



Programme européen de formation des formateurs pour le personnel de secours

Cours 2

Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

NIVEAU IV

Officier spécialiste

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux **officiers spécialistes**.

Ce sujet est également disponible pour les intervenants de niveau I (sapeur-pompier).

Ce cours fait partie d'un ensemble de supports de formation adressés aux intervenants de niveau I à IV : sapeur-pompier, chef d'agrès, commandant d'opération et officier spécialiste. Veuillez consulter l'introduction du cours relative aux attentes en matière de compétences et d'apprentissage.

Remarque : ces documents sont la propriété du Consortium HyResponder et doivent être reconnus comme tels ; les résultats d'HyResponse ont servi de base.



Clause de non-responsabilité

Malgré le soin apporté à la préparation du présent document, la clause de non-responsabilité suivante s'applique : les informations figurant dans le présent document sont fournies telles quelles et aucune garantie n'est donnée quant à leur adéquation à un usage particulier. L'utilisateur y a recours à ses propres risques et sous son entière responsabilité.

Ce document ne reflète que le point de vue de ses auteurs. L'entreprise commune PCH et l'Union européenne ne sont pas responsables de l'usage qui pourrait être fait des informations qu'il contient.

Remerciements

Ce projet a reçu un financement de la Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (aujourd'hui dénommée Clean Hydrogen Partnership) au titre de la Convention de subvention n° 875089. Cette entreprise commune est soutenue par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne, ainsi que par les organisations Hydrogen Europe et Hydrogen Europe Research.

Résumé

Ce cours présente les propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité. Les avantages de l'hydrogène par rapport aux combustibles classiques à base d'hydrocarbures sont très clairs :

- il ne produit pas d'émissions de CO₂ lors de 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 combustibles, mais il est différent. Cette différence réside dans ses propriétés physiques spécifiques et ses caractéristiques de combustion. Les premiers secours mais aussi le grand public doivent connaître ces propriétés, car elles permettent de mieux appréhender le potentiel de danger de l'hydrogène. Par exemple, l'être humain peut difficilement détecter les fuites d'hydrogène car l'hydrogène est incolore, inodore et insipide. L'hydrogène présente une flamme invisible lorsqu'il brûle dans une atmosphère propre. Il est sujet aux fuites et les incendies dus à l'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 ou d'un 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'inflammation, de combustion et autres de l'hydrogène avec une série de considérations relatives à la sécurité. Il compare également les principaux paramètres de l'hydrogène à ceux des combustibles classiques actuellement utilisés.

Nous nous sommes référés au projet HyResponse et les documents présentés ici sont fondés sur les cours HyResponse originaux (<http://www.hyresponse.eu>).

Mots-clés

Flottabilité, inflammation, combustion, limite d'inflammabilité, détonation, rayonnement de la flamme, étouffement

Table des matières

Résumé.....	3
Mots-clés	3
1. Public cible	5
1.1 Description du rôle : spécialiste	5
1.2 Niveau de compétence : spécialiste.....	5
1.3 Apprentissage préalable : spécialiste.....	5
2. Introduction et objectifs	5
3. Les différentes formes d'hydrogène	7
3.1 Hydrogène atomique et moléculaire	7
3.2 Ortho-hydrogène et para-hydrogène	8
3.3 Formes gazeuses, liquéfiées et pâteuses de l'hydrogène	9
4. Propriétés physiques de l'hydrogène	13
4.1 La flottabilité de l'hydrogène en tant qu'atout de sécurité.....	13
4.2 Diffusivité de l'hydrogène	15
4.3 Autres propriétés physiques	15
4.4 Principales caractéristiques de combustion de l'hydrogène	17
4.5 Concentration stœchiométrique de l'hydrogène	17
4.6 Chaleur de combustion et indice limite d'oxygène	18
4.7 Limites inférieure et supérieure d'inflammabilité (LII et LSI).....	18
4.8 Impact de différents facteurs sur la limite inférieure d'inflammabilité et la limite supérieure d'inflammabilité.....	19
4.9 Propriétés d'inflammation	24
4.10 Rayonnement de la flamme	27
4.11 Limites de détonabilité	30
4.12 Étouffement des flammes d'hydrogène	31
4.13 Microflammes.....	32
4.14 Limites d'étouffement et de soufflage	34
4.15 Raccords non étanches.....	38
5. Comparaison de l'hydrogène avec d'autres combustibles	39
Références.....	43

1. Public cible

Les informations figurant dans ce cours sont destinées aux officiers spécialistes. Ce cours est également disponible pour les intervenants de niveau I : sapeur-pompier.

La description du rôle, le niveau de compétence et les attentes en matière d'apprentissage relatifs aux officiers spécialistes sont décrits ci-après.

1.1 Description du rôle : spécialiste

Les officiers spécialistes assistent les commandants d'opération. Ils les conseillent, dirigent et supervisent les opérations techniques qui requièrent de mobiliser des connaissances, des compétences ou des équipements liés à un risque spécifique ou à une activité d'intervention. Les incidents classiques impliquent des matières dangereuses, des véhicules de transport, des phénomènes climatiques, des défaillances structurelles et d'autres défaillances de l'environnement bâti, ainsi que la logistique des interventions d'urgence.

1.2 Niveau de compétence : spécialiste

Une base scientifique, technique et empirique dans le domaine concerné ainsi que des compétences renforcées par l'expérience, permettant d'appliquer ces informations et connaissances en connaissance de cause, pour que le commandant d'opération et le personnel de secours sous la direction de l'officier spécialiste puissent réagir efficacement et en toute sécurité aux situations d'urgence.

1.3 Apprentissage préalable : spécialiste

CEC 5 Savoirs détaillés, spécialisés, factuels et théoriques dans un domaine de travail ou d'études, et conscience des limites de ces savoirs. Gamme étendue d'aptitudes cognitives et pratiques requises pour imaginer des solutions créatives à des problèmes abstraits. Gérer et superviser des activités dans un contexte de travail ou d'études où les changements sont imprévisibles ; examiner et améliorer ses résultats et ceux des autres.

2. Introduction et objectifs

En tant que nouveau vecteur énergétique, l'hydrogène présente de nombreux avantages par rapport aux combustibles classiques à base d'hydrocarbures. Il est économe en énergie, respectueux de l'environnement et peut être obtenu à partir de sources renouvelables. À l'avenir, il pourrait potentiellement résoudre de nombreux problèmes écologiques et de sécurité énergétique. Depuis plus d'un siècle, l'hydrogène est produit et utilisé à des fins commerciales et industrielles, et ce en respectant des normes strictes en matière de sécurité [1]. Toutefois, la généralisation des technologies de piles à combustible et à hydrogène (PCH) et leur utilisation par le grand public (et pas seulement par des professionnels qualifiés) nécessiteront une nouvelle culture de la sécurité, des stratégies de sécurité innovantes ainsi que des solutions techniques révolutionnaires. Pour y parvenir, les premiers secours, 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 PCH. Il est intéressant de

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

noter que la plupart des dangers de l'hydrogène sont directement liés à ses propriétés. Par conséquent, les intervenants doivent connaître les propriétés physiques et chimiques générales, ainsi que les caractéristiques d'inflammabilité et d'inflammation de l'hydrogène.

