CINETIQUE CHIMIQUE ET DETONATION

G. DUPRE

*Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des
Hautes Températures (C.R.C.C.H.T.),
Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.),
1C, avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2,
France*

Résumé

L'influence spécifique de la cinétique chimique sur certaines propriétés macroscopiques de la détonation telles que célérité, structure cellulaire et limites de détonabilité a été examinée. En particulier, on montre comment l'un des paramètres les plus sensibles de la détonation, la taille des cellules, qui est caractéristique d'un mélange explosif, réagit lorsque, sans perturber l'énergie globale du système, on en modifie la cinétique en ajoutant au mélange des traces d'inhibiteurs ou de promoteurs de la réaction chimique. L'addition de traces a pour effet de modifier la distance d'induction à la détonation, distance nécessaire à l'obtention d'une concentration critique en espèces actives. Cette distance d'induction, déterminée expérimentalement ou bien calculée grâce à une modélisation du mécanisme réactionnel, est reliée à la taille des cellules. Les paramètres "dynamiques" de la détonation (diamètre critique de transition d'une détonation confinée à une détonation non confinée, énergie critique d'initiation directe de la détonation, et diamètre limite correspondant à l'apparition de la détonation hélicoïdale) sont eux-mêmes tous fonction de la taille des cellules et dépendent donc de la cinétique chimique.

Abstract

The aim of the present paper is to point out the specific influence of chemical kinetics on some macroscopic detonation properties such as velocity, cellular structure and detonability limits. It will be shown how cell size, which is one of the most sensitive detonation parameters, is modified when traces of promoting or inhibiting species are added to the initial mixture, that is when a slight change of the chemical process occurs without any change of the overall chemical energy. Chemical additives are known to modify the induction length, that is the required distance to get a critical concentration of reactive species. The induction length (or time), measured using various methods or calculated from a theoretical model including a detailed kinetic scheme of the explosive reaction, can be related to the cell size. As a consequence, the "dynamic" parameters (critical tube diameter of transition from a confined detonation to an unconfined detonation, critical energy for direct initiation of detonation and limiting tube diameter corresponding to the onset of spinning detonation), all linked to cell size, are dependent on chemical kinetics as well.

Introduction

La détonation, dans la théorie classique Chapman-Jouguet (CJ), est un phénomène purement thermoaérodynamique où n'interviennent pas les vitesses de réaction mises en jeu, où donc la cinétique chimique

n'a pas sa place. Et pourtant, elle prévoit de façon satisfaisante les célérités de détonation et les pressions, notamment en milieu gazeux. Tout comme la théorie CJ, le modèle de Zeldovich, von Neumann et Doring (ZND) suppose une onde de choc plane, monodimensionnelle, se propageant en régime permanent, qui chauffe le mélange frais en le comprimant et induit une réaction chimique. Par contre le modèle ZND considère des réactions à vitesse finie.

Mais ni la théorie CJ ni le modèle ZND ne peuvent prédire les paramètres dynamiques qui caractérisent la structure réelle de la détonation [1]. Celle-ci est constituée d'un complexe d'ondes de choc tridimensionnelles en régime instationnaire derrière lesquelles s'effectue la réaction chimique. Les "points triples", intersections de ces ondes de choc, décrivent des trajectoires qui peuvent être mises en évidence par la technique des traces de suie. Ces trajectoires forment des losanges qu'on appelle "cellules" de détonation de "longueur" L et de "largeur" λ , avec $\lambda \approx 0,7 L$.

Depuis plusieurs années, un certain nombre d'efforts ont été déployés pour montrer l'influence de la cinétique chimique sur la structure tridimensionnelle de la détonation, c'est-à-dire sur les dimensions L ou λ de la cellule. Pourquoi sur la structure plutôt que sur la célérité de détonation, par exemple ? Tout d'abord, les paramètres L ou λ sont beaucoup plus sensibles aux variations de conditions initiales que ne l'est la célérité de détonation, ainsi que l'ont montré d'abord Strehlow [2] et beaucoup d'autres auteurs par la suite. Ces paramètres sont en particulier très sensibles à toute variation, même très faible, de la pression initiale ou de la composition du mélange frais. D'autre part, les paramètres L ou λ sont caractéristiques d'un mélange explosif donné, à une pression et une concentration fixées. Leur détermination permet d'estimer la sensibilité à la détonation de tel gaz explosif et de la comparer à celle d'autres gaz. Un gaz est d'autant plus sensible à la détonation que la densité des points triples est forte, donc que la taille des cellules est faible. On peut également prévoir, grâce à la connaissance de λ ou L , et à l'aide de la relation empirique $d_C = 13 \lambda$ [3] vérifiée par de nombreuses expériences [4,5], le diamètre critique de transition à la détonation non confinée. Des modèles théoriques simples [6] fournissent également, à partir de λ , les valeurs de l'énergie critique E_C d'initiation directe de la détonation ($E_C \sim \lambda^3$). Le diamètre limite d^* à partir duquel une détonation ne peut plus se propager de façon stable dans un tube [7,8] est aussi fonction de λ ($d^* = \lambda/\pi$).

Dans ce qui suit sera surtout examinée l'influence de la cinétique chimique sur la taille des cellules de détonation.

Effet promoteur de l'hydrogène

Libouton et Coll. [9] ont mis en évidence l'influence de la cinétique chimique sur le mélange $H_2/CO/O_2/Ar$ par exemple, en substituant progressivement l'hydrogène au monoxyde de carbone. En augmentant la concentration en H_2 , la vitesse de détonation D augmente, à pression initiale P_1 constante, et la variation de vitesse est plus prononcée pour les faibles concentrations en hydrogène (Fig. 1). Mais la taille des cellules dépend, encore plus fortement que la vitesse de détonation, de la concentration en hydrogène dans le mélange. La figure 2 donne, en fonction de la pression initiale P_1 et du rapport $\alpha = H_2/(H_2 + CO)$, la variation du "temps caractéristique" t_{car} , défini par Libouton et Van Tiggelen [10] comme le rapport L/D de la "longueur" de la cellule à la célérité moyenne de détonation. On constate expérimentalement que ce temps caractéristique est proportionnel au temps d'induction à la

Fig. 1

Influence of hydrogen percentage in the fuel fraction on detonation velocity D for different initial pressures P_1 ;
 $\times$ 200 ; ∇ 150 ; $\bullet$ 100 Torr ;
 $\circ$ 75 ; $\blacktriangle$ 50 ; $\cdot$ 25 Torr.
 Stoichiometric mixture $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ diluted with 50% Argon.

Courtesy of J.C. Libouton, M. Dormal and P.J. Van Tiggelen [9]

Fig. 2

Influence of initial pressure P_1 on the characteristic time t_{car} for different percentages of hydrogen in the fuel fraction α .
 Stoichiometric mixture $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ diluted with 50% Argon.

Courtesy of J.C. Libouton and P.J. Van Tiggelen [10].

réaction explosive. Lorsqu'on se place à pression initiale suffisamment forte et à concentration en hydrogène importante, les variations de célérité et de temps caractéristique sont faibles. A 150 Torr par exemple, la célérité est divisée par un facteur 1,25 lorsque α varie de 100 à 10 % (Fig. 1), tandis que le temps caractéristique est multiplié par 3,5 (Fig. 2). Par contre, lorsqu'on diminue ce rapport α jusqu'à 1 %, le temps caractéristique est multiplié par 20. On met ainsi en évidence le caractère promoteur de l'hydrogène sur les détonations $\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$, dont l'addition progressive au mélange provoque une légère augmentation de la célérité de détonation et une diminution très importante de la taille des cellules.

Effet inhibiteur de composés halogénés du méthane

Tout changement dans la composition du mélange entraîne une variation de l'énergie globale du système chimique. Par l'addition de très faibles quantités d'hydrogène, non seulement l'influence sur la taille des cellules est mise davantage en évidence, mais encore l'énergie du système est peu perturbée. L'addition à l'état de traces de gaz, inhibiteurs ou promoteurs de la réaction chimique, se manifeste au niveau du couplage entre l'onde initiatrice et la zone de réaction. Elle a pour effet de faire varier le temps d'induction à la formation de la réaction explosive. Des traces de composés halogénés du méthane ou halons ajoutés à certains mélanges hydrocarbures-oxygène, provoque un accroissement significatif du temps d'induction [11], donc une réduction du pouvoir détonant du mélange.

