

Physicochimie de la combustion

par Michel Destriau

(Laboratoire de chimie physique A, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex)

De l'âge du feu à nos jours...



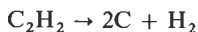
Tantôt maléfique et tantôt bénéfique, le feu a joué et joue un rôle immense dans la vie des hommes. Nous le maîtrisons mieux que nos aïeux, mais pas toujours beaucoup mieux; il est pour nous moins mystérieux que pour eux, mais le connaissons-nous vraiment? Il commence toujours, nous le savons, par un phénomène chimique, la *combustion*, qui est une réaction d'oxydo-réduction, dégageant de la chaleur, entre une espèce oxydante, le *comburant* et une espèce réductrice, le *combustible*. Ceci dit, nous ignorons toujours le détail des réactions qui se produi-

sent quand on fait brûler du bois dans une cheminée ou de l'essence dans un moteur. On discute encore pour savoir si les réactions conduisant à l'allumage d'un propergol solide se font principalement dans le solide lui-même ou dans la phase gazeuse contiguë. Pire encore, on est loin de maîtriser entièrement le feu et pour ne citer que deux chiffres (1, 2), suivant une récente évaluation, les incendies coûteraient aux U.S.A. 1% du produit national brut et une vie humaine toutes les quarante minutes. Si étonnant que cela puisse paraître, on ne sait même pas définir nettement la notion de sécurité au feu des matériaux (2). Sans qu'on sache toujours pourquoi, ceux qui prennent feu le plus difficilement ne sont pas fatalement ceux qui, une fois inflammés, brûlent avec le moins de vigueur. Il arrive souvent qu'un matériau considéré, par la réglementation, comme sûr dans un pays soit considéré comme dangereux dans le pays voisin (2).

Les premières études vraiment scientifiques sur la combustion sont au fond assez récentes. Songeons que Jean-Paul Marat, médecin plus ou moins chimiste, celui-là même qui devait devenir le célèbre révolutionnaire, prétendait encore en 1780 avoir mis en évidence l'un des « quatre éléments » : le feu... Voilà qui sent le bûcher.

Par contre, à peu près à la même époque, les anglais Robert Boyle et Robert Hooke avaient noté que le bois ou le papier ne pouvaient brûler dans le vide. C'était faire un premier pas vers la compréhension de la nature chimique du phénomène. On comprit assez vite ensuite que l'air n'était pas nécessaire dans tous les cas, ou, comme nous dirions maintenant, que ce n'est pas le seul comburant possible : dans la poudre à canon le nitrate, sous forme de salpêtre, faisait bien office de comburant. On franchit encore une étape quand on sut préparer des molécules sur lesquelles se trouvaient à la fois la fonction oxydante et la fonction réductrice : ainsi la nitrocellulose possède elle-même de l'oxygène en quantité suffisante pour se combiner, le cas échéant, avec les autres atomes de la molécule. C'est aussi le cas de la

nitroglycérine. A la limite, c'est aussi le cas de l'acétylène, C_2H_2 , puisque dans la réaction de décomposition :



on peut bien considérer que C a été oxydé par H et H réduit par C. C_2H_2 peut brûler tout seul en donnant une flamme dite de décomposition. Évidemment, si on opère en présence d'oxygène, C donne CO_2 , H donne H_2O , ce qui ne gêne rien : la réaction va plus loin, elle dégage plus de chaleur, mais elle ne diffère pas fondamentalement de la flamme de décomposition.

Les accidents qui se produisirent, montrèrent que beaucoup de ces composés qui pouvaient brûler sans consommer d'autre comburant que celui contenu dans leur propre molécule pouvaient exploser ; on les appelle des explosifs. Une « chiquenaude », échauffement local ou choc, même légers, peuvent déclencher le phénomène : l'énergie prisonnière dans la molécule se libère de façon très brutale, sans qu'on puisse facilement décider à quel moment. En 1866, le suédois Alfred Nobel devint célèbre (et riche) en trouvant la solution de ce problème de fiabilité dans le cas de la nitroglycérine : par mélange avec du kieselguhr, il fabriqua un produit, la dynamite, si peu sensible au choc, donc facile à manipuler, qu'il faut un choc très violent produit par un appareil appelé « détonateur », pour provoquer sa décomposition brutale.

Pendant la seconde guerre mondiale, puis avec la conquête spatiale apparurent les moteurs fusées et, avec eux, une seconde génération de produits, les propergols, produits purs ou mélanges, contenant aussi à la fois le comburant et le combustible et pouvant donc brûler sans consommer d'air. Ceux-ci doivent non seulement ne pas prendre feu de manière inopinée pendant leur manutention ou leur stockage (ce qui se produit néanmoins quelquefois...), mais en outre contrairement aux explosifs, ils doivent brûler de manière progressive en communiquant à l'engin la poussée voulue pendant la durée choisie. Aussi leur mise à feu pose-t-elle encore de nombreux problèmes : suffisamment vigoureuse pour les allumer franchement et sans ratés, elle ne doit pas cependant provoquer une explosion.

Ce rappel nous montre comment se posent les principaux problèmes de la maîtrise du feu :

- 1. L'empêcher de se produire, ou du moins l'éteindre, quand il peut échapper au contrôle humain et donc avoir pour les hommes de fâcheuses conséquences,

Commençons par le début...

Le début, c'est la phase d'allumage. Comme chacun le sait, un système en équilibre demeure en équilibre tant qu'on ne fait rien pour le déséquilibrer. De même le feu ne prend jamais tout seul. Cependant on dit que l'inflammation est « spontanée », ou encore qu'il se produit une *auto-inflammation*, quand le milieu se trouve mis dans des conditions de pression, température et confinement telles que cette inflammation finisse par avoir lieu. On dit qu'elle est « provoquée » ou on dit que l'allumage est « commandé » quand on utilise un « agent contaminant » : une allumette, l'étincelle d'une bougie ou de manière plus générale un « allumeur ». Le premier cas est, en gros, celui des moteurs diesel, voire celui des moteurs à bougies qui font de « l'auto-allumage ».

Étudions-le de plus près. On constate pour commencer que pendant une période plus ou moins longue, qui, suivant les cas, peut durer quelques millisecondes ou quelques mois, apparemment il ne se passe rien : au début d'un incendie le feu « couve » ; quand on le chauffe, un mélange d'air et de vapeurs d'essence ne brûle pas tout de suite, etc. Puis soudainement le feu « se déclare ». Le phénomène rappelle un peu ce qui se passe au début d'une épidémie ; on peut d'ailleurs le décrire par des équations du même type. Le mécanisme est dans les deux cas un mécanisme « en chaînes ». Pendant la phase d'incubation les germes prolifèrent sans néanmoins que leur nombre suffise pour avoir un effet décelable. De même au début d'un mécanisme en chaînes des espèces très réactives sont créées dans le milieu, mais vu leur petit nombre, sans que cela se traduise par des conséquences notables. Avant de disparaître, celles-ci peuvent à leur tour produire

- 2. L'allumer quand, au contraire, on a créé les conditions requises pour en avoir à tout moment le contrôle et, bien sûr, en tirer profit,
- 3. Bien connaître ces conditions pour être en mesure de les réaliser. Il faut en effet que le régime de la combustion convienne à l'utilisation envisagée : explosif pour l'abattage des carrières, progressif pour le chauffage, la propulsion, etc. et, dans tous les cas, économique et non polluant.

