre de trouver les poids et les abscisses à partir des moments à l'instant donné, puis de résoudre le système (3.18) pour obtenir les moments à l'instant suivant et ainsi de suite. La première étape de l'algorithme consiste à remplir la matrice carrée P , de taille $2N_q + 1$, dont les éléments sont construits de la manière suivante :

$$\begin{cases} P_{i,1} = \delta_{i,1} \\ P_{i,2} = (-1)^{i-1} M_{i-1}, \quad 1 \leq i \leq 2N_q \\ P_{i,j} = P_{1,j-1}P_{i+1,j-2} - P_{1,j-2}P_{i+1,j-1}, \quad 1 \leq i \leq 2N_q + 2 - j, \quad 3 \leq j \leq 2N_{q+1} \end{cases}, \quad (3.19)$$

puis les coefficients α_i sont obtenus par :

$$\begin{cases} \alpha_1 = 0 \\ \alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i}P_{1,i-1}}, \quad 2 \leq i \leq 2N_q \end{cases}. \quad (3.20)$$

Une matrice tri-diagonale T est ensuite construite, dont les composants diagonaux sont notés a_i et les composants sous-diagonaux sont notés b_i , de sorte que :

$$\begin{cases} a_i = \alpha_{2i-1} + \alpha_{2i}, \quad 1 \leq i \leq N_q \\ b_i = -\sqrt{\alpha_{2i}\alpha_{2i+1}}, \quad 1 \leq i \leq N_q - 1. \end{cases} \quad (3.21)$$

Par exemple, $N_q = 2$ conduit à une matrice carrée P de taille 5, nécessitant ainsi la connaissance des 4 premiers moments. La matrice P s'écrit dans ce cas :

$$P = \begin{bmatrix} 1 & M_0 & M_1 & M_2 - M_1^2 & M_1M_3 - M_2^2 \\ 0 & -M_1 & -M_2 & M_1M_2 - M_3 & 0 \\ 0 & M_2 & M_3 & 0 & 0 \\ 0 & -M_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.22)$$

et la matrice tri-diagonale T de taille 2 est donnée par :

$$T = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 \\ b_1 & a_2 \end{bmatrix}. \quad (3.23)$$

Les abscisses L_i sont les valeurs propres de la matrice T et les poids w_i sont obtenus en calculant le carré du premier élément de chaque vecteur propre.

En se plaçant dans la même situation que pour la figure 3.1 qui a illustré la résolution de l'équation de coagulation par la méthode des classes, on utilise à présent la méthode de quadrature des moments, toujours pour un noyau constant de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration initiale de $1 \text{ \#} \cdot \text{m}^{-3}$. La figure 3.3 présente ainsi l'évolution des 6 premiers moments, de M_0 à M_5 , obtenus par la méthode PD-QMOM sur 10 unités de temps. Comme on souhaite suivre exactement 6 moments, nous avons utilisé un ordre de quadrature $N_q = 3$, soit 3 poids et 3 abscisses. Sur la figure 3.3, la forme de la distribution initiale est exponentielle car la méthode des moments n'accepte pas de fonction Dirac, toujours à cause d'un problème de conditionnement qui intervient lorsque plusieurs abscisses sont confondues. Les moments ont également été normalisés par leur valeur initiale. La décroissance de la concentration totale M_0 est confondue avec celle de la figure 3.1 et le volume total de particules M_3 est invariable, comme attendu.

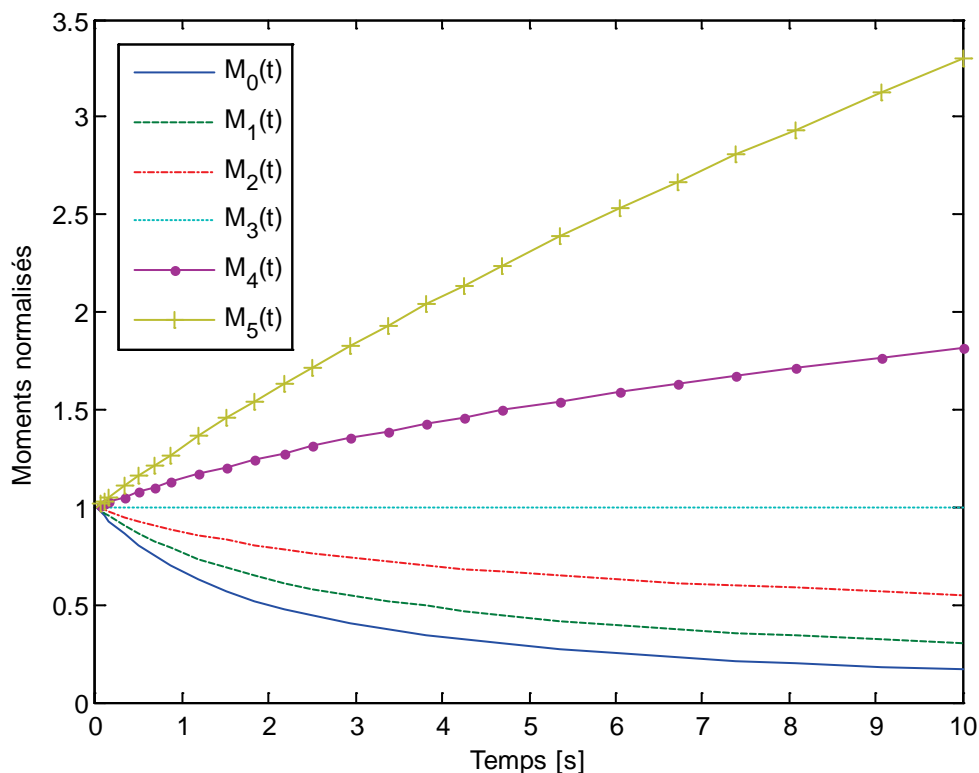


Figure 3.3 Evolution temporelle des 6 premiers moments pour un noyau constant de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une concentration initiale de $1 \text{ \#} \cdot \text{m}^{-3}$

Bien que PD-QMOM soit considéré comme un moyen efficace de résoudre l'équation de coagulation (Marchisio *et al.*, 2003), il échoue généralement lorsqu'on souhaite suivre un nombre élevé de moments (McGraw, 1997). En effet la matrice T définie en (3.21) doit être inversée pour obtenir ses valeurs et vecteurs propres, mais celle-ci est souvent mal conditionnée, ce qui rend difficile, voire impossible, son inversion. Dès lors, plusieurs techniques ont été proposées afin d'améliorer le conditionnement de cette matrice.

La première stratégie à appliquer est d'utiliser les moments centrés réduits, c'est-à-dire le vecteur de moments d'une distribution de somme et de moyenne égales à 1. Cela signifie donc que les 2 premiers moments M_0 et M_1 seront égaux à 1. Une autre solution est d'utiliser un algorithme adaptatif comme l'algorithme de Wheeler, décrit plus récemment par Yuan et Fox (2011), Cheng et Fox (2010) et Cheng *et al.* (2010). Le principe de la méthode reste identique à PD-QMOM : on résout le système (3.18) en obtenant les poids et les abscisses à partir des moments grâce à différents algorithmes. L'avantage de ces méthodes est qu'elles sont relativement simples à implémenter. Néanmoins, elles n'ont pas la qualité intrinsèque de conserver la définition des moments, autrement dit on peut sortir de l'espace des moments. Cet espace correspond à la région pour laquelle les moments sont réalisables (Kah, 2010). Concrètement, le vecteur de moments obtenu en dehors de ces limites perd son sens physique car il sera impossible de lui attribuer la distribution granulométrique correspondante. La conséquence directe est que l'algorithme Produit-Différence ou de Wheeler ne pourra pas réussir à trouver les poids et les abscisses à partir de ce vecteur de moments au prochain pas de temps. Nous avons donc besoin d'une approche qui permette de rester dans l'espace de définition des moments. Il serait donc préférable que leur définition en termes de poids et d'abscisses, donnée par la relation (3.17), soit prise en compte dans la résolution de l'équation de coagulation (3.18).

- Differential-Algebraic Method of Moments

Kostoglou and Karabelas (2002) ont introduit une technique qui évite l'utilisation des algorithmes Produit-Différence et de Wheeler, traitant QMOM comme un problème de résolution d'équations différentielles-algébriques. Ils ont d'abord appliqué cette approche à l'équation de fragmentation et l'ont comparée avec succès à d'autres méthodes des moments (Kostoglou and Karabelas, 2004).

Plus récemment, Gimbun *et al.* (2009) ont proposé la résolution des équations différentielles du bilan de population (3.18) en tenant compte des contraintes algébriques issues de la définition des moments (3.17). On se ramène donc à la résolution d'un système semi-explicite d'équations différentielles-algébriques (DAE) tel que :

$$\begin{cases} \frac{dM_k}{dt} = \sum_{i=0}^{N_q-1} \sum_{j=0}^{N_q-1} \beta(L_i, L_j) \left(\frac{1}{2} (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} - L_i^k \right) w_i w_j \\ M_k = \sum_{i=0}^{N_q-1} w_i L_i^k . \end{cases} \quad (3.24)$$

Le système (3.24) peut s'écrire sous sa forme généralisée :

$$\begin{cases} \frac{dM_k}{dt} = F_k(M_k, w_i, L_i) \\ 0 = G_k(M_k, w_i, L_i) , \end{cases} \quad (3.25)$$

où F_k et G_k sont des fonctions qui expriment la dépendance des termes de droite des équations (3.17) et (3.18) par rapport aux variables M_k , w_i et L_i . Le système (3.25) est correctement fermé puisqu'il est constitué de $4N_q$ équations et que l'on cherche à obtenir $4N_q$ inconnues. Gimbun *et al.* (2009) ont présenté la méthode DAE-QMOM en résolvant le système (3.24) par *Ode15s* inclus dans le logiciel Matlab®. En effet, ce solveur d'équations différentielles ordinaires est également capable de résoudre des équations différentielles-algébriques d'index égal à 1. L'index d'un système DAE correspond à l'ordre de la dérivée des équations algébriques par rapport au temps nécessaire à l'obtention d'un système implicite. Dans notre cas il s'agit de la dérivée première. Afin de conserver une bonne stabilité de résolution, il est conseillé de fournir à *Ode15s* l'expression analytique des dérivées partielles qui composent la matrice de Jacobi analytique du système. Cette matrice notée J a la forme suivante, pour k variant de 0 à $2N_q - 1$ et i variant de 0 à $N_q - 1$:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_0}{\partial M_0} & \dots & \frac{\partial F_0}{\partial M_{2N_q-1}} & \frac{\partial F_0}{\partial w_0} & \dots & \frac{\partial F_0}{\partial L_{N_q-1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_{2N_q-1}}{\partial M_0} & \dots & \frac{\partial F_{2N_q-1}}{\partial M_{2N_q-1}} & \frac{\partial F_{2N_q-1}}{\partial w_0} & \dots & \frac{\partial F_{2N_q-1}}{\partial L_{N_q-1}} \\ \frac{\partial G_0}{\partial M_0} & \dots & \frac{\partial G_0}{\partial M_{2N_q-1}} & \frac{\partial G_0}{\partial w_0} & \dots & \frac{\partial G_0}{\partial L_{N_q-1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial G_{2N_q-1}}{\partial M_0} & \dots & \frac{\partial G_{2N_q-1}}{\partial M_{2N_q-1}} & \frac{\partial G_{2N_q-1}}{\partial w_0} & \dots & \frac{\partial G_{2N_q-1}}{\partial L_{N_q-1}} \end{bmatrix}. \quad (3.26)$$

La matrice de Jacobi peut être calculée facilement dans le cas d'un noyau de coagulation constant. En revanche, lorsque le noyau de coagulation utilisé est fortement dépendant de la taille des particules les dérivées $\partial F_k / \partial L_i$ deviennent très difficiles à obtenir analytiquement. Si ce calcul devient trop long, on perd l'intérêt de l'approche DAE-QMOM. La conclusion de Gimbin *et al.* (2009) est que la méthode DAE-QMOM est potentiellement très efficace (rapide et précise) en permettant intrinsèquement de respecter la définition des moments. Néanmoins, la résolution du système DAE considéré n'est stable que si l'on fournit la matrice de Jacobi analytique. Cette méthode nécessite donc des développements supplémentaires pour obtenir automatiquement et rapidement les dérivées partielles de la matrice de Jacobi quel que soit le noyau de coagulation utilisé.

- Autres méthodes

On ne considère dans un premier temps que les méthodes des moments pour la résolution de bilans de population à une seule coordonnée interne. En effet, certaines approches ont été développées pour prendre en compte la ségrégation de la vitesse des particules en fonction de leur taille, mais dans le cas des nanoparticules qui sont de très faible inertie, on considère toujours que la vitesse des particules est très proche de celle du gaz porteur. De plus, nous faisons l'approximation que la morphologie générale des particules n'évolue pas, autrement dit on néglige les phénomènes de restructuration ou de modification de la forme des agrégats au cours du temps.

Dans ce contexte, plusieurs variantes de la méthode des moments ont été proposées, comme par exemple la méthode directe, nommée DQMOM (Fan *et al.*, 2004). Elle consiste à suivre non plus les moments mais directement les poids et abscisses de la quadrature. Les équations de bilan de population s'écrivent alors :

$$(1-k) \sum_{i=0}^{N_q-1} a_i L_i^k + k \sum_{i=0}^{N_q-1} b_i L_i^{k-1} = \sum_{i=0}^{N_q-1} \sum_{j=0}^{N_q-1} \beta(L_i, L_j) \left(\frac{1}{2} (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} - L_i^k \right) w_i w_j, \quad (3.27)$$

où les a_i sont les termes sources des poids w_i tels que $a_i = \partial w_i / \partial t$ et les b_i sont les termes sources des abscisses pondérées $w_i L_i$ tels que $b_i = \partial w_i L_i / \partial t$.

L'intérêt de cette méthode n'est pas évident avec une seule coordonnée interne et elle ne garantit pas de rester dans l'espace des moments. Le système (3.27) écrit sous forme matricielle peut également mener à une singularité si plusieurs abscisses sont confondues.

Parmi les autres méthodes des moments existantes, on peut citer FQMOM (Alopaeus *et al.*, 2006), qui exploite la recherche des zéros d'un polynôme pour trouver les points de quadrature. L'inconvénient est qu'elle nécessite de fixer une constante qui doit être connue au préalable en fonction de l'application souhaitée. Cette constante d'optimisation est relativement facile à obtenir dans des cas simples, par exemple pour un noyau constant, mais devient difficile à obtenir pour des cas réels faisant intervenir un noyau de coagulation complexe.

La méthode TEMOM, pour Taylor-Expansion Method Of Moments (Yu and Lin, 2009), semble être efficace pour traiter la coagulation dans les cas limites (mouvement Brownien en régime moléculaire ou en régime continu) mais est dépendante du noyau choisi. On ne peut pas fournir n'importe quel noyau de coagulation de manière générique car la solution est construite à partir de son expression analytique dans des cas particuliers.

Les méthodes les plus récentes sont sans doute AD-QMOM (Kariwala *et al.*, 2010), pour Automatic-Differentiation, et EQMOM (Yu *et al.*, 2012) pour Extended, également reprise dans le livre de Marchisio et Fox (2013). Ces méthodes n'ont pas été testées sachant que les méthodes QMOM classiques répondent déjà à nos critères de sélection. En effet, pour résoudre le bilan de population à une seule coordonnée interne, nous n'avons pas rencontré de difficulté particulière avec les méthodes testées, si ce n'est la limitation de DAE-QMOM pour laquelle on doit calculer

analytiquement la matrice de Jacobi du système. Nous pensons que ce dernier point peut être amélioré en utilisant un autre solveur qu'*Ode15s*, ce que nous allons proposer dans la prochaine section de ce chapitre. Si des applications plus complexes doivent être traitées, pour lesquelles PD-QMOM ou DAE-QMOM échouent, il sera toujours possible *in fine* de mettre à jour uniquement la technique de résolution du bilan de population.

3.1.4. Choix d'une technique de résolution

Nous avons constaté dans la section précédente la grande variété de techniques numériques permettant de résoudre l'équation de coagulation. Plusieurs critères vont nous aider à faire un choix en fonction des performances désirées. Tout d'abord, le temps de calcul est primordial. Il est certain qu'en 0D, autrement dit lorsqu'on résout le bilan de population dans le cas temporel uniquement, les temps de calcul seront très courts et cela ne justifie pas de s'attarder sur cet aspect. Néanmoins, l'application visée est une implémentation dans un code de CFD, pour des écoulements en 3D dont le domaine est souvent discrétisé en plusieurs centaines de milliers de mailles. C'est pourquoi il sera important de gagner quelques secondes de calcul en 0D sur des cas simples qui auront des répercussions sous forme de journées lorsqu'on simulera un cas réel en CFD. Comme l'implémentation du code sera amenée à être développée davantage, pour prendre en compte d'autres phénomènes physiques ou optimiser la méthode de résolution, elle devra être relativement aisée à appréhender et pouvoir être transposée à différents langages de programmation (Code C, Matlab, Fortran). On pourra ainsi l'utiliser dans la plupart des codes de CFD actuels.

Ces contraintes empêchent l'utilisation des méthodes des classes que l'on sait dès à présent beaucoup plus coûteuses que les méthodes des moments. Elles seront tout de même utiles pour valider l'implémentation numérique des méthodes des moments dans les cas où aucune solution analytique n'est disponible.

Parmi les méthodes des moments, la méthode DAE-QMOM nous semble très pertinente pour notre application puisqu'elle se résume finalement à la résolution du système différentiel-algébrique (3.24), assurant le respect de la définition des moments. Gimbut *et al.* (2009) ont mis en évidence une résolution sensiblement plus rapide que PD-QMOM tout en conservant la même précision. Il reste alors à surmonter le problème de la résolution du système DAE qui nécessite la matrice de

Jacobi analytique pour des noyaux de coagulation complexes. Un rapide inventaire des solveurs de DAE (*20-sim*, *ACADO*, *APMonitor*, *Dassl/Daspk*, *EMSO*, *Ode15s*, *DAESOL*, *OdePkg*, *DAETS*, etc.) montre que le solveur *Dassl* de Petzold (1982) est un candidat potentiellement intéressant car il est capable de résoudre une grande variété de systèmes différentiels-algébriques de manière efficace (Ascher et Petzold, 1998). Ce solveur est basé sur la forme « fixed-leading-coefficient » des formules de différentiation rétrogrades. Ces formules de différentiation font partie des méthodes linéaires multi-pas dont la forme générale est la suivante :

$$\sum_{i=0}^N a_i (M_k(t))_{n-i} = \Delta t \sum_{i=0}^N b_i \left(\frac{dM_k(t)}{dt} \right)_{n-i}, \quad (3.28)$$

où Δt est le pas de temps, N est l'ordre de la formule de différentiation rétrograde, n est le nombre de pas de temps and les coefficients a_i et b_i déterminent l'approche utilisée. L'approche « fixed-leading-coefficient » utilisée dans *Dassl* est un bon compromis entre les stratégies à coefficients fixes et à coefficients variables. Cette approche a en effet une stabilité intermédiaire et est tout aussi efficace que la méthode à coefficients fixes. Comme les formules de différentiation rétrogrades sont implicites, elles requièrent la résolution d'équations non linéaires à chaque pas de temps, qui sont calculées par une méthode de Newton améliorée. De plus, ce solveur est libre et a été codé en Fortran, en langage C et en langage Matlab®. Il pourra donc être directement utilisé dans les fonctions de personnalisation de la plupart des codes de mécanique des fluides numériques.

La technique de résolution du système d'équations (3.24) par *Dassl* sera évaluée dans la section 3.3. Cette méthode sera comparée aux méthodes de références pour des cas de test et des cas réalistes. Pour cela, nous devons d'abord présenter les noyaux de coagulation utilisés par la suite car la performance d'une méthode numérique est fortement liée à la forme et à la complexité du noyau.

3.2. Noyaux de collision et de coagulation

Nous rappelons que la relation entre le noyau de collision et le noyau de coagulation a été décrite dans la section 2.4.1.

3.2.1. Constant et somme

Il existe quelques noyaux qui nous permettront uniquement de calculer des solutions analytiques du bilan de population. Le plus simple est le noyau « constant » qui supprime totalement la dépendance du noyau en diamètre, ce qui simplifie fortement la résolution du bilan de population. Son expression est basée sur un noyau de collision Brownienne pour lequel les diamètres sont choisis égaux à 1, devenant ainsi :

$$\beta_{constant} = \frac{8kT}{3\mu_f}. \quad (3.29)$$

Un autre noyau simplifiant la résolution du bilan de population consiste à ajouter le volume des 2 particules pour obtenir le noyau « somme », tel que :

$$\beta_{somme} = \frac{\pi}{6} (L_i^3 + L_j^3) \frac{1}{\tau}, \quad (3.30)$$

où τ est une constante de temps égale à 1 s. Rappelons que les noyaux (3.29) et (3.30), bien que dérivés du noyau de collision Brownienne, ne peuvent pas être utilisés pour modéliser la physique de la coagulation. Ils serviront seulement à la vérification d'implémentation de la méthode numérique.

3.2.2. Collision Brownienne

Différentes expressions du noyau de collision due à la diffusion Brownienne sont proposées dans la littérature en fonction du régime de continuité considéré. En régime moléculaire, c'est-à-dire lorsque $Kn \gg 1$, le noyau de collision est directement issu de la théorie cinétique des gaz :

$$\beta_{Bcol0} = \sqrt{\frac{\pi kT}{2} \left(\frac{m_i + m_j}{m_i m_j} \right)} (L_i + L_j)^2, \quad (3.31)$$

où $m_i = \rho v_i$ est la masse de la particule. On introduit ici l'indice $Bcol0$, que l'on peut décomposer en B pour Brownien, col pour collision et 0 pour désigner le régime moléculaire. Cela permettra d'identifier directement le domaine dans lequel une expression est valable. On peut également exprimer ce noyau en fonction des diamètres équivalents en volume, de sorte que :

$$\beta_{Bcol0} = \sqrt{\frac{3kT}{\rho} \left(\frac{1}{L_i^3} + \frac{1}{L_j^3} \right)} (L_i + L_j)^2. \quad (3.32)$$

Si on considère des nanoparticules sphériques en suspension dans l'air à température ambiante, les expressions (3.31) et (3.32) sont correctes pour L_i et $L_j \ll 2\lambda_f$, donc seulement pour des particules de quelques nanomètres.

Dans le régime continu, c'est-à-dire lorsque $Kn \ll 1$, soit dans notre cas L_i et $L_j \gg 2\lambda_f$, le noyau de collision Brownienne est donné par Smoluchowski (1917) :

$$\beta_{Bcol\infty} = 2\pi(L_i + L_j)(D_{B,i} + D_{B,j}), \quad (3.33)$$

où l'indice ∞ représente le régime continu. Le noyau (3.33) peut également s'écrire à partir de l'expression du coefficient de diffusion Brownienne (2.36) sous la forme équivalente :

$$\beta_{Bcol\infty} = \frac{2kT}{3\mu_f} (L_i + L_j) \left(\frac{Cu(L_i)}{L_i} + \frac{Cu(L_j)}{L_j} \right). \quad (3.34)$$

Afin d'observer l'évolution de ces noyaux de collision Brownienne en fonction de la taille des particules, nous avons représenté les noyaux moléculaire et continu sur la figure 3.4. On considère que les 2 particules ont la même taille pour faciliter la représentation des résultats. Le premier constat est qu'il est très important de savoir dans quel régime on se trouve car les expressions (3.31) et (3.33) sont très différentes. On voit également que les courbes se rejoignent autour de 50 nm dans le régime de transition.

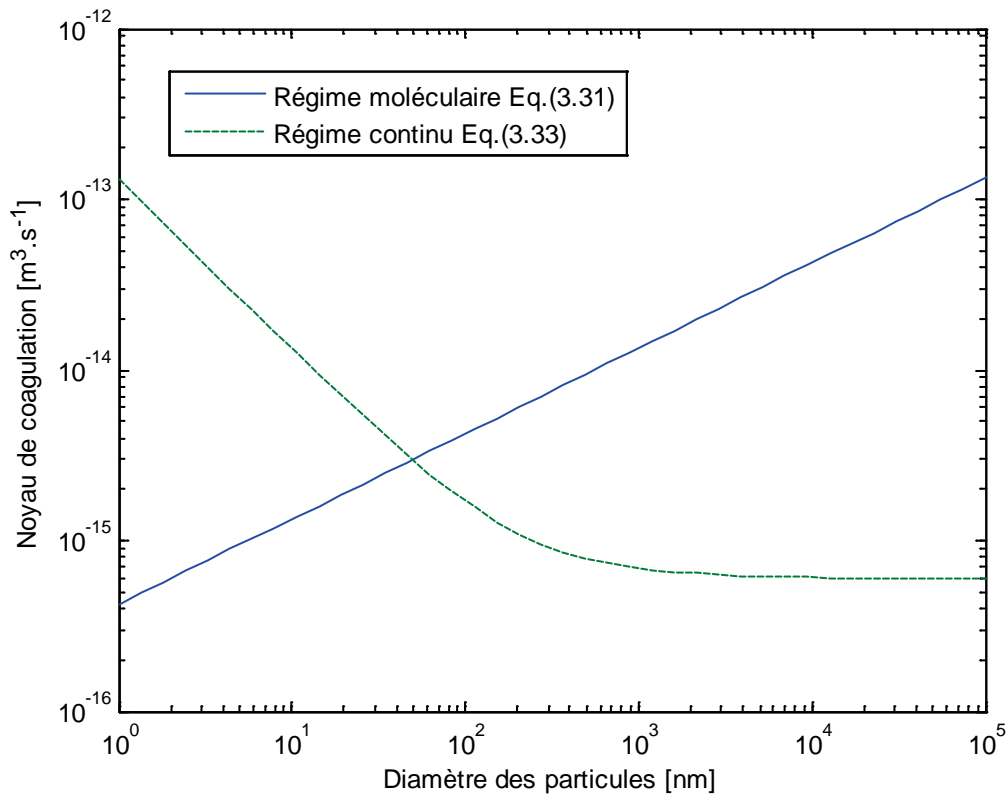


Figure 3.4 Noyaux de collision Brownienne dans le régime moléculaire et dans le régime continu en fonction du diamètre des particules

Comme on l'a vu en introduction, l'essentiel de la gamme des nanoparticules correspond au régime de transition pour lequel $Kn \sim 1$. C'est pourquoi nous comparerons quelques expressions des noyaux de collision Brownienne valables quelle que soit la taille des particules dans la section 3.2.5. *Noyaux valables dans le régime de transition.* Ces noyaux sont construits par combinaison des noyaux limites moléculaire et continu.

3.2.3. Collision turbulente

L'expression du noyau de collision turbulente ne dépend pas de la continuité du milieu car il n'est pertinent qu'en régime continu. Une formulation unique est donnée par Saffman et Turner (1956), déjà présentée dans le chapitre 2 par l'équation (2.52), telle que :

$$\beta_{icol} = 0.216 \frac{(L_i + L_j)^3}{\tau_K}, \quad (3.35)$$

où τ_K est l'échelle de temps de Kolmogorov égale à $\sqrt{\nu_f/\varepsilon}$ en turbulence homogène et isotrope. Plusieurs hypothèses relativement fortes ont été formulées par Saffman et Turner (1956) pour aboutir à l'expression (3.35). Les auteurs partent du postulat que la rencontre entre 2 particules est due à un gradient local de la vitesse instantanée. Le gradient de la vitesse suit une loi normale de variance $\varepsilon/(15\nu_f)$. De plus, les particules sont sphériques, de taille inférieure aux plus petites échelles spatiales de la turbulence et uniformément réparties dans la suspension.

La prochaine section traite le passage du noyau de collision au noyau de coagulation. Rappelons que les collisions correspondent uniquement à la probabilité de rencontre des particules alors que la coagulation prend en compte le fait que les particules restent solidaires entre elles après leur rencontre en formant un agrégat. Nous verrons ensuite comment articuler les noyaux Brownien et turbulent lorsqu'ils entrent en compétition pour des tailles de particules avoisinant 1 μm .

3.2.4. Efficacité de coagulation

Nous avons vu que l'efficacité de coagulation, au sens de la probabilité que 2 particules qui se rencontrent restent en contact, était généralement choisie égale à 1. On devrait donc simplement considérer que le noyau de coagulation est égal au noyau de collision. Néanmoins, Zaichik et Solov'ev (2002) ont mis en évidence un phénomène de raréfaction au voisinage des particules qui coagulent. En effet la coagulation d'une particule i et d'une particule j entraîne une diminution de la concentration locale n_j au voisinage des particules i par rapport à la concentration à l'infini notée N_j .

Le taux de coagulation entre ces 2 particules, proportionnel au noyau, est défini à partir de l'équation de diffusion par :

$$\omega_{ij} = \beta_{coag} N_j = 4\pi D_{ij} \left(\frac{\partial n_j}{\partial r} \right)_{r=\sigma}, \quad (3.36)$$

où r est la distance par rapport au centre de la particule i , σ est la somme des rayons des particules i et j et D_{ij} est la moyenne des coefficients de diffusion (Brownien ou turbulent selon l'application visée) des particules i et j .

Pour résoudre l'équation (3.36), il faut connaître ses conditions aux limites, c'est-à-dire la valeur de n_j ou de $(\partial n_j / \partial r)_{r=\sigma}$ quand $r = \sigma$ et quand $r \rightarrow \infty$. Notons que le noyau de coagulation est alors défini comme le rapport entre le flux de particules à la surface de la sphère $(\partial n_j / \partial r)_{r=\sigma}$ et la concentration à l'infini N_j .

A partir de cette étape nous avons relevé 3 approches différentes :

- Smoluchowski (1917) a d'abord utilisé les conditions aux limites ci-dessous, faisant l'hypothèse que la densité de particules j est nulle à la surface de la particule i et que la concentration vaut N_j très loin de la particule i :

$$\begin{cases} n_j = 0 \text{ quand } r = \sigma \\ n_j = N_j \text{ quand } r \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (3.37)$$

ce qui conduit, lorsque D_{ij} est le coefficient de diffusion Brownienne, au noyau que l'on a vu précédemment pour le régime continu :

$$\beta_{Bcoag\infty} = 2\pi(L_i + L_j)(D_{B,i} + D_{B,j}) = 4\pi\sigma D_{B,ij}. \quad (3.38)$$

Cependant, l'hypothèse $n_j = 0$ quand $r = \sigma$ est uniquement valide si :

$$\tau_p \sqrt{\frac{kT}{m}} \ll \sigma. \quad (3.39)$$

Il s'avère que cette condition est rarement vérifiée, il faut donc trouver une autre condition limite en $r = \sigma$.

- Derevich (1996) propose une alternative qui ne requiert pas la contrainte (3.39), en exprimant l'égalité entre la diffusion et le flux de particules à la surface de la sphère de sorte que :

$$D_{ij} \left(\frac{\partial n_j}{\partial r} \right)_{r=\sigma} = \frac{1-\varphi}{1+\varphi} \langle |w_r| \rangle n_j, \quad (3.40)$$

où φ traduit la probabilité d'association de 2 particules et w_r est la composante radiale de la vitesse. Les cas limites sont les suivants :

- Si $\varphi = 1$, les 2 particules se séparent après collision et on revient à l'état initial, ce qui traduit une collision parfaitement élastique.
- Si $\varphi = 0$, les 2 particules restent en contact et le flux de particules à la surface de la sphère est maximal, c'est le cas de la coagulation.

La densité de probabilité de la composante radiale de la vitesse w_r est supposée suivre une distribution Gaussienne (Pope, 1985) basée sur la partie fluctuante de la vitesse notée w_r' telle que :

$$PDF(w_r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle w_r'^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{w_r'^2}{2\langle w_r'^2 \rangle}\right). \quad (3.41)$$

Ainsi le module moyen de la vitesse radiale est relié à la fluctuation radiale moyenne par :

$$\langle |w_r| \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |w_r| PDF(w_r) dw_r = \sqrt{\frac{2}{\pi} \langle w_r'^2 \rangle}, \quad (3.42)$$

d'où la condition limite qui s'écrit d'après les équations (3.40) et (3.42) :

$$D_{ij} \left(\frac{\partial n_j}{\partial r} \right)_{r=\sigma} = \frac{1-\varphi}{1+\varphi} \sqrt{\frac{2}{\pi} \langle w_r'^2 \rangle} n_j. \quad (3.43)$$

On remarque que $\langle w_r'^2 \rangle_B = kT/m$ et $\langle w_r'^2 \rangle_t = \sigma^2/15\tau_K^2$ permettent de retrouver les valeurs des noyaux de collisions respectivement Brownien et turbulent. On peut d'ailleurs introduire la notion de température de turbulence (agitation turbulente) dans $\langle w_r'^2 \rangle_t$ par analogie avec la température Brownienne (agitation thermique) dans $\langle w_r'^2 \rangle_B$.

- Alipchenkov et Zaichik (2001) utilisent une approche similaire, c'est-à-dire l'hypothèse d'égalité entre la diffusion et le flux de particules à la surface de la sphère, aboutissant à :

$$D_{ij} \left(\frac{\partial n_j}{\partial r} \right)_{r=\sigma} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi} \langle w_r'^2 \rangle} n_j. \quad (3.44)$$

On remarque qu'une probabilité d'association de 1/2 a été choisie par les auteurs de manière à éviter le dépassement du noyau de collision. En effet l'efficacité de coagulation est comprise entre 0 et 1 donc le noyau de coagulation doit toujours être inférieur ou égal au noyau de collision.

Le raisonnement que nous venons de présenter a précédemment été utilisé par Zaichik et Solov'ev (2002) pour développer un noyau Brownien et turbulent valable sur toute la gamme des tailles de particules.

3.2.5. Noyaux valables dans le régime de transition

La première formulation d'un noyau de coagulation Brownienne qui ne dépende pas du régime de continuité du milieu par rapport à la phase particulaire est accordée à Fuchs (1964). La formulation proposée est une combinaison des noyaux limites moléculaire et continu, corrigée par un coefficient pour le régime de transition, telle que :

$$\beta_{Bcoag,Fuchs} = 4\pi(D_{B,i} + D_{B,j})\sigma \left[\frac{\sigma}{\sigma + \sqrt{g_i^2 + g_j^2}} + \frac{4(D_{B,i} + D_{B,j})}{\sigma\sqrt{c_i^2 + c_j^2}} \right]^{-1}, \quad (3.45)$$

où σ désigne toujours le diamètre de collision, qui pour des sphères est égal à la somme des rayons des 2 particules :

$$\sigma = \frac{L_i + L_j}{2}, \quad (3.46)$$

c_i représente la vitesse d'agitation thermique définie par :

$$c_i = \frac{8kT}{\pi m_i}, \quad (3.47)$$

et g_i est une contribution supplémentaire qui a la forme suivante :

$$g_i = \frac{(L_i + l_i)^3 - (L_i^2 + l_i^2)^{3/2}}{3L_i l_i} - L_i, \quad (3.48)$$

avec $l_i = 8D_{B,i}/(\pi c_i)$. En se rappelant que $D_{B,i}$ a une expression non triviale (2.35) due au facteur de correction de Cunningham (2.3), on constate que la formulation du

noyau Brownien de Fuchs (1964) est assez complexe. Cela justifie de tester les méthodes numériques sur des noyaux de ce type en marge des noyaux constants qui donnent accès aux solutions analytiques. En effet, le nombre d'appels au noyau va avoir une influence sur l'efficacité des méthodes de résolution et on peut aussi s'apercevoir que le calcul symbolique des dérivées du noyau (3.45) par rapport au diamètre des particules n'est pas aisé, voire impossible. La forme du noyau de coagulation conditionne donc également le choix de la méthode de résolution du bilan de population.

Il est intéressant d'identifier les noyaux de coagulation Brownienne des cas limites dans le noyau de Fuchs (1964). Ainsi on peut le réécrire à partir des expressions (3.31) et (3.38) sous la forme :

$$\beta_{Bcoag,Fuchs} = \beta_{Bcoag\infty} \left(\frac{\sigma}{\sigma + \sqrt{g_i^2 + g_j^2}} + \frac{\beta_{Bcoag\infty}}{\beta_{Bcol0}} \right)^{-1}, \quad (3.49)$$

ou encore :

$$\beta_{Bcoag,Fuchs} = \frac{\beta_{Bcoag\infty} \beta_{Bcol0}}{\beta_{Bcoag\infty} + \beta_{Bcol0} \left(\frac{\sigma}{\sigma + \sqrt{g_i^2 + g_j^2}} \right)}. \quad (3.50)$$

Le noyau de coagulation Brownienne (3.50) est en accord avec celui proposé par Zaichik et Solov'ev (2002), donné par l'équation (3.51), seulement si g_i et g_j sont très petits, ce qui toujours vérifié. En effet ces derniers obtiennent ce noyau en suivant un formalisme théorique :

$$\beta_{Bcoag,Zaichik} = \frac{\beta_{Bcoag\infty} \beta_{Bcol0}}{\beta_{Bcoag\infty} + \beta_{Bcol0}}. \quad (3.51)$$

Or, après application numérique, il se trouve que les noyaux (3.50) et (3.51) sont effectivement très voisins sur l'ensemble de l'espace des tailles de particules considérées. La figure 3.5 montre le rapport entre les noyaux de coagulation Brownienne de Fuchs (1964) et de Zaichik et Solov'ev (2002) pour des tailles variant de 1 nm à 1µm. Ces 2 noyaux étant très proches, nous préférons utiliser l'expression (3.51) afin d'éviter le calcul de $\sqrt{g_i^2 + g_j^2}$ qui est une étape assez coûteuse.

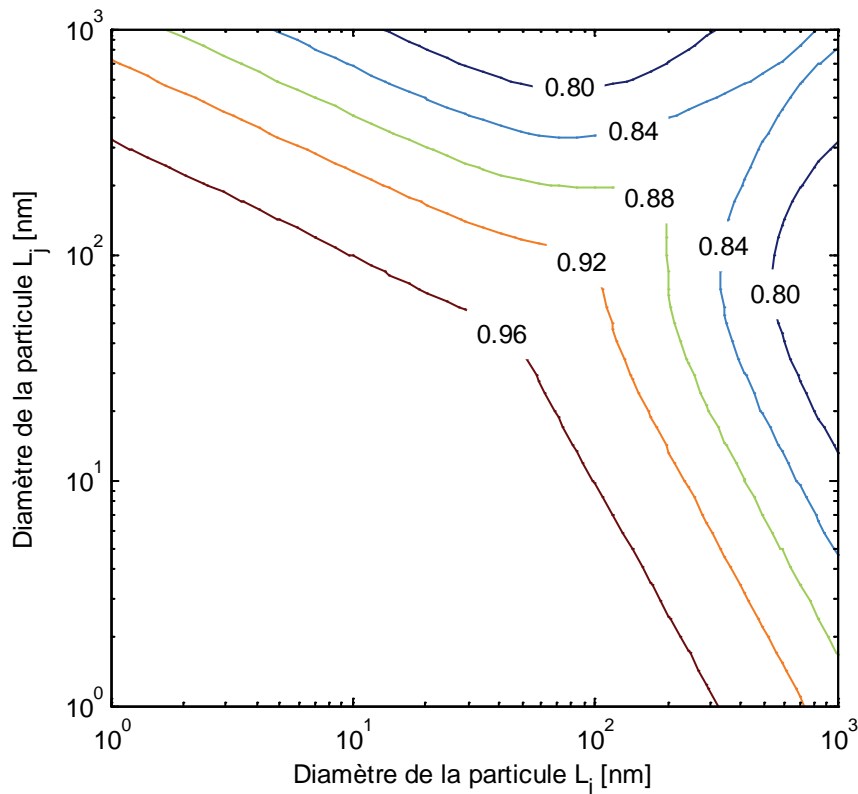


Figure 3.5 Rapport des noyaux de coagulation Brownienne de Fuchs (1964), Eq. (3.51) et de Zaichik et Solov'ev (2002), Eq. (3.50)

Nous avons donc sélectionné une expression du noyau de coagulation représentative de la diffusion Brownienne qui est valable pour toutes les tailles de particules. Nous proposons de tracer l'évolution de ce noyau sur la figure 3.6 en représentant également les cas limites moléculaire et continu afin de vérifier que les 3 expressions sont en accord entre elles. On observe par la même occasion que le noyau de coagulation Brownienne (3.51) n'est absolument pas monotone sur la gamme [1 nm - 1 μ m].

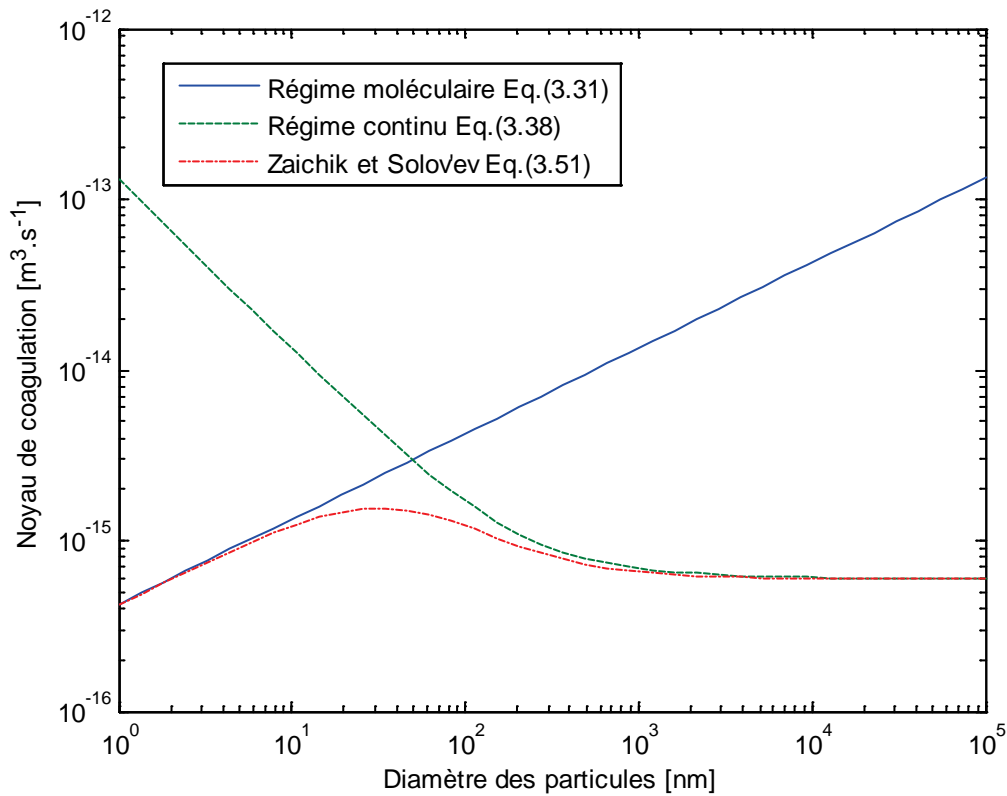


Figure 3.6 Evolution des noyaux de collision Brownienne en régime moléculaire, de coagulation Brownienne en régime continu et de coagulation Brownienne sur l'ensemble de la gamme selon l'expression de Zaichik et Solov'ev (2002)

Il reste maintenant à savoir comment le noyau de coagulation Brownienne va s'articuler avec le noyau de collision turbulente de Saffman et Turner (1956), défini par l'expression (3.35). La méthode la plus naturelle consiste simplement à les ajouter en supposant qu'ils n'interagissent jamais, ou encore de prendre leur moyenne quadratique pour tenir compte d'une superposition des noyaux Brownien et turbulent dans une phase intermédiaire. Zaichik et Solov'ev (2002) ont proposé une interpolation basée sur le formalisme présenté dans la section 3.2.4. Ces auteurs l'ont comparée avec succès sur les résultats de DNS de Wang *et al.* (2000). Si on résume les formules d'interpolation envisageables pour relier les noyaux de coagulation Brownienne et de collision turbulente, on peut utiliser la somme :

$$\beta_{coag,somme} = \beta_{Bcoag} + \beta_{icol} , \quad (3.52)$$

la moyenne quadratique :

$$\beta_{coag,quadratique} = \sqrt{\beta_{Bcoag}^2 + \beta_{icol}^2}, \quad (3.53)$$

ou encore suivre la proposition de Zaichik et Solov'ev (2002), telle que :

$$\beta_{coag,Zaichik} = \frac{\sqrt{\beta_{Bcol0}^2 + \beta_{icol}^2}}{1 + \frac{\sqrt{\beta_{Bcol0}^2 + \beta_{icol}^2}}{\beta_{Bcoag\infty}} \left(1 - \chi \frac{\pi}{2} + \chi \tan^{-1} \chi\right)}, \quad (3.54)$$

où χ est un paramètre qui caractérise la contribution relative des effets de la turbulence par rapport aux effets Browniens sur la coagulation. Ce paramètre s'exprime par :

$$\chi = \sqrt{\frac{0.15}{\tau_K (D_{B,i} + D_{B,j})}} \sigma. \quad (3.55)$$

Notons que le noyau de coagulation (3.54) dépend fortement de la taille des particules à travers le diamètre de collision σ . Ainsi pour les plus grosses particules, le paramètre χ tend vers l'infini et le mouvement Brownien peut être négligé, ce qui réduit le noyau de coagulation à l'expression (3.35). Pour les plus petites particules, le paramètre χ tend vers 0, les effets de la turbulence sont négligés et on retrouve le noyau de coagulation Brownienne (3.51). Si on trace les noyaux Brownien/turbulent (3.52), (3.53) et (3.54) sur la figure 3.7, on constate qu'il existe des différences notables pour des tailles de particules comprises entre 100 nm et 8 μm qui peuvent correspondre à des agrégats de nanoparticules. Les paramètres physiques utilisés pour tracer ces noyaux sont les suivants : $T = 293 \text{ K}$, $\varepsilon = 0.001 \text{ m}^2.\text{s}^{-3}$, $\rho = 2160 \text{ kg}.\text{m}^{-3}$, et $\nu_f = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Nous suivrons donc la proposition de Zaichik and Solov'ev (2002) dont la technique d'interpolation est clairement justifiée, contrairement à la somme et à la moyenne quadratique qui sont des relations appliquées par défaut et de manière arbitraire.

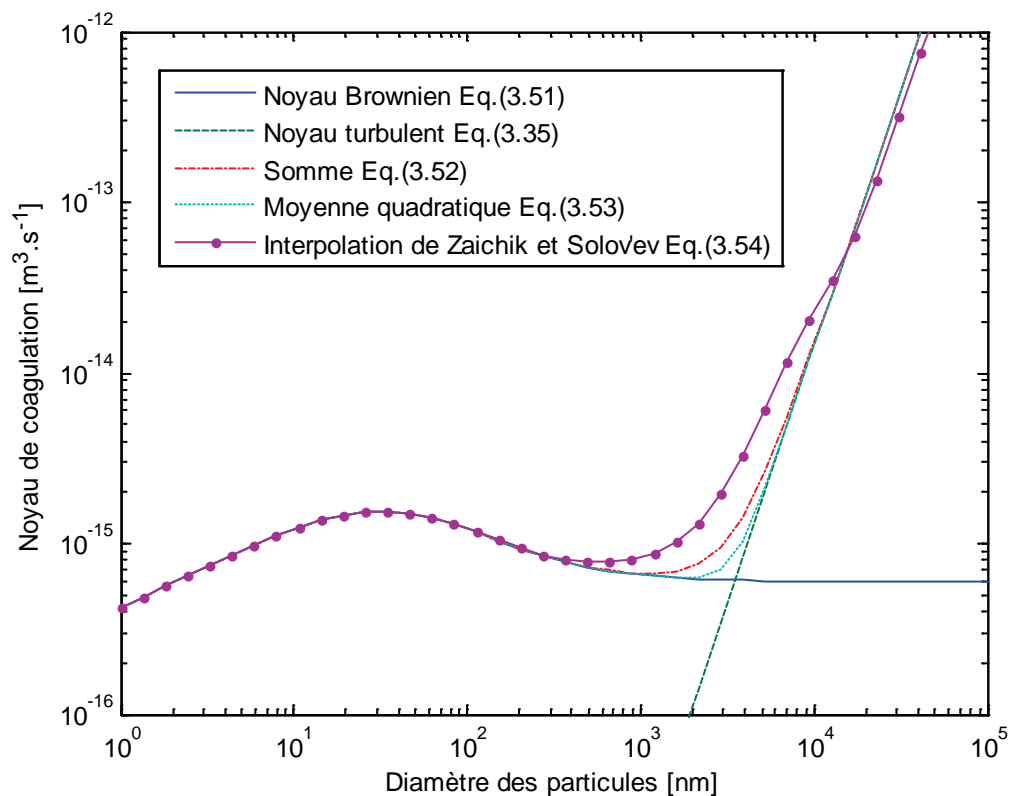


Figure 3.7 Noyau de coagulation Brownienne, noyau de collision turbulente, somme des noyaux, moyenne quadratique des noyaux et interpolation de Zaichik et Solov'ev (2002) en fonction de la taille des particules

Jusqu'à présent, une hypothèse de sphéricité des agrégats de nanoparticules a été considérée, permettant de déduire le diamètre de collision σ directement des diamètres équivalents en volume L_i et L_j . Cependant, cette hypothèse n'est plus valide lorsqu'il s'agit de modéliser la coagulation d'agrégats de nanoparticules assez étendus. Nous allons proposer dans la prochaine section une technique simple pour prendre en compte l'influence de la morphologie des agrégats sur la cinétique de la coagulation.

3.2.6. Morphologie des agrégats de nanoparticules

Notre proposition est de modifier le diamètre de collision σ qui apparaît dans l'expression du noyau de coagulation Brownienne et turbulente (3.54) que nous avons retenu. En effet, comme le modèle du bilan de population suit le diamètre équivalent en volume, on peut directement accéder à la masse réelle de l'agrégat. En revanche, on ne peut plus dire que le diamètre de collision est égal à la moyenne des diamètres équivalents en volume des particules si elles ne sont pas sphériques. En

introduction, nous avons montré que les agrégats de nanoparticules étaient rarement sphériques et nous avons défini un diamètre géométrique, parfois appelé diamètre fractal, dans le chapitre 2. C'est à partir de ce diamètre que nous définissons une nouvelle expression du diamètre de collision :

$$\sigma_f = \frac{L_{f,i} + L_{f,j}}{2}, \quad (3.56)$$

où $L_{f,i}$ est le diamètre géométrique tel que défini en (2.13) et que nous rappelons ici :

$$L_{f,i} = L_0 \left(k_f \frac{L_i}{L_0} \right)^{3/D_f}. \quad (3.57)$$

L_0 est le diamètre des monomères qui constituent l'agrégat, D_f est la dimension fractale de l'agrégat et k_f est le pré-facteur de structure selon Vanni (2000) :

$$k_f = 0.414D_f - 0.211. \quad (3.58)$$

Actuellement la taille, le nombre de monomères et la dimension fractale suffisent à définir complètement un agrégat, comme le montre la figure 3.8. A gauche, il s'agit d'un cliché d'agrégats salins obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB). A droite, le schéma d'un agrégat, à titre d'illustration. Sur les 2 parties de la figure, une estimation du diamètre équivalent en volume est tracée en pointillés et une estimation du diamètre géométrique est représentée en trait plein.

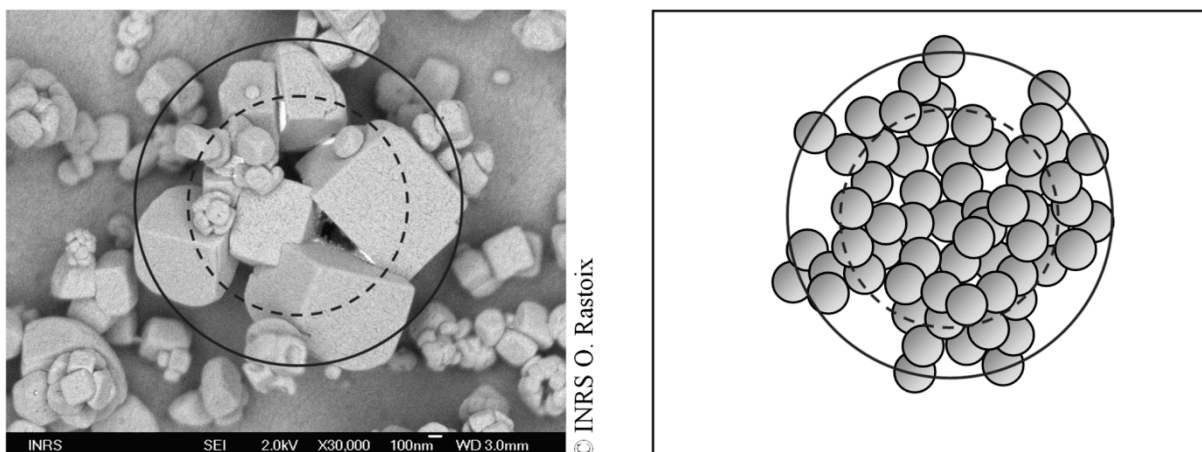


Figure 3.8 Représentations à titre illustratif du diamètre équivalent en volume (pointillés) et du diamètre géométrique (trait plein) d'un agrégat de $NaCl$

Dès lors, si on réécrit le noyau de coagulation complet en faisant explicitement apparaître la masse effective m_{ij} , calculée à partir des diamètres équivalents en volume L_i et L_j , ainsi que le diamètre de collision σ_f , calculé à partir des diamètres géométriques $L_{f,i}$ et $L_{f,j}$, on obtient :

$$\beta_{coag} = \frac{\sqrt{8\pi}\sigma_f^2 \sqrt{\frac{\sigma_f^2}{15\tau_K^2} + \frac{kT}{m_{ij}}}}{1 + \frac{\sigma_f}{\sqrt{2\pi}D_{B,ij}} \sqrt{\frac{\sigma_f^2}{15\tau_K^2} + \frac{kT}{m_{ij}}} \left(1 - \chi \frac{\pi}{2} + \chi \tan^{-1} \chi\right)}. \quad (3.59)$$

Comme plusieurs travaux font déjà état d'une modification similaire du noyau mais seulement dans les cas limites (Brownien moléculaire, Brownien continu et turbulent), nous devons vérifier que le noyau de coagulation (3.59) était consistant avec ces noyaux dit « fractals ». Par conséquent le noyau Brownien fractal en régime continu de Friedlander (2000) est retrouvé en combinant les équations (3.38) et (3.57) avec $k_f = 1$ et $Cu(L_i)$, de même pour le noyau Brownien fractal en régime moléculaire à partir des équations (3.31) et (3.57). De plus, le noyau turbulent fractal de Jiang et Logan (1991) est obtenu à partir des équations (3.35) et (3.57).

Le noyau de coagulation (3.59) est un noyau de coagulation Brownienne et turbulente qui tient compte de la morphologie des agrégats. Il est en accord avec les noyaux limites les plus utilisés de la littérature. Néanmoins, nous devons encore faire une hypothèse simplificatrice qui sera plus ou moins forte selon les situations à simuler : nous considérons la dimension fractale constante, bien que certains auteurs mettent en avant une évolution due à la restructuration des agrégats constitués de nombreux monomères (Di Stasio *et al.*, 2002). Ce phénomène de restructuration principalement dû à l'action du fluide sur les particules se rencontre dans les cas de suies issues de processus de combustion où les agrégats peuvent être raisonnablement considérés comme fractals. Une perspective au travail de thèse serait de prendre en compte cette restructuration en suivant le modèle de Artelt *et al.* (2003). L'intérêt de ce modèle est qu'il peut être utilisé avec un bilan de population à une seule coordonnée interne (Zucca *et al.*, 2006), ce qui autorise son utilisation à l'échelle d'un local industriel même si le coût du calcul global s'en trouve sensiblement augmenté. Artelt *et al.* (2003) introduisent le rapport $\tau_f = t_c/t_r$ entre le

temps caractéristique intercollisionnel t_c et le temps caractéristique de restructuration t_r . L'évolution de la dimension fractale est ensuite obtenue par :

$$D_f = \begin{cases} D_{f,\min} + (D_{f,0} - D_{f,\min})^{1/\tau_f^p} \\ D_{f,\max} - (D_{f,\max} - D_{f,0})^{\tau_f^p} \end{cases}, \quad (3.60)$$

où p désigne la pente de la variation de la dimension fractale, $D_{f,\min}$ et $D_{f,\max}$ sont les cas limites lorsque $t_c \ll t_r$ et $t_c \gg t_r$, et $D_{f,0}$ est la dimension fractale moyenne entre $D_{f,\min}$ et $D_{f,\max}$ qui est censé correspondre à $t_c = t_r$. La difficulté de l'approche d'Artelt *et al.* (2003) est que les paramètres évoqués ne sont pas évidents à évaluer expérimentalement, on ne pourra donc pas la valider de manière rigoureuse.