Ce cours vise à développer, chez les intervenants, une bonne compréhension ainsi qu'une vision critique des propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité. Les intervenants doivent comprendre que l'hydrogène possède un ensemble spécifique de propriétés et de caractéristiques qui le distinguent des vecteurs énergétiques fossiles tels que le gaz de pétrole liquéfié (GPL), le gaz naturel comprimé (GNC) et les combustibles hydrocarbonés. 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'ortho-hydrogène en para-hydrogène). Il aborde également les considérations de sécurité liées aux trois différents états d'agrégation de l'hydrogène : gazeux, liquide et pâteux. Il est important que les intervenants soient conscients du fait que l'hydrogène gazeux est inodore, incolore et insipide, et que les fuites potentielles ne peuvent donc pas être détectées par l'être humain. Dans les systèmes à hydrogène, il n'est pas possible d'utiliser d'odorants spéciaux (tels que ceux utilisés pour le gaz naturel) car ils pourraient contaminer les piles à combustible [1]. Les dangers associés au processus de liquéfaction et au stockage, à la distribution ou encore à la manipulation de l'hydrogène liquide sont abordés dans ce cours ainsi que de manière plus approfondie dans le Cours 5 - Hydrogène liquéfié.

Le principal atout de l'hydrogène en matière de sécurité est sa flottabilité, qui est la plus élevée au monde. Ce cours compare également la densité de vapeur, la diffusivité, la viscosité, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et le rapport de chaleur spécifique de l'hydrogène, ainsi que d'autres paramètres, à ceux des combustibles classiques. Dans le cadre de ce cours, les intervenants découvriront les principales caractéristiques d'inflammabilité, les paramètres d'inflammation, 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 ou encore les limites d'étouffement et de soufflage sera très utile à ceux qui seront directement confrontés aux incendies d'hydrogène ou qui les éteindront. Bien qu'ils soient mentionnés dans ce cours, les risques physiologiques (pour la santé) de l'hydrogène seront abordés de manière plus détaillée dans les cours suivants. Nous estimons que les problèmes de sécurité des systèmes à hydrogène ne sont pas plus graves, mais différents de ceux des combustibles actuellement utilisés [2].

À l'issue de ce cours, les intervenants seront en mesure :

- De comprendre l'effet de la structure atomique et moléculaire sur les considérations de sécurité relatives au stockage et à la manipulation de l'hydrogène ;

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

- D'interpréter le diagramme de phase de l'hydrogène et d'identifier ses trois états d'agrégation ;
- De reconnaître les risques 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) ;
- De faire le lien entre la faible densité de vapeur du GH_2 et la flottabilité en tant que principal atout de sécurité ;
- D'expliquer le processus de combustion de l'hydrogène et ses principales caractéristiques ;
- D'indiquer les concentrations stœchiométriques et la plage d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air et hydrogène-oxygène ;
- D'expliquer l'effet de différents facteurs (température, pression, direction de propagation de la flamme, diluants et inhibiteurs, etc.) sur l'inflammabilité de l'hydrogène ;
- De définir les principales propriétés d'inflammation : énergie minimale d'inflammation, température d'auto-inflammation, température adiabatique de la flamme, point d'éclair, interstice expérimental minimal de sécurité, vitesse de combustion laminaire ;
- De comparer les limites de détonabilité de l'hydrogène à celles des combustibles courants et à la plage d'inflammabilité de l'hydrogène ;
- De décrire les paramètres d'étouffement des microflammes et des flammes d'hydrogène (distance d'étouffement, éclateur d'extinction, limites d'étouffement, limites de soufflage) ;
- De relier les propriétés physiques, chimiques, d'inflammation et de combustion aux dangers et aux phénomènes dangereux liés à l'hydrogène (fuites, incendies, explosions) ;
- D'expliquer les différences (et les similitudes) entre les propriétés physiques, les caractéristiques de combustion et les paramètres d'inflammation de l'hydrogène et des combustibles courants.

3. Les différentes formes d'hydrogène

3.1 Hydrogène atomique et moléculaire

Dans le tableau périodique, le numéro atomique de l'hydrogène (H) est 1 et sa masse atomique est 1,008 (approximation à quatre chiffres) [3]. Un atome d'hydrogène se compose d'un noyau comportant une unité de charge positive (proton) et d'un électron. L'électron porte une charge négative. On considère souvent qu'il occupe un « nuage de probabilité » entourant le noyau, à la manière d'une coquille sphérique floue [3]. À l'état fondamental, la taille du noyau

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

d'hydrogène est de 10^{-10} m (1 angström). Le rayon de l'orbite de l'électron, qui définit la taille de l'atome, est environ 100 000 fois plus grand que le rayon du noyau. Les charges du proton et de l'électron de chaque atome d'hydrogène s'annulent mutuellement ; l'atome d'hydrogène est donc électriquement neutre [3].

La masse d'un atome d'hydrogène est concentrée dans son noyau. En effet, le proton est plus de 1 800 fois plus lourd que l'électron. Un neutron, qui a presque la même masse qu'un proton et qui ne porte pas de charge, peut également être présent dans le noyau. En fonction du nombre de neutrons dans le noyau, l'hydrogène peut présenter trois isotopes : le protium ^1_1H (un seul proton dans le noyau), le deutérium ^2_1H (un proton et un neutron dans le noyau) et le tritium ^3_1H (un proton et deux neutrons dans le noyau), ainsi que des masses atomiques respectives de 1, 2 et 3 (approximation à un chiffre). L'isotope le plus abondant (plus de 99,985 %) est le protium ; dans la nature, le deutérium est présent à hauteur d'environ 0,015 % ; enfin, le tritium apparaît en petites quantités dans la nature, mais peut être produit artificiellement par le biais de diverses réactions nucléaires. Le tritium est instable et radioactif (il produit des rayons β , c'est-à-dire des électrons en mouvement rapide issus de la conversion d'un neutron en proton, présentant un temps de demi-vie de 12,3 ans) [3].

Dans des conditions normales, l'hydrogène est un gaz formé de molécules diatomiques (c'est-à-dire composées de deux atomes d'hydrogène) dont la formule est H_2 (masse moléculaire de 2,016 g/mol). Deux atomes d'hydrogène forment une seule liaison covalente. En raison de la disposition atomique de l'hydrogène, un seul électron en orbite autour d'un noyau est très réactif. C'est pourquoi les atomes d'hydrogène peuvent facilement se combiner par paires [3]. L'hydrogène est l'élément le plus léger et le plus abondant de l'univers ; il représente 75 % (en masse) ou 90 % (en volume) de l'ensemble de la matière [4]. Dans l'atmosphère terrestre, l'hydrogène n'existe pratiquement pas à l'état libre (moins de 1 ppm en volume). Il est présent à l'état libre dans le soleil et les étoiles.

3.2 Ortho-hydrogène et para-hydrogène

La molécule d'hydrogène existe sous deux formes qui se distinguent par la rotation relative du spin nucléaire des atomes individuels de la molécule. Les molécules dont les spins sont orientés dans la même direction (parallèles) sont appelées *ortho-hydrogène* et celles dont les spins sont orientés dans la direction opposée (antiparallèles) sont appelées *para-hydrogène* [5]. La chimie de l'hydrogène, et tout particulièrement la chimie de la combustion, est légèrement modifiée par les différentes formes atomiques et moléculaires.

