



Programme européen de formation des formateurs pour les intervenants

Cours 2

Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

NIVEAU I

Pompier

Les informations contenues dans ce cours sont destinées au niveau de **pompier** et plus.

Ce sujet est également disponible au niveau IV (Officier spécialisé)

Ce cours fait partie d'un ensemble de documents de formation comprenant des supports de niveaux I à IV :

Pompier, commandant d'équipe, commandant d'incident et officier spécialisé.
Veuillez consulter l'introduction du cours concernant les compétences et les attentes en matière d'apprentissage.

Remarque : Ces supports sont la propriété du Consortium HyResponder et doivent être mentionnés en conséquence. Les résultats de HyResponse ont été utilisés comme base.

Clause de non-responsabilité

Malgré le soin apporté à la préparation de ce document, la clause de non-responsabilité suivante s'applique : les informations contenues dans ce document sont fournies telles quelles et aucune garantie n'est donnée quant à leur adéquation à un usage particulier. L'utilisateur utilise ces informations à ses seuls risques et périls.

Le document ne reflète que le point de vue de ses auteurs. La FCH JU et l'Union européenne ne sont pas responsables de l'usage qui pourrait être fait des informations qu'il contient.

Remerciements

Le projet a reçu un financement de Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) dans le cadre de la convention de subvention n° 875089. Le JU bénéficie du soutien du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne et des pays suivants : Royaume-Uni, France, Autriche, Belgique, Espagne, Allemagne, Italie, République tchèque, Suisse, Norvège.

Résumé

Ce cours présente les propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité. Les avantages de l'hydrogène par rapport aux carburants traditionnels à base d'hydrocarbures sont très clairs :

- Il ne produit pas d'émissions de CO₂ pendant la combustion ;
- L'hydrogène est capable de produire plus d'énergie par unité de masse ;
- Il peut être produit à partir d'une série de sources renouvelables telles que le vent, le soleil, les marées et l'énergie hydraulique.

Du point de vue de la sécurité, l'hydrogène n'est ni plus ni moins dangereux que les autres carburants, mais il est différent. Cette différence réside dans ses propriétés physiques spécifiques et ses caractéristiques de combustion. Les premiers intervenants, mais aussi le grand public, doivent connaître ces propriétés, car elles permettent de mieux appréhender le potentiel de danger de l'hydrogène. Par exemple, les fuites d'hydrogène sont difficiles à détecter par les sens humains car il est incolore, inodore et insipide. L'hydrogène a une flamme invisible lorsqu'il brûle dans une atmosphère propre. Il est sujet aux fuites et les incendies d'hydrogène peuvent dégénérer en explosions. Néanmoins, le principal atout de l'hydrogène en matière de sécurité est sa flottabilité, la plus élevée parmi les autres gaz, qui lui permet de s'écouler hors du lieu d'un incident/accident et de se mélanger à l'air à des niveaux de concentration sûrs.

Ce cours met en relation les caractéristiques structurelles, physiques, chimiques, d'allumage, de combustion et autres de l'hydrogène avec une série de considérations de sécurité. Il compare également les principaux paramètres de l'hydrogène à ceux des combustibles traditionnels, actuellement utilisés.

Ce cours a été développé sur la base des cours originaux issus du projet européen HyResponse (<http://www.hyresponse.eu>).

Mots clés

Flottabilité, allumage, combustion, limite d'inflammabilité, détonation.

Table des matières

Résumé.....	3
Mots clés.....	3
1. Public cible	5
1.1 Description du rôle : Pompier	5
1.2 Niveau de compétence : Pompier.....	5
1.3 Prérequis : Pompier	5
2. Introduction et objectifs	5
3. Les différentes formes d'hydrogène	7
3.1 L'hydrogène atomique et moléculaire	7
3.2 Formes gazeuses, liquéfiées et solides de l'hydrogène.....	8
4. Propriétés physiques de l'hydrogène.....	11
4.1 La flottabilité de l'hydrogène comme atout pour la sécurité	11
4.2 Propriétés d'inflammabilité.....	12
4.3 Rayonnement de la flamme.....	14
4.4 Limites de détonabilité.....	15
5. Comparaison de l'hydrogène avec d'autres combustibles	15
Références.....	20

1. Public cible

Les informations contenues dans ce cours sont destinées au NIVEAU 1 : Pompier. Des cours sont également disponibles aux niveaux II, III et IV : commandant d'équipe, commandant d'intervention et officier spécialisé.

La description du rôle, le niveau de compétence et les attentes en matière d'apprentissage supposés au niveau du commandant d'équipage sont décrits ci-dessous.

1.1 Description du rôle : Pompier

Un pompier est responsable et doit être capable d'effectuer des opérations en toute sécurité avec un équipement de protection individuelle, y compris un appareil respiratoire, en utilisant l'équipement fourni, comme des véhicules, des échelles, des tuyaux, des extincteurs, des outils de communication et de sauvetage, dans toutes les conditions climatiques dans des zones et dans des situations d'urgence dont on peut raisonnablement prévoir qu'elles nécessitent une intervention.

1.2 Niveau de compétence : Pompier

Formés à l'utilisation sûre et correcte des EPI, des Appareils Respiratoires et des autres équipements qu'ils sont censés utiliser, les premiers intervenants doivent être soutenus par des connaissances et des pratiques appropriées. Les comportements qui assureront leur sécurité et celle des autres collègues doivent être décrits par des Procédures Opérationnelles Normalisées (PON). La capacité pratique d'évaluer de manière dynamique les risques pour sa propre sécurité et celle des autres est requise.

1.3 Prérequis : Pompier

CEC¹ de niveau 2 : Connaissance factuelle de base d'un domaine de travail ou d'étude. Compétences cognitives et pratiques de base requises pour utiliser les informations pertinentes afin d'effectuer des tâches et de résoudre des problèmes courants en utilisant des règles et des outils simples : travailler ou étudier sous supervision avec une certaine autonomie.

2. Introduction et objectifs

L'hydrogène, en tant que nouveau vecteur énergétique, présente de nombreux avantages par rapport aux carburants traditionnels à base d'hydrocarbures. Il est économe en énergie, respectueux de l'environnement et peut être obtenu à partir de sources renouvelables. Potentiellement, à l'avenir, il peut résoudre de nombreux problèmes écologiques et de sécurité énergétique. Depuis plus d'un siècle, l'hydrogène est produit et utilisé avec un haut niveau de sécurité à des fins commerciales et industrielles [1]. Cependant, l'utilisation plus large des technologies des Piles à Combustible et de l'Hydrogène (PCH) au grand public (et pas

¹ Cadre Européen des Certifications (CEC), ou European Qualifications Framework (EQF)

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

seulement par des professionnels qualifiés) nécessitera une nouvelle culture de la sécurité, des stratégies de sécurité innovantes et des solutions techniques révolutionnaires. Pour y parvenir, les premiers intervenants, les ingénieurs, les concepteurs, le personnel opérationnel, etc. doivent être conscients de tous les dangers spécifiques liés à la manipulation et à l'utilisation des systèmes de piles à combustible et d'hydrogène. Il est intéressant de noter que la plupart des dangers de l'hydrogène sont directement liés à ses propriétés. Par conséquent, la connaissance des propriétés physiques et chimiques générales, ainsi que des caractéristiques d'inflammabilité et d'ignition de l'hydrogène doit être accessible aux intervenants.