Les calculs numériques de Westbrook [12], prenant en compte un schéma réactionnel détaillé de l'oxydation des hydrocarbures et de l'inhibition par les composés halogénés, prédisent un effet inhibiteur très fort : lorsque 1 % de CF_3Br est ajouté à un mélange C_2H_4 -air par exemple, la longueur d'induction est multipliée par un facteur supérieur à 2. Les calculs de Moen et Coll. [13] arrivent cependant à un effet inhibiteur plus modéré de CF_3Br .

Au plan expérimental, des effets variés sont observés. CF_3Br ajouté à l'état de traces aux mélanges H_2/O_2 [14] ou CH_4 -air [15] provoque un léger effet promoteur. Libouton et Van Tiggelen [10] montrent que l'addition de CF_3Br aux mélanges $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ modifie très peu la taille des cellules mais supprime la régularité de la structure. Par contre, lorsque des traces de CF_3Br sont ajoutées, non pas à un mélange $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, mais à un mélange $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ dont la concentration en hydrogène est voisine de celle de CF_3Br , l'effet inhibiteur de celui-ci est très prononcé. La figure 3 donne, en fonction de la pression initiale P_1 d'un mélange $\text{H}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$, la variation de célérité de détonation D pour différentes concentrations en CF_3Br ajouté. Lorsque le pourcentage molaire en CF_3Br varie de 0 à 5 %, la célérité diminue d'environ 2,3 % pour une pression initiale de 150 Torr. Dans les mêmes conditions, le temps caractéristique t_{car} s'accroît de 150 % (Fig. 4). Le caractère inhibiteur de CF_3Br a été ainsi mis en évidence de façon nette sur la détonation de mélanges contenant une quantité d'hydrogène comparable à celle de CF_3Br .

Interprétation

L'effet promoteur de l'hydrogène sur l'oxydation du monoxyde de carbone et l'effet inhibiteur du bromotrifluorométhane sur l'oxydation d'un mélange $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ont été interprétés par Libouton et Coll. [9] en faisant intervenir des mécanismes réactionnels simples.

Fig. 3

Influence of initial pressure P_1 on experimental and theoretical detonation velocity D for different percentages of CF_3Br . Stoichiometric mixture $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ with 50% Argon. $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{CO}) = 0.1$

Courtesy of J.C. Libouton and P.J. Van Tiggelen [10].

Fig. 4

Influence of initial pressure P_1 on the characteristic time t_{car} for different percentages of CF_3Br . Stoichiometric mixture $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ with 50% Argon. $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{CO}) = 0.1$

Courtesy of J.C. Libouton and P.J. Van Tiggelen [10].

La combustion de l'hydrogène se déroule ainsi :

La réaction d'initiation fournit les radicaux OH nécessaires à l'étape de propagation qui elle-même produit l'atome H. Le processus réactionnel se poursuit en se ramifiant. Ce n'est qu'en fin de période d'induction, lorsque la concentration en espèces radicalaires atteint un seuil critique, que le dégagement brutal d'énergie dans la masse totale du mélange se produit. Une grande partie de la chaleur dégagée lors de la combustion provient de la réaction très exothermique de recombinaison des radicaux H et OH.

Le monoxyde de carbone, en mélange avec de l'hydrogène et de l'oxygène, réagit avec les radicaux OH produits précédemment et conduit à la réaction suivante :

Ainsi la présence d'hydrogène moléculaire agit sur la combustion de CO en produisant des atomes H qui sont des porteurs de chaînes très efficaces. Ceux-ci réagissent à leur tour sur O₂ suivant la réaction (3) et participent à l'accélération de la réaction. Cependant la mise en évidence de l'action promotrice de l'hydrogène sur la combustion de CO n'est possible que si la concentration en H₂ est faible ; sinon les atomes H produits en (6) sont masqués par ceux produits en (2) et (4) en quantité importante.