Le mélange d'équilibre d'ortho-hydrogène et de para-hydrogène, quelle que soit la température, est appelé hydrogène en équilibre. Le mélange d'équilibre d'ortho-hydrogène et de para-hydrogène présentant une teneur de 75 % d'ortho-hydrogène et de 25 % de para-hydrogène à température ambiante est appelé *hydrogène normal*. À des températures plus basses, l'équilibre favorise l'existence de para-hydrogène moins énergétique (à 20 K, l'hydrogène liquide est composé de 99,8 % de para-hydrogène). La conversion de l'ortho-hydrogène en para-

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

hydrogène est associée à un dégagement de chaleur : 703 kJ/kg à 20 K pour la conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène, ou 527 kJ/kg pour la conversion de l'hydrogène normal en para-hydrogène [5]. Dans les applications automobiles, cette caractéristique de l'hydrogène sous-tend le stockage intrinsèquement plus sûr de l'hydrogène sous forme cryocomprimée plutôt que liquéfiée du fait de la réduction considérable, voire de l'exclusion totale, du phénomène d'évaporation de l'hydrogène (les vapeurs créées par l'apport de chaleur ambiante) dans le cadre d'activités quotidiennes normales. En fait, en raison de la conversion du para-hydrogène en ortho-hydrogène lors de la « consommation » de la chaleur externe, la libération d'hydrogène à partir du réservoir de stockage qui se produit normalement suite au phénomène d'évaporation est pratiquement inexistante pour le stockage sous forme cryocomprimée, ce qui a un impact évident sur la sécurité [3].

Le processus de liquéfaction de l'hydrogène comprend l'élimination de l'énergie émise par la conversion de l'ortho-hydrogène en para-hydrogène. La chaleur de conversion s'élève à 703 kJ/kg. Elle est 1,5 fois supérieure à la chaleur de vaporisation [6]. La liquéfaction est un processus exothermique très lent qui peut prendre plusieurs jours, à moins qu'il ne soit accéléré par l'utilisation d'un catalyseur paramagnétique.

3.3 Formes gazeuses, liquéfiées et pâteuses de l'hydrogène

Dans des conditions standard de température et de pression (STP¹), l'hydrogène est un gaz incolore, inodore et insipide. C'est pourquoi l'être humain ne peut que difficilement détecter les fuites d'hydrogène. Malheureusement, les composés tels que les mercaptans (normalement utilisés en tant que 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 plus petite taille des molécules d'hydrogène par rapport à celles des substances odorantes connues, l'hydrogène peut migrer/fuir par des ouvertures dont la taille n'est pas suffisante pour laisser passer les substances odorantes. Du fait de sa flottabilité et de son coefficient de dispersion élevé, l'hydrogène a tendance à s'éloigner de la source de la fuite plus rapidement que les substances odorantes. 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 (la densité de vapeur de l'hydrogène est égale à 1 ; la densité de vapeur de l'air est égale à 14), ce qui signifie qu'il s'élève et se diffuse rapidement lorsqu'il est libéré dans l'air. L'hydrogène est utilisé en tant qu'agent réducteur dans une large gamme de processus 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 le biais de divers processus d'interaction communément appelés fragilisation par l'hydrogène.

¹ Conditions standard de température et de pression (STP) : 273,15 K (0 °C) et 101 325 Pa.

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

L'*hydrogène liquide* (LH₂) est un liquide incolore, inodore, non corrosif et peu réactif. Il s'agit d'un fluide cryogénique (remarque : les fluides dont la température est inférieure à -73 °C sont appelés fluides cryogéniques) [3]. Toute projection d'hydrogène liquide sur la peau ou dans les yeux peut provoquer de graves brûlures par engelures ou hypothermie. S'il est exposé ou déversé dans un environnement à température normale, le LH₂ entre rapidement en ébullition ou se transforme en gaz. 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. Dans le cadre de sa conversion en gaz dans des conditions normales de température et de pression (NTP²), le LH₂ se dilate environ 850 fois. Il est donc stocké à des pressions relativement basses dans des réservoirs à double paroi, isolés sous vide et équipés de disques de rupture, d'évents et de dispositifs de décompression (DD). Il présente la plus faible densité de tous les gaz liquéfiés. Contrairement au propane, la compression de l'hydrogène gazeux ne le liquéfie pas. Par conséquent, les réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux ne comportent pas de LH₂ et, en cas d'incendie, il n'y a aucun risque d'explosion de vapeurs en expansion provenant d'un liquide en ébullition (BLEVE) [7]. Pour permettre une évacuation contrôlée de l'hydrogène gazeux, les réservoirs de stockage de GH₂ sont également équipés de dispositifs de décompression. Ce point sera abordé de manière plus approfondie dans le cours dédié à la sécurité du stockage de l'hydrogène.

La [Figure 1](#) représente le diagramme de phase de l'hydrogène. Ce dernier comporte trois courbes. La première courbe représente le changement de la température d'ébullition (ou de condensation pour la transition de phase opposée) en fonction de la pression. La deuxième courbe représente le changement de la température de fusion (ou de congélation) en fonction de la pression. Enfin, la troisième courbe représente les pressions et les températures liées au processus de sublimation. Le processus de condensation est également appelé *liquéfaction* [3].

² Conditions normales de température et de pression (NTP) : 293,15 K (20 °C) et 101 325 Pa.

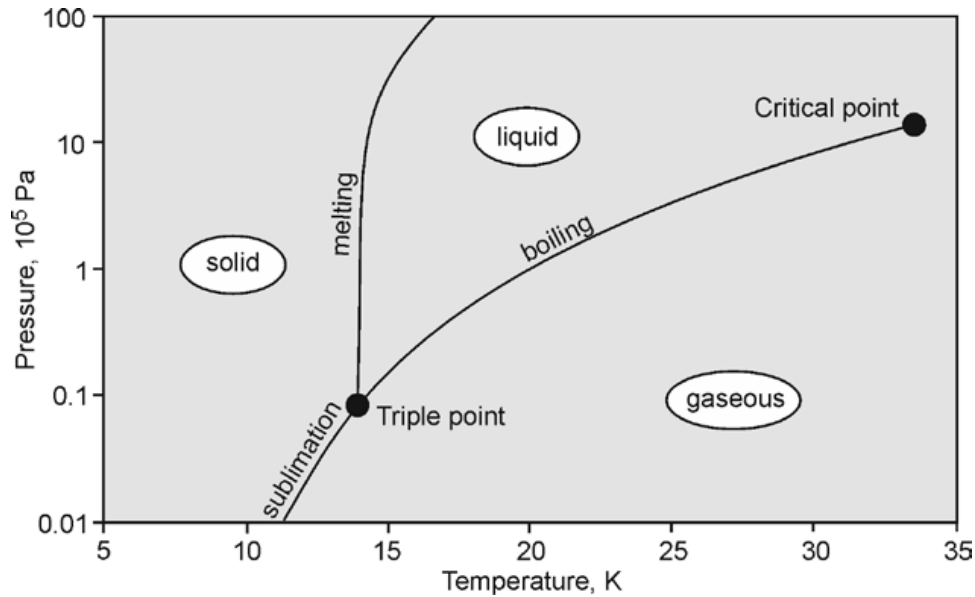


Figure 1. Diagramme de phase de l'hydrogène [3]

L'hydrogène peut exister sous forme gazeuse, liquide ou pâteuse. Le LH_2 est un liquide de couleur bleu clair. L'hydrogène *pâteux* 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 *point triple* (à savoir la température de 13,8 K et la pression de 7,2 kPa) représente les conditions dans lesquelles les trois phases coexistent. La pression de vapeur de l'hydrogène pâteux peut s'élever à seulement 7,04 kPa [5]. Dans le cadre des opérations, il convient de prendre des mesures de sécurité afin d'éviter que des fuites d'air ne puissent créer un mélange inflammable dans le système [3]. Dans un système à hydrogène pâteux, les fuites de chaleur qui surviennent en l'absence de volume vide requièrent de maintenir en continu la fraction solide de l'hydrogène pâteux et d'éliminer le LH_2 , car la fraction pâteuse se dilate à mesure qu'elle se dégrade. Lorsque la phase solide de l'hydrogène pâteux fond, le volume peut augmenter considérablement [8].