L'objectif de ce cours est de fournir aux intervenants une compréhension critique des propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité. Les intervenants doivent comprendre que l'hydrogène possède un ensemble spécifique de propriétés et de caractéristiques qui le rendent différent des vecteurs énergétiques fossiles tels que le Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL), le Gaz Naturel Comprimé (GNC) et les hydrocarbures. Ce cours examine l'effet de la structure atomique et moléculaire de l'hydrogène sur les aspects de sécurité de son stockage (par exemple, les effets thermiques de la conversion de l'hydrogène ortho-para). Ce cours aborde également les considérations de sécurité liées aux trois différents états d'agrégation de l'hydrogène : gaz, liquide et neige fondante appelé slush hydrogen en anglais. Il est important que les intervenants reconnaissent le fait que l'hydrogène gazeux est inodore, incolore et insipide, et que les fuites potentielles ne peuvent donc pas être détectées par les sens humains. L'utilisation d'odorants spéciaux (comme ceux utilisés pour le gaz naturel) n'est pas acceptable pour les systèmes à hydrogène car ils peuvent contaminer les piles à combustible [1]. Les dangers associés au processus de liquéfaction et au stockage/distribution/manipulation de l'hydrogène liquide sont couverts dans ce cours ainsi que de manière plus détaillée dans le cours 5 - Hydrogène liquide.

Le principal atout de l'hydrogène en matière de sécurité est sa flottabilité, qui est la plus élevée sur Terre. De plus, dans ce cours, la densité, la diffusivité, la viscosité, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et le rapport de chaleur spécifique de la vapeur d'hydrogène, ainsi que d'autres paramètres, sont comparés à ceux des combustibles traditionnels. Les intervenants, au cours de ce cours, apprendront les principales caractéristiques d'inflammabilité, les paramètres d'allumage, les limites de détonabilité des mélanges hydrogène-air et hydrogène-oxygène. Les propriétés susmentionnées sont présentées à titre de comparaison avec d'autres combustibles connus. La connaissance de certaines caractéristiques telles que la visibilité de la flamme, la température d'auto-inflammation, les effets des diluants et des inhibiteurs sur la plage d'inflammabilité, la température adiabatique de la flamme, le rayonnement thermique des flammes, les limites d'extinction et de soufflage sera très utile à ceux qui seront directement confrontés aux incendies d'hydrogène ou qui les éteindront. Les dangers physiologiques (pour la santé) de l'hydrogène, bien qu'ils soient mentionnés dans le présent exposé, seront abordés en détail dans les exposés suivants. Il est conclu que les

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

problèmes de sécurité des systèmes à hydrogène ne sont pas plus graves, mais différents de ceux des combustibles actuellement utilisés [2].

A la fin de ce cours, les intervenants seront en mesure de :

- Comprendre l'effet de la structure atomique et moléculaire sur les considérations de sécurité pour le stockage et la manipulation de l'hydrogène
- Interpréter le diagramme de phase de l'hydrogène et identifier ses trois états d'agrégation
- Reconnaître les dangers physiologiques associés à l'hydrogène gazeux, GH_2 , (asphyxie) et à l'hydrogène liquéfié, LH_2 , (brûlures cryogéniques, engelures, hypothermie, lésions pulmonaires dues à l'inhalation de vapeurs froides)
- Relier la faible densité de vapeur du GH_2 à la flottabilité comme principal atout de sécurité
- Expliquer le processus de combustion de l'hydrogène et ses principales caractéristiques
- Indiquer les concentrations stœchiométriques et la plage d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air et hydrogène-oxygène
- Expliquer l'effet de différents facteurs (température, pression, direction de la propagation de la flamme, diluants et inhibiteurs, etc.) sur l'inflammabilité de l'hydrogène
- Définir les principales propriétés d'allumage : énergie minimale d'inflammation, température d'auto-inflammation, température de flamme adiabatique, point d'éclair, écart de sécurité expérimental minimal, vitesse de combustion laminaire
- Comparer les limites de détonabilité de l'hydrogène à celles des combustibles courants et à la gamme d'inflammabilité de l'hydrogène
- Décrire les paramètres d'extinction des micro-flammes et des flammes d'hydrogène (distance d'extinction, écart d'extinction, limites d'extinction, limites d'explosion)
- Relier les propriétés physiques, chimiques, d'inflammation et de combustion aux dangers/phénomènes dangereux de l'hydrogène (fuites, incendies, explosions)
- Expliquer les différences (et les similitudes) des propriétés physiques/caractéristiques de combustion/paramètres d'allumage entre l'hydrogène et les carburants courants.

3. Les différentes formes d'hydrogène

3.1 L'hydrogène atomique et moléculaire

Le numéro atomique de l'hydrogène (H) dans le tableau périodique est 1, et sa masse atomique est 1,008 (approximation de quatre chiffres) [3].

3.2 Formes gazeuses, liquéfiées et solides de l'hydrogène

À température et pression standards (TPS²), l'hydrogène est un gaz incolore, inodore et insipide. C'est pourquoi ses fuites sont difficiles à détecter par les sens humains. Malheureusement, des composés tels que les mercaptans (normalement utilisés comme substances odorantes pour détecter les fuites de gaz naturel) ne peuvent pas être ajoutés aux systèmes à hydrogène car ils contamineraient ("empoisonneraient") les piles à combustible. En outre, en raison de la taille plus petite des molécules d'hydrogène par rapport à celles des odorants connus, l'hydrogène peut migrer/fluier par des ouvertures dont la taille n'est pas suffisante pour laisser passer les odorants. L'hydrogène a tendance à s'éloigner de la source de la fuite plus rapidement que les substances odorantes en raison de sa flottabilité et de son coefficient de dispersion élevé. L'hydrogène est un composé non toxique, non corrosif et inflammable. Cependant, l'hydrogène peut provoquer l'asphyxie en diluant l'oxygène de l'air en dessous des niveaux de concentration nécessaires à la vie. C'est le plus léger de tous les gaz connus. L'hydrogène gazeux (GH₂) est 14 fois plus léger que l'air, ce qui signifie qu'il s'élève et se diffuse rapidement lorsqu'il est libéré dans l'air. L'hydrogène est largement utilisé comme agent réducteur dans une série de procédés chimiques. Bien que l'hydrogène soit non corrosif et non réactif dans des conditions normales, il est capable de réduire la résistance mécanique de certains matériaux par une variété de processus d'interaction communément appelés fragilisation par l'hydrogène.

L'hydrogène liquide (LH₂) est un liquide incolore, inodore, non corrosif et peu réactif. C'est un fluide cryogénique (remarque : les fluides dont la température est inférieure à -73 °C sont dits cryogéniques) [3]. Toute projection d'hydrogène liquide sur la peau ou dans les yeux peut provoquer de graves brûlures par gelure ou hypothermie. Le LH₂ bouillira rapidement ou se transformera en gaz s'il est exposé ou déversé dans un environnement à température normale. Le réchauffement du LH₂ à la température ambiante peut entraîner des pressions très élevées dans les espaces confinés. Veuillez noter que l'inhalation de vapeurs froides peut entraîner une gêne respiratoire et, à terme, l'asphyxie.

