

# Détermination des caractéristiques d'explosion de mélanges air/combustible – Approximations polynomiales

Ing. J. MAHIN  
PIERRARD – Virton

*Ce travail présente à la fois des prédictions théoriques et des déterminations expérimentales de la pression maximale atteinte lors de l'explosion de mélanges air/combustible ( $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  et  $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ). Les corrélations des données expérimentales obtenues via des expériences ou de modèles thermodynamiques sont présentées. Le but de cet article est de montrer comment les données expérimentales peuvent être mises en corrélation d'un point de vue uniforme à travers des formules sans dimension, et comment une fonction polynomiale peut être dérivée directement du comportement de ces données.*

*Mots-clefs : explosion, GASEQ 0.79, approximations polynomiales, méthane, hydrogène.*

*The present work addresses theoretical prediction and experimental determination of explosion characteristics of fuel/air mixtures ( $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  et  $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ). The correlations of experimental data obtained from either from experiment or thermodynamic model are presented. The goal of this article is to show: how the experimental data can be correlated from a uniform point a view through non-dimensionalization, and how the proposed polynomial function can be derived directly from the behavior of dimensionless plots of the experimental data.*

*Keywords: explosion, GASEQ 0.79, polynomial approximation, methane, hydrogen.*

## 1. Introduction

Les explosions qui ont lieu dans le secteur industriel provoquent en nombre moins d'accidents graves que le feu (incendies) mais plus que les émissions toxiques. Cependant, lorsqu'elles arrivent, elles causent un plus grand nombre de pertes humaines et de dégâts que le feu. Une explosion est généralement considérée comme ayant un risque de catastrophe plus grand que le feu mais moindre que les émissions toxiques [1].

Par définition, une explosion est une réaction chimique exothermique qui, quand elle s'applique à un volume constant, provoque une soudaine et très forte augmentation de pression au sein de celui-ci [2]. Une explosion confinée se produit dans un espace confiné, tel qu'une cuve ou un bâtiment. Les deux scénarios les plus communs d'explosion confinée impliquent des vapeurs et des poussières explosives.

Des recherches empiriques ont montré que la nature de l'explosion est une fonction de plusieurs caractéristiques qui peuvent être déterminées expérimentalement. Ces caractéristiques dépendent du matériau explosif utilisé et incluent les limites d'inflammabilité et d'explosion, l'élévation de pression après l'ignition du mélange inflammable et la pression maximale atteinte après l'ignition. Ces caractéristiques sont déterminées en utilisant des appareils de laboratoires [3]. Cette étude utilise un appareil présentant une sphère de 1m<sup>3</sup> construit par OZM Research s.r.o. à l'Energy Research Center, VSB- Technical University of Ostrava.

## 2. Méthode numérique

### 2.1. Modèle thermodynamique

Le logiciel GASEQ [4], méthode informatique utilisée dans ce travail pour le calcul de la pression maximale adiabatique,  $P_{ad}$ , a déjà été adopté dans la littérature [5]. Les calculs de l'équilibre de combustion sont obtenus par les propriétés des réactifs chimiques et de l'équilibre adiabatique des produits utilisant les valeurs thermodynamiques de différents fichiers de données.

Les modèles du programme GASEQ supposent les conditions adiabatiques dans un volume constant et la formation de concentrations équilibrées après l'explosion. De plus, la croissance due à l'évolution de température causée par la réaction exothermique considère le comportement de gaz idéaux.

Cette approche représente une déflagration idéale dans un système fermé et donne la plus haute d'explosion possible atteignable.

Cette méthode d'estimation numérique permet de déterminer l'estimation la plus prudente de  $P_{ad}$  (pression à partir de laquelle l'explosion a lieu dans des conditions adiabatiques), et peut être utilisée comme une prédiction fiable de la valeur expérimentale. Donc, dans un premier temps, les calculs prenant compte des conditions d'équilibre peuvent être une estimation grossière du pire scénario possible.

De même, ces valeurs peuvent être utilisées comme valeurs estimées initiales pour les expériences d'explosion qui ont lieu dans la sphère de  $1\text{m}^3$  construite par OZM Research s.r.o. à l'Energy Research Center, VSB-Technical University of Ostrava.