Part de la combustion dans la production d'énergie en France.

	En 1973	En 1976	En 1977	En l'an 2000 *	
Combustion	Pétrole	66,6 %	63 %	59 %	62 %
	Gaz naturel	8,5 %	11 %	11,5 %	
	Charbon	17,5 %	18 %	17,5 %	3 %
Hydraulique plus nucléaire	7,4 %	8 %	12 %**	3 %	32 %

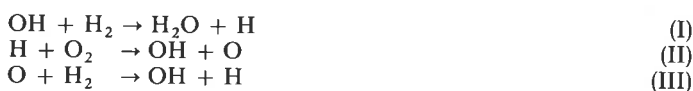
* D'après les prévisions d'avant la crise pétrolière...

** A noter que du fait de la sécheresse, l'année 1976 n'a pas été bonne sur le plan hydraulique.

Les chiffres pour 1973, 1976 et 1977 sont donnés d'après ceux indiqués par M. C. Scherer aux stages sur les « Économies d'énergie » (Université de Bordeaux I, A.P.A.V.E. Sud-Ouest, A.D.E.R. Aquitaine) de mai, octobre 1977 et octobre 1978. Les chiffres pour l'an 2000 ne sont donnés qu'à titre indicatif et ils sont à revoir du fait de la crise énergétique et de la nouvelle politique de l'énergie.

La consommation totale d'énergie en 1976 est à peu près la même qu'en 1973 (avec une production industrielle supérieure). Il est difficile d'évaluer la part propre des *économies d'énergie* dans ce phénomène, mais on peut l'estimer à 7,5 % en se basant sur les prévisions de consommations faites pour 1976 avant la mise en place de la politique d'économies d'énergie.

des espèces réactives. Suivant qu'elles apparaissent plus ou moins vite qu'elles ne disparaissent, leur nombre peut croître ou décroître. Dans le premier cas il peut arriver, à un moment donné, que la croissance devienne très brutale ; on passe de manière soudaine, d'une réaction lente, voire très lente, à une réaction rapide ou même très rapide : il y a inflammation du milieu. Ainsi dans un mélange hydrogène-oxygène les radicaux OH, toujours présents dans le mélange ne serait-ce qu'en petite quantité, peuvent éventuellement proliférer suivant la séquence :



qui peut se répéter un grand nombre de fois. Le groupe des réactions I, II et III constitue ce qu'on appelle, pour cette raison, un « maillon de la chaîne ». On explique ainsi pourquoi des meules de foin, des décharges publiques, des dépôts de charbon, etc. peuvent prendre feu sans qu'on y ait mis le feu. Le régime des échanges de chaleur joue un grand rôle dans cette affaire. On conçoit en effet que si la chaleur libérée par la réaction lente, si faible soit-elle, est mal évacuée, la température croît, ce qui fait croître la vitesse de réaction, donc la chaleur produite, etc. A la chaîne chimique vient souvent se rajouter une chaîne thermique.

On décrit donc les phénomènes par des équations de bilan. On peut écrire, en langage courant, celle relative aux échanges de chaleur

(écrite en langage mathématique dans l'encadré ci-dessous) :

Un peu de mathématique.

Dans le cas de l'auto-inflammation, il faut résoudre l'équation de bilan thermique :

$$qv = \operatorname{div}(\overrightarrow{k \operatorname{grad} T}) + \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{cal. cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

où

- q est la chaleur dégagée par mole de réactif, minoritaire par rapport à la stœchiométrie de la réaction,
- v sa vitesse de réaction,
- k la conductivité thermique du milieu et T sa température,
- ρ la concentration du réactif minoritaire,
- c la capacité calorifique moyenne du milieu.

Sur la base de cette équation et en supposant en outre que la vitesse de réaction suit une loi type Arrhenius, on arrive à montrer que la condition critique de passage à l'auto-inflammation est :

$$\frac{q}{k} \frac{E}{RT^2} r^2 f(p) \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \geq \delta \quad (\text{indépendant des unités})$$

c'est-à-dire un critère de *discontinuité*,

où

- E est l'énergie d'activation,
- T_0 la température initiale,
- r le rayon du récipient contenant le mélange,
- $f(p)$ le terme traduisant dans l'équation donnant la vitesse de réaction la dépendance vis-à-vis de la pression (c'est-à-dire tout sauf le terme exponentiel d'Arrhenius). La grandeur δ dépend de la géométrie du récipient (3,32 s'il est sphérique).

Chaleur produite chimiquement pendant une durée donnée = (Chaleur consommée pour élever la température du milieu + chaleur évacuée au travers des parois de l'enceinte ou la surface extérieure) pendant la même durée.

On peut écrire une équation du même type relative aux espèces réactives, qui peut éventuellement se réduire à la précédente. Mathématiquement, donc en idéalisant un peu, deux cas peuvent se présenter :

- ou bien la vitesse de réaction passe par un maximum, puis décroît et finit par devenir nulle,
- ou bien, à un moment donné, elle devient « infinie » : il y a inflammation.

D'un point de vue théorique, la « frontière » entre les deux possibilités est définie de manière très précise : par une discontinuité au sens mathématique du mot. En fait, il faut bien voir que le mot « infinie », quand on dit « vitesse infinie », n'a pas le même sens dans le langage mathématique et dans celui de la physique. En réalité, une grandeur physique peut devenir très grande, relativement à l'échelle du phénomène ; mais elle ne peut jamais devenir infinie. Aussi la « frontière » entre les deux cas est-elle en fait moins nette que ne le prévoit la modélisation mathématique, même si elle est assez nette pour qu'en général son repérage ne pose pas de problèmes : dans la pratique on sait en général faire la différence entre une combustion « lente » et une combustion « rapide » (on dit aussi « vive »), mais il peut arriver que cela devienne difficile...