Tous les éléments du modèle de coagulation sont clairement définis : le bilan de population, les méthodes numériques servant à résoudre ce bilan, un noyau de coagulation pertinent pour notre application. A présent, nous allons évaluer l'implémentation des méthodes numériques pour le noyau constant, le noyau somme et le noyau de coagulation Brownien, turbulent et fractal (3.59).

3.3. Vérification de l'implémentation des méthodes numériques

Nous proposons d'évaluer la méthode des classes Cell-Averaged Technique (CAT), la méthode des moments Produit-Différence (PD-QMOM), ainsi que la méthode Différentielle-Algébrique (DAE-QMOM) résolue par *Ode15s* puis par *Dassl*. La méthode CAT correspond à la méthode des classes la plus efficace, PD-QMOM est la méthode des moments de référence, enfin pour DAE-QMOM l'objectif est de tester la résolution avec un autre solveur que celui proposé par les auteurs originaux afin de contourner la limitation causée par le calcul analytique des dérivées.

Trois cas ont été retenus, pour lesquels on compare toujours les moments calculés numériquement par rapport à la solution analytique du bilan de population si elle est disponible : le noyau « constant », qui donne accès à une solution analytique très simple, le noyau « somme », qui permet de tester la sensibilité d'une méthode à la dépendance en diamètre, puis le noyau de coagulation (3.59) qui a un sens physique et réaliste. Pour ce dernier, la solution analytique n'est évidemment pas accessible

donc nous comparerons uniquement les temps de calcul requis par chacune des méthodes.

- Noyau « constant »

Lorsque le noyau de coagulation est constant, tel qu'indiqué par l'équation (3.30), une solution analytique existe pour le bilan de population lorsque la distribution granulométrique initiale suit une loi exponentielle de la forme suivante (Ramkrishna, 2000) :

$$n(L,0) = 3 \frac{L^2}{\Omega} \exp\left(-\frac{L^3}{\Omega}\right), \quad (3.61)$$

où Ω est le volume de référence égal à 1 m^3 . Les moments initiaux correspondant à cette distribution sont calculés par :

$$M_k(0) = \Gamma\left(1 + \frac{k}{3}\right), \quad (3.62)$$

où Γ est la fonction Gamma d'Euler. Ainsi l'évolution des moments obtenue par intégration du bilan de population (3.16) est donnée par :

$$M_k(t) = \Gamma\left(1 + \frac{k}{3}\right) \left(\frac{1}{1+(t/2)}\right)^{1-\frac{k}{3}}. \quad (3.63)$$

Les 6 premiers moments normalisés par leur valeur initiale $M_k(t)/M_k(0)$ sont représentés en fonction du temps adimensionnel $t^* = t/\beta_{constant}$ sur la figure 3.9. Les paramètres de la simulation ont été choisis de manière à obtenir un taux de coagulation significatif (la concentration initiale est au minimum divisée par 10 à l'instant final). Comme toutes les méthodes fournissent des résultats confondus, seule la solution analytique est représentée sur la figure 3.9. On observe que le moment d'ordre 3 correspondant au volume total de particules est bien constant et que la concentration en nombre, le moment d'ordre 0, décroît rapidement au cours du temps. Le fait de ne pas distinguer de divergences entre les méthodes de résolution en traçant l'évolution des moments nous amène à comparer plutôt l'erreur relative intégrée sur tous les pas de temps.

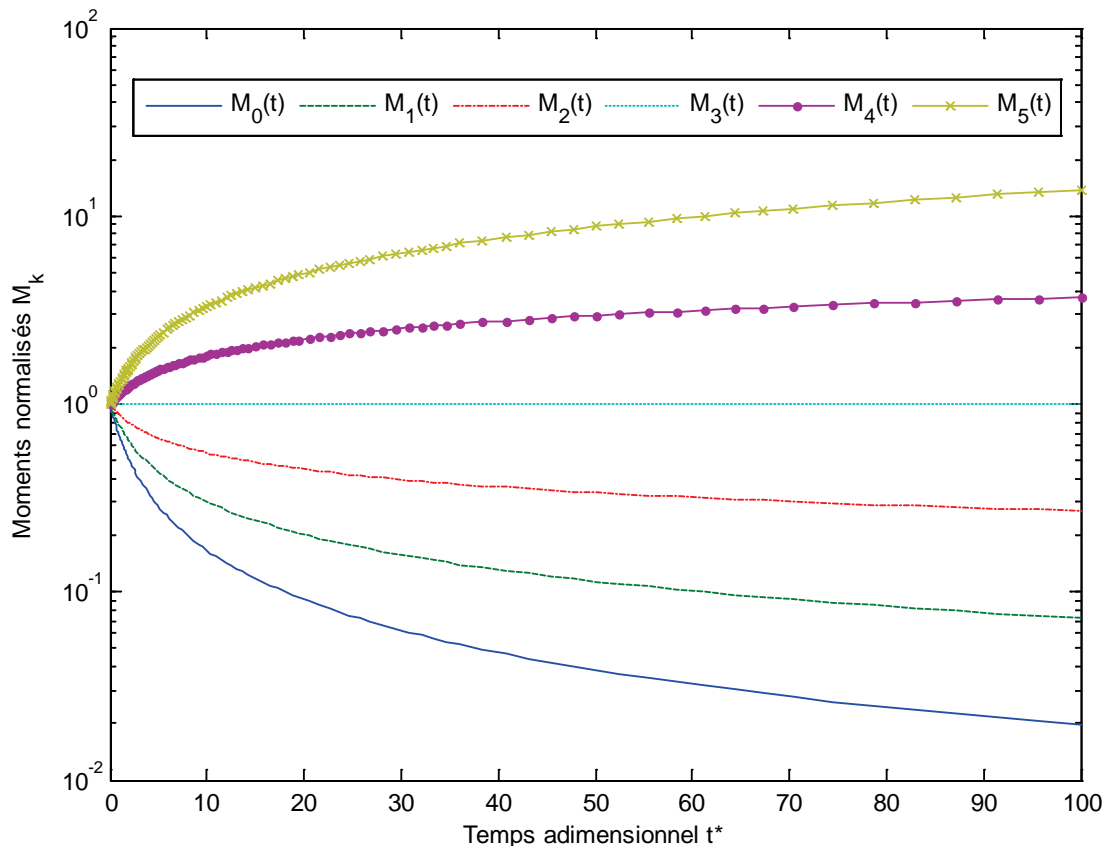


Figure 3.9 Evolution des 6 premiers moments en fonction du temps adimensionnel pour un noyau constant et une distribution initiale exponentielle

L'erreur relative intégrale est obtenue selon la définition suivante, en fonction des moments issus de la méthode numérique testée $M_k^{num.}$ et des moments calculés analytiquement $M_k^{ana.}$:

$$\sum_{k=0}^{2N_q-1} \sum_{t=0}^{t_f} \left| \frac{M_k^{num.}(t) - M_k^{ana.}(t)}{2N_q N_t M_k^{ana.}(t)} \right|, \quad (3.64)$$

où t_f est le temps final de simulation et N_t est le nombre de pas de temps. Un pas de temps adaptatif a été utilisé pour chaque résolution avec une tolérance relative de 10^{-8} et une tolérance absolue de 10^{-6} constituant ainsi un bon compromis entre vitesse et précision des résolutions. Pour la méthode des classes, le nombre de sections est $N_c = 91$ et pour les méthodes des moments, l'ordre de la quadrature varie entre $N_q = 2$ et $N_q = 5$. Le nombre de classes a été sélectionné de manière à obtenir une erreur du même ordre de grandeur qu'avec la méthode des moments. Les erreurs

relatives intégrales calculées par (3.64) sont représentées sur la figure 3.10 pour chacune des méthodes testées en fonction du nombre de points de quadrature. Pour la méthode des classes, nous avons choisi $2N_q = 1$. Toutes les méthodes numériques offrent de très bons résultats. Comme attendu, l'augmentation de l'ordre de la quadrature des moments permet d'améliorer fortement la précision du calcul car cela réduit l'approximation faite par la formule de quadrature de Gauss (3.17). On constate également qu'il est plus difficile de rendre la méthode des classes précise sans augmenter le nombre de classes utilisé qui est déjà élevé ($N_c = 91$). La méthode DAE-QMOM ne permet pas d'améliorer les résultats par rapport à PD-QMOM mais montre que sa précision reste excellente quel que soit le solveur considéré. Le choix de la méthode numérique va donc être davantage guidé par le temps de calcul.

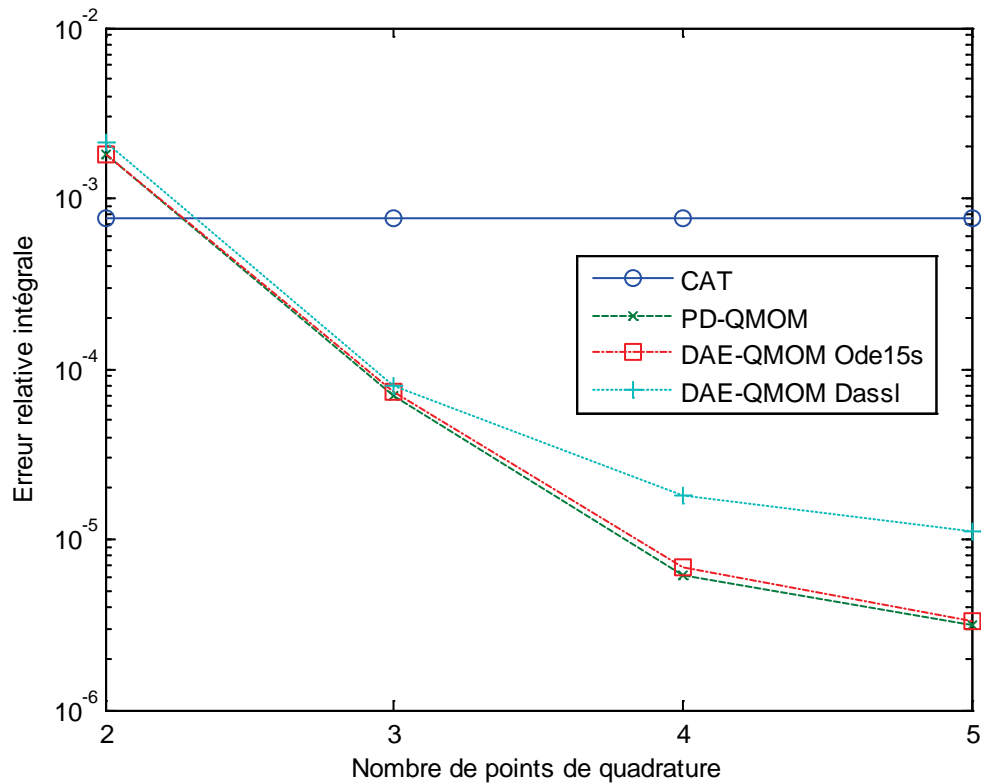


Figure 3.10 Erreurs relatives, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issues de différentes méthodes numériques pour un noyau constant et une distribution initiale exponentielle

Les temps de calcul requis par la résolution du bilan de population avec la méthode CAT, la méthode PD-QMOM et la méthode DAE-QMOM sont tracés sur la figure 3.11. Ils ont été obtenus par la fonction « tic-toc » de Matlab®. Le temps correspondant à DAE-QMOM résolu par *Ode15s* augmente énormément pour des

ordres de quadrature supérieurs à 3, dépassant même le temps de la méthode des classes, et cela à cause du calcul analytique de la matrice de Jacobi du système. Il s'agit en effet d'une étape très coûteuse en temps de calcul. Le temps requis par PD-QMOM est quant à lui assez faible et augmente peu avec l'ordre de la quadrature. On comprend pourquoi elle est considérée comme la méthode de référence, ayant une très bonne précision et un coût de calcul contenu. Notre plus grand intérêt porte sur DAE-QMOM résolu par *Dassl*, dont le temps de calcul augmente certes rapidement avec l'ordre de la quadrature, mais ne dépasse pas celui de PD-QMOM même avec 5 points de quadrature. De plus, pour un ordre de quadrature égal à 3, suffisant pour la majorité des applications, la résolution de DAE-QMOM par *Dassl* est près de 35 fois plus rapide que PD-QMOM. Bien que cela ne concerne que le cas particulier du noyau constant, *Dassl* semble être capable de résoudre très efficacement les systèmes différentiels-algébriques.

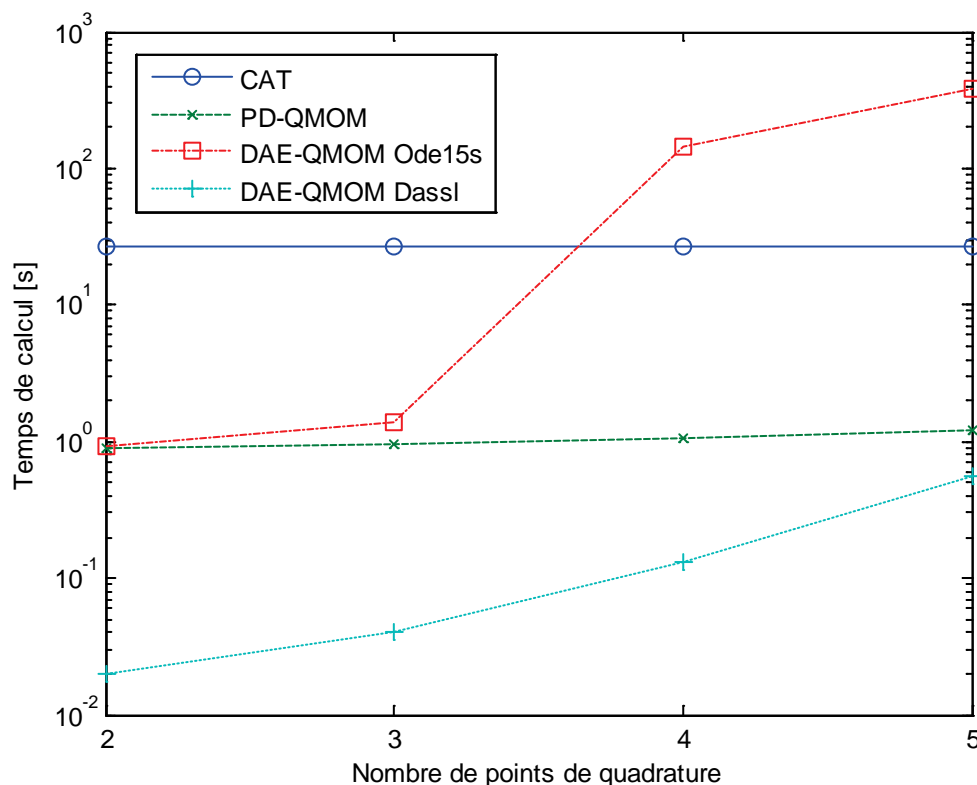


Figure 3.11 Temps de calcul, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issus de différentes méthodes numériques pour un noyau constant et une distribution initiale exponentielle

Cette première étape a permis de contrôler la bonne implémentation des méthodes numériques. Toutes fournissent des résultats très proches de la solution analytique,

mais des disparités importantes apparaissent concernant le temps nécessaire à l'obtention de ces résultats. En effet, la méthode des classes, comme attendu, nécessite un temps assez important dû au nombre d'équations différentielles à résoudre. De plus, la méthode DAE-QMOM résolue par *Ode15s* montre ses limites lorsque la matrice de Jacobi analytique doit être fournie pour assurer la stabilité de la résolution avec plus de 3 points de quadrature. Au regard de ce cas test, la méthode DAE-QMOM résolue par *Dassl* semble être un très bon compromis entre précision et coût du calcul. De plus, le point noir soulevé par Gimbut *et al.* (2009) a été contourné par l'utilisation d'un solveur plus performant. Nous allons à présent comparer ces mêmes méthodes sur un cas un peu plus complexe pour lequel le noyau de coagulation dépend de la taille des particules.

- Noyau « somme »

Lorsqu'on utilise le noyau de coagulation additif, défini par l'équation (3.30), la solution du bilan de population écrit en moments prend la forme suivante (Gelbard et Seinfeld, 1978) :

$$M_k(t) = \int_0^{\infty} \frac{3(1-T)}{L\sqrt{T}} \exp\left[-(1+T)L^3\right] I_1\left(2L^3\sqrt{T}\right) L^k dL, \quad (3.65)$$

où $T = 1 - \exp(-t)$ et I_1 est la fonction modifiée de Bessel du premier type et d'ordre 1. Les 6 premiers moments analytiques donnés par la formule (3.65) sont tracés sur la figure 3.12 car là encore, toutes les méthodes numériques fournissent des résultats confondus. Tous les paramètres sont identiques au cas du noyau constant, mis à part que la concentration initiale a été adaptée pour obtenir un taux de coagulation suffisant (la concentration est divisée par 10). Nous proposons à nouveau de comparer d'abord l'erreur relative intégrale puis le temps de calcul de chaque méthode.

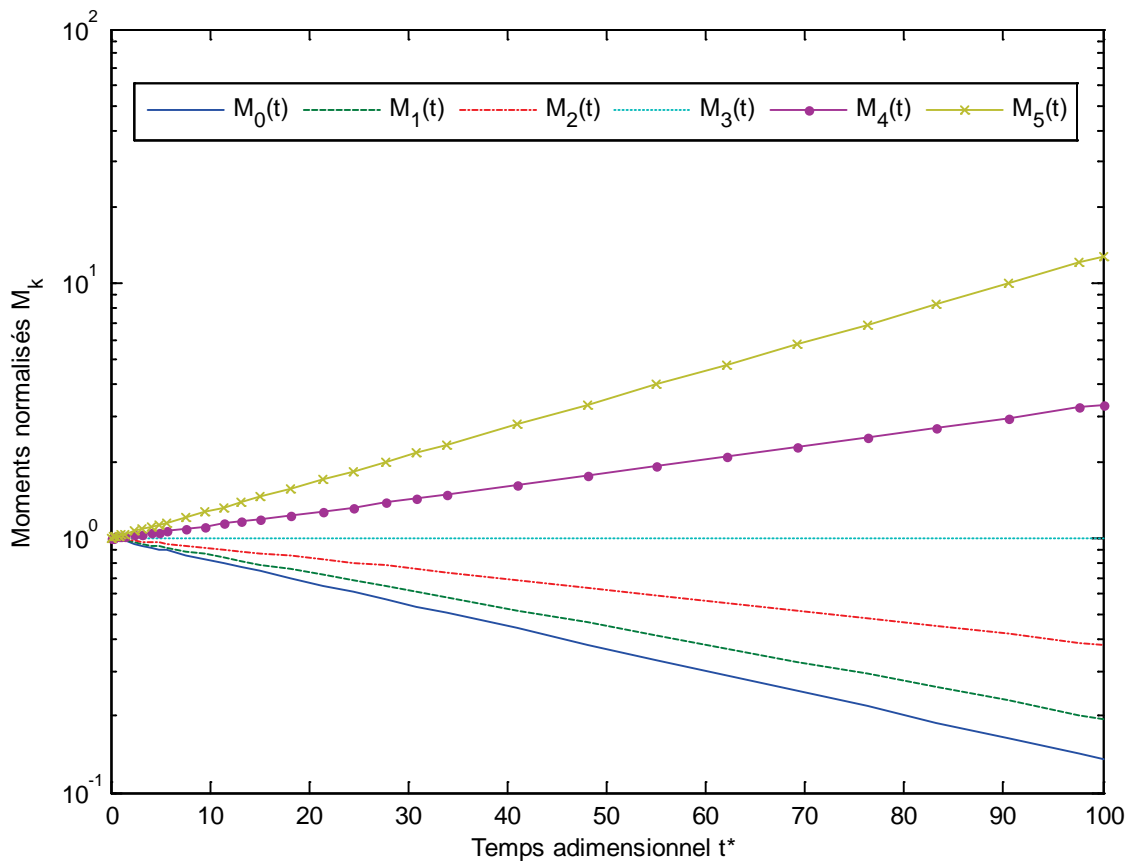


Figure 3.12 Evolution des 6 premiers moments en fonction du temps adimensionnel pour un noyau somme et une distribution initiale exponentielle

La figure 3.13 montre l'erreur relative intégrale calculée par (3.64) pour des ordres de quadrature variant de 2 à 5, permettant l'accès de 4 à 10 moments de la distribution granulométrique. On retrouve une tendance générale similaire au cas du noyau constant, avec néanmoins quelques nuances. En effet la méthode DAE-QMOM résolue par *Dassl* est légèrement moins précise que les autres méthodes des moments pour des ordres de quadrature faibles, mais prend l'avantage sur PD-QMOM dès $N_q = 4$. DAE-QMOM résolue par *Ode15s* est clairement la méthode la plus précise, ce qui est certainement dû à la fourniture de la matrice de Jacobi du système, améliorant de manière significative la qualité de la résolution. La diffusion numérique engendrée par ces méthodes étant toujours très faible, le choix se fera à nouveau sur le coût du calcul. Notons par ailleurs que l'erreur dépend davantage de l'ordre de quadrature que de la méthode de résolution utilisée, en tous cas pour les méthodes des moments.

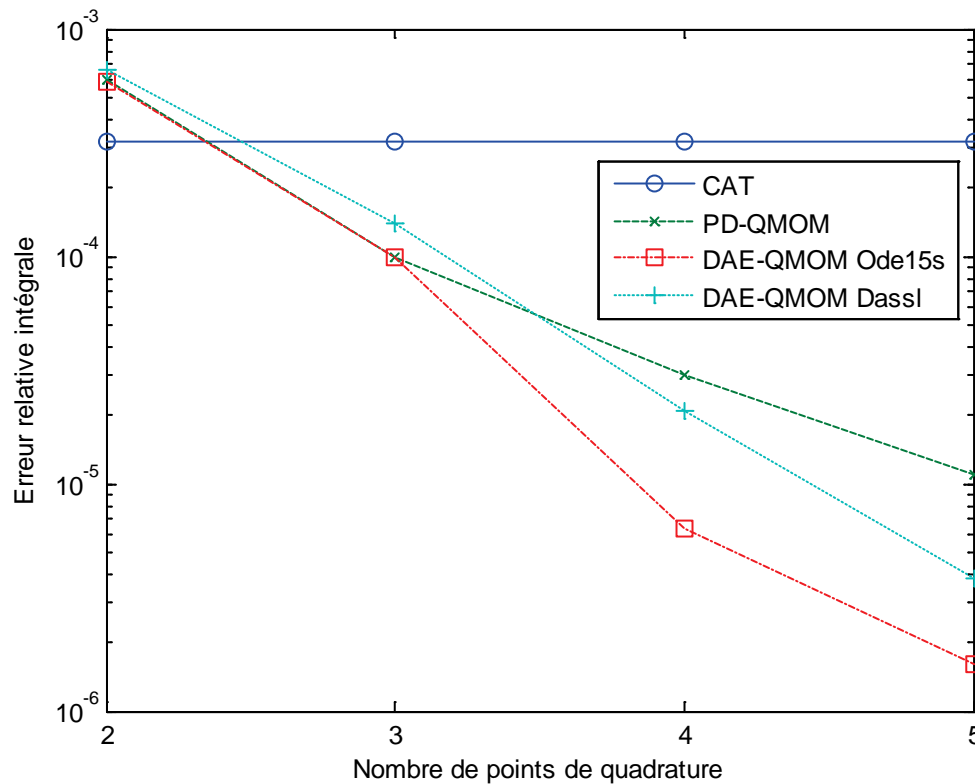


Figure 3.13 Erreurs relatives, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issues de différentes méthodes numériques pour un noyau somme et une distribution initiale exponentielle

Les temps de calcul requis par la résolution du bilan de population avec la méthode CAT, la méthode PD-QMOM et la méthode DAE-QMOM sont représentés sur la figure 3.14. On retrouve la même tendance que pour le noyau constant mais les écarts entre les méthodes se sont creusés. En effet la méthode DAE-QMOM résolue par *Ode15s* est encore plus coûteuse car la matrice de Jacobi analytique est plus longue à calculer du fait de la dépendance du noyau en diamètre. Le temps requis par la méthode des classes a également augmenté car le noyau de coagulation est plus long à obtenir. Les méthodes des moments sont beaucoup moins sensibles à la forme du noyau puisqu'il est appelé moins souvent qu'avec une méthode sectionnelle (4 à 10 équations pour les moments contre 91 classes dans notre exemple). La résolution de DAE-QMOM par *Dassl* montre une fois de plus son efficacité pour traiter des problèmes de coagulation à une coordonnée interne.

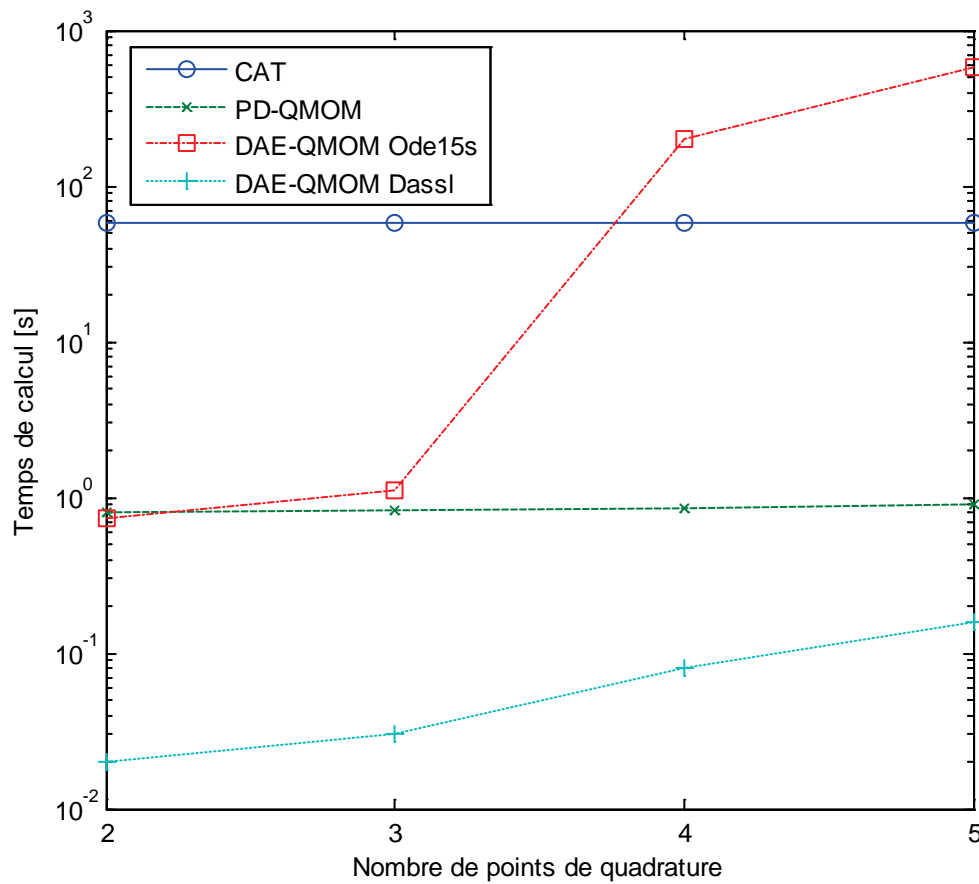


Figure 3.14 Temps de calcul, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issus de différentes méthodes numériques pour un noyau somme et une distribution initiale exponentielle

Maintenant que l'on connaît les caractéristiques de chacune des méthodes, et que l'on s'est assuré de leur bonne implémentation, nous pouvons les évaluer sur un cas plus réaliste qui représente mieux la physique de la coagulation.

- Noyau « Brownien / turbulent / fractal »

Nous considérons le noyau de coagulation présenté en (3.59) qui prend en compte le mouvement Brownien, les effets de la turbulence ainsi que la morphologie des agrégats de nanoparticules. La solution analytique du bilan de population n'est pas accessible étant donnée la complexité de ce noyau. Nous proposons donc d'abord d'évaluer la capacité des méthodes numériques à résoudre le bilan de population dans un cas concret, puis de comparer le temps mis par chaque méthode pour accéder à une solution. La distribution initiale est log-normale, centrée sur 50 nm avec un écart-type géométrique de 1.6. La concentration totale est de 10^8 \#.cm^{-3} , les agrégats ont une dimension fractale asymptotique de 2 et le diamètre des monomères

est de 10 nm. Les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés pour les simulations précédentes. A titre indicatif, les 6 premiers moments normalisés de la distribution granulométrique sont représentés sur la figure 3.15 sur 1000 secondes. Tous les résultats étant confondus, nous estimons qu'aucune méthode numérique n'apporte de biais spécifique à l'utilisation d'un noyau de coagulation Brownien / turbulent / fractal. On peut également noter que la concentration est divisée par 100 au bout de 1000 secondes pour ce cas test, ce qui montre une cinétique très rapide de la coagulation due à une concentration initiale élevée.

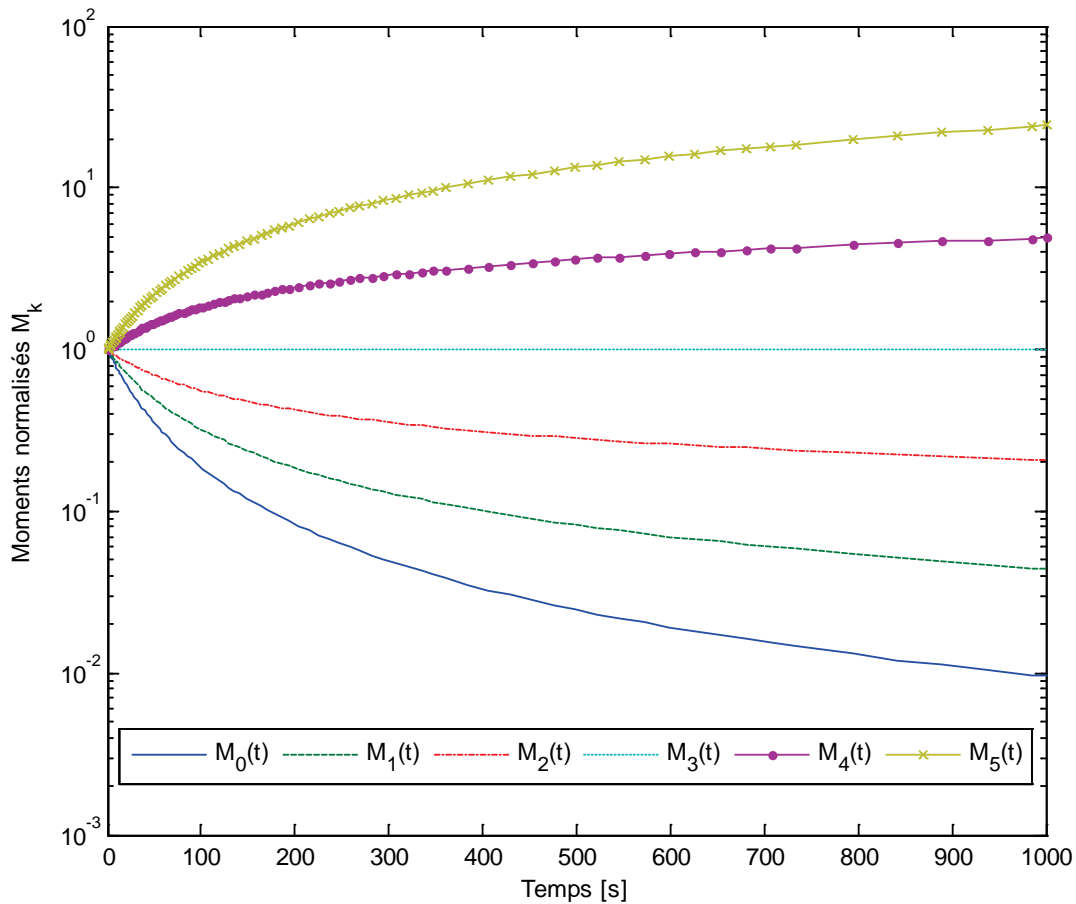


Figure 3.15 Evolution des 6 premiers moments en fonction du temps pour le noyau de coagulation (3.59) et une distribution initiale log-normale

On s'intéresse au temps de calcul requis par les méthodes CAT, PD-QMOM et DAE-QMOM résolue par *Ode15s* et par *Dasgl*. La sensibilité des méthodes de résolution par rapport au nombre de points de quadrature est évaluée sur la figure 3.16, qui représente le temps de calcul obtenu pour chacune d'entre elles.

Les résultats de DAE-QMOM par *Ode15s* sont absents pour des ordres de quadrature supérieurs à 3 car sa résolution beaucoup trop longue écarte directement l'utilisation de cette technique. On remarque également que PD-QMOM est efficace dans cette situation car elle bénéficie de sa faible dépendance à l'ordre de la quadrature. En revanche, DAE-QMOM résolu par *Dassl* perd de son intérêt au-delà de 3 points de quadrature. On conclut ainsi que *Dassl* est beaucoup plus rapide (35 fois d'après les figures 3.11 et 3.14) pour des cas simples ou des cas où le taux de coagulation est faible. Pour des cas extrêmes où la concentration en particules est divisée par 2 en moins d'une minute et que l'on suit l'évolution des moments sur un temps long, elle devient plus coûteuse que PD-QMOM (3 à 15 fois d'après la figure 3.16) pour $N_q > 3$. Cela est dû au nombre élevé de pas de temps utilisés par la méthode DAE-QMOM, qui découle de la variation très rapide de la concentration. En remettant ces résultats dans le contexte de futures simulations CFD de situations réelles, la méthode DAE-QMOM par *Dassl* est préférée car la concentration locale sera rarement, voire jamais, de 10^8 \#.cm^{-3} , ce qui entraînera des variations raisonnables de la concentration et donc des temps de calcul très faibles. On rappelle également que seulement 3 points de quadrature seront utilisés dans la majorité des cas. Nous avons simulé ici un cas extrême afin de faire apparaître les limites de la résolution du bilan de population par le solveur *Dassl*, qui peut nécessiter l'utilisation de pas de temps faibles. Néanmoins sa robustesse, sa facilité d'implémentation et sa rapidité dans un contexte appliqué nous orientent naturellement vers l'utilisation de cette méthode pour résoudre l'équation de coagulation écrite en moments.

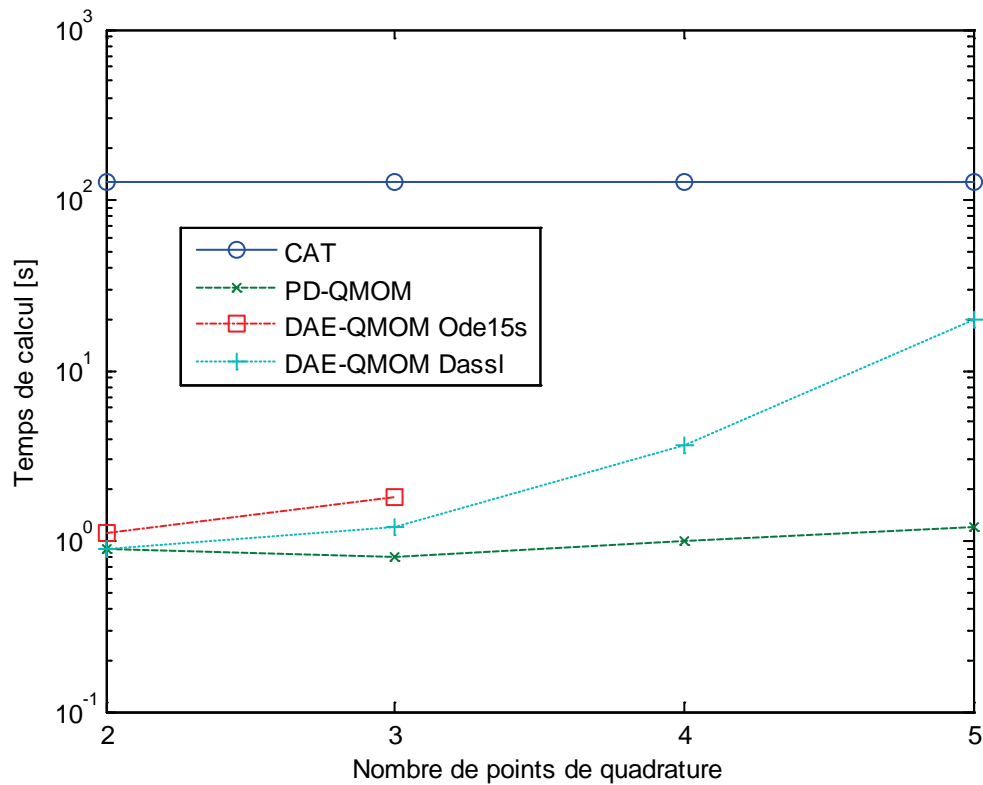


Figure 3.16 Temps de calcul, en fonction de l'ordre de la quadrature des moments, issus de différentes méthodes numériques pour le noyau de coagulation (3.59) et une distribution initiale log-normale

Après vérification et comparaison de quelques méthodes numériques de référence, la prochaine section est consacrée à la mise en évidence de la propriété d'autosimilarité des solutions de l'équation de coagulation.

3.4. Autosimilarité des solutions

Grâce à la méthode des classes, qui autorise l'accès à la distribution granulométrique à chaque instant, il est possible d'observer qu'une distribution monomodale ne dérive que très peu de sa forme initiale par coagulation. En effet, seuls la concentration totale, le diamètre moyen et l'écart-type sont modifiés par un facteur d'échelle, mais l'aspect général de la distribution est conservée : c'est la propriété d'autosimilarité (Hidy, 1965, Swift et Friedlander, 1964). Sur la figure 3.17, nous avons représenté l'évolution d'une granulométrie initialement log-normale par coagulation purement Brownienne sur 1000 secondes. On remarque effectivement la diminution de la concentration totale, l'augmentation du diamètre moyen et le

maintien de la forme générale de la distribution, bien qu'elle devienne très légèrement asymétrique, se rapprochant ainsi des caractéristiques d'une loi Beta d'Euler (tableau 2.4).

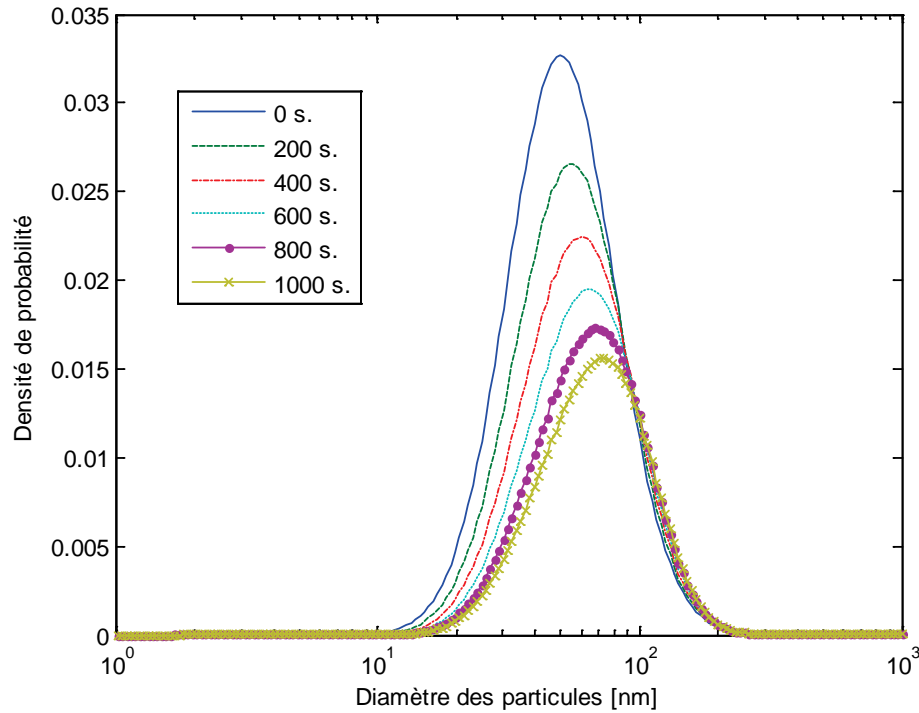


Figure 3.17 Evolution d'une distribution granulométrique initialement log-normale par coagulation sur 1000 secondes

De manière conventionnelle dans le formalisme de l'autosimilarité, on adimensionne la distribution granulométrique à partir de la concentration totale et du volume total de particules selon :

$$\begin{cases} \eta_v = \frac{M_0(t)}{M_3(t)} v \\ \Phi(\eta_v) = \frac{M_3(t)}{M_0^2(t)} n(v, t) \end{cases} \quad (3.66)$$

ce qui devient, exprimé en fonction de la taille des particules :

$$\begin{cases} \eta_L = \left(\frac{M_0(t)}{M_3(t)} \right)^{1/3} L \\ \Phi(\eta_L) = \left(\frac{M_3(t)}{M_0^4(t)} \right)^{1/3} n(L, t) \end{cases} \quad (3.67)$$

La figure 3.18 correspond aux mêmes distributions que sur la figure 3.17, mais elles sont représentées en fonction des variables autosimilaires η_L et $\Phi(\eta_L)$. On constate que les distributions adimensionnées sont proches les unes des autres quel que soit l'instant considéré. Un certain laps de temps est néanmoins nécessaire pour stabiliser la forme de la distribution. Dans notre exemple, elle devient clairement invariable à partir de 600 secondes.

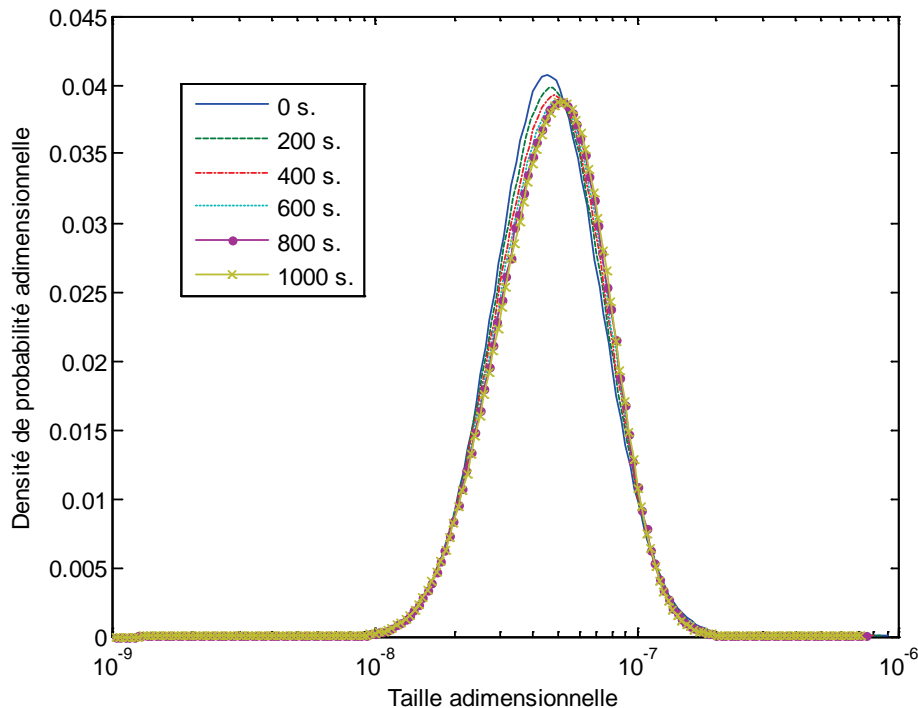


Figure 3.18 Evolution d'une distribution granulométrique initialement log-normale par coagulation sur 1000 secondes après normalisation autosimilaire

Plusieurs travaux ont consisté à établir une équation de coagulation en fonction de la distribution autosimilaire pour des noyaux particuliers. Par exemple, Friedlander et Wang (1966) ont proposé une équation pour la coagulation Brownienne en régime continu exprimée en η_v et $\Phi(\eta_v)$, puis Lai *et al.* (1972) ont obtenu une équation équivalente pour le régime Brownien moléculaire. A partir de la distribution autosimilaire, on peut procéder au changement de variables inverse à (3.66) et (3.67), puis remonter à la granulométrie réelle à un instant donné grâce à la connaissance d'un nombre très réduit de moments. Il s'agit donc d'une combinaison d'une méthode des moments d'ordre faible et de la méthode de reconstruction des densités de probabilité présumées. Par exemple, 3 moments sont suffisants pour reconstruire une distribution log-normale, comme on l'a vu dans le chapitre 2. Par conséquent,

pour accéder directement à l'état d'un aérosol à un instant déterminé, il n'est pas nécessaire de calculer ses états intermédiaires, contrairement à l'approche de résolution du bilan de population.

Bien que cette propriété soit intéressante pour la compréhension du mécanisme de coagulation, le verrou majeur des modèles réduits qui en découlent est l'impossibilité de connaître l'état de l'aérosol pendant la période transitoire précédant l'autosimilarité. En effet, dans notre exemple (Figure 3.18), la distribution n'est pas tout à fait autosimilaire pendant les 600 premières secondes, pour lesquelles un modèle réduit basé sur la propriété d'autosimilarité ne pourra fournir aucune information. De plus, l'autosimilarité est observée en coagulation pure, mais pas lorsque d'autres phénomènes comme le dépôt interviennent. C'est pourquoi les méthodes de résolution numérique du bilan de population restent nécessaires.

Même si la méthode de résolution numérique du bilan de population et la forme du noyau de coagulation jouent des rôles extrêmement importants dans la modélisation de la coagulation, il reste à vérifier que l'approche retenue permet de reproduire de manière efficace le comportement d'un aérosol de nanoparticules. Il convient donc de confronter le modèle aux résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

3.5. Validation du modèle de coagulation

Peu d'expériences de coagulation de nanoparticules, sous l'action du mouvement Brownien et de la turbulence, sont référencées dans la littérature. Parmi celles disponibles, plusieurs contraintes en éliminent à une grande partie. Tout d'abord, le modèle de coagulation présenté jusqu'ici étant 0D, il permet seulement d'accéder à l'évolution temporelle d'un aérosol réparti de manière homogène dans le fluide. On retient donc uniquement les configurations telles que les enceintes parfaitement mélangées ou les écoulements pistons en conduite. Il faut également qu'il n'y ait aucun autre phénomène contribuant à l'évolution de la granulométrie de l'aérosol de nanoparticules, ou que celui-ci soit clairement isolé. Selon ces critères, nous avons sélectionné quelques expériences qui nous semblaient être les plus pertinentes.

- Coagulation Brownienne de suies issues de fumées de Diesel dans une enceinte parfaitement mélangée

Il s'agit de l'expérience de Naumann (2003), également décrite dans Wentzel *et al.* (2003), qui a été exploitée afin d'évaluer le modèle COSIMA, pour « COMputer SIMulation of Aerosols ». Les particules sont générées par un moteur Diesel puis introduites dans une chambre cylindrique de 84 m³. Une hélice de 50 cm de diamètre, située en partie inférieure, mélange cette chambre avant le début des mesures à une vitesse de rotation de 360 tr.min⁻¹. La température ambiante (296 K) est contrôlée par climatisation et la pression atmosphérique (10⁵ Pa) est maintenue constante à l'aide d'un système composé d'un sac en téflon et d'une valve. La figure 3.19 montre un aperçu de ce dispositif expérimental.

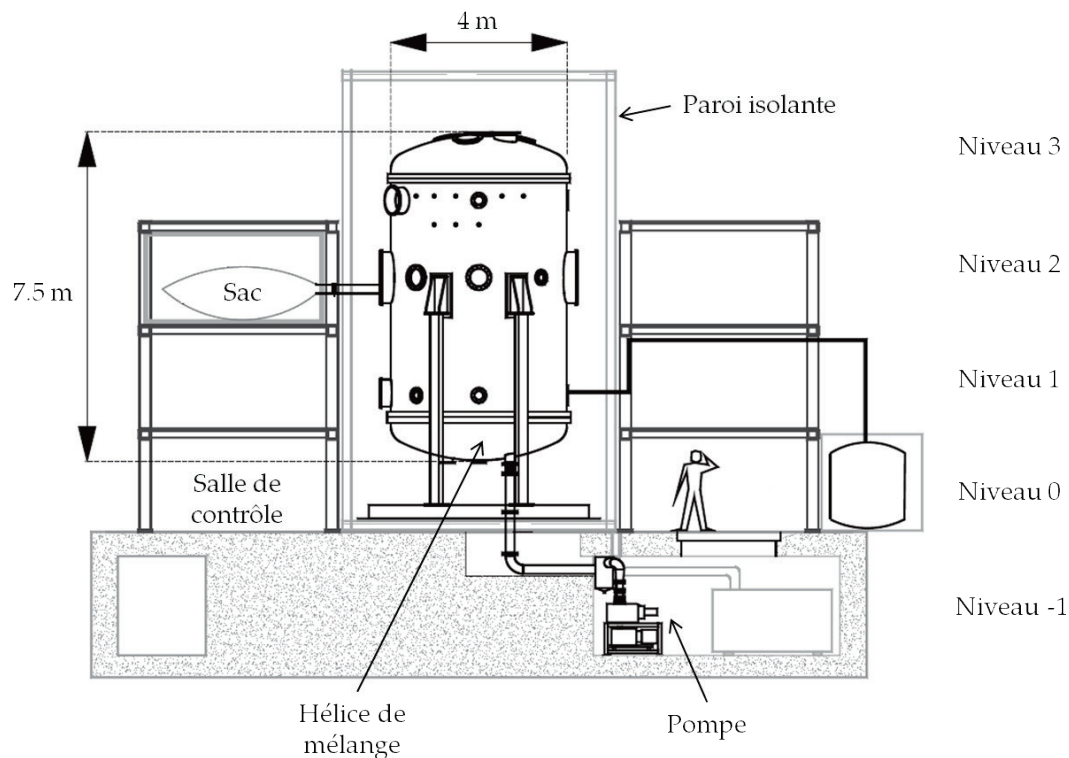


Figure 3.19 Dispositif expérimental de quantification de l'agrégation des suies issues de fumées de moteur Diesel. Source : Saathoff *et al.* (2003)

La granulométrie est mesurée à différents instants grâce à un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et la concentration totale est obtenue à l'aide d'un CNC (Condensation Nuclei Counter). Ces appareils seront décrits plus particulièrement dans le chapitre 5 qui est axé sur la caractérisation expérimentale d'un écoulement

diphase air-nanoparticules. Une analyse de clichés de MET (Microscopie Electronique à Transmission) par les auteurs a permis de déduire les paramètres morphologiques des agrégats dont le modèle est fortement dépendant. Le tableau 3.1 regroupe les paramètres utilisés dans nos simulations, issus des informations fournies par Naumann (2003) et la figure 3.20 présente une visualisation d'agrégats de fumées de Diesel.

Tableau 3.1 Paramètres utilisés dans les simulations numériques selon les valeurs expérimentales de Naumann (2003)

Paramètre	Valeur
Diamètre des monomères	27 nm
Dimension fractale	2.1
Concentration initiale	$1.4 \times 10^4 \text{ \#.cm}^{-3}$
Diamètre moyen initial	200 nm
Masse volumique des particules	1700 kg.m^{-3}

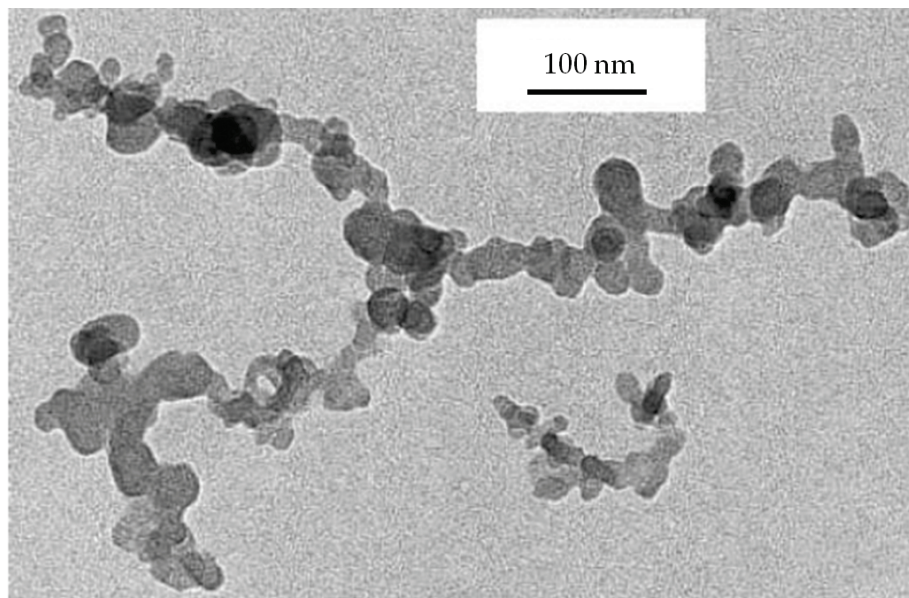


Figure 3.20 Exemple d'agrégats présents dans les fumées de moteur Diesel, vus au Microscopie Electronique à Transmission (MET). Source : Wentzel *et al.* (2003)

Le tableau 3.1 et la figure 3.20 montrent que les suies générées par le moteur Diesel sont clairement des agrégats nano-structurés. On remarque également que la concentration initiale en particules n'est pas très élevée, ce qui va nécessiter un temps de séjour de l'aérosol assez long dans l'enceinte de manière à obtenir un taux de

coagulation suffisant. La concentration et la granulométrie de l'aérosol ont donc été suivies pendant 2700 minutes, soit 45 heures. Nous avons représenté sur la figure 3.21 les résultats expérimentaux de Naumann (2003) ainsi que nos résultats numériques. Il s'agit de l'évolution de la concentration totale qui décroît par coagulation des nanoparticules. On constate que le modèle parvient à décrire correctement la tendance et la cinétique globale de la coagulation. En effet la concentration obtenue par simulation numérique au bout de 2700 minutes est très proche de celle mesurée avec le SMPS. Le modèle semble néanmoins sous-estimer légèrement la concentration totale, autrement dit surestimer les effets de la coagulation. Compte tenu de la dispersion des mesures expérimentales, qui peuvent varier de 20 % d'un appareil à un autre comme le montre la figure 3.21, on considère que le modèle fournit des résultats satisfaisants dans cette configuration.

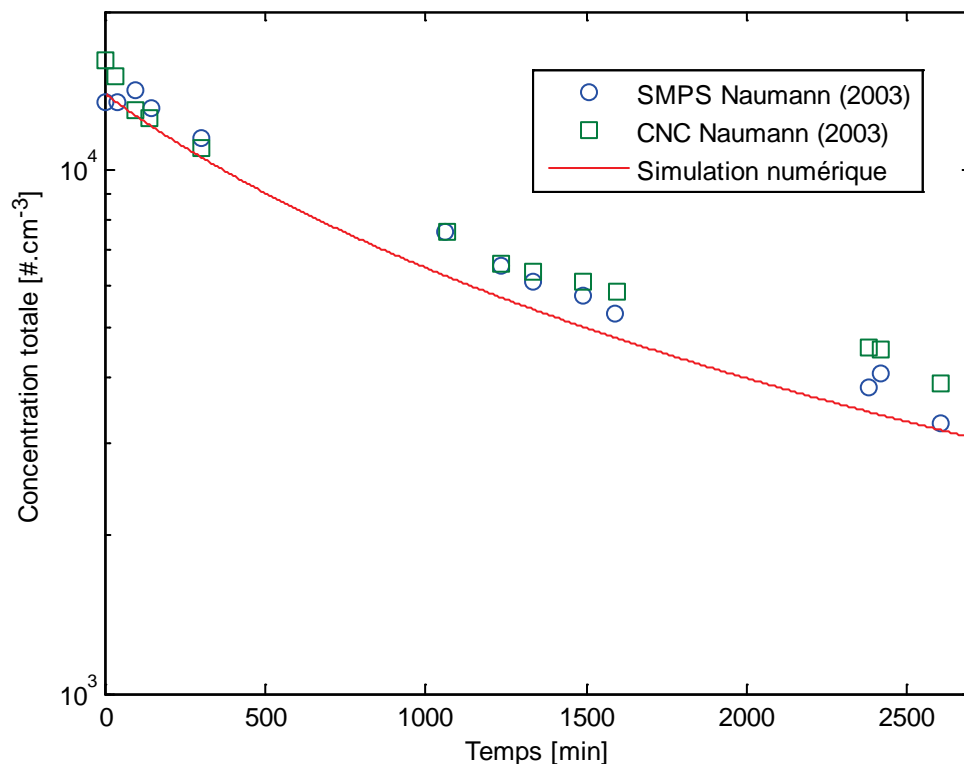


Figure 3.21 Comparaison de l'évolution de la concentration mesurée par un CNC et un SMPS selon Naumann (2003) avec celle obtenue par simulation numérique

- Coagulation Brownienne de nanoparticules de $NaCl$ dans une enceinte parfaitement mélangée

Nous nous référons aux travaux de Kim *et al.* (2003) qui ont étudié le phénomène de coagulation de manière expérimentale. Des nanoparticules de $NaCl$ sont générées dans une chambre cylindrique de 0.17 m^3 par un nébuliseur à partir d'une solution saline. L'état de charge électrique de l'aérosol est mis à l'équilibre de Boltzmann grâce à un neutraliseur. Une hélice de 10 cm de diamètre située au centre de la chambre homogénéise l'aérosol avant le début des mesures. Un aperçu du dispositif expérimental utilisé par Kim *et al.* (2003) est présenté sur la figure 3.22.