La température la plus élevée à laquelle les vapeurs d'hydrogène peuvent être liquéfiées est la température critique de 33,145 K (*point critique* sur le diagramme de phase). La pression critique correspondante s'élève à 1,3 MPa (au point critique, la densité s'élève à $31,263 \text{ kg/m}^3$). Au-dessus de la température critique, il est impossible de condenser l'hydrogène en liquide en augmentant simplement la pression (c'est-à-dire par compression). Au-delà de ce point, il est uniquement possible d'obtenir un gaz cryocomprimé car les molécules d'hydrogène ont trop d'énergie pour que les forces intermoléculaires les maintiennent ensemble en tant que liquide [3].

Le point d'ébullition normal de l'hydrogène (à une pression absolue de 101,325 kPa) s'élève à 20,3 K. Le point de fusion normal s'élève à 14,1 K (à 101,325 kPa). Parmi toutes les substances connues, l'hydrogène est la deuxième qui présente les points d'ébullition et de fusion les plus bas (seul l'hélium est associé à des valeurs plus basses : température d'ébullition de 4,2 K et température de fusion de 0,95 K). Toutes ces températures sont extrêmement basses et

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

inférieures au point de congélation de l'air. Il convient de rappeler qu'à la température du zéro absolu de 0 K (-273,15 °C), qui est la température la plus basse de l'univers, tous les mouvements moléculaires s'arrêtent [3]. Du fait de cette basse température, les événements et les vannes des réservoirs de stockage de LH₂ peuvent être bloqués par l'accumulation de glace formée à partir de l'humidité de l'air. Une pression excessive peut alors provoquer la rupture du réservoir et la libération d'hydrogène.

L'évaporation continue de LH₂ dans un réservoir produit du GH₂, qui doit être évacué vers un endroit sûr ou provisoirement confiné en toute sécurité. Lorsque l'hydrogène gazeux passe du point d'ébullition normal à des conditions normales de température et de pression, son volume augmente. Pour les réservoirs de stockage ayant un volume fixe, le changement de phase LH₂→GH₂ et l'augmentation de température associée (du point d'ébullition normal à des conditions normales de température et de pression) font augmenter la pression de 0,1 MPa à 177 MPa [6]. Cela peut entraîner la surpression du réservoir ou la pénétration d'hydrogène liquide dans les conduites de transfert et d'évacuation (ce point doit être pris en compte lors de la conception des réservoirs de stockage). C'est pourquoi les réservoirs de stockage doivent être munis de soupapes de sécurité.

Le LH₂ présente une densité de 70,78 kg/m³, ce qui est environ 14 fois moins dense que l'eau : la *densité 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]. Les premiers secours doivent prendre ces faits en compte lorsqu'ils interviennent sur le lieu d'un accident [3].

L'utilisation de LH₂ pose un problème de sécurité important : tous les gaz, à l'exception de l'hélium, se condensent et se solidifient s'ils sont exposés à une température aussi basse. Les fuites d'air ou d'autres gaz directement exposés à l'hydrogène liquide peuvent entraîner plusieurs risques [6]. En raison de la formation de glace, les gaz solidifiés peuvent obstruer les tuyaux et les orifices ou bloquer les vannes. Dans le cadre d'un processus appelé cryopompage, la réduction du volume des gaz condensés peut créer un vide susceptible d'aspirer encore plus de gaz, par exemple un oxydant comme l'air. Si la fuite persiste longtemps, d'importantes quantités de matériaux condensés ou solidifiés peuvent s'accumuler et déplacer le LH₂. À un moment donné, si le système est réchauffé aux fins de la maintenance, ces matériaux solidifiés se vaporisent ; cela peut entraîner des pressions élevées ou former des mélanges explosifs. Ces autres gaz peuvent également transporter de la chaleur dans l'hydrogène liquide, accroître les pertes par évaporation ou provoquer une augmentation « inattendue » de la pression [3].

L'hydrogène liquide est généralement transféré dans des conduites isolées sous vide. Toutefois, lorsque de l'hydrogène froid circule dans des tubes dont l'isolation thermique est insuffisante, il peut facilement refroidir le système sous 90 K, de sorte que l'air condensé peut contenir jusqu'à 52 % d'oxygène (le point d'ébullition normal de l'azote s'élève à 77,36 K, celui de l'oxygène s'élève à 90,15 K et celui du dioxyde de carbone s'élève à 216,6 K). Le condensat

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

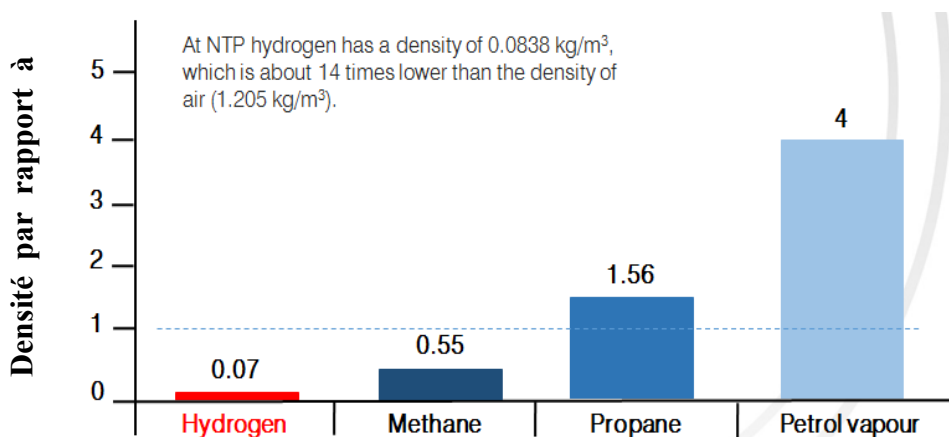
liquide a l'aspect et le comportement de l'eau. Ce condensat enrichi en oxygène augmente l'inflammabilité des matériaux et fait brûler des matériaux qui ne sont normalement pas inflammables. C'est par exemple le cas des revêtements routiers bitumineux. Ce problème est particulièrement préoccupant lors du transfert d'importantes quantités d'hydrogène. Si un équipement ne peut pas être correctement isolé, 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 de l'hydrogène cryogénique, ce mélange peut même exploser. Les réservoirs contenant du LH₂ doivent être régulièrement réchauffés et purgés pour maintenir la teneur en oxygène accumulée dans le réservoir en dessous de 2 % [6]. Il convient de faire preuve de prudence si du dioxyde de carbone est utilisé en tant que gaz de purge. Il peut s'avérer difficile d'éliminer tout le dioxyde de carbone des points bas du système au niveau desquels le gaz peut s'accumuler [3].

