

Influence de la température initiale sur la structure cellulaire de la détonation de mélanges hydrogène/oxygène/azote

Christophe Matignon¹, Daniel Desbordes, Henri Noël Presles*

Laboratoire de Combustion et de Détonique, UPR 9028 CNRS, ENSMA, BP 40109, 86961 Futuroscope-Chasseneuil cedex, France

Reçu le 26 septembre 2005 ; accepté après révision le 4 juillet 2006

Disponible sur Internet le 7 septembre 2006

Présenté par Sébastien Candel

Résumé

L'étude de la détonation dans des mélanges $\Phi\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ en fonction de la richesse Φ (0,2–2), de la dilution en azote $\beta = \text{N}_2/\text{O}_2$ ($\beta = 0 ; 2$ et $3,76$), de la température initiale T_0 (293 et 473 K) et de la pression initiale P_0 (0,2–1,5 bar) montre que :

- (1) la largeur de la cellule de détonation du mélange non dilué est pratiquement indépendante de la température initiale étudiée, et qu'elle ne varie pas avec la richesse sur le domaine (0,5–1). En conséquence la détonabilité du mélange pauvre à $\Phi = 0,5$ est la même que celle du mélange stoechiométrique ($\Phi = 1$). La plage de richesse où cet effet est observé se déplace vers les richesses plus élevées avec l'accroissement de la dilution par l'azote ;
- (2) plus les mélanges sont dilués par l'azote plus ils sont sensibilisés par l'augmentation de la température initiale.

Pour citer cet article : C. Matignon et al., C. R. Mecanique 334 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Influence of the initial temperature on the detonation cellular structure in hydrogen/oxygen/nitrogen mixtures. The detonation study in $\Phi\text{H}_2 + 0.5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ mixtures with respect to the equivalence ratio Φ (0.2–2), the nitrogen dilution $\beta = \text{N}_2/\text{O}_2$ ($\beta = 0 ; 2$ and 3.76), the initial temperature T_0 (293 and 473 K) and the initial pressure P_0 (0.2–1.5 bar) shows that:

- (1) the cell size of the detonation of the undiluted mixture is nearly independent of the initial temperature and nearly constant on the range of equivalence ratio 0.5–1. So the detonability of the lean mixture ($\Phi = 0.5$) is close to that of the stoichiometric mixture ($\Phi = 1$). The range of Φ where this effect is observed moves towards richer mixtures when increasing the nitrogen dilution;
- (2) the more the mixtures are diluted, the more their sensitivity is increased with the initial temperature.

To cite this article: C. Matignon et al., C. R. Mecanique 334 (2006).

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : presles@lcd.ensma.fr (H.N. Presles).

¹ Adresse actuelle : CEA-DAM, BP 12, 91680 Bruyeres-le-château, France.

Mots-clés : Combustion ; Hydrogène ; Détonation ; Détonabilité ; Structure cellulaire

Keywords: Combustion; Hydrogen; Detonation; Detonability; Cellular structure

Abridged English version

Hydrocarbons combustion leads to the output of a large amount of carbon dioxide, one of the major gas responsible for the greenhouse effect. In order to reduce this environmental nuisance, hydrogen represents the ideal fuel. Moreover the combustion of hydrogen with oxygen instead of air would prevent the output of nitric oxides which have been identified also as a severe source of environmental damage.

Nevertheless H_2/O_2 and H_2 /air mixtures are very detonable mixtures. Then for safety concerns, the problem of detonability of such mixtures becomes of primary importance.

Characteristics of the reactive mixtures such as critical point source initiation energy Ec or critical diameter dc of detonation transmission are representative of their detonability. These characteristics are the expression of a critical curvature for the existence of the self-sustained detonation. The corresponding radius Rc is proportional to the cell size λ_{CJ} of the steady self-sustained detonation, then the values of Ec and dc are directly correlated to this cell size λ_{CJ} ($Ec \sim A\lambda_{CJ}^3$ and $dc = 13\lambda_{CJ}$). As long as the ratio Rc/λ_{CJ} remains constant (case of most of the reactive mixtures except those diluted with a monoatomic gas), the cell size λ_{CJ} can be used as a detonability scale.