Le rapport volumétrique entre le LH₂ et le GH₂ est de 1:848. Le LH₂ se dilate environ 850 fois lors de sa conversion en gaz à température et pression standards (TPS), il est donc stocké à des pressions relativement basses dans des conteneurs à double paroi, isolés sous vide et équipés de disques d'éclatement, d'évents et de dispositifs de décharge de pression (PRD - Pressure Relief Device). Il a la plus faible densité de tous les gaz liquéfiés. Contrairement au propane, la compression de l'hydrogène gazeux ne le liquéfie pas. Par conséquent, la phase LH₂ est absente des réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux et, en cas d'incendie, le risque d'explosion de vapeur en expansion de liquide en ébullition (BLEVE) est absent [7]. Les réservoirs de stockage de GH₂ sont également équipés de PRD pour permettre une évacuation

² Température et Pression Standards (TPS) : standard temperature and pressure

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

contrôlée de l'hydrogène gazeux. Ce point sera abordé plus en détail dans le cours sur la sécurité du stockage de l'hydrogène.

Le diagramme de phase de l'hydrogène est présenté dans la Figure 1. Il y a trois courbes sur le diagramme de phase de l'hydrogène. Une courbe montre le changement de la température d'ébullition (ou de condensation pour la transition de phase opposée) avec la pression ; une autre courbe donne le changement de la température de fusion (ou de congélation) avec la pression, et la troisième indique les pressions et les températures pour le processus de sublimation. Le processus de condensation est également connu sous le nom de liquéfaction [3].

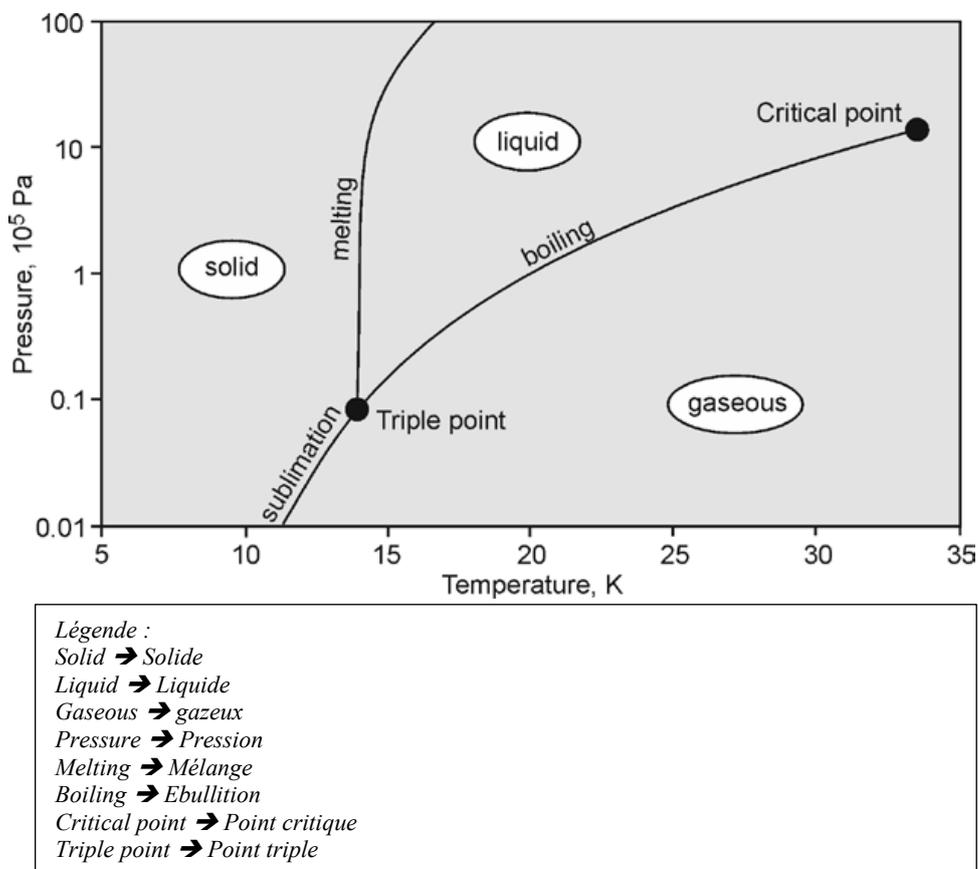


Figure 1 Diagramme de phase de l'hydrogène [3]

L'hydrogène peut exister sous forme gazeuse, liquide ou en suspension. L'hydrogène liquide est un mélange d'hydrogène solide et liquide à la température du point triple. La transition entre les phases gazeuse, liquide et solide de l'hydrogène est dominée par les basses températures.

Le LH₂ a une densité de 70,78 kg/m³, ce qui est environ 14 fois moins dense que l'eau : la gravité spécifique du LH₂ est de 0,071 contre 1 pour l'eau. La densité plus élevée de la vapeur d'hydrogène saturée à basse température peut provoquer l'écoulement horizontal ou même descendant du nuage d'hydrogène dès sa libération en cas de déversement ou de fuite de LH₂, ou en cas d'évacuation de gaz à une température inférieure à 193 K [8]. Ces faits doivent être

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

pris en compte par les premiers intervenants lors de leur intervention sur le lieu d'un accident [3].

Un problème de sécurité important lié à l'utilisation du LH₂ est que tous les gaz, à l'exception de l'hélium, seront condensés et solidifiés à une température aussi basse (s'ils y sont exposés). Les fuites d'air ou d'autres gaz directement exposés à l'hydrogène liquide peuvent entraîner plusieurs dangers [6]. Les gaz solidifiés peuvent boucher les tuyaux, les orifices et bloquer les vannes en raison de la formation de glace. Dans un processus connu sous le nom de cryopompage, la réduction du volume des gaz condensés peut créer un vide qui peut aspirer encore plus de gaz, par exemple un oxydant comme l'oxygène de l'air. De grandes quantités de matériaux condensés ou solidifiés peuvent s'accumuler et déplacer le LH₂ si la fuite persiste pendant de longues périodes. À un moment donné, si le système est réchauffé pour la maintenance, ces matériaux solidifiés se vaporisent, ce qui peut entraîner des pressions élevées ou la formation de mélanges explosifs. Ces autres gaz peuvent également transporter de la chaleur dans l'hydrogène liquide et provoquer des pertes par évaporation accrues ou une augmentation "inattendue" de la pression [3].

L'hydrogène liquide est généralement transféré dans des conduites isolées sous vide. Toutefois, lorsque l'hydrogène froid circule dans des tubes dont l'isolation thermique est insuffisante, il peut facilement refroidir le système en dessous de 90 K, de sorte que l'air condensé peut contenir jusqu'à 52 % d'oxygène (le NBP³ de l'azote est de 77,36 K, le NBP de l'oxygène est de 90,15 K, le NBP du dioxyde de carbone est de 216,6 K). Le condensat liquide a l'aspect et le comportement de l'eau. Ce condensat enrichi en oxygène augmente l'inflammabilité des matériaux et fait en sorte que les matériaux, qui ne sont normalement pas inflammables, brûlent. C'est le cas, par exemple, des revêtements routiers bitumineux. Ce problème est particulièrement préoccupant lors du transfert de grandes quantités d'hydrogène. Si une pièce d'équipement ne peut pas être correctement isolée, la zone située en dessous doit être exempte de toute matière organique [3]. L'enrichissement en oxygène peut augmenter l'inflammabilité et même conduire à la formation de composés sensibles aux chocs. Si une particule enrichie en oxygène contamine l'hydrogène cryogénique, ce mélange peut même exploser. Les réservoirs contenant du LH₂ doivent être périodiquement réchauffés et purgés pour maintenir la teneur en oxygène accumulée dans le réservoir en dessous de 2 % [6]. Il convient d'être prudent si le dioxyde de carbone est utilisé comme gaz de purge. Il peut être difficile d'éliminer tout le dioxyde de carbone des points bas du système où le gaz peut s'accumuler [3].