## 2.2. Formule polynomiale sans dimension

De simples formules expérimentales sans dimension (1) basées sur une fonction polynomiale sont proposées pour la corrélation de la pression maximale adiabatique de  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  et  $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ .

$$y = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + f \quad (1)$$

où a,b,c,d,e et f représentent les constantes à 5 chiffres significatifs, y la pression et x la fraction de mole du combustible ( $\text{CH}_4$  ou  $\text{H}_2$ ).

Les formules sont basées sur des données basées sur des hypothèses et portées aux conditions atmosphériques. Cette approche requiert à l'avance seulement cinq coefficients ainsi que la fraction de mole des différents composants.

Ces cinq coefficients sont affectés intrinsèquement par l'incertitude des expériences et la méthode de régression. Selon les résultats, la pression a été approximée par une équation polynomiale du 5<sup>e</sup> degré, la puissance de l'ordinateur du laboratoire ne permettant pas un degré de précision supplémentaire.

L'approximation polynomiale a été réalisée avec Excel en utilisant un graphique en nuage de points. Les données expérimentales ont été utilisées afin de vérifier les formules et de valider les résultats obtenus. Les données corrélées par l'équation (1) pour les mélanges  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  et  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  ont été utilisées ensemble avec des calculs itératifs.

### 3. Méthode expérimentale

Les mesures de la pression maximale atteinte pendant l'explosion,  $P_{max}$ , ont été réalisées dans une chambre d'explosion sphérique OZM Research s.r.o. décrite dans la figure 1.

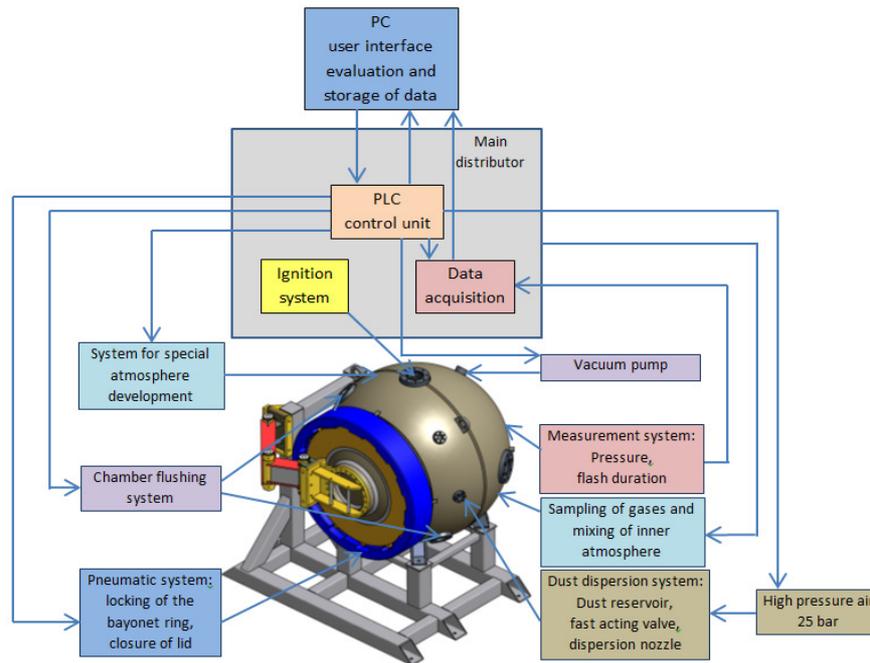


Figure 1 : schéma général du système expérimental utilisé

La chambre d'explosion permet de déterminer les valeurs des différents paramètres en accord avec la norme qui détermine les limites d'explosivités des gaz et des vapeurs [6]. Les gaz purs ( $H_2$ : 99.995%,  $CH_4$ : 99.995%,  $O_2$ : 99.95%,  $N_2$ : 99.9995%) ont été utilisés pour préparer les mélanges. Ceux-ci ont été dosés dans la chambre via le récipient doseur équipé de trois entrées pour la connexion avec le cylindre (azote, oxygène et l'orifice d'évacuation).

La source d'ignition est située au centre géométrique de la sphère. Dans l'expérience, l'ignition a été réalisée avec des électrodes en acier inoxydable. Après l'aspiration initiale, la chambre de combustion a été remplie en injectant un mélange air/combustible. L'expérience a été réalisée dans les conditions atmosphériques.

La chambre d'explosion est équipée avec un système de mesure du temps dépendant de la pression dynamique et de la mesure de la durée du flash. Elle utilise deux capteurs de pression (Kistler type 701A, précision: 0.00125 MPa, échantillon: 400 000 Hz). La variation de pression peut aller jusqu'à 25 MPa. La méthode de test est conçue pour produire une mesure de la pression d'explosion et de la pression maximale atteinte d'un mélange air/combustible inflammable dans un volume fermé aux températures et pression ambiantes.

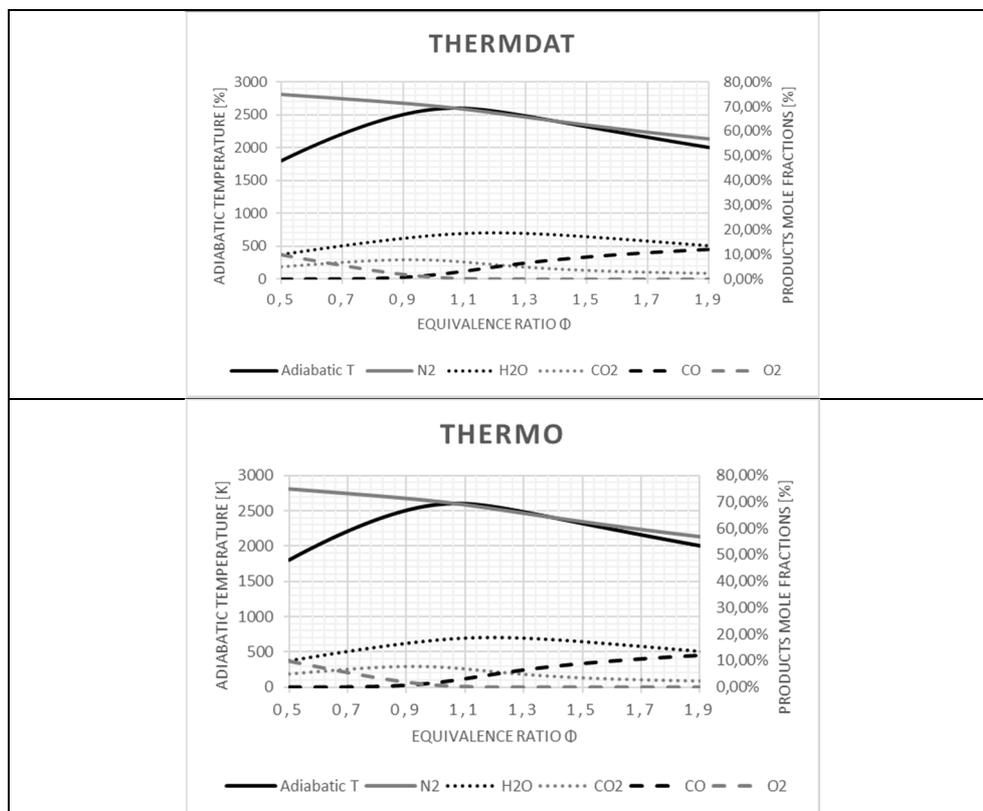


Figure 2 : Température adiabatique et fraction molaire pour différentes bases de données

#### 4. Analyse des input files

Le but de cette analyse est d'identifier les différences entre les quatre bases de données thermodynamiques qui vont être utilisées dans le logiciel GASEQ (thermdat.tdd, Burcat.tdd, Leeds.tdd, Thermo.tdd). Ces bases de données ont été écrites dans le format CHEMKIN (14 coefficients sauf pour la base de données Burcat qui

en comporte 15). La comparaison est basée principalement sur les valeurs de la chaleur spécifique ( $C_p$ ), l'enthalpie ( $H_0$ ) et l'entropie ( $S_0$ ) d'un composé chimique à une température donnée (298,15 K) et à la valeur de la température de la flamme adiabatique,  $T$ . Les résultats de la comparaison entre les bases de données Thermdat et Thermo pour cinq produits ( $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ) à  $P=1$  atm et  $T = 298,15$  K sont représentés aux figures 2.