Bien qu'un courant électrique puisse traverser le 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 montré que l'accumulation de charges électriques dans le LH₂ de haute pureté qui circule n'était pas un problème majeur [8].

4. Propriétés physiques de l'hydrogène

4.1 La flottabilité de l'hydrogène en tant qu'atout de sécurité

L'hydrogène gazeux présente une densité de 0,0838 kg/m³ (dans des conditions normales de température et de pression), qui est plus de 14 fois inférieure à celle de l'air (1,205 kg/m³) dans les mêmes conditions. Dans des conditions normales de température et de pression, les densités spécifiques de l'hydrogène et de l'air s'élèvent respectivement à 0,07 et 1,0 (Figure 2). Par conséquent, l'hydrogène gazeux est plus léger que l'air et, dans des conditions ambiantes, il s'élève et se disperse 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.



Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

Figure 2. Densité par rapport à l'air de l'hydrogène et d'autres combustibles courants

Ainsi, de par sa faible densité de vapeur, l'hydrogène est un gaz très *flottant* par rapport à d'autres composés. En fait, l'hydrogène présente la flottabilité la plus élevée au monde. Il s'agit du principal atout de l'hydrogène en matière de sécurité ; en cas de libération, l'hydrogène s'élève et se disperse rapidement. La flottabilité réduit considérablement les conséquences indésirables des libérations d'hydrogène à ciel ouvert et dans les espaces partiellement confinés (sans accumulation d'hydrogène) [3]. Les combustibles à base d'hydrocarbures plus lourds sont capables de former des nuages combustibles assez importants, comme dans le cas des explosions désastreuses de Flixborough en 1974 [9] et de Buncefield en 2005 [10]. Dans bon nombre de situations réelles, les hydrocarbures peuvent présenter des risques d'incendie et d'explosion plus graves que l'hydrogène.

L'hydrogène pur présente une flottabilité positive au-dessus de 22 K, c'est-à-dire sur la quasi-totalité de la plage de température liée à son état gazeux [4]. La flottabilité permet de diluer relativement rapidement l'hydrogène libéré par l'air environnant en dessous du niveau d'inflammabilité inférieur. À ciel ouvert, seule une petite fraction de l'hydrogène libéré pourrait faire l'objet d'une déflagration. La *déflagration* est un terme décrivant la combustion subsonique qui se propage par transfert de chaleur ; la matière brûlante chauffe la couche suivante de matière froide et l'enflamme. En effet, un nuage d'hydrogène-air issu d'une libération accidentelle dans le contexte de la rupture d'un réservoir de stockage ou d'un pipeline ne libère qu'une petite fraction de son énergie thermique en cas de déflagration, qui est de l'ordre de 0,1 à 10 % et, dans la plupart des cas, inférieure à 1 % de l'énergie totale de l'hydrogène libéré [4, 11]. En cas d'accident impliquant une libération importante d'hydrogène à ciel ouvert, les considérations de sécurité sont donc très différentes que pour d'autres gaz inflammables et les conséquences préjudiciables sont souvent moindres, voire inexistantes. La forte flottabilité de l'hydrogène influe sur sa dispersion bien plus que ne le fait sa forte diffusivité [3].

Cependant, nous devons être prudents lorsque nous appliquons les observations relatives à la flottabilité de l'hydrogène gazeux aux émissions de vapeurs d'hydrogène ayant lieu à des températures cryogéniques [3]. La vapeur d'hydrogène saturée est plus lourde que l'air et reste près du sol jusqu'à ce que la température augmente [8]. En général, la condensation de l'humidité atmosphérique ajoute également de l'eau au nuage de mélange, ce qui le rend visible et augmente davantage sa masse moléculaire [3]. Les vitesses de flottabilité sont liées à la différence de densité entre l'air et l'hydrogène ; par conséquent, les gaz d'hydrogène froids et denses produits par les déversements de LH₂ ne s'élèvent pas. Dans des conditions normales de température et de pression, la vitesse de flottabilité de l'hydrogène dans l'air atteint 1,2 à 9 m/s [12].

4.2 Diffusivité de l'hydrogène

Du fait de la petite taille de ses molécules, la diffusivité de l'hydrogène est plus élevée que celle des autres combustibles (Figure 3). Les données documentaires font état d'un coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'air variant entre $6,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [13] et $6,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ [14].

Dans des conditions ambiantes, la diffusivité de l'hydrogène est supérieure à celle de l'hélium et équivaut à environ 3 fois celle de l'azote. Le GH_2 se diffuse également facilement à travers les solides. Par exemple, le coefficient de diffusion effective de l'hydrogène à travers des plaques de plâtre s'élève à $1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à température ambiante [3]. Les coefficients de diffusion effective de l'hélium et de l'hydrogène à travers des plaques de plâtre ont été mesurés par Yang et al. [15]. Les coefficients de diffusion moyens estimés s'élèvent à $D_e = 1,3\text{-}1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'hélium ($3,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à travers des plaques de plâtre peintes) et à $D_e = 1,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ pour l'hydrogène à une température ambiante de $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans la mesure où la plupart des garages américains présentent de grandes surfaces recouvertes de plaques de plâtre et où l'hydrogène peut facilement se diffuser à travers les plaques de plâtre, les auteurs ont souligné que ce processus de diffusion ne devait pas être négligé dans le cadre de l'évaluation des risques de libération accidentelle d'hydrogène dans les garages ou les espaces clos revêtus de plaques de plâtre [3].

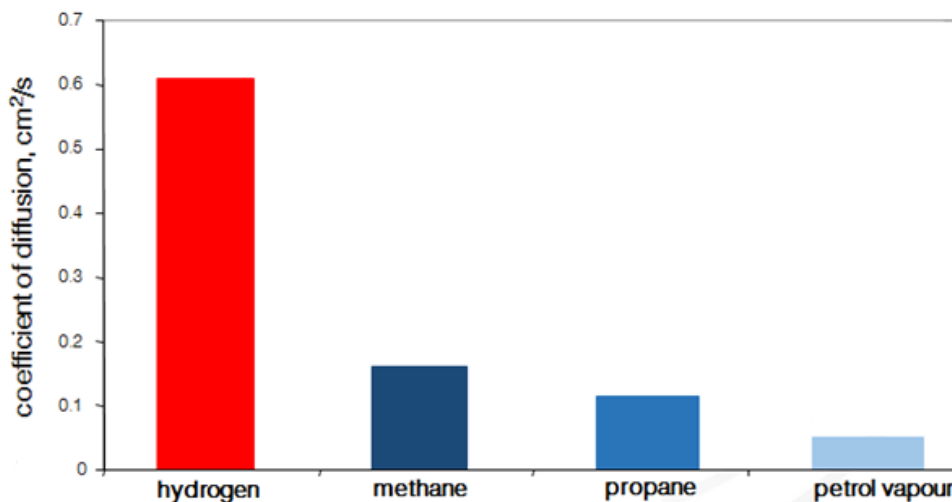


Figure 3. Coefficients de diffusion de l'hydrogène et des combustibles à base d'hydrocarbures

4.3 Autres propriétés physiques

Le débit relativement élevé en cas de fuite de gaz à travers des raccords, des joints, des matériaux poreux, etc. s'explique par la faible viscosité de l'hydrogène et la petite taille de ses molécules. Dans une certaine mesure, cet effet négatif est compensé par la faible densité énergétique (volumétrique) de l'hydrogène par rapport, par exemple, au méthane ou à d'autres gaz d'hydrocarbures. La viscosité (en μPoise) du GH_2 s'élève à 89,48 (dans des conditions normales de température et de pression) et 11,28 (au point d'ébullition normal), tandis que la viscosité du LH_2 s'élève à 132,0 au point d'ébullition normal [4].