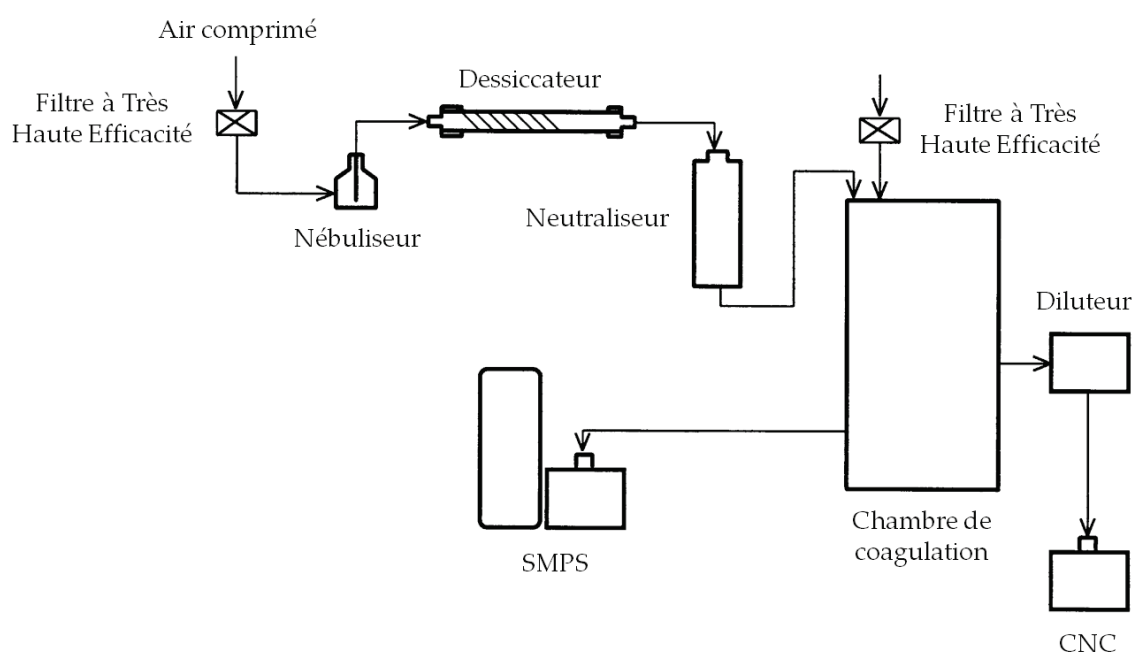


Figure 3.22 Dispositif expérimental pour l'étude de la coagulation Brownienne de nanoparticules de $NaCl$. Source : Kim *et al.* (2003)

La granulométrie et la concentration totale sont mesurées respectivement par un SMPS et un CNC. Dans les enceintes fermées de petite taille, le dépôt peut être significatif. C'est pourquoi Kim *et al.* (2003) ont d'abord mesuré la vitesse de dépôt pour une concentration faible de $10^3 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$ à laquelle la coagulation joue un rôle négligeable sur l'évolution de la granulométrie de l'aérosol. Les mesures des taux de coagulation ont ensuite été réalisées à des concentrations de l'ordre de $10^6 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$. La contribution du dépôt peut alors être retranchée en faisant l'hypothèse classique que le nombre de particules déposées à la paroi est proportionnel à la concentration dans l'enceinte.

Notons en revanche qu'aucune information sur la morphologie des agrégats n'est fournie par les auteurs. Les paramètres manquants ont été choisis de manière à se rapprocher au mieux des résultats expérimentaux, ce qui mène à une dimension fractale de 2.3 et un diamètre de monomères correspondant à 20 % du diamètre moyen. Cette expérience ne peut donc pas constituer une validation en tant que telle puisque certains paramètres doivent être déterminés arbitrairement. Nous pouvons tout de même vérifier que la cinétique de coagulation est correctement respectée, sachant que les mêmes paramètres morphologiques seront utilisés pour l'ensemble des situations testées.

De nombreuses configurations sont d'ailleurs proposées par Kim *et al.* (2003), pour des diamètres moyens initiaux variant de 24 à 115 nm et des concentrations initiales de 6.5×10^5 à 1.23×10^6 $\#.cm^{-3}$. Le tableau 3.2 présente l'ensemble des mesures expérimentales, ainsi que la concentration finale que nous avons obtenue par simulation numérique. On constate un très bon accord entre la concentration finale mesurée et la concentration finale simulée. Il faut cependant nuancer ces résultats. En effet la durée sur laquelle les mesures ont été effectuées est plutôt courte (autour de 3 minutes) donc la concentration n'est réduite que de 20 à 30 %. C'est pourquoi il est assez facile dans cette situation de retrouver des concentrations finales numériques proches des concentrations expérimentales. On peut également observer que l'écart n'est pas systématique : dans certains cas, les simulations surestiment la concentration finale par rapport à celle mesurée et dans d'autres cas elles la sous-estiment.

Tableau 3.2 Comparaison des concentrations obtenues expérimentalement et numériquement après la durée indiquée

Diamètre moyen [nm]	Ecart-type géom.	Durée [s]	Concentration initiale [$\#.cm^{-3}$]	Concentration exp. finale [$\#.cm^{-3}$]	Concentration num. finale [$\#.cm^{-3}$]
24	1.58	178	650 000	506 000	504 000
30	1.60	181	680 000	526 000	528 000
45	1.60	186	880 000	657 000	667 000
50	1.62	188	1 230 000	847 000	857 000
60	1.59	190	1 100 000	799 000	817 000
75	1.63	180	1 130 000	858 000	868 000
80	1.63	185	1 180 000	910 000	900 000
95	1.56	182	980 000	804 000	803 000

105	1.58	193	1 050 000	861 000	848 000
115	1.59	184	1 150 000	945 000	930 000

Kim *et al.* (2003) fournissent également l'évolution de la concentration totale pour 2 aérosols différents (50 nm et 115 nm) sur des durées plus importantes. Ces 2 cas sont représentés sur la figure 3.23 où la concentration est normalisée par sa valeur initiale. Ici encore, le modèle semble très bien reproduire l'évolution de la concentration totale de l'aérosol, cette fois-ci sur 2080 secondes, soit environ 35 minutes.

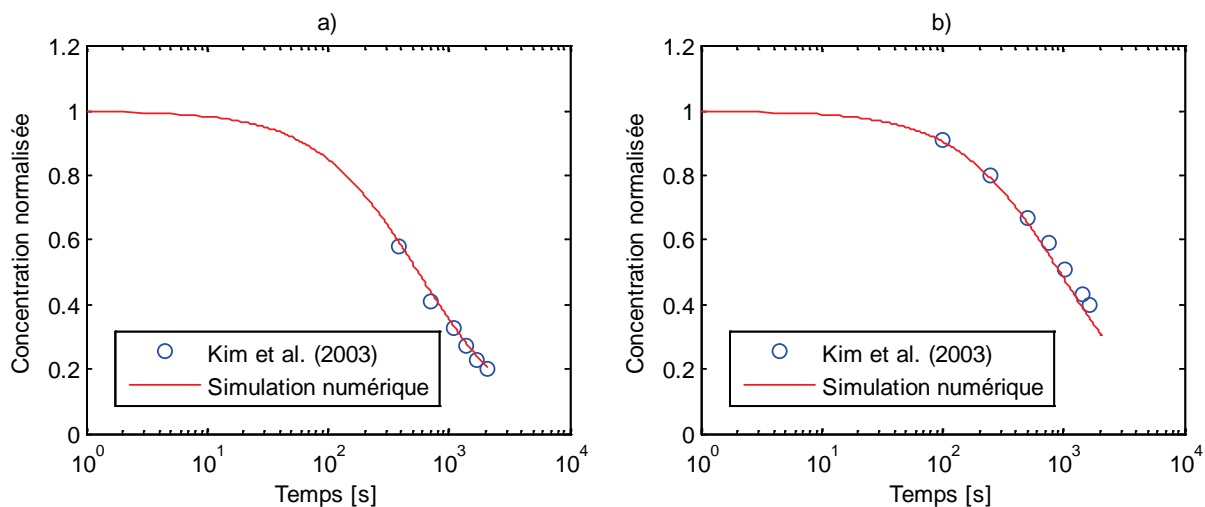


Figure 3.23 Evolution de la concentration totale, normalisée par sa valeur initiale, obtenue expérimentalement et numériquement sur 2080 secondes
a) Diamètre moyen initial de 50 nm b) Diamètre moyen initial de 115 nm

L'information la plus importante mesurée expérimentalement est la granulométrie obtenue par le SMPS à différents instants, pour un diamètre moyen initial de 50 nm. Dans ce cas c'est la méthode des densités de probabilité présumées qui a été utilisée pour reconstruire la distribution à partir des moments avec une loi log-normale. La comparaison entre les distributions mesurées et les distributions obtenues par la méthode des moments sont tracées jusqu'à 2080 secondes sur la figure 3.24. Globalement les distributions issues de la simulation numérique sont en accord avec celles mesurées, mais on constate que le modèle a tendance à surestimer le diamètre moyen de l'aérosol. Comme nous avons vu que la concentration totale était correctement simulée, l'écart observé est attribué à la définition des diamètres. En effet, le diamètre utilisé par Kim *et al.* (2003) n'est pas clairement défini, ils semblent avoir considéré les agrégats comme sphériques, ce qui se traduit par une égalité entre les diamètres de mobilité électrique et les diamètres équivalents en volume, biaisant

ainsi la représentation des résultats. On voit que le phénomène s'accroît au fur et à mesure de l'aggrégation, ce qui laisse supposer une légère variation de la dimension fractale, bien qu'elle ait été choisie constante dans nos simulations.

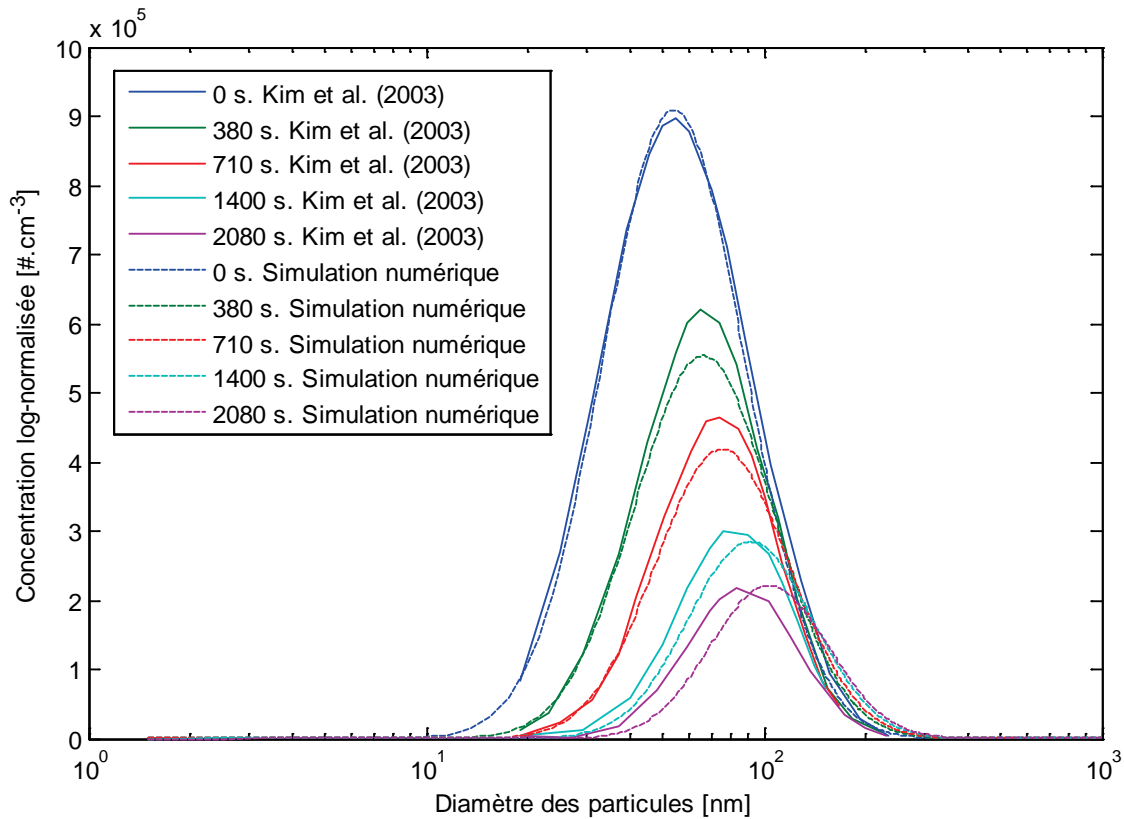


Figure 3.24 Evolution de la granulométrie obtenue expérimentalement et numériquement sur 2080 secondes pour un diamètre moyen initial de 50 nm

- Coagulation Brownienne et turbulente de nanoparticules de *NaCl* dans une enceinte parfaitement mélangée

L'expérience de Kim *et al.* (2006) dont il est question dans ce paragraphe est similaire à celle de Kim *et al.* (2003), mis à part que l'enceinte est agitée par une hélice en rotation pendant les mesures. Plusieurs vitesses de rotation de l'hélice, correspondant à différents niveaux d'agitation, ont été testées : 0, 300, 500 et 700 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette configuration permet d'étudier les effets de la coagulation à la fois Brownienne et turbulente sur un nano-aérosol de *NaCl*. Le cas où l'hélice est à l'arrêt est similaire à Kim *et al.* (2003), il sert de référence de coagulation Brownienne pure afin d'observer ensuite les effets de la turbulence.

C'est justement la caractérisation de la turbulence qui pose problème ici pour une validation rigoureuse de la coagulation. En effet, seul un paramètre relié à l'échelle de temps de Kolmogorov a été estimé en fonction de la vitesse de rotation de l'hélice, mais le coefficient de proportionnalité reste à déterminer arbitrairement. Dans le but de quantifier le niveau de turbulence dans l'enceinte, Kim *et al.* (2006) ont ajusté un paramètre k_e sur les courbes de dépôt théoriques pour une concentration initiale de 10^6 \#.m^{-3} , autrement dit lorsque le phénomène de coagulation est négligeable. Ce paramètre est relié à l'échelle de temps de Kolmogorov selon Crump et Seinfeld (1981) par $k_e = \alpha/\tau_K$, où α est une constante. Nous devons donc choisir α afin d'obtenir des valeurs réalistes de l'échelle de Kolmogorov. Pour cela, la première étape a été l'évaluation du taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente d'après le dispositif expérimental par $\varepsilon = u^3/r$, où r est le rayon de l'hélice et u est sa vitesse de rotation périphérique. L'ordre de grandeur de l'échelle de temps de Kolmogorov, définie par $\tau_K = \sqrt{\nu_f/\varepsilon}$, est obtenue autour de 10^{-4} selon la vitesse de rotation de l'hélice. Ainsi, nous avons choisi le paramètre caractéristique de la turbulence, supposée homogène et isotrope, tel que :

$$\tau_K = \frac{4 \times 10^{-7}}{k_e}, \quad (3.68)$$

où k_e est le paramètre estimé par Kim *et al.* (2006) dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 3.3 pour les différents régimes testés.

Tableau 3.3 Paramètre caractéristique de la turbulence estimé par Kim *et al.* (2006) et échelle de temps de Kolmogorov en fonction de la vitesse de rotation de l'hélice

Vitesse de rotation [tr.min ⁻¹]	0	300	500	700
k_e [s ⁻¹]	0	9.5×10^{-3}	2.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}
τ_K [s]	∞	4.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.3×10^{-5}

Tous les autres paramètres étant identiques aux simulations de coagulation Brownienne pure, on peut tracer l'évolution de la concentration totale et du diamètre moyen normalisés par leurs valeurs initiales en fonction du temps. Les figures 3.25 et 3.26 représentent les résultats numériques et expérimentaux sur 2000 secondes pour différents niveaux d'agitation et un diamètre moyen initial de 50 nm.

On retrouve la même tendance que précédemment, c'est-à-dire que la concentration totale est correctement simulée, mais des divergences qui augmentent au cours du temps apparaissent sur les diamètres moyens, laissant apparaître une tendance à la saturation. Ces divergences posent à nouveau la question du calcul du diamètre moyen par Kim *et al.* (2006). Malgré tout, l'écart relatif entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux n'excède pas 15 %, comme on peut le voir sur la figure 3.26, ce qui reste satisfaisant compte tenu des incertitudes sur les mesures expérimentales.

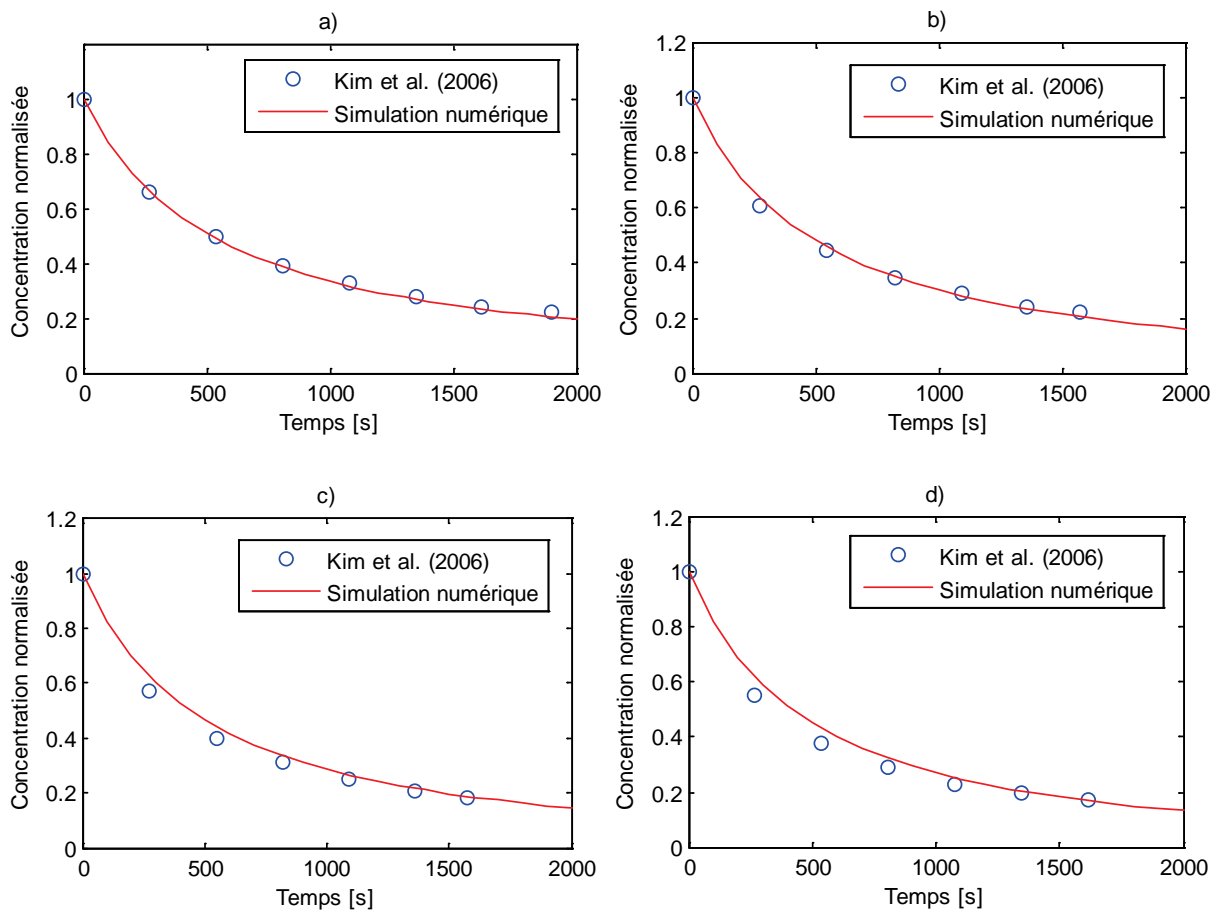


Figure 3.25 Evolution de la concentration totale, normalisée par sa valeur initiale, obtenue expérimentalement et numériquement sur 2000 secondes

a) 0 tr.min⁻¹ b) 300 tr.min⁻¹ c) 500 tr.min⁻¹ d) 700 tr.min⁻¹

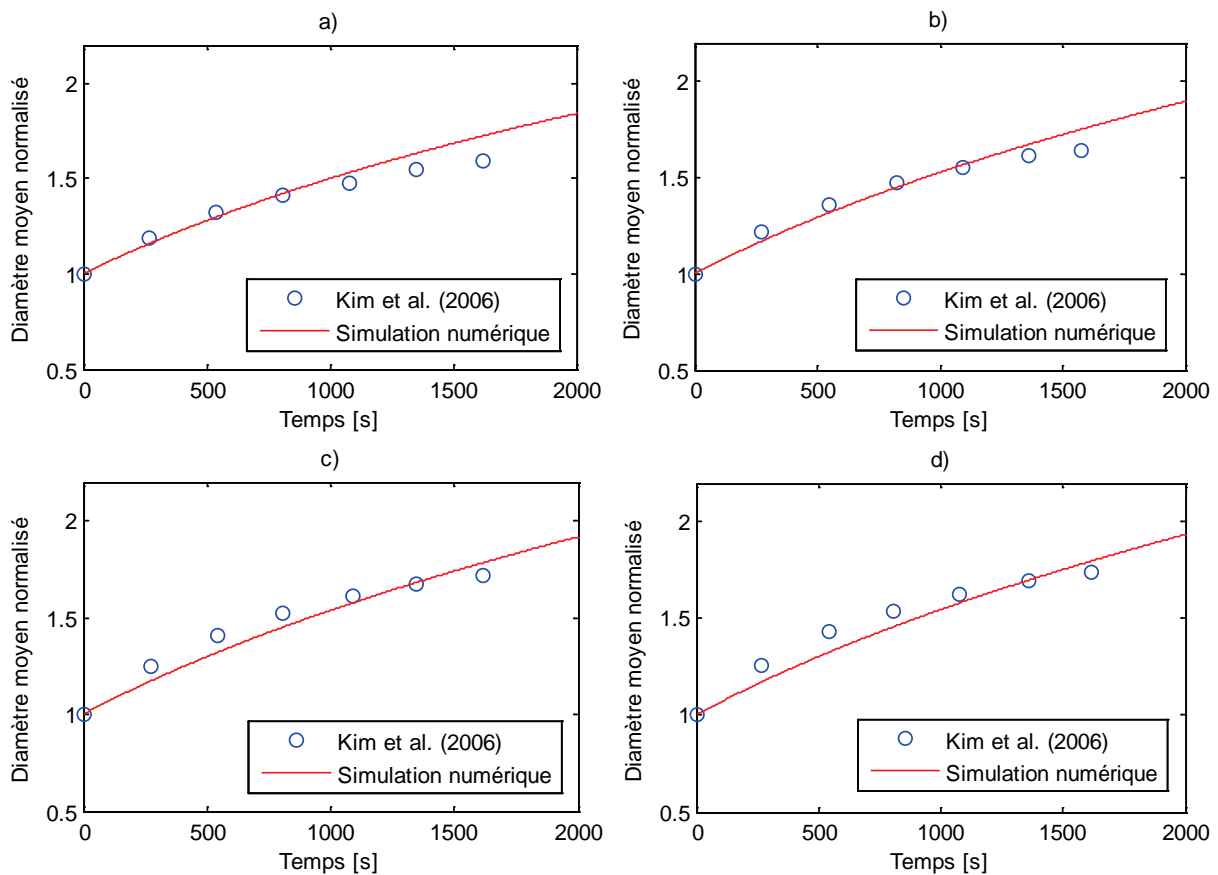


Figure 3.26 Evolution du diamètre moyen, normalisé par sa valeur initiale, obtenu expérimentalement et numériquement sur 2000 secondes
 a) 0 tr.min⁻¹ b) 300 tr.min⁻¹ c) 500 tr.min⁻¹ d) 700 tr.min⁻¹

- Evolution temporelle d'un nano-aérosol de Pt dans une enceinte parfaitement mélangée, ventilée et initialement propre

L'expérience proposée par Seipenbusch *et al.* (2008) est proche de celles présentées précédemment. En effet, le dispositif expérimental schématisé sur la figure 3.27 indique que les nanoparticules sont injectées dans une enceinte de 2 m³ mélangée par une hélice. La granulométrie et la concentration sont mesurées régulièrement grâce à un SMPS et un CNC. La différence est que la chambre est initialement propre et que les mesures sont réalisées dès l'injection des nanoparticules. Ainsi, l'aérosol est introduit continuellement dans l'enceinte à un débit de 5 L.min⁻¹ et ce même débit est extrait à l'aide d'une pompe. L'homogénéité de la chambre a été contrôlée grâce à plusieurs prélèvements en différents endroits.

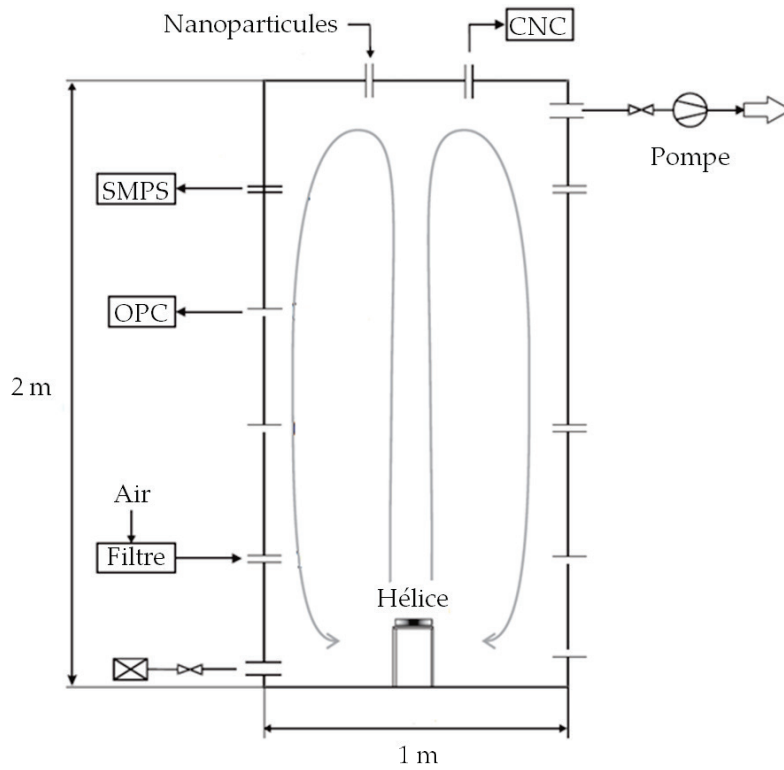


Figure 3.27 Dispositif expérimental utilisé par Seipenbusch *et al.* (2008) afin d'étudier la coagulation d'un nano-aérosol de Pt

Les paramètres utilisés dans nos simulations numériques sont présentés dans le tableau 3.4. La source est prise en compte en ajoutant un terme d'émission constitué des moments de la granulométrie de la source et du débit volumique entrant. Un terme d'extraction est également ajouté pour tenir compte du débit de ventilation. L'équation de bilan de population qui a été résolue est donc la suivante :

$$\frac{dM_k}{dt} = \frac{dM_k}{dt} \Big|_{coag.} + (M_{k,s} - M_k) \frac{Q_s}{V}, \quad (3.69)$$

où $dM_k/dt|_{coag.}$ est le terme de coagulation obtenu par résolution du système (3.24), $M_{k,s}$ sont les moments de la distribution granulométrique de la source, M_k sont les moments de la distribution granulométrique courante dans l'enceinte, Q_s représente le débit de ventilation et V le volume de l'enceinte.

Les caractéristiques de la source sont données par Seipenbusch *et al.* (2008), mais là encore, la morphologie des agrégats de nanoparticules n'a pas été entièrement investiguée, ce qui rend impossible une validation stricte du modèle à partir de cette expérience. Sur une image MET réalisée par les auteurs, on peut tout de même voir

que les nanoparticules de *Pt* forment des agrégats très étendus, ce qui tend à choisir une dimension fractale faible.

Tableau 3.4 Paramètres utilisés dans les simulations numériques de l'expérience de Seipenbusch *et al.* (2008)

Paramètre	Valeur
Diamètre des monomères	1.4 nm
Dimension fractale	1.7
Concentration à l'émission	$2 \times 10^6 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$
Diamètre moyen des particules à l'émission	7 nm
Masse volumique des particules	21450 kg.m ⁻³
Débit de la source	5 L.min ⁻¹

Nous proposons de comparer l'évolution de la concentration totale au cours du temps obtenue par les mesures de Seipenbusch *et al.* (2008) et par simulation numérique sur la figure 3.28. Dans cette configuration, les résultats sont assez satisfaisants car l'aspect général de l'évolution de la concentration est correctement respecté. En revanche, on constate un léger retard pour atteindre la concentration maximale dans la simulation numérique (50 min) par rapport à l'expérience (30 min). La transition qui est observée avant d'atteindre la concentration maximale est également beaucoup plus progressive dans la simulation que dans l'expérience. Le modèle parvient tout de même à reproduire les différents régimes observés expérimentalement :

- une phase de 0 à 30-50 min pour laquelle la concentration est trop faible pour que la coagulation joue un rôle significatif. Elle continue donc d'augmenter grâce à l'émission de nouvelles nanoparticules par la source,
- la phase de 30-50 à 200 min pendant laquelle le processus de coagulation est plus rapide que l'émission, ce qui fait diminuer la concentration totale,
- la phase de 200 à 250 min, où la concentration se stabilise par compétition entre coagulation et émission.

Comme on l'a évoqué, cette expérience ne peut pas constituer une validation du modèle de coagulation puisque certains paramètres ne sont pas connus. Nous avons tout de même pu vérifier la capacité du modèle à simuler la dynamique d'un aérosol dans une enceinte continuellement alimentée par une source constante de nanoparticules.

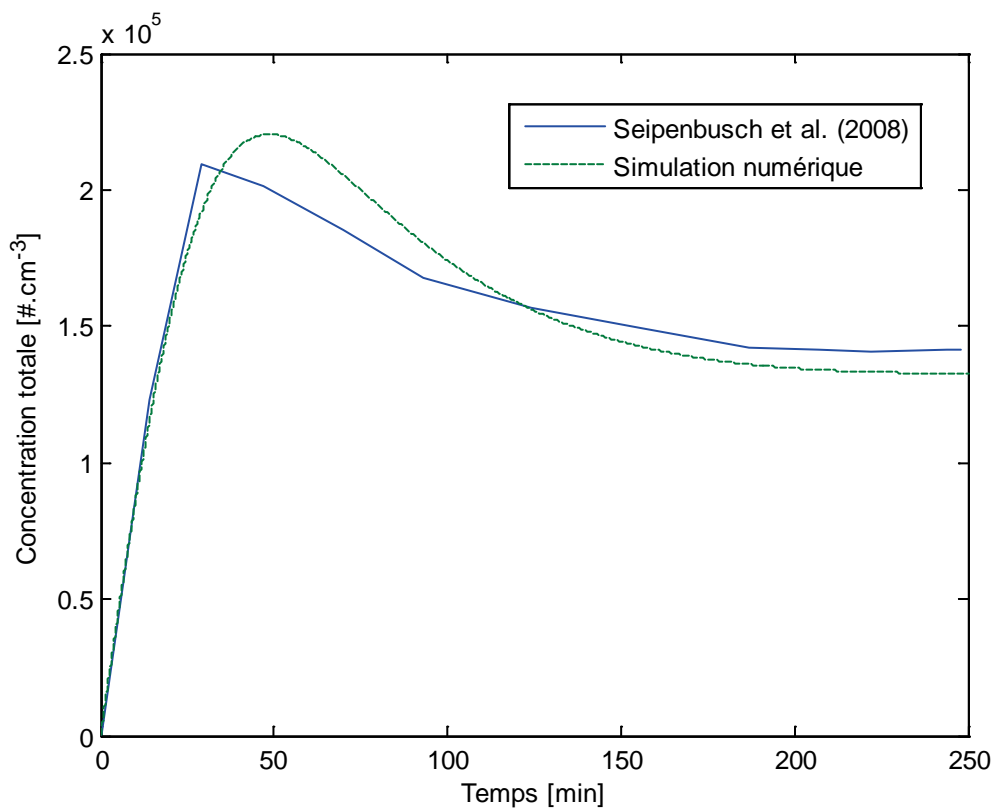


Figure 3.28 Comparaison de l'évolution de la concentration mesurée par Seipenbusch *et al.* (2008) avec celle obtenue par simulation numérique

- Emissions pulsées de nanoparticules d'*Au* dans une enceinte ventilée

Il s'agit de l'expérience de Koivisto *et al.* (2012) réalisée sur un dispositif similaire à celui de Seipenbusch *et al.* (2008). La différence se situe dans le fait que l'émission de nanoparticules n'est plus constante mais pulsée. Plus précisément, les nanoparticules d'*Au* sont injectées dans la chambre pendant 135 secondes, suivi de 405 secondes d'attente, ce cycle étant répété 6 fois avant de stopper définitivement l'émission. L'enceinte est ventilée et elle est considérée comme parfaitement mélangée. Cette fois les auteurs estiment que le dépôt joue un rôle significatif et doit être pris en compte. En résumé, le modèle doit contenir un terme de dépôt, un terme d'émission, un terme d'extraction et un terme de coagulation. Dans ce chapitre, le dépôt n'a pas encore été exprimé en moments, ce qui rend impossible la comparaison entre le modèle actuel et les résultats expérimentaux. En effet, celui-ci dépend fortement de la taille des particules donc il ne peut pas être directement écrit en moments. Nous proposons d'utiliser la méthode des classes CAT, pour laquelle le calcul du dépôt est explicite, fournissant des résultats identiques à la méthode des moments avec un

coût de calcul plus élevé. Le modèle devient alors équivalent à celui proposé par Koivisto *et al.* (2012), tel que :

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{dn_i}{dt}\Big|_{coag.} + (n_{i,s} - n_i) \frac{Q_s}{V} - \frac{dn_i}{dt}\Big|_{dépôt} , \quad (3.70)$$

où $dn_i/dt|_{coag.}$ est le terme de coagulation obtenu par résolution du système (3.9), $n_{i,s}$ est la concentration en particules de taille L_i de la source, n_i est la concentration en particules de taille L_i dans l'enceinte et $dn_i/dt|_{dépôt}$ est le flux de particules déposées calculé à partir de $V_d^+(L_i)$, qui est la vitesse de dépôt donnée par l'équation (2.61) avec les coefficients de Wood (1981). Ici encore, les paramètres morphologiques ont été fixés arbitrairement. On remarque que c'est une difficulté récurrente pour la validation de notre modèle de coagulation. Nous avons néanmoins représenté, sur la figure 3.29, l'évolution de la concentration totale dans l'enceinte, alimentée par une émission pulsée de nanoparticules. Les résultats numériques sont assez proches des résultats expérimentaux, sous contrainte de choisir des paramètres morphologiques adaptés (diamètre des monomères de 3 nm et dimension fractale de 2.2).

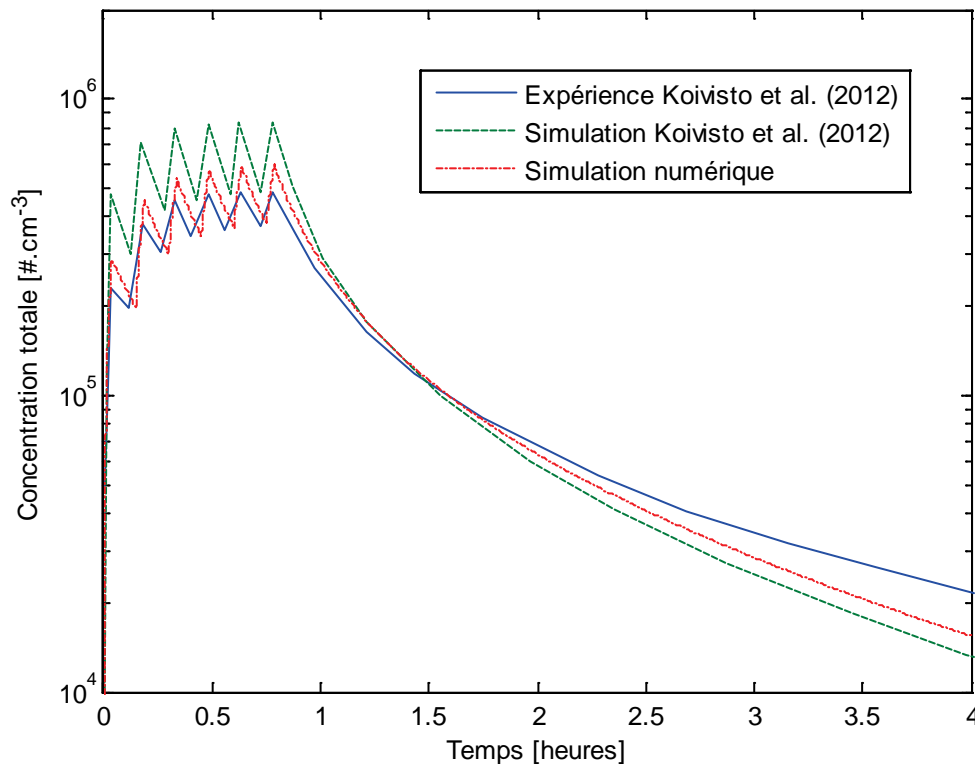


Figure 3.29 Comparaison de l'évolution de la concentration mesurée par Koivisto *et al.* (2012) avec celle obtenue par simulation numérique

Dans cette section nous avons mis en évidence plusieurs lacunes concernant les travaux expérimentaux de la littérature. Pour la coagulation Brownienne de nanoparticules, l'analyse morphologique complète des agrégats a été rarement réalisée, à part dans Naumann (2003). C'est un problème pour obtenir une validation stricte du modèle de coagulation des nanoparticules car les résultats sont fortement dépendants de ces paramètres. Concernant la coagulation sous l'effet de l'agitation turbulente, l'expérience de Kim *et al.* (2006) soulève de nombreuses questions quant à la caractérisation de la turbulence du fluide dans une enceinte fermée et mélangée à l'aide d'une hélice. On peut néanmoins constater que les simulations numériques sont capables de reproduire au minimum la tendance relevée expérimentalement, voire même, lorsque la dimension fractale et le diamètre des monomères ont été évalués, de suivre avec un très bon accord l'évolution de la concentration totale due au phénomène de coagulation.

3.6. Conclusion

Le chapitre 3 a eu pour objectif de présenter un modèle de coagulation Brownienne et turbulente valable pour les nanoparticules et les agrégats nano-structurés. Tout d'abord, l'approche du bilan de population a été retenue pour son efficacité démontrée dans la littérature, mais cette efficacité est atteinte à condition d'utiliser une méthode de résolution numérique adaptée. L'écriture du bilan de population en moments permet dans un premier temps de réduire fortement le nombre d'équations à résoudre simultanément. Elle est donc préférée même si elle nécessite des modèles de fermeture complémentaires.

Parmi les méthodes de résolution du bilan de population à une seule coordonnée interne, la méthode de quadrature des moments basée sur la résolution d'un système d'équations différentielles-algébriques (DAE-QMOM) s'est révélée pertinente pour notre application. La difficulté soulevée par les auteurs originaux est la stabilité de la résolution, qui peut-être corrigée en fournissant au solveur la matrice de Jacobi analytique. Cette matrice étant difficilement accessible dans des cas réalistes, nous avons proposé de résoudre le système DAE par le solveur *Dasgl*, basé sur une version beaucoup plus performante des formules de différentiation numérique que le solveur *Ode15s* utilisé jusqu'à maintenant.

En marge de la technique numérique, il est essentiel de noter que toute la physique de la coagulation est incluse dans le noyau de coagulation qui doit être connu au préalable. Parmi les noyaux développés, beaucoup sont valables dans des cas limites, c'est-à-dire pour des gammes de tailles particulières restreintes. L'intérêt du noyau que nous avons retenu, puis amélioré, est la prise en compte des effets simultanés du mouvement Brownien, d'une turbulence homogène et isotrope ainsi que de la morphologie des agrégats.

A partir de la connaissance du noyau de coagulation, nous avons pu tester quelques méthodes numériques de référence. Les noyaux qui ne dépendent pas ou peu de la taille des particules ont d'abord servi de vérification, puis le noyau de coagulation le plus réaliste a permis d'évaluer ces méthodes dans leurs futures conditions d'utilisation. Toutes fournissent de très bons résultats, mais l'avantage est attribué à la méthode DAE-QMOM résolue par *Dassl* qui est très rapide dans la majorité des situations étudiées. Nous avons également mis en évidence la propriété d'autosimilarité des solutions de l'équation de coagulation. On constate simplement qu'après un certain temps, la distribution est invariable lorsqu'elle est adimensionnée par un facteur d'échelle. Des modèles réduits découlent de ce constat mais la difficulté reste de connaître la distribution granulométrique dans la phase transitoire qui précède l'autosimilarité. De plus cette propriété n'est pas observée pour des cas réalistes incluant le dépôt ou le transport de particules.

Enfin la dernière partie a consisté à valider le modèle de coagulation retenu. Bien que les premiers résultats soient très prometteurs, cette étape a permis de souligner quelques lacunes dans les travaux expérimentaux existants. En effet, la morphologie des agrégats est rarement investiguée, ce qui laisse un doute par rapport aux paramètres dont les résultats numériques dépendent directement. De plus, la caractérisation de la turbulence est délicate dans des enceintes considérées comme parfaitement mélangées. C'est pour cette raison que nous proposons un autre dispositif expérimental dans le chapitre 5, qui permettra de maîtriser davantage l'écoulement, et pour lequel nous pourrions caractériser la forme des agrégats. Le prochain chapitre, le 4^{ème}, traite de la modélisation du transport et du dépôt des nanoparticules en vue d'une implémentation dans un code de CFD.

Modélisation du transport et du dépôt d'agrégats

Ce chapitre propose une généralisation du bilan de population pour tenir compte, en plus de la coagulation décrite précédemment, du transport et du dépôt des particules. L'objectif final est de pouvoir suivre, par l'intermédiaire d'un code de CFD, la dynamique d'un aérosol de nanoparticules évoluant essentiellement par transport, dépôt et coagulation. L'approche retenue est d'abord présentée, puis son implémentation est vérifiée. Enfin, le modèle complet est évalué sur la base de résultats expérimentaux issus de la littérature.

4.1. Bilan de population généralisé

4.1.1. Equation de convection-diffusion

Comme cela a été discuté dans la partie 2.5, l'écoulement d'air sera toujours résolu par une approche RANS, avec le modèle de fermeture $k-\varepsilon$ « Realizable » de Shih *et al.* (1995). On suppose dans ce chapitre que l'écoulement monophasique de l'air est résolu et convergé, ce qui signifie que l'on connaît entre autres les statistiques de la pression, de la vitesse et de la turbulence de l'air. Nous avons vu que les particules pouvaient être transportées par l'écoulement moyen (phénomène de convection), ou se diffuser dans le fluide sous l'action du mouvement Brownien et de la turbulence (phénomènes de diffusion). Afin de suivre l'évolution de la phase dispersée, une approche naturelle consiste donc à résoudre une équation de convection-diffusion, à laquelle nous avons ajouté un terme source pour la coagulation. En l'exprimant dans un premier temps en fonction de la concentration, on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + U_i \frac{\partial n}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial n}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{coag.}, \quad (4.1)$$

où U_i est la vitesse du fluide, D_T est le coefficient de diffusion turbulente et $\partial n / \partial t \Big|_{coag.}$ représente le terme source dû à la coagulation. On remarque que la vitesse des particules est choisie égale à la vitesse du fluide, ce qui est justifié dans le cas des nanoparticules car leur temps de relaxation est très faible. On peut également noter que le coefficient de diffusion Brownienne n'intervient pas dans l'équation de

transport (4.1) car il a été montré (Nérisson, 2009), dans le cas du transfert d'aérosols dans des locaux ventilés, que la diffusion Brownienne est très inférieure à la diffusion turbulente au cœur de l'écoulement. La diffusion Brownienne est en revanche très influente près de la paroi et aura donc un rôle essentiel sur le dépôt.

Une autre hypothèse qui a permis d'obtenir l'expression (4.1) est l'isotropie du coefficient de diffusion turbulente, très souvent utilisée en modélisation de la dynamique des aérosols. Celui-ci s'écrit alors en fonction du nombre de Schmidt turbulent Sc_T et de la viscosité turbulente $\nu_{f,T}$ auxquels on accède après résolution de la phase fluide :

$$D_T = \frac{\nu_{f,T}}{Sc_T}, \quad (4.2)$$

avec $\nu_{f,T} = C_\mu k^2 / \varepsilon$. Le nombre de Schmidt turbulent Sc_T est habituellement choisi égal à 1 et la grandeur C_μ , qui est constante dans le modèle « Standard », prend ici une valeur dynamique. En effet, dans la version « Realizable » utilisée, C_μ dépend de l'énergie cinétique turbulente, du taux de dissipation, du tenseur des déformations et du tenseur des rotations (Shih *et al.*, 1995). Nous pouvons à présent réécrire l'équation de transport (4.1) pour les moments en la multipliant par L^k puis en l'intégrant par rapport à L , selon la définition (2.15) :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} + U_i \frac{\partial M_k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial M_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{coag.}. \quad (4.3)$$

Cette étape ne pose aucun problème car le seul terme qui dépend des propriétés des particules est le terme source de coagulation, et nous avons vu comment le traiter dans le chapitre précédent. Nous allons maintenant étendre le bilan de population à d'autres phénomènes physiques qui peuvent avoir une influence significative sur la dynamique de l'aérosol dans certaines applications.

4.1.2. Prise en compte des effets inertiels

Plusieurs situations peuvent faire intervenir des particules ayant un temps de relaxation non négligeable, même dans un contexte initialement appliqué aux nanoparticules. En effet, si la coagulation est très importante, les agrégats peuvent grossir jusqu'à atteindre plusieurs centaines de nanomètres et devenir sensibles aux

effets inertiels. On peut également supposer la présence d'un aérosol ambiant micronique qui va interagir avec l'aérosol de nanoparticules. Il devient donc utile de considérer le cas pour lequel on ne peut plus considérer la vitesse de particules égale à la vitesse du fluide. On introduit alors un terme qui correspond à la sédimentation des particules, proposé dans le modèle « Drift-Flux » qui est très utilisé en simulation de la dispersion de polluants particulaires (Chen *et al.*, 2006, Gao et Niu, 2007, Holmberg et Chen, 2003, Holmberg et Li, 1998, Zhao *et al.*, 2004) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left((U_i + \tau_p(L) g_i) n \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial n}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{coag.} . \quad (4.4)$$

Dans ce cas, on ne peut pas exprimer directement le terme de convection en fonction des moments car l'élément $\tau_p(L) g_i$ dépend fortement de la taille des particules par l'intermédiaire du temps de relaxation. L'équation de transport écrite en moments devient alors :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(U_i M_k + g_i \int_0^\infty \tau_p(L) n L^k dL \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial M_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{coag.} . \quad (4.5)$$

Toujours dans un objectif d'étendre l'utilisation du modèle à d'autres applications, on s'intéresse à l'équation « Diffusion-Inertia » formulée par Zaichik *et al.* (2004). Elle se présente sous sa forme originale de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(U_i + \tau_p(L) g_i - \tau_p(L) \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) \right) n \right) = \\ \frac{\partial}{\partial x_i} \left((D_B(L) + D_{T,ij}) \frac{\partial n}{\partial x_j} + n \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_B(L) + \frac{\Omega(L)}{1 + \Omega(L)} D_{T,ij} \right) \right) + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{coag.} , \end{aligned} \quad (4.6)$$

où $D_{T,ij}$ est le coefficient de diffusion turbulente anisotrope et Ω est le rapport entre le temps de relaxation de la particule et le temps d'interaction particule-tourbillon. Ce modèle Eulérien est très complet, mais certains termes ne sont pas indispensables pour notre application et leur présence alourdiraient le calcul inutilement. Les hypothèses simplificatrices considérées dans la section 2.4.2 et dans la section 4.1.1 vont nous permettre de les négliger. L'hypothèse d'isotropie de la diffusion turbulente entraîne $D_{T,ij} = D_T$, la faible influence de la diffusion Brownienne au cœur

de l'écoulement permet de ne pas la prendre en compte dans l'équation de transport, enfin la thermophorèse et la turbophorèse sont négligées (écoulement isotherme dans un local ventilé ou une conduite). Du modèle « Diffusion-Inertia », on ne conserve finalement que le terme de déviation des particules par rapport aux lignes de courant du fluide (effets centrifuges), qui peut être significatif pour un écoulement dans un coude, comme on le verra au travers d'un cas test dans la section 4.5. Après ces simplifications, le bilan de population généralisé devient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(U_i + \tau_p(L) g_i - \tau_p(L) \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) \right) n \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial n}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{coag}. \quad (4.7)$$

Comme nous avons démontré l'intérêt d'utiliser la représentation de la distribution granulométrique en moments dans le chapitre précédent, il convient de réécrire l'équation (4.7) en fonction des moments. Ici encore, le terme de déviation dépend de la taille des particules par l'intermédiaire du temps de relaxation des particules. Les termes de sédimentation et de déviation ne peuvent donc pas s'exprimer directement en moments. On obtient finalement :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(U_i M_k + \left(g_i - \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) \right) \int_0^\infty \tau_p(L) n L^k dL \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial M_k}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial M_k}{\partial t} \Big|_{coag}. \quad (4.8)$$

Dans cette équation de transport, la difficulté réside dans le calcul de $\int_0^\infty \tau_p(L) n L^k dL$, qui reste exprimé en fonction de la concentration et du diamètre des particules. Nous verrons comment évaluer ce terme à partir des moments lors de l'implémentation de l'équation (4.8) dans un code de CFD, section 4.3.

Après avoir simplifié et réécrit en moments l'équation de transport à résoudre, qui correspond à une généralisation du bilan de population, nous allons à présent tenter d'exprimer le dépôt en fonction des moments.

4.2. Description du modèle de dépôt

Le principe général est d'imposer directement le flux de particules déposées à la paroi en condition aux limites. En suivant le modèle de « Couche Limite Dynamique » de Nérison *et al.* (2011), le profil de concentration dans la couche limite est intégré pour obtenir le flux J , considéré comme étant proportionnel à la concentration en particules. Cette approche est analogue à l'utilisation des lois de

parois pour modéliser l'écoulement du fluide dans la couche limite. L'intérêt principal de cette approche est la possibilité d'utiliser une discrétisation spatiale relativement grossière, menant à un temps de calcul raisonnable tout en respectant la physique de l'écoulement. Le flux J de particules est alors donné par :

$$J(L) = -u^* V_d^+(L) n_{Bulk} , \quad (4.9)$$

où n_{Bulk} est la concentration loin de la paroi (non affectée par les effets de proche paroi), u^* est la vitesse de frottement entre le fluide et la paroi et V_d^+ est la vitesse de dépôt adimensionnelle que l'on a abordée dans la section 2.4.1. La vitesse de frottement et la concentration loin de la paroi étant aisément accessibles, on constate finalement que toute la complexité du phénomène de dépôt est reportée dans la vitesse de dépôt adimensionnelle. L'expression que l'on a retenue dans la section 2.4.1 est $V_d^+ = 1/I_p$ pour une surface verticale, et pour une surface quelconque :

$$V_d^+ = \frac{\vec{g}^+ \cdot \vec{n}}{1 - \exp\left(\vec{g}^+ \cdot \vec{n} I_p\right)} , \quad (4.10)$$

où \vec{n} est le vecteur normal à la surface, \vec{g}^+ est l'accélération de la pesanteur adimensionnée de sorte que $\vec{g}^+ = \tau_p \vec{g} / u^*$ et I_p est une fonction définie par :

$$I_p = \frac{Sc_t}{\kappa} \ln(y^+) + \frac{1}{c_3 \tau_p^{+2} + c_1 Sc_B^{-c_2}} . \quad (4.11)$$

Nérisson *et al.* (2011) proposent $c_1 = 7.30 \times 10^{-2}$, $c_2 = 2/3$ et $c_3 = 5.88 \times 10^{-4}$. Dans l'équation (4.11), κ représente la constante de Von Kàrmàn valant 0.41, Sc_t est le nombre de Schmidt turbulent, Sc_B est le nombre de Schmidt Brownien et y^+ est la distance à la paroi adimensionnelle donnée par $y^+ = y u^* / \nu_f$. Le temps de relaxation τ_p^+ est quant à lui adimensionné selon $\tau_p^+ = \tau_p u^{*2} / \nu_f$.

La difficulté est que l'on recherche une condition aux limites à imposer sur les moments, or la vitesse de dépôt dépend de la taille des particules, ce qui nous empêche de faire apparaître directement les moments dans l'expression du flux à imposer au niveau des parois. Le flux de dépôt des moments J_k reste donc tel que :

$$J_k = -u^* \int_0^{\infty} V_d^+(L) n_{Bulk} L^k dL. \quad (4.12)$$

Nous proposons dans la section 4.3.2 une solution permettant d'évaluer la condition aux limites pour le dépôt à partir des moments.

4.3. Techniques d'implémentation

4.3.1. Equation de transport

Le solveur Ansys Fluent® 14.0 que l'on utilise intègre la résolution d'équations de transport de scalaires passifs, comme la majorité des solveurs de CFD. Les scalaires ne doivent pas avoir d'influence sur l'écoulement d'air, qui est résolu auparavant, ce qui correspond tout à fait à notre situation. Les scalaires passifs que l'on va suivre sont en effet les 6 premiers moments de la distribution granulométrique. On rappelle que l'objectif est d'implémenter l'équation (4.8). Le terme source de coagulation et le terme de diffusion ne posant pas de problème particulier, la principale difficulté est d'évaluer l'intégrale $\int_0^{\infty} \tau_p(L) n L^k dL$ qui intervient dans le calcul du flux de sédimentation et de déviation. Notre proposition est d'approximer cette intégrale par une formule de quadrature, de manière très similaire à la technique utilisée pour la coagulation. On pose ainsi :

$$\int_0^{\infty} \tau_p(L) n L^k dL = \sum_{i=0}^{N_q-1} \tau_p(L_i) w_i L_i^k, \quad (4.13)$$

où w_i et L_i sont respectivement les poids et les abscisses de la quadrature, calculés à partir des moments par l'algorithme Produit-Différence (section 3.1.3), qui a montré de bonnes performances de calcul (section 3.3). Il s'agit donc ici d'une méthode séquentielle où les poids et abscisses sont d'abord calculés à partir des moments, puis l'intégrale (4.13) est calculée à partir des poids et abscisses.

Une autre difficulté d'implémentation réside dans le fait que le flux de sédimentation et de déviation, que l'on peut finalement écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(g_i - \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) \right) \sum_{i=0}^{N_q-1} \tau_p(L_i) w_i L_i^k \right), \quad (4.14)$$

dépend de la valeur des variables (notamment les vitesses et les moments) au niveau des faces et non des variables résolues au centre des cellules. Comme elles ne sont pas directement accessibles dans le solveur, elles doivent être interpolées en fonction des cellules voisines et des gradients disponibles. Parmi les méthodes d'interpolation envisageables (moyenne des cellules adjacentes, moyenne des cellules adjacentes pondérées par la distance à la face, second ordre, différences centrées, etc.), Ansys Fluent® préconise simplement d'utiliser la moyenne arithmétique, ce qui fournit de bons résultats sans nécessiter l'intervention des gradients dans l'interpolation linéaire. La figure 4.1 illustre l'interpolation avec 2 cellules adjacentes pour lesquelles la valeur au centre de la face est calculée par $\Phi_f = (\Phi_0 + \Phi_1)/2$, où Φ désigne une variable muette.