Dans la figure 2, l'équilibre des compositions calculées et la température de la flamme du produit de combustion ont été tracées en fonction du rapport d'équivalence. On peut directement voir que les différents résultats sont similaires quelle que soit la base de données utilisée.

Pour tous les graphiques, la flamme adiabatique atteint son maximum approximativement aux conditions stœchiométriques (lorsque le rapport d'équivalence  $\Phi=1$ ). Ce maximum se trouve légèrement décalé dans la partie trop riche (où le rapport d'équivalence  $\Phi>1$ ). Parce que le système est un peu sous-oxygéné, la chaleur spécifique du produit est réduite et donc la température de la flamme est augmentée. La dissociation des produits de combustion contribuent également à cet effet de décalage [6].

## 5. Résultats et discussions

### 5.1. Méthode expérimentale

Les résultats complets obtenus expérimentalement par l'explosion du mélange dans la chambre d'explosion sont représentés dans les tableaux 1 et 2. Dans le cadre de cette étude, seule la valeur de  $P_{max}$  (bar) sera utilisée par la suite à titre de comparaison.

Test (-)	Fuel (vol.%)	Air (vol.%)	$P_{ad}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{ad} \cdot P_{max}$ (bar)	$T_{P_{max}}$ (ms)	$(dP/dT)_{max}$ (bar/s)	$s_1$ (m/s)
1	4.0	96.0	5.05	1.81±0.036	3.23	7.87	0.49±0.497	0.09
2	5.0	95.0	5.83	3.39±0.067	2.44	8.27	2.46±0.246	0.09
3	5.2	94.8	5.97	4.48±0.089	1.48	5.62	2.43±0.243	0.05
4	6.5	93.5	6.86	5.54±0.110	1.31	3.38	5.51±0.551	0.07
5	8.4	91.6	7.95	7.89±0.159	0.05	2.24	63.32±6.332	0.42
6	<b>10.5</b>	<b>89.5</b>	<b>8.74</b>	<b>8.42±0.168</b>	<b>0.32</b>	<b>2.17</b>	<b>76.96±7.696</b>	<b>0.45</b>
7	11.0	89.0	8.84	6.59±0.131	2.24	2.62	9.31±0.931	0.09
8	12.8	87.4	8.61	6.04±0.120	2.82	3.50	4.61±0.461	0.05
9	14.8	85.2	8.59	5.62±0.112	2.96	5.19	3.44±0.344	0.04
10	15.6	84.4	8.47	5.22±0.104	3.25	6.75	3.07±0.307	0.05

Tableau 1 : paramètres d'explosion mesurés pour mélanges  $CH_4/O_2/N_2$

Test (-)	Fuel (vol.%)	Air (vol.%)	$P_{ad}$ (bar)	$P_{max}$ (bar)	$P_{ad} - P_{max}$ (bar)	$T_{P_{max}}$ (ms)	$(dP/dT)_{max}$ (bar/s)	$s_1$ (m/s)
1	5.0	95.0	2.76	1.67±0.033	1.08	9.72	0.42±0.042	0.10
2	10.2	88.8	5.30	4.40±0.088	0.89	1.72	45.11±4.511	1.03
3	16.0	84.0	6.75	5.90±0.118	0.84	1.09	226.95±22.695	2.92
4	20.0	80.0	7.60	6.91±0.138	1.69	1.03	524.11±52.411	5.00
5	26.0	74.0	8.60	7.77±0.155	0.82	0.99	842.30±84.230	6.45
6	29.0	71.0	8.92	8.01±0.160	0.90	0.98	927.77±92.777	6.72
7	30.0	70.0	8.91	7.95±0.159	0.95	0.98	922.72±92.272	6.78
8	35.0	65.0	7.95	7.82±0.156	0.12	0.98	918.10±91.810	6.95
9	37.2	62.8	7.86	7.56±0.151	0.29	1.28	675.28±67.528	5.44
10	45.0	55.0	7.38	6.92±0.138	0.45	1.50	659.29±65.921	6.27