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

Malgré sa faible masse moléculaire, la capacité thermique de l'hydrogène est similaire à celle des autres gaz diatomiques [6]. La chaleur spécifique du GH_2 à pression constante c_p est la suivante (en kJ/kg/K) : 14,85 (dans des conditions normales de température et de pression), 14,304 (dans des conditions standard de température et de pression), 12,15 (au point d'ébullition normal). La chaleur spécifique du LH_2 au point d'ébullition s'élève à 9,66 kJ/kg/K [4]. La chaleur spécifique du para-hydrogène liquide à pression constante s'élève à $c_p=9,688$ kJ/kg/K. Elle est plus de 2 fois supérieure à celle de l'eau liquide et 5 fois supérieure à celle de l'oxygène liquide au point d'ébullition normal. La constante des gaz de l'hydrogène s'élève à 4,1243 kJ/kg/K (c'est-à-dire la constante des gaz universelle divisée par le poids moléculaire). Le rapport de chaleur spécifique (γ) de l'hydrogène s'élève à 1,39 dans des conditions normales de température et de pression et à 1,405 dans des conditions standard de température et de pression γ [3].

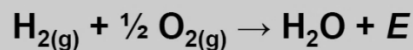
La conductivité thermique de l'hydrogène est nettement plus élevée que celle des autres gaz : pour le GH_2 , elle s'élève à 0,187 W/m/K (dans des conditions normales de température et de pression) ou à 0,01694 W/m/K (au point d'ébullition normal) ; pour le LH_2 , elle s'élève à 0,09892 W/m/K (au point d'ébullition normal). Dans l'hydrogène gazeux, la vitesse du son s'élève à 1 294 m/s dans des conditions normales de température et de pression et à 355 m/s au point d'ébullition normal [3]. Dans l'hydrogène liquide, la vitesse du son s'élève à 1 093 m/s (au point d'ébullition). Dans un mélange hydrogène-air stœchiométrique, la vitesse du son s'élève à 404 m/s [4].

Le processus Joule-Thomson (J-T), ou *processus de limitation*, renvoie au changement de température d'un gaz réel lorsqu'il est forcé à travers une vanne ou un bouchon poreux tout en étant bien isolé afin qu'il n'y ait pas d'échange thermique avec le milieu environnant. Lorsqu'ils traversent un bouchon poreux, une petite ouverture ou une buse et passent ainsi d'une pression élevée à une faible pression, la plupart des gaz sont généralement refroidis en raison de la *dilatation limitée* [1]. Cependant, la température de l'hydrogène augmente lorsqu'il est dilaté à une température et une pression supérieures aux conditions de température et de pression qui définissent la courbe d'inversion J-T de l'hydrogène [1]. La température maximale d'inversion de l'hydrogène s'élève à 202 K (-71 °C) à une pression absolue de zéro [16]. Par conséquent, pour toute combinaison de température et de pression supérieure à ces valeurs, la température de l'hydrogène augmente lors de la dilatation. L'augmentation de température découlant de la dilatation J-T ne suffit normalement pas pour enflammer un mélange combustible d'hydrogène et de comburant. Voici un exemple de l'ampleur de l'augmentation de température : lorsque l'on passe d'une pression absolue de 100 MPa à une pression absolue de 0,1 MPa, la température de l'hydrogène initialement fixée à 300 K augmente jusqu'à 346 K. Une augmentation de température de 46 K ne permet pas à l'hydrogène d'atteindre sa température d'inflammation, à moins qu'il ne soit déjà proche de la température d'inflammation après s'être mélangé au gaz environnant [8].

4.4 Principales caractéristiques de combustion de l'hydrogène

À température normale, l'hydrogène n'est pas une substance très réactive, à moins qu'il ne soit activé d'une manière ou d'une autre, par exemple par le biais d'un catalyseur approprié. À température ambiante, la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène permettant de former de l'eau est extrêmement lente. Toutefois, si la réaction est accélérée par un catalyseur ou une étincelle, elle se produit plus rapidement et assez violemment pour provoquer une explosion :

hydrogen + oxygen → water + energy



À haute température, l'hydrogène moléculaire se dissocie en atomes libres. L'hydrogène atomique est un puissant agent réducteur, même à température ambiante, par exemple lorsqu'il se diffuse de la zone à haute température d'un front de flamme vers une zone de préchauffage à basse température. La chaleur dégagée lorsque les atomes d'hydrogène se recombinent en molécules d'hydrogène est utilisée, par exemple, pour atteindre des températures élevées dans le cadre de la soudure à l'hydrogène atomique [3].

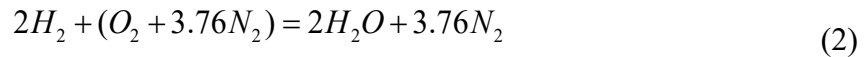
Dans une atmosphère propre, l'hydrogène brûle en produisant une flamme invisible. Par rapport à d'autres combustibles, il présente une *température de flamme* pré-mélangée *adiabatique* légèrement supérieure pour un mélange stœchiométrique dans l'air de 2 403 K [4]. Cette température peut être à l'origine de blessures graves sur un lieu d'accident, en particulier dans un environnement de laboratoire propre où la flamme d'hydrogène est pratiquement invisible. Cependant, la combustion et les courants chauds d'hydrogène entraînent des changements de l'environnement qui peuvent être utilisés pour détecter la flamme. Bien que la flamme d'hydrogène non lumineuse complique la détection visuelle, il existe un effet important de la chaleur et de la turbulence sur l'atmosphère environnante et sur l'élévation d'un panache de produits de combustion chauds. Ces changements sont appelés la signature de l'incendie [3].

4.5 Concentration stœchiométrique de l'hydrogène

Le mélange stœchiométrique est un mélange dans lequel le combustible et le comburant sont entièrement consommés (c'est-à-dire que la combustion est complète) pour former le(s) produit(s) de combustion. Par exemple, les deux gaz diatomiques, à savoir l'hydrogène (H_2) et l'oxygène (O_2), peuvent se combiner pour former de l'eau. L'eau sera alors le seul produit de la réaction exothermique survenue entre eux, comme l'indique l'équation (1) :



Ainsi, le *mélange stœchiométrique hydrogène-oxygène* est composé de 66,66 % d'hydrogène et de 33,33 % d'oxygène en volume. La *concentration stœchiométrique d'hydrogène dans l'air* (en supposant que l'air est composé de 21 % d'oxygène et de 79 % d'azote) s'élève à 29,59 % en volume, avec une teneur en air de 70,41 % en volume selon l'équation (2) :



Les *mélanges pauvres* sont les mélanges hydrogène-air dans lesquels la concentration en hydrogène est inférieure à la valeur stœchiométrique. Dans les *mélanges riches*, la concentration en hydrogène est supérieure à la valeur stœchiométrique [3].