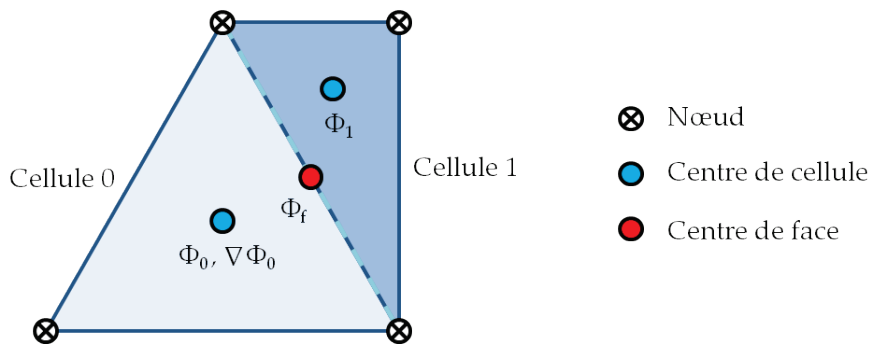


Figure 4.1 Exemple de 2 cellules adjacentes servant à reconstruire la valeur au niveau d'une face

L'implémentation de la condition aux limites pour le dépôt est conditionnée par des problématiques très proches de celles rencontrées pour la sédimentation et la déviation des particules, comme nous allons le voir dans la prochaine section.

4.3.2. Condition aux limites pour le dépôt

Afin de calculer numériquement le terme de dépôt, nous utilisons à nouveau une approximation par quadrature de l'intégrale qui apparaît dans l'équation (4.12), ce qui mène à :

$$J_k = -u^* \sum_{i=0}^{N_q-1} V_d^+ (L_{i,Bulk}) w_{i,Bulk} L_{i,Bulk}^k, \quad (4.15)$$

où $w_{i,Bulk}$ et $L_{i,Bulk}$ sont les poids et les abscisses obtenus par l'algorithme Produit-Différence à partir des moments en proche paroi. La technique est également séquentielle puisque les poids et abscisses sont d'abord calculés à partir des moments, puis le flux de dépôt est calculé à partir des poids et abscisses. En pratique, les moments sont récupérés au premier point de discrétisation (dans une méthode de volumes finis), en suivant les contraintes de maillage établies par Nérison *et al.* (2011), c'est-à-dire à $y^+ > 30$. La figure 4.2 illustre la subdivision de la région de proche paroi en trois couches en fonction de y^+ . Dans la première couche appelée « sous-couche visqueuse », c'est la viscosité qui a un rôle prépondérant sur l'écoulement. Dans la zone externe appelée zone « logarithmique », c'est plutôt la turbulence qui joue un rôle important. Une zone « tampon » entre la « sous-couche visqueuse » et la zone « logarithmique » combine les effets de la turbulence et de la viscosité. La contrainte de placer le premier point de discrétisation à $y^+ > 30$ correspond donc à la zone « logarithmique », comme on peut le voir sur la figure 4.1. Cela permet l'usage d'un maillage non raffiné près de la paroi, impliquant un coût de calcul réduit par rapport à la résolution complète de l'écoulement en proche paroi.

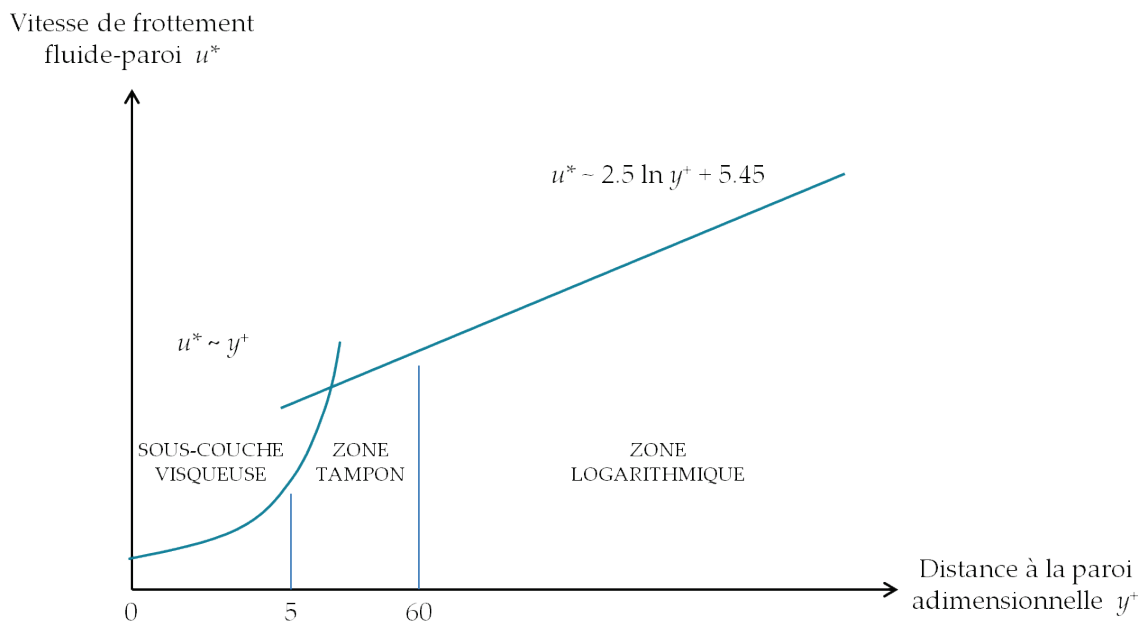


Figure 4.2 Illustration de la subdivision de la région de proche paroi

Après avoir implémenté chaque terme de l'équation de transport ainsi que la condition aux limites pour le dépôt en fonction des moments, des poids et des abscisses, nous nous intéressons aux conditions initiales à appliquer.

4.3.3. Initialisation des scalaires

Si le domaine de simulation contient initialement un aérosol ambiant, il suffit de calculer puis d'imposer la valeur des moments correspondant à la distribution granulométrique de cet aérosol. En revanche, il est important de noter que si le domaine de simulation est initialement propre, il faut nécessairement imposer un vecteur de moments non nul. En effet, $M_k = 0$ entraînerait l'échec du calcul, par apparition de singularités dans les algorithmes d'inversion de matrices ou de normalisation par M_k . Il est donc essentiel d'initialiser le calcul avec un vecteur de moments réalisable qui correspond bien à une distribution granulométrique. Dans le cas où le domaine ne contient aucune particule, nous avons donc choisi d'imposer une distribution quelconque (log-normale, exponentielle, etc.) avec une concentration négligeable, typiquement un million de fois inférieure à la concentration imposée à l'entrée.

Nous proposons à présent de comparer nos résultats aux solutions analytiques ou à ceux obtenus par la méthode des classes dans différentes configurations.

4.4. Vérification de la méthode numérique

4.4.1. Evolution d'un aérosol en écoulement piston

Ce cas test permet de vérifier que les moments sont correctement advectés par le fluide. Pour cela, on considère un écoulement piston en conduite pour lequel le champ de vitesse est uniforme et stationnaire. On peut alors obtenir l'évolution analytique des moments en fonction de l'abscisse le long de la conduite en posant dans l'équation (3.63) :

$$t = \frac{x}{U} . \quad (4.16)$$

où U est la vitesse moyenne du fluide et x l'abscisse longitudinale. La conduite mesure 1 mètre de longueur, est divisée en 100 cellules et l'air y circule à la vitesse U de 1 m.s⁻¹. On choisit un noyau de coagulation égal à 1 m³.s⁻¹ et une distribution

initiale exponentielle avec une concentration de 1 \#.m^{-3} . Dans ce cas, l'évolution analytique des moments est telle que :

$$M_k(x) = \Gamma\left(1 + \frac{k}{3}\right) \left(\frac{1}{1+x/2U}\right)^{1-\frac{k}{3}}, \quad (4.17)$$

où $\Gamma(1+k/3)$ est la fonction Gamma d'Euler qui correspond au moment $M_k(0)$ à imposer sur la face d'entrée.

Après résolution du bilan de population généralisé (4.3), on visualise sur la figure 4.3 le champ de concentration obtenu par simulation numérique afin de constater l'effet de la coagulation. Comme attendu, la concentration diminue lorsqu'on s'éloigne de la source de nanoparticules car les particules coagulent au fur et à mesure de leur séjour dans la conduite.

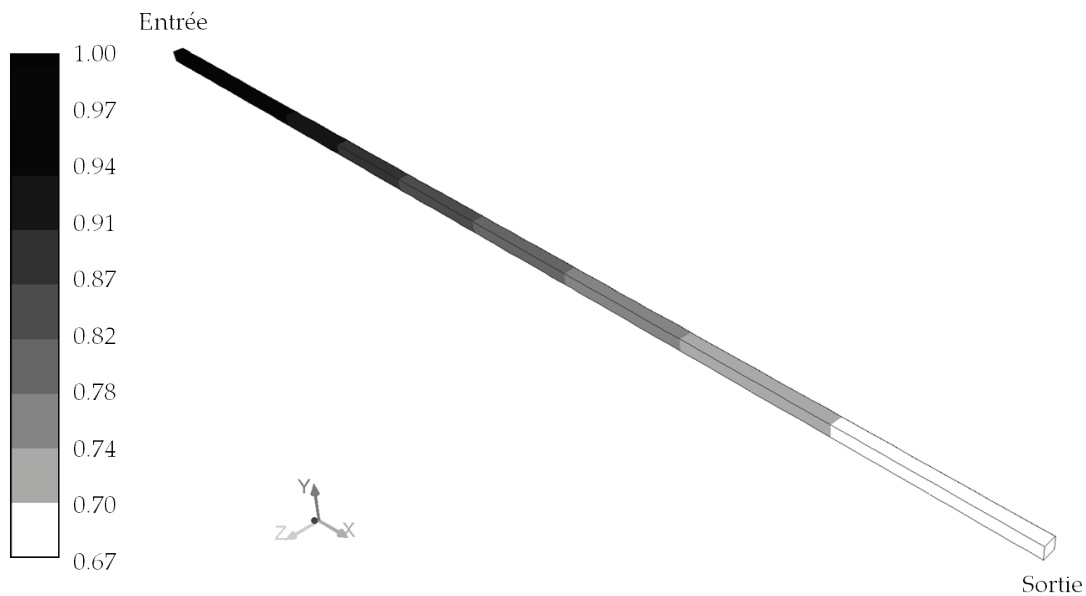


Figure 4.3 Champ de concentration dans un écoulement piston d'air constamment alimenté en nanoparticules

Afin d'évaluer la précision de la résolution numérique, la figure 4.4 représente l'évolution des moments (normalisés par leur valeur en entrée) en fonction de l'abscisse x de la conduite. Les traits sont les solutions analytiques et les cercles sont les valeurs des moments au centre des cellules issues de la simulation numérique. L'erreur relative maximale de 0.5 % est obtenue sur le moment d'ordre 0 avec 3 points de quadrature.

Différents tests ont été réalisés concernant la stabilité de la résolution numérique et les conclusions sont les suivantes :

- Il est nécessaire de travailler en double précision,
- Tous les schémas de discrétisation temporelle sont admissibles,
- Tous les modèles de turbulence sont admissibles,
- On peut suivre jusqu'à 12 moments simultanément (6 points de quadrature).

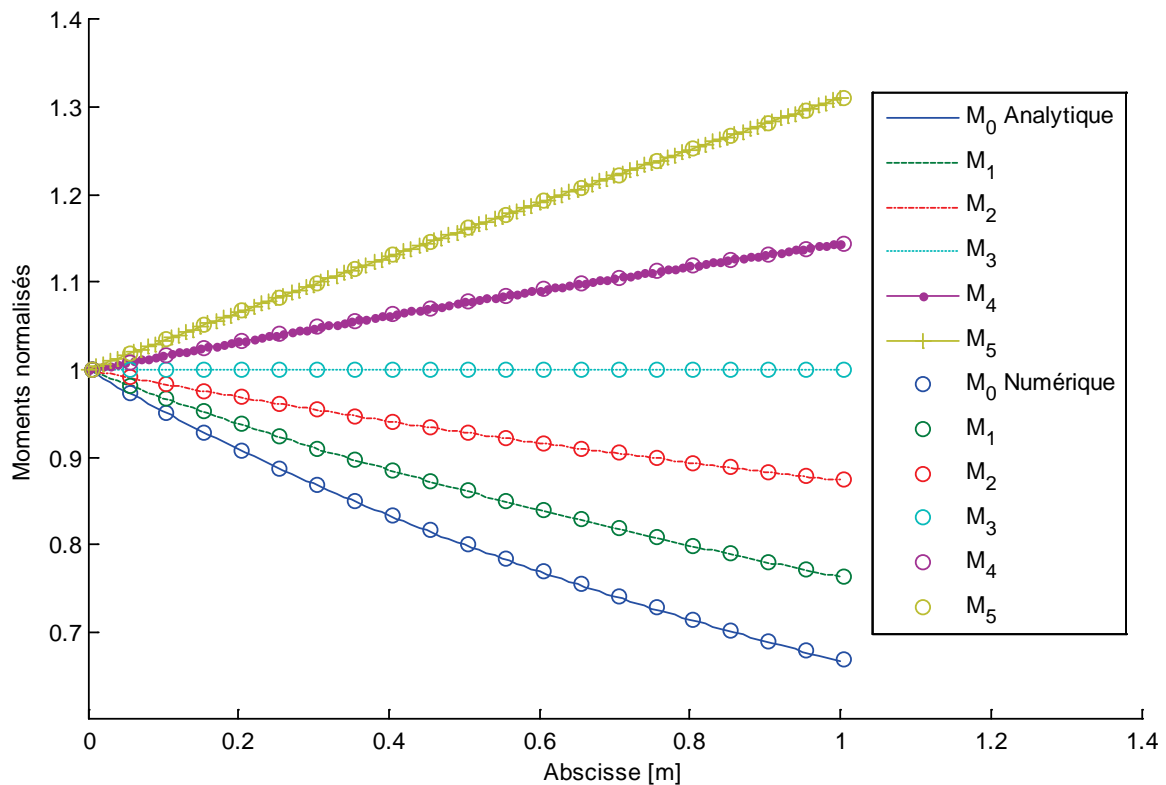


Figure 4.4 Comparaison entre les résultats numériques et la solution analytique de l'évolution des moments par transport et coagulation dans un écoulement piston

L'implémentation proposée semble être efficace pour simuler l'advection et la coagulation de nanoparticules en écoulement piston. Le vecteur de moments se transporte correctement, il faut seulement veiller à initialiser les cellules avec des moments réalisables, car des moments nuls ou quelconques entraîneraient un échec du calcul du terme source. Cela n'est pas gênant car on peut imposer des moments de l'ordre du bruit de fond qui n'ont pas d'influence sur les résultats. La cinétique de la coagulation est également très bien respectée au regard de la comparaison avec la solution analytique. A présent, il convient de vérifier l'aptitude de l'approche proposée à simuler le dépôt des nanoparticules avec précision.

4.4.2. Comparaison entre la méthode des moments et la méthode des classes

L'objectif est ici de vérifier que la méthode des moments utilisée pour évaluer le transport et le dépôt des particules donne des résultats similaires à ceux fournis par la méthode des classes. On considère d'une part les équations (4.1) et (4.9) pour la résolution du bilan de population généralisé sans terme source par la méthode des classes, et d'autre part les équations (4.3) et (4.12) pour la méthode des moments. Le cas test consiste cette fois à simuler un écoulement classique dans une conduite droite de 10 m de longueur et de 10 cm de diamètre, en ne faisant intervenir que le transport et le dépôt des particules. La vitesse moyenne débitante du fluide est de 1 m.s⁻¹. La distribution granulométrique à l'entrée est log-normale, centrée sur 50 nm avec un écart-type géométrique de 1.4 et une concentration totale de 10³ #.cm⁻³. Le maillage est tel que la première cellule soit à une distance y^+ de la paroi de 30 unités. Pour cela, nous avons d'abord estimé la valeur de la vitesse frottement u^* grâce à la formule de Blasius et à l'expression de la contrainte tangentielle en conduite (cf. Thual, 2010) :

$$u^* = U \sqrt{\frac{f}{8}} \text{ avec } f = 0.3164 Re^{-1/4}, \quad (4.18)$$

où f est un coefficient de frottement et Re est le nombre de Reynolds basé sur le diamètre de la conduite qui est d'environ 6667, ce qui aboutit à une vitesse de frottement de 0.066 m.s⁻¹. On en déduit ensuite que le centre de la première cellule doit se trouver à une distance de la paroi y telle que :

$$y = \frac{y^+ \nu_f}{u^*}, \quad (4.19)$$

menant à une taille de la première maille autour de 1.5 cm. La figure 4.5 offre un aperçu de ce maillage dans une section droite de la conduite. On peut également remarquer sur cette figure que la première couche de cellules correspond bien à $y^+ \sim 30$.

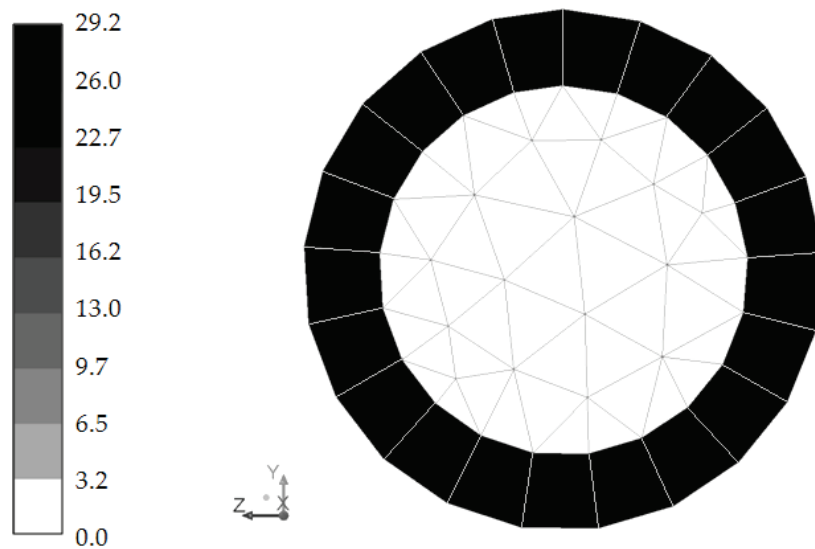


Figure 4.5 Aperçu du maillage dans une section droite de la conduite, les cellules étant colorées selon la valeur de y^+

Concernant l'écoulement d'air, résolu avec le modèle $k-\varepsilon$ « Realizable », les paramètres de la turbulence en entrée ont été estimés à partir des expressions ci-dessous développées pour des conduites cylindriques (Pope, 2003) :

$$\begin{cases} k = \frac{3}{2}(IU)^2 & \text{avec } I = 0.16Re^{-1/8} \\ \varepsilon = \frac{C_\mu^{3/4} k^{3/2}}{0.07D} \end{cases}, \quad (4.20)$$

où I représente l'intensité turbulente, ce qui mène dans notre cas à $I = 5.3\%$, $k = 4.2 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ et $\varepsilon = 6.4 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$. Après convergence des résultats, nous avons représenté sur la figure 4.6 l'évolution de la fraction de particules déposées le long de la conduite, obtenue par la méthode des classes (16 classes) et par la méthode des moments (6 moments). On constate que les résultats sont très proches, avec un écart relatif qui tend vers 14 %, dû au fait que les fractions déposées sont très faibles et que le nombre de classes utilisées est limité. Notons par ailleurs que même en l'absence de coagulation, la méthode des moments est la plus rapide car le nombre de scalaires à résoudre simultanément est moindre. En effet, bien que la méthode des moments soit ralentie par les appels à l'algorithme Produit-Différence, un gain en temps de calcul proche de 50 % par rapport à la méthode des classes a été obtenu pour ce cas test.

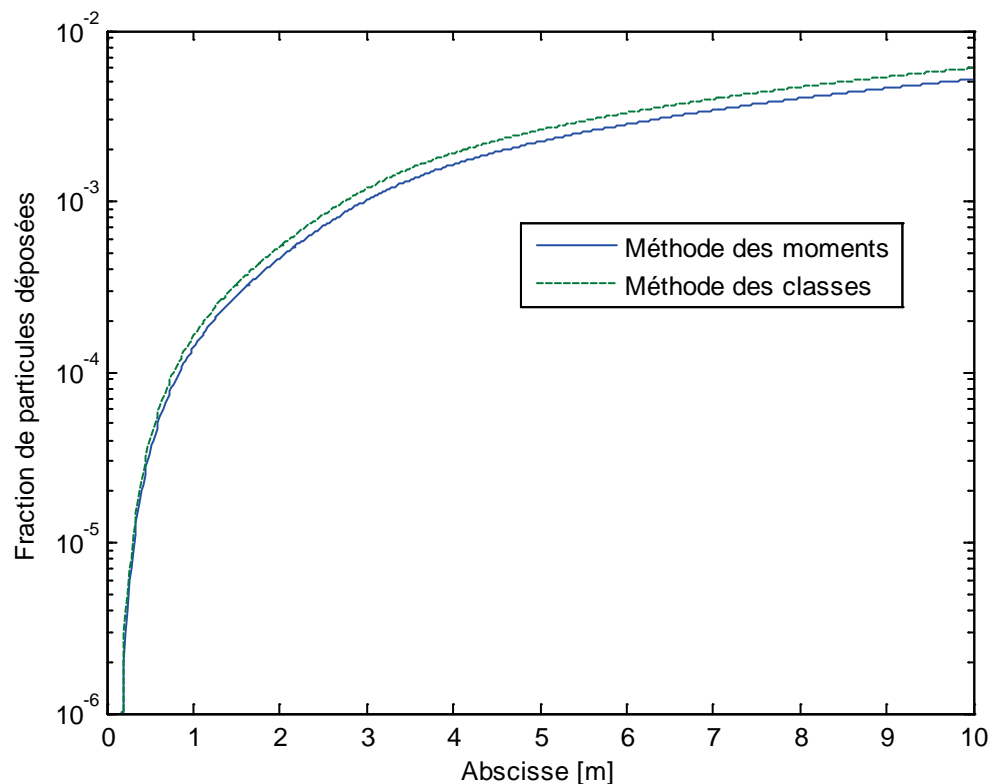


Figure 4.6 Fractions de particules déposées en fonction de l'abscisse longitudinale de la conduite

La méthode des moments semble fournir des résultats comparables à la méthode des classes, que ce soit pour le transport, le dépôt ou la coagulation des nanoparticules. Après nous être assurés que la méthode numérique ne faisait apparaître aucun biais dans les résultats, il convient de vérifier que le modèle fournit des résultats en accord avec les travaux expérimentaux disponibles dans la littérature.

4.5. Validation du modèle de transport et de dépôt

Cette section est basée sur le travail de validation de Nérison (2009), qui a étudié le transfert d'aérosols dans les locaux ventilés pour des particules microniques et submicroniques dont la dynamique était principalement guidée par les phénomènes de transport et de dépôt. L'objectif est de comparer, sur les mêmes cas de validation, les résultats fournis par la méthode des classes et la méthode des moments. Cela permettra également d'identifier les limites de notre modèle qui a été initialement développé pour les nanoparticules puis étendu aux particules et agrégats microniques.

4.5.1. Conduites droites

La phase porteuse est toujours résolue grâce au modèle $k-\varepsilon$ « Realizable » de Shih *et al.* (1995) avec des lois de parois standards. Le maillage répond aux mêmes contraintes que précédemment (section 4.4.2). La distribution granulométrique à l'entrée est mono-dispersée, ce que nous avons traduit en pratique par une loi log-normale ayant un écart-type géométrique de 1.2. Une longueur d'établissement suffisante est considérée avant de calculer la fraction de particules déposées sur 1 mètre de conduite grâce à la relation suivante :

$$F_d = 1 - \frac{\iint_S M_{0,aval} U_{x,aval} dS}{\iint_{S'} M_{0,amont} U_{x,amont} dS} , \quad (4.21)$$

où $M_{0,aval}$ est la concentration totale de particules du côté aval de l'écoulement et $U_{x,aval}$ représente la vitesse longitudinale dans cette même section. La figure 4.7 indique l'emplacement des sections aval et amont.

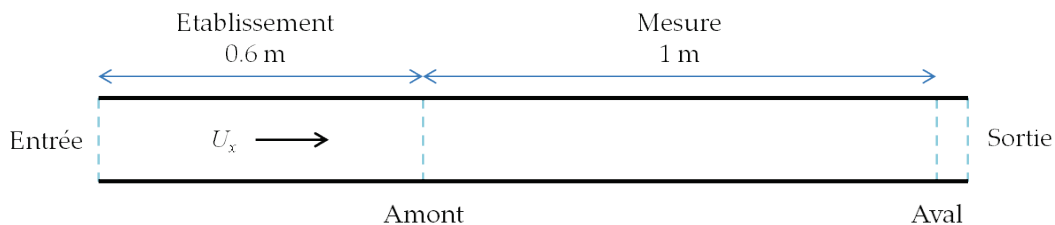


Figure 4.7 Exemple de conduite droite utilisée pour évaluer la fraction de particules déposées par mètre

Différentes configurations ont été évaluées, permettant chacune de valider la modélisation d'un ou plusieurs phénomènes physiques dans une certaine gamme de diamètres particuliers.

- Conduite verticale

Le premier cas test est basé sur les données de Charreau (1982), qui a mesuré la fraction de particules déposées dans une conduite verticale pour 6 aérosols d'Uranine différents, dont le diamètre varie de 24 nm à 1.1 μm . Ce test permet de valider le dépôt de nanoparticules sur des parois verticales, qui est en majorité dû à la diffusion Brownienne. Le diamètre de la conduite est de 28 mm et le nombre de Reynolds basé

Le second cas test, dont les données expérimentales sont issues de Liu et Agarwal (1974), concerne également le dépôt de particules sur des parois verticales. Cependant, le diamètre moyen des particules est bien plus élevé, variant entre 1.4 et 21 μm , et le nombre de Reynolds est de l'ordre de 10000 dans une conduite cylindrique de 12.7 mm de diamètre. Ici, le dépôt par sédimentation est absent du fait de l'orientation verticale de la conduite. La diffusion Brownienne étant également très faible pour des particules de cette taille, c'est sans doute la diffusion turbulente qui va avoir un rôle majeur sur le dépôt.

La figure 4.9 montre la fraction de particules déposées en fonction du diamètre moyen de l'aérosol à l'entrée. Les résultats extraits de Liu et Agarwal (1974), de la méthode des classes de Nérissou (2009) et de notre méthode des moments y sont représentés. Tous ces résultats étant en très bon accord, nous considérons que notre approche, exprimée en moments, permet de simuler correctement la quantité de particules microniques déposées sur des parois verticales.

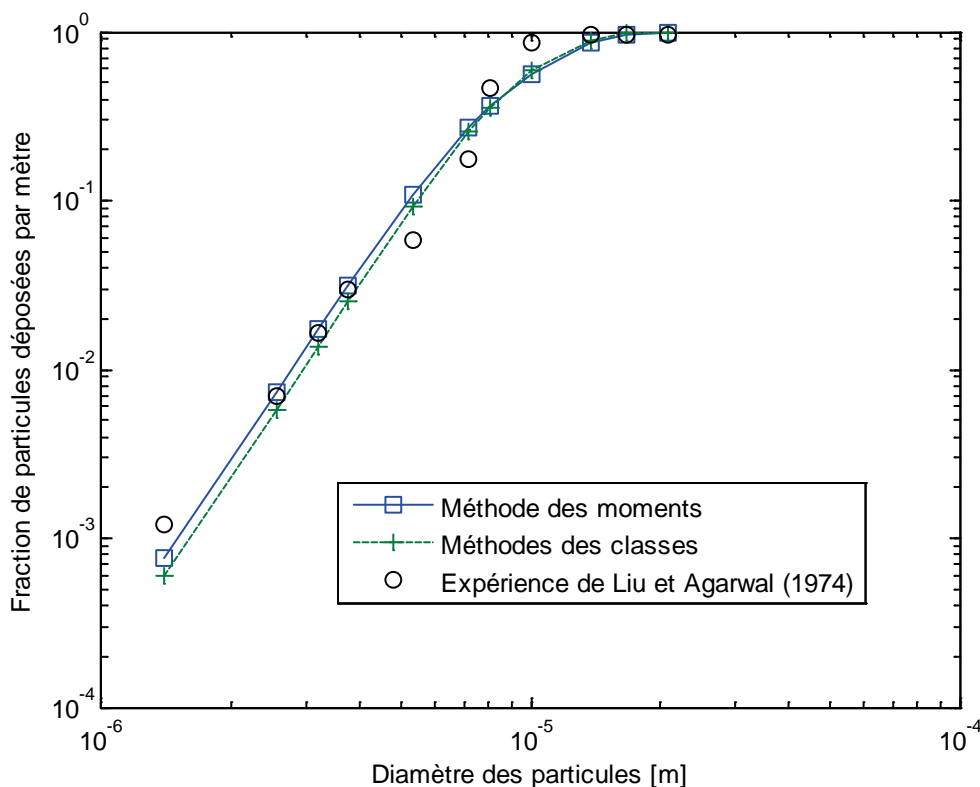


Figure 4.9 Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 1.4 et 21 μm dans une conduite verticale

- Conduite horizontale

L'écoulement considéré ici est similaire à celui du premier cas test de Charuau (1982), excepté le fait que la conduite est horizontale et que les particules sont microniques. Cette configuration permet la validation de la sédimentation des particules de 0.75 à 10 μm .

Les fractions de particules déposées obtenues par l'expérience de Charuau (1982), la méthode des classes de Nérissou (2009) et la méthode des moments sont tracées sur la figure 4.10 en fonction de la taille moyenne des particules à l'entrée. Les conclusions sont similaires à celles de la figure 4.8. Les deux méthodes numériques fournissent des résultats en accord avec les mesures expérimentales, mais des divergences apparaissent néanmoins autour de 1 μm . La sous-estimation du dépôt est attribuée à l'expression de la loi de dépôt. Comme il s'agit d'une loi semi-empirique, Nérissou (2009) a montré qu'un meilleur résultat pouvait être obtenu en utilisant la loi de dépôt proposée par Charuau (1982). Cependant, l'utilisation de cette loi mène à de nouvelles divergences concernant les autres tailles de particules. Nous conservons donc l'expression de la loi de dépôt donnée par les équations (4.10) et (4.11).

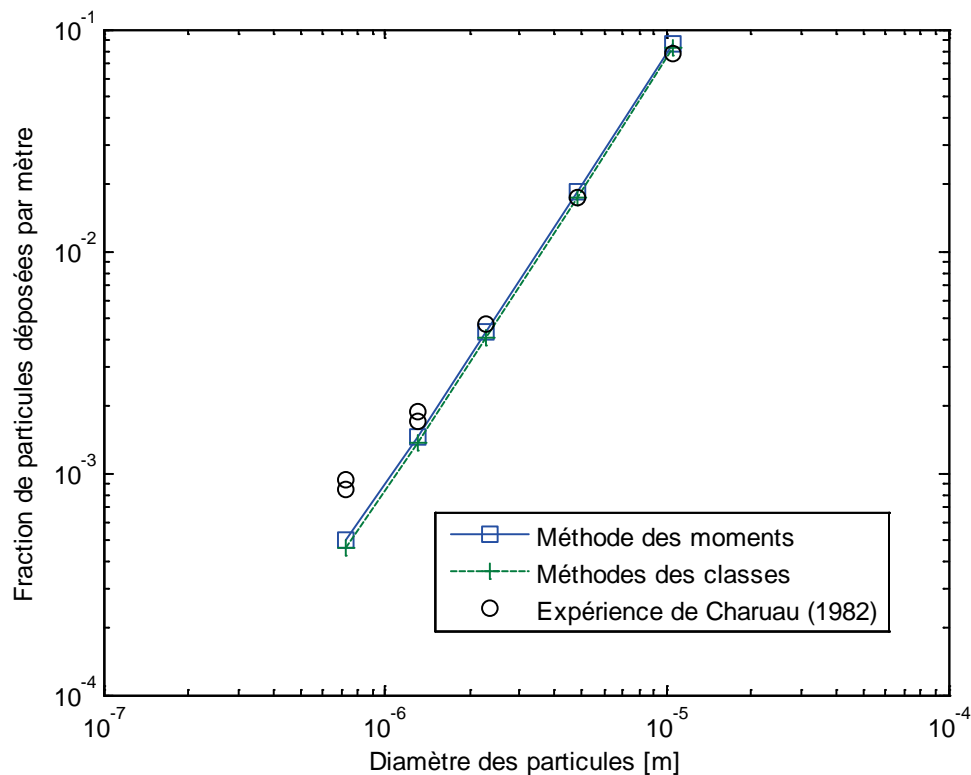


Figure 4.10 Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 0.75 et 10 μm dans une conduite horizontale

4.5.2. Coude vertical

Le test du coude vertical évalue la qualité de la modélisation de la déviation et de la sédimentation (effets centrifuges et inertiels). Le terme de déviation (4.14) apparaît effectivement dans l'équation de transport (4.8), mais la condition aux limites pour le dépôt (4.15) ne tient pas compte des effets centrifuges. Le modèle peut être amélioré pour le cas test du coude en prenant en compte les effets de la déviation dans la région de proche paroi. L'amélioration consiste à ajouter l'accélération du fluide à l'accélération de la gravité dans le calcul de la vitesse adimensionnelle de dépôt. Par conséquent, l'accélération adimensionnelle de la gravité qui apparaît dans la relation (4.10) est maintenant exprimée par :

$$g_i^+ = \left(g_i + \frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) \frac{\tau_p}{u^*} . \quad (4.22)$$

Les données expérimentales de Pui *et al.* (1987) sont considérées, dans un coude de 5 mm de diamètre et pour un nombre de Reynolds de 6000. L'angle du coude est de 90° et son rayon de courbure est de 1.43 cm. Le diamètre moyen des particules varie de 1 à 7 µm.

La fraction de particules déposées obtenue par Pui *et al.* (1987), par la méthode des classes et par la méthode des moments est représentée sur la figure 4.11 en fonction de la taille des particules. Ce cas test met en évidence des difficultés numériques lorsque l'écoulement est principalement guidé par le phénomène de déviation. La valeur élevée du flux de déviation obtenue dans les simulations nous oblige à utiliser un schéma de discrétisation du premier ordre (FIRST-ORDER) pour résoudre l'équation de transport en moments. La méthode des classes accepte quant à elle un schéma du second ordre (QUICK) qui est habituellement utilisé pour sa précision. Ainsi les résultats numériques sont assez éloignés des données expérimentales pour des particules de plus de 3 µm. Ce point pourrait être amélioré au besoin en utilisant un schéma de discrétisation propre aux méthodes des moments, tel que celui décrit par exemple par Kah *et al.* (2010). On conclut d'un point de vue général que la déviation n'intervient que pour des particules microniques et que le modèle permet de la représenter correctement jusqu'à quelques microns. En resituant ce cas test dans le contexte de la thèse, on peut considérer que le modèle fournira des résultats satisfaisants pour des nanoparticules et des agrégats nano-structurés en conduites ou dans des locaux ventilés. Ces applications correspondent en effet à des situations pour

lesquelles les effets centrifuges seront limités.

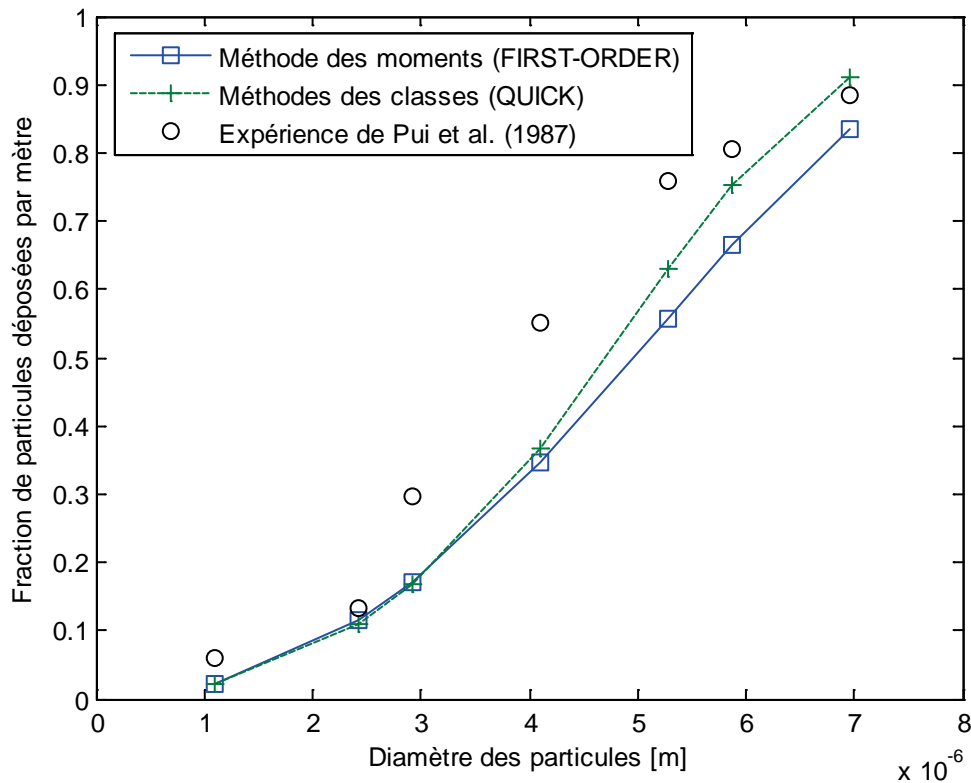


Figure 4.11 Fractions de particules déposées ayant un diamètre moyen à l'entrée compris entre 1 et 7 μm dans un coude vertical

Afin d'observer les effets de la déviation, nous proposons sur la figure 4.12 une représentation de la concentration totale de particules, normalisée par sa valeur en entrée, dans une coupe longitudinale du coude. Ces résultats ont été obtenus par la méthode des classes sur la figure a) et par la méthode des moments sur la figure b) pour des particules de 1 μm . On remarque la présence d'une zone de concentration préférentielle due au phénomène de déviation des particules par rapport aux lignes de courant du fluide. Les 2 approches fournissent dans ce cas des résultats très similaires, ce qui semble confirmer la bonne implémentation du bilan de population généralisé en moments et de la condition aux limites pour le dépôt en moments.

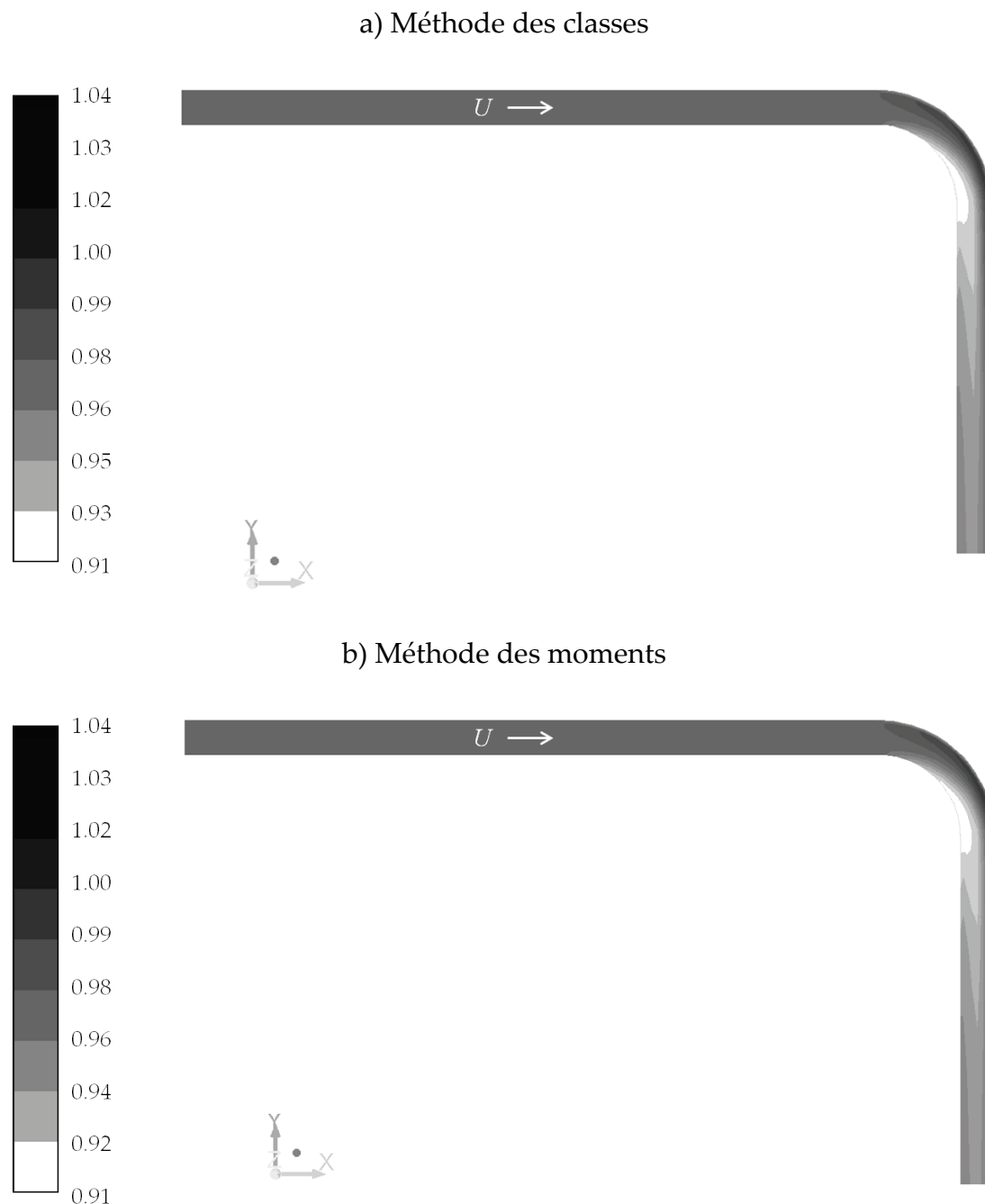


Figure 4.12 Concentration normalisée en particules de $1 \mu\text{m}$ obtenue dans une vue en coupe d'un coude vertical

Après avoir évalué le modèle sur différents cas test en conduite, qui ont l'intérêt de pouvoir valider chaque phénomène physique de manière unitaire, nous considérons à présent une enceinte ventilée de faible volume. L'objectif est de se rapprocher de la situation rencontrée dans un local industriel ventilé, tout en conservant l'accès à des données expérimentales fiables.

4.5.3. Enceinte ventilée

On se base sur les travaux de Chen *et al.* (2006), qui ont étudié la dynamique d'un aérosol dans une enceinte ventilée de $40 \times 40 \times 80$ cm, soit un volume de 0.128 m^3 . L'entrée et la sortie ont une section carrée de taille 4×4 cm. Les particules sont des billes de verre de $10 \mu\text{m}$ ayant une masse volumique de 1400 kg.m^{-3} . L'expérience se déroule en 2 étapes : la caractérisation de l'écoulement d'air, ce qui implique la mesure de profils de vitesses à l'intérieur de l'enceinte, puis la caractérisation de la phase dispersée, qui correspond à la mesure du champ de concentration dans l'enceinte. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 4.13, adaptée de Chen *et al.* (2006). L'écoulement d'air est d'abordensemencé par des gouttelettes d'huile microniques, qui font office de traceur, ce qui permet de mesurer les vitesses de l'air aux points représentés sur la figure 4.13. Pour cela, les auteurs ont utilisé une technique de PDA (Phase Doppler Anemometry) qui donne accès de manière non intrusive à la taille, à la vitesse et à la concentration de particules sphériques en suspension. Le volume de mesure a une taille nominale de 0.1 mm . Il s'agit d'une extension de la méthode LDA (Laser Doppler Anemometry) que l'on détaillera plus particulièrement dans le chapitre 5. Cette technique a ensuite été utilisée pour déterminer les caractéristiques de l'aérosol de $10 \mu\text{m}$ aux mêmes points de mesures.

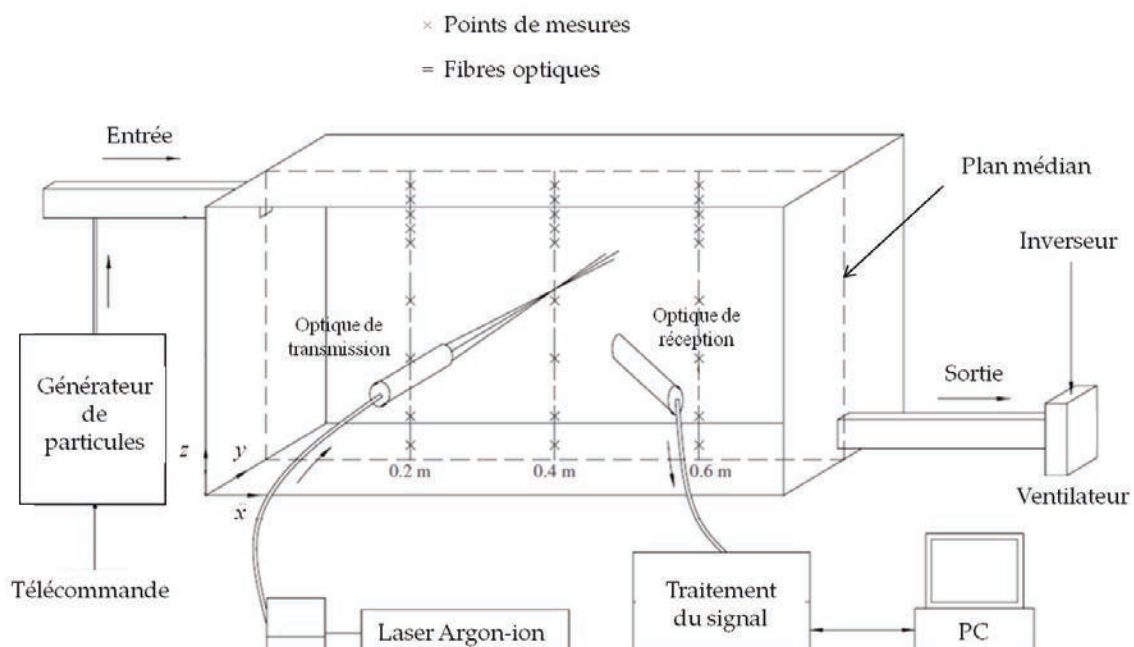


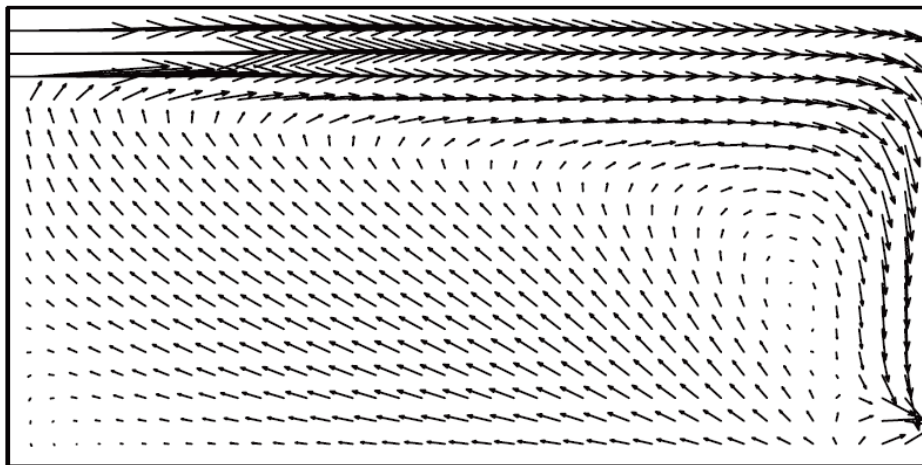
Figure 4.13 Dispositif expérimental utilisé par Chen *et al.* (2006) afin de caractériser le comportement d'un aérosol de $10 \mu\text{m}$ dans une enceinte ventilée

- Caractérisation de l'écoulement d'air

Chen *et al.* (2006) ont réalisé des simulations numériques du dispositif à l'aide d'un modèle RANS $k-\varepsilon$ « RNG » pour l'air, puis d'un modèle « Drift-Flux » pour les particules, correspondant à la résolution de l'équation de transport (4.4). Nous allons donc pouvoir valider notre modèle pour des particules microniques dans une enceinte ventilée à partir de résultats numériques et de résultats expérimentaux. Le maillage que nous avons réalisé répond aux mêmes contraintes que celles explicitées dans la section 4.4.2. Le premier point de discrétisation est donc à une distance de la paroi d'environ 2 cm, pour un nombre total de cellules égal à 16000.

On peut dans un premier temps représenter le champ des vitesses de l'air dans le plan médian afin d'observer l'aspect général de l'écoulement. Les vecteurs de la vitesse sont donc représentés sur la figure 4.14 pour une vitesse moyenne débitante à l'entrée de 0.225 m.s^{-1} . La figure a) correspond aux résultats de simulation de Chen *et al.* (2006) et la figure b) à nos résultats. On constate simplement que les résultats numériques sont très proches et que le maillage utilisé est identique si l'on compare les points d'origine des vecteurs de la vitesse.

a) Simulation numérique de Chen *et al.* (2006)



b) Notre simulation numérique

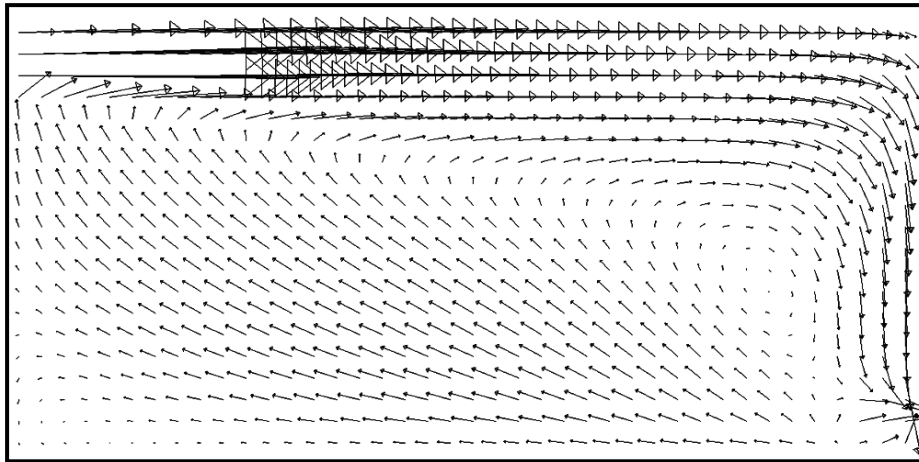


Figure 4.14 Aperçu de l'écoulement dans le plan médian de l'enceinte ventilée de Chen *et al.* (2006) pour une vitesse d'entrée de 0.225 m.s^{-1}

Afin d'évaluer de manière rigoureuse la pertinence des résultats numériques, nous comparons à présent les profils de vitesses obtenus dans le plan médian pour 3 abscisses différentes. Les points de mesures sont matérialisés sur la figure 4.13 à $x = 0.2 \text{ m}$, $x = 0.4 \text{ m}$ et $x = 0.6 \text{ m}$. La figure 4.15 représente les profils des vitesses de l'air obtenus par l'expérience et la simulation numérique de Chen *et al.* (2006), ainsi que par notre simulation numérique. On constate tout d'abord un très bon accord entre les 3 méthodes. Les légères divergences que l'on peut observer s'expliquent par l'utilisation de modèles de turbulence différents. En effet, on rappelle que Chen *et al.* (2006) utilisent un modèle RANS $k-\varepsilon$ « RNG » alors que nous avons choisi le modèle RANS $k-\varepsilon$ « Realizable ».

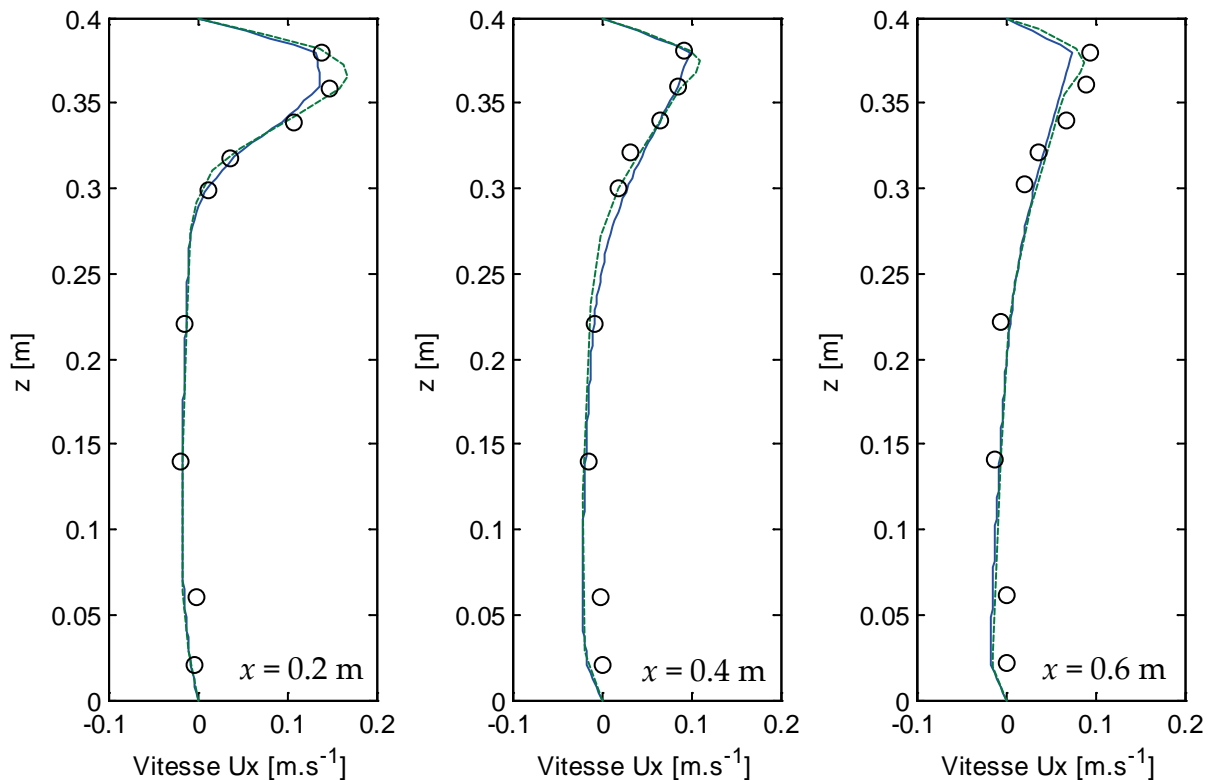


Figure 4.15 Profils des vitesses de l'air dans l'enceinte ventilée, mesurés par Chen *et al.* (2006) en cercles noirs, simulés par Chen *et al.* (2006) en pointillés verts et issus de nos simulations numériques en trait bleu

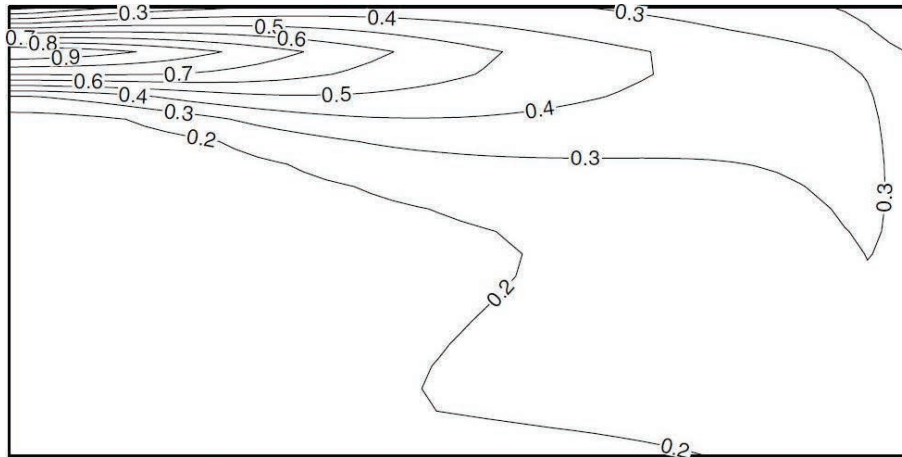
Sachant que l'écoulement d'air semble être correctement résolu, la prochaine étape consiste à effectuer le même type de comparaisons concernant la phase particulaire.