Tableau 2 : paramètres d'explosion mesurés pour mélanges  $H_2/O_2/N_2$

## 5.2. Méthode numérique

Les figures 3 et 4 montrent la pression adiabatique simulée via GASEQ ainsi que la pression maximale atteinte. Les tableaux inclus montrent l'approximation polynomiale de la pression d'explosion dans les conditions adiabatiques,  $P_{pol}$ , pour favoriser la comparaison avec les résultats de  $P_{max}$  et  $P_{ad}$ . La pression adiabatique calculée via GASEQ est représentée pour comparaison plutôt que pour validation.

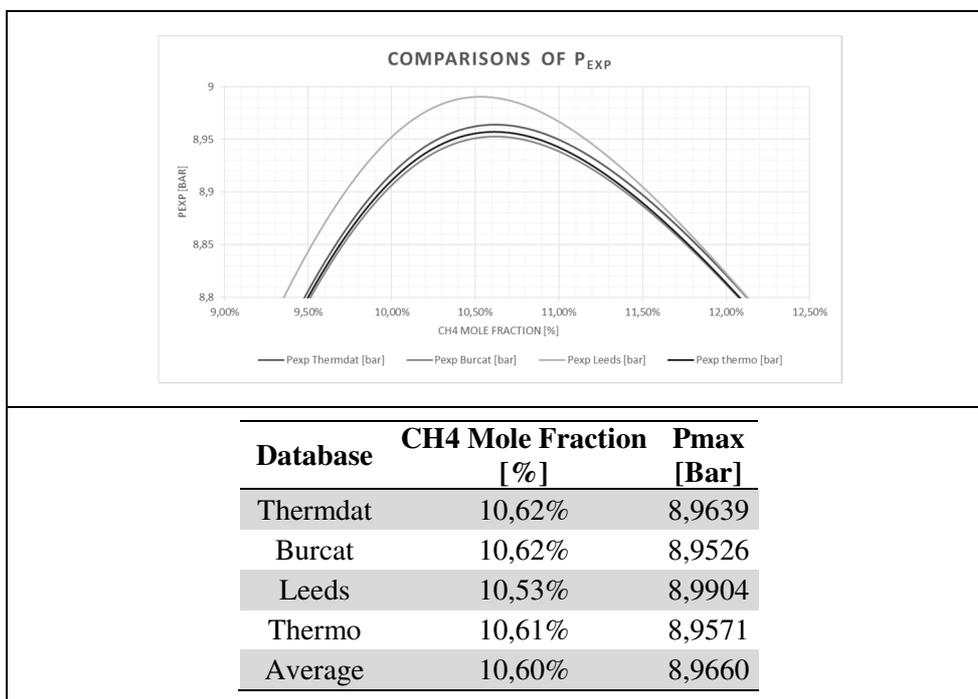


Figure 3 : pressions adiabatiques maximales calculées pour  $CH_4/N_2/O_2$

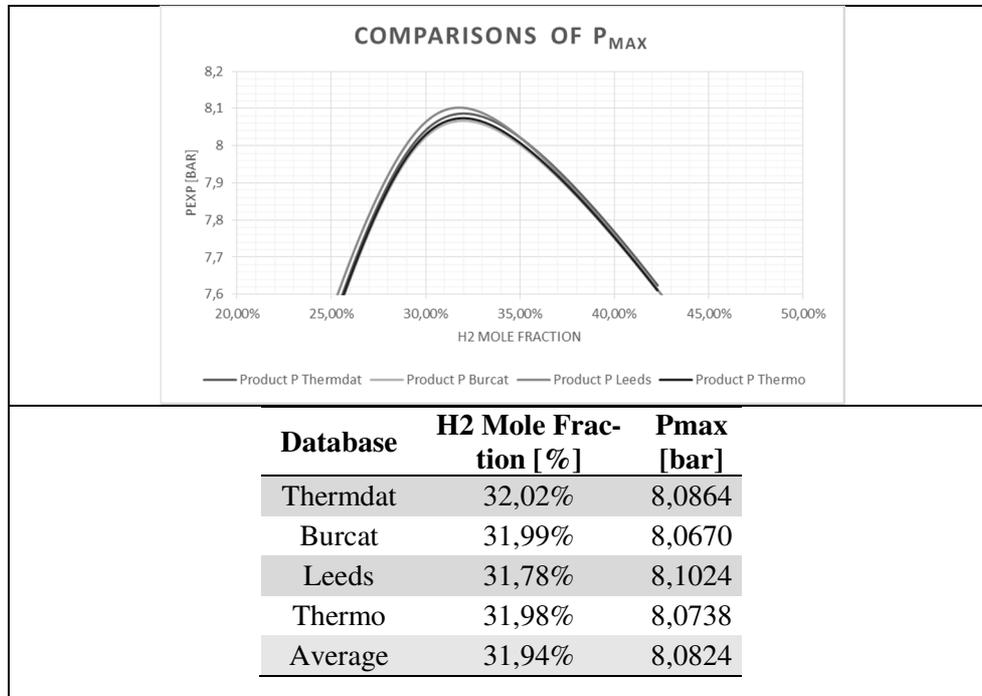


Figure 4 : pressions adiabatiques maximales calculées pour H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

On remarque que les valeurs de pression adiabatique calculées sont supérieures à celles déterminées expérimentalement. Ceci est dû aux conditions de la chambre d'explosion qui ne sont pas parfaitement adiabatiques. Cependant, les différentes valeurs confirment une certaine tendance thermodynamique. Les valeurs de la pression adiabatique sont cohérentes avec une marge d'erreur maximale de  $10^{-2}$  bar(a).

Par la suite, la valeur de la pression maximale calculée dans les conditions adiabatiques ( $P_{ad}$ ) correspondra à la moyenne entre les différentes bases de données.