4.6 Chaleur de combustion et indice limite d'oxygène

Le pouvoir calorifique inférieur (c'est-à-dire la chaleur de combustion) de l'hydrogène s'élève à 241,7 kJ/mol et son pouvoir calorifique supérieur s'élève à 286,1 kJ/mol [4]. Cette différence d'environ 16 % s'explique par la chaleur de condensation de la vapeur d'eau. En outre, cette valeur est plus élevée que pour les autres gaz. Cette énergie sera libérée soit lors de la combustion, soit dans le cadre d'une réaction entre l'hydrogène et le comburant (air ou oxygène) dans la pile à combustible. Le [Tableau 1](#) compare les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur de différents combustibles³.

Tableau 1. Pouvoir calorifique de l'hydrogène et d'autres combustibles courants

	Hydrogène	Méthane	Propane	Essence
Pouvoir calorifique supérieur (25 °C, 1 atm), kJ/kg	1,4186×10 ⁵	5,553×10 ⁴	5,036×10 ⁴	4,75×10 ⁴
Pouvoir calorifique inférieur (25 °C, 1 atm), kJ/kg	1,1993×10 ⁵	5,002×10 ⁴	4,56×10 ⁴	4,45×10 ⁴
Différence entre les pouvoirs calorifiques supérieur et inférieur (25 °C, 1 atm), kJ/kg	2,193×10 ⁴	5,51×10 ³	4,76×10 ³	3,0×10 ³

L'indice limite d'oxygène correspond à la concentration minimale d'oxygène qui permet de propager la flamme dans un mélange de combustible, d'air et d'azote. Dans des conditions normales de température et de pression, le mélange d'hydrogène, d'air et d'azote ne peut pas propager la flamme s'il contient moins de 5 % d'oxygène en volume [5].

4.7 Limites inférieure et supérieure d'inflammabilité (LII et LSI)

La *plage d'inflammabilité* est la plage de concentrations entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité. La *limite inférieure d'inflammabilité* (LII) est la concentration la plus faible et la *limite supérieure d'inflammabilité* (LSI) est la concentration la plus élevée d'une substance combustible dans un comburant gazeux qui propage une flamme.

Lorsqu'une source d'inflammation est présente, l'hydrogène s'enflamme si sa teneur dans l'air est inférieure à la limite supérieure d'inflammabilité et supérieure à la limite inférieure

³ Pour convertir le pouvoir calorifique exprimé en kJ/mol en kJ/g, divisez la première valeur par le poids moléculaire de l'hydrogène - 2 g/mol.

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

d'inflammabilité. D'après les données de la référence [3], la plage d'inflammabilité de l'hydrogène est nettement plus large que celle des autres hydrocarbures ; dans des conditions normales de température et de pression, elle est comprise entre 4 et 75 % en volume dans l'air (Figure 4).

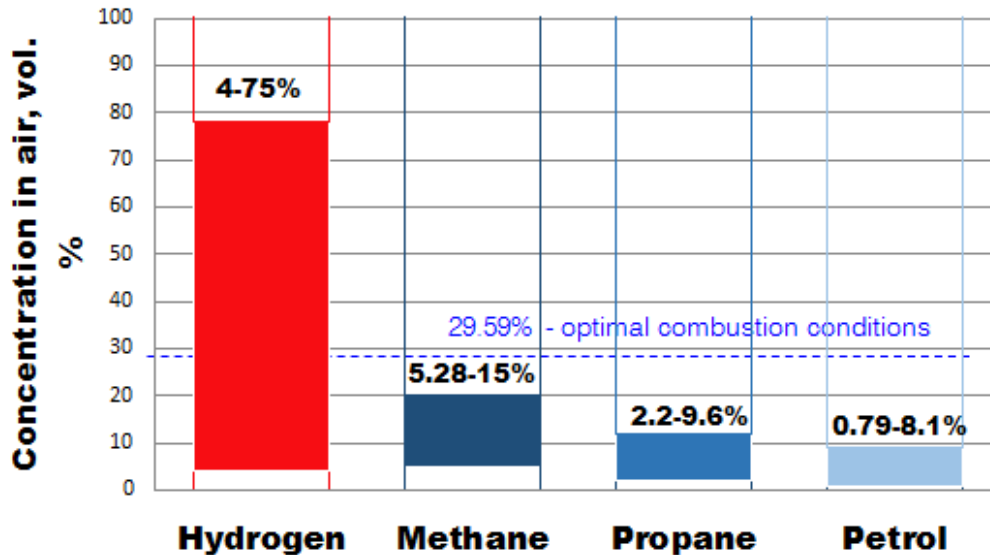


Figure 4. Limites d'inflammabilité de l'hydrogène et d'autres combustibles courants

4.8 Impact de différents facteurs sur la limite inférieure d'inflammabilité et la limite supérieure d'inflammabilité

La plage d'inflammabilité s'élargit linéairement à mesure que la *température* augmente (Figure 5). La limite inférieure d'inflammabilité diminue d'environ 2,5 % (en passant de 4 à 1,5 %) lorsque la température passe de 20 °C à 400 °C, tandis que la limite supérieure d'inflammabilité augmente de manière plus significative, à savoir d'environ 12,5 % pour le même changement de température du mélange.

En outre, les limites d'inflammabilité de l'hydrogène dépendent de la *direction de propagation de la flamme*. Les plages de limites d'inflammabilité pour différentes directions de propagation de la flamme issues de la référence [17] sont présentées dans le **Tableau 2**. Par exemple, dans un mélange initialement au repos, une limite inférieure d'inflammabilité prudente passe de 3,9 % en volume pour une propagation vers le haut, à 6 % en volume pour des flammes se propageant à l'horizontale, et à 8,5 % en volume pour des flammes se propageant vers le bas [3].

Tableau 2. Limites d'inflammabilité de l'hydrogène-air pour une propagation vers le haut, horizontale et vers le bas (sphérique) de la concentration en hydrogène en volume

Upward propagation		Horizontal propagation		Downward propagation	
LFL	UFL	LFL	UFL	LFL	UFL
3.9-5.1%	67.9-75%	6.0-7.15%	65.7-71.4%	8.5-9.45%	68-74.5%

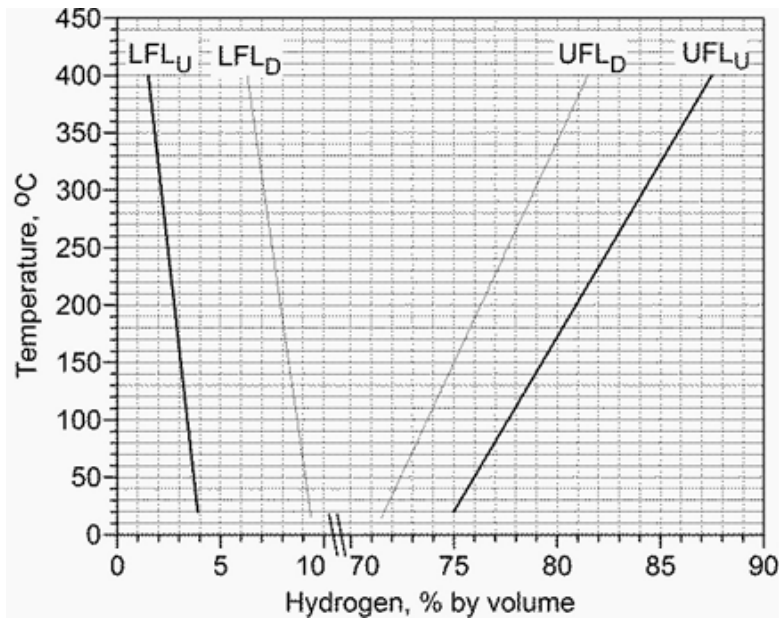


Figure 5. Effet de la température sur la limite inférieure d'inflammabilité et la limite supérieure d'inflammabilité : lignes épaisses U - propagation de la flamme vers le haut ; lignes fines D - propagation de la flamme vers le bas [3]