Bien qu'un courant électrique puisse passer à travers LH₂, ce courant peut être expliqué en termes de porteurs de charge formés par le rayonnement de fond. Ainsi, la capacité de transport du courant est faible et plus ou moins indépendante de la tension imposée. Des études ont

³ NBP : Normal Boiling Point → Point d'Ébullition Normal

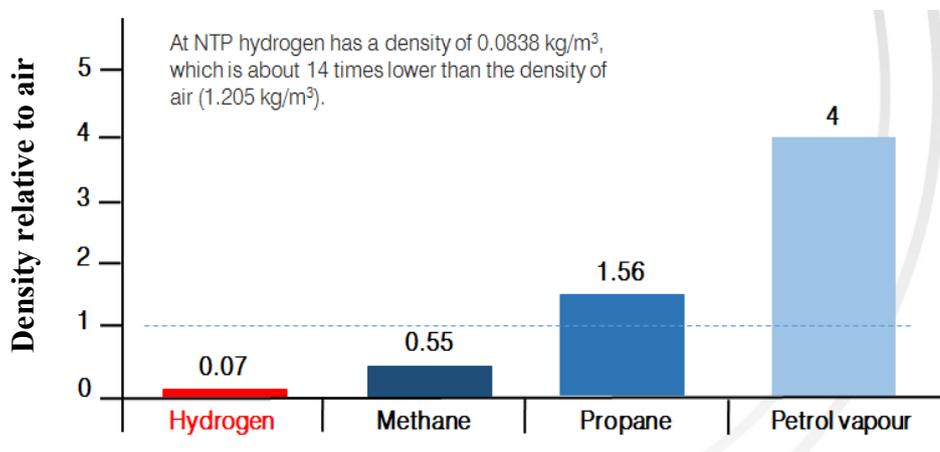
Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

montré que l'accumulation de charges électriques dans le LH₂ de haute pureté qui circule n'est pas un problème majeur [8].

4. Propriétés physiques de l'hydrogène

4.1 La flottabilité de l'hydrogène comme atout pour la sécurité

L'hydrogène gazeux a une densité de 0,0838 kg/m³ (à TPN), ce qui est plus de 14 fois inférieur à celle de l'air (1,205 kg/m³) dans les mêmes conditions. Les gravités spécifiques de l'hydrogène et de l'air au TPN sont respectivement de 0,07 et 1,0 (Figure 2). Par conséquent, l'hydrogène gazeux est plus léger que l'air et, dans les conditions ambiantes, il s'élèvera et se dispersera dans un environnement ouvert [7]. Quant aux autres combustibles, le propane et la vapeur d'essence sont plus lourds que l'air, tandis que le méthane, c'est-à-dire le gaz naturel, est 2 fois plus léger que l'air mais presque 8 fois plus lourd que l'hydrogène.



Légende :

Petrol vapour → Vapeur de d'essence

Density relative to air → Densité par rapport à l'air

At NTP hydrogen has a density of 0,0838 kg/m³, which is about 14 times lower than the density of air (1,205 kg/m³) →

A température et pression standards (TPS), l'hydrogène a une densité de 0,0838 kg/m³, ce qui est environ 14 fois inférieur à la densité de l'air (1 205 kg/m³).

Figure 2 Densités par rapport à l'air pour l'hydrogène et d'autres combustibles courants

Ainsi, la faible densité de vapeur de l'hydrogène fait que ce gaz est très flottant par rapport aux autres composés. En fait, l'hydrogène a la flottabilité la plus élevée sur Terre. C'est le principal atout de l'hydrogène en matière de sécurité, c'est-à-dire qu'en cas de rejet d'hydrogène, il s'élèvera et se dispersera rapidement. Les conséquences indésirables des rejets d'hydrogène dans l'atmosphère ouverte et dans les espaces partiellement confinés (sans accumulation d'hydrogène) sont considérablement réduites par la flottabilité [3]. Les combustibles à base d'hydrocarbures plus lourds sont capables de former des nuages combustibles assez importants, comme dans les cas des explosions désastreuses de Flixborough, 1974 [9] et de Buncefield, 2005 [10]. Dans de nombreuses situations réelles, les hydrocarbures peuvent présenter des risques d'incendie et d'explosion plus graves que l'hydrogène.

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

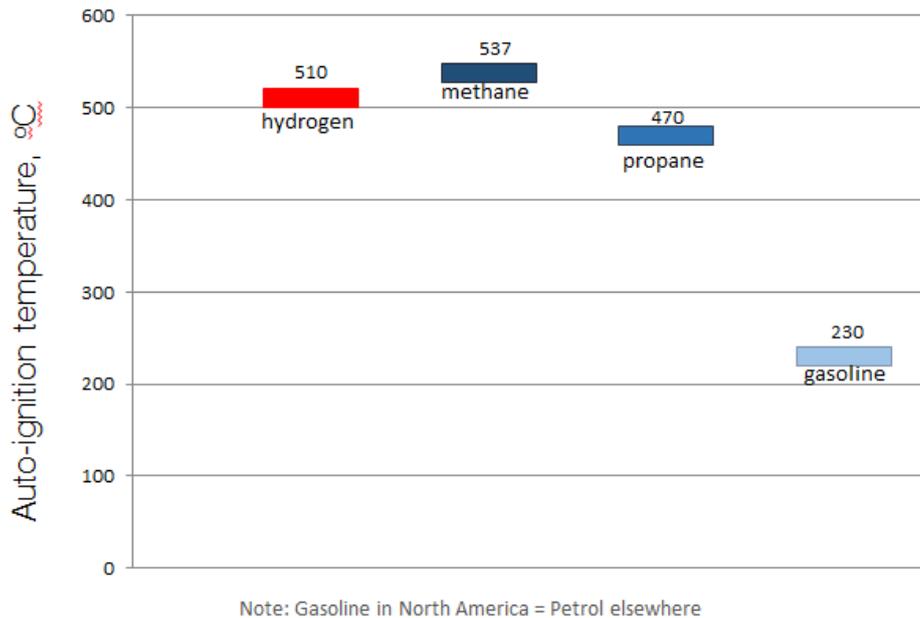
L'hydrogène pur a une flottabilité positive au-dessus de la température de 22 K, c'est-à-dire sur presque toute la plage de température de son état gazeux [4].

4.2 Propriétés d'inflammabilité

L'hydrogène s'enflamme très facilement [5]. Les sources d'inflammation potentielles comprennent les étincelles mécaniques produites par les vannes qui se ferment rapidement, les décharges électrostatiques dans les filtres à particules non mis à la terre, les étincelles produites par les équipements électriques, les particules de catalyseur, les équipements de chauffage, les éclairs à proximité de la cheminée, etc. Par conséquent, les sources d'inflammation doivent être éliminées ou isolées de manière appropriée et toutes les opérations doivent être menées comme si des sources d'inflammation imprévues pouvaient se produire [3].