La présence d'inhibiteur CF₃Br modifie le mécanisme ci-dessus, en ce sens que la réaction :

entre en compétition avec la réaction de ramification (3) : l'atome H réagissant avec CF₃Br n'est plus alors disponible pour les réactions de ramification (3) et (4) et donne un radical CF₃ qui est un porteur de chaînes beaucoup moins efficace. De plus, la molécule HBr formée réagit elle aussi sur l'atome H suivant la réaction (8) :

accentuant ainsi l'effet inhibiteur de CF₃Br sur le processus de combustion. L'inhibiteur, agissant essentiellement sur l'atome H, a une action d'autant plus visible que la concentration en hydrogène dans le mélange est faible.

Conclusion

Ainsi l'addition de traces d'inhibiteurs ou de promoteurs de la réaction chimique a permis de montrer de façon simple l'influence de la cinétique sur le processus de détonation, en modifiant le temps caractéristique et donc le temps d'induction [10]. Ce dernier étant proportionnel à la taille des cellules, les paramètres dynamiques de la détonation, fonction de λ , dépendent eux aussi de la cinétique chimique.

Remerciements

L'auteur remercie vivement Monsieur le Professeur P.J. Van Tiggelen, de l'Université Catholique de Louvain, pour sa relecture du manuscrit et ses suggestions.

Références

- [1] LEE J.H., KNYSTAUTAS R. and GUIRAO C., "Fuel-Air Explosions". Edité par J.H. Lee et C. Guirao, SM Study N° 16, University of Waterloo Press (1982) 157.
- [2] STREHLOW R.A., *Astronautica Acta* **14** (1969) 539.
- [3] MITROFANOV V.V. and SOLOUKHIN R.I., *Soviet Physics-Doklady* **9** (1965) 12.
- [4] KNYSTAUTAS R., LEE J.H. and GUIRAO C.M., *Combustion and Flame* **48**(1) (1982) 63.
- [5] PEDLEY M.D., BISHOP C.V., BENZ F.J., KNYSTAUTAS R., LEE J.H., PERALDI O. and DUPRE G. (à paraître dans *Progress in Astronautics and Aeronautics*).
- [6] BENEDICK W.B., GUIRAO C.M., KNYSTAUTAS R. and LEE J.H., "Dynamics of Explosions". Edité par J.R. Bowen, J-C. Leyer et R.I. Soloukhin. *Progress in Astronautics and Aeronautics* Vol. 106 (1986) 181.
- [7] KNYSTAUTAS R., GUIRAO C., LEE J.H. and SULMISTRAS A., "Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations". Edité par J.R. Bowen, N. Manson, A.K. Oppenheim et R.I. Soloukhin. *Progress in Astronautics and Aeronautics* Vol. 94 (1984) 23.
- [8] DUPRE G., KNYSTAUTAS R. and LEE J.H., "Dynamics of Explosions". Edité par J.R. Bowen, J-C. Leyer et R.I. Soloukhin. *Progress in Astronautics and Aeronautics* Vol. 106 (1986) 244.
- [9] LIBOUTON J.C., DORMAL M. and VAN TIGGELEN P.J., 15th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute (1975) 79.
- [10] LIBOUTON J.C. and VAN TIGGELEN P.J., *Acta Astronautica* **3** 1976 759.
- [11] SKINNER G.G., "Halogenated Fire Suppressants". Edité par R.G. Gann, ACS Symposium Series N° 16, American Chemical Society (1975) 295.
- [12] WESTBROOK C.K., 19th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute (1982) 127.
- [13] MOEN I.O., WARD S.A., THIBAUT P.A., LEE J.H., KNYSTAUTAS R., DEAN T. and WESTBROOK C.K., 20th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute (1984) 1717.
- [14] MACEK A., *AIAA Journal* **1** (1963) 1915.
- [15] BULL D.C., "Fuel-Air Explosions". Edité par J.H. Lee and C. Guirao, SM Study N° 16, University of Waterloo Press (1982) 139.