### **Formule polynomiale sans dimension**

Les tableaux 3 et 4 présentent les équations polynomiales créées via Excel et sa fonction « courbe de tendance ».

Database	a	b	c	d	e	f	R <sup>2</sup>
Thermdat	-1,3793E+06	8,1163E+05	-1,8062E+05	1,8276E+04	-7,7938E+02	1,7320E+01	9,9928E-01
Burcat	-4,6451E+05	2,9394E+05	-6,7688E+04	6,4641E+03	-1,8992E+02	6,1300E+00	9,9793E-01
Leeds	-4,6061E+05	2,8928E+05	-6,5856E+04	6,1511E+03	-1,6669E+02	5,5724E+00	9,9765E-01
Thermo	-4,6890E+05	2,9664E+05	-6,8293E+04	6,5238E+03	-1,9232E+02	6,1570E+00	9,9789E-01

Tableau 3 : Formule polynomiale pour CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Database	a	b	c	d	e	f	R <sup>2</sup>
Thermdat	-4,0237E+03	8,0051E+03	-5,8453E+03	1,9211E+03	-2,7135E+02	1,9289E+01	9,9947E-01
Burcat	-5,6616E+03	1,0061E+04	-6,8017E+03	2,1189E+03	-2,8792E+02	1,9625E+01	9,9929E-01
Leeds	-5,6585E+03	1,0056E+04	-6,7992E+03	2,1186E+03	-2,8799E+02	1,9642E+01	9,9928E-01
Thermo	-6,6530E+03	1,1934E+04	-8,1372E+03	2,5714E+03	-3,1607E+02	2,4158E+01	9,9210E-02

Tableau 4 : Formule polynomiale pour H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

## 6. Résumé

Le tableau suivant donne les résultats de  $P_{\max}$ ,  $P_{\text{ad}}$  et  $P_{\text{pol}}$  pour les mélanges CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour les compositions utilisées dans la méthode expérimentale.