La plage d'inflammabilité dépend également de la *pression* (Figure 6). La limite inférieure d'inflammabilité augmente jusqu'à 5,6 % en volume si la pression passe de 0,1 à 5,0 MPa ; elle reste ensuite constante jusqu'à une pression de 15 MPa. L'évolution de la limite supérieure d'inflammabilité n'est pas monotone. Elle passe de 76,6 à 71 % en volume lorsque la pression passe de 0,1 à 2,0 MPa ; elle passe ensuite de 71 à 73,8 % en volume lorsque la pression passe de 2,0 à 5,0 MPa ; puis elle diminue à nouveau légèrement en passant de 73,8 à 72,8 % lorsque la pression passe de 5,0 à 15,0 MPa [18].

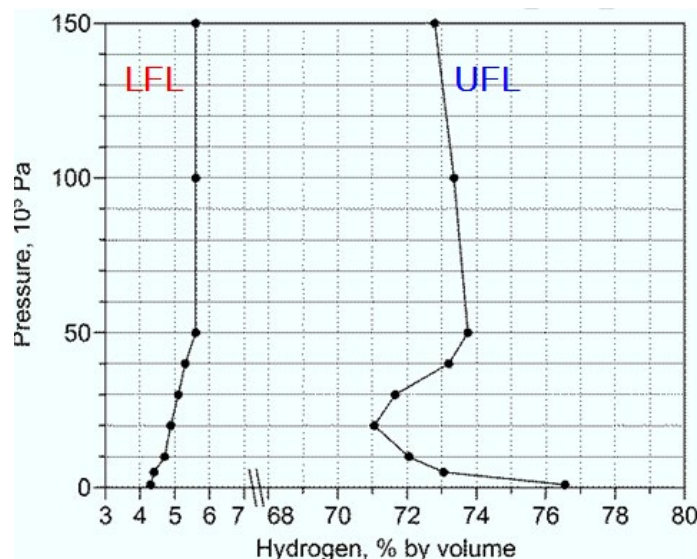


Figure 6. Limite inférieure d'inflammabilité et limite supérieure d'inflammabilité du mélange hydrogène-air en fonction de la pression [18]

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

Un mélange hydrogène-comburant ne peut propager une flamme que dans les limites d'inflammabilité, qui correspondent essentiellement aux limites de propagation d'une flamme pré-mélangée à partir de la source d'inflammation sans l'effet d'étouffement du récipient d'essai (tube, bombe, etc.). Les limites d'inflammabilité dépendent de *l'appareil et de la norme utilisés* pour les déterminer. Le **Tableau 3** montre la dispersion des valeurs limites d'inflammabilité (en % en volume) déterminées par différents appareils normalisés ainsi que par différentes procédures [18]. La norme allemande DIN 51649 utilise un tube en verre vertical (diamètre intérieur de 60 mm, hauteur de 300 mm) à la pression atmosphérique et la source d'inflammation est une étincelle haute tension d'une durée de 0,5 seconde. La norme EN 1839 (T) utilise un tube en verre vertical (80 mm de diamètre et 300 mm de hauteur) et la source d'inflammation est une étincelle haute tension (d'une durée de 0,2 seconde). La norme EN 1839 (B) utilise un récipient sphérique fermé en acier (bombe) d'un volume de 14 dm³ et la source d'inflammation est un fil de fusion. La norme ASTM E 681 (États-Unis) utilise un flacon en verre d'un volume de 5 dm³ à une pression allant de 0,133 bar à la pression atmosphérique et la source d'inflammation est une étincelle haute tension d'une durée de 0,4 seconde [18].

Tableau 3. Dépendance de la limite inférieure d'inflammabilité et de la limite supérieure d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air, dans des conditions normales de température et de pression, par rapport à la norme utilisée

Limit	DIN 51649	EN 1839 (T)	EN 1839 (B)	ASTM E 681
LFL	3.8%	3.6%	4.2%	3.75%
UFL	75.8%	76.6%	77.0%	75.1%

Coward et Jones ont décrit comme suit les étapes initiales de propagation de la flamme suite à l'inflammation du mélange hydrogène-air (4 % en volume). Un tourbillon de flammes a été observé juste au-dessus de l'éclateur ; il s'est élevé, s'est étendu sur environ 40 cm, puis s'est brisé et a disparu. À des concentrations proches de la limite inférieure d'inflammabilité de 4 % en volume, la propagation de la flamme vers le haut a lieu sous la forme d'un ensemble de petites boules de flammes qui se déplacent régulièrement vers le haut du récipient [17]. À des concentrations d'hydrogène comprises entre 4,4 et 5,6 %, un tourbillon de flammes s'élève d'environ 40 cm puis se divise en segments, chacun d'entre eux étant sous-divisé en boules de flammes qui se déplacent vers le haut [17]. Il y a un mélange non brûlé entre chacune de ces petites boules de flammes. Une part croissante de l'hydrogène présent a été brûlée à mesure que la quantité d'hydrogène a augmenté. Le mélange contenant 5,6 % d'hydrogène en volume s'est consumé d'environ 50 %. Cela explique pourquoi, dans la pratique, la combustion d'un mélange hydrogène-air au repos proche de la limite inférieure d'inflammabilité de 4 % en volume dans un récipient fermé peut produire une surpression négligeable. Dans un certain nombre de scénarios, il convient de noter qu'un mélange hydrogène-air au repos dont la concentration est comprise entre 4 et 6 % peut brûler en ne produisant pratiquement aucune surpression, par exemple s'il s'enflamme en haut d'un espace clos. Dans de telles conditions, la

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

flamme ne peut en effet être propagée dans aucune direction ; ainsi, aucune chaleur n'est émise et aucune augmentation de pression n'est observée. Veuillez noter que cela ne concerne que les mélanges initialement au repos.

Pour les systèmes tels que les électrolyseurs ou les piles à combustible, les incidents ou accidents peuvent entraîner la formation d'un mélange hydrogène-oxygène inflammable ; il est donc important que les intervenants connaissent sa plage d'inflammabilité. Dans des conditions normales de température et de pression, la plage d'inflammabilité des mélanges hydrogène-oxygène est comprise entre 4 et 95 % en volume. Les limites d'inflammabilité des mélanges hydrogène-oxygène dépendent également de la pression, comme le montre le [Tableau 4](#). Les limites ont été déterminées par la norme européenne EN 1839(B) dans une plage de pressions allant de 1 à 20 bar. Pour les pressions supérieures à 20 bar, un plus petit récipient de 2,8 dm³ a été utilisé à la place du récipient standard de 6 dm³. Comme le montre le [Tableau 4](#), la plage d'inflammabilité des mélanges hydrogène-oxygène rétrécit pour les pressions comprises entre 1 et 20 bar ; à des pressions supérieures à 20 bar, la limite inférieure d'inflammabilité et la limite supérieure d'inflammabilité augmentent toutes deux.

Tableau 4. