

# COMPARAISON DE DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES FRACTALES D'AGREGATS DE SUIE

F.X. Ouf (1), C. Coursil (1,2), E. Géhin (2), J. Vendel (1)

(1) Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire/ Service d'Etudes et de Recherches en Aérodispersion des polluants et en Confinement, B.P. 68, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

(2) Centre d'Etudes et de Recherche en Thermique, Environnement et Système, Université Paris XII, 61 av. du Général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

Coordonnées de l'auteur : téléphone : 33 (0)1 69 08 13 80, Fax : 33 (0)1 60 19 30 61

E-mail : francois-xavier.ouf@irsn.fr

## TITLE

Comparison of different methods for the determination of fractal characteristics of soot aggregates.

## ABSTRACT

Morphology of particles generated during hydrocarbons or biomass combustion is fundamental as data for characterizing the optical and aerodynamic behaviour of these particles. The fractal nature of soot particles is well known since the works of Jullien and Botet (1987). Nevertheless, the determination of the fractal morphology of these aggregates is based on direct analysis of transmission electronic microscopy (TEM) micrograph (Köylü *et al.*, 1995; Sorensen and Feke, 1996; Brasil *et al.*, 2000) which represents a long and tiresome work.

We propose in this work to use the method introduced by Kelly and McMurry (1992) and based on serial analysis of electrical mobility and aerodynamic diameters of soot aggregates. This method has been recently used by VanGulijk *et al.* (2004) and Park *et al.* (2004), and seems to bring morphological information systematically higher than the TEM analysis. In this study we will detail the TEM analysis method and the theoretical approach associated to the serial method of Kelly and McMurry (1992). We will also present the experimental setup used and the results obtained for aggregates generated during the combustion of acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) and PolyMethyl Methacrylate (PMMA, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>). These results will be compared to TEM analysis results, and discrepancies will be analysed and explained in detail.

We will finally conclude on advantages and disadvantages of each method and also on potential of these approaches. The link will be thus established out with the determination of the effective density of the soot aggregates, which is presented in work of Ouf *et al.* (2005a).

## RESUME

La morphologie des particules émises lors de la combustion d'hydrocarbures ou de biomasse est une donnée fondamentale pour caractériser le comportement optique ou aérodynamique de ces particules. La nature fractale des particules de suie est connue depuis les travaux de Jullien et Botet (1987). Cependant, la détermination de la morphologie fractale de ces agrégats repose sur une analyse directe de clichés de microscopie électronique (Köylü *et al.*, 1995 ; Sorensen and Feke, 1996 ; Brasil *et al.*, 2000), qui représente un travail long et fastidieux.

Nous proposons dans ce travail d'utiliser la méthode introduite par Kelly and McMurry (1992) et fondée sur l'analyse en série du diamètre de mobilité électrique et aérodynamique d'agrégats de suie. Cette méthode a été récemment reprise par VanGulijk *et al.* (2004) et Park *et al.* (2004) ; elle semble apporter des informations morphologiques systématiquement supérieures aux informations issues de l'analyse par microscopie électronique. Dans la présente étude, nous détaillons la méthode d'analyse des clichés de microscopie électronique ainsi que l'approche théorique associée à la méthode en série de Kelly and McMurry (1992). Nous présentons, de plus, le dispositif expérimental employé dans la présente étude ainsi que les résultats obtenus pour des agrégats de suie issue de la combustion d'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), de toluène (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) et de PolyMethyl Methacrylate (PMMA, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>). Ces résultats sont alors comparés aux résultats de l'analyse de clichés de microscopie électronique et les différences observées sont analysées et expliquées en détail.

Nous concluons ensuite par l'exposé des avantages et inconvénients de chaque méthode, ainsi que des perspectives envisageables pour ces approches. Le lien sera ainsi effectué avec la détermination de la masse volumique effective des agrégats de suie, qui est présentée dans les travaux de Ouf *et al.* (2005a).

# 1. Détermination de la morphologie des particules de suie par analyse MET

Une particule de suie est en réalité un agrégat de particules primaires dont le diamètre, variant selon le combustible, est compris entre 10 et 100 nm. La Figure 1 présente un cliché de microscopie électronique d'un agrégat de suie d'acétylène ainsi que les différents diamètres utilisés afin de le caractériser. On retrouve la relation fractale définissant la morphologie d'un tel agrégat et faisant intervenir le nombre de particules primaires composant l'agrégat  $N_p$ , le diamètre des particules primaires  $D_p$ , le diamètre de giration  $D_g$  ainsi que le préfacteur fractal  $k_f$  et la dimension fractale  $D_f$ .

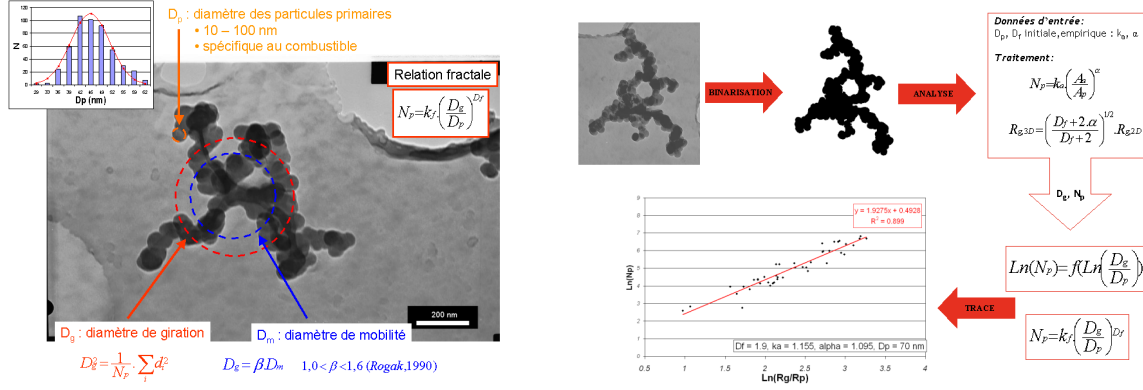


Figure 1 : Description de la morphologie fractale des agrégats et principe de l'analyse des clichés MET

La morphologie d'une telle particule se définit donc à partir de deux informations : le préfacteur et la dimension fractale. La détermination de ces deux paramètres passe par l'analyse approfondie des clichés de microscopie électronique par transmission (MET). Nous présentons, sur la Figure 1, le principe de détermination de ces paramètres ; on détermine tout d'abord le diamètre des particules primaires, qui nous donne la surface correspondante  $S_p$ , et ce par mesure directe sur les clichés MET. On numérise ensuite les images, le logiciel détermine la surface projetée de l'agrégat  $S_a$  en comptant les pixels le composant, et on détermine alors le nombre de particules primaires constituant l'agrégat. On utilise enfin les relations introduites par Köylü *et al.* (1995) qui permettent de relier ces surfaces projetées, correspondant à une information bi-dimensionnelle, à un nombre de particules primaires  $N_p$ , qui est une donnée tri-dimensionnelle. On a ainsi :

$$N_p = k_a \cdot \left( \frac{S_a}{S_p} \right)^\alpha \quad (1)$$

où  $k_a$  et  $\alpha$  sont des constantes déterminées au cours des travaux de Köylü *et al.* (1995). On détermine ensuite le centre de masse de l'agrégat et on établit ainsi le rayon de giration  $R_{g,2D}$  bi-dimensionnel de l'agrégat, qui est tel que :

$$R_{g,2D}^2 = \frac{1}{N_p} \cdot \sum_i r_i^2 \quad (2)$$

où  $r_i$  est la distance entre le centre de masse et la particule primaire  $i$ . On définit la relation liant le rayon de giration  $R_{g,2D}$  bi-dimensionnel au rayon de giration  $R_{g,3D}$  tri-dimensionnel (Sorensen and Feke, 1996) :

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

Cette analyse est effectuée pour un nombre d'agrégats assez important (dans notre étude environ 50) et on trace la relation fractale sous la forme logarithmique :

$$\ln(N_p) = f\left(\ln\left(\frac{D_g}{D_p}\right)\right) \quad (4)$$

On applique une régression linéaire aux données expérimentales, la pente de cette régression n'est autre que la dimension fractale  $D_f$  et l'ordonnée à l'origine le logarithme du préfacteur  $k_f$ . On voit, à travers ces différentes étapes, toute la difficulté de la détermination de la morphologie à partir de cette approche. On peut, de plus, souligner les incertitudes induites par cette méthode et par la régression appliquée aux données expérimentales. Ainsi, la dimension fractale, pente de la régression linéaire, présente une incertitude assez faible et inférieure à 10 %. Le préfacteur, en revanche, représenté par l'ordonnée à l'origine de la régression, est un paramètre beaucoup plus sensible et présente une incertitude de plus de 50 % dans certains cas. On peut cependant remarquer que cette approche est la seule à permettre la détermination directe à la fois de la dimension fractale  $D_f$  et du préfacteur  $k_f$ .

## 2. Détermination de la dimension fractale par mesure en série du diamètre de mobilité et du diamètre aérodynamique

L'approche, introduite par Kelly and McMurry (1992), repose sur la sélection d'un diamètre de mobilité électrique  $D_m$  et sur la détermination du diamètre aérodynamique correspondant  $D_a$ . L'hypothèse de base repose sur la relation linéaire entre le diamètre de giration et le diamètre de mobilité électrique ( $D_g = \beta \cdot D_m$ ), ainsi d'après Schmidt-Ott *et al.* (1990) :

$$N_p = k_f \left( \frac{D_g}{D_p} \right)^{D_f} = A_0 \cdot \left( \frac{D_m}{D_p} \right)^{D_f} \quad (5)$$

Dans le cas d'un agrégat, la définition du diamètre aérodynamique impose l'égalité entre le temps de relaxation de l'agrégat  $\tau_{fr}$  et celui de la sphère équivalente  $\tau_a$  :

$$m_{fr} \cdot B_{fr} = m_a \cdot B_a \quad (6)$$

Pour le diamètre aérodynamique qui, rappelons-le, correspond à une sphère de masse volumique unitaire  $\rho_0$ , la masse de la particule est telle que :

$$m_a = \rho_0 \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_a^3 \quad (7)$$

La masse de l'agrégat, quant à elle, est définie à partir du diamètre  $D_p$ , de la masse volumique  $\rho_{pp}$  et du nombre  $N_p$  de particules primaires dans l'agrégat :

$$m_{fr} = \rho_{pp} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot D_p^3 \cdot N_p \quad (8)$$

La mobilité dynamique d'un agrégat de morphologie fractale peut être définie à partir du diamètre de mobilité électrique de l'agrégat :

$$B_{fr} = \frac{C_c(D_m)}{3\pi \mu_g D_m} \quad (9)$$

Dans le cas d'une sphère de masse volumique unitaire, le diamètre aérodynamique  $D_a$  est équivalent au diamètre de mobilité électrique  $D_m$ . La mobilité dynamique aérodynamique est donc de la forme :

$$B_a = \frac{C_c(D_a)}{3\pi \mu_g D_a} \quad (10)$$

En utilisant les relations (7–10) dans la relation (6), nous obtenons la relation suivante :

$$\rho_{pp} \cdot N_p \cdot D_p^3 \cdot \frac{C_c(D_m)}{D_m} = \rho_0 \cdot C_c(D_a) \cdot D_a^2 \quad (11)$$

Afin de simplifier cette expression nous avons représenté le facteur de correction de Cunningham sous la forme :

$$C_c(D_m) = A_1 \cdot D_m^{(1-\alpha)} \quad (12)$$

avec le paramètre  $\alpha$  égal à 1 dans le régime continu, à 2 dans le régime moléculaire et compris entre 1 et 2 pour le régime transitoire. Pour la gamme de diamètres de mobilité électrique considérée dans l'étude, le paramètre  $\alpha$  est déterminé par "lissage" du facteur de correction de Cunningham.

En intégrant les relations (11-12) dans la relation (5), on peut alors lier le diamètre aérodynamique au diamètre de mobilité électrique :

$$\frac{D_a}{D_p} \propto \left( \frac{D_m}{D_p} \right)^{\frac{(D_f-\alpha)}{(3-\alpha)}} \quad (13)$$

Le dispositif expérimental associé à la détermination de la dimension fractale des particules de suie est présenté sur la Figure 2.

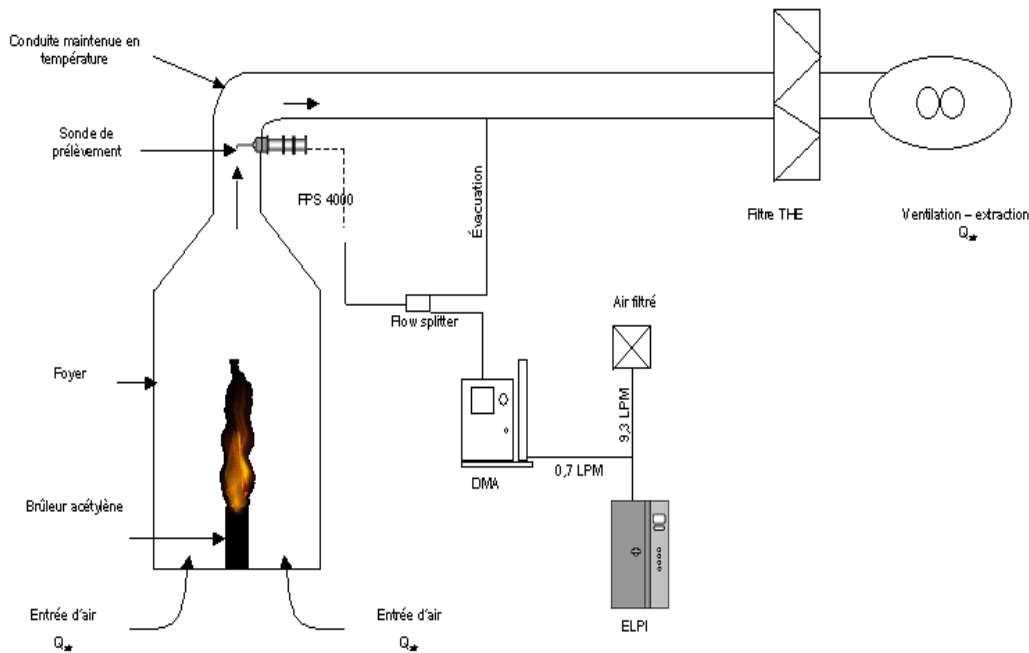


Figure 2 : Dispositif expérimental de détermination de la dimension fractale

Il se compose d'un foyer d'environ  $1 \text{ m}^3$  dans lequel les particules de suie sont produites à partir de différents combustibles. L'alimentation en air du foyer est imposée par un système de ventilation et le débit correspondant est compris entre  $50$  et  $500 \text{ m}^3/\text{h}$ . Les agrégats de suie sont prélevés à l'aide d'une sonde isocinétique et d'un système de dilution à deux étages (DEKATI FPS 4000). On sélectionne un diamètre de mobilité électrique à l'aide d'un analyseur de mobilité (TSI DMA 3080L) et on mesure en sortie le diamètre aérodynamique médian correspondant à l'aide d'un impacteur électrique basse pression ELPI (DEKATI).

### 3. Résultats de l'étude expérimentale : détermination de la dimension fractale

Nous présentons sur la Figure 3 les résultats expérimentaux liant le diamètre aérodynamique  $D_a$  au diamètre de mobilité électrique  $D_m$  et dans le Tableau 1 les valeurs des paramètres de "lissage" du facteur de Cunningham. Le Tableau 2 présente les valeurs de dimensions fractales obtenues à partir de l'analyse en série DMA-ELPI comparées aux dimensions fractales déterminées par analyse de clichés MET.

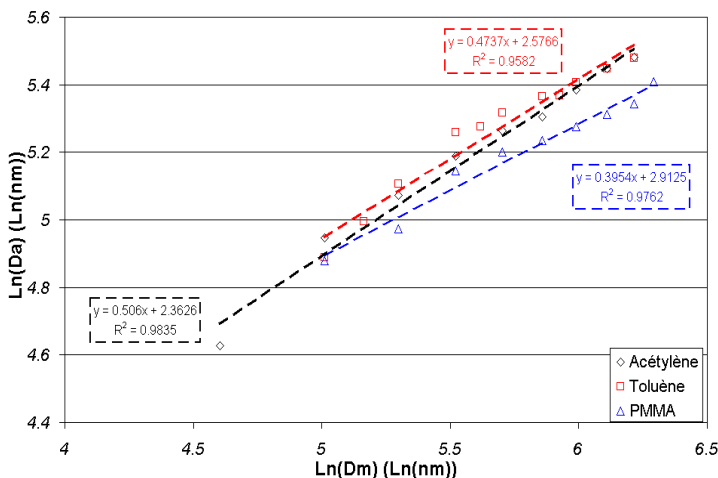


Tableau 1 : Paramètres du "lissage" du facteur de Cunningham

Combustible	$A_1$	$\alpha$
Acétylène	2,33	1,47
Toluène	2,19	1,41
PMMA	2,19	1,41

Tableau 2 : Résultats expérimentaux de  $D_f$

Combustible	$D_f$ MET	$D_f$ DMA-ELPI
Acétylène	1,93	2,25
Toluène	1,81	2,16
PMMA	1,72	2,04

Figure 3: Diamètre aérodynamique en fonction du diamètre de mobilité

On voit, à travers le Tableau 2, que la dimension fractale issue de cette méthode en série est supérieure à la dimension fractale déterminée à l'aide de l'analyse de clichés MET. Cette méthode reposant essentiellement sur l'hypothèse de linéarité entre le diamètre de mobilité et le diamètre de giration, énoncée dans la relation (5), nous nous sommes intéressés à la validité de cette hypothèse. Nous avons donc déterminé le rapport  $\beta$  qui lie ces deux diamètres, et ce, sur toute la gamme de diamètre de mobilité électrique de notre étude. Pour cela, il convient de déterminer le rapport  $\beta$  qui vérifie la relation (5), mais cette fois-ci en intégrant deux dimensions fractales différentes, une pour le diamètre de giration  $D_g$  ( $D_{f\text{ MET}}$ ) et une pour le diamètre de mobilité électrique  $D_m$  ( $D_{f\text{ DMA-ELPI}}$ ) :

$$N_p = k_f \left( \frac{D_g}{D_p} \right)^{D_{f\text{ MET}}} = A_0 \left( \frac{D_m}{D_p} \right)^{D_{f\text{ DMA-ELPI}}} \quad (14)$$

On représente sur la

Figure 4 l'évolution de ce rapport  $\beta$  en fonction du diamètre de mobilité électrique  $D_m$  et du nombre de particules primaires  $N_p$  composant l'agrégat.

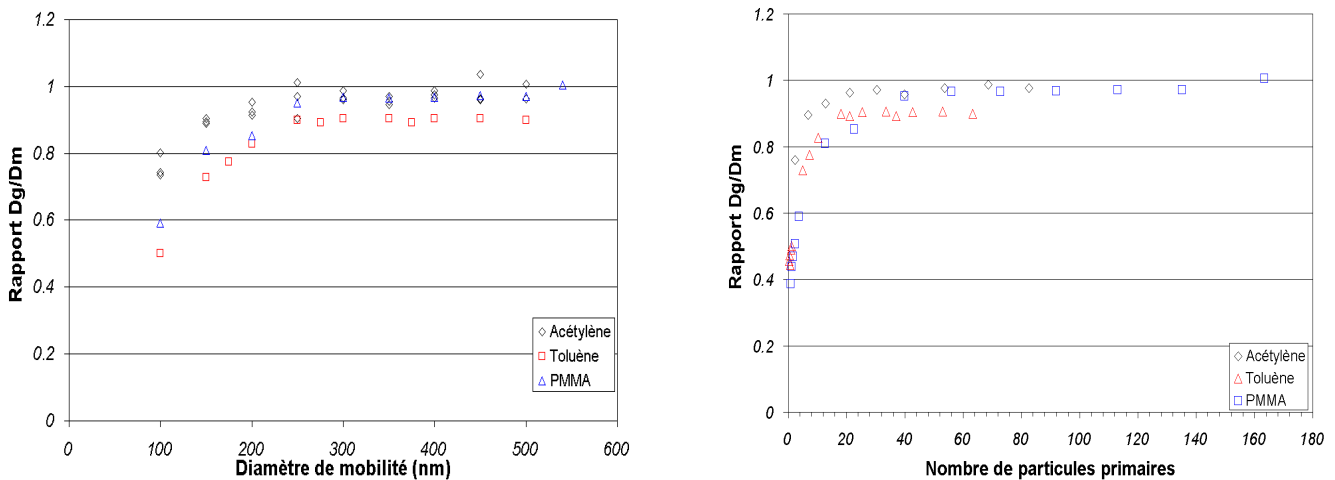


Figure 4 : Evolution du rapport  $\beta$  en fonction du diamètre de mobilité et du nombre de particules primaires

L'hypothèse de linéarité entre le diamètre de giration et le diamètre de mobilité électrique est uniquement valable pour un nombre de particules primaires supérieur à 20 correspondant à un diamètre de mobilité de l'ordre de 250 nm. Nous avons donc traité les données expérimentales mais en ne considérant que les particules de diamètre de mobilité supérieur à 250 nm. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le Tableau 3. On y retrouve la dimension fractale DMA-ELPI globale, en intégrant toutes les particules, ainsi que la dimension fractale DMA-ELPI corrigée (250 – 500 nm) et comparée à la dimension fractale MET.

Tableau 3 : Résultats expérimentaux globaux et corrigés de la dimension fractale

Combustible	Df MET (incertitude en %)	Df DMA-ELPI globale (écart avec MET en %)	Df DMA-ELPI corrigée (écart avec MET en %)
Acétylène	1,93 (5%)	2,25 (17%)	1,99 (3%)
Toluène	1,81 (5%)	2,16 (19%)	1,82 (1%)
PMMA	1,72 (7%)	2,04 (19%)	1,79 (4%)

La dimension fractale ainsi déterminée s'avère particulièrement proche de la dimension fractale déterminée par microscopie électronique. L'écart entre les deux méthodes, ici de l'ordre de 5%, est alors inférieur à l'incertitude sur la dimension fractale déterminée par analyse de clichés de microscopie électronique par transmission (10%). La détermination de la dimension fractale par analyse en série du diamètre de mobilité électrique et du diamètre aérodynamique apporte donc des informations cohérentes en termes de dimension fractale, mais nécessite la connaissance de la taille des particules primaires afin d'estimer la gamme de validité de l'hypothèse de constance du rapport  $\beta$ .