La *température d'auto-inflammation* est la température minimale requise pour initier la réaction de combustion du mélange combustible-oxydant en l'absence d'une source d'inflammation externe. La température d'auto-inflammation standard de l'hydrogène dans l'air est supérieure à 510°C [14]. Elle est relativement élevée par rapport aux hydrocarbures présentant de longues structures moléculaires. Cependant, elle peut être abaissée par des surfaces catalytiques. Des objets dont la température est comprise entre 500 et 580°C peuvent enflammer des mélanges hydrogène-air ou hydrogène-oxygène à la pression atmosphérique. Des objets nettement plus froids, d'une température d'environ 320°C, peuvent provoquer une inflammation en cas de contact prolongé à une pression inférieure à la pression atmosphérique [5]. La température d'inflammation d'un jet d'air chaud est de 670°C [4]. La température rapportée dépend fortement du système, et les valeurs choisies pour la comparaison ne doivent être appliquées qu'à des systèmes similaires. Comme le montre la Figure 3, l'hydrogène, le propane et le gaz naturel (c'est-à-dire le méthane) ont des valeurs de température d'auto-inflammation presque similaires. Ces trois combustibles ont des températures d'auto-inflammation qui sont au moins deux fois plus élevées que la température d'auto-inflammation de la vapeur d'essence [7].

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité



Légende :
 Gasoline → Essence
 Auto-ignition température → Température d'auto-inflammation
 Note : Gasoline in North America = Petrol elsewhere → Note : Essence en Amérique du Nord = Essence ailleurs

Figure 3 Les températures d'auto-inflammation, basées sur les données publiées dans [3], de l'hydrogène et d'autres combustibles

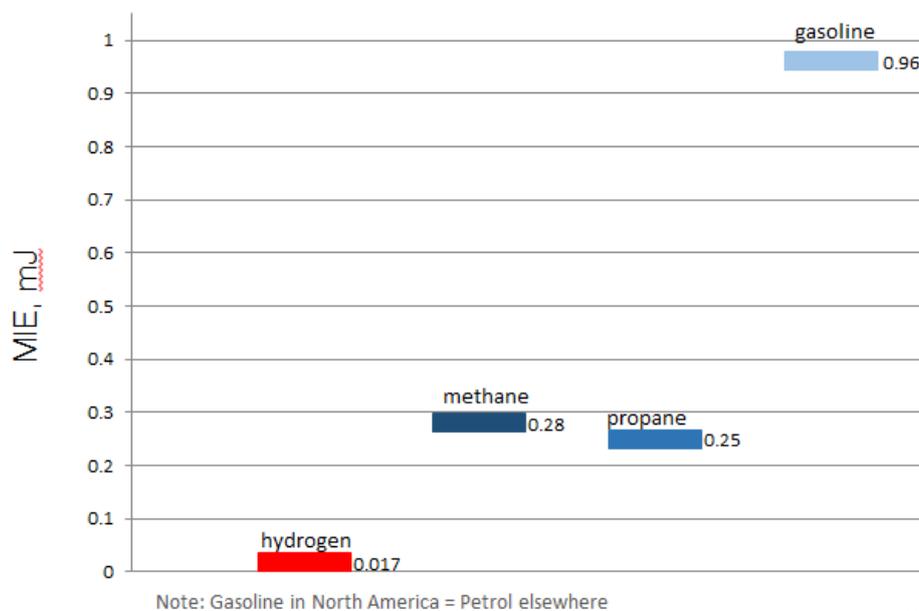


Figure 4 Valeurs de l'Énergie Minimale d'Inflammation (MIE = Minimum ignition energy), basées sur les données publiées dans [3], pour l'hydrogène et les autres combustibles

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

L'Énergie Minimale d'Inflammation (MIE = *Minimum Ignition Energy*) des gaz et vapeurs inflammables est la valeur minimale de l'énergie électrique, stockée dans le circuit de décharge avec une perte aussi faible que possible dans les conducteurs, qui (lors de la décharge à travers un éclateur) enflamme juste le mélange au repos dans la composition la plus inflammable [3]. Une faible étincelle provoquée par la décharge d'électricité statique d'un corps humain peut être suffisante pour enflammer n'importe lequel des combustibles présentés ci-dessous sur la Figure 4.

Le *point d'éclair* est la température la plus basse à laquelle le combustible produit suffisamment de vapeurs à sa surface pour former un mélange inflammable avec l'air [3]. Les températures du point d'éclair de l'hydrogène et d'autres combustibles courants, tirées de [3][14], sont résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1 Points d'éclair de l'hydrogène et d'autres combustibles courants

	Hydrogène	Méthane	Propane	Essence	Diesel
Point éclair, °C	-253	-188	-96	-(11-45)	37-110

La *distance de sécurité maximale expérimentale* des gaz et vapeurs inflammables est la valeur la plus faible de la distance de sécurité mesurée, conformément à la norme IEC 60079-1-1 (2002), en faisant varier la composition du mélange. L'intervalle de sécurité est la largeur (déterminée avec une longueur d'intervalle de 25 mm) à laquelle, dans le cas d'une composition de mélange donnée, un retour de flamme ne se produit pas [3].

La *température de la flamme* pour 19,6 % en volume d'hydrogène dans l'air a été mesurée à 2 318 K [20]. Un danger évident résultant de cette propriété est la brûlure grave des personnes directement exposées aux flammes d'hydrogène. La température maximale de la flamme d'hydrogène est de 2 400 K [8].

4.3 Rayonnement de la flamme

L'hydrogène brûle avec des flammes d'un bleu très pâle et n'émet ni lumière visible en journée (car le rayonnement solaire peut neutraliser la visibilité de la flamme d'hydrogène) ni fumée (il ne produit que de l'eau lorsqu'il brûle dans l'air), à moins que des particules de sodium ou de poussière ne soient entraînées et brûlées avec le mélange combustible. Par rapport à la combustion des hydrocarbures, les flammes d'hydrogène dégagent beaucoup moins de chaleur. L'homme ne ressent donc cette chaleur que lorsqu'il entre en contact direct avec la flamme. Un incendie d'hydrogène peut passer inaperçu et se propager en dépit de toute surveillance directe par les personnes se trouvant dans les zones où l'hydrogène peut fuir, se déverser ou s'accumuler et former des mélanges potentiellement combustibles. Par conséquent, les flux de

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

chaleur convective et radiative sont des paramètres importants et doivent être évalués pour la protection de la vie, des biens et de l'environnement.

4.4 Limites de détonabilité

La détonation est le pire scénario d'un accident impliquant de l'hydrogène. L'hydrogène a une plage de détonabilité plus large que les autres combustibles (Figure 5). Le diagramme montre les limites supérieures et inférieures de détonation pour quatre combustibles [6].