- Caractérisation de la phase particulaire

Nous proposons cette fois de comparer le champ de concentration en particules dans le plan médian issu de la simulation numérique de Chen *et al.* (2006) et de notre simulation numérique. Sur la figure 4.16, la concentration totale, qui correspond au moment M_0 , est normalisée par sa valeur à l'entrée. La figure a) représente les résultats de Chen *et al.* (2006), obtenus par une méthode des classes avec le modèle « Drift-Flux », et la figure b) sont les résultats issus de la méthode des moments à partir de l'équation de transport (4.8). Les contours de la concentration totale sont en assez bon accord, mis à part dans le secteur des vitesses les plus faibles tracées sur la figure 4.15. Ainsi, nous constatons une divergence concernant le contour de la concentration à 20 % de la valeur d'entrée, noté 0.2 sur la figure 4.16. Afin d'évaluer plus précisément l'importance des différences observées, nous proposons de

comparer les profils de la concentration obtenus numériquement avec ceux mesurés expérimentalement par Chen *et al.* (2006).

a) Simulation numérique de Chen *et al.* (2006)



b) Notre simulation numérique

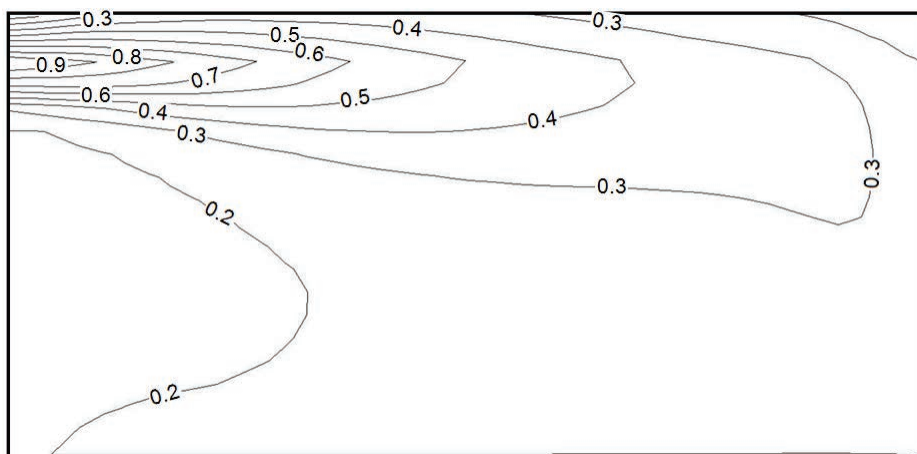


Figure 4.16 Champ de concentration normalisée par la valeur en entrée dans le plan médian de l'enceinte ventilée pour une vitesse d'entrée de $0.225 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

La figure 4.17 représente les profils de la concentration totale M_0 , normalisée par sa valeur d'entrée, en différentes abscisses de l'enceinte ventilée. Compte-tenu des barres d'erreurs proposées par Chen *et al.* (2006), on peut dire que les simulations numériques, quelle que soit la méthode utilisée, sont en accord avec l'expérience. Comme attendu, on retrouve des différences notables entre nos résultats et ceux de Chen *et al.* (2006), qui avaient déjà été observées sur la figure 4.16 au niveau des vitesses les plus faibles. Néanmoins, il est très intéressant de constater que l'usage du

modèle de turbulence $k-\varepsilon$ « Realizable », suivi de la résolution de l'équation de transport en moments (4.8) fournit des résultats plus proches des points expérimentaux que la méthode de Chen *et al.* (2006), ayant utilisé le modèle de turbulence $k-\varepsilon$ « RNG » puis résolu l'équation de transport (4.4). Il semble que les choix de modélisation que nous avons faits précédemment ne détériorent pas la qualité des résultats, et tendent même dans ce cas de validation à nous rapprocher sensiblement de la moyenne des mesures expérimentales.

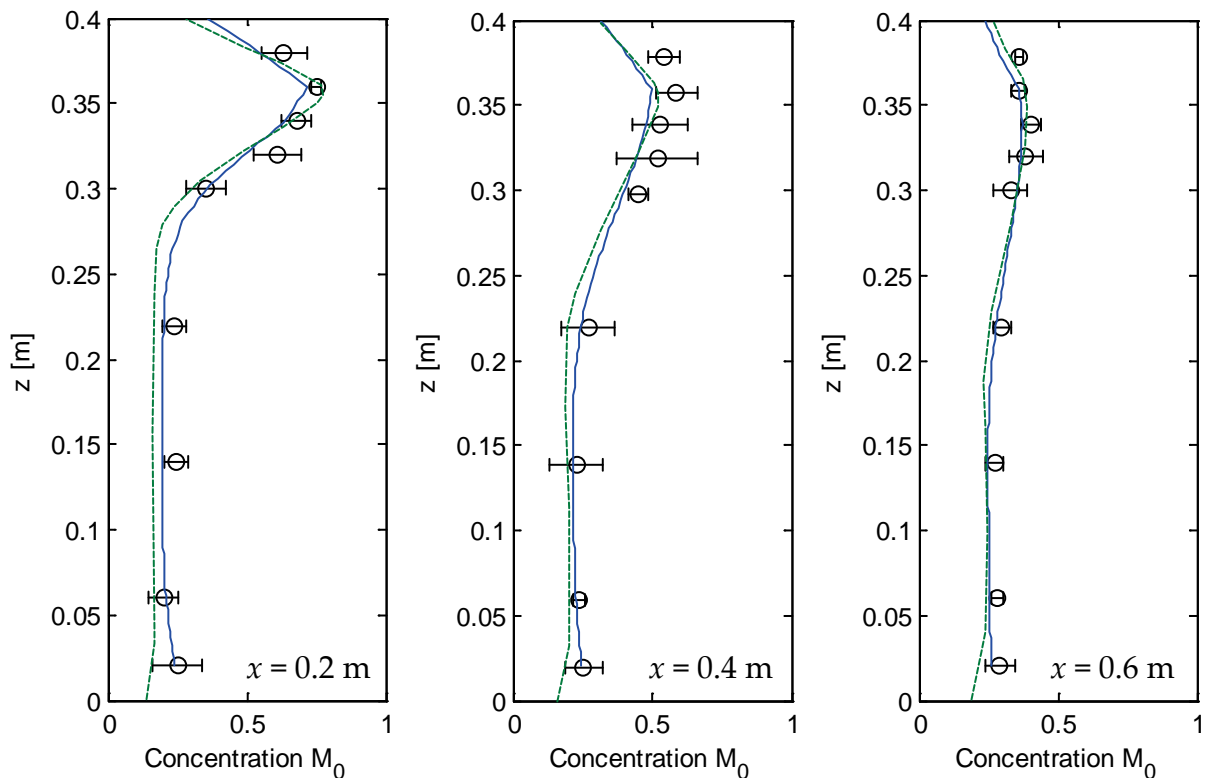


Figure 4.17 Profils de la concentration normalisée par la valeur en entrée dans l'enceinte ventilée, mesurés par Chen *et al.* (2006) en cercles noirs, simulés par Chen *et al.* (2006) en pointillés verts et issus de nos simulations numériques en trait bleu

D'après les nombreux cas test considérés dans ce chapitre, que ce soit en écoulement piston, en conduite droite, dans un coude ou dans une enceinte ventilée, le transport et le dépôt de particules semblent être modélisés et implémentés de manière satisfaisante. Le champ d'application du modèle s'étend ainsi des particules ayant une taille de quelques nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Nous reviendrons dans le chapitre 5 à la validation de la coagulation des nanoparticules sous écoulement qui avait montré quelques lacunes.

4.6. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de généraliser le bilan de population établi en moments de manière à prendre en compte, au-delà de la coagulation, les phénomènes de transport (convection, diffusion, sédimentation, déviation) et de dépôt des particules.

Après avoir considéré les différentes approches possibles, nous avons sélectionné et réécrit en moments un modèle de transport existant. Celui-ci est basé sur le modèle « Diffusion-Inertia » pour lequel nous avons effectué quelques simplifications en fonction de l'application visée. Ainsi la turbophorèse, la thermophorèse et la diffusion Brownienne ne sont pas prises en compte dans le modèle de transport car elles n'ont pas d'influence significative pour les écoulements considérés. Le modèle de dépôt de « Couche Limite Dynamique » a également été réécrit en fonction des moments. Ce modèle de dépôt permet d'éviter la résolution des équations de transport en proche paroi, en intégrant le profil théorique de la concentration dans la couche limite, de manière analogue à l'utilisation des lois de parois pour le fluide. L'intérêt est évidemment d'économiser du temps de calcul sans faire de compromis sur la qualité des résultats obtenus.

En marge des aspects théoriques, une partie du travail a consisté à implémenter et à vérifier notre méthode numérique. En se basant sur différents cas test, les conclusions sont que l'utilisation des moments influence peu les résultats, tout en permettant une réduction notable du coût de calcul. Cette approche permet en effet de limiter le nombre d'équations de transport à résoudre simultanément sans perdre d'information essentielle. La connaissance des moments est très souvent suffisante car on constate que lorsqu'une méthode de résolution sectionnelle est utilisée dans la littérature, ce sont *in fine* les moments de la distribution granulométrique qui sont post-traités, tels que la concentration totale ou le diamètre moyen des particules.

Enfin, la dernière section a concerné la validation de la modélisation du transport et du dépôt des particules. Chaque cas test en conduite a permis de valider un phénomène physique particulier : une conduite verticale contenant des nanoparticules pour le dépôt Brownien, une conduite verticale contenant des particules microniques pour le dépôt Brownien / turbulent, une conduite horizontale pour la sédimentation et un coude pour la déviation. Le dernier cas de validation est une enceinte ventilée contenant des particules microniques, s'approchant davantage

de la configuration d'un local industriel ventilé, tout en constituant une expérience de laboratoire de référence.

La conclusion générale de ce chapitre est que le transport et le dépôt des nanoparticules et des microparticules semblent être correctement modélisés et implémentés en moments dans le logiciel de CFD retenu. Un très bon accord a été obtenu entre la simulation numérique par la méthode des classes, notre simulation numérique et les résultats expérimentaux. Il reste maintenant à valider de manière rigoureuse la coagulation des nanoparticules qui est prise en compte par l'intermédiaire d'un terme source dans notre approche. Dans le chapitre 3, quelques lacunes avaient été mises en évidence concernant les résultats expérimentaux issus de la littérature, notamment par le manque d'investigation de la morphologie des agrégats de nanoparticules ou de la turbulence de l'écoulement. Nous présentons donc dans le prochain chapitre un nouveau banc d'essai dans l'espoir d'obtenir un meilleur contrôle sur la caractérisation expérimentale de l'écoulement et de la morphologie des particules.

Mise au point d'un dispositif expérimental

Nous avons présenté un modèle permettant de simuler la dynamique d'un aérosol de nanoparticules. Celui-ci prend en compte les phénomènes de dépôt, de transport (diffusif et convectif) et de coagulation. Le transport et le dépôt ont été validés de manière unitaire d'après les données expérimentales disponibles dans la littérature. En revanche, un manque de données essentielles a été constaté concernant la validation de la coagulation des nanoparticules. En effet, la morphologie des agrégats est rarement investiguée simultanément avec des mesures de granulométrie, ou dans d'autres cas, le dispositif expérimental considéré ne permet pas de caractériser pleinement la turbulence de l'écoulement. Nous proposons donc dans ce chapitre un dispositif expérimental qui va permettre de quantifier de manière plus rigoureuse la coagulation des nanoparticules. Le banc d'essai devra également autoriser l'accès aux paramètres morphologiques des agrégats de nanoparticules car les résultats en dépendent fortement.

5.1. Description du banc d'essai

5.1.1. *Choix de la géométrie*

De façon à isoler le seul phénomène de coagulation, différents écoulements ont été envisagés. La configuration la plus pertinente pour la validation de la coagulation des nanoparticules a été choisie en fonction de plusieurs contraintes, les principales étant que :

- La cinétique de dépôt doit être très inférieure à la cinétique de coagulation,
- Les effets thermiques et électriques doivent avoir une influence négligeable sur la dynamique de l'aérosol,
- L'écoulement sera idéalement stationnaire afin de faciliter les mesures, et le taux de coagulation doit être supérieur à 50 %,
- Un accès optique est nécessaire pour caractériser l'écoulement d'air,
- Le débit du système de génération est imposé à 40 L.min⁻¹.

- Etude préliminaire

Parmi les géométries les plus simples, la conduite droite est souvent préférée car l'écoulement d'air en conduite est un cas relativement bien maîtrisé. Il est possible de dimensionner grossièrement cette conduite à partir de simulations numériques. La configuration simulée est représentée sur la figure 5.1. Un divergent est ajouté de manière à établir l'écoulement avant la prise de mesures dans la conduite, avec un angle de 8° afin d'empêcher un décollement à la paroi.

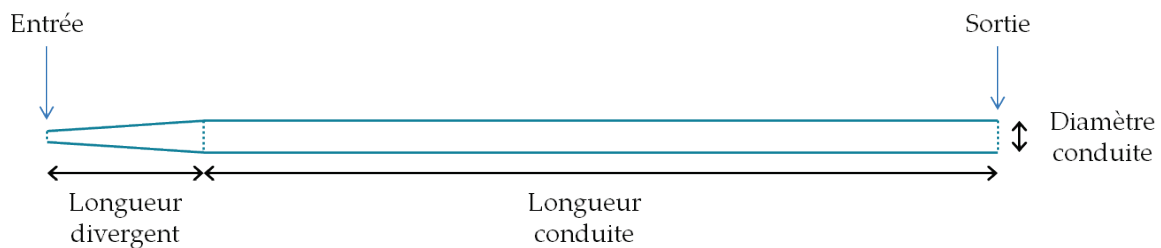


Figure 5.1 Représentation de la conduite envisagée pour mettre en œuvre une expérience de coagulation

Différentes tendances peuvent alors être déduites de la théorie ou des simulations numériques. Tout d'abord, pour que le dépôt soit faible par rapport à la coagulation, il est préférable d'augmenter le ratio « volume / surface » de la conduite, ce qui revient à choisir le diamètre le plus élevé possible. La difficulté est qu'à débit imposé, cela réduit la vitesse moyenne de l'air dans la conduite et dilue la concentration de l'aérosol qui est plafonnée, avec le matériel qui est à notre disposition, à $1.4 \times 10^7 \text{ \#.cm}^{-3}$ à l'émission (Cesard, 2012). La concentration risque alors de ne plus être suffisante pour permettre un taux de coagulation élevé avec des tailles de conduite raisonnables. C'est donc un compromis qu'il faut trouver afin que le dispositif réponde à l'ensemble de nos critères.

Après quelques essais, une configuration envisageable a été obtenue : une conduite de 4 m de longueur et de 15 cm de diamètre. Le divergent mesure donc 50 cm de longueur avec une entrée de 2 cm de diamètre. Ainsi la concentration de l'ordre de 10^7 \#.cm^{-3} à l'entrée est divisée par 2 à la sortie de la conduite, et la perte de particules par dépôt aux parois peut être négligée par rapport à la coagulation. La figure 5.2 montre effectivement le rapport entre les flux de particules perdues par coagulation et par dépôt en fonction du diamètre des particules, celui-ci restant toujours très

supérieur à 1. On visualise ce rapport en fonction de l'abscisse longitudinale dans la conduite et pour chaque diamètre de particules.

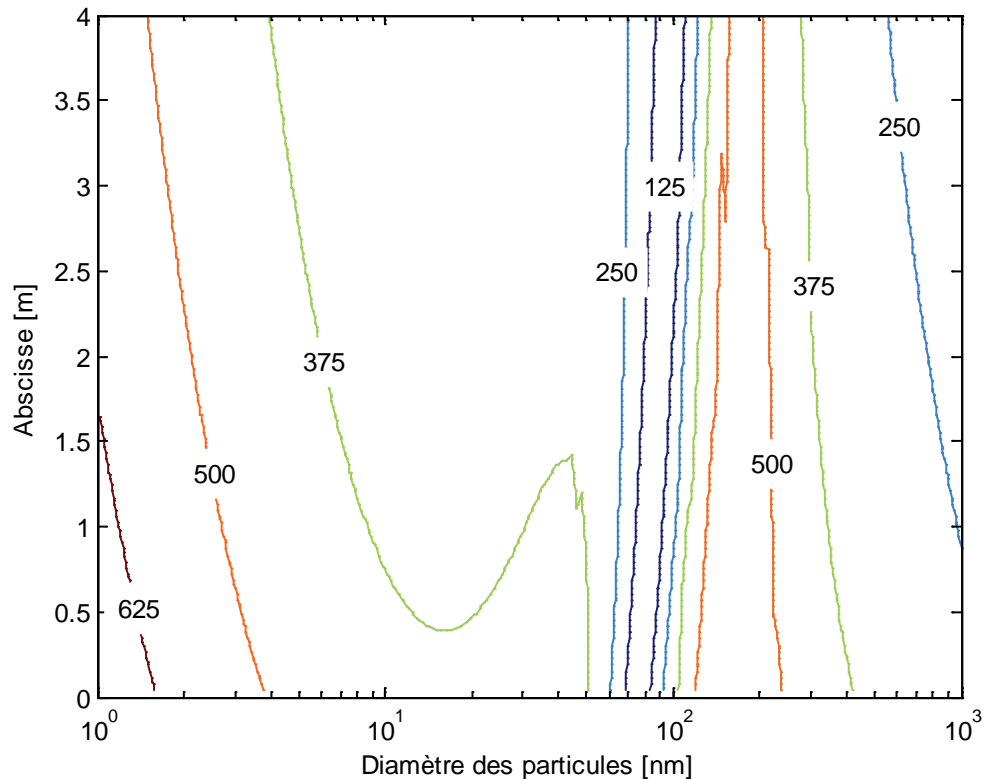


Figure 5.2 Rapport des flux de particules perdues par coagulation et par dépôt en fonction de leur taille et de l'abscisse dans la conduite

Dans ce cas précis, les distributions granulométriques à l'entrée et à la sortie représentées sur la figure 5.3 montrent que la coagulation a un rôle prépondérant car on constate une diminution de la concentration en nombre et une augmentation du diamètre moyen le long de la conduite.

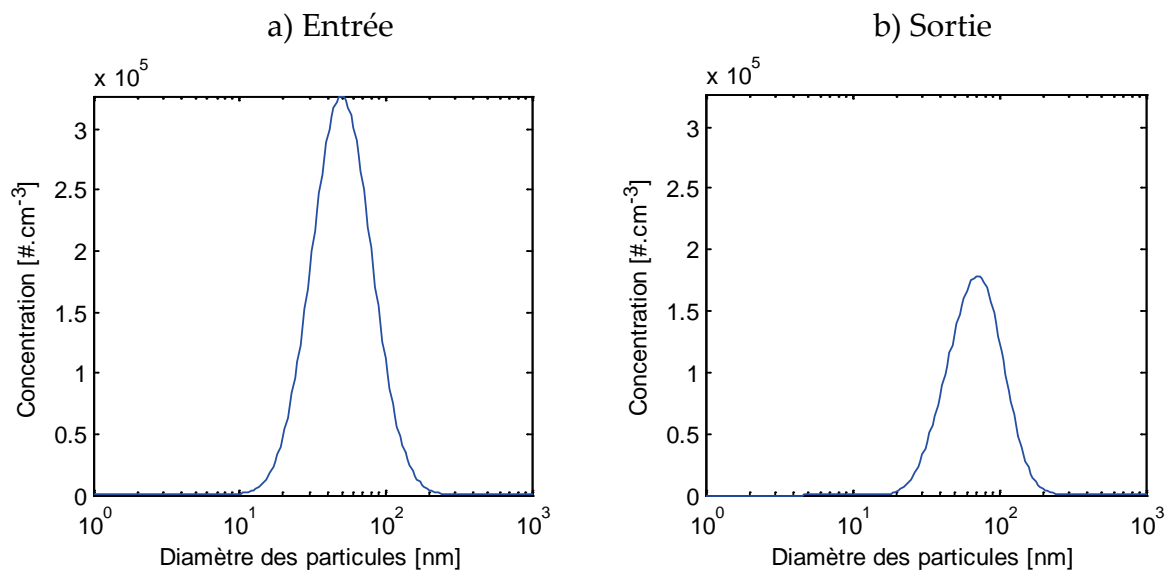


Figure 5.3 Représentation des distributions granulométriques à l'entrée et à la sortie de la conduite

De plus, la figure 5.4 montre la décroissance de la concentration totale lorsque le dépôt est absent (coagulation seule) et lorsque la coagulation est absente (dépôt seul). Cette figure a été obtenue assez facilement en désactivant l'un ou l'autre terme dans les simulations numériques. A titre de comparaison, les résultats avec l'ensemble des termes sont également tracés. La configuration semble donc à première vue convenir pour l'ensemble des contraintes établies au début de cette section.

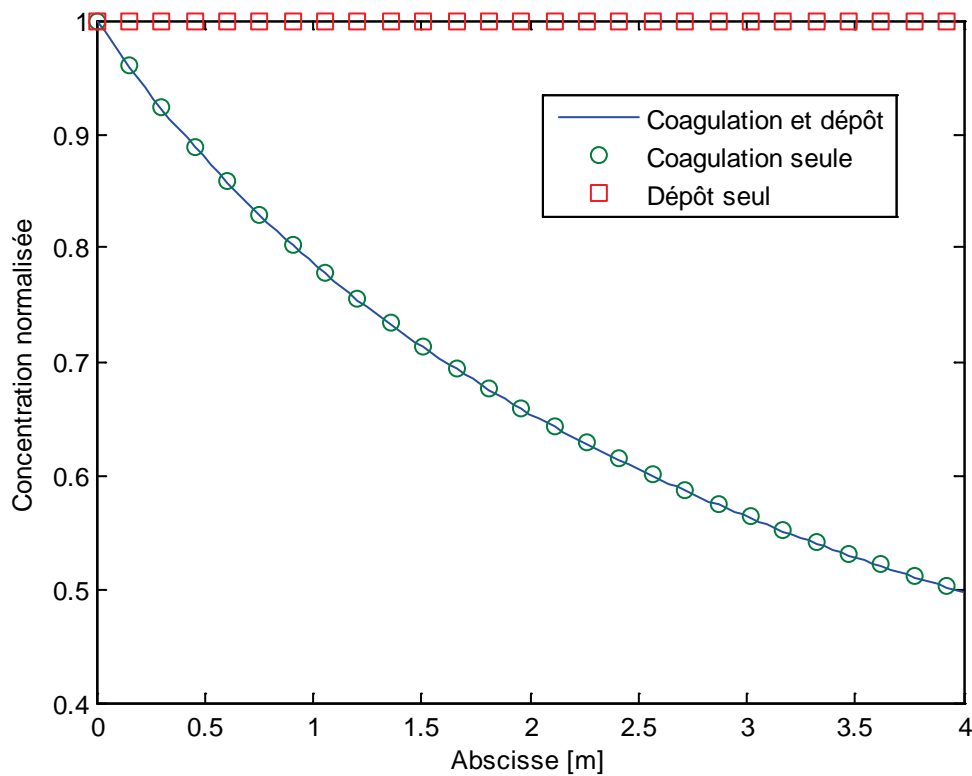


Figure 5.4 Evolution de la concentration normalisée par sa valeur à l'entrée en fonction de l'abscisse longitudinale de la conduite

Le problème de cette configuration est que la vitesse d'écoulement est très faible, de l'ordre de 3.8 cm.s^{-1} , pour un nombre de Reynolds de 380. Cela pourrait entraîner des difficultés de stabilité (convection naturelle, perturbations extérieures, etc.) ou d'homogénéisation dans une section de la conduite car l'écoulement est laminaire. De plus, concernant l'aspect pratique, la réalisation d'une conduite conductrice inoxydable de 4.5 m avec un divergent et un accès optique n'est pas aisée, même en considérant éventuellement une conduite de section carrée. Ces incertitudes de mélange, de stabilité et de réalisation nous ont incités à étudier une autre géométrie.

La seconde configuration est celle qui a été retenue par la majorité des travaux disponibles dans la littérature concernant la coagulation des nanoparticules : l'enceinte parfaitement mélangée. Cela permet d'étudier l'évolution temporelle d'un aérosol de nanoparticules. Tout d'abord, il est préférable de s'assurer que le dépôt soit négligeable par rapport à la coagulation, l'expérience de Kim *et al.* (2006) ayant mis en évidence des incertitudes quant à l'estimation du dépôt ainsi que des paramètres de la turbulence qui en découlent. Il est préférable pour cela d'augmenter le rapport « volume / surface » de l'enceinte, ce qui revient à augmenter sa taille.

Dans le chapitre 3, nous avons constaté que ces configurations pouvaient être très encombrantes (cuve cylindrique de 84 m³ de Naumann, 2003), et que l'évaluation de l'efficacité du mélange et du niveau de turbulence généré par l'hélice s'annonçaient plutôt approximatives. En effet, on rappelle que notre objectif est de valider la coagulation à la fois Brownienne et turbulente des nanoparticules. Il est donc nécessaire de connaître le plus précisément possible le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε dont dépend le noyau de coagulation. L'examen de ces 2 configurations expérimentales nous a conduit à rechercher un dispositif mieux adapté à notre objectif.

- Configuration de référence

L'un des cas de validation étudiés dans le précédent chapitre a retenu notre attention. Il s'agit de l'enceinte ventilée de Chen *et al.* (2006) qui a montré de très bons résultats concernant le transport et le dépôt de particules microniques. Il s'est notamment avéré que le logiciel de CFD que nous utilisons (Ansys Fluent® 14.0) reproduit de manière satisfaisante l'écoulement dans une enceinte ventilée. De plus, cette configuration, représentée sur la figure 5.5, est plus proche de l'utilisation finale du modèle dans des locaux industriels.

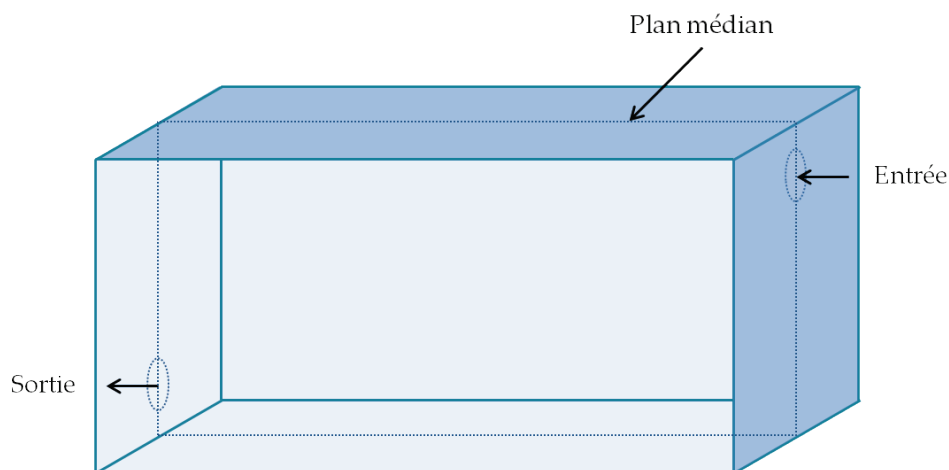


Figure 5.5 Représentation de l'enceinte ventilée envisagée pour mettre en œuvre une expérience de coagulation

D'un point de vue pratique, la stationnarité de l'écoulement autorise des mesures longues, un accès optique est facilement réalisable et l'enceinte peut être de taille raisonnable à l'échelle d'un laboratoire. C'est donc cette configuration d'enceinte ventilée que nous allons dimensionner dans la prochaine section.

5.1.2. Dimensionnement du dispositif

L'objectif est d'obtenir une plage de fonctionnement qui réponde aux critères énoncés dans la section précédente. Nous proposons dans un premier temps de considérer une enceinte ventilée ayant des dimensions similaires à celle de Chen *et al.* (2006), c'est-à-dire de $40 \times 40 \times 80$ cm. En revanche, les sections d'entrée et de sortie ont été choisies circulaires avec un diamètre de 4 cm pour des raisons pratiques. Pour un débit de $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, la vitesse moyenne de l'air à l'entrée est de $0.53 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, contre $0.225 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le cas présenté dans la section 4.5.3. La concentration à l'entrée est prise égale à $10^7 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$, pour un diamètre moyen de 50 nm et un écart-type géométrique de 1.6.

Nous allons pouvoir vérifier à partir des simulations numériques que le taux de coagulation entre l'entrée et la sortie est suffisant. Bien que ces simulations restent approximatives, puisque l'on cherche à les valider, il sera également possible d'évaluer grossièrement l'importance du dépôt par rapport à la coagulation. La figure 5.6 représente à titre indicatif l'écoulement moyen dans le plan médian de l'enceinte. C'est toujours le modèle RANS $k-\varepsilon$ « Realizable » qui est utilisé. La structure de l'écoulement est assez différente de celle obtenue dans les simulations numériques de l'enceinte de Chen *et al.* (2006). On observe par exemple l'existence d'une « zone morte » représentée en pointillés sur la figure 5.6 où les vitesses sont très faibles au centre de l'enceinte.

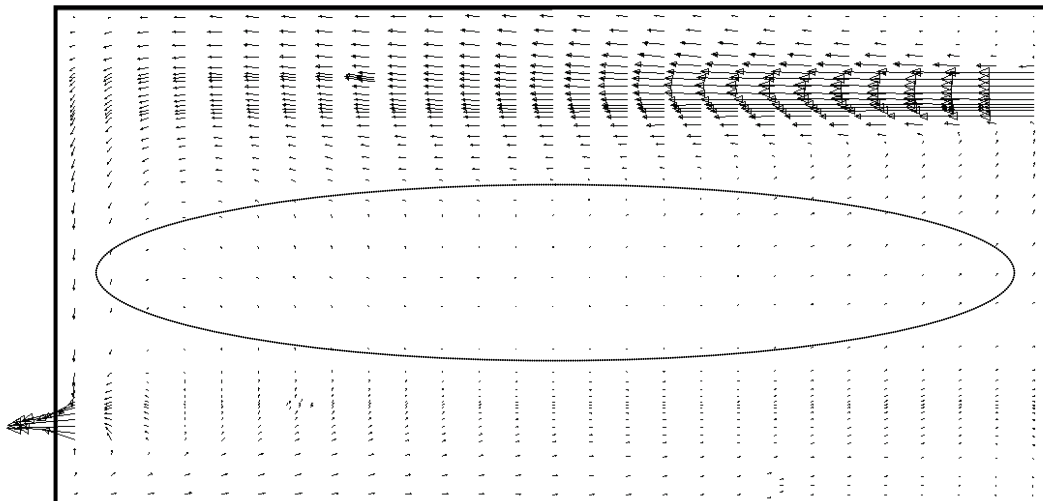
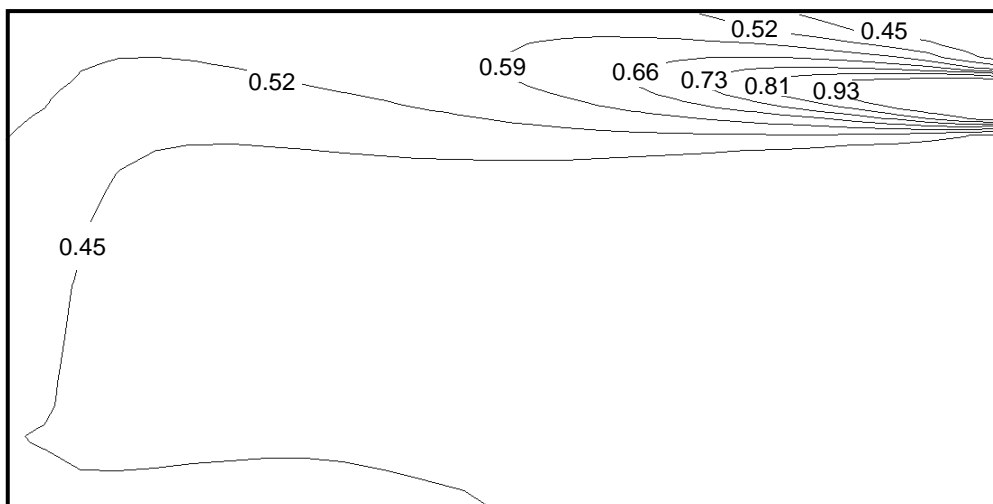


Figure 5.6 Aperçu de l'écoulement dans le plan médian de l'enceinte ventilée pour une vitesse d'entrée de $0.53 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Il est également intéressant d'en déduire l'âge local moyen de l'air dans l'enceinte, ce qui va fournir un ordre de grandeur du temps de séjour de l'aérosol de nanoparticules. Pour ce faire, nous suivons la méthode proposée par Ricciardi *et al.* (2012), qui consiste à résoudre une équation de transport d'un scalaire passif qui exprime l'âge local moyen de l'air. L'âge moyen de l'air obtenu dans l'enceinte avec cette méthode est de 180 secondes. La théorie indique que si l'enceinte était parfaitement mélangée, l'âge moyen de l'air serait donné par le ratio « volume / débit », soit 192 secondes. Le taux de renouvellement d'air dans cette enceinte ventilée est donc de 0.94, ce qui est en accord avec l'ordre de grandeur obtenu par Ricciardi *et al.* (2012) dans un local ventilé ayant une configuration assez proche de la nôtre.

Afin de savoir si l'aérosol de nanoparticules coagule suffisamment lors de son transit dans l'enceinte ventilée, nous proposons d'observer les contours de la concentration ainsi que du diamètre moyen de l'aérosol, normalisés par leur valeur à l'entrée. Ces résultats sont présentés sur la figure 5.7 dans le plan médian de l'enceinte. On constate que la concentration a diminué d'environ 50 % entre l'entrée et la sortie de l'enceinte et que le diamètre moyen de l'aérosol a augmenté d'environ 30 %, ce qui nous semble satisfaisant pour mettre en évidence le phénomène de coagulation.

a) Concentration normalisée



b) Diamètre moyen normalisé

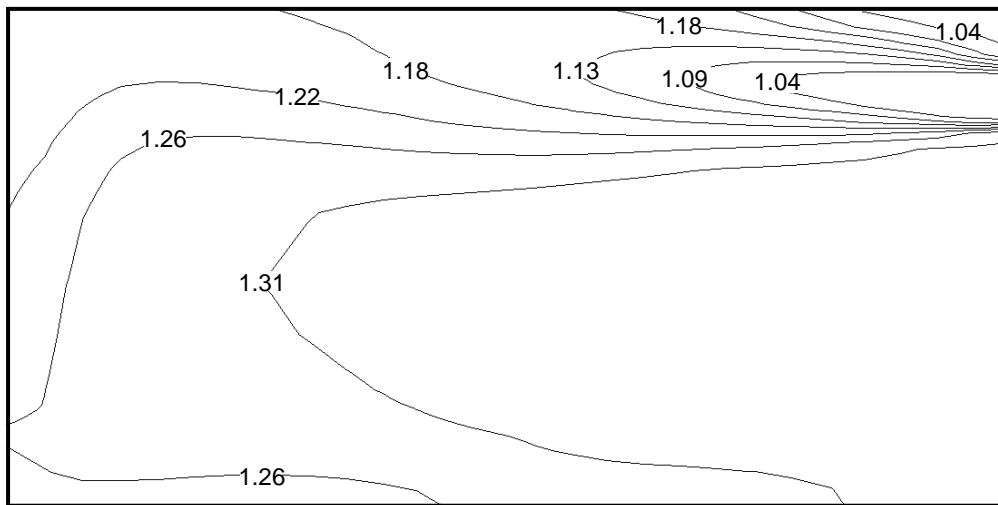
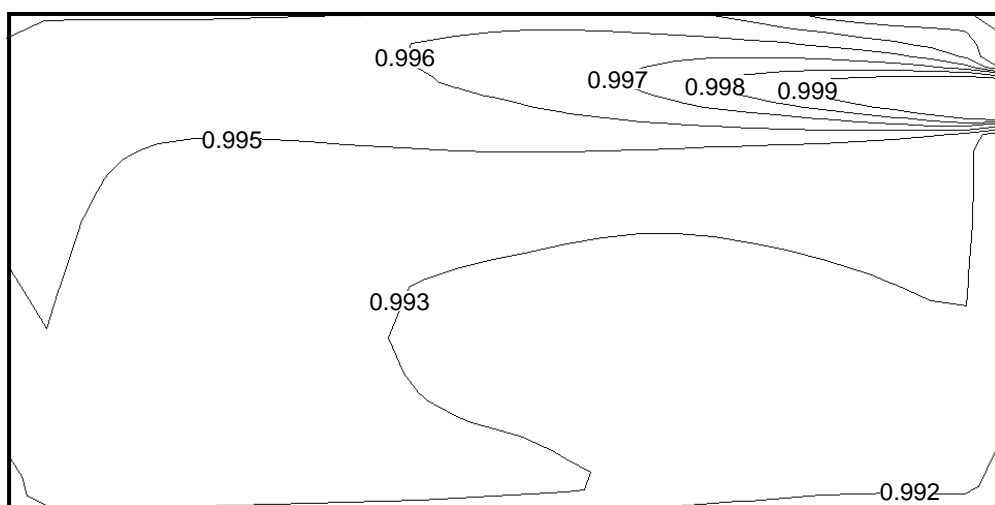


Figure 5.7 Contours de la concentration et du diamètre moyen normalisés dans le plan médian de l'enceinte ventilée

Il reste à démontrer que la décroissance de la concentration et l'augmentation du diamètre moyen observée sur la figure 5.7 est entièrement due à la coagulation et non à une contribution significative du dépôt des particules aux parois. Les contours de la concentration et du diamètre moyen normalisés, en l'absence de coagulation, sont représentés sur la figure 5.8. Il est alors évident, compte tenu de la faible proportion de particules déposées, que c'est le phénomène de coagulation qui pilote la dynamique de l'aérosol dans l'enceinte.

a) Concentration normalisée



b) Diamètre moyen normalisé

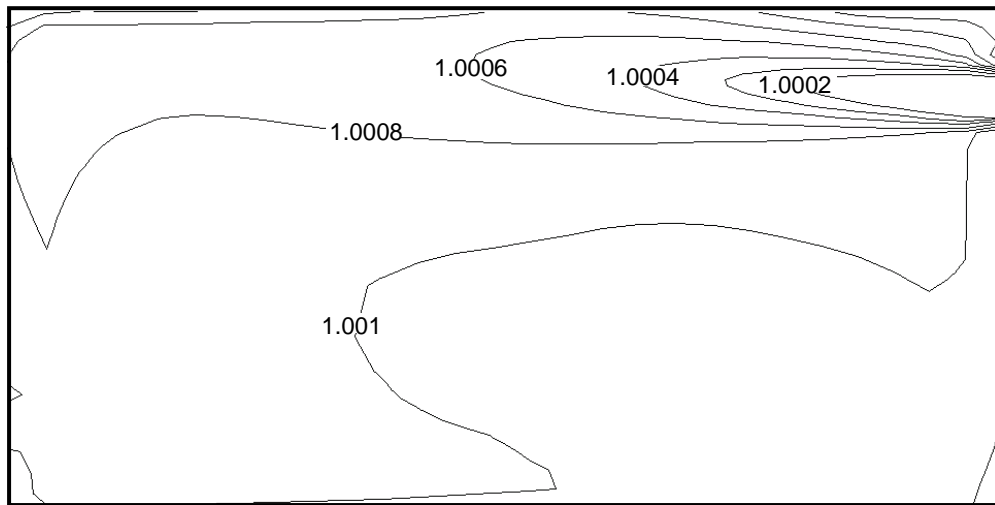


Figure 5.8 Contours de la concentration et du diamètre moyen normalisés dans le plan médian de l'enceinte ventilée en l'absence de coagulation

La configuration testée devrait nous permettre de valider la coagulation des nanoparticules car elle possède les caractéristiques suivantes :

- La cinétique de dépôt est très inférieure à la cinétique de coagulation.
- Les effets thermiques et électriques peuvent être limités par la régulation de la pièce en température et par le choix de matériaux adéquats.
- L'écoulement est stationnaire, ce qui permet des mesures longues. De plus, le taux de coagulation est de l'ordre de 50 %.
- Un accès optique est envisageable pour la caractérisation de l'écoulement d'air.
- Le dispositif est réalisable à l'échelle d'un laboratoire.

A présent nous proposons de décrire brièvement les systèmes de génération de nanoparticules qui sont à notre disposition.

5.1.3. *Systèmes de génération*

Deux types de générateur de nanoparticules ont été envisagés : le générateur à électrodes, basé sur l'érosion d'un solide, et le nébuliseur, basé sur l'atomisation d'une solution liquide. Nous reprenons ici les principales caractéristiques de ces systèmes de génération qui ont déjà été étudiés entre autres dans les thèses de Bau (2008) et Cesard (2012).

- Générateur à électrodes

Le générateur Palas® GFG-1000 produit un aérosol ultrafin en créant une décharge électrique entre 2 électrodes. L'avantage principal de la technique introduite par Schwyn *et al.* (1988) est que la génération de nanoparticules est stable et reproductible. Le principe de ce générateur est illustré sur la figure 5.9. Les 2 électrodes de 6 mm de diamètre sont espacées d'environ 2 mm dans une chambre en polyamide. Comme celles-ci s'érodent au cours de la génération, un système de déplacement automatique maintient l'espace constant entre les électrodes afin de ne pas influencer sur le débit massique et la distribution granulométrique de l'aérosol.

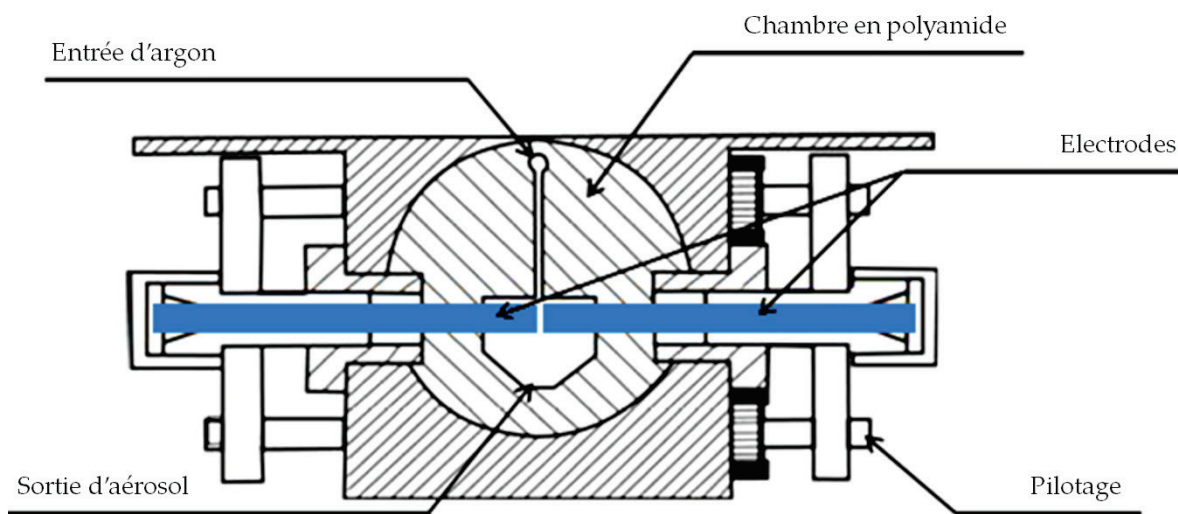


Figure 5.9 Schéma de principe du générateur à électrodes Palas® GFG-1000

La décharge d'un condensateur produit l'étincelle nécessaire à l'arrachage des particules. Du fait de cette décharge électrique importante, la température s'élève rapidement à environ 10 000 K entre les électrodes (Reinmann et Akram, 1997). Cette élévation locale de la température évapore une fraction des électrodes pour former des nanoparticules par des processus de condensation et de nucléation (Borra, 2006).

Les électrodes sont protégées de l'oxydation par l'apport d'un courant d'argon, un gaz inerte. Les débits d'air et d'argon sont des paramètres importants à contrôler pour s'assurer de la stabilité et de la reproductibilité de la génération. Le réglage de ces deux grandeurs se fait via deux manomètres situés en façade de l'appareil. Enfin, la fréquence d'étincelle est ajustée par un potentiomètre, également placé en façade du générateur. La figure 5.10 est une photographie de l'appareil qui indique l'emplacement des différentes commandes accessibles à l'utilisateur.

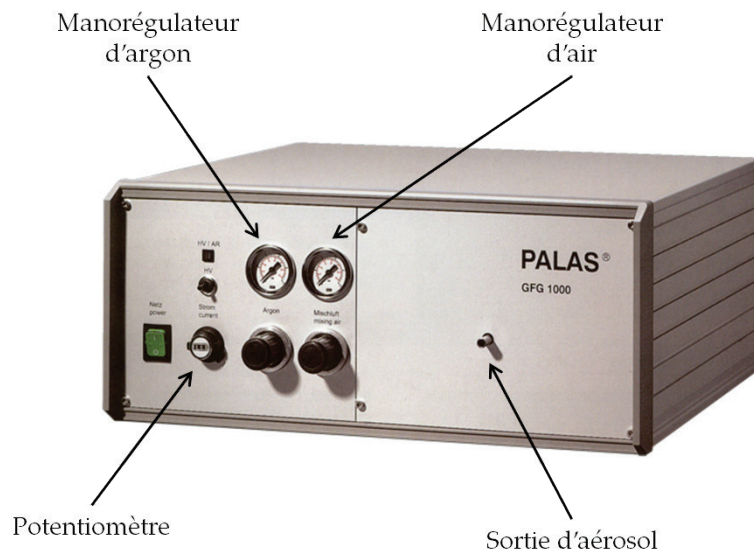


Figure 5.10 Photographie du générateur à électrodes Palas® GFG-1000

Cet appareil est capable de générer des nanoparticules de cuivre, d'argent ou encore de carbone en fonction du matériau des électrodes. Du fait des incertitudes sur les effets de ces nanoparticules métalliques ou carbonées sur la santé (Chapitre 1), nous avons cherché par précaution à manipuler des aérosols que l'on sait complètement inoffensifs. Nous conservons tout de même l'éventualité d'utiliser ce générateur lorsque le banc d'essai sera placé dans une salle adaptée à la manipulation de nanoparticules métalliques. Le nébuliseur, qui permet de produire des cristaux nanométriques de sel, pourrait constituer une alternative intéressante au générateur à électrodes.

- Nébuliseur

Le nébuliseur produit un aérosol ultrafin en atomisant une solution saline liquide (Ulevicius *et al.*, 1997, Wlodzimierz *et al.*, 1990). Nous avons utilisé un générateur Palas® AGF 10.0 alimenté en air comprimé et en solution liquide saline. Son principe de fonctionnement est illustré sur la figure 5.11. Lorsque l'air propre traverse la buse d'atomisation, la vitesse de l'air augmente et engendre une forte dépression du fait de la réduction de section. La dépression permet l'aspiration de la solution jusque dans la buse par effet Venturi, formant ainsi un mélange d'air, de gouttelettes et de particules. Après la buse, ce mélange passe par un cyclone de façon à sécher les plus petites gouttes et à éliminer les plus grosses qui vont retomber par gravité dans le récipient contenant la solution saline. L'aérosol ainsi généré est alors uniquement composé de fines particules salines sèches.

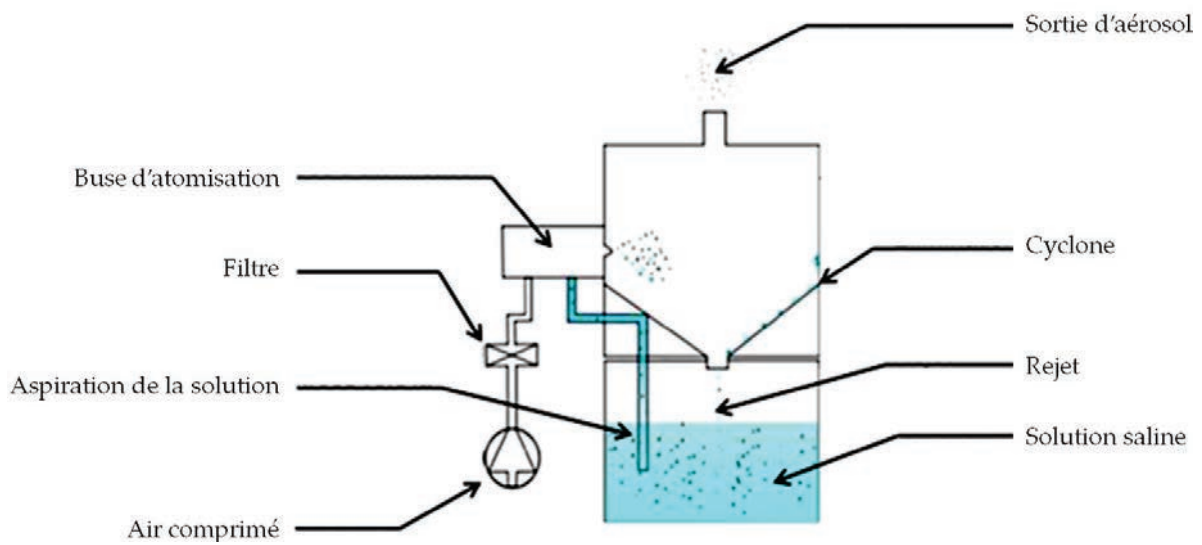


Figure 5.11 Schéma de principe du nébuliseur Palas® AGF 10.0

On retrouve d'ailleurs ces éléments sur la figure 5.12 qui est une photographie du nébuliseur.

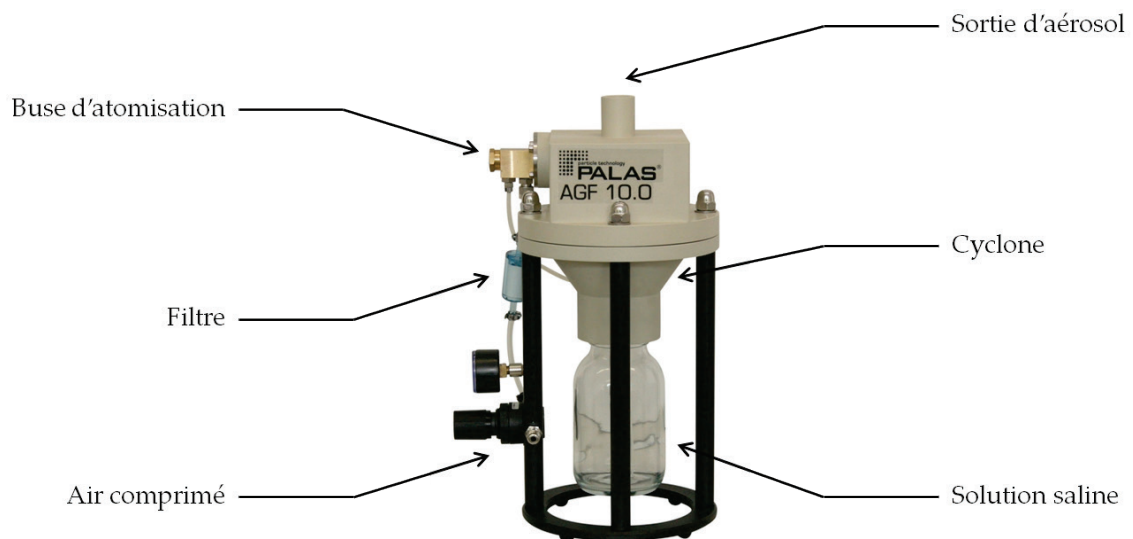


Figure 5.12 Photographie du nébuliseur Palas® AGF 10.0

Les distributions granulométriques obtenues vont dépendre de différents paramètres tels que le débit d'air et la concentration massique de la solution liquide. La distribution granulométrique typiquement mesurée pour une solution de $NaCl$ concentrée à 0.1 % en masse et pour un débit de $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est présentée sur la figure 5.13. La concentration est suffisamment élevée, la distribution granulométrique est très proche de celle obtenue à partir d'une loi log-normale et les éléments générés

sont à l'échelle nanométrique. Nous utiliserons donc ces paramètres de génération lors de l'utilisation du nébuliseur. Notons que divers essais ont montré que la génération était stable dans le temps et reproductible, à conditions d'effectuer un nettoyage régulier de la buse d'atomisation et de remplacer régulièrement la solution saline.

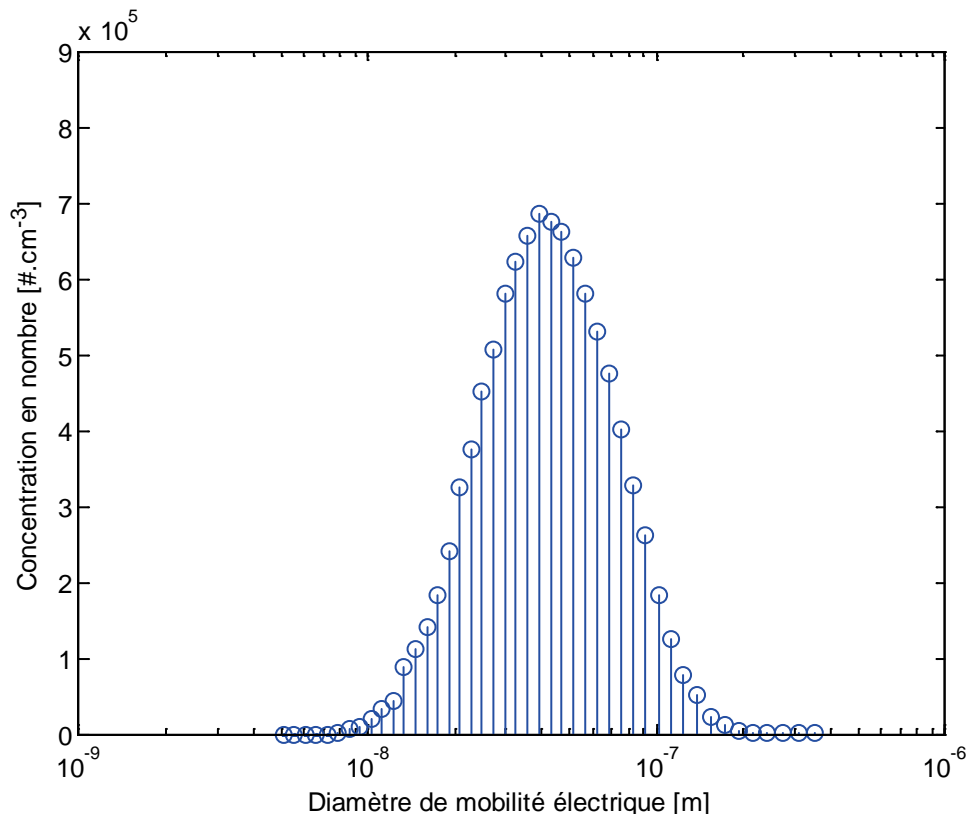


Figure 5.13 Distribution granulométrique typiquement générée par le nébuliseur à 40 L.min⁻¹ pour une solution saline concentrée à 0.1 % en masse

Après avoir choisi une géométrie et un système de génération de nanoparticules, qui constituent les éléments les plus importants de l'expérience, nous décrivons l'ensemble du dispositif expérimental proposé.

5.1.4. Banc d'essai complet

La figure 5.14 présente sous 2 angles de vue différents le schéma du banc d'essai complet. Le fonctionnement du banc d'essai est décrit ci-après en suivant le sens de l'écoulement. Un débit d'air propre de 40 L.min⁻¹ est d'abord obtenu par filtration de l'air comprimé puis contrôlé par un régulateur de débit massique. L'air passe par le générateur qui ensemece l'écoulement avec des particules. On obtient alors un

aérosol dont on mesure la granulométrie et la concentration grâce au SMPS. Le fonctionnement de cet appareil de mesure sera explicité dans la partie 5.3. L'aérosol séjourne ensuite dans la chambre de coagulation qui correspond à l'enceinte ventilée que nous avons décrite précédemment. La granulométrie et la concentration sont de nouveau mesurées à partir d'un SMPS à la sortie de l'enceinte. Pour finir, l'aérosol est filtré afin de ne rejeter que de l'air propre dans l'atmosphère.

L'évent a pour rôle d'éviter les surpressions ou les dépressions qui surviennent dans la phase transitoire précédant la régulation des débits. Le laser permet de mesurer les vitesses de l'air lorsque l'écoulement est ensemencé par un traceur passif, typiquement des particules sphériques de l'ordre du micron. Ce laser est installé sur un système de déplacement 3 axes piloté par ordinateur ainsi que sur une platine rotative, non représentés sur la figure 5.14. Nous reviendrons plus précisément sur la technique de mesure des vitesses de l'air LDA dans la section 5.2.