So we performed an extended experimental detonation study in $\Phi H_2 + 0.5(O_2 + \beta N_2)$ mixtures with respect to the equivalence ratio Φ (0.2–2), the nitrogen dilution $\beta = N_2/O_2$ ($\beta = 0; 2$ and 3.76), the initial temperature T_0 (293 and 473 K) and the initial pressure P_0 (0.2–1.5 bar).

We used an experimental device which heats the gaseous mixtures to high initial temperature (close to their auto-ignition limit) at a rate of 100 K/minute. The detonation tube (7 m long and 52 mm internal diameter), supplied with a direct current of 1400 A, is heated by Joule effect.

Detonation in these mixtures was characterised by measuring:

- their local detonation velocity all along the tube using a Doppler hyperfrequency interferometer,
- their characteristic cell structure width λ_{CJ} by the soot tracks technique.

Our study provides a quite complete view of the evolution of the detonation cellular structure in $H_2/O_2/N_2$ mixtures with respect to 4 parameters (equivalence ratio, the nitrogen dilution, initial pressure and temperature).

Analysis of our results shows that:

- (1) the cell size of the detonation of the undiluted mixture is nearly independent of the initial temperature and nearly constant on the range of equivalence ratio 0.5–1. So the detonability of the lean mixture ($\Phi = 0.5$) is close to that of the stoichiometric mixture ($\Phi = 1$). The range of Φ where this effect is observed moves towards richer mixtures when increasing the nitrogen dilution;
- (2) the more the mixtures are diluted the more their sensitivity is increased with the initial temperature.

1. Introduction

La combustion des hydrocarbures est responsable de la production massive de dioxyde de carbone, gaz qui contribue largement au problème de « l'effet de serre ». Dans le but de réduire cette nuisance, l'hydrogène apparaît désormais comme le combustible idéal. La mise en oeuvre de ce combustible à chaque étape de son cycle (production, transport, stockage, utilisation) nécessite néanmoins d'évaluer sa détonabilité dans des conditions très variées. C'est le cas par exemple des mélanges $H_2/O_2/N_2$ utilisés dans des procédés chimiques à des températures bien supérieures à la température ambiante et dans des conditions de richesse et dilution en azote très variables. Le but de cette note est de fournir des informations nécessaires à l'évaluation de la détonabilité des mélanges $H_2/O_2/N_2$ en fonction de la richesse, de la dilution en azote, de la pression et de la température initiales.

La sensibilité à la détonation ou détonabilité d'un mélange réactif gazeux peut être jugée au moyen de critères d'existence critique de la détonation, à savoir le diamètre critique dc de transmission de la détonation d'un tube à l'espace libre et l'énergie critique Ec d'amorçage ponctuel de la détonation.

De nombreux travaux montrent qu'il existe des corrélations entre ces conditions critiques (dc et Ec) d'amorçage de la détonation stationnaire et autonome et la taille de la cellule de détonation λ_{CJ} ($dc = 13\lambda_{CJ}$ [1] et $Ec \sim A\lambda_{CJ}^3$ [2]). Elles traduisent toutes le fait que l'onde autonome ne peut exister que si sa courbure (rayon critique Rc) est suffisamment faible devant la longueur chimique caractéristique Li (ou la taille de la cellule λ_{CJ}).

Tant que le rapport Rc/λ_{CJ} reste constant (cas de la plupart des mélanges réactifs exceptés ceux dilués par un gaz monoatomique), la taille de la cellule λ_{CJ} peut servir d'échelle de sensibilité à la détonation.

2. Conditions de l'étude

Nous avons étudié expérimentalement la détonation des mélanges $\Phi H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$ (Φ est la richesse du mélange) sur le domaine de richesse $0,21 \leq \Phi \leq 2$ pour trois valeurs de la dilution en azote $\beta = N_2/O_2$ ($\beta = 0$ (oxygène pur); 2 et 3,76 (air)), deux valeurs de la température initiale T_0 (293 et 473 K) et sur le domaine de pression initiale $0,2 \leq P_0 \leq 1,5$ bar.

Les expériences ont été réalisées dans un tube en acier inoxydable de 52 mm de diamètre intérieur et de 7 m de longueur. Ce tube constitue la partie résistive d'un circuit électrique basse tension. Il peut être soumis à des courants continus de forte intensité (~ 1400 A) ce qui permet d'élever sa température quasi uniformément par effet Joule à raison de 100° par minute. La célérité de détonation était mesurée en continu le long du tube par une technique interférométrique micro-onde et les cellules de détonation étaient recueillies sur des plaques métalliques recouvertes de noir de carbone placées à l'intérieur du tube à détonation dans le sens de l'écoulement.

3. Variation de la taille de la structure cellulaire avec la pression initiale pour une température initiale élevée

À la température ambiante il a été montré que la variation de la taille caractéristique de la cellule de la détonation autonome et stationnaire λ avec la pression initiale P_0 , quel que soit le mélange réactif, est de la forme :

$$\lambda \propto P_0^{-n}, \quad 1,0 \leq n \leq 1,2$$

Nous avons confirmé ce résultat à température initiale élevée pour plusieurs mélanges [3] et présentons dans cette note des résultats nouveaux pour des mélanges à base d'hydrogène.

L'évolution de la largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $\Phi H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$ en fonction de la pression initiale est présentée sur la Fig. 1 pour deux valeurs de la richesse $\Phi = 0,7$ et 2 à température initiale T_0 élevée (473 K) et pour trois valeurs de la dilution β (0; 2 et 3,76).

Cette figure montre que la variation de λ en fonction de P_0 pour $\Phi = 0,7$ et $\Phi = 2$ peut être exprimée par la relation précédente avec $1,0 \leq n \leq 1,2$ pour $\Phi = 0,7$ et $n \approx 1,15$ pour $\Phi = 2$. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Ciccarelli et al pour $\Phi = 1$ et $T_0 = 500$ K [4].

4. Étude de la variation de λ en fonction de la richesse à $P_0 = 1$ bar

La Fig. 2 regroupe les valeurs de la taille de la cellule de détonation des mélanges $\Phi H_2 + 0,5(O_2 + \beta N_2)$ en fonction de la richesse pour trois valeurs de la dilution β (0; 2 et 3,76) et deux valeurs de la température initiale T_0 (293 et 473 K) à la pression initiale $P_0 = 1$ bar.

Le comportement de $\lambda(\Phi)$ de la détonation des mélanges à base d'hydrogène est tout à fait remarquable et se différencie très fortement de celui de la détonation des combustibles plus lourds (hydrocarbures). En effet, pour $\beta = 0$, λ est quasi-constant sur le domaine de richesse compris entre 1 et 0,5. En particulier comme $\lambda(\Phi = 0,5) \approx \lambda(\Phi = 1)$ la détonabilité du mélange pauvre H_2/O_2 de richesse 0,5 est la même que celle du mélange stoechiométrique.

Lorsque β augmente, cette plage de richesse à λ constant se déplace vers les mélanges riches. Ainsi $0,7 \leq \Phi \leq 1,25$ pour $\beta = 2$, et $0,8 \leq \Phi \leq 1,5$ pour $\beta = 3,76$.

On constate également que la valeur de λ (10 mm environ) de la détonation du mélange H_2/O_2 à richesse $\Phi = 0,21$, c'est à dire $H_2 + 2,38O_2$ est :

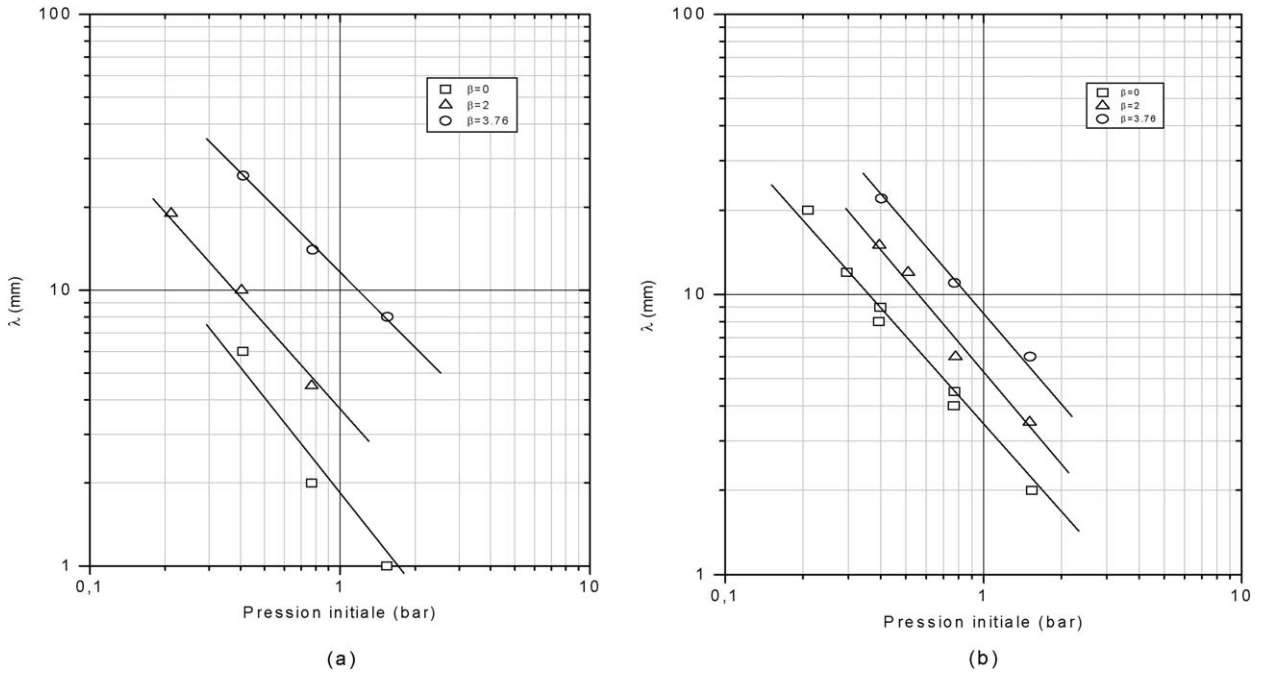


Fig. 1. Largeur λ de la cellule de détonation de mélanges $\Phi\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ ((a) : $\Phi = 0,7$ et (b) : $\Phi = 2$) en fonction de la pression initiale P_0 pour différentes valeurs de β à $T_0 = 473$ K.

Fig. 1. Detonation cell size λ of $\Phi\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ mixtures ((a): $\Phi = 0.7$ and (b) $\Phi = 2$) with respect to the initial pressure P_0 for several values of β at $T_0 = 473$ K.

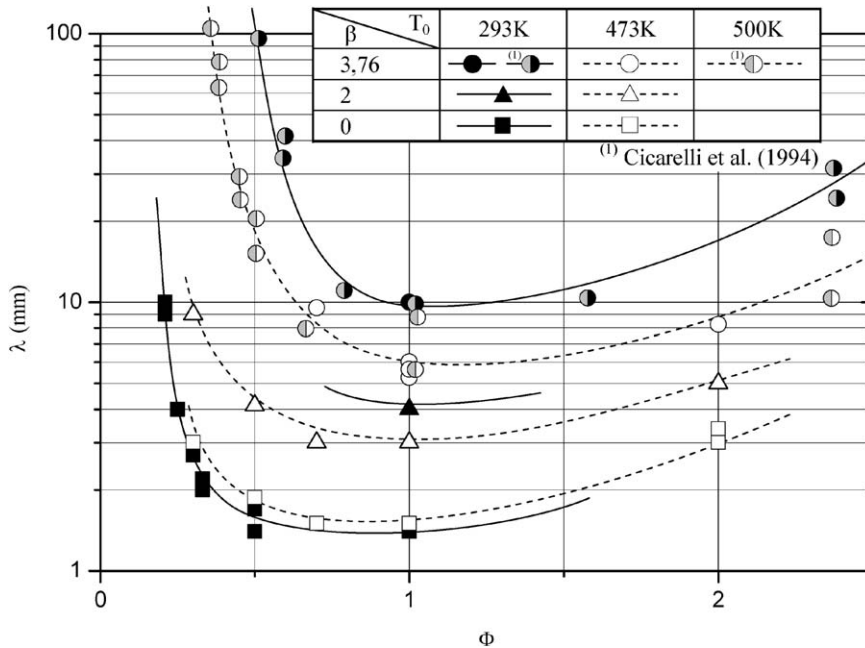


Fig. 2. Largeur moyenne λ de la cellule de détonation des mélanges $\Phi\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ en fonction de la richesse Φ pour $\beta = 0 ; 2$ et $3,76$, $P_0 = 1$ bar et $T_0 = 293 ; 473$ et 500 K.

Fig. 2. Mean size λ of the detonation cells of $\Phi\text{H}_2 + 0,5(\text{O}_2 + \beta\text{N}_2)$ mixtures with respect to the equivalence ratio Φ for $\beta = 0 ; 2$ and $3,76$, $P_0 = 1$ bar and $T_0 = 293 ; 473$ and 500 K.

Tableau 1

Taille λ (mm) des cellules de détonation des mélanges stoechiométriques entre les combustibles et O₂ (1^{ère} ligne) et l'air (2^{ème} ligne)

Table 1

Cell size λ (mm) of the detonation of stoichiometric mixtures between fuels and O₂ (1st line) and air (2nd line)

| | H ₂ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | CH ₄ |
|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| O ₂ | 1,4 | 0,08 | 0,5 | 1 | 1 | 2,4 |
| Air | 10 | 6 | 25 | 50 | 60 | 300 |

- (1) de moins d'un ordre de grandeur plus élevée que celle de la stoechiométrie ($\lambda = 1,4$ mm), résultat très différent du comportement des hydrocarbures avec O₂ pour lesquels au contraire le rapport de ces tailles est de plus d'un ordre de grandeur [5] (Tableau 1) ;
- (2) sensiblement la même que celle du mélange stoechiométrique H₂ + 2,38Air ($\Phi = 1$). Le remplacement de l'oxygène en excès par rapport à la stoechiométrie par de l'azote conduit à la même valeur de λ et de la détonabilité.

De manière générale la variation de λ en fonction de Φ suit bien l'évolution de la longueur d'induction Li (à une constante multiplicative k près $k = \lambda/Li$) calculée [6] à partir de différents schémas détaillés de cinétique d'oxydation de l'hydrogène [7,8].

Il est à noter ici que le mélange H₂/O₂ à la stoechiométrie dans les conditions standards est beaucoup moins détonant que la plupart des hydrocarbures saturés ou non avec l'oxygène à la stoechiométrie, à l'exception du méthane (Tableau 1).

Le mélange H₂/air stoechiométrique dans les conditions ambiantes est par contre beaucoup plus détonant que la plupart des hydrocarbures saturés ou non avec l'air à la stoechiométrie, à l'exception de l'acétylène (Tableau 1).

Ces résultats ainsi que ceux concernant l'effet d'inerte monoatomique sur la taille de la cellule et la détonabilité montrent que l'adjonction au mélange H₂/O₂ stoechiométrique d'une espèce lourde contribue selon le diluant et la dilution soit :

- à maintenir la détonabilité du mélange réactif (rajout de O₂ jusqu'à $\Phi = 0,5$) ;
- voire de l'augmenter (dilution par un monoatomique lourd Ar, Kr ... [9]).

En ce qui concerne l'influence de la température initiale T_0 sur l'évolution de λ , il apparaît clairement qu'elle dépend fortement de la dilution en azote. Pour $\beta = 0$, une augmentation de T_0 entraîne une légère augmentation de λ . Ce résultat confirme ceux de l'étude de la détonation du mélange H₂ + 0,5O₂ en conditions cryotechniques à $T_0 = 125$ K [10]. En effet, dans ces conditions, la baisse de température initiale par rapport à l'ambiante résultait en une diminution nette de la taille de la cellule. Par conséquent la détonabilité du mélange H₂/O₂ non dilué diminue avec l'augmentation de la température initiale.