Un ver luisant est le siège de réactions d'oxydo-réduction qui produisent une émission de lumière. On ne va tout de même pas dire qu'il brûle. Pourquoi ? Parce qu'elles se font, à l'évidence, trop lentement pour se traduire par un flux thermique élevé. Par contre un mélange hydrogène-oxygène peut brûler en dégageant beaucoup de chaleur, mais sans donner beaucoup de lumière visible. Quel critère

choisir ? Une fois le critère choisi, où faut-il mettre la « barre » ? Autrement dit, quelle est sa valeur critique ? Si on est cohérent, on ne peut répondre à ces questions qu'en revenant à la notion mathématique de discontinuité pour se demander quel contenu physique on peut y mettre, auquel cas, comme on va le voir, la seconde question, celle relative à la valeur critique, passe avant celle du choix du critère. Montrons-le sur le cas, très simple, de la décomposition de N_2O , oxyde nitreux, en azote et oxygène. Elle dégage de la chaleur et peut donc éventuellement se faire de manière « vive » (N_2O peut donner une flamme de décomposition). Mais qu'elle soit vive ou lente, elle se traduit toujours par une émission lumineuse. Aussi pourrait-on penser que l'intensité lumineuse émise n'est pas le bon critère. C'est faux, comme on peut le voir dans la figure 1 (7). Le pic visible sur les courbes 1, 2 et 3 de cette figure diminue de manière progressive (continue) par diminution progressive de la pression initiale, mais disparaît totalement entre les courbes 3 et 4 pour une toute petite variation de la pression initiale. Si on situe à ce niveau la discontinuité, les courbes 1, 2 et 3 révèlent une auto-inflammation du gaz, mais non la courbe 4.

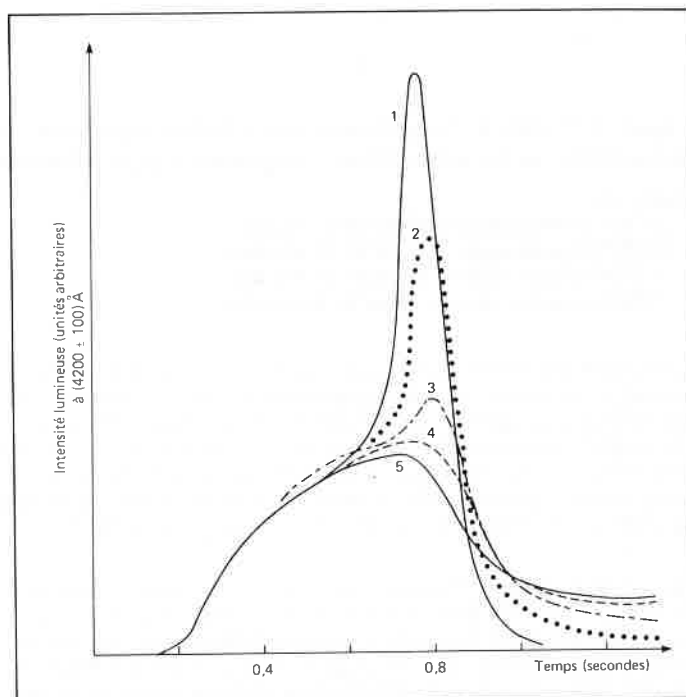


Figure 1. Variation de l'intensité lumineuse durant la décomposition de N_2O .

Courbe 1 : sous 239 torrs (initialement).

Courbe 2 : sous 238,5 torrs (initialement).

Courbe 3 : sous 238,25 torrs (initialement).

Courbe 4 : sous 238,1 torrs (initialement).

Courbe 5 : sous 238 torrs (initialement).

Température initiale : 959 °C.

Réacteur cylindrique de longueur égale à 10 cm et de diamètre intérieur égal à 4 cm.

On voit les courbes se déformer de façon notable sur un très faible intervalle de pression. Leur allure change entre les courbes 3 et 4 ; c'est donc entre les deux qu'on peut situer la pression « limite ».

Sur cette base on peut tracer des figures faisant apparaître les valeurs des paramètres, pression, température et composition du mélange initial qui séparent le *domaine d'auto-inflammation*, où se produit la réaction vive, de celui dans lequel ne se produit que la réaction lente, dans un environnement donné, donc dans une cellule de géométrie donnée. Souvent, mais pas toujours, tant s'en faut, pour un mélange de composition donnée, la valeur de la pression initiale, dite pression limite, qui limite ce domaine, décroît quand la température croît.

Si les conditions requises pour la naissance de la flamme ne sont réalisées que localement et non pas en tout point du milieu

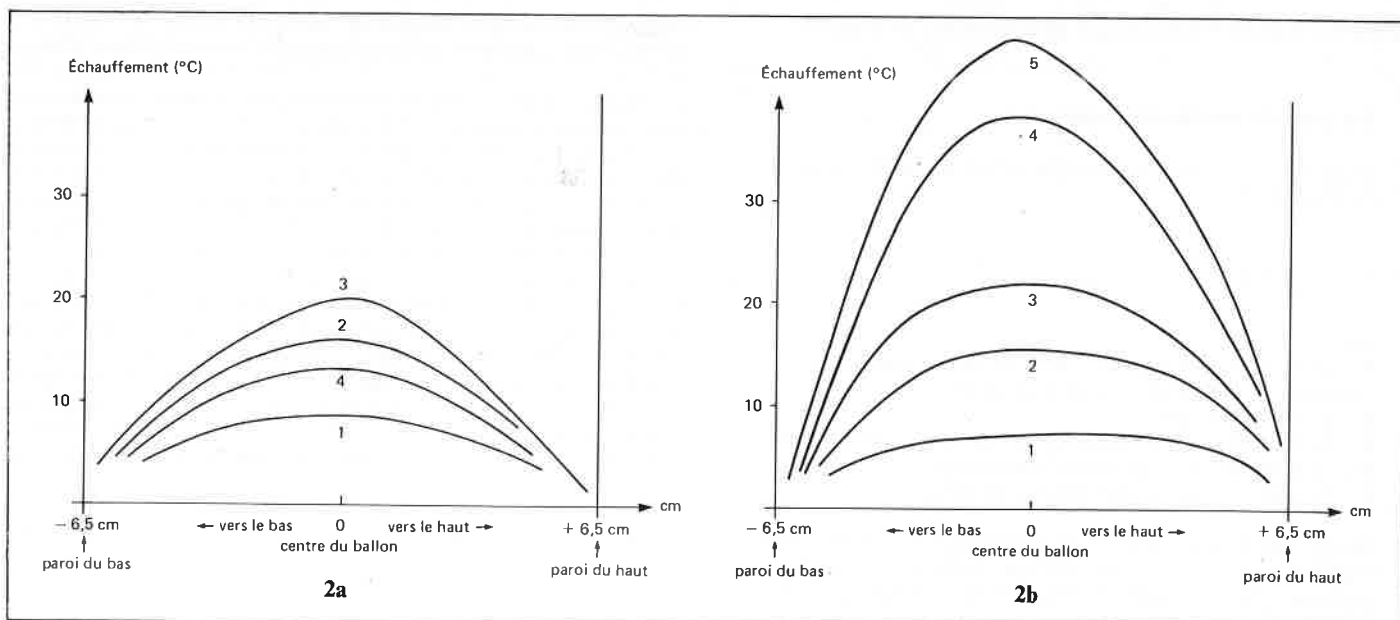


Figure 2. Profils de température dus à la décomposition, exothermique, du peroxyde d'éthyle pendant la réaction lente qui précède sa décomposition « explosive » (dite inflammation) [d'après la référence (4)].

Figure 2a.

- 1 : 0,250 seconde après le début de la réaction
- 2 : 0,500 seconde après le début de la réaction
- 3 : 1,250 seconde après le début de la réaction
- 4 : 3,000 secondes après le début de la réaction

Figure 2b.

- 1 : 0,250 seconde après le début de la réaction
- 2 : 0,340 seconde après le début de la réaction
- 3 : 0,400 seconde après le début de la réaction
- 4 : 0,500 seconde après le début de la réaction
- 5 : 0,537 seconde après le début de la réaction

La température initiale est la même, soit 203,7 °C, dans la figure 2a, où la réaction lente ne conduit pas à la réaction vive, que dans la figure 2b, où c'est le contraire. Par contre la pression initiale est différente : 1,1 torr dans la figure 2a, c'est-à-dire au-dessous de la pression limite à la température considérée, soit 1,25 torr, et dans la figure 2b 1,4 torr, c'est-à-dire au-dessus de la pression limite.

On constate, aussi bien dans la figure 2a que dans la figure 2b, que l'échauffement est à peu près nul au voisinage de la paroi. Il est évidemment plus rapide et plus élevé dans la figure 2b que dans la figure 2a.

Dans aucune des deux figures les profils ne sont tout à fait paraboliques comme le prévoirait la théorie. Sans qu'on puisse donner la raison de cet effet, on est cependant sûr qu'aux pressions considérées il ne peut être produit par des phénomènes de convection (4).

réagissant, elle apparaît en un point, puis, le plus souvent, mais pas toujours, elle se propage dans tout le volume réactionnel, par allumage de proche en proche. L'analyse mathématique du phénomène se fait encore sur la base d'équations traduisant des bilans de chaleur et de masse. Par un cheminement analogue à celui décrit plus haut on peut définir des *domaines de propageabilité* qui sont les domaines de valeurs de la pression, de la température et de la concentration initiales telles que la flamme puisse, une fois allumée, se propager dans tout le milieu réagissant.

Laissant de côté les phénomènes de propagation (3), revenons à l'auto-inflammation. En régime de réaction lente ainsi qu'en régime de réaction vive, la chaleur libérée chimiquement n'est pas évacuée sitôt produite ; aussi la température a-t-elle tendance à monter et plus vite en général dans la région centrale que dans les régions périphériques. Cet effet est bien mis en évidence dans une étude relative à la décomposition, éventuellement « vive », de la vapeur de peroxyde d'éthyle, $C_2H_5 - O - O - C_2H_5$ (4). Des mesures très précises de la température, à différents moments, en différents points,

donnent des profils de température et leur évolution à mesure que le gaz réagit ; on a fait ces mesures dans une cellule sphérique de 6,5 cm de rayon, le long de son diamètre vertical. Dans les cas où ne peut avoir lieu que la réaction lente, ces profils sont à peu près paraboliques (figure 2a). Il en est de même dans les cas où la réaction lente peut conduire à la réaction rapide, mais en réaction lente seulement, donc avant le passage de la réaction lente à la réaction rapide (figure 2b). Tous les profils trouvés peuvent être prévus de façon qualitative et même semi-quantitative sur la base de l'équation de bilan thermique écrite plus haut. Par analyse du mélange gazeux final on voit que sa composition diffère suivant que la réaction lente initiale a conduit ou non à la réaction rapide ; dans le premier cas on trouve de plus petites molécules, comme H_2 et CO , que dans le second. Comme le passage des plus grosses, comme C_2H_5OH et CH_3CHO , aux plus petites consomme de la chaleur, celle dégagée du début à la fin de la réaction est plus petite si la réaction rapide a lieu que si elle n'a pas lieu, ce qui peut paraître paradoxal. Mais évidemment cela n'empêche pas le flux thermique d'avoir des valeurs plus élevées.

Et après, que se passe-t-il ?

On a proposé un grand nombre de méthodes pour élucider les mécanismes chimiques de la combustion, tant dans le cas de l'auto-inflammation, donc sans propagation, que dans celui où la flamme se propage dans le gaz frais. Les deux cas sont complémentaires, les variables temporelles dans le premier pouvant être considérées, au moins de manière approchée, comme correspondant aux variables spatiales dans le second. Les meilleures méthodes sont, en principe, celles qui renseignent non pas tant sur les molécules finales, qui ne sont que l'aboutissement des séquences réactionnelles, que sur les espèces transitoires qui réagissent très vite après avoir été produites.

La réaction chimique globale est en effet la résultante des nombreuses réactions élémentaires de ces espèces transitoires. Celles-ci jouent donc le rôle principal, mais, à cause de leur très brève durée de vie, il est souvent difficile de les mettre en évidence et de faire sur elles des mesures significatives ; dans cette affaire, les méthodes spectroscopiques sont souvent les seules possibles ; de plus elles présentent l'avantage de ne pas perturber le milieu réactionnel.

Dans un travail récent (5), qui n'est pas le seul du genre mais qui représente assez bien les tendances des travaux en cours dans ce

domaine, on a suivi l'évolution de la combustion au sein de mélanges $C_2H_2 + O_2$, contenant aussi de petites quantités de NO_2 , par analyse de leurs spectres d'émission et d'absorption ainsi que par prélèvement, avec des sondes, des ions libérés par le processus. L'intérêt pratique de ce travail dépasse le seul cas de l'acétylène, C_2H_2 , la combustion en chaîne des hydrocarbures produisant très souvent de l'acétylène, qui réagit ensuite à son tour. L'addition de NO_2 ne joue guère au niveau de l'initiation ; par une irradiation du mélange on provoque en effet la photodissociation de NO_2 en NO et oxygène atomique, lequel initie le mécanisme en chaînes :

- en émission, comme en absorption, les radicaux C_2 , CH , CN et OH apparaissent de manière assez groupée, mais pas tout de suite après l'initiation photochimique,

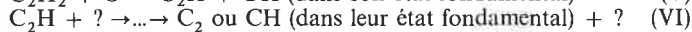
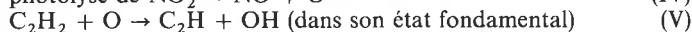
- en émission, les intensités dues aux radicaux C_2 , CH et CN croissent en deux étapes ; la première est lente et la seconde rapide. Or, les espèces qu'on peut déceler en émission sont celles qui sont excitées. L'excitation aurait donc lieu en deux étapes ; la première pourrait être chimique, avec une émission de chimiluminescence, et la seconde thermique et donc associée à la montée brutale de la température,

- C_2 , CH et CN apparaissent en absorption plus tôt qu'en émission. Ces radicaux sont donc produits à l'état fondamental avant d'être excités,

- en absorption, donc dans son état fondamental, OH apparaît avant C_2 et CH . Au moment du passage par son maximum, la première étape des émissions de C_2 et CH est en cours et les ions commencent à proliférer dans le milieu,

- OH est plus intense en émission et en absorption quand la teneur en acétylène du mélange initial diminue ; par contre C_2 , CH et CN le sont moins tandis que le courant ionique est au contraire plus élevé.

Sur cette base, les auteurs du travail (5) ont imaginé un mécanisme cinétique dont les principales étapes seraient :



Il est assurément un peu décevant de constater qu'il faille faire tant de mesures pour en savoir si peu... Cela montre bien les difficultés rencontrées. Mais en dépit de ses nombreuses lacunes, le mécanisme proposé fait comprendre :

- pourquoi OH , dans son état fondamental apparaît en premier,
- pourquoi le courant ionique ainsi que les intensités en absorption et en émission de C_2 , CH et CN chutent quand la teneur en acétylène devient trop grande ; la température chute elle aussi, or la réaction (V) qui conditionne toutes les autres, consomme de la chaleur. L'analyse plus détaillée des mesures faites donne beaucoup d'autres renseignements.

Pour citer un travail analogue, mais sur brûleur, citons celui de l'équipe de Gottingen (6) sur la flamme ammoniac/oxygène. Les concentrations des molécules NO , H_2O , N_2 , NH_3 , H_2 et N_2O en différents points de la flamme sont mesurées par analyse par spectrométrie de masse d'échantillons prélevés par une sonde. Celles des radicaux OH et NH dans leur état fondamental sont connues par spectroscopie d'absorption ; celles de NH_2 , NO , NH et OH excités, par spectroscopie d'émission. La figure 3a montre que les teneurs en molécules initiales NH_3 et O_2 diminuent à mesure que la distance à l'orifice du brûleur croît tandis que celles des molécules finales N_2 , H_2O et NO augmentent, ce qui n'a rien d'étonnant ; par contre, il apparaît transitoirement des quantités notables de H_2 et N_2O , ce qui est un peu inattendu. L'analyse plus détaillée des figures 3a, 3b et 3c donne beaucoup de renseignements dont on peut tirer profit pour la mise au point de brûleurs.

De notre côté, pour étudier l'auto-inflammation (7), nous avons utilisé un spectromètre à balayage rapide (Warner et Swasey, M 501), déclenché par l'émission lumineuse elle-même. A titre indicatif, on trouve dans la figure 4 trois spectres d'émission donnés par un mélange propane/oxygène. Chronologiquement le premier est celui du haut. La durée de chaque balayage (entre A, B ou C et A', B' ou C') est de 1 milliseconde ; celle comprise entre la fin de l'un (point A' ou

point B') et le début du suivant (point B ou C) est de 0,25 milliseconde. On voit sur les trois balayages le radical OH ; par contre on ne voit que sur le premier les radicaux CH , C_2 et C_3 . Enfin sur le deuxième et le troisième on voit se soulever la ligne de base du fait de CO et CO_2 libérés en fin de réaction.

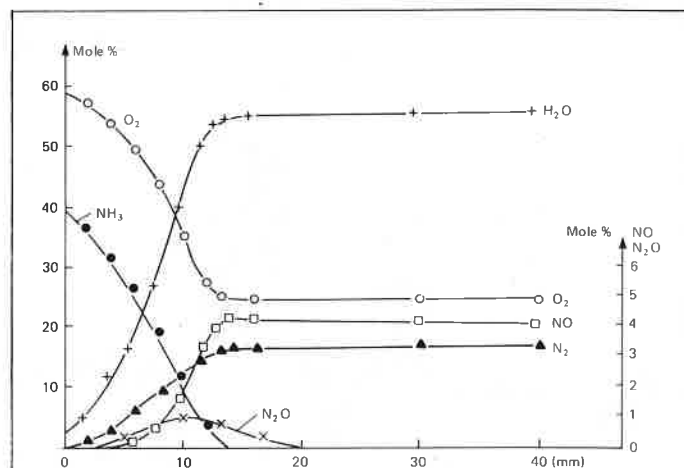


Figure 3a

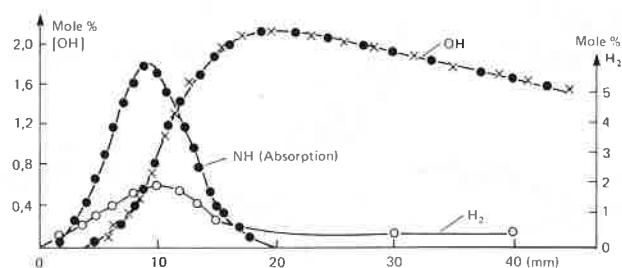


Figure 3b

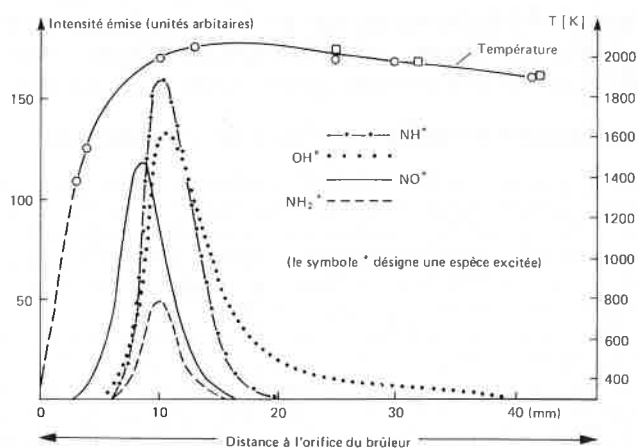


Figure 3c

Figures 3. Profils de température et de concentrations dans une flamme NH_3/O_2 (à 40 % de NH_3) sous 20 torrs et pour un débit de 80 cm^3 par seconde. Diamètre du brûleur : 8 cm. D'après la référence (6).

La figure 3a montre que les teneurs en molécules initiales NH_3 et O_2 diminuent à mesure que la distance au brûleur croît tandis que celles des molécules finales N_2 , H_2O et NO augmentent, ce qui n'a rien d'étonnant ; par contre l'apparition transitoire de N_2O n'a rien d'évident.

La figure 3b montre que NH apparaît avant OH . De plus en comparant les figures 3b et 3c on voit que OH^* (soit OH excité) disparaît bien avant OH dans son état fondamental.

Ce type de figures peut donner une foule de renseignements utiles pour la mise au point des brûleurs.

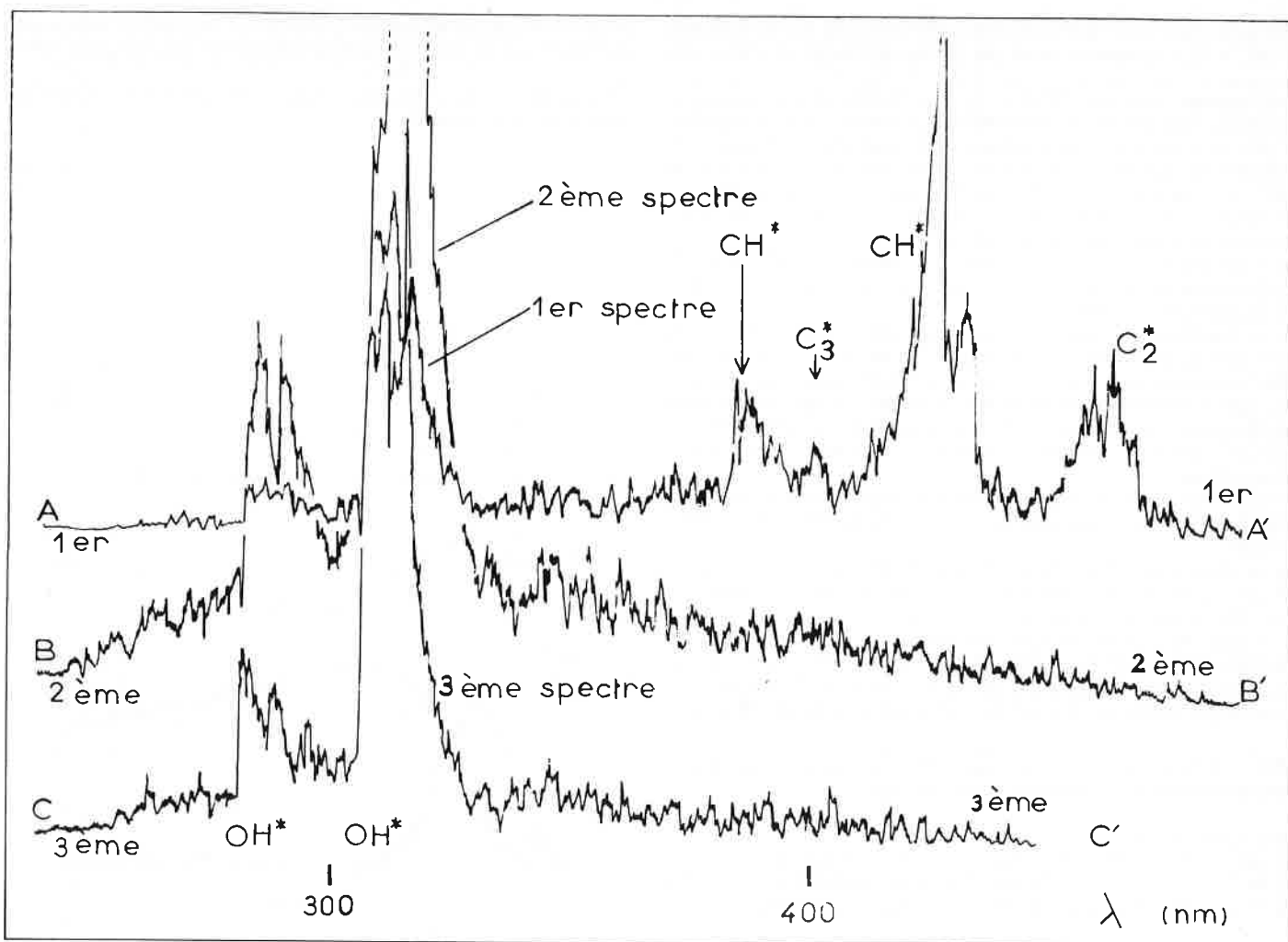


Figure 4. Émission lumineuse produite par la combustion du mélange $C_3H_8 + 2,5 O_2$, entre 250 et 450 nanomètres. Température initiale : 620 °C. Pression initiale : 74 torr.

Entre le premier et le deuxième spectre, on voit disparaître CH^* , C_2^* et C_3^* , mais non OH^* , qui lui est maximum sur le deuxième.

Phénomènes de pollution dus à la combustion

Pour ne produire qu'une pollution minimale, la combustion dans l'air des hydrocarbures ne devrait produire que CO_2 , H_2O et N_2 . Mais en fait, suivant la température, la turbulence, la durée de séjour des gaz dans les régions chaudes et la composition du mélange initial, pour ne citer que les facteurs principaux, il apparaît en outre des imbrûlés, des composés de craquage, des suies, des cétones, des oxydes d'azote, etc. La difficulté c'est que pour diminuer l'émission d'imbrûlés, il y a intérêt à faire brûler des mélanges contenant un excès d'air, ce qui fait croître la teneur en oxydes de l'azote. Le problème ne peut donc pas trouver une solution du jour au lendemain... Il est en outre compliqué par la présence d'impuretés dans le combustible lui-même : des composés soufrés dont la combustion donne SO_2 et SO_3 , dont les propriétés corrosives sont connues, et des composés azotés dont la combustion donne des oxydes de l'azote qui viennent se rajouter à ceux provenant de l'azote de l'air utilisé comme comburant. Tout cela sans compter un certain nombre de composés radioactifs dus à la présence de radioéléments dans les combustibles fossiles.

Il y a deux catégories principales d'imbrûlés solides : les *suies*, connues depuis longtemps, qui proviennent du craquage et de la combustion incomplète des combustibles hydrocarbonés et les « *cénosphères* », ce qui veut dire étymologiquement sphères creuses.

Laisant de côté le problème des suies, que tout le monde connaît au moins un peu, disons que les *cénosphères* sont de fines poussières, sinon tout à fait creuses du moins très poreuses, qui peuvent donc retomber très loin du lieu de leur naissance. Leur durée de vie dans l'air est donc très longue. Or, comme beaucoup de poussières

d'ailleurs, elles peuvent avoir des effets nocifs, ne serait-ce qu'un effet catalytique dans l'évolution en SO_3 , et donc en acide sulfurique, de SO_2 libéré par la combustion de composés soufrés. Le problème est devenu crucial quand, pour des raisons de politique énergétique on s'est mis à brûler dans les centrales thermiques des composés pétroliers de plus en plus lourds. Malheureusement les mécanismes conduisant à l'apparition des *cénosphères* sont encore mal connus, ce qui ne facilite pas la mise au point de remèdes. Néanmoins on pense que les *cénosphères* se font avant la combustion, au sein même de la phase liquide. Dans les gros brûleurs à combustible liquide on commence en effet, pour faciliter le brassage avec l'air, par pulvériser en fines gouttelettes le liquide utilisé. Sous l'effet de la chaleur, au sein de fines gouttelettes peuvent se produire à la fois des phénomènes de polymérisation et de déshydrogénation avec un évidement dû à la vaporisation brutale des fractions les plus volatiles. Le résidu de masse moléculaire élevée a ensuite peu de chance de brûler pendant son séjour dans la chambre de combustion.

Les composés azotés émis par combustion, soit NO , NO_2 , etc., sont souvent réunis sous la même formule NO_x . Ceux-ci ont deux origines principales : l'oxydation de l'azote de l'air comburant et celle des composés azotés qui peuvent se trouver dans le combustible. On a calculé, pour ce qui est du premier cas, que la quantité de NO produit par combustion du mélange stœchiométrique méthane-air sous la pression atmosphérique, devrait croître jusque vers 3 000 °C à mesure que la température du mélange croît, du moins à l'équilibre thermodynamique (8). Bien qu'en fait cet équilibre ne soit pas réalisé, en pratique plus la température de la combustion est élevée, plus la pollution par les oxydes de l'azote risque de croître. Quant à l'azote

combiné qui peut se trouver dans le combustible lui-même, il a tendance à donner des composés NO_x plus facilement encore que l'azote de l'air, au moins le plus souvent.

On conçoit que les recherches faites pour trouver des solutions ne soient pas faciles. Citons un exemple, à titre indicatif, relatif à la diminution des imbrûlés, pris dans un travail récent (9) réalisé au M.I.T. (et choisi parmi beaucoup d'autres...).

Dans la combustion du kérosène, pour une vitesse d'écoulement des gaz frais de 0,96 mètre par seconde, on voit (figure 5) que la masse des suies :

- passe par un maximum pour une certaine distance à l'orifice du brûleur (elles sont donc produites puis, en partie, brûlées),
- et qu'elle diminue (de la courbe 1 à la courbe 3 de la figure 5) quand on améliore le brassage du comburant et du combustible en agissant sur la pression de l'air dit « atomiseur » provoquant la dispersion du kérosène en fines gouttelettes.

Les mêmes conclusions sont valables pour les aromatiques polycycliques. De plus la masse de ces composés passe par un maximum, dans les cas étudiés, à des distances légèrement plus faibles que celles trouvées par la masse des suies. Cela va dans le sens de l'hypothèse que les suies dérivent pour une bonne part de certains aromatiques polycycliques.

Si la vitesse des gaz frais est plus élevée (figure 6), l'effet du brassage du comburant et du combustible est à la fois plus faible et plus complexe. Dans une certaine mesure, le premier cas, celui de la figure 5, est plus proche de celui du chauffage domestique et le second, toutes proportions gardées, de celui de la turbine à gaz. La turbine à gaz est moins sensible aux conditions de brassage et produit moins de suies, mais à grande vitesse peuvent se produire des phénomènes locaux d'extinction qui favorisent évidemment l'émission d'imbrûlés.

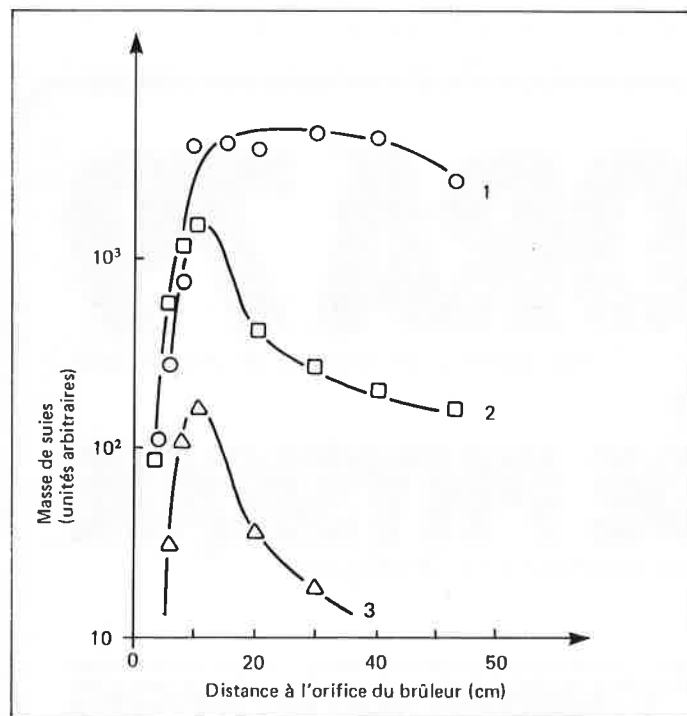


Figure 5. Masse de suies produites par la combustion d'un mélange stoechiométrique kérosène-air pour trois valeurs de la pression de l'air dit « atomiseur » (à peu près 5 % de l'air total), provoquant la division du kérosène en fines gouttelettes.

Courbe 1 : 184 kPa.

Courbe 2 : 205 kPa.

Courbe 3 : 239 kPa.

Vitesse d'écoulement des gaz frais : 0,96 m . s⁻¹ [d'après la référence (9)].

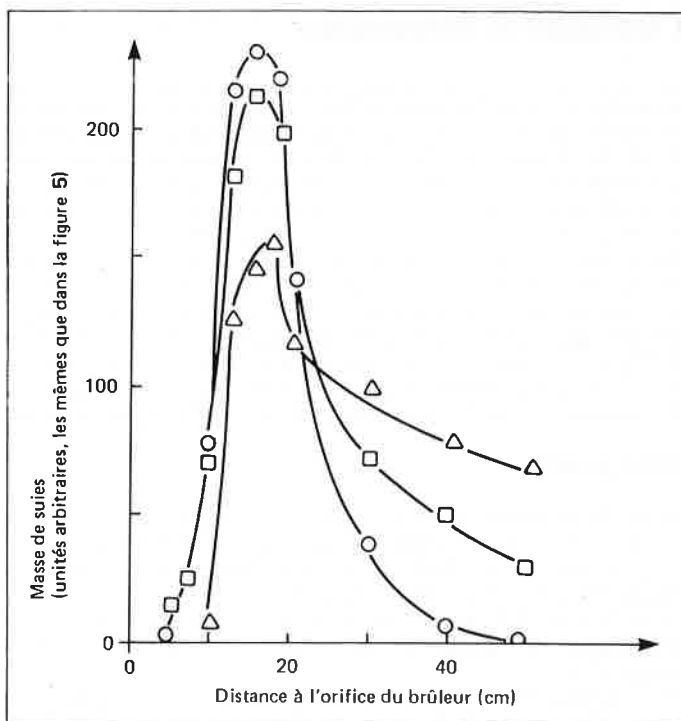


Figure 6. Même légende que dans la figure 5, mais vitesse d'écoulement des gaz frais est de 2,67 m . s⁻¹ [d'après la référence (9)].

Citons un second exemple, relatif celui-ci à l'émission d'oxydes de soufre et d'oxydes de l'azote (10).

On injecte un combustible « propre », c'est-à-dire non polluant, en aval de la zone de combustion primaire. On a réalisé des essais sur une flamme plate, stabilisée sur un brûleur type bec Méker assez conventionnel. On est de ce fait assez loin de la pratique industrielle, mais par contre on maîtrise mieux les principaux paramètres. Le combustible est du méthane auquel on ajoute pour le « salir » SO_2 ou NH_3 suivant les cas étudiés. On peut en outre faire une injection secondaire de combustible propre, CO ou CH_4 suivant les cas.

On a trouvé, du moins dans ces conditions, que sans injection secondaire de combustible propre le quotient SO_3/SO_2 croissait avec l'excès d'air mais que par contre il décroissait quand, par addition de SO_2 , on faisait croître la teneur en soufre du combustible primaire, c'est-à-dire à mesure qu'on le « salissait » par addition de SO_2 . L'injection secondaire de combustible propre, CO ou CH_4 , fait tendre vers zéro la quantité de SO_2 du mélange initial qui est convertie en SO_3 , dès que l'addition de combustible propre dépasse environ 150 %, en pourcentage de stœchiométrie, l'excès d'air dans la zone primaire.

En utilisant un combustible volontairement « sali » par addition de NH_3 on trouve de manière analogue que l'injection secondaire de combustible propre fait chuter la production d'oxydes d'azote. Quand le combustible propre est du méthane, la réduction est au mieux de 50 %. Mais en prenant NH_3 comme combustible primaire elle peut dépasser 90 %. Comme quoi, suivant les conditions, NH_3 peut être « sale », c'est-à-dire donnant des oxydes d'azote, ou « propre », c'est-à-dire n'en donnant pas.

Malheureusement ce procédé n'est applicable qu'aux brûleurs fonctionnant avec un excès d'air puisque l'injection de combustible propre requiert une certaine quantité de comburant pour en assurer la combustion.

Il y aurait encore beaucoup à dire sur ce sujet, surtout en ce qui concerne la combustion des matériaux spécialement polluants comme les polymères chlorés (PVC...), les ordures ménagères, etc. Il faut dans ce cas prévoir des systèmes compliqués de dépoussiéreurs, épurateurs, etc. que nous ne pouvons pas décrire ici. Quelquefois il y a intérêt à faire de savants mélanges de déchets polluants de manière à ce que les pollutions produites par les uns et les autres se détruisent mutuellement.

Conclusions et bibliographie

Les réactions de combustion sont expérimentalement les plus violentes et donc les plus difficiles à maîtriser. Au niveau de l'industrie, on caractérise les mélanges et les conditions expérimentales par les abaques de certains paramètres aisément mesurables mais qui n'ont pas en eux-mêmes de signification précise. Au niveau scientifique, ces réactions sont trop complexes pour être expliquées par un modèle simple universel car les phénomènes chimiques sont modulés par des phénomènes physiques tels que diffusion de matière, de chaleur, courants de convection, etc. Il apparaît des phénomènes de couplage entre la physique et la chimie du processus qui rendent illusoire toute approche purement physique ou purement chimique. C'est peut-être pour les avoir négligés que nous en savons encore si peu sur la combustion malgré l'ancienneté de son utilisation et sa généralisation dans bien des secteurs d'activité du monde moderne.

Bibliographie

- (1) H. W. Emmons, *Scientific American*, 1974, **231**, 21.
- (2) H. W. Emmons, *Journal of Heat Transfer*, 1973, p. 145.
- (3) B. Lewis et G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions in Gases*, Academic Press, New York, 1961.
- (4) D. H. Fine, P. Gray et R. Mackinven, *Proceedings of the 12th Int. Symposium on Combustion*, p. 545 (Combustion Institute, Pittsburgh, 1969).
- (5) T. Kinbara et K. Noda, *Proceedings of the 15th Int. Symposium on Combustion*, p. 993 (Combustion Institute, Pittsburgh, 1975).
- (6) D. I. Maclean et H. G. Wagner, *Proceedings of the 11th Int. Symposium on Combustion*, p. 871 (Combustion Institute, Pittsburgh, 1967).
- (7) Travail en cours.
- (8) P. J. Marteney, *Combustion Science and Technology*, 1970, **1**, 461.
- (9) G. P. Prado, M. L. Lee, R. A. Hites, D. P. Hoult et J. B. Howard, *Proceedings of the 16th Int. Symposium on Combustion*, p. 649 (Combustion Institute, Pittsburgh, 1976).

(10) J. O. L. Wendt, C. V. Sternling et M. A. Matovich, *Proceedings of the 14th Int. Symposium on Combustion*, p. 897 (Combustion Institute, Pittsburgh, 1973).

Pour en savoir plus

Ouvrages de base sur la combustion :

B. Lewis et G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions in Gases*; Academic Press, New York, 1961.

A. G. Gaydon et H. G. Wolphard, *Flames, their Structure, Radiation and Temperature*; Chapman and Hall, Londres, 1960.

A. van Tiggelen et coll., *Oxydations et combustions*, Éditions Technip, Paris, 1968.

Sur les mécanismes de la combustion :

V. N. Kondratiev, *Chemical Kinetics of Gas Reactions* (traduit du russe par J. M. Crabtree et S. N. Carruthers; Pergamon Press, Londres, 1964).

L. R. Sochet, *La cinétique des réactions en chaînes*; Dunod, Paris, 1971.

Sur les déflagrations :

P. Laffitte, *La propagation des flammes dans les mélanges gazeux : les déflagrations*; Hermann, Paris, 1939.

Sur les explosifs solides :

J. Berger et J. Viard, *Physique des explosifs solides*; Dunod, Paris, 1962.

Sur la physique et la chimie de la combustion :

G. de Soete et A. Feugier, *Aspects physiques et chimiques de la combustion*; Éditions Technip, Paris, 1976.

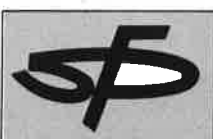
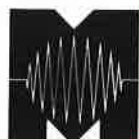
MESUCORA 79

mesure • contrôle • régulation • automatisation • ingénierie • informatique industrielle

et

EXPOSITION DE PHYSIQUE

recherche • appareillage et instrumentation scientifiques



10-15 DECEMBRE 1979 - PARIS

PARC DES EXPOSITIONS - PORTE DE VERSAILLES • 9h-18h

en 1979, seules expositions européennes dans ces secteurs

même lieu, mêmes dates :



ÉQUIPEMENT ÉLECTRIQUE

Renseignements : SEPIC - 40, rue du Colisée 75381 PARIS Cedex 08 - Tél. : (1) 256.38.94
Télex Sepic 640450 F