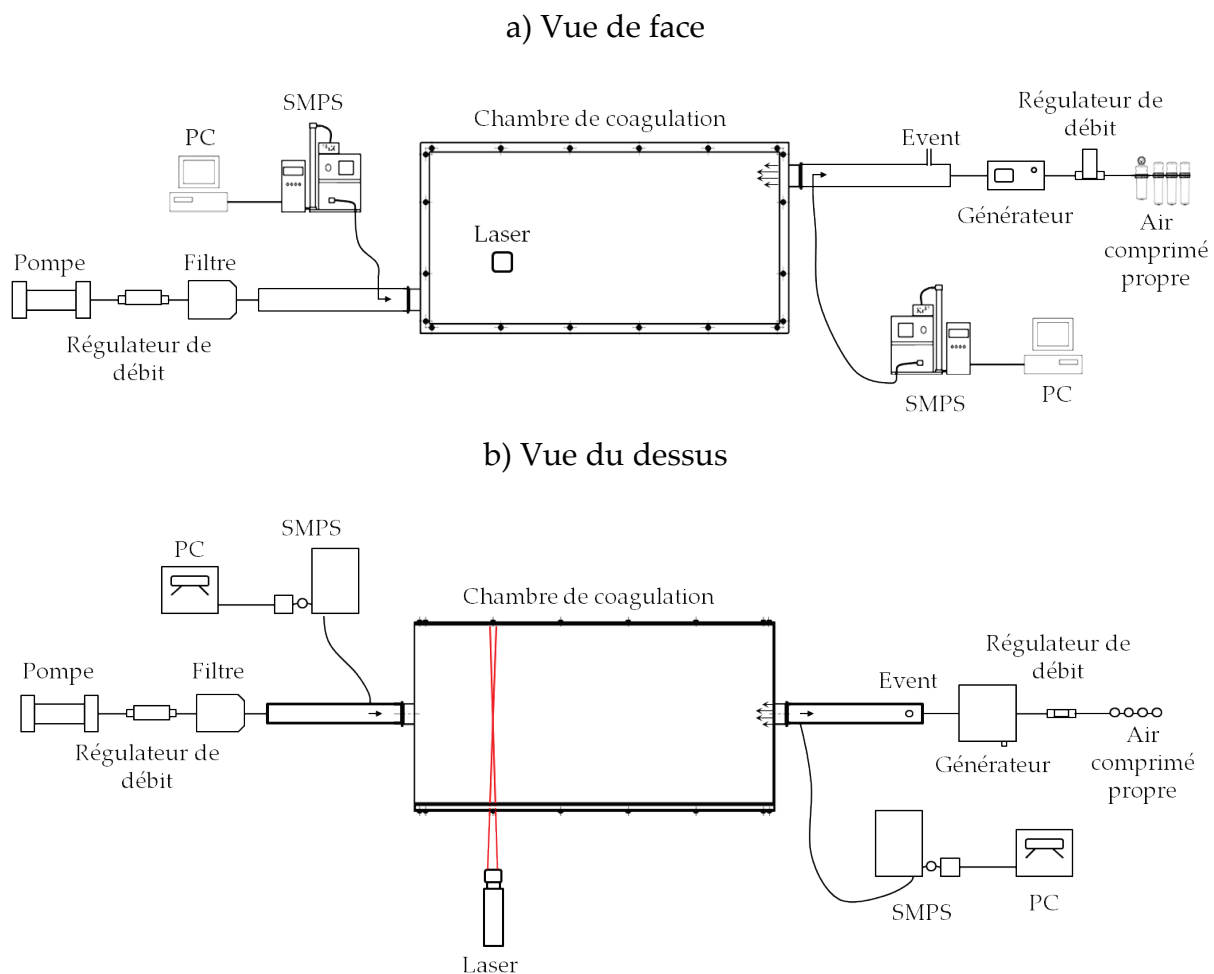


Figure 5.14 Schéma du dispositif expérimental vu de face et de dessus

Bien que l'image soit distordue par aplatissement d'une prise de vue à 140°, la figure 5.15 offre un aperçu de l'installation réelle. Il manque la visualisation de la pompe qui est placée sous une sorbonne ainsi que le laser qui a été utilisé dans une salle dédiée. Après présentation du fonctionnement général du banc d'essai, nous proposons à présent de décrire plus précisément le matériel utilisé.

Tout d'abord, la chambre de coagulation est réalisée en acier inoxydable de 2 mm. Une paroi amovible a été prévue afin d'autoriser au besoin un accès optique. Il est en effet possible de remplacer la face avant par une vitre en Altuglas®, matériau retenu pour sa grande transparence et sa résistance aux rayures. Cette paroi amovible a également l'intérêt de faciliter le nettoyage régulier de l'enceinte.

Bien que deux SMPS et deux PC aient été schématisés sur la figure 5.14, une vanne 3 voies permet en réalité de sélectionner le prélèvement de l'aérosol à l'entrée ou à la sortie de l'enceinte afin d'effectuer les mesures à l'aide d'un seul système.

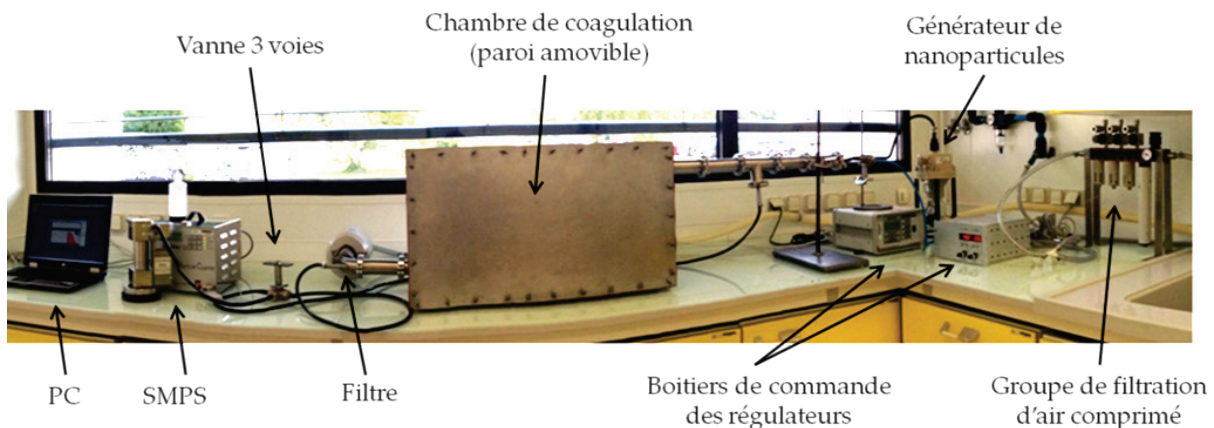


Figure 5.15 Panoramique du dispositif expérimental vu de face

Le tableau 5.1 fournit à titre indicatif les références des principaux éléments utilisés et la figure 5.16 reprend toutes les dimensions de la chambre de coagulation. Cette figure permet également de visualiser l'orientation et l'origine du repère qui sera utilisé par la suite.

Tableau 5.1 Références des principaux éléments utilisés

Groupe de filtration	Skillair® FIL 100 5 + D 100 + AC 100 + manomètre
Régulateur de débit de soufflage	Bronkhorst® EL-FLOW Select

Générateur de nanoparticules	Palas® AGF 10.0
Conduite	Oerlikon Leybold Vaccum® DN40 ISO-KF Inox
Filtre	Camfil® Filtre BAG 32040100
SMPS	Grimm® M-DMA type Vienne + CNC 5.403
Régulateur de débit d'extraction	Brooks® SLA5853S
Pompe	Vacuubrand® MV 10 NT

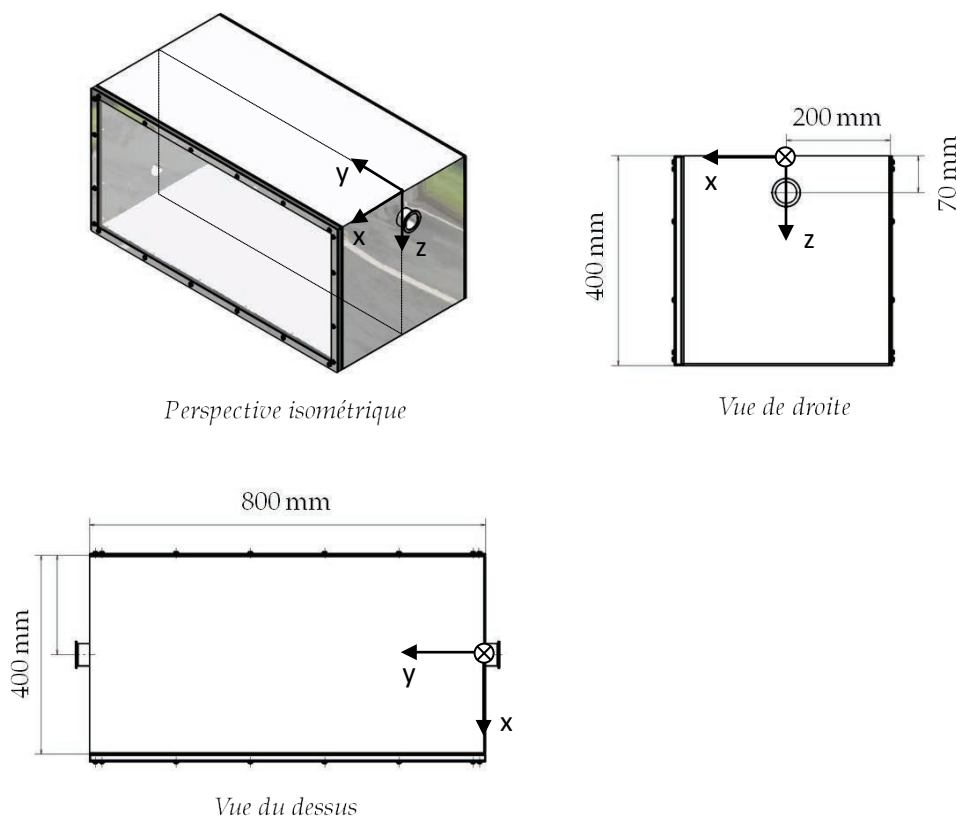


Figure 5.16 Dimensions de la chambre de coagulation

L'expérience va se dérouler en 3 étapes majeures : la caractérisation de l'écoulement d'air par LDA, la caractérisation de l'aérosol avec un SMPS et la caractérisation morphologique des agrégats au MET. La technique de LDA décrite dans la prochaine section va nous permettre de mesurer les vitesses moyennes de l'air et d'estimer les paramètres de la turbulence à l'entrée et à l'intérieur de l'enceinte.

5.2. Mesure des profils de vitesses par LDA

5.2.1. La technique LDA

L'anémométrie laser Doppler (ou LDA pour Laser Doppler Anemometer) est un outil très utilisé en mécanique des fluides pour obtenir des informations sur la vitesse locale d'un gaz ou d'un liquide. La méthode n'est pas intrusive mais elle nécessite tout de même un ensemencement préalable de l'écoulement par des particules ou des gouttelettes de l'ordre du micron. Nous utiliserons dans notre cas un générateur de gouttelettes d'huile d'olive.

Le principe de la LDA est représenté sur la figure 5.17 a). Le système est habituellement composé des éléments suivants :

- Un laser à émission continue,
- Un bloc de transmission optique constitué d'un séparateur de faisceau (cellule de Bragg) et d'une lentille convergente,
- Un bloc de réception optique constitué d'une lentille convergente, d'un filtre d'interférences et d'un photo-détecteur,
- Un système de traitement du signal.

Les 2 faisceaux laser sortant de la cellule de séparation ont des fréquences d'intensités égales et convergent vers le volume de mesure, qui correspond dans notre cas à un volume d'environ 9 mm^3 . Le passage d'une gouttelette de traçage dans le volume de mesure va produire un scintillement en traversant la figure d'interférence formée par l'intersection des rayons laser, comme illustré par la photographie 5.17 b). La lumière rétrodiffusée est récupérée à travers la lentille du bloc de réception optique et convergée sur le photo-détecteur. Le filtre interférentiel a pour rôle de soustraire l'éclairage ambiant et les autres parasites ondulatoires. Le photo-détecteur convertit ensuite les faisceaux lumineux reçus en signal électrique.

Concernant le traitement du signal obtenu, l'espacement entre les franges d'interférence fournit une information sur la distance parcourue par la gouttelette. La valeur de la fréquence Doppler (décalage entre l'émission et la réception) fournit une information sur le temps. On en déduit donc directement la vitesse de la gouttelette d'huile d'olive par le ratio de la distance parcourue sur le temps écoulé. Enfin, avec l'aide de la cellule de Bragg, on peut déterminer le sens de déplacement de la gouttelette. La cellule permet de décaler légèrement la fréquence de l'un des 2

faisceaux incidents de manière à produire un réseau de franges d'interférences qui n'est plus stationnaire mais qui défile avec une certaine vitesse de balayage. Les particules immobiles émettent alors un signal à la fréquence de défilement des franges, les particules qui se déplacent dans le sens inverse du défilement vont émettre une fréquence supérieure, et les autres une fréquence inférieure.

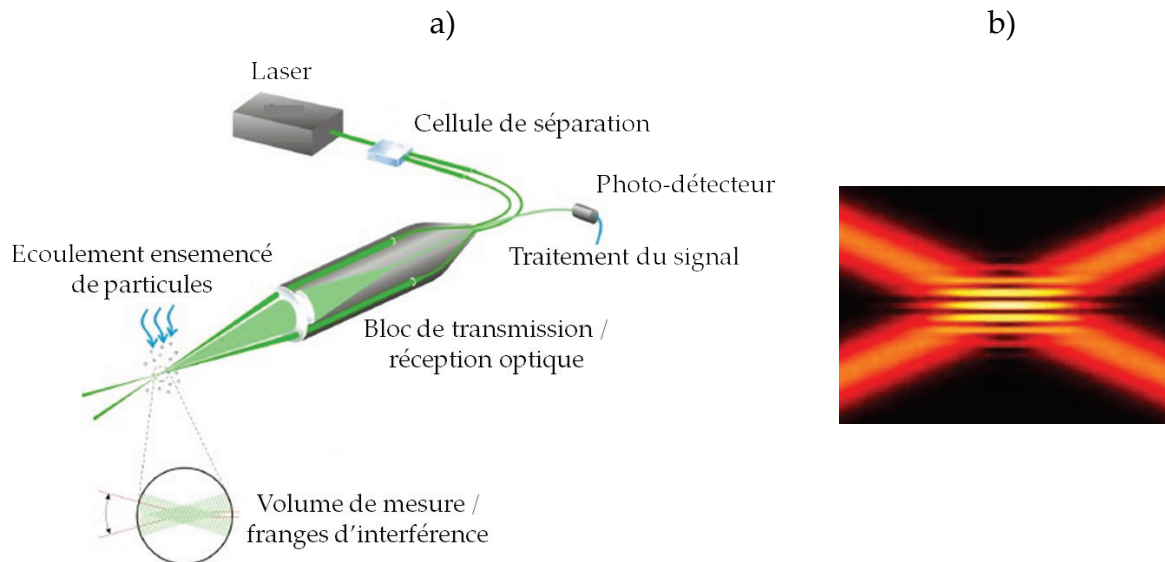


Figure 5.17 a) Schéma de principe de la LDA. Source : Dantec Dynamics® et b) Franges d'interférences. Source : Belut (2006)

Dans le cas où l'on souhaite mesurer plusieurs composantes de la vitesse de manière simultanée, 2 autres faisceaux peuvent être générés dans un plan perpendiculaire aux 2 premiers, convergeant toujours vers le même volume de mesure. C'est cette technique, illustrée sur la figure 5.18, que nous allons utiliser. Il s'agit du système Dantec Dynamics® Flow Explorer, dont le laser produit un premier faisceau de 35 mW à une longueur d'onde de 660 nm (rouge) ainsi qu'un deuxième faisceau de 35 mW à une longueur d'onde de 785 nm (invisible). La lentille convergente a une distance focale de 500 mm.

Bloc de transmission / réception
optique à 2 composantes

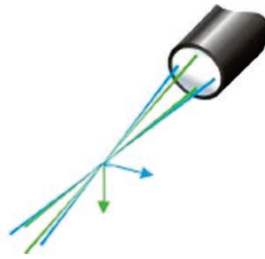


Figure 5.18 Mesures simultanées de 2 composantes de la vitesse dans le même volume de mesure. Source : Dantec Dynamics®

De manière à déplacer le volume de mesure, le laser est installé sur un système de traverses à 3 axes dont le déplacement est contrôlé par ordinateur. On peut alors spécifier au préalable les coordonnées des volumes de mesure à investiguer.

5.2.2. *Mesure des vitesses d'entrée et des vitesses internes*

- Phase préparatoire

Plusieurs difficultés techniques ont été rencontrées avant d'obtenir un écoulement stabilisé et des mesures reproductibles. Tout d'abord, le fonctionnement du régulateur de débit d'extraction a nécessité l'acquisition d'une pompe capable de fournir un taux de vide élevé pour un débit faible, dans notre cas quelques millibars à 40 L.min⁻¹.

La régulation du débit étant opérationnelle, le laser a ensuite été installé sur une platine rotative de manière à pouvoir placer le volume de mesure à l'entrée de l'enceinte. En rappelant que seule la face avant est amovible et transparente, le schéma de la figure 5.19 illustre l'impossibilité d'accéder à la mesure de vitesses à l'entrée en utilisant le laser à 0°. Un exemple avec un angle de 30° est proposé sur ce même schéma. On pourra néanmoins utiliser le laser à 0° pour la mesure des profils de vitesses internes, ce qui justifie le montage sur une platine dont l'angle est réglable.

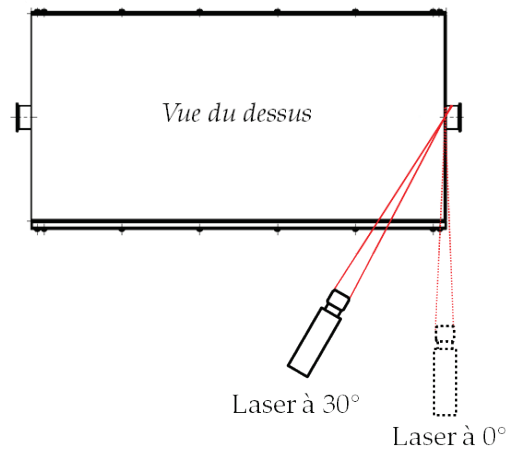


Figure 5.19 Illustration de la difficulté d'accès du volume de mesure à l'entrée

Comme l'entrée est maintenant accessible au volume de mesure, il est nécessaire d'obtenir ses coordonnées dans le repère du système de déplacement. Cette étape revient à placer le volume de mesure sur une position connue qui servira d'origine. Cependant, la vitre en Altuglass® d'une épaisseur de 10 mm engendre une déviation des faisceaux laser par réfraction. En pratique, cela se traduit par une incertitude de plusieurs millimètres sur la position du volume de mesure, tel qu'illustré sur la figure 5.20. Il est donc indispensable de choisir l'origine du repère du système de déplacement à l'intérieur et non à l'extérieur de l'enceinte.

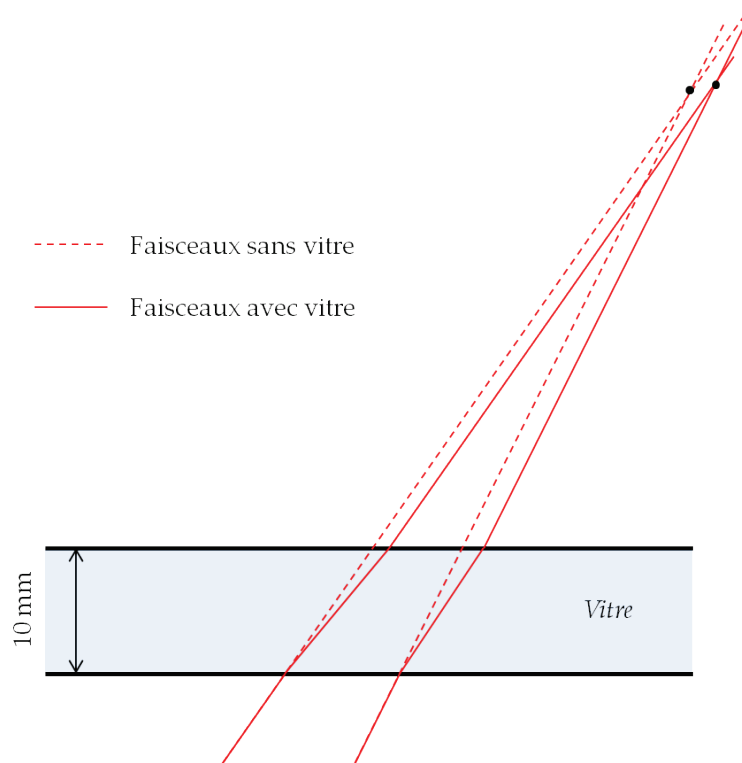


Figure 5.20 Illustration de l'influence de la vitre sur la position du volume de mesure

Nous avons ensuite décidé de contrôler la reproductibilité des mesures. Plusieurs essais ont mis en évidence une rotation de l'écoulement en amont de l'enceinte, certainement due au fait que la longueur de conduite ne soit pas suffisante à l'établissement. Ce problème a été corrigé en plaçant une grille en amont de l'enceinte afin de stabiliser l'écoulement plus rapidement et limiter ainsi sa rotation. Les légères pertes de charge générées par la grille sont compensées par la régulation du débit. La figure 5.21 fournit un aperçu de la grille utilisée.



Figure 5.21 Photographie de la grille servant à stabiliser l'écoulement en amont de l'enceinte ventilée

Après nous être assurés de la stabilité de l'écoulement et de la reproductibilité des résultats, nous avons pu mesurer différents profils de vitesses à l'entrée et à l'intérieur de l'enceinte.

- Vitesses d'entrée

La configuration utilisée est décrite par l'intermédiaire de la figure 5.22. Ce sont donc les composantes U_y et U_z de la vitesse que nous cherchons à obtenir. Elles sont reliées aux composantes U_1 et U_2 mesurées par le système LDA grâce à la relation :

$$\begin{cases} U_y = U_1 / \cos(\pi/6) \\ U_z = U_2 \end{cases} \quad (5.1)$$

Nous avons tenté d'estimer U_x à partir de projections des composantes U_1 et U_2 obtenues pour des angles différents, notamment 30° et 45° , mais l'écart angulaire n'était pas suffisant pour obtenir des résultats corrects. Nous préférons supposer que la composante U_x est nulle compte tenu de la direction principale du jet selon U_y .

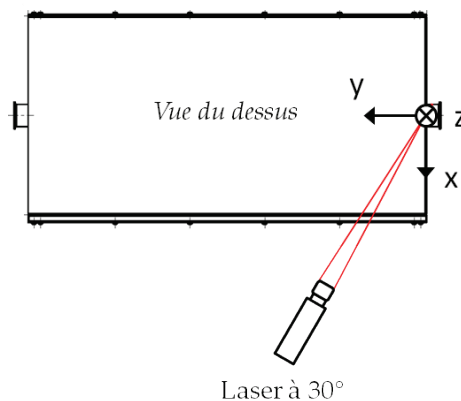


Figure 5.22 Mesure du profil de vitesses à l'entrée

La figure 5.23 montre les vitesses moyennes U_y et U_z à l'entrée. La moyenne est estimée à partir de la définition suivante, sachant que les mesures ont été relevées chaque milliseconde pendant 20 secondes :

$$U = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} u(t) dt, \quad (5.2)$$

où t_i et t_f correspondent respectivement à l'instant initial et à l'instant final de la mesure. Une grille de 9×9 points a été utilisée, le contour de la section d'entrée étant également représenté sur la figure 5.23. Le débit calculé à partir de la vitesse locale et de la section est de $35.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La différence avec le débit imposé est due à la grille de mesure qui n'est pas suffisamment détaillée. Les vitesses mesurées donc ont été corrigées de manière à retrouver le débit de $40 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

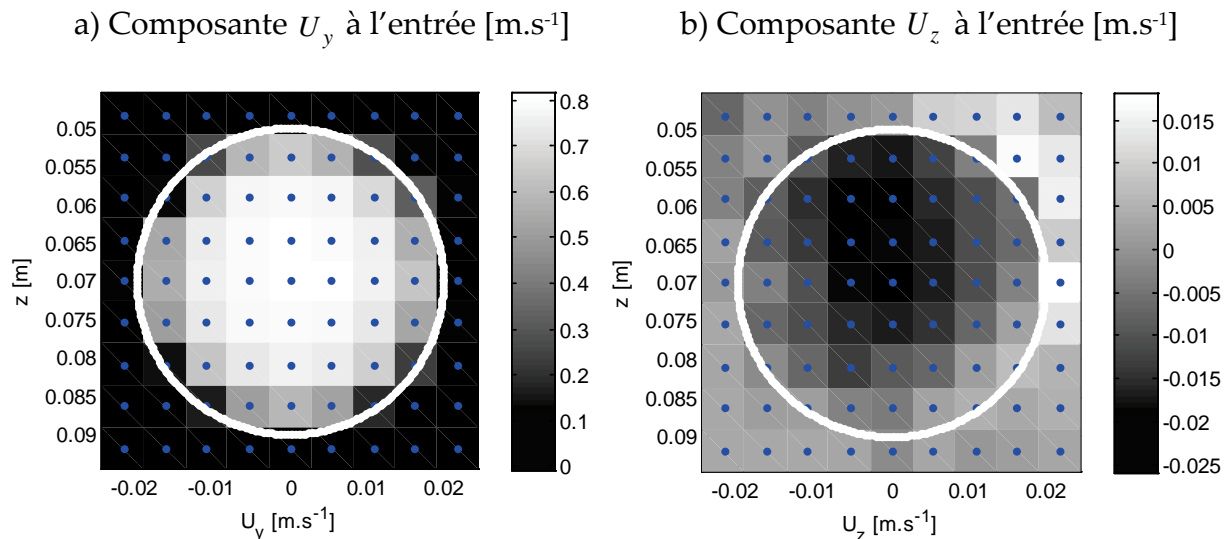


Figure 5.23 Représentation du profil de vitesses à l'entrée

Le profil est en accord avec le profil parabolique attendu en sortie d'une conduite dans laquelle l'écoulement d'air est laminaire pour un nombre de Reynolds d'environ 1410. La figure 5.23 a) montre que la vitesse maximale au centre est de l'ordre de $0.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une vitesse moyenne de $0.53 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le jet d'air entrant dans l'enceinte semble être assez droit puisque la composante verticale visible sur la figure 5.23 b) est très faible. Ce profil de vitesses parabolique sera utilisé en condition aux limites d'entrée dans le logiciel de CFD afin de représenter au mieux l'écoulement dans l'enceinte. Le contrôle de la justesse de l'écoulement simulé sera ensuite réalisé par comparaison des vitesses moyennes obtenues à l'intérieur de l'enceinte à celles mesurées aux mêmes points.

- Vitesses internes

Le laser est maintenant placé à 0° puisqu'aucun obstacle n'empêche l'accès du volume de mesure à l'intérieur de l'enceinte. Les composantes U_y et U_z de la vitesse sont tout simplement égales aux composantes U_1 et U_2 mesurées par le système

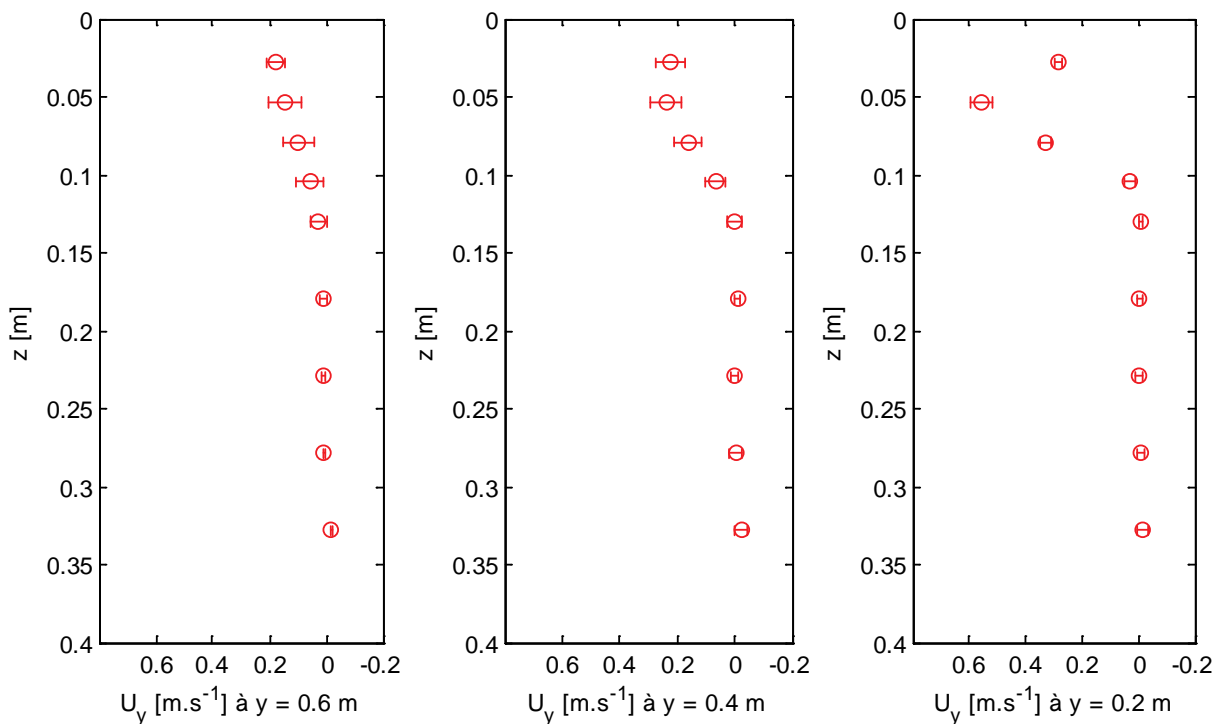
LDA. Une grille de 3×9 points est utilisée et les vitesses moyennes sont toujours calculées d'après la définition (5.2) entre $t_i = 0$ et $t_f = 400$ secondes, après un temps d'établissement de 1000 secondes.

Les vitesses moyennes mesurées à $y = 0.2$ m, $y = 0.4$ m et $y = 0.6$ m dans le plan médian de l'enceinte ($x = 0$) sont représentées sur la figure 5.24. Les barres d'erreurs ont été tracées autour de la moyenne en tenant compte de l'écart-type entre 5 mesures différentes avec un intervalle de confiance de 95 %. On calcule l'amplitude A de ces barres par la formule suivante :

$$A = \frac{T_4^{1-0.95/2} \sigma}{\sqrt{5}}, \quad (5.3)$$

T étant la loi de Student et σ l'écart-type sur la moyenne des 5 mesures. Les résultats montrent une bonne reproductibilité des mesures car les intervalles de confiance sont relativement faibles. On retrouve également l'existence d'une zone morte où les vitesses sont très faibles au centre de l'enceinte, comme sur les résultats de simulation ayant servi à dimensionner le dispositif (figure 5.6).

a) Composante U_y dans le plan médian de l'enceinte [m.s^{-1}]



b) Composante U_z dans le plan médian de l'enceinte [m.s^{-1}]

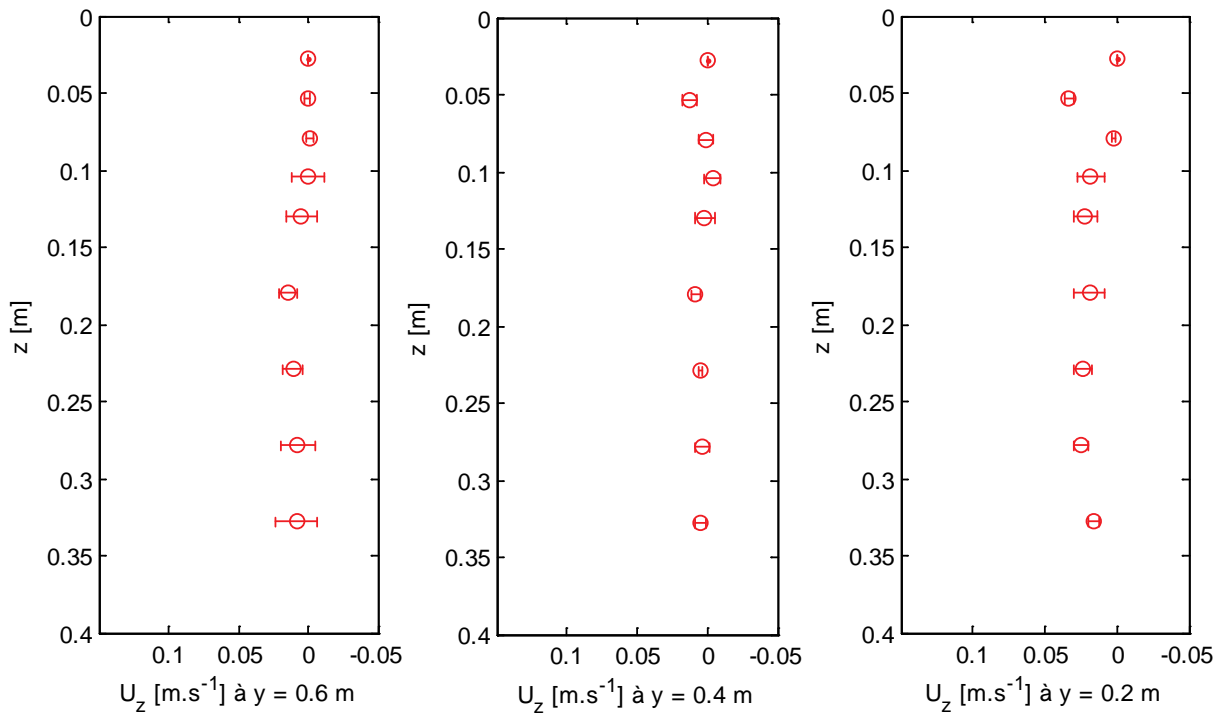


Figure 5.24 Profils des vitesses internes en différentes abscisses de l'enceinte ventilée

En marge des vitesses moyennes de l'air, il est également important de s'intéresser à l'amplitude des fluctuations qui donne une information sur le niveau de turbulence. Si on parvient à estimer les paramètres de la turbulence à partir d'une série de mesures instantanées de la vitesse, nous pourrions les imposer en conditions aux limites d'entrée dans les simulations numériques.

5.2.3. Estimation des paramètres de turbulence

Il s'agit d'obtenir l'énergie cinétique turbulente notée k ainsi que le taux de dissipation noté ε à partir des mesures de vitesses. Pour cela, la première étape est de rééchantillonner les mesures de vitesses avec une fréquence d'échantillonnage constante. L'objectif est de rendre exploitables les données brutes du système LDA qui a mesuré à intervalles irréguliers les composantes de la vitesse de chaque gouttelette traversant le volume de mesure. Comme nous n'avons pas accès aux 3 composantes de la vitesse, nous utiliserons l'hypothèse d'isotropie qui sera vérifiée *a posteriori* sur 2 composantes.

L'énergie cinétique turbulente se déduit assez facilement des fluctuations de vitesse par la relation suivante :

$$k = \frac{3}{2} \langle u_y'(t)^2 \rangle, \quad (5.4)$$

où $u_y'(t)$ est la fluctuation de la vitesse instantanée $u_y(t) = U_y + u_y'(t)$.

En revanche, le taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente est plus difficile à atteindre. En effet ce sont les plus petits tourbillons qui sont responsables de la dissipation de l'énergie par la viscosité d'après la théorie de Richardson-Kolmogorov. Le système de mesure ne permet malheureusement pas d'accéder à des informations à une échelle aussi petite. Le taux de dissipation peut tout de même être estimé à partir d'une échelle moyenne qui contient encore des informations sur la dissipation. Il s'agit de l'échelle spatiale de Taylor λ_s qui est reliée au taux de dissipation ε de sorte que :

$$\varepsilon = 15\nu_f \frac{\langle u_y(t)^2 \rangle}{\lambda_s^2}. \quad (5.5)$$

Il reste donc à estimer l'échelle spatiale de Taylor en fonction de la mesure temporelle de la vitesse. Pour cela on se base sur la fonction d'auto-corrélation de la vitesse exprimée en temps :

$$R(\tau) = \frac{u_y(t)u_y(t+\tau)}{\sqrt{\langle u_y(t)^2 \rangle} \sqrt{\langle u_y(t+\tau)^2 \rangle}}, \quad (5.6)$$

où τ est l'intervalle de temps entre 2 mesures, qui a été rendu constant par interpolation sur une grille régulière. L'échelle temporelle de Taylor λ_t est alors construite à partir de la parabole osculatrice à l'origine de la fonction d'auto-corrélation, telle que :

$$R(\tau) = 1 - \frac{\tau^2}{2\lambda_t^2} + o(\tau^4). \quad (5.7)$$

La parabole osculatrice est construite par une méthode des moindres carrés sur les 5 premiers points de la fonction d'auto-corrélation. Elle coupe l'axe des abscisses en λ_t , ce qui nous donne une estimation de l'échelle temporelle de Taylor de l'ordre de

7.9 ms. On remonte ensuite à l'échelle spatiale de Taylor par la relation $\lambda_s = \lambda_t U_y$ puis au taux de dissipation par la relation (5.5). Un exemple est représenté sur la figure 5.25.

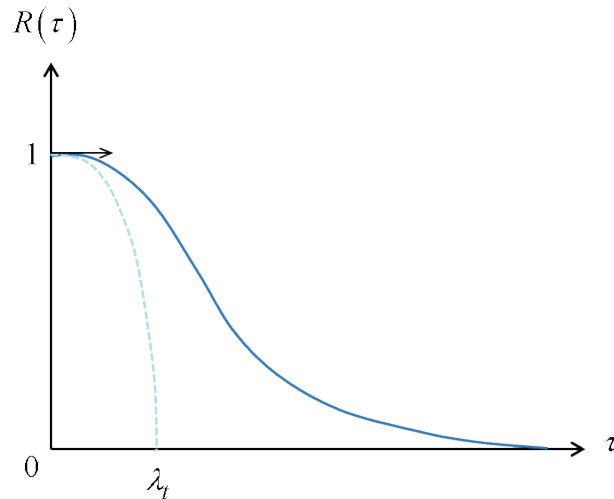


Figure 5.25 Estimation de l'échelle de Taylor à partir de la parabole osculatrice de la fonction d'auto-corrélation de la vitesse

On obtient ainsi une énergie cinétique turbulente k moyenne de $0.0019 \text{ m}^2.\text{s}^{-2}$ et un taux de dissipation ε moyen de $0.032 \text{ m}^2.\text{s}^{-3}$ sur la section d'entrée. Ces valeurs sont approximatives mais il a été vérifié par CFD qu'une variation de 100 % des paramètres de turbulence à l'entrée ne changeaient pas l'écoulement interne de manière significative.

Afin de vérifier l'hypothèse d'isotropie, nous proposons d'analyser les vitesses dites RMS (Root Mean Square), définies par :

$$RMS(u') = \sqrt{\langle u'(t)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} (u(t) - U)^2 dt}, \quad (5.8)$$

pour les 2 composantes $u_y(t)$ et $u_z(t)$. Sachant que ces vitesses sont reliées à la turbulence du fluide, on pourra contrôler que leur ordre de grandeur est identique dans les directions y et z . La figure 5.26 présente le ratio de la vitesse RMS selon y et de la vitesse RMS selon z issu des mesures expérimentales à $y = 0.2 \text{ m}$, $y = 0.4 \text{ m}$ et $y = 0.6 \text{ m}$ dans le plan médian de l'enceinte ($x = 0$).

Les vitesses RMS selon z sont en réalité légèrement inférieures aux vitesses RMS selon y car la vitesse moyenne est aussi beaucoup plus faible, ce qui implique intuitivement une agitation moindre dans cette direction. L'ordre de grandeur des vitesses RMS dans les 2 directions investiguées est tout de même comparable, ce qui semble indiquer un respect correct, bien qu'imparfait, de l'hypothèse d'isotropie.

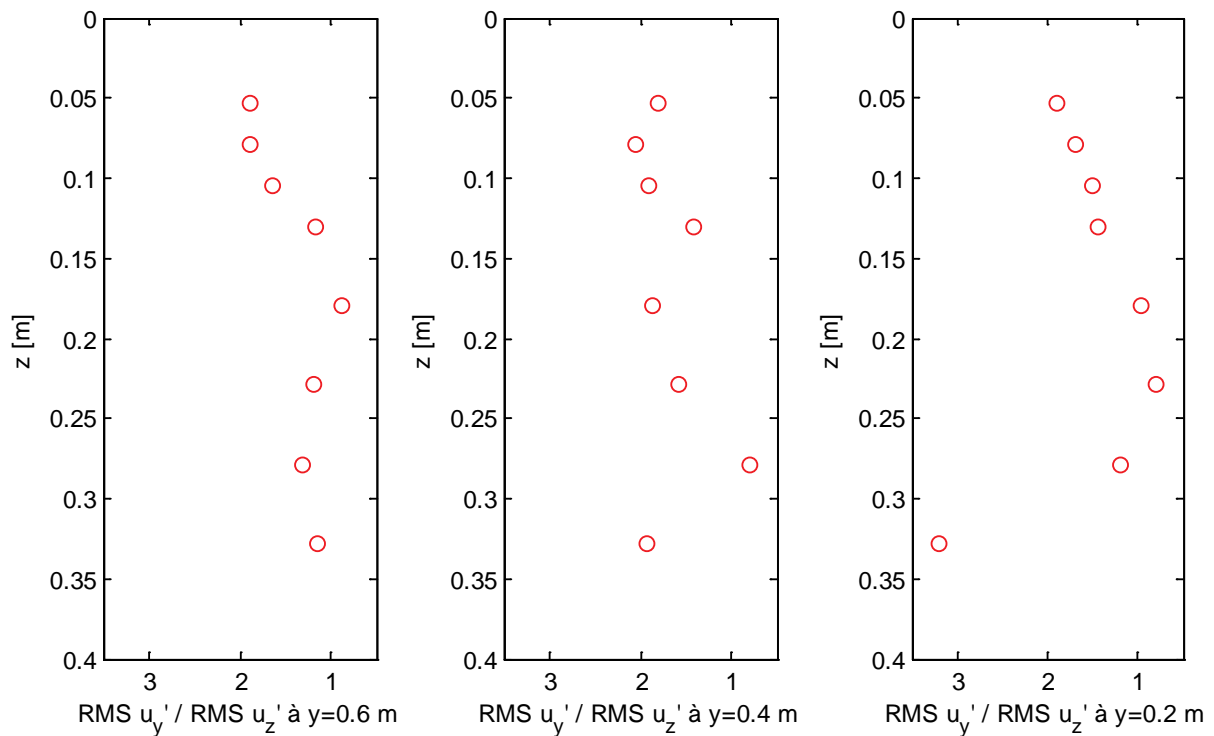


Figure 5.26 Ratio des vitesses RMS selon y et z en différentes abscisses du plan médian de l'enceinte ventilée

L'écoulement d'air étant caractérisé, nous pouvons à présent générer et étudier l'aérosol de nanoparticules, en mesurant notamment sa concentration et sa granulométrie en différents points du système.

5.3. Mesure des granulométries avec un SMPS

5.3.1. Fonctionnement du SMPS

Le SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est un instrument de référence utilisé pour la caractérisation des aérosols nanométriques (Cheng, 2001, Flagan, 2001, Asbach *et al.*, 2009). Composé d'un classificateur DMA (Differential Mobility

Analyser) et d'un compteur CNC (Condensation Nuclei Counter), il permet notamment d'accéder à la distribution granulométrique et à la concentration en nombre d'une population de particules en suspension. La sélection des particules est effectuée en fonction de leur mobilité électrique, telle que définie dans les sections 2.2.1 et 2.4.1.

Les mesures effectuées par le système SMPS se déroulent en 4 étapes :

- La pré-sélection des particules par un impacteur,
- La neutralisation de l'aérosol,
- La classification par taille dans le DMA,
- Le comptage des particules de chaque taille dans le CNC.

La figure 5.27 représente un SMPS Grimm® similaire à celui que nous avons utilisé, regroupant un impacteur, un neutraliseur, une colonne M-DMA de type Vienne et un compteur CNC 5.403. Notons que le CNC peut également être appelé CPC (Condensation Particle Counter) de manière complètement équivalente. Nous proposons de détailler le fonctionnement du SMPS en suivant les différentes étapes parcourues par l'aérosol.

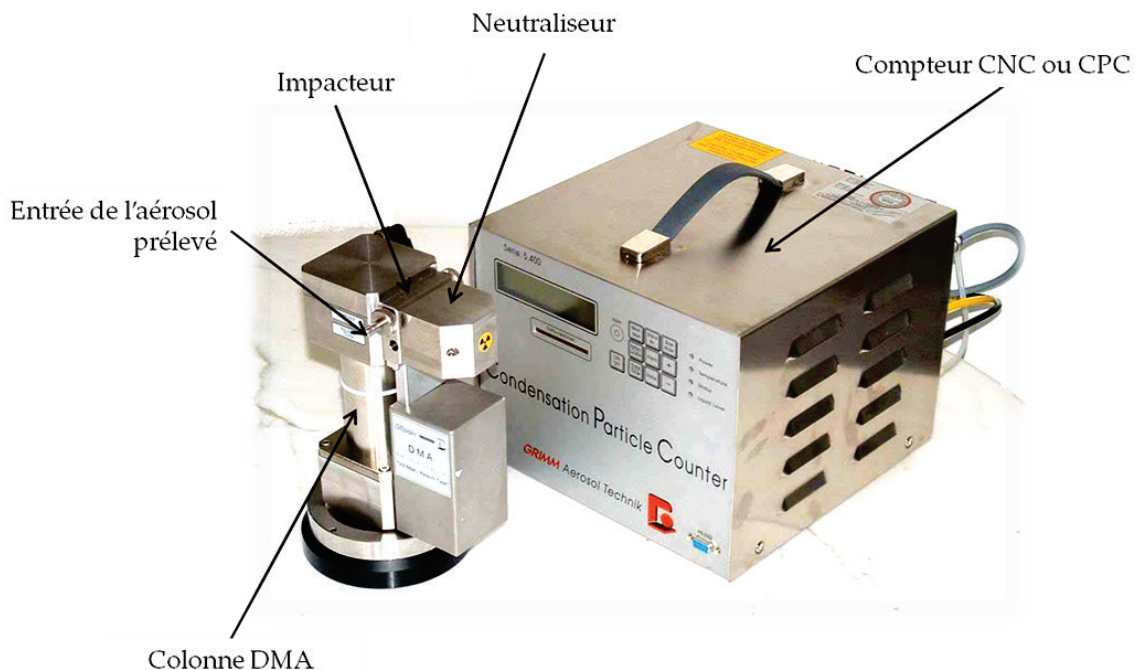


Figure 5.27 Composants principaux d'un SMPS

L'aérosol prélevé passe d'abord au travers de l'impacteur qui dirige le flux d'air sur une surface solide. Les particules ayant un diamètre supérieur à un certain diamètre de coupure, déterminé par le nombre de Stokes, vont s'impacter sur cette surface avec une efficacité de collecte de l'ordre de 50 %. On rappelle que le nombre de Stokes St correspond au rapport entre le temps de relaxation d'une particule et le temps de réponse caractéristique du fluide, défini par :

$$St = 2 \frac{\tau_p U}{D}, \quad (5.9)$$

où τ_p est le temps de relaxation de la particule, D est le diamètre de passage et U est la vitesse de l'air. La trajectoire d'une particule collectée par l'impacteur et la trajectoire d'une particule trop fine pour être collectée sont tracées à titre d'exemple sur la figure 5.28.

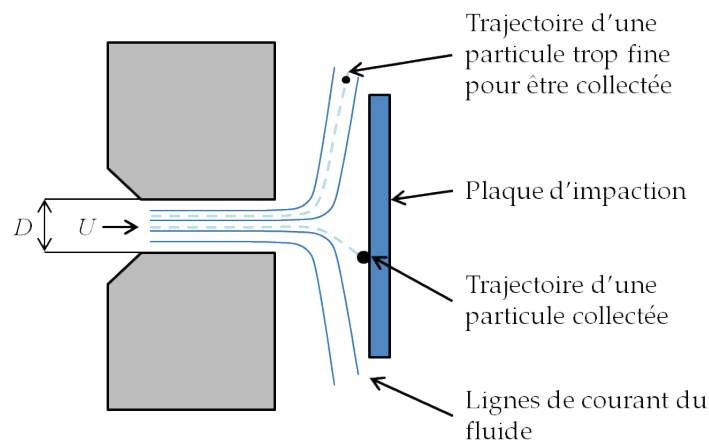


Figure 5.28 Principe de fonctionnement de l'impacteur. Source : Cesard (2012)

L'aérosol passe ensuite au voisinage d'une source constante d'ions, dans notre cas une source radioactive d'Amercium 241, qui va contribuer à placer l'aérosol dans un état de charge électrique connu appelé « équilibre de Boltzmann ».

Le DMA, schématisé sur la figure 5.29, est constitué de deux électrodes concentriques. La variation de potentiel entre ces deux électrodes va permettre de sélectionner les particules d'un certain diamètre de mobilité électrique à travers une fente très étroite. Leur trajectoire peut en effet être contrôlée par l'application d'un champ électrique suffisamment intense pour rendre les autres forces négligeables, engendrant ainsi une vitesse de dérive qui dépend uniquement du débit d'air de balayage, de l'intensité du champ appliqué et de la taille de la particule. La colonne

moyenne que nous avons utilisée offre la possibilité, en faisant varier l'intensité du champ électrique appliqué, de sélectionner successivement jusqu'à 44 classes de taille réparties entre 5.5 et 350 nm.

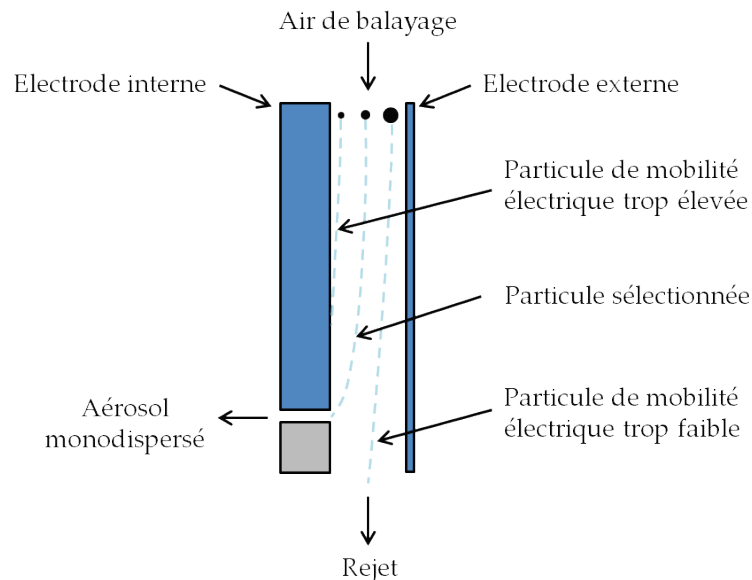


Figure 5.29 Principe de fonctionnement d'une colonne DMA. Source : Cesard (2012)

La dernière étape consiste à compter les particules dont le diamètre de mobilité électrique a été sélectionné au préalable par le DMA. C'est le rôle du CNC qui est l'appareil de référence pour mesurer une concentration en nombre de nanoparticules.

Le compteur utilisé intègre une pompe qui permet de prélever l'aérosol à un débit de $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'échantillon entre dans le saturateur chauffé à 35°C où il est exposé à une vapeur de butanol. Le flux de particules et de vapeur passe ensuite à travers le condenseur à 10°C , où la vapeur de butanol condense sur toutes les particules. Ce phénomène augmente la taille initiale des particules. Ces gouttelettes de tailles plus importantes traversent ensuite un faisceau laser et chaque gouttelette diffuse de la lumière. Ces pics d'intensité de lumière diffusée sont comptés en continu pour en déduire une concentration en nombre. En-dessous d'une concentration de $10^4 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$, la détection se fait sur le mode de comptage élémentaire avec une correction apportée sur l'éventuelle coïncidence de plusieurs particules devant le photodétecteur à partir de $10^3 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$. Entre 10^4 à $10^7 \text{ \#}\cdot\text{cm}^{-3}$, la détection est réalisée davantage par une estimation du nombre plutôt que par comptage, c'est le mode photométrique.

Le SMPS nous a servi à évaluer les granulométries à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée. L'objectif était d'obtenir des informations sur la source de nanoparticules puis sur l'état d'agrégation de l'aérosol après son passage dans l'enceinte.

5.3.2. Mesure des granulométries d'entrée et de sortie

Le protocole de mesure est le suivant : après établissement de l'écoulement, c'est-à-dire au minimum 17 minutes après le démarrage du système de génération, l'aérosol est prélevé à $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ au centre de la conduite par l'intermédiaire d'une canne de prélèvement telle que schématisée sur la figure 5.30. Une vanne 3 voies permet de sélectionner l'entrée ou la sortie (cf. figures 5.14 et 5.15) en conservant des longueurs de tuyaux identiques. Une longueur totale de 1.5 m de tuyau antistatique est ainsi utilisée entre la canne de prélèvement et le SMPS.

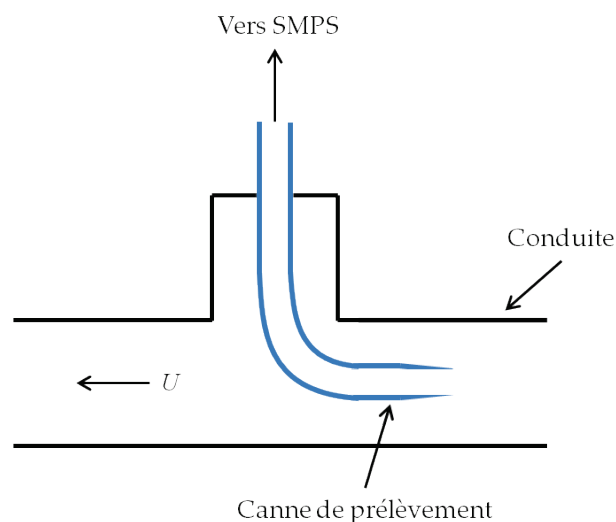


Figure 5.30 Canne de prélèvement utilisée pour échantillonner l'aérosol

Un diluteur Palas® VKL 100 permet d'utiliser le CNC en mode de comptage élémentaire plutôt qu'en mode photométrique afin de gagner en précision sur la concentration en nombre. Un taux de dilution proche de 100 est atteint grâce à l'apport d'air propre avant de procéder aux mesures de granulométries. Une fois l'écoulement établi, nous avons constaté que les mesures de concentration étaient très stables dans le temps.

Une question légitime est de savoir si les pertes dans les tuyaux antistatiques et dans la vanne 3 voies sont significatives. Pour cela, nous avons d'abord procédé à des

mesures avec 1 m / 1.5 m de tuyau, puis avec / sans vanne 3 voies. Ainsi, l'écart entre les concentrations mesurées avec 1 m et avec 1.5 m de tuyau nous fournissent la perte de particules par mètre de tuyau et l'écart entre les concentrations mesurées avec et sans vanne nous fournissent la perte de particules dans la vanne 3 voies. Les résultats ont mis en évidence une perte d'environ 10 % de la concentration totale dans 1.5 m de tuyau et une perte d'environ 5 % dans la vanne 3 voies. Nous corrigerons donc toujours les valeurs mesurées en tenant compte des pertes dues au transfert de l'aérosol entre la canne de prélèvement et le SMPS.

Les granulométries mesurées à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée sont représentées sur la figure 5.31 en fonction du diamètre de mobilité électrique. Il s'agit d'une moyenne effectuée sur 3 mesures dont les statistiques sont regroupées dans le tableau 5.2. Les distributions log-normales les plus proches sont également tracées sur la figure 5.31. On remarque d'abord que les distributions granulométriques mesurées à l'entrée et à la sortie sont presque log-normales. Cela facilitera la reconstruction de la granulométrie à partir des moments obtenus dans les simulations numériques car on pourra utiliser la méthode des densités de probabilités présumées. De plus, les résultats mettent en évidence une contribution importante du phénomène de coagulation puisque la concentration totale a diminué de 53 % et le diamètre moyen a augmenté de 44 % entre l'entrée et la sortie de l'enceinte ventilée.

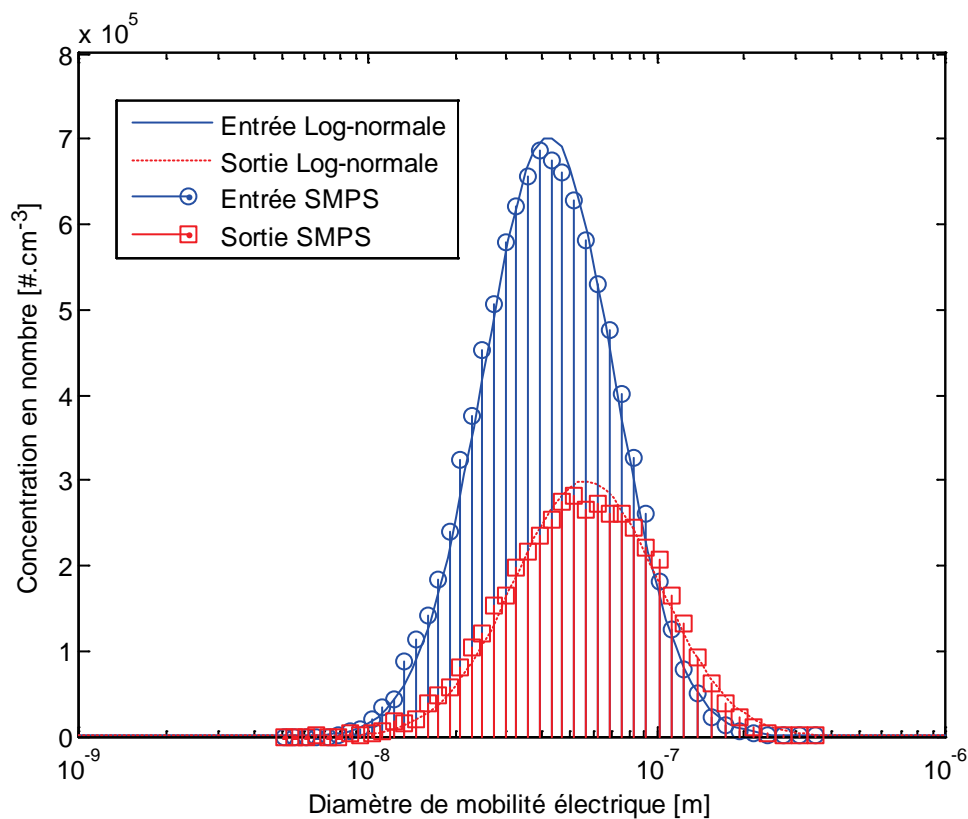


Figure 5.31 Granulométries de l'aérosol de nanoparticules de $NaCl$ à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée

Tableau 5.2 Statistiques des granulométries à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée

	Entrée	Sortie
Concentration totale [$\#.cm^{-3}$]	1.31×10^7	0.62×10^7
Diamètre moyen géométrique [nm]	55	79
Ecart-type géométrique	1.68	1.78

La granulométrie mesurée à l'entrée sera utilisée en conditions aux limites dans les simulations numériques et on pourra ensuite comparer les granulométries obtenues expérimentalement et numériquement à la sortie de l'enceinte ventilée. Pour effectuer cette comparaison, le modèle de coagulation nécessite des informations sur la morphologie des agrégats formés, comme la dimension fractale et le diamètre des monomères, qui permettent de définir le diamètre géométrique des particules. Nous allons donc tenter de les estimer dans la prochaine section.

5.4. Caractérisation morphologique des agrégats générés

5.4.1. Systèmes de prélèvement

Parmi les différentes techniques permettant d'obtenir des informations sur la morphologie des agrégats de nanoparticules, nous avons retenu la Microscopie Electronique à Transmission (MET). La première difficulté est de prélever l'aérosol sur une grille qui est exploitable par le microscope, en prenant soin de ne pas modifier la structure des agrégats. Pour cela, nous disposons de 2 méthodes distinctes de prélèvement que nous allons présenter brièvement.

- Dépôt sur une grille dans une cassette de prélèvement

La grille sur laquelle on souhaite déposer des agrégats de nanoparticules est une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone. Cette grille de marque Agar[®], représentée sur la figure 5.32, mesure 3.05 mm de diamètre et est maillée par un pavage de 400 carrés.

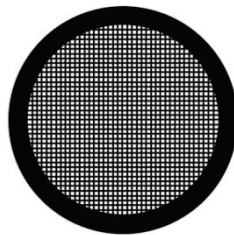


Figure 5.32 Aperçu de la grille de 3.05 mm exploitable en microscopie

La grille est ensuite déposée au centre d'une cassette contenant un filtre d'environ 25 mm de diamètre. L'ensemble est photographié et schématisé sur la figure 5.33.

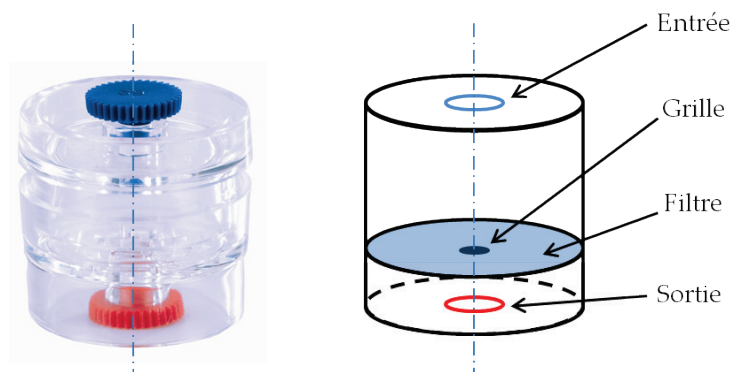


Figure 5.33 Photographie et schéma d'une cassette de prélèvement

Le problème de ce système de prélèvement vient du fait que son efficacité de collecte est très faible pour les nanoparticules. En effet, l'écoulement ne passe pas à travers la grille puisque celle-ci est comblée sur toute sa surface par le film de carbone. Les particules doivent donc se déposer par impaction ou par diffusion Brownienne. Les nanoparticules considérées sont trop petites pour impacter, elles vont plutôt suivre l'écoulement d'air et donc se déposer sur le filtre ou rester en suspension. La diffusion Brownienne ne suffira sans doute pas à collecter les nanoparticules sur la grille sans la traverser. En tenant compte de cette efficacité évaluée à 0.1 % et de la surface finalement disponible à la collecte des particules, nous avons estimé le temps de prélèvement à 20 minutes pour un débit de 1 L.min⁻¹. Nous testerons tout de même ce dispositif à titre de comparaison entre les systèmes de prélèvement.

- Dépôt sur une grille percée dans un tube support

Le Mini Particle Sampler a récemment été développé par l'INERIS pour des applications de prélèvement de particules ultrafines en prévision d'analyses au MET. Une grille percée joue le rôle de filtre pour collecter les nanoparticules (Lyyräinen *et al.*, 2009). Cette grille de cuivre Agar[®] de type Holey est directement exploitable par le MET. Elle possède les mêmes caractéristiques que la grille décrite précédemment, mis à part que le film de carbone n'est pas plein, comme l'indique la figure 5.34.

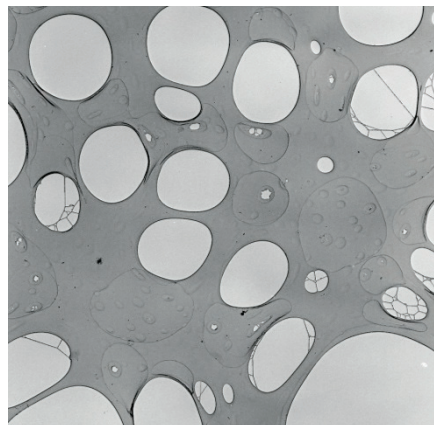


Figure 5.34 Etat de surface du film de carbone recouvrant une grille Holey

Le système se présente sous la forme d'un tube en acier inoxydable contenant un support servant à placer la grille Holey. Le schéma de principe de ce système de prélèvement est représenté sur la figure 5.35.

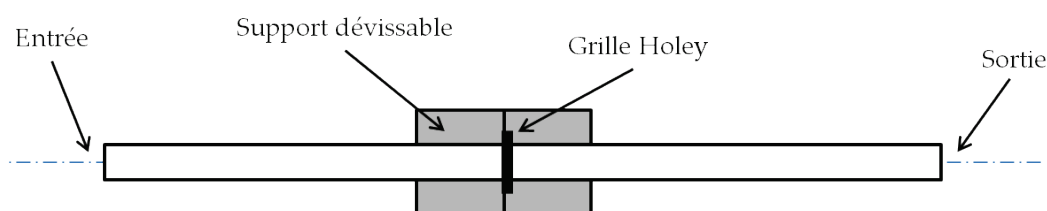


Figure 5.35 Schéma du Mini Particle Sampler développé par l'INERIS

Le Mini Particle Sampler possède une efficacité de collecte beaucoup plus importante que le système de cassette, autour de 20 %. Dans ce cas, un prélèvement de 20 secondes à $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ est suffisant pour obtenir une densité équivalente de particules déposées sur la grille.

Une fois les particules prélevées sur la grille, elles sont transportées sur leur support dans un dessiccateur afin d'éviter la réhydratation des échantillons de NaCl avant leur analyse au MET.

5.4.2. La technique MET

Le Microscope Electronique en Transmission (MET) nécessite un faisceau d'électrons à haute tension, dans notre cas de 200 kV, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau sur un échantillon mince. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différents rayonnements. Les signaux reçus par le détecteur sont ensuite traduits en image contrastée. Une photographie et un schéma du MET utilisé par le service de microscopie de l'INRS est représenté sur la figure 5.36.

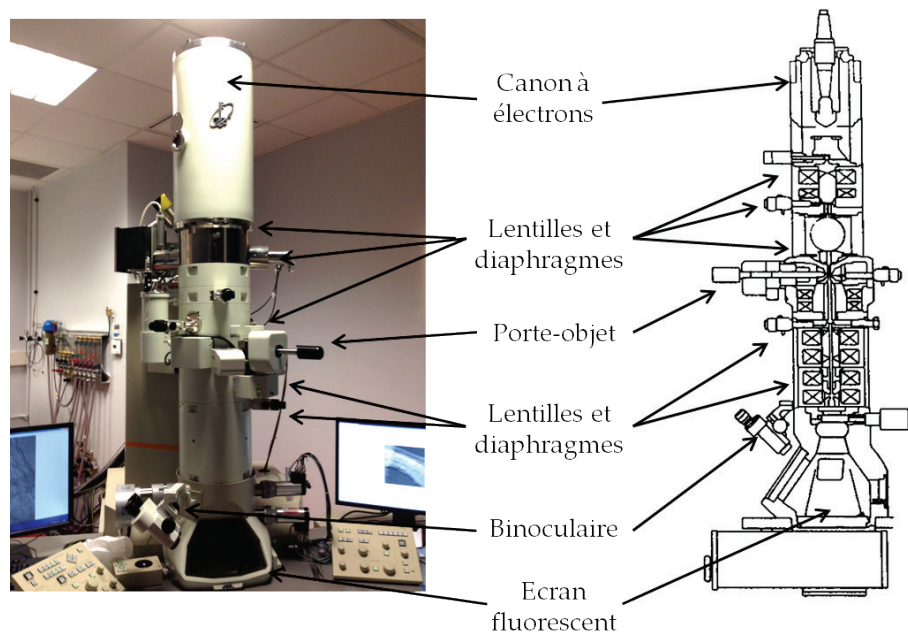


Figure 5.36 Photographie et schéma du microscope électronique de l'INRS

Pour résumer brièvement le fonctionnement du MET, on peut faire l'analogie avec un microscope optique dans le principe est mieux connu. Le canon à électrons remplace la source de lumière et les lentilles électromagnétiques ont une fonction équivalente aux lentilles optiques. L'image est finalement projetée sur un écran afin de faciliter son observation directe.

La difficulté d'observation réside principalement dans le fait que le faisceau d'électrons dégrade progressivement l'échantillon de $NaCl$. Il faut donc que l'acquisition soit rapide ou il faut limiter la puissance du canon à électrons, ce qui limite le grossissement maximum pour lequel les clichés sont exploitables. Les clichés de MET, réalisés par le service de microscopie de l'INRS sur un microscope Jeol® 2100-F, sont présentés et analysés dans la prochaine section.

5.4.3. Analyse des clichés de microscopie

Nous proposons d'observer d'abord quelques clichés du prélèvement sur cassette à la sortie de l'enceinte ventilée sur la figure 5.37. On constate sans surprise que les cristaux de $NaCl$ sont cubiques ou parallélépipédiques. La figure a) est une vue globale avec un grossissement de 20 000 afin d'apprécier la densité de particules déposées sur la grille et la figure b) correspond à un grossissement de 50 000. Le temps et le débit de prélèvement semblent corrects puisque les particules ne sont pas superposées. Il est en revanche surprenant d'observer aussi peu d'agrégats, car

d'après les granulométries mesurées, on devrait obtenir en moyenne des regroupements de 2 monomères. Nous soupçonnons le système de prélèvement sur cassette de sélectionner les plus petites particules à cause d'une efficacité bien plus importante due à leur diffusivité Brownienne. Les agrégats étant par définition des regroupements de monomères, ils sont de taille plus importante et sont donc moins bien collectés sur la grille.

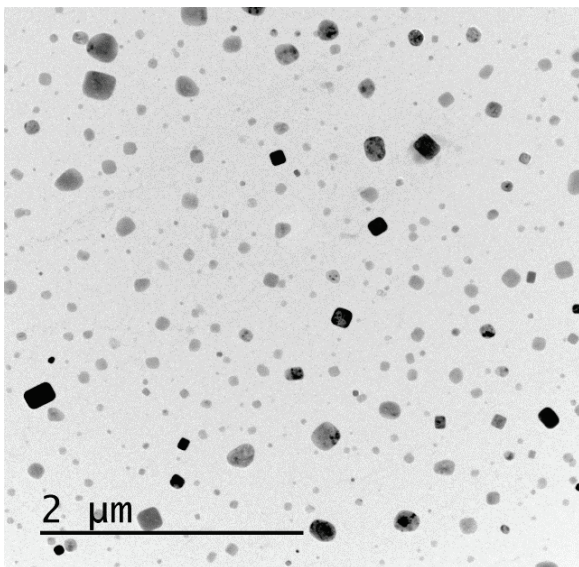
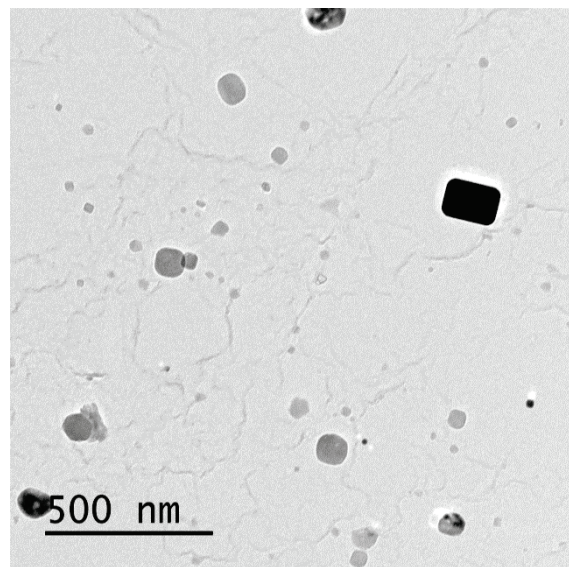
 a) Grossissement original $\times 20\,000$

 b) Grossissement original $\times 50\,000$


Figure 5.37 Clichés MET des particules prélevées à la sortie avec la cassette

Afin de vérifier cette hypothèse, nous proposons d'évaluer la granulométrie des particules visibles sur la figure 5.37. Grâce à un algorithme qui récupère le nombre et la surface des entités à partir d'une image 8 bits en niveaux de gris (Belut, 2006), on peut tracer le diamètre équivalent en volume des particules. La figure 5.38, sur laquelle l'image d'origine et les diamètres équivalents en volume des entités sont représentés, démontre l'efficacité de l'algorithme.

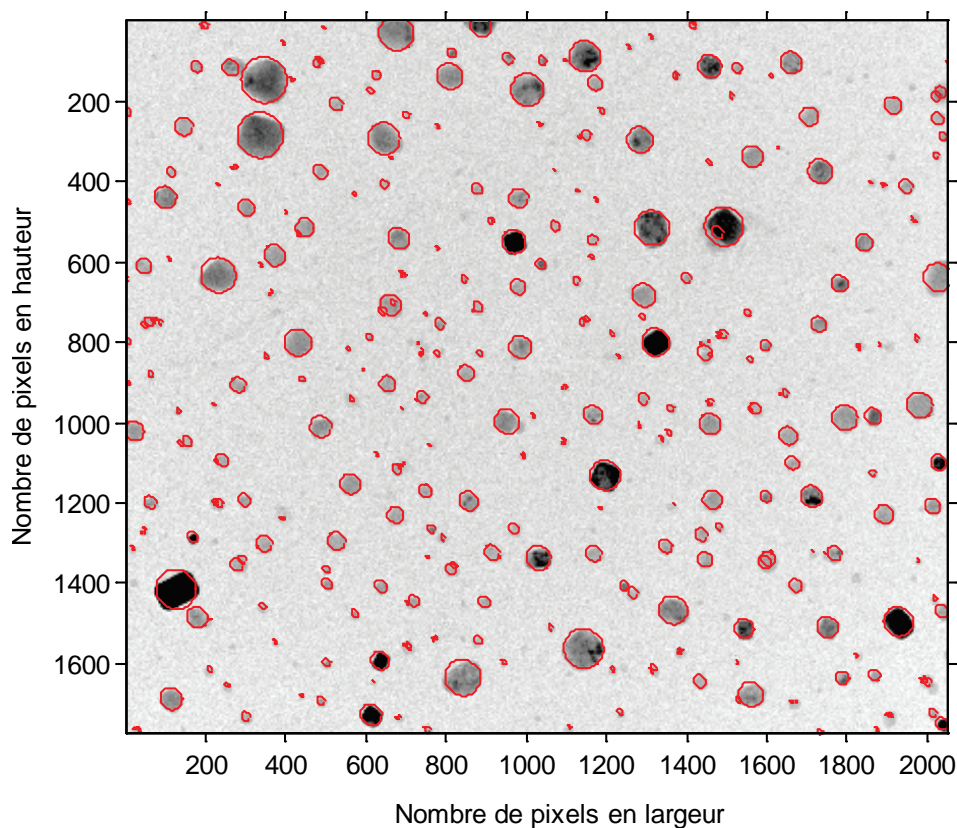


Figure 5.38 Exemple de post-traitement d'un cliché MET servant à récupérer la granulométrie des entités collectées avec la cassette

Il est alors intéressant de superposer la granulométrie obtenue sur le cliché 5.38 à celle mesurée par le SMPS, en ayant pris soin de rapporter le nombre total de particules à une valeur identique, dans ce cas égale à 339. Sur la figure 5.39, on remarque que les particules les mieux représentées sur le prélèvement ont des tailles comprises entre 12 et 50 nm. De plus, les particules autour de 100 nm, qui devraient être très présentes d'après la granulométrie mesurée par le SMPS, sont très peu visibles sur le cliché de MET. Ces observations confortent l'hypothèse d'un système de prélèvement qui favorise la collecte des plus petites particules [12 - 50 nm], correspondant essentiellement à des monomères, au détriment des particules et agrégats de taille plus importante [50 - 200 nm].

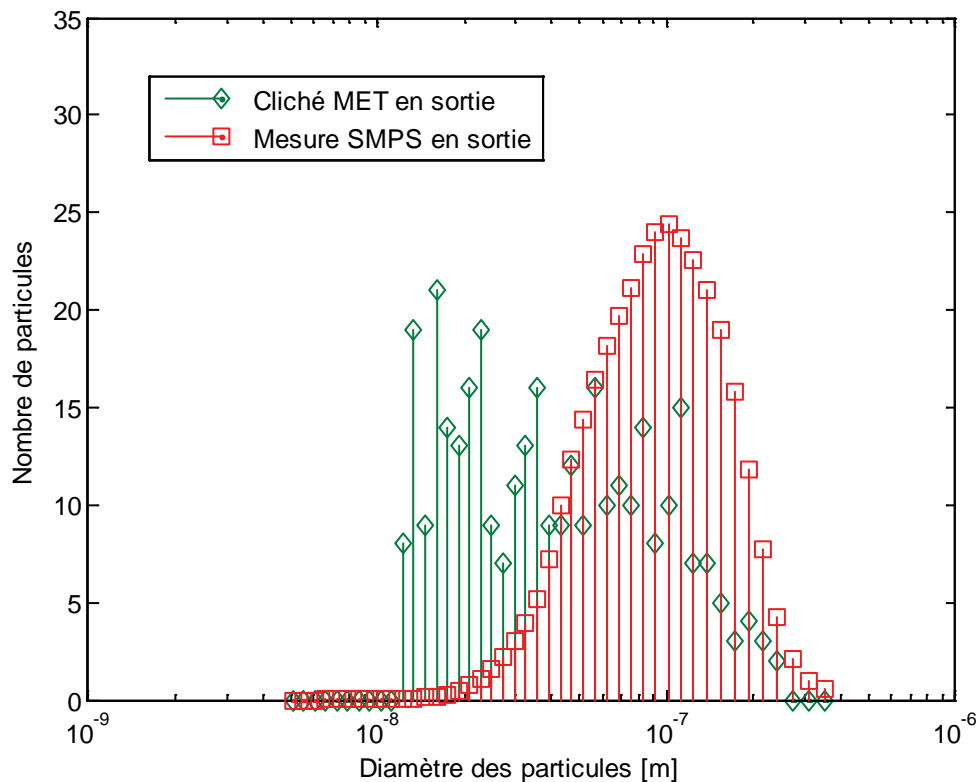


Figure 5.39 Comparaison de la granulométrie mesurée par le SMPS avec celle estimée à partir des clichés (cassette) à la sortie de l'enceinte ventilée

Le second système de prélèvement a donc été testé dans le but d'obtenir un échantillonnage plus représentatif de l'aérosol. Dans les mêmes conditions opératoires, mais pour un prélèvement effectué grâce au support Mini Particle Sampler, la figure 5.40 présente les clichés de MET pour des grossissements de 20 000 et 50 000. La durée et le débit de prélèvement offrent une densité de dépôt satisfaisante sur la grille Holey. On constate que les particules collectées semblent être de plus grande taille, et que le prélèvement comporte davantage d'agrégats, composés de 2 à 4 monomères. D'autres clichés non présentés ici ont montré des agrégats formés de 2 à 7 monomères. La sensibilité des résultats au système de prélèvement est évidente.

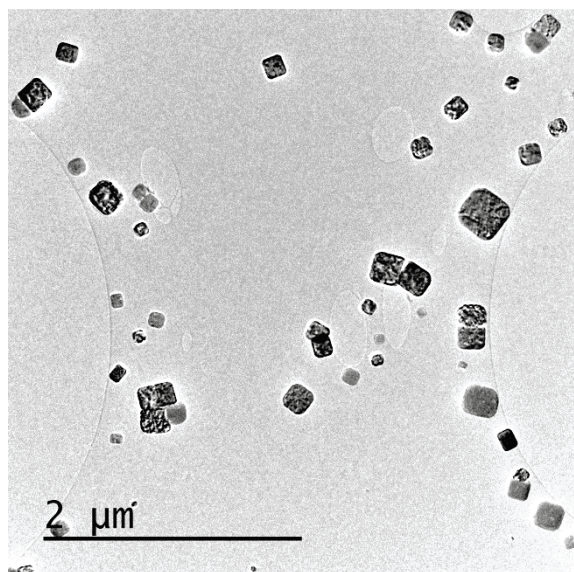
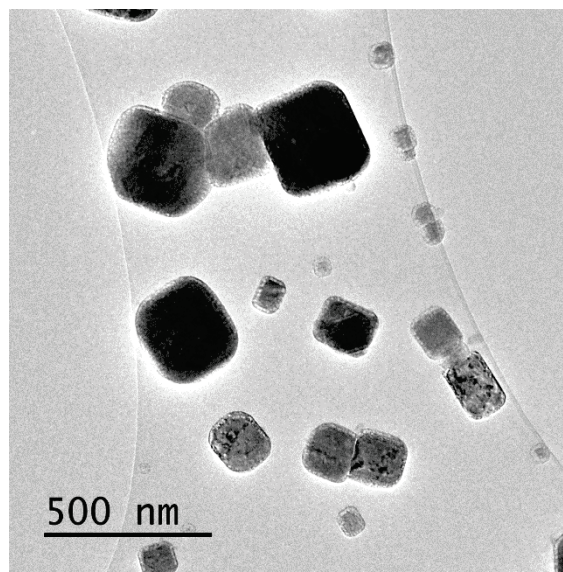
a) Grossissement original $\times 20\,000$ b) Grossissement original $\times 50\,000$ 

Figure 5.40 Clichés MET des particules prélevées à la sortie avec le Mini Particle Sizer

Bien que le nombre de particules visibles sur les clichés ne permette pas d'effectuer des statistiques fiables, nous proposons tout de même d'estimer, comme précédemment, la granulométrie des particules collectées. Les diamètres équivalents en volume des particules et agrégats sont représentés sur la figure 5.41.

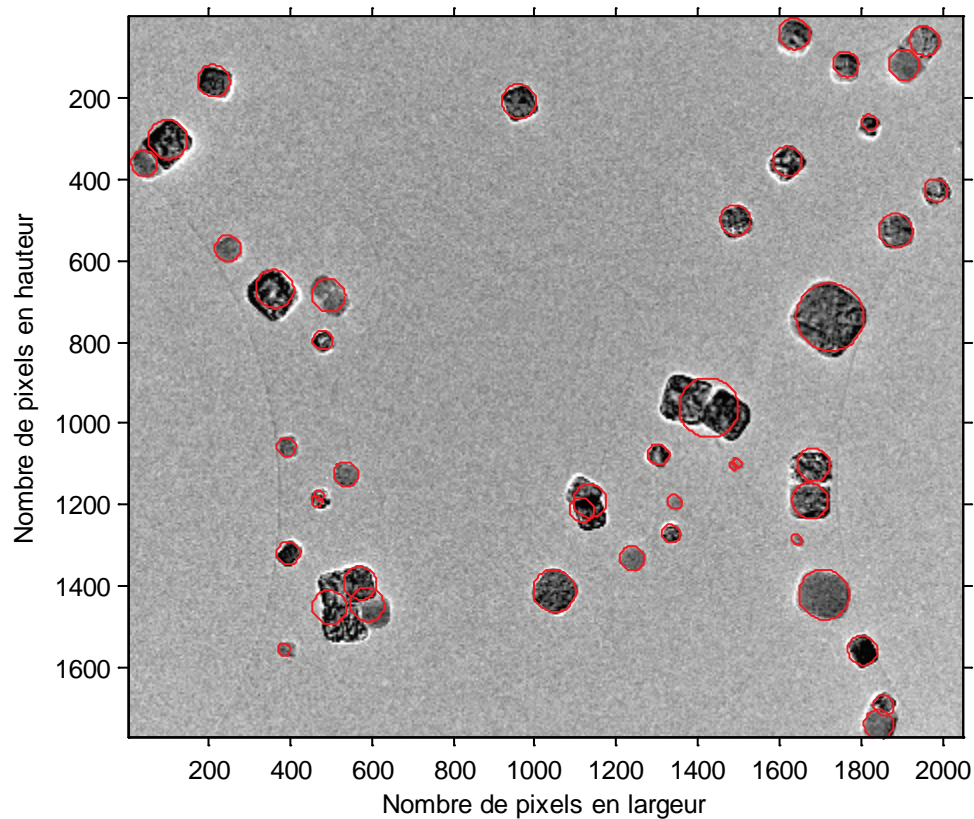


Figure 5.41 Exemple de post-traitement d'un cliché de MET servant à récupérer la granulométrie des entités collectées avec le Mini Particle Sizer

La figure 5.42 représente ainsi la superposition de la granulométrie obtenue sur le cliché 5.41 à celle mesurée par le SMPS, rapportées au même nombre total de particules. On observe dans ce cas que la taille de particules la mieux représentée dans les clichés est de l'ordre de 110 nm, proche du diamètre moyen de l'aérosol mesuré par le SMPS. Sur le cliché post-traité, ce sont en majorité les plus gros agrégats de la distribution granulométrique qui ont été collectés. Il faut noter que la méthode utilisée reste très approximative compte tenu de la faible quantité de particules prélevée et de la définition différente des diamètres (mobilité électrique pour le SMPS et équivalent en volume pour le MET). On peut néanmoins conclure que le prélèvement réalisé avec le Mini Particle Sizer semble fournir un échantillon plus représentatif de l'aérosol que le prélèvement sur cassette.

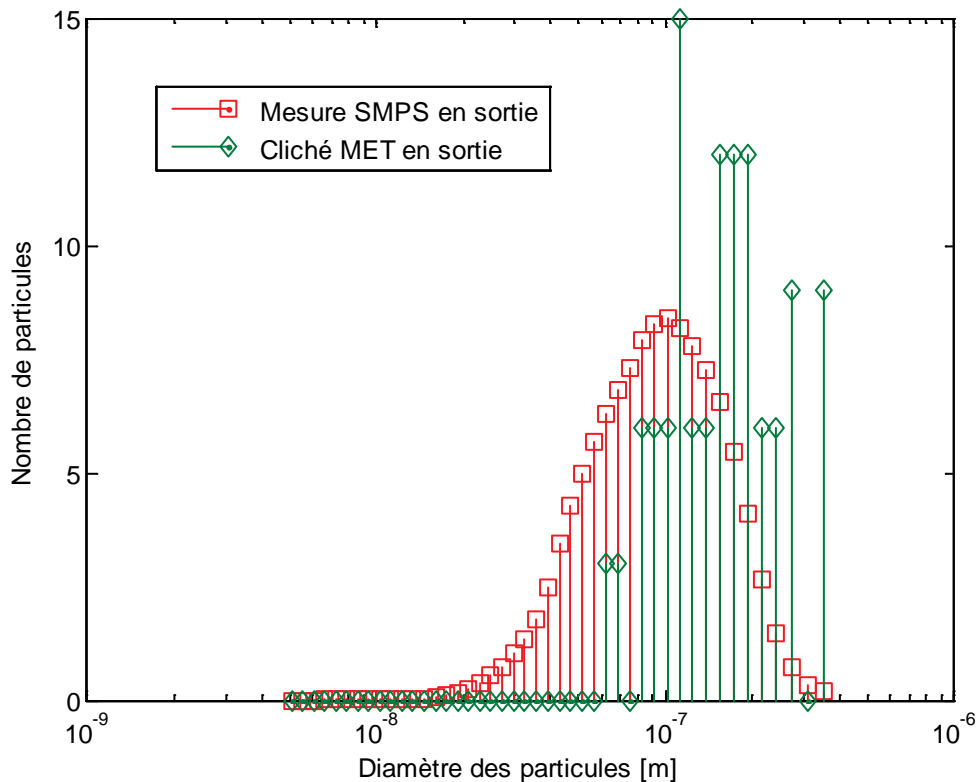


Figure 5.42 Comparaison de la granulométrie mesurée par le SMPS avec celle estimée à partir des clichés (Mini Particle Sizer) à la sortie de l'enceinte ventilée

L'objectif est à présent d'évaluer les paramètres morphologiques des agrégats nécessaires à la validation du modèle. Le plus important est sans doute la dimension fractale D_f qui apparaît dans l'expression du noyau de coagulation. On rappelle que le terme « dimension fractale » est ici utilisé de manière abusive, servant seulement à désigner le paramètre reliant le diamètre de collision au diamètre équivalent en volume. Kruis *et al.* (1993) et Artelt *et al.* (2003) proposent la relation suivante en choisissant le facteur de structure k_s égal à 1 :

$$L_f = L_0 \left(\frac{N_0}{k_s} \right)^{1/D_f}, \quad (5.10)$$

où L_f est le diamètre de collision, L_0 est le diamètre moyen des monomères constituant l'agrégat et N_0 est le nombre de monomères. Le nombre de monomères correspond simplement au rapport entre le volume de l'agrégat et le volume moyen des monomères supposés sphériques.

Appliquons la relation (5.10) à quelques agrégats visibles sur la figure 5.40 b). On se concentre notamment sur 2 agrégats caractéristiques qui ont été isolés sur la figure 5.43. Les mesures et les approximations géométriques effectuées à partir des clichés de MET sont illustrées sur cette même figure. La taille moyenne des monomères est égale à 220 nm sur l'agrégat constitué de 4 cubes et à 149 nm sur celui constitué de 2 cubes. Le diamètre de collision est choisi égal à la plus grande distance projetée de l'agrégat, soit dans les cas étudiés à 745 nm et 309 nm. La résolution de l'équation (5.10) avec ces paramètres mène respectivement à $D_f = 1.7$ et à $D_f = 1.8$.

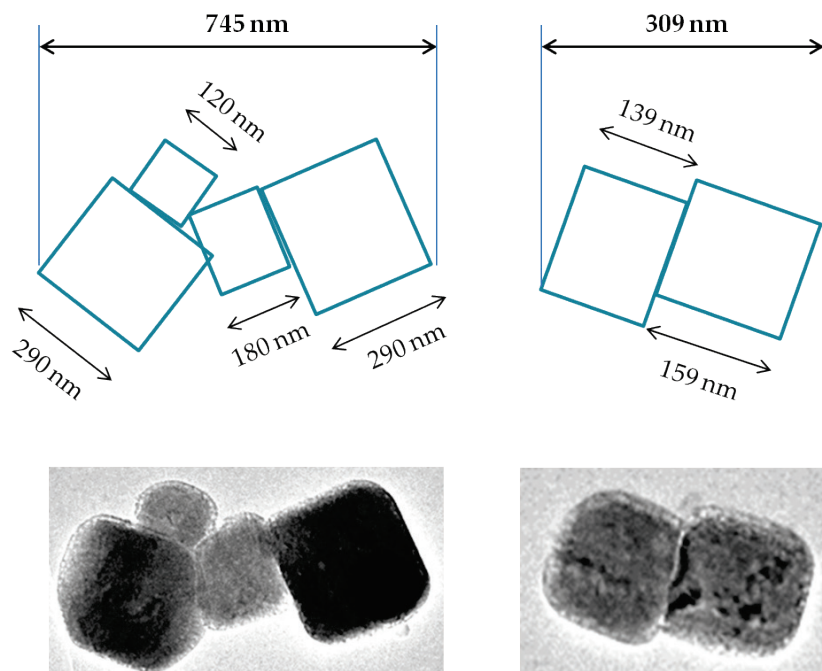


Figure 5.43 Agrégats retenus pour l'estimation de la dimension fractale

Les agrégats ont donc une dimension fractale d'environ 1.7 ± 0.1 et les monomères, de forme cubique, ont une dimension fractale proche de celle de la sphère, de l'ordre de 2.9 ± 0.1 . En se basant sur les statistiques d'une quinzaine de clichés de MET, on s'aperçoit que l'aérosol contient des monomères et des agrégats dans des proportions comparables. Comme le modèle de coagulation est basé sur la dimension fractale moyenne de l'ensemble de l'aérosol, on retient la valeur moyenne de 2.3 ± 0.1 . Cette dimension fractale est semblable à celle utilisée dans le chapitre 3 pour simuler l'enceinte parfaitement mélangée de Kim *et al.* (2003) et Kim *et al.* (2006), qui ont également généré des nanoparticules de $NaCl$ à l'aide d'un nébuliseur Palas® AGF.

De manière à consolider la valeur de 2.3 obtenue, des mesures complémentaires pourraient être réalisées en perspective, notamment en couplant plusieurs appareils différents. Il est en effet envisageable de déterminer une dimension fractale en sélectionnant un diamètre de mobilité électrique avec le DMA (Differential Mobility Analyser), en comptant les particules avec le CNC (Condensation Nuclei Counter) puis en mesurant leur masse avec un CPMA (Centrifugal Particle Mass Analyser). La dimension fractale moyenne de l'aérosol peut alors être déduite des relations entre les diamètres équivalents des particules (Brugière, 2012, Park *et al.*, 2008, Sorensen *et al.*, 2011). Concernant ces diamètres équivalents, nous avons également estimé le facteur de forme dynamique qui sert à relier le diamètre de mobilité électrique au diamètre équivalent en volume. La théorie DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) indique pour des agrégats composés de moins de 100 monomères que (Sorensen *et al.*, 2011) :

$$L_{me} = L_0 N_0^{0.46}, \quad (5.11)$$

et en se basant sur la définition du diamètre équivalent en volume, on peut écrire :

$$L = L_0 N_0^{1/3}, \quad (5.12)$$

ce qui nous permet d'obtenir le facteur de forme dynamique χ présenté dans la section 2.2.1, tel que :

$$\chi = \frac{Cu(L) L_{me}}{Cu(L_{me}) L}. \quad (5.13)$$

On peut alors tracer le facteur de forme dynamique en fonction du nombre de monomères par agrégat, qui s'étend dans notre cas entre 1 et 7. Les résultats présentés sur la figure 5.44 seront utiles afin de convertir les diamètres équivalents en volume obtenus par simulation numérique en diamètres de mobilité électrique fournis par le SMPS.

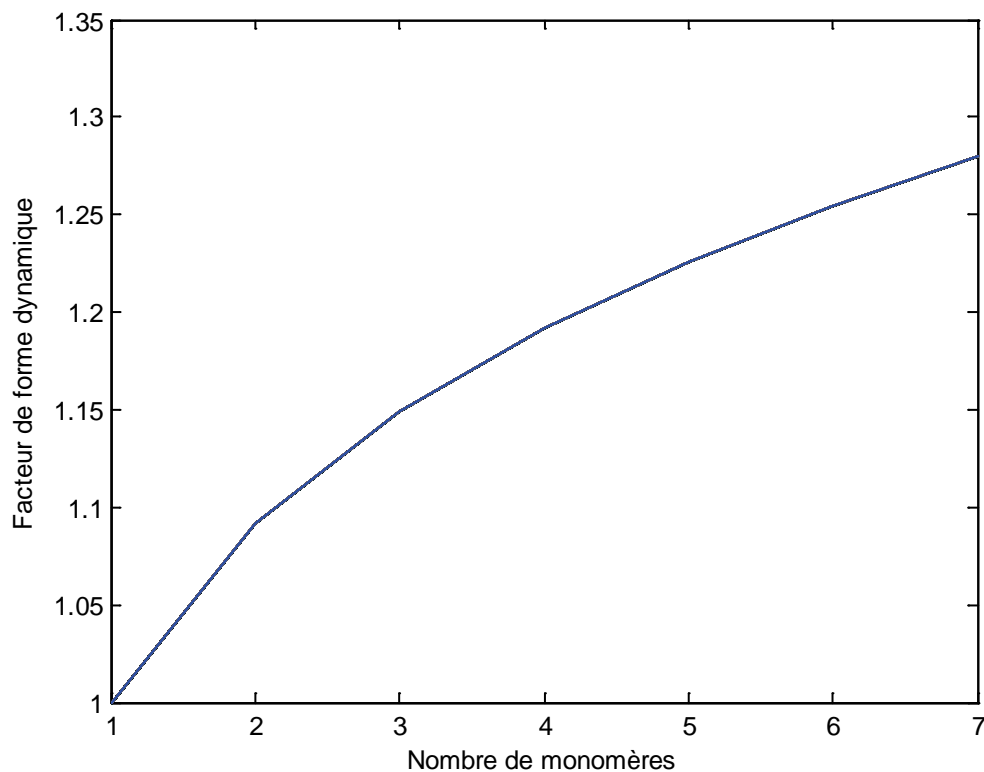


Figure 5.44 Facteur de forme dynamique d'un agrégat en fonction du nombre de monomères selon la théorie DLCA

Bien que les paramètres morphologiques moyens de l'aérosol aient été déterminés de manière approximative à partir d'une quinzaine de clichés de MET et de la théorie DLCA, ils vont nous permettre de confronter les résultats numériques aux résultats expérimentaux.

5.5. Simulations numériques du banc d'essai

5.5.1. Démarche adoptée

Afin de tester l'aptitude de l'approche présentée à simuler la dynamique d'un aérosol de nanoparticules dans une enceinte ventilée, nous proposons d'abord de vérifier que l'écoulement d'air est correctement représenté. Pour cela, nous allons comparer les profils de vitesses moyennes mesurés par LDA (*cf.* section 5.2.2) aux profils issus de la simulation numérique. Les vitesses *RMS* qui fournissent une information sur l'intensité de la turbulence seront également comparées. Le maillage est tel que le premier point de discrétisation soit en $y^+ \sim 30$ (valeur minimale dans la zone « logarithmique », ce qui correspond à environ 2 cm, menant à un total de 4400

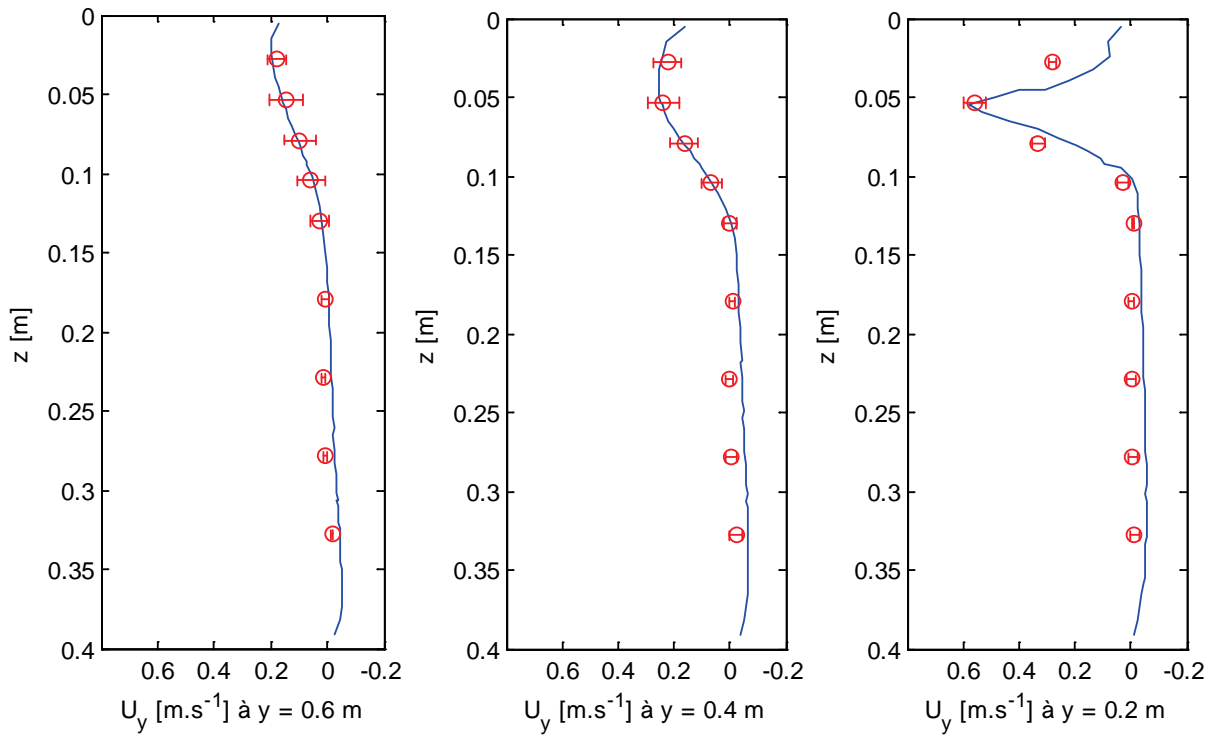
cellules hexaédriques. Les simulations numériques de l'écoulement d'air sont similaires à celles présentées dans la section 5.1.2, mis à part que le profil des vitesses mesurées à l'entrée par LDA (Figure 5.23) est utilisé en conditions aux limites après interpolation de la grille de mesures sur le maillage et correction du débit. Les paramètres de la turbulence estimés dans la section 5.2.3 sont également imposés en conditions aux limites d'entrée.

Après avoir évalué la qualité de la simulation numérique de l'écoulement d'air, nous pourrions simuler la dynamique de l'aérosol de nanoparticules dans l'enceinte ventilée en activant les phénomènes de transport, de dépôt et de coagulation. La granulométrie mesurée à l'entrée sera imposée en conditions aux limites par l'intermédiaire des moments de la distribution. On post-traitera alors la granulométrie à la sortie, reconstruite à partir des moments en supposant une distribution log-normale. L'évolution de la granulométrie entre l'entrée et la sortie de l'enceinte ventilée obtenue par simulation numérique sera finalement comparée avec celle mesurée.

5.5.2. Comparaison des profils de vitesses internes

L'objectif étant de confronter les vitesses moyennes simulées aux vitesses moyennes mesurées, nous avons superposé l'ensemble des résultats sur la figure 5.45. L'échelle est identique à celle utilisée sur la figure 5.24 et nous observons à nouveau les composantes U_y et U_z dans le plan médian de l'enceinte ventilée, aux abscisses $y = 0.2$ m, $y = 0.4$ m et $y = 0.6$ m. On constate que les résultats numériques et expérimentaux sont en très bon accord, ce qui semble indiquer que le modèle RANS $k-\varepsilon$ « Realizable » convient effectivement à la simulation d'une enceinte ventilée de faible volume. Les divergences les plus importantes sont obtenues sur la composante U_z , mais les vitesses étant très faibles dans cette direction, on s'aperçoit que la différence ne dépasse pas $0.04 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, ce qui reste une valeur admissible.

a) Composante U_y dans le plan médian de l'enceinte [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]



b) Composante U_z dans le plan médian de l'enceinte [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

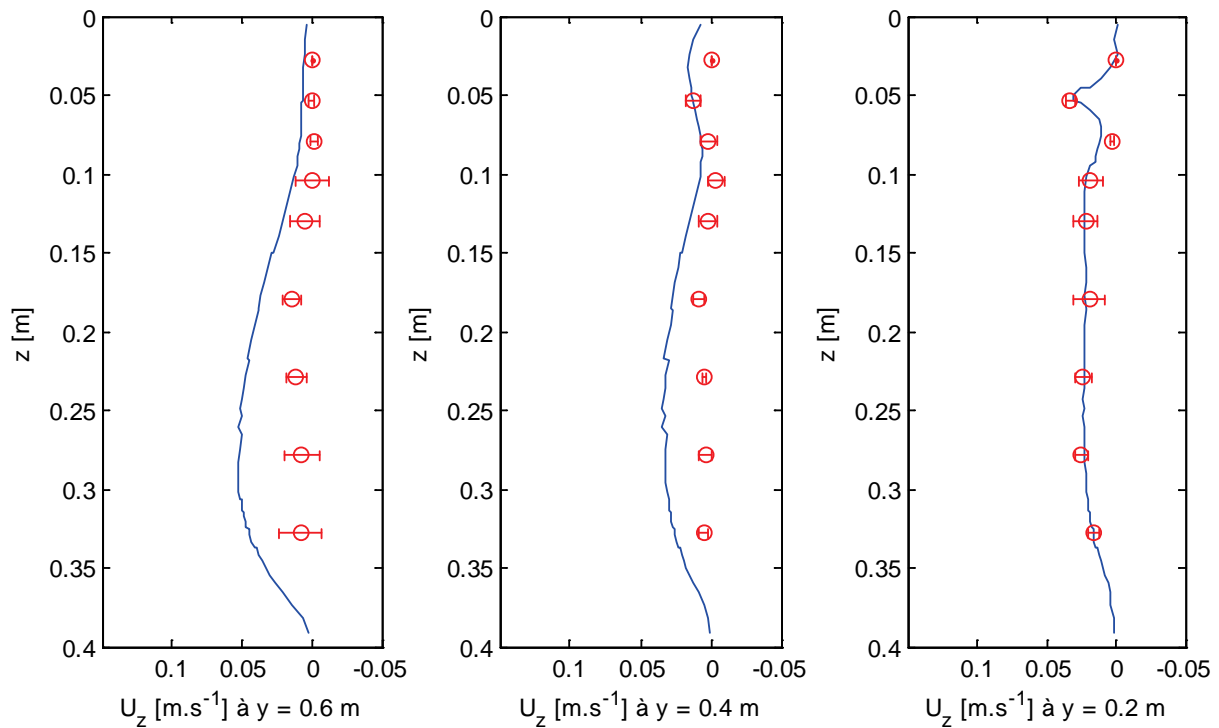
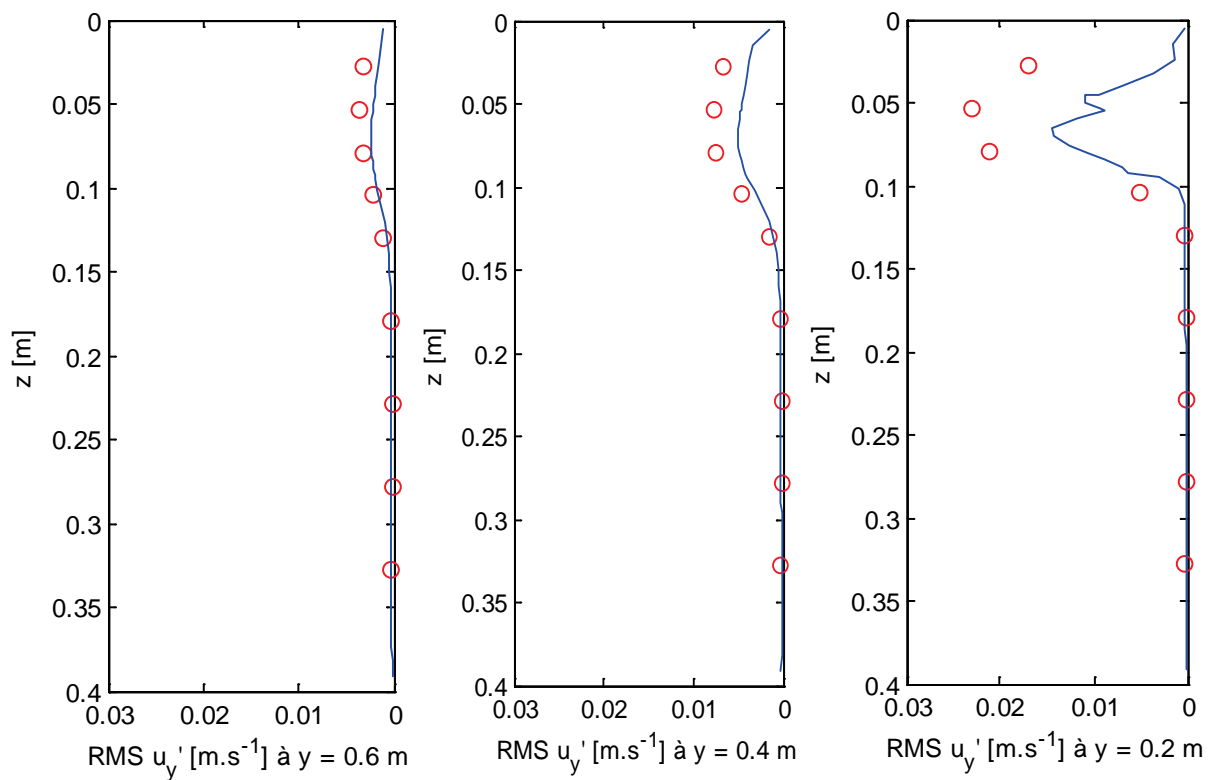


Figure 5.45 Profils des vitesses internes en différentes abscisses de l'enceinte ventilée, obtenus numériquement (trait bleu) et expérimentalement (cercles rouges)

Nous proposons à présent de comparer sur la figure 5.46 les vitesses *RMS* aux mêmes coordonnées que précédemment, sachant que ces vitesses sont liées à l'intensité de la turbulence. L'ordre de grandeur des vitesses *RMS* est correctement respecté, mais on constate quelques divergences dues à l'hypothèse d'isotropie de la turbulence dans les simulations. Compte tenu des approximations réalisées, aussi bien au niveau des mesures LDA (fréquence d'acquisition) que des simulations numériques (modèle RANS), nous admettons que la turbulence est modélisée de manière assez satisfaisante pour notre application.

a) Vitesses *RMS* (u_y') dans le plan médian de l'enceinte [m.s⁻¹]



b) Vitesses $RMS(u_z')$ dans le plan médian de l'enceinte [m.s⁻¹]

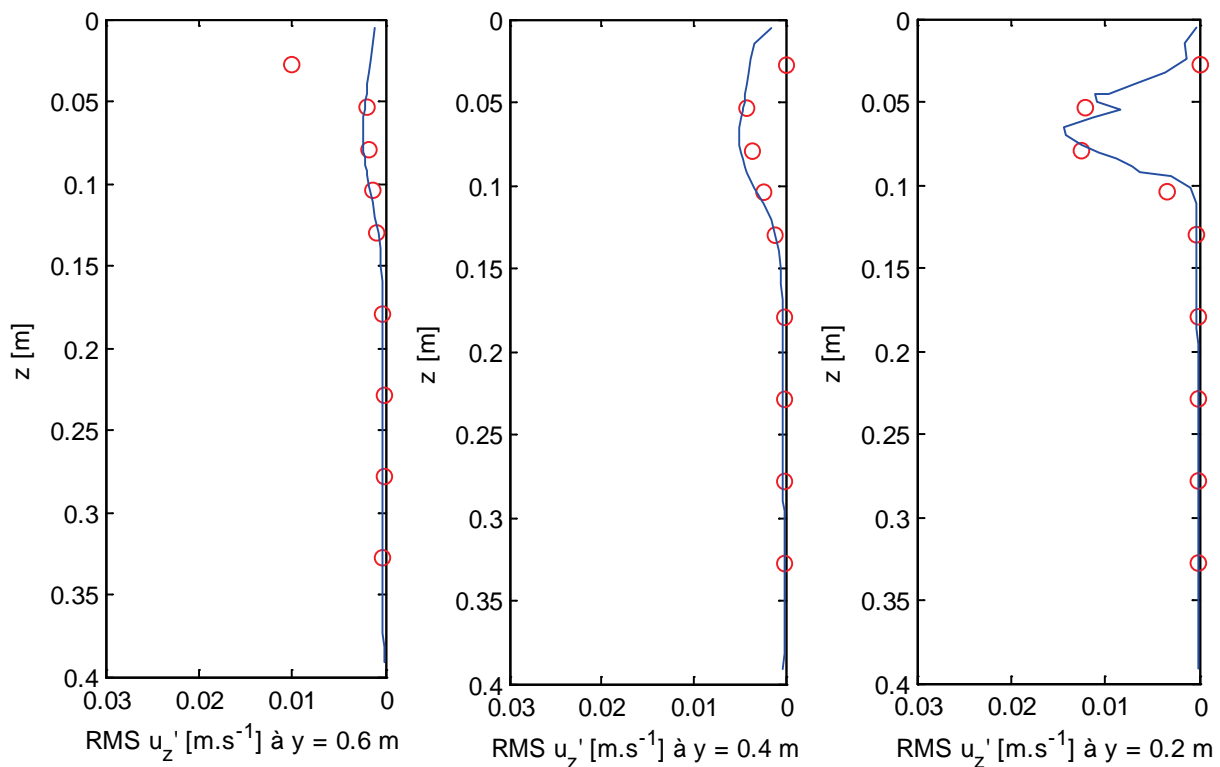


Figure 5.46 Profils des vitesses RMS en différentes abscisses de l'enceinte ventilée, obtenus numériquement (trait bleu) et expérimentalement (cercles rouges)

La superposition des vitesses moyennes simulées et mesurées ainsi que la superposition des vitesses RMS simulées et mesurées ont montré que le modèle RANS utilisé dans les simulations numériques est capable de fournir des résultats proches des mesures expérimentales. L'écoulement d'air étant simulé de manière satisfaisante, à condition d'admettre les approximations découlant de l'hypothèse d'isotropie, nous pouvons à présent comparer les granulométries simulées et mesurées à la sortie de l'enceinte ventilée.

5.5.3. Comparaison des granulométries de sortie

Les paramètres utilisés dans les simulations numériques sont ceux du tableau 5.2 pour la granulométrie à l'entrée. Les paramètres de turbulence qui interviennent dans le calcul du noyau de coagulation sont directement récupérés du solveur après résolution de l'écoulement d'air. Six moments permettent de suivre la granulométrie de l'aérosol qui sera finalement reconstruite à partir d'une loi log-normale. La figure

5.47 représente les granulométries mesurées et simulées à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée. De manière similaire à la figure 5.31, les granulométries sont tracées en fonction du diamètre de mobilité électrique. Le tableau 5.3 indique également les statistiques des granulométries à la sortie de l'enceinte ventilée obtenues par la simulation et par l'expérience.

On constate que la cinétique de coagulation est globalement respectée, mais un écart subsiste concernant les diamètres les plus élevés de la distribution. Nous pouvons avancer plusieurs hypothèses plausibles pour expliquer cet écart. La plus probable est que la transformation des résultats numériques en fonction de la mobilité électrique reste approximative. En effet, un facteur de forme dynamique moyen est utilisé alors que le nombre de monomères par agrégat varie entre 2 et 7 d'après les clichés de microscopie. De plus, l'utilisation d'une dimension fractale moyenne pour la coagulation ne reflète pas non plus le fait que les plus petites entités sont essentiellement des monomères et que les plus grosses sont essentiellement des agrégats.