## **Conclusions et perspectives**

Une méthode de détermination de la dimension fractale a été mise en œuvre dans ce travail et a été comparée à une méthode de référence. Nous avons ainsi souligné la robustesse de cette méthode qui repose cependant sur l'hypothèse d'un rapport  $\beta$  constant entre le diamètre de giration et le diamètre de mobilité électrique. Ainsi, la détermination du diamètre des particules primaires par analyse de clichés MET est tout de même nécessaire afin de déterminer la gamme d'agrégats où cette hypothèse de base est valable. La méthode en série DMA-ELPI est donc particulièrement prometteuse mais nécessite de plus profondes analyses, particulièrement sur la possibilité de déterminer directement la taille des particules primaires, et ce, à l'aide de la masse volumique effective des agrégats. Ce dernier point représente indéniablement l'intérêt principal de cette méthode, et les résultats obtenus pour des agrégats de suie d'acétylène, de toluène et de PMMA sont cohérents avec les données rencontrées dans la littérature. Cette méthode présente cependant un inconvénient majeur par rapport à l'analyse directe de clichés de microscopie électronique : la détermination du préfacteur fractal  $k_f$ . En effet, ce paramètre est particulièrement utile si l'on souhaite modéliser la diffusion de la lumière par des agrégats (Ouf *et al.*, 2005b) et à ce jour, seule la méthode MET permet la détermination de ce paramètre. Les perspectives de ce travail consistent en l'établissement réel de la fonction d'évolution du rapport  $\beta$ , cette fois-ci, non pas en utilisant les informations issues de l'analyse de clichés de microscopie électronique (incertitude sur le préfacteur) qui ne permettent pas d'obtenir une information qualitative sur ce rapport, mais plutôt en prélevant à la sortie du DMA des agrégats de diamètre de mobilité électrique sélectionné et en déterminant par analyse de clichés MET le diamètre de giration correspondant. L'établissement de cette fonction d'évolution du rapport  $\beta$  pour des tailles de particules primaires, des dimensions fractales et des tailles d'agrégats couvrant une large gamme s'avère être un travail très prometteur et particulièrement riche en informations sur le comportement physique des agrégats de particules de suie.

## **Références bibliographiques**

- Brasil, A.M., Farias, T.L. and Carvalho, M.G. (2000). A recipe for image characterization of fractal-like aggregates, *J. Aerosol Sci.*, 30, 1379-1389
- Jullien, R. and Botet, R. (1987). *Aggregation and fractal aggregates*, ISBN 9971-50-248-8
- Kelly, W.P. and McMurry, P.H. (1992). Measurement of particle density by inertial classification of differential mobility analyzer-generated monodisperse aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 17, 199-212
- Köylü, Ü. Ö, Faeth, G.M., Farias, T.L. and Carvalho, M.G. (1995). Fractal and projected structure properties of soot aggregates. *Combust. Flame*, 100, 621-633
- Ouf, F.X., Coursil, C., Coppalle, A., Vendel, J. et Weill, M.E. (2005a). Détermination de la masse volumique de particules primaires et de la masse volumique effective des agrégats de suie, 21<sup>ième</sup> Congrès Français sur les Aérosols
- Ouf, F.X., Coppalle, A., Vendel, J., Weill, M.E. et Yon, J. (2005b). Détermination expérimentale de l'indice de réfraction de particules de suie dans l'infrarouge, 21<sup>ième</sup> Congrès Français sur les Aérosols
- Park, K., Kittelson, D.B. and McMurry, P.H. (2004). Structural properties of diesel exhaust particles measured by transmission electron microscopy (TEM): relationships to particle mass and mobility, *Aerosol Sci. Technol.*, 38, 881-889
- Sorensen, C. M. and Feke, G.D. (1996). The morphology of macroscopic soot, *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 328-337
- Schmidt-ott, A., Baltensperger, U., Gaggeler, H.W. and Jost, D.T. (1990). Scaling behaviour of physical parameters describing agglomerates, *J. Aerosol Sci.*, 21, 711-717
- Van Gulijk C., Marijnissen, J.C.M., Makee, M., Mouljin, J.A. and Schmidt-ott, A. (2004). Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. *J. Aerosol Sci.*, 35, 633-655