Test	Fuel	Air	$P_{\text{ad}}$	$P_{\text{pol}}$	$P_{\max}$	$P_{\text{ad}} - P_{\max}$	$P_{\text{ad}} - P_{\text{pol}}$
(-)	(vol.%)	(vol.%)	(bar)	(bar)	(bar)	(bar)	(bar)
CH <sub>4</sub>	10.5	89.5	8.97	8.92	8.42	0.55	0.05
H <sub>2</sub>	32.0	71.0	8.08	8.08	8.01	0.90	0.00

Tableau 5 : tableau récapitulatif des différents  $P_{\max}$

On peut voir que les valeurs prévues pour la simulation de  $P_{\max}$  ( $P_{\text{pol}}$ ) sont presque identiques aux valeurs théoriques de  $P_{\max}$  ( $P_{\text{ad}}$ ). Elles sont également plus importantes que les valeurs expérimentales, à la fois pour le mélange CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Cette approche représente bien les déflagrations idéales dans un système fermé et donne la plus grande pression atteignable possible (pire scénario). Cette méthode permet donc de déterminer la valeur plus prudente de  $P_{\text{ad}}$  et peut être utilisée comme une estimation de la pression d'explosion dans des applications de sécurité.

## 7. Conclusion

Le comportement explosif des mélanges stœchiométriques CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aux conditions atmosphériques a été étudiée, à la fois expérimentalement et théoriquement à différentes concentrations de combustibles.

Les explosions ont été réalisées dans une chambre d'explosion sphérique fermée de 1m<sup>3</sup> aux conditions atmosphériques. La pression maximale a été trouvée, en prenant compte la valeur de la moyenne des valeurs données par les deux capteurs de pression.

Tous les tests montrent la même tendance dans une chambre de combustion fermée. Les températures adiabatiques trouvées, les concentrations des produits après la combustion et la pression maximale pour les mélanges air/combustible aux conditions atmosphériques sont présentées.

La pression maximale atteinte trouvée est, comme attendu, plus petite que les valeurs théoriques suite aux conditions de test qui ne sont pas totalement adiabatiques. Cependant, les valeurs trouvées confirment la même évolution thermodynamique. L'approximation polynomiale proposée fournit une valeur avec une précision tout à fait acceptable.

## 8. Sources

- [1] MANNAN, S., *Lees' Loss Prevention in the Process Industries: Hazard Identification, Assessment, and Controls*, 4<sup>e</sup> éd, volumes 1-3. Oxford, Butterworth-Heinemann, 2012.
- [2] ECKHOFF, R. K., *Explosion Hazards in the Process Industries*, 1<sup>re</sup> éd. Houston, Gulf Publishing Company, 2005, 436 p.
- [3] CROWL, D. A., LOUVAR, J. F., *Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications*, 3<sup>e</sup> éd. Boston, Pearson Education, Inc., 2011, 723 p.
- [4] MORLEY, C., (consulté le 29 juin 2016), *Gaseq Chemical Equilibrium Program*. Adresse URL: <http://www.c.morley.dsl.pipex.com/>
- [5] SCHROEDER, V. *et al.*, « Chemically Unstable Gases Flammability of Ethylene Oxide Mixtures in Sterilization Processes », in : *AIChE Spring Meeting & Global Congress on Process Safety*, New Orleans, USA, avril 2008, pp. 489-496.
- [6] *Détermination des limites d'explosivité des gaz et vapeurs*, NF EN 1839, Groupe AFNOR, La Plaine Saint-Denis, octobre 2012.
- [7] KUO, K.K., *Principles of combustion*, 2<sup>e</sup> éd. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005. 760 p.

## **9. Remerciements**

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet « Innovation for Efficiency and Environment – Growth », code d'identification LO1403 avec le support financier du Ministre de l'Education, de la Jeunesse et des sports Tchèque dans le cadre du National-Sustainability Programme I.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la contribution du Dr. Ing. Jan Skrinsky, chef du département fuel and technologies du laboratoire de recherche de l'université technique d'Ostrava.