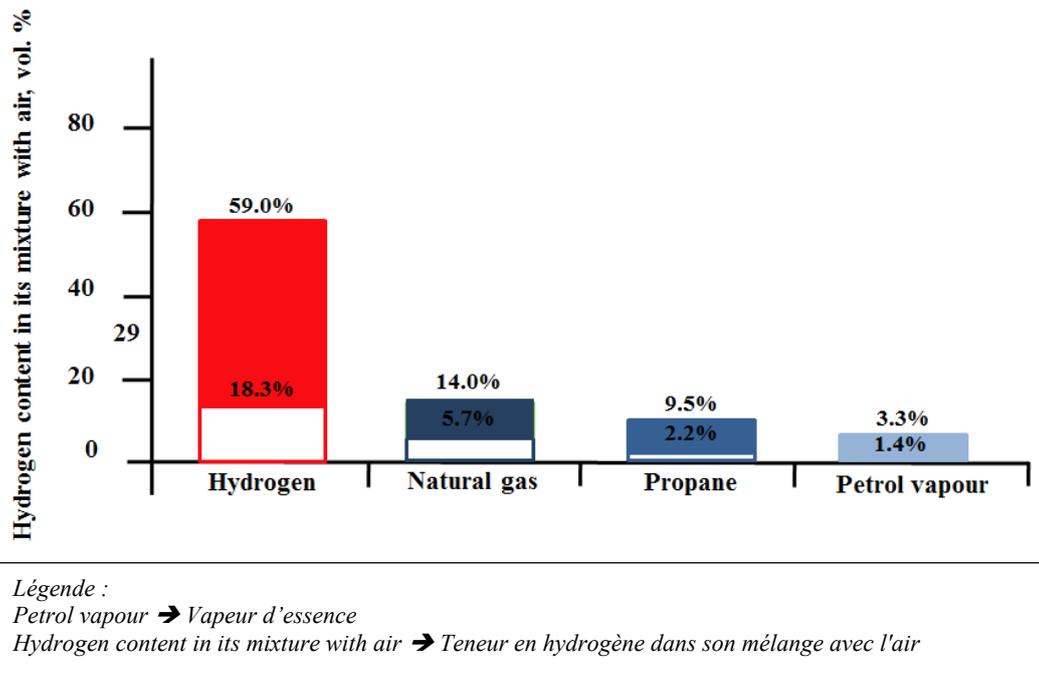


Figure 5 Plage de détonabilité selon les données publiées dans [6] pour l'hydrogène et d'autres combustibles courants

La plage de détonabilité mentionnée dans le rapport technique [6] se situe entre 18 et 59 % en volume d'hydrogène dans l'air. Cette plage est plus étroite que la plage d'inflammabilité de 4 à 75 % en volume, mais elle reste dans cette plage. La plage de détonation de 13-70 % en volume est reportée pour les mélanges hydrogène-air dans un tube de 43 cm de diamètre [23]. Une limite inférieure de détonabilité de 12,5 % en volume a été observée dans l'installation russe d'essai de détonation à grande échelle RUT [3]. La plage de détonabilité la plus large pour l'hydrogène dans l'air, 11-59 % en volume, est recommandée par Alcock et al [13].

5. Comparaison de l'hydrogène avec d'autres combustibles

L'hydrogène n'est ni plus ni moins dangereux qu'un autre carburant conventionnel. L'hydrogène est un combustible inhabituel. Il possède un ensemble unique de caractéristiques qui diffèrent des autres combustibles connus. Et il résulte des matériaux discutés plus tôt dans ce cours que les fuites d'hydrogène favorisent la combustion à des débits beaucoup plus faibles que les fuites d'autres combustibles [27]. Les flammes d'hydrogène sont les plus faibles de tous les

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

combustibles, et les limites de soufflage de son débit massique sont plus élevées que celles du méthane et du propane. Les flammes d'hydrogène provoquent une corrosion beaucoup plus rapide que les flammes de méthane lorsqu'elles touchent des échantillons d'aluminium, d'acier inoxydable et de fibres de carbure de silicium [31]. Le débit volumétrique de l'hydrogène à travers un même chemin de fuite, à la même pression d'alimentation, s'est avéré être significativement plus élevé que celui du méthane et du propane [36]. L'hydrogène a les valeurs les plus faibles de masse moléculaire, de densité et de viscosité. La conductivité thermique de l'hydrogène est significativement plus élevée que celle des autres gaz. Le coefficient de diffusion dans l'air est le plus élevé de tous les gaz. Les conséquences indésirables des rejets d'hydrogène à l'air libre ou dans des espaces partiellement confinés (sans accumulation d'hydrogène), sont considérablement réduites par sa flottabilité, son atout de sécurité. L'hydrogène s'échappera du lieu de l'incident et se mélangera à l'air ambiant jusqu'à un niveau de concentration sûr, c'est-à-dire inférieur à la Limite Inférieure d'Inflammabilité LII (4 % en volume dans l'air).

L'hydrogène a le pouvoir calorifique le plus élevé par unité de masse et le plus faible par unité de volume. Pour offrir une autonomie compétitive, l'hydrogène doit être stocké sous forme de gaz sous pression ou doit être liquéfié. Cela a des implications évidentes en matière de sécurité. Le résumé des principaux paramètres physiques est présenté dans le §4.

La LII de l'hydrogène est élevée par rapport à celle de la plupart des hydrocarbures. La concentration quasi stœchiométrique d'hydrogène dans l'air (29,5 % en volume) est beaucoup plus élevée que celle des hydrocarbures (généralement seulement quelques pour cent). À la LII, l'énergie d'inflammation requise pour l'hydrogène est similaire à celle du méthane, et les sources d'inflammation faibles telles que les étincelles d'équipements électriques, les étincelles électrostatiques ou les étincelles provenant d'objets frappés impliquent généralement plus d'énergie que celle requise pour enflammer ces mélanges inflammables [37].

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

Tableau 2 Propriétés de l'hydrogène par rapports à d'autres combustibles [7]

	Hydrogène	Gaz naturel	Essence
Couleur	Non	Non	Oui
Toxicité	Aucune	Non nulle	Forte
Odeur	Sans odeur	Mercaptan	Oui
Flottabilité par rapport à l'air	14 fois plus léger	2 fois Plus léger	3,75 fois plus lourd
Energie En poids	2,8 fois Plus que l'essence	~1,2 fois Plus que l'essence	43 MJ/kg
Energie En volume	4 fois Moins que l'essence	1,5 fois Moins que l'essence	120 MJ/Gallon

Une comparaison des principaux indices d'inflammabilité et d'explosion pour l'hydrogène et d'autres combustibles est présentée dans le Tableau 3.

Tableau 3 Comparaison des indices d'inflammabilité et d'explosivité de l'hydrogène et d'autres combustibles [6][7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol vapour
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
Detonability in air (LDL – UDL), vol. %	18.3 - 59	5.7 - 14	1.4 - 3.3
Stoichiometric mixture in air, vol. %	29.59	9	2
Flame temperature (°C)	2130	1961	1977

Légende :

Natural gas → gaz naturel

Flammability in air (LFL – UFL) → Inflammabilité dans l'air (LII pour Limite inférieure d'inflammabilité – LSI pour Limite supérieure d'inflammabilité)

Detonability in air (LDL – UDL) → Détonabilité dans l'air (Limite inférieure de détonation - Limite supérieure de détonation)

Stoichiometric mixture in air → Mélange stoechiométrique dans l'air

Flame temperature → Température de la flamme

Petrol vapour → Vapeur d'essence

La vitesse de combustion laminaire du mélange stœchiométrique hydrogène-air, qui est d'environ 2 m/s, est bien supérieure à celle de la plupart des hydrocarbures, dont les vitesses

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

sont comprises entre 0,30 et 0,45 m/s. L'hydrogène est plus enclin à la transition déflagration-détonation (TDD) que la plupart des autres gaz inflammables [3].

Par rapport aux autres combustibles, l'hydrogène est le plus susceptible de s'enflammer spontanément lors de rejets soudains dans l'air par le mécanisme dit de diffusion, lorsque de l'air à haute température, chauffé par un choc, se mélange à de l'hydrogène froid à la surface de contact entre ces deux gaz et que des réactions chimiques peuvent être initiées, lorsque les conditions critiques sont atteintes. En effet, des libérations soudaines d'hydrogène dans une tuyauterie remplie d'air, après la rupture d'un disque de sécurité, peuvent s'enflammer spontanément à des pressions aussi basses que 2 MPa [37]. D'autre part, la température d'auto-inflammation standard de l'hydrogène dans l'air est supérieure à 520 °C, ce qui est plus élevé que pour les hydrocarbures. Il est intéressant de noter que la température d'allumage du jet d'air chaud est plus basse pour l'hydrogène que pour tous les hydrocarbures et qu'elle diminue encore avec l'augmentation du diamètre du jet [37].

L'indice d'octane (c'est-à-dire l'hydrocarbure) est utilisé comme norme pour mesurer la résistance au cognement dans les moteurs à combustion interne, et on lui attribue un indice d'octane relatif de 100. Les carburants dont l'indice d'octane est supérieur à 100 présentent une plus grande résistance à l'auto-allumage que l'octane lui-même. L'hydrogène a un indice d'octane de recherche très élevé, et est donc résistant au cognement (combustion dans des conditions pauvres), c'est-à-dire 130+ (combustion pauvre) par rapport aux autres carburants : méthane (125), propane (105), essence (87), diesel (30). L'indice d'octane n'est pas pertinent pour l'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible [1]. La distance d'auto-extinction (c'est-à-dire le diamètre minimal du tuyau à travers lequel une flamme pré-mélangée peut se propager) pour l'hydrogène, le méthane et le propane est de 0,51 mm, 2,3 mm et 1,78 mm, respectivement [26]. L'hydrogène présente donc la distance d'auto-extinction la plus faible [3].

Les feux d'hydrogène ne sont normalement pas éteints tant que l'alimentation en hydrogène n'a pas été coupée, en raison du risque de rallumage et « d'explosion ». Creitz [38] a publié des résultats sur l'extinction de flammes de diffusion sur un brûleur placé dans une chemise en Pyrex pour six combustibles différents. La différence d'efficacité d'extinction d'un inhibiteur introduit des deux côtés de la zone de réaction des flammes de diffusion a été mesurée en fonction de la concentration en oxygène du mélange oxygène-azote fourni aux flammes. La comparaison des caractéristiques d'extinction de l'azote (N_2), du bromure de méthyle (CH_3Br), du bromure de trifluorométhyle (CF_3Br) pour différents combustibles brûlant dans l'air est illustrée dans 0 (en pourcentage par volume).

Tableau 4 Comparaison des caractéristiques d'extinction de l'azote, du bromure de méthyle et du bromure de trifluorométhyle [38]

Combustible	Pourcentage d'inhibiteur dans l'air ou de carburant à l'extinction						Efficacité par rapport à l'azote			
	Ajouté à l'air			Ajouté au combustible			Ajouté à l'air		Ajouté au combustible	
	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	N ₂	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br	CH ₃ Br	CF ₃ Br
Hydrogène	94.1	11.7	17.7	52.4	58.1	52.6	8.0	5.3	0.9	1.0
Méthane	83.1	2.5	1.5	51.0	28.1	22.9	33.2	55.4	1.8	2.2
Ethane	85.6	4.0	3.0	57.3	36.6	35.1	21.4	28.5	1.6	1.6
Propane	83.7	3.1	2.7	58.3	34.0	37.6	27.0	31.0	1.7	1.6
Butane	83.7	2.8	2.4	56.8	40.0	37.9	29.9	34.9	1.4	1.5
Monoxyde de carbone	90.0	7.2	0.8	42.8	19.9	-	12.5	112	2.2	-

Il a été constaté que lorsque l'inhibiteur était ajouté au combustible, le pourcentage de volume nécessaire à l'extinction était beaucoup plus important que lorsqu'il était ajouté au côté oxygène de la zone de réaction, à la seule exception des flammes de CO inhibées par le bromure de trifluorométhyle. Ce résultat de Creitz [38] peut être expliqué par la loi d'entraînement, qui stipule que le débit massique du gaz entraîné dans un panache environnant augmente avec la distance de la source de combustible et avec le flux de mouvement du panache. Il est bien connu de la science de la sécurité incendie que la quantité d'air entraînée dans le feu à la hauteur de la flamme est environ deux ordres de grandeur plus grande que la quantité de combustible libéré [3]. Au-delà d'une concentration d'oxygène de l'ordre de 25 % en volume, le bromure de méthyle est totalement inefficace lorsqu'il est ajouté au côté oxygène de la zone de réaction, et au-delà d'environ 32 % d'oxygène, il est inefficace lorsqu'il est ajouté au combustible, car à cette concentration d'oxygène, il brûle sans combustible supplémentaire.

L'extinction d'une flamme de diffusion peut être affectée par un certain nombre de facteurs, parmi lesquels le débit d'alimentation du brûleur en combustible et la vitesse de l'air secondaire au niveau de la flamme [38]. Ce dernier effet s'est avéré important à des débits plutôt faibles ou très élevés. Lorsque le taux d'alimentation en combustible était trop faible, pour une taille de brûleur donnée, la flamme ne brûlait pas, et inversement, lorsque le taux était trop élevé, un soulèvement se produisait et la flamme avait tendance à flotter et à s'éteindre. Cette dernière observation de Creitz [38] pourrait être due à l'effet d'écran de la chemise en Pyrex qui limite l'entraînement du comburant vers la flamme. Cette condition particulière du test limite l'importance des conclusions de telles expériences [3].

Dans l'essai réalisé par Creitz [38], les conditions d'extinction de l'hydrogène sont les plus difficiles parmi les combustibles testés et nécessitent plus d'inhibiteur. Le bromure de méthyle est plus efficace pour éteindre la flamme de diffusion de l'hydrogène dans l'air par rapport au

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

bromure de trifluorométhyle. Le travail de Creitz [38] peut être considéré comme une étude comparative de l'efficacité d'extinction de certains inhibiteurs pour différents combustibles plutôt que comme une recommandation quantitative sur les concentrations d'inhibiteurs pour l'extinction de flammes réelles, en particulier les flammes turbulentes sans pré-mélange, qui sont caractéristiques des technologies de l'hydrogène [3].