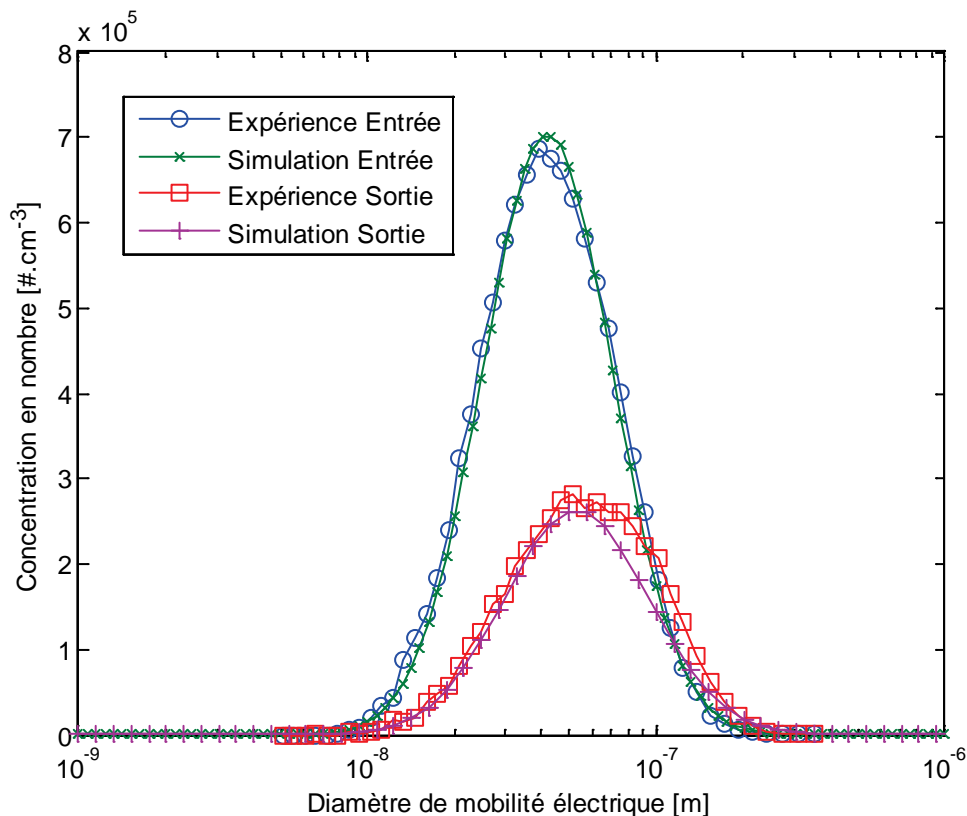


Figure 5.47 Granulométries de l'aérosol de nanoparticules de NaCl à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée, obtenues numériquement et expérimentalement

Tableau 5.3 Statistiques des granulométries à la sortie de l'enceinte ventilée

	Expérience	Simulation
Concentration totale [$\#.cm^{-3}$]	6.2×10^6	5.5×10^6
Diamètre moyen géométrique [nm]	79	74
Ecart-type géométrique	1.78	1.76

En conclusion, la cinétique de l'aérosol semble être correctement simulée mais des investigations supplémentaires concernant la caractérisation morphologique des agrégats seraient utiles pour améliorer les résultats. Il serait également intéressant de réaliser d'autres essais en générant des nanoparticules métalliques de tailles variées afin d'obtenir un large panel de données expérimentales.

Dans le but d'illustrer l'intérêt des simulations numériques réalisées au cours de cette thèse, nous proposons de post-traiter quelques résultats notables. Signalons tout d'abord que le temps de calcul total est de l'ordre de quelques heures sur un ordinateur personnel à 4 cœurs et qu'il est possible de réaliser un calcul instationnaire. Nous avons vérifié à ce titre que les résultats instationnaires convergeaient bien vers les résultats stationnaires. Un intérêt évident de l'outil numérique développé est un accès direct aux propriétés de l'aérosol en tout point, là où des mesures expérimentales non intrusives seraient difficiles à mettre en œuvre. La figure 5.48 représente par exemple le champ de concentration dans le plan médian de l'enceinte ventilée. On observe que la concentration la plus faible n'est pas celle relevée à la sortie, mais plutôt au centre de l'enceinte, où les vitesses de l'air sont les plus faibles (*cf.* la « zone morte » de la figure 5.6). En effet le temps de séjour plus important de l'aérosol dans cette zone tend à favoriser la coagulation.

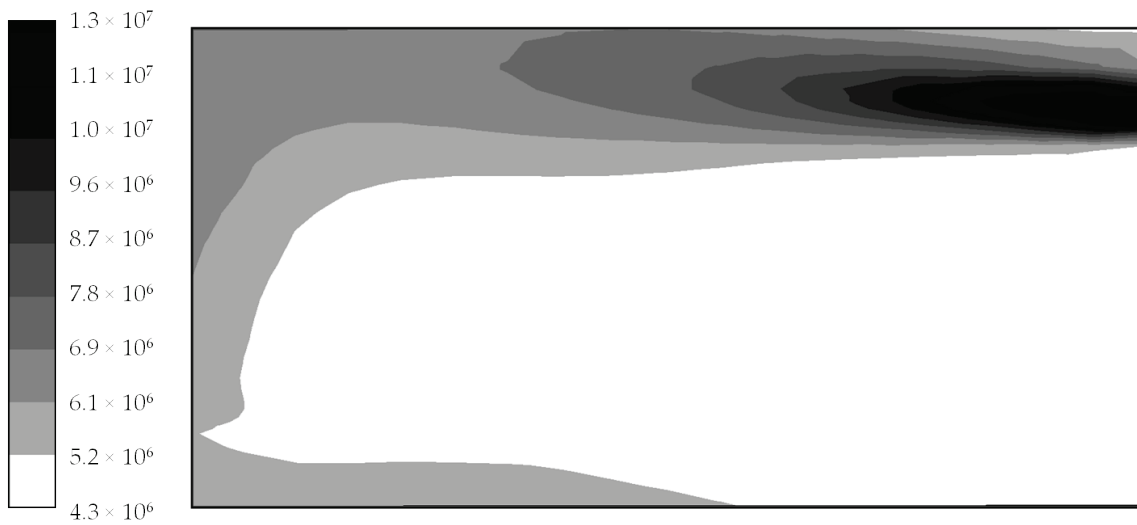


Figure 5.48 Champ de concentration dans le plan médian de l'enceinte ventilée exprimé en $\#.cm^{-3}$

Un autre résultat utile pour étudier par exemple la contamination de surfaces par des nanoparticules potentiellement toxiques est le flux de dépôt qui est post-traité sur la figure 5.49. Il s'agit du dépôt sur la face avant de l'enceinte ventilée. On constate dans notre cas que le dépôt est principalement localisé sur la partie opposée à l'entrée car le jet d'air et de nanoparticules vient impacter cette paroi à faible vitesse. Le dépôt est inférieur dans les autres régions du fait d'une vitesse d'écoulement trop rapide, comme c'est le cas proche de l'entrée, ou d'une concentration plus faible de particules dans les zones propices à la coagulation.

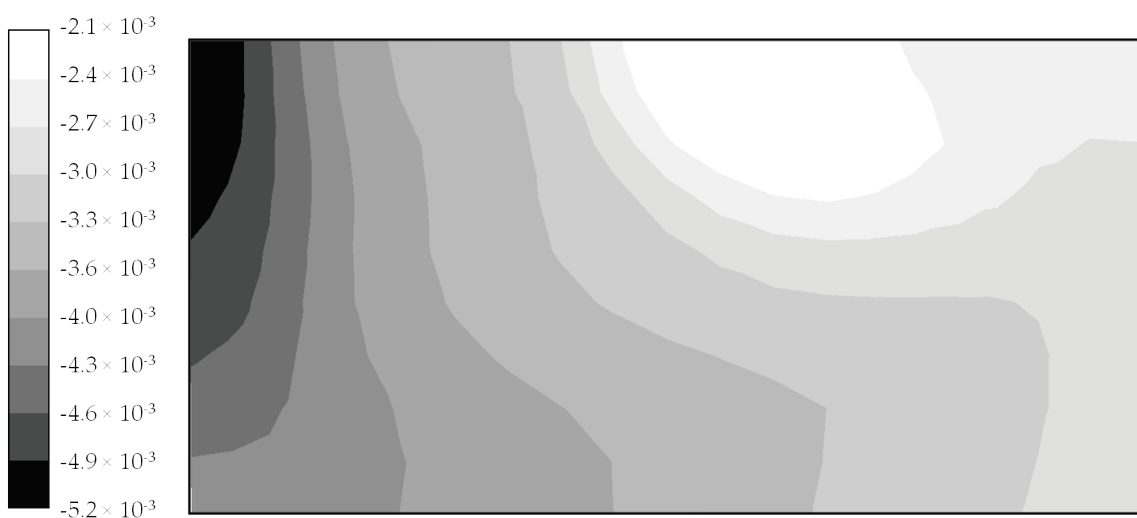


Figure 5.49 Dépôt de particules sur la face avant de l'enceinte ventilée, exprimé en fraction de la concentration totale au premier point de discrétisation

5.6. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de mettre au point un banc d'essai permettant de valider la coagulation de nanoparticules sous écoulement dans une configuration déterminée.

Pour ce faire, nous avons sélectionné une géométrie simple en fonction de différentes contraintes théoriques et techniques. Parmi les configurations testées, c'est l'enceinte ventilée qui semble offrir la meilleure maîtrise de l'écoulement tout en restant techniquement réalisable à l'échelle d'un laboratoire. Deux systèmes de génération de nanoparticules ont également été présentés et nous avons retenu le nébuliseur, qui permet une production stable de nanoparticules inoffensives, facilitant ainsi leur manipulation en toute sécurité.

Concernant la démarche suivie, l'écoulement d'air a d'abord été caractérisé à l'entrée et à l'intérieur de l'enceinte ventilée grâce à la technique de LDA (Laser Doppler Anemometry). Nous avons en particulier mesuré les vitesses moyennes et estimé les paramètres de turbulence en différents points de l'espace. L'aérosol de nanoparticules a ensuite été étudié à l'entrée et à la sortie de l'enceinte ventilée. La granulométrie a notamment été mesurée à l'aide d'un système SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et les paramètres morphologiques ont été estimés à partir de clichés de MET (Microscopie Electronique en Transmission). On rappelle que la connaissance de la morphologie des agrégats est essentielle, d'une part pour son influence significative sur la cinétique de la coagulation, d'autre part pour exprimer l'ensemble des résultats par rapport à la même grandeur physique (mobilité électrique, volume, etc.). Nous avons ensuite pu simuler l'écoulement d'air et de nanoparticules dans l'enceinte ventilée en appliquant la méthode décrite au cours des chapitres précédents.

La comparaison des profils de vitesses internes a montré un très bon accord entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux. L'écoulement d'air semble donc être correctement simulé par le modèle RANS retenu. La comparaison des granulométries obtenues à la sortie de l'enceinte ventilée semble également indiquer une bonne représentation de la dynamique de l'aérosol dans l'enceinte, que ce soit par transport, dépôt ou coagulation. Les divergences constatées sont attribuées à la difficulté d'exprimer les résultats en fonction du même diamètre et à l'approximation réalisée en choisissant une dimension fractale moyenne pour l'ensemble de l'aérosol.

En perspectives de ce travail, le dispositif expérimental mis en œuvre pourrait être exploité dans d'autres configurations (autre débit, génération d'aérosols de tailles et de natures variées, etc.) afin d'obtenir une validation beaucoup plus complète du modèle présenté. D'autres techniques de caractérisation morphologique des agrégats nano-structurés pourraient également être utilisées afin d'étayer les estimations que nous avons réalisées sur une faible quantité de clichés de microscopie.

Conclusions et perspectives

6.1. Synthèse du modèle complet

- Equation de transport

On suppose que l'écoulement du fluide est correctement résolu grâce au modèle RANS $k-\varepsilon$ « Realizable » et que le centre de la première cellule du maillage se trouve à une distance $y^+ > 30$ de la paroi. L'équation de transport suivante est alors résolue pour 6 scalaires passifs, correspondant aux 6 premiers moments M_k de la distribution granulométrique :

$$\frac{\partial M_k}{\partial t} + U_i \frac{\partial M_k}{\partial x_i} + \Phi_{sédim.} + \Phi_{dév.} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_T \frac{\partial M_k}{\partial x_j} \right) + \Pi_{coag.} + \Pi_{dépôt} , \quad (6.1)$$

où $\Phi_{sédim.}$ est le flux de sédimentation, $\Phi_{dév.}$ est le flux de sédimentation, $\Pi_{coag.}$ est le terme source de coagulation et $\Pi_{dépôt}$ est la condition aux limites de dépôt. Dans l'équation (6.1), la vitesse du fluide U_i est directement récupérée par le solveur et le coefficient de diffusion turbulente D_T des particules est calculé par :

$$D_T = \frac{\nu_{f,T}}{Sc_T} , \quad (6.2)$$

où Sc_T est le nombre de Schmidt turbulent qui est choisi égal à 1 et $\nu_{f,T}$ est la viscosité turbulente du fluide qui est disponible parmi les variables résolues de la phase porteuse. Dans le code de CFD Ansys Fluent[®] que nous avons utilisé, le coefficient de diffusion des scalaires peut être défini grâce à une macro appelée DEFINE_DIFFUSIVITY. Il est également important de noter que ce solveur résout l'équation de transport multipliée par la masse volumique du fluide ρ_f . Nous proposons à présent de décrire chaque terme de l'équation de transport (6.1).

- Terme source de coagulation

Le terme source de coagulation est obtenu par résolution du système différentiel-algébrique suivant :

$$\begin{cases} \left. \frac{dM_k}{dt} \right|_{coag.} = \sum_{i=0}^{N_q-1} \sum_{j=0}^{N_q-1} \beta(L_i, L_j) \left(\frac{1}{2} (L_i^3 + L_j^3)^{k/3} - L_i^k \right) w_i w_j \\ M_k = \sum_{i=0}^{N_q-1} w_i L_i^k, \end{cases} \quad (6.3)$$

où w_i sont les poids et L_i sont les abscisses de la quadrature des moments, N_q est l'ordre de la quadrature égal à 3 et le terme source $\Pi_{coag.}$ est donné par $dM_k/dt|_{coag.}$.

Le système (6.3) est résolu par le solveur d'équations différentielles-algébriques DASSL et le terme source de coagulation peut être fourni à Ansys Fluent® par l'intermédiaire de la macro DEFINE_SOURCE. Le noyau de coagulation noté $\beta(L_i, L_j)$ qui apparaît dans le système (6.3) est tel que :

$$\beta(L_i, L_j) = \frac{\sqrt{8\pi} \sigma_f^2 \sqrt{\frac{\sigma_f^2}{15\tau_K^2} + \frac{kT}{m_{ij}}}}{1 + \frac{\sigma_f}{\sqrt{2\pi} D_{B,ij}} \sqrt{\frac{\sigma_f^2}{15\tau_K^2} + \frac{kT}{m_{ij}}} \left(1 - \chi \frac{\pi}{2} + \chi \tan^{-1} \chi \right)}, \quad (6.4)$$

où σ_f est le rayon de collision défini par :

$$\sigma_f = \frac{L_{f,i} + L_{f,j}}{2}, \quad (6.5)$$

avec $L_{f,i}$ le diamètre géométrique qui est relié au diamètre équivalent en volume L_i par la relation suivante :

$$L_{f,i} = L_0 \left(\left(0.414 D_f - 0.211 \right) \frac{L_i}{L_0} \right)^{3/D_f}. \quad (6.6)$$

On rappelle que L_0 représente le diamètre moyen des monomères et D_f représente la dimension fractale moyenne des agrégats.

Dans l'expression du noyau de coagulation (6.4), τ_K est l'échelle temporelle de Kolmogorov reliée au taux de dissipation de l'énergie cinétique turbulente ε et à la viscosité cinématique du fluide ν_f de sorte que $\tau_K = \sqrt{\nu_f/\varepsilon}$. Cette échelle est donc directement accessible dans le solveur car la turbulence du fluide est supposée résolue et convergée. La constante de Boltzmann notée k dans l'équation (6.4) prend la valeur de $1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2.\text{kg}.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1}$, la masse d'une particule notée m_i est obtenue à partir de son diamètre équivalent en volume par $m_i = \rho \pi L_i^3 / 6$ où ρ désigne la masse volumique du matériau constituant la particule, et le coefficient de diffusion Brownienne noté $D_{B,i}$ est tel que :

$$D_{B,i} = \frac{kTCu(L_i)}{3\pi\mu_f L_i}, \quad (6.7)$$

où μ_f est la viscosité dynamique du fluide et Cu est le coefficient correcteur de Cunningham. Ce coefficient peut être calculé à partir du nombre de Knudsen défini par $Kn_i = 2\lambda_f / L_i$ grâce à la relation :

$$Cu(L_i) = 1 + Kn_i \left(1.165 + 0.483 \exp\left(-\frac{0.997}{Kn_i}\right) \right). \quad (6.8)$$

Rappelons que λ_f désigne le libre parcours moyen des molécules d'air, égal à 66 nm dans les conditions normales de température et de pression. On peut finalement définir le paramètre χ qui caractérise la contribution relative des effets de la turbulence par rapport aux effets Browniens sur la coagulation, exprimé par :

$$\chi = \sqrt{\frac{0.15}{\tau_K (D_{B,i} + D_{B,j})}} \sigma_f. \quad (6.9)$$

- Conditions aux limites pour le dépôt

La condition aux limites sur le dépôt est donnée par l'expression du flux déposé en moments, que l'on peut fournir au solveur grâce à la macro DEFINE_PROFILE appliquée aux parois :

$$\Pi_{dépôt} = -u^* \sum_{i=0}^{N_q-1} V_d^+(L_{i,Bulk}) w_{i,Bulk} L_{i,Bulk}^k, \quad (6.10)$$

où u^* est la vitesse de frottement entre le fluide et la paroi que l'on peut directement récupérer dans le solveur après résolution de la phase porteuse et V_d^+ désigne la vitesse adimensionnelle de dépôt telle que $V_d^+(L_i) = 1/I_p(L_i)$ pour une surface verticale et qui prend la valeur suivante pour une surface quelconque :

$$V_d^+(L_i) = \frac{\mathbf{g}^+ \cdot \mathbf{n}}{1 - \exp(\mathbf{g}^+ \cdot \mathbf{n} I_p(L_i))}, \quad (6.11)$$

avec \mathbf{n} le vecteur normal à la paroi, \mathbf{g}^+ l'accélération de la pesanteur adimensionnée de sorte que $\mathbf{g}^+ = \tau_p \mathbf{g}/u^*$ et I_p est une fonction définie par :

$$I_p(L_i) = \frac{Sc_T}{0.41} \ln(y^+) + \frac{1}{5.88 \times 10^{-4} \tau_{p,i}^{+2} + 7.3 \times 10^{-2} \left(\frac{v_f}{D_{B,i}} \right)^{-2/3}}, \quad (6.12)$$

où y^+ est la distance à la paroi adimensionnelle fournie par le solveur. Le temps de relaxation $\tau_{p,i}^+$ est quant à lui adimensionné selon $\tau_{p,i}^+ = \tau_{p,i} u^{*2}/v_f$, avec :

$$\tau_{p,i} = \frac{\rho L_i^2 Cu(L_i)}{18\mu_f}. \quad (6.13)$$

Dans l'expression (6.10), $w_{i,Bulk}$ et $L_{i,Bulk}$ sont les poids et les abscisses calculés à partir des moments au premier point de discrétisation du maillage. Ils sont obtenus par l'algorithme Produit-Différence de la manière suivante :

- Construction de la matrice P à partir des moments M_k :

$$\begin{cases} P_{i,1} = \delta_{i,1} \\ P_{i,2} = (-1)^{i-1} M_{i-1}, \quad 1 \leq i \leq 2N_q \\ P_{i,j} = P_{1,j-1} P_{i+1,j-2} - P_{1,j-2} P_{i+1,j-1}, \quad 1 \leq i \leq 2N_q + 2 - j, \quad 3 \leq j \leq 2N_{q+1}. \end{cases} \quad (6.14)$$

- Calcul des coefficients α_i :

$$\begin{cases} \alpha_1 = 0 \\ \alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i}P_{1,i-1}}, \quad 2 \leq i \leq 2N_q. \end{cases} \quad (6.15)$$

- Construction de la matrice tri-diagonale T à partir des composants diagonaux a_i et des composants sous-diagonaux b_i :

$$\begin{cases} a_i = \alpha_{2i-1} + \alpha_{2i}, \quad 1 \leq i \leq N_q \\ b_i = -\sqrt{\alpha_{2i}\alpha_{2i+1}}, \quad 1 \leq i \leq N_q - 1. \end{cases} \quad (6.16)$$

- Les abscisses L_i sont les valeurs propres de la matrice T et les poids w_i sont donnés par le carré du premier élément de chaque vecteur propre.

Pour déterminer les valeurs et vecteurs propres d'une matrice carrée tri-diagonale nous proposons d'utiliser l'algorithme TQLI de Press *et al.* (1988).

- Flux de sédimentation et de déviation

On peut regrouper ces 2 flux sous une forme unifiée telle que :

$$\Phi_{sédim.} + \Phi_{dév.} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\left(g_i - \left(\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right) \right) \sum_{i=0}^{N_q-1} \tau_p(L_i) w_i L_i^k \right), \quad (6.17)$$

où toutes les variables doivent être exprimées au niveau des faces et non au centre des cellules du maillage, comme requis par la macro DEFINE-UDS-FLUX. Les variables qui ne sont pas directement accessibles dans le solveur sont interpolées linéairement entre les cellules adjacentes de la face. Les poids et abscisses sont également obtenus à partir des moments par l'algorithme Produit-Différence décrit dans le paragraphe précédent. Les gradients de vitesses du fluide peuvent être directement récupérés dans le solveur après résolution de la phase porteuse.

Le modèle qui permet de suivre la dynamique d'un aérosol de nanoparticules et de microparticules ainsi que son implémentation dans un code de CFD ont été complètement décrits dans cette section. Nous proposons à présent de discuter des ses avantages, de ses limites et des perspectives offertes par cette étude dans la conclusion générale.

6.2. Conclusion générale

Notre objectif était de caractériser l'évolution spatio-temporelle de la distribution granulométrique d'un aérosol nanométrique à partir de son émission. La contrainte principale consistait à conserver l'applicabilité du modèle à l'échelle d'un local industriel, ce qui implique de contenir les temps de calcul et de rendre accessible sa mise en œuvre dans des situations concrètes.

L'état de l'art réalisé sur la dynamique des nanoparticules en suspension a d'abord permis de caractériser le gaz porteur. Trois régimes définissant la continuité du milieu ont notamment été distingués en fonction du nombre de Knudsen. Le cas des nanoparticules dans l'air correspond à un régime intermédiaire pour lequel le libre parcours moyen des molécules d'air est du même ordre de grandeur que le diamètre des particules. Cela empêche de faire certaines hypothèses valables uniquement dans les cas limites, mais de nombreuses relations issues du régime continu peuvent être extrapolées en utilisant un facteur de correction empirique. Nous nous sommes ensuite intéressés aux moyens de représenter la phase particulaire, notamment par la définition des principaux diamètres équivalents qui deviendront essentiels dans la confrontation entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux. En effet, comme les agrégats de nanoparticules ne sont pas sphériques, il faut définir précisément quelle est la grandeur considérée lorsqu'il est question de leur taille.

Parmi les approches servant à caractériser une population polydispersée de nanoparticules, la méthode des moments permet l'utilisation d'un nombre réduit de scalaires par rapport à une distribution granulométrique classique. Nous avons décrit plusieurs méthodes qui permettent de reconstruire une distribution à partir des moments dans le cas où celle-ci serait absolument requise. Dans la majorité des cas, la méthode des densités de probabilités présumées sera préférée pour son efficacité, en partant du postulat que les distributions rencontrées sont très souvent proches de lois log-normales. Cependant, puisque les moments fournissent déjà des informations essentielles sur l'aérosol, notamment la concentration, le diamètre moyen, le volume et la surface des particules, il sera rarement nécessaire d'accéder à cette distribution granulométrique.

Après avoir clairement défini les composants de l'écoulement diphasique air-nanoparticules, nous avons comparé les ordres de grandeur des différents mécanismes ayant un effet sur la dynamique de l'écoulement. Cela a permis d'isoler les phénomènes physiques les plus influents : la coagulation Brownienne et

turbulente, le transport par advection et par diffusion turbulente, ainsi que le dépôt Brownien et turbulent. Dans le cas où les agrégats grossissent suffisamment pour atteindre une taille de quelques micromètres, les phénomènes inertiels tels que la sédimentation ou les effets de la force centrifuge seront considérés.

Parmi les phénomènes à prendre en compte, la coagulation Brownienne et turbulente a représenté la majeure partie du travail de thèse. C'est par ailleurs ce phénomène complexe à modéliser qui justifie à lui seul notre problématique. Tout d'abord, l'approche du bilan de population a été retenue pour son efficacité démontrée dans la littérature, mais cette efficacité n'est atteinte qu'à condition d'utiliser une méthode de résolution numérique adaptée. L'écriture du bilan de population en moments permet dans un premier temps de réduire fortement le nombre d'équations à résoudre simultanément. Elle est donc préférée même si elle nécessite des modèles de fermeture complémentaires.

La méthode de résolution du bilan de population qui s'est révélée être la plus pertinente pour notre application est la méthode de quadrature des moments basée sur la résolution d'un système d'équations différentielles-algébriques (DAE-QMOM). La difficulté soulevée par les auteurs originaux est la stabilité de la résolution, qui peut-être corrigée en fournissant au solveur la matrice de Jacobi analytique. Cette matrice étant difficilement accessible dans des cas réalistes, nous avons proposé de résoudre le système DAE par un solveur basé sur une version beaucoup plus performante des formules de différentiation numérique que celle utilisée jusqu'à maintenant. Différents cas de validation ont mis en évidence les performances de cette méthode de résolution dans notre champ d'application. En marge des difficultés liées à la résolution numérique, notons que toute la physique du phénomène est incluse dans le noyau de coagulation, qui est une donnée d'entrée du modèle. Parmi les noyaux développés, beaucoup sont valables dans des cas limites, c'est-à-dire pour des gammes de tailles particulières restreintes. L'intérêt du noyau que nous avons retenu, puis amélioré, est la prise en compte des effets simultanés du mouvement Brownien, d'une turbulence homogène et isotrope ainsi que de la morphologie des agrégats. Nous avons en effet mis en évidence une influence significative de la morphologie sur la cinétique de la coagulation, qui se devait alors d'être prise en compte dans la modélisation.

A partir d'un modèle d'évolution temporelle d'un aérosol de nanoparticules, nous avons pu évaluer la pertinence de la méthode numérique et du noyau de coagulation retenus. Cette étape a mis en évidence un certain manque d'information dans les

travaux expérimentaux existants. En effet, la morphologie des agrégats est rarement investiguée, ce qui laisse un doute par rapport aux paramètres dont les résultats numériques dépendent directement. De plus, la caractérisation de la turbulence est délicate dans des enceintes considérées comme parfaitement mélangées. Néanmoins les résultats obtenus ont montré que la cinétique de la coagulation pouvait être parfaitement respectée si les paramètres morphologiques des agrégats étaient connus.

Les premiers tests réalisés ayant montré une bonne aptitude du bilan de population à représenter le phénomène de coagulation, nous avons pu le généraliser en vue de traiter la modélisation du transport et du dépôt des nanoparticules. L'objectif était de l'implémenter dans un code de CFD afin d'obtenir un modèle complet et pratique à mettre en œuvre pour simuler la dynamique d'un aérosol nano-structuré. Après avoir considéré les différentes approches possibles, nous avons sélectionné et réécrit en moments un modèle de transport existant. Celui-ci est basé sur le modèle « Diffusion-Inertia » pour lequel nous avons effectué quelques simplifications en fonction de l'application visée. Ainsi la turbophorèse, la thermophorèse et la diffusion Brownienne ne sont pas prises en compte dans le modèle de transport car elles n'ont pas d'influence significative au cœur d'un écoulement isotherme en conduite ou dans un local ventilé. Le modèle de dépôt de « Couche Limite Dynamique » a également été réécrit en fonction des moments. Ce modèle de dépôt permet d'éviter la résolution des équations de transport en proche paroi, en intégrant le profil théorique de la concentration dans la couche limite, de manière analogue à l'utilisation des lois de parois pour le fluide. L'intérêt est évidemment d'économiser du temps de calcul sans faire de compromis sur la qualité des résultats obtenus. En marge des aspects théoriques, une partie du travail a consisté à implémenter et à vérifier notre méthode numérique. Les conclusions sont que l'utilisation des moments influence peu les résultats, tout en permettant une réduction notable du coût de calcul. Cette approche permet en effet de limiter le nombre d'équations de transport à résoudre simultanément sans perdre d'information essentielle. La simulation du transport et du dépôt des particules a été validée en se basant sur de nombreux cas test en conduites afin d'isoler tour à tour chaque phénomène physique. Nous avons également traité le cas d'une enceinte ventilée contenant des particules microniques, s'approchant davantage de la configuration d'un local industriel. Un très bon accord est généralement obtenu entre la méthode des classes de référence, notre méthode des moments et les résultats expérimentaux. Toutefois,

les limites sont fixées à des particules d'une taille de quelques microns. Au-delà, la stabilité de la résolution numérique et la validité du modèle sont remises en cause.

L'implémentation du modèle dans un code de CFD étant fonctionnelle, la question d'une validation rigoureuse de la coagulation reste toujours en suspens, due principalement à la caractérisation de la morphologie des nanoparticules et de la turbulence de l'écoulement qui sont difficiles d'accès. Nous avons donc mis en place un nouveau banc d'essai dans l'espoir d'obtenir un meilleur contrôle sur la caractérisation expérimentale de la morphologie des particules et de la turbulence de l'air. L'enceinte ventilée a été retenue car elle offre une bonne maîtrise de l'écoulement et s'apparente à l'application visée en milieu industriel. Sans surprise, la résolution des équations de Navier-Stokes moyennées offre un très bon accord avec les mesures expérimentales concernant l'écoulement d'air. Cela a permis d'obtenir une caractérisation satisfaisante de la turbulence dans l'enceinte ventilée. La comparaison des granulométries obtenues à la sortie de l'enceinte ventilée semble également indiquer une bonne représentation de la dynamique de l'aérosol dans l'enceinte, à condition bien sûr d'admettre que les paramètres morphologiques moyens de l'aérosol, déterminés par analyse de clichés de microscopie, soient représentatifs de la réalité.

En perspectives de ce travail, le dispositif expérimental mis en œuvre pourrait être exploité dans diverses configurations (point de fonctionnement différent, aérosols de tailles et de compositions différentes, etc.) afin d'obtenir une validation beaucoup plus complète du modèle présenté. La morphologie des agrégats, difficile à étudier expérimentalement, reste tout de même un point clé de la coagulation. D'autres techniques de caractérisation morphologique des agrégats nano-structurés pourraient être utilisées afin d'étayer les estimations que nous avons réalisées sur une faible quantité de clichés de microscopie. Cette étape ne sera pas évidente car il est avéré que les méthodes de caractérisation actuelles restent coûteuses, approximatives ou difficiles à mettre en place. On peut alors se demander si le challenge n'est pas davantage une question de métrologie que de modélisation. En effet, bien qu'un effort reste à fournir en modélisation concernant l'évolution de la morphologie des agrégats (actuellement le modèle admet uniquement une dimension fractale et un diamètre de monomères moyens et constants), il sera toujours aussi important de connaître l'état de l'aérosol de nanoparticules à son émission, qui ne peut être déterminé qu'expérimentalement.

Il serait également intéressant d'étudier le phénomène de coagulation croisée, c'est-à-dire la coagulation d'un aérosol de nanoparticules sur un aérosol atmosphérique ambiant. Notons que le dispositif expérimental que nous avons mis en œuvre a été prévu pour faciliter ce type d'expérience. Dans les cas où les 2 aérosols auraient des compositions différentes, il serait souhaitable d'étudier la possibilité d'analyser la composition des agrégats par classe granulométrique. Toujours dans un objectif de validation, une cartographie de la concentration à l'intérieur de l'enceinte ventilée permettrait de s'assurer de la modélisation correcte de la dynamique de l'aérosol entre l'entrée et la sortie. En effet les résultats obtenus expérimentalement devront être confrontés aux prédictions réalisées par simulation numérique, puis les causes possibles de divergence permettront si nécessaire d'améliorer le modèle.

D'autres perspectives envisageables concernent l'extension du modèle à d'autres phénomènes physiques et à leur implémentation dans un code de CFD. On pense notamment à la thermophorèse, qui permettra l'utilisation du modèle pour des applications faisant intervenir des gradients de température élevés. Il faudra alors intervenir dans l'équation de transport, dans la condition aux limites pour le dépôt et dans le noyau de coagulation pour ajouter la contribution de la thermophorèse sur la dynamique des nanoparticules.

En conclusion, l'approche Eulérienne que nous avons retenue pour modéliser la dynamique d'un aérosol de nanoparticules semble être particulièrement efficace, mais nous avons également soulevé des difficultés d'ordre métrologique concernant la validation de ce modèle. Ce travail de thèse a par la même occasion ouvert de nombreuses perspectives qui permettront, après avoir fourni un effort complémentaire de validation et d'extension du modèle, de mieux comprendre et surtout de prédire efficacement le comportement des nanoparticules en suspension. Le modèle pourra alors être utilisé directement pour dimensionner des dispositifs de captage de polluants particuliers ou encore, en tandem avec des études de toxicologie, pour caractériser le risque professionnel lié aux nanoparticules.

Références

AFSSET (2010). Évaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement. *Rapport d'expertise collective. Saisine N°2008/005*.

Alipchenkov, V.M. et Zaichik L.I. (2001). Particle Collision Rate in Turbulent Flow. *Journal of Fluid Dynamics*, Vol. 36, 608-618.

Allen, M.D., et Raabe, O.G. (1982). Re-Evaluation of Millikan Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 13, 537-547.

Alloul-Marmor, L. (2002). Réentraînement par écoulement d'une contamination particulaire déposée sur une surface – Application au cas d'un « tas » de poudre. *PhD Report IRSN 2002/28*.

Alopaeus, V., Laakkonen, M. et Aittamaa, J. (2006). Numerical solution of moment-transformed population balance equation with fixed quadrature points. *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, 15.

Artelt, C., Schmid, H.J. et Peukert, W. (2003). On the relevance of accounting for the evolution of the fractal dimension in aerosol process simulations. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, 511-534.

Asbach C. *et al.* (2009). Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 11, 1593-1609.

Ascher, U.M., et Petzold, L.R. (1998). Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations. *Society for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia*.

Bandyopadhyay, K., Bhattacharya, A.K., Biswas, P., et Drabold, D.A. (2005). Maximum entropy and the problem of moments: a stable algorithm. *Phys. Rev. E*, Vol. 71, 5.

- Barbe, M. (1987). Étude expérimentale et théorique de la coagulation des aérosols liquides. *PhD Report Paris XII*.
- Baron, P.A., et Willeke, K. (2001). Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. *Wiley-InterScience*.
- Bau, S. (2008). Etude des moyens de mesure de la surface des aérosols ultrafins pour l'évaluation de l'exposition professionnelle. *PhD Report INRS-LSGC-IRSN*.
- Belut, E. (2006). Etude des écoulements d'air et de particules au voisinage de pièces en mouvement : application à la conception des captages sur machines tournantes réalisant des opérations d'usinage. *PhD Report INRS*.
- Bémer, D., Chazelet, S., Masson, A., et Cadavid-Rodriguez, M.C. (2011). Charge électrique des aérosols - Mesure et influence de ce paramètre. *Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 2346/225.
- Borra, J.P. (2006). Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges : powders production, coatings and filtration. *Journal of Physics D*, Vol. 39, 19-54.
- Brugière, E. (2012). Le spectromètre thermophorétique circulaire, un nouvel instrument pour mesurer la thermophorèse : application aux agrégats de suies de morphologie fractale. *PhD Report IRSN/2013-161*.
- Cesard, V. (2012). Etude des Mécanismes de Transfert des Nanoparticules au travers d'une Barrière de Confinement Dynamique. *PhD Report INRS-IRSN*.
- Charuau, J. (1982). Study of the particle deposition in ducts. Optimization of radioactive aerosol sampling tubes. *PhD report CEA-R-5158*.
- Chen, F., Yu, S.C.M., et Lai, A.C.K (2006). Modeling particle distribution and deposition in indoor environments with a new drift-flux model. *Atmospheric Environment*, Vol. 40, 357-367.
- Cheng, J.C., et Fox, R.O. (2010). Kinetic modeling of nanoprecipitation using CFD coupled with a population balance. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 49, 10651-10662.

Cheng, J.C., Vigil, R.D., et Fox, R.O. (2010). A competitive aggregation model for Flash NanoPrecipitation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 351, 330-342.

Cheng, Y.S. (2001). Condensation Detection and Diffusion Size Separation Techniques. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*. John Wiley & Sons, 569-601.

Cleaver, J.W., et Yates, B. (1975). A sub layer model for the deposition of particles from a turbulent flow. *Chemical Engineering Science*, Vol. 30, 983-992.

Crump, J.G., et Seinfeld, J.H. (1981). Turbulent Deposition and Gravitational Sedimentation of an Aerosol in a Vessel of Arbitrary Shape. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 12, 405-415.

Davies, J.T. (1983). A new theory of aerosol deposition from turbulent fluids. *Chemical Engineering Science*, Vol. 38, 135-139.

DeCarlo, P., Slowik, J., Worsnop, D., Davidovits, P., et Jimenez, J. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1 : Theory. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 38, 1185-1205.

Derevich, I.V. (1996). Particle collisions in turbulent flow. *Izv. Ross. Akad. Nauk, Mekh. Zhidk. Gaza*, Vol. 104.

Di Stasio, S., Kostandopoulos, A.G., et Kostoglou, M. (2002). Cluster-cluster aggregation kinetics and primary particle growth of soot nanoparticles in flame by light scattering and numerical simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 247, 33-46.

Donaldson, K., Stone, V., Gilmore, P.S., Brown, D.M., et MacNee, W. (2000). Ultrafine Particles: Mechanisms of Lung Injury. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Vol. 358, 2741-2749.

Donaldson, K., Stone, V., Tran, C.L., Kreyling, W., et Borm, P.J. (2004). Nanotoxicology. *Occup. Environ. Med.*, Vol. 61, 727-728.

Elghobashi, S. (1994). On Predicting Particle-Laden Turbulent Flows. *Applied Scientific Research*, Vol. 52, 309-329.

- Erhart, D.L. (1986). Turbulent aerosol deposition and reentrainment. *PhD Report, University of California*.
- Fan, F.G., et Ahmadi, G. (1993). A sublayer model for turbulent deposition of particles in vertical ducts with smooth and rough surfaces. *Journal of Aerosol Science*, 24, 45–64.
- Fan, R., Marchisio, D.L. et Fox, R.O. (2004). Application of the direct quadrature method of moments to polydisperse gas-solid fluidized beds. *Powder Technology*, Vol. 139, 7-20.
- Faux, S., Tran, C., Miller, B., Jones, A., Monteiller, C. et Donaldson, K. (2003). In vitro determinants of particulate toxicity: the dose-metric for poorly soluble dusts, *Health and Safety Executive*.
- Flagan, R. (2001). Electrical Techniques. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications. John Wiley and Sons*, 537-568.
- Friedlander, S.K. (1977). *Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol dynamics. John Wiley and Sons*.
- Friedlander, S.K. (2000). *Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol dynamics - Second Edition. Oxford University Press*.
- Friedlander, S.K., et Wang, C.S. (1966). The self-preserving particle size distribution for coagulation by Brownian motion. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 22, 126-132.
- Fuchs, N.A. (1964). *The Mechanics of Aerosols. Pergamon Press*.
- Gao, N., et Niu, J. (2007). Modeling particle dispersion and deposition in indoor environments. *Atmospheric Environment*, Vol. 41, 3862-3876.
- Gelbard, F. et Seinfeld, J.H. (1978). Numerical solution of the dynamic equation for particulate systems. *Journal of Computational Physics*, Vol. 28, 357-375.

Gimbun, J., Nagy, Z.K. et Rielly, C.D. (2009). Simultaneous Quadrature Method of Moments for the Solution of Population Balance Equations Using a Differential Algebraic Equation Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, 7798-7812.

Gordon, R.G. (1968). Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, Vol. 9, 5.

Hadamard, J. (1902). Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique. *Princeton University Bulletin*, 49-52.

Hervé-Bazin, B. (2007). Les nanoparticules – Un enjeu majeur pour la santé au travail?, *INRS, Ed. EDP Sciences*.

Hidy, G.M. (1965). On the theory of the coagulation of noninteracting particles in Brownian motion. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 20, 123-144.

Holmberg, S., et Chen, Q. (2003). Air flow and particle control with different ventilation systems in a classroom. *Indoor Air*, Vol. 13, 200-204.

Holmberg, S., et Li, Y. (1998). Modelling of the indoor environment – Particle dispersion and deposition. *Indoor air*, Vol. 8, 113-122.

Hulburt, H.M. et Katz, S. (1964). Some problems in particle technology: a statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 19, 555-574.

Hutchins, D.K., Harper, M.H., et Felder, R.L. (1995). Slip correction measurements for solid spherical particles by modulated dynamic light scattering. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 22, 202-218.

INRS ED 6050 (2008). Les nanomatériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, *Editions INRS*.

INRS ND 2277 (2007). Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées, *Editions INRS*.

ISO/TS 27687 (2008). Nanotechnologies - Terminologie et définitions relatives aux nano-objets - Nanoparticule, nanofibre et nanofeuillet.

- Jaynes, E.T. (1957). Information Theory and Statistical Mechanics, *Phys. Rev.*, Vol. 106, 620.
- Jiang, Q., et Logan, B.E. (1991). Fractal Dimensions of Aggregates Determined from Steady State Size Distributions. *Environ. Sci. And Technol.*, Vol. 25, 2031.
- John, V., Angelov, I., Öncül, A.A, et Thévenin, D. (2007). Techniques for the reconstruction of a distribution from a finite number of its moments. *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, 2890-2904.
- Kah, D. (2010). Taking into account polydispersity for the modeling of liquid fuel injection in internal combustion engines. *PhD Report EM2C*.
- Kariwala, V., Cao, Y. et Nagy, Z.K. (2010). Automatic Differentiation Based QMOM for Population Balance Equations. *Proceedings of the 9th International Symposium on Dynamics and Control of Process Systems*.
- Kim, D.S., Park, S.H., Song, Y.M., Kim, D.H. et Lee, K.W. (2003). Brownian coagulation of polydisperse aerosols in the transition regime. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, 859-868.
- Kim, D.S, Hong, S.B., Kim, Y.J, et Lee, K.W. (2006). Deposition and coagulation of polydisperse nanoparticles by Brownian motion and turbulence. *Journal of Aerosol Science*, Vol 37, 1781-1787.
- Kim, J.T. et Chang, J.S. (2005). Generation of metal oxide aerosol particles by a pulse spark discharge technique. *Journal of Electrostatics*, Vol. 63, 911-916.
- Kneen, T. et Strauss, W. (1969). Deposition of dust from turbulent gas streams. *Atmospheric Environment*, Vol. 3, 55-67.
- Koivisto A.N., Yu M., Hämeri K. et Seipenbusch M. (2012). Size resolved particle emission rates from an evolving indoor aerosol system. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 47, 58-69.
- Kostic, M. (2003). Particle-Size Distribution Data Presentation: Why NOT to use Log-Density Distribution!, *Northern Illinois University*, NASA Faculty Fellow.

- Kostoglou, M. et Karabelas, A.J. (2002). An assessment of low order methods for solving the breakage equation. *Powder Technology*, Vol. 127, 116-127.
- Kostoglou M. et Karabelas A.J. (2004). Optimal low order methods of moments for solving the fragmentation equation. *Powder Technology*, Vol. 143–144, 280-290.
- Kruis, F.E., Kusters, K.A., Pratsinis, S.E., et Scarlett, B. (1993) A Simple Model for the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 19, 514-526.
- Kumar, S. et Ramkrishna, D. (1996). On the solution of Population Balance Equations by discretization: A Fixed-Pivot Technique. *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, 1311-1332.
- Kumar, S., Peglow, M., Warnecke, G., Heinrich, S., et Mörl, L. (2006). Improved accuracy and convergence of discretized population balance for aggregation: The cell average technique. *Chemical Engineering Science*, Vol. 16, 3327-3342.
- Lai, F.S., Friedlander, S.K., Pich, J., et Hidy, G.M. (1972). The self-preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free-molecule regime. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 39, 395-405.
- Lai, A.C.K. et Nazaroff, W.W. (2000). Modeling indoor particle deposition from turbulent flow onto smooth surfaces. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 31, 463-76.
- Lai, A.C.K., Wang, K. et Chen, F.Z. (2008). Experimental and numerical study on particle distribution in a two-zone chamber. *Atmospheric Environment*, Vol. 42, 1717-1726.
- Levich, V.G. (1962). Physicochemical hydrodynamics. *Prentice-Hall, Englewood Cliffs*, 144-157.
- Liu, B.Y.H. et Agarwal, J.K. (1974). Experimental observation of aerosol deposition in turbulent flow. *Journal of Aerosol Science*. Vol. 5, 145-55.
- Lu, W. et Howarth, A.T. (1999). CFD modeling and measurement of aerosol particle distribution in ventilated multizone rooms. *ASHRAE transactions*, Vol. 105, 116-127.

- LUng Dose Evaluation Program - LUDEP (2000). *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 38, 167-174.
- Lyyränen, J., Backman, U., Tapper, U., Auvinen, A. et Jokiniemi, J. (2009). A size selective nanoparticle collection device based on diffusion and thermophoresis. *Journal of Phys., Conf. Series*, Vol. 170.
- Marchisio, D.L., Piktorna, J.T, Fox, R.O., Vigil, R.D. et Barresi, A.A. (2003). Quadrature Method of Moments for Population-Balance Equations. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, Vol. 49, 5.
- Marchisio, D.L., et Fox, R.O. (2013). Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems. *Cambridge*.
- Martineau, C. (2013). Modélisation stochastique du dépôt de particules colloïdales transportées par des écoulements turbulents. *PhD Report EDF R&D*.
- Massot, M., Laurent, F., Kah, D., et Chaisemartin, S. (2010). A robust moment method for evaluation of the disappearance rate of evaporating sprays. *Journal on Applied Mathematics*, Vol. 70, 3203-3234.
- Maynard, A.D., et Maynard R.L. (2002). A derived association between ambient aerosol surface area and excess mortality using historic time series data. *Atmospheric Environment*, Vol. 36, 5561-5567.
- McGraw, R. (1997). Description of aerosol dynamics by the quadrature of moments. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 27, 255-265.
- Mead, L.R., et Papanicolaou, N. (1984). Maximum entropy in the problem of moments. *Journal of Mathematical Physics*, Vol. 25, 2404-2418.
- Millikan, R.A. (1923). Coefficients of Slip in Gases and the Law of Reflection of Molecules from the Surfaces of Solids and Liquids. *Physical Review*, Vol. 21, 217-238.
- Moshhammer, H., et Neuberger, M. (2003). The active surface of suspended particles as a predictor of lung function and pulmonary symptoms in Austrian school children. *Atmospheric Environment*, Vol. 37, 1737-1744.

- Naumann, K.H. (2003). COSIMA – A computer program simulating the dynamics of fractal aerosols. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, 1371-1397.
- Nérisson, P. (2009). Modélisation du transfert des aérosols dans un local ventilé. *PhD Report EDF-IRSN-IMFT*.
- Nérisson, P., Simonin, O., Ricciardi, L., Douce, A. et Fazileabasse, J. (2011). Improved CFD transport and boundary conditions models for low-inertia particles. *Computers & Fluids*, Vol. 40, 79-91.
- Oberdörster, G., Ferin, J., Finkelstein, J., Wade, P., et Corson N. (1990). Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles? II. Lung lavage studies. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 21, 384-387.
- Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W., et Cox, C. (2004). Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain. *Inhal. Toxicol.*, Vol. 16, 437-445.
- Papavergos, P.G. et Hedley, A.B. (1984). Particle deposition behavior from turbulent flows. *Chem. Eng. Res. Des.*, Vol. 62, 275-295.
- Park, K., Dutcher, D., Emery, M., Pagels, J., Sakurai, H., Scheckman, J., Qian, S., Stolzenburg, M.R., Wang, X., Yang, J., et McMurry, P.H. (2008). Tandem Measurements of Aerosol Properties - A Review of Mobility Techniques with Extensions. *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 42, 801-816.
- Petzold, L.R. (1982). A Description of DASSL: a Differential Algebraic System Solver. *Sandia Report*, 8637.
- Pope, S.B. (1985). PDF methods for turbulent reactive flows. *Pror. Energy Combust. Sci.*, Vol. 11, 119-92.
- Pope, S. B. (2003). *Turbulent Flows*. Cambridge University Press.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A, Vetterling, W.T., et Flannery, B.P. (1988). Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing Second Edition. Cambridge University Press.

- Pruppacher, H.R., et Klett, J.D. (1996). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Springer.
- Pui, D.Y.H., Romay-Novas, F. et Liu, B.Y.H. (1987). Experimental study of particle deposition in bends of circular cross section. *Aerosol Sci. and Technology*. Vol. 7, 301-15.
- Rader, D.J. (1990). Momentum slip correction factor for small particles in nine common gases. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 21, 161-168.
- Ramkrishna, D., (2000). *Population Balances – Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*, Academic Press.
- Reinmann, R. et Akram, M. (1997). Temporal investigation of a fast spark discharge in chemically inert gases. *J. Appl. Phys. D*, Vol. 30, 1125.
- Renoux, A., et Boulaud, D. (2003). Physique des Aérosols. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 3 612.
- Ricciardi, L., Mana, Z., Soares, S., et Laugier, F. (2012). Characterisation of the ventilation efficiency of a room through an experimental and numerical study. *Proceedings for the International Conference on Ventilation*.
- Saathoff, H., Moehler, O., Schurath, U., Kamm, S., Dippel, B., et Mihelcic, D. (2003). The AIDA soot aerosol characterisation campaign 1999. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, 1277-1296.
- Saffman, P.C., et Turner, J.S. (1956). On the collision of drops in turbulent clouds. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 1, 16.
- Schwyn S., Garwin E. et Schmidt-Ott A. (1988). Aerosol generation by spark discharge. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 19, 639-642.
- Seipenbusch, M., Binder, A., et Kasper, G. (2008). Temporal Evolution of Nanoparticle Aerosols in Workplace Exposure. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 52, 707-716.
- Shannon, C.E. (1948). A Mathematical Theory of Communication. *Bell System Technical Journal*, Vol. 27, 379-423.

- Shaw, D.A. et Hanratty, T.J. (1977). Turbulent mass transfer rates to a wall for large Schmidt numbers. *AIChE Journal*. Vol. 23, 28-37.
- Shih, T.H., Liou, W.W., Shabbir, A., Yang, Z. et Zhu, J. (1995). A new k- ϵ eddy viscosity model for high Reynolds number turbulent flows. *Computers & Fluids*. Vol. 24, 227-238.
- Shimada, M., Okuyama, K. et Asai, M. (1993). Deposition of submicron aerosol particles in turbulent and transitional flow. *AIChE Journal*, Vol. 39, 17-26.
- Smoluchowski, M. (1917). Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen. *Zeitschrift f. Phys. Ch.*, Vol. 92, 129-168.
- Sorensen, C.M. (2011). The Mobility of Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 45, 765-779.
- Swift, D.L., et Friedlander, S.K. (1964). The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow. *Journal of Colloid Science*, Vol. 19, 621-647.
- Talbot, L., Cheng, R.K., Schefer, R.W. et Willis, D.R. (1980). Thermophoresis of particles in a heated boundary layer. *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 101, 737-758.
- Thual, O. (2010). Cours de mécanique des milieux continus. *INP-Enseeight*.
- Ulevicius, V., Willeke, K., Grinshpun, S.A., Donnelly, J., Lin, X. et Mainelis G. (1997). Aerosolization of Particles by Bubbling Liquid: Characteristics and Generator Development. *Aerosol Science Technology*, Vol. 26, 175-190.
- Vanni, M. (2000). Approximate Population Balance Equations for Aggregation-Breakage Processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 221, 143-160.
- Waldmann, L. and Schmitt, K.H. (1966). Thermophoresis and Diffusiophoresis of Aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 163-194.
- Wang, L.P., Wexler, A.S. et Zhou, Y. (2000). Statistical mechanical description and modelling of turbulent collision of inertial particles. *Journal of Fluid Mechanics*, 117-153.

- Wentzel, M., Gorzawski, H., Naumann, K.H., Saathoff, H., et Weinbruch, S. (2003). Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, 1347–1370.
- Wichmann, H.E., et Peters, A. (2000). Epidemiological evidence of the effects of ultrafine particle exposure. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol. 358, 2751-2769.
- Wiedensohler, A. (1988). Technical note: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 19, 387-389.
- Willeke, K. (1976). Temperature dependence of particle slip in a gaseous medium. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 7, 381-387.
- Wittmaack, K. (2007). In search of the most relevant parameter for quantifying lung inflammatory response to nanoparticle exposure: particle number, surface area, or what? *Environ Health Perspect*, Vol. 115, 187-194.
- Wlodzimierz, P., Juhani, R., Chih Chieh, C., Man Juan, P. et Willeke K. (1990). Size-Fractionating Aerosol Generator. *Aerosol Science and Technology*, Vol. 13, 450-458.
- Wood, N.B. (1981). A simple method for the calculation of turbulent deposition to smooth and rough surfaces. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 12, 275-290.
- Yu, M. et Lin, J. (2009). Taylor-expansion moment method for agglomerate coagulation due to Brownian motion in the entire size regime. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 40, 549-562.
- Yuan, C., Laurent, F., et Fox, R.O. (2012). An extended quadrature method of moments for population balance equations. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 51, 1-23.
- Yuan, C., et Fox, R.O. (2011). Conditional quadrature method of moments for kinetic equations. *Journal of Computational Physics*, Vol. 230, 8216-8246.
- Zaichik, L.I., Soloviev, S.L., Skibin, A.P. et Alipchenkov, V.M. (2004). A diffusion–inertia model for predicting dispersion of low-inertia particles in turbulent flow. *Proceedings to the 5th International Conference on Multiphase Flow*.

- Zaichik, L.I., et Solov'ev, A.L. (2002). Collision and Coagulation Nuclei under Conditions of Brownian and Turbulent Motion of Aerosol Nanoparticles. *High Temperature*, Vol. 40, 422-427.
- Zebel, G. (1958). Zur Theorie des Verhaltens elektrisch geladener Aerosole. *Kolloid-Zeitschrift*, Vol. 157, 37-50.
- Zhang, Z., Kleinstreuer, C., Donohue, J.F., Kim, C.S. (2005). Comparison of micro- and nano-size particle depositions in a human upper airway model. *Journal of Aerosol Science*, Vol. 36.
- Zhao, B., Li, X., et Zhang, Z. (2004). Numerical study of particle deposition in two differently ventilated rooms. *Indoor and Built Environment*, Vol. 13, 443-451.
- Zhao, B., Yang, C., Yang, X., et Liu, S. (2008). Particle dispersion and deposition in ventilated rooms: Testing and evaluation of different Eulerian and Lagrangian models. *Building and Environment*, Vol. 43, 388-397.
- Zucca, A., Marchisio, D.L., Barresia, A.A., et Fox, R.O. (2006). Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames. *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, 87-95.

Résumé

Un modèle complet permettant de simuler la dynamique d'un nano-aérosol est présenté et discuté. On considère une équation Eulérienne de type « Diffusion-Inertia » réécrite en moments en incluant un terme source de coagulation. Le phénomène de dépôt est pris en compte par l'intermédiaire d'une condition aux limites sur le flux de moments à la paroi. L'expression de la granulométrie en moments permet d'obtenir une très bonne efficacité de calcul et rend ainsi le modèle utilisable pour des applications industrielles ou en santé au travail. L'implémentation de cette approche dans un code de CFD est validée sur des cas simples par comparaison avec une méthode des classes ainsi que des données expérimentales. La méthode des moments n'introduit pas de biais particulier et les résultats numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux. Un nouveau dispositif expérimental, qui consiste en une enceinte ventilée, est également proposé afin de maîtriser au mieux l'écoulement et de caractériser la morphologie des agrégats générés. La confrontation entre les résultats numériques et expérimentaux met en évidence le fait que la détermination des paramètres fractals est un élément clé de la modélisation.

Mots-clés : Nanoparticules, Aérosol, Coagulation, Transport, Dépôt, Bilan de Population, QMOM, CFD, Simulation Numérique, LDA, MET, Agrégats, Dimension Fractale.

Abstract

A complete CFD model for nano-aerosol dynamics is presented and discussed. It consists in an Eulerian "Diffusion-Inertia" equation including a coagulation source term which is rewritten in terms of moments. Deposition phenomenon is taken into account by means of a boundary condition on the flux of moments at walls. The moment transformation allows good computational performances and makes thus the model tractable for industrial and occupational health applications. The implementation of this approach into a CFD code is assessed for simple cases by comparison with sectional approach results and experimental data. These comparisons show that the method of moments does not induce particular bias and that numerical results are in good agreement with available experimental data. An experimental set-up, which consists in a ventilated chamber, is also proposed for allowing a good control of the flow and for allowing the investigation of aggregates morphology. The confrontation between numerical and experimental results highlights that the determination of the fractal parameters is a modelling key point.

Keywords: Nanoparticles, Aerosol, Coagulation, Transport, Deposition, Population Balance, QMOM, CFD, Numerical Simulation, LDA, TEM, Aggregates, Fractal Dimension.