Pour $\beta \geq 2$, l'augmentation de T_0 conduit à l'effet inverse, c'est-à-dire à une augmentation de la détonabilité des mélanges. Nos résultats montrent par exemple qu'une augmentation de 200 K de la température initiale du mélange pauvre de richesse 0,5 et de dilution $\beta = 3,76$ conduit à une réduction de la valeur de λ d'un facteur 5 et par conséquent à une diminution de Ec de deux ordres de grandeur.

Cet effet doit impérativement être pris en compte dans les procédés chimiques qui utilisent ce type de mélange à température initiale élevée.

5. Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude de la détonation de mélanges H₂/O₂/N₂ permettent d'avoir maintenant une vue assez complète sur l'évolution des caractéristiques de la structure cellulaire de leur détonation en fonction de plusieurs paramètres tels que la richesse, la dilution par l'azote, la pression et la température initiales et donc d'évaluer l'influence de ces différents paramètres sur leur détonabilité.

Du fait que la masse molaire de l'hydrogène est très faible devant celle des autres composants des mélanges, la détonabilité des mélanges à base d'hydrogène présente des différences notables par rapport à celles des mélanges où

le combustible est un hydrocarbure et par exemple la détonabilité d'un mélange H_2/O_2 non dilué de richesse 0,5 est la même que celle du mélange stoechiométrique.

Enfin la détonabilité des mélanges pauvres H_2/Air est très fortement augmentée par une élévation relativement modeste de la température initiale.

Ces résultats montrent clairement que toute utilisation de l'hydrogène dans un mélange réactif doit faire l'objet d'une étude de sécurité spécifique.

Références

- [1] V.V. Mitrofanov, R.I. Soloukhin, The diffraction of multifront detonation waves, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 159 (5) (1965) 1003.
- [2] A.A. Vasiliev, V.V. Grigoriev, Critical conditions for gas detonation in sharply expanding channels, *Fizika Gorenya i Vzryva* 16 (1980) 117–125.
- [3] Y. Auffret, D. Desbordes, H.N. Presles, Detonation structure of CH_4-O_2-Ar mixtures at elevated initial temperature, *Shock Waves* 9 (1999) 107–111.
- [4] G. Cicarelli, T. Ginsberg, J. Boccio, C. Economos, K. Sato, M. Kinoshita, Detonation cell size measurements and predictions in hydrogen–air–steam mixtures at elevated temperatures, *Combust. Flame* 99 (1994) 212–220.
- [5] A.A. Vassil'ev, A.I. Valishev, V.A. Vassil'ev, L.V. Panfilova, M.E. Topchian, Detonation waves parameters at relevant pressures and temperatures, *Russ. J. Chem. Phys.* 16 (11) (1997) 114–118, and also *Chem. Phys. Rep.* 16 (9) (1997) 1659–1666.
- [6] C. Matignon, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, Etude de la détonation de deux mélanges stoechiométriques ($CH_4/H_2/O_2/N_2$ et $CH_4/C_2H_6/O_2/N_2$). Influence de la proportion relative des deux combustibles et de la température initiale élevée, 2000.
- [7] M. Frenklach, T. Bowman, G. Smith, B. Gardiner, Mechanism of elementary chemical reaction developed by the Gas Research Institute (GRI), adresse internet: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, GRI-Mech-2.11, 1995.
- [8] C.K. Westbrook, *Chemical Kinetics in Gaseous Detonations, Fuel–Air Explosions*, University of Waterloo Press, 1982, pp. 189–242.
- [9] S. Rouvreau, Rapport de DEA, Laboratoire de Combustion et de Détonique (UPR CNRS 9028), Université de Poitiers-ENSMA, Etude des caractéristiques dynamiques de détonation du mélange stoechiométrique H_2/O_2 dilué par les monoatomiques He, Ar, Kr, 1996.
- [10] R. Zitoun, D. Desbordes, C. Gueraud, B. Deshaies, Direct initiation of detonation in cryogenic gaseous H_2-O_2 mixtures, *Shock Waves* 4 (1995) 331–337.