Références

- [1] Rigas, F and Amyotte, P (2013). Hydrogen safety. Boca Raton: CRC press. Taylor and Francis Group.
- [2] Rigas, F and Amyotte, P (2013). Myths and facts about hydrogen hazards. Chemical Engineering Transactions. Vol. 31.
- [3] Molkov, V (2012). Fundamentals of hydrogen safety engineering, Part I and Part II. Available from: www.bookboon.com, free download e-book.
- [4] BRHS, Biennial Report on Hydrogen Safety (2009). The European network of excellence “Safety of hydrogen as an energy carrier” (NoE HySafe). Available from: www.hysafe.org [accessed on 06.11.20].
- [5] NASA (1997). Safety standard for hydrogen and hydrogen systems. Guidelines for hydrogen system design, materials selection, operations, storage, and transportation. Technical report NSS 1740.16, Office of safety and mission assurance, Washington. Available from: <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> was cancelled on July 25 2005 [accessed 06.11.20].
- [6] ISO/TR 15916 (2004). Basic considerations for the safety of hydrogen systems. International Organization for Standardization. ISO Technical Committee 197 Hydrogen Technologies. International Organization for Standardization, Geneva.
- [7] US DoE, US Department of Energy (2008). Hydrogen safety training for first responders. Available from: <http://hydrogen.pnl.gov/FirstResponders/> [accessed on 06.1.20].
- [8] AIAA standard G-095-2004 (2004). Guide to safety of hydrogen and hydrogen systems. American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, VA, USA.
- [9] Health and Safety Executive (1975). The Flixborough disaster: report of the court of inquiry, HMSO, ISBN 0113610750, 1975.
- [10] Buncefield Investigation (2010). The Buncefield major incident investigation board. Available from: <https://www.hse.gov.uk/comah/buncefield/policyproceduresreport.pdf> [Accessed 06.11.20].
- [11] Lind, CD (1975). What causes unconfined vapour cloud explosions? *Loss Prevention*, 9, pp. 101–105.

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

- [12] McCarty, RD, Hord, J, and Roder, HM (1981). Selected Properties of Hydrogen. NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO, February 1981.
- [13] Alcock, JL, Shirvill, LC and Cracknell, RF (2001). Comparison of existing safety data on hydrogen and comparative fuels. Deliverable report of European FP5 project EIHP2, May 2001. Available from: http://www.eihp.org/public/documents/CompilationExistingSafetyData_on_H2_and_ComparativeFuels_S..pdf [accessed on 06.11.20].
- [14] Baratov, AN, Korolchenko, AY and Kravchuk, GN (Eds.) (1990). Fire and explosion hazards of substances and materials. Moscow: Khimia. 496 p., ISBN 5-7245-0603-3 part 1, ISBN 5-7245-0408-1 part 2 (in Russian).
- [15] Yang, JC, Pitts, WM, Fernandez, M and Kuldeep, P (2011). Measurements of effective diffusion coefficients of helium and hydrogen through gypsum. Proceedings of the Fourth International Conference on Hydrogen Safety, paper ID 144, 12-14 September 2011, San Francisco, USA.
- [16] Walker, G (1983). Cryocoolers, Part 1: Fundamentals. New York: Plenum Press.
- [17] Coward, HF and Jones, GW (1952). Limits of flammability of gases and vapors, Bulletin 503, Bureau of Mines, p. 155.
- [18] Schroeder, V and Holtappels, K (2005). Explosion characteristics of hydrogen-air and hydrogen-oxygen mixtures at elevated pressures. 1st International Conference on Hydrogen Safety, Pisa, Italy.
- [19] Ono, R, Nifuku, M, Fujiwara, S, Horiguchi, S, Oda, T (2007). Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: Effect of humidity and spark duration. *Journal of Electrostatics*, 65. pp. 87-93.
- [20] Zuettel, A, Borgschulte, A, Schlapbach, L, Eds. (2008). Hydrogen as a Future Energy Carrier, Wiley-VCH Verlag, Berlin, Germany, Chap. 4, p. 90-93.
- [21] Zabetakis, MG and Burgess, DS (1961). Research on the hazards associated with the production and handling of liquid hydrogen. Bureau of Mines Report of Investigation RI 5707, US Department of Interior.
- [22] Hord, J (1978). Is hydrogen a safe fuel? *International Journal of Hydrogen Energy*, 3, p. 157.
- [23] Tieszen, SR, Sherman, MP, Benedick, WB, Shepherd, JE, Knystautas, R and Lee, JHS (1986). Detonation cell size measurements in hydrogen-air-steam mixtures. Progress in Astronautics Aeronautics. Vol. 106, pp. 205–219.
- [24] Van Dolah, RW, et al. (1963). Review of Fire and Explosion Hazards of Flight Vehicle Combustibles. BM-IC-8137, Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.

Cours 2: Propriétés de l'hydrogène pertinentes pour la sécurité

- [25] Wionsky, SG (1972). Predicting Flammable Material Classifications. *Chemical Engineering*, 79 (26). pp. 81-86.
- [26] Kanury, AM (1975). Introduction to combustion phenomena: (for fire, incineration, pollution and energy applications). New York; London: Gordon and Breach.
- [27] Butler, MS, Moran, CW, Sunderland, PB and Axelbaum, RL (2009). Limits for hydrogen leaks that can support stable flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34. pp. 5174-5182.
- [28] SAE J2579 (2009). Technical information report for fuel systems in fuel cell and other hydrogen vehicles, SAE International, Detroit, Michigan, USA, January, 2009.
- [29] Lecoustre, VR, Sunderland, PB, Chao, BH and Axelbaum, RL (2010). Extremely weak hydrogen flames, *Combustion and Flame*. Vol. 157, pp. 2209-2210.
- [30] Cheng, TS, Chao, Y-C, Wu, C-Y, Li, Y-H, Nakamura, Y, Lee, K-Y et al. (2005). Experimental and numerical investigation of microscale hydrogen diffusion flames. *Proceedings of Combustion Institute*, 30, pp. 2489-2497.
- [31] Sunderland, PB (2010). Hydrogen microflame hazards, Proceedings of the 8th International Short Course and Advanced Research Workshop in the series "Progress in Hydrogen Safety", Hydrogen and Fuel Cell Early Market Applications, 11 - 15 October 2010, University of Ulster, Belfast.
- [32] Kalghatgi, GT (1981). Blow-out stability of gaseous jet diffusion flames. Part I: in still air. *Combustion Science and Technology*, 26(5), pp. 233-239.
- [33] Matta, LM, Neumeier, Y, Lemon, B and Zinn, BT (2002). Characteristics of microscale diffusion flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 933-938.
- [34] Cheng, TS, Chen, CP, Chen, CS, Li, YH, Wu, CY and Chao, YC (2006). Characteristics of microjet methane diffusion flames. *Combustion Theory and Modelling*, 10, pp. 861-881.
- [35] Lee, ID, Smith, OI and Karagozian, AR (2003) Hydrogen and helium leak rates from micromachined orifices. *AIAA Journal*, vol. 41, pp. 457-463.
- [36] Swain, MR and Swain, MN (1992). A comparison of H₂, CH₄, and C₃H₈ fuel leakage in residential settings. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 17, pp. 807-815.
- [37] Dryer, FL, Chaos, M, Zhao, Z, Stein, JN, Alpert JY and Homer, CJ (2007). Spontaneous ignition of pressurized releases of hydrogen and natural gas into air. *Combustion Science and Technology*. Vol. 179, pp. 663-694.
- [38] Creitz, EC (1961). Inhibition of diffusion flames by methyl bromide and trifluoromethylbromide applied to the fuel and oxygen sides of the reaction zone. *Journal of Research for Applied Physics and Chemistry*. Vol. 65A, pp. 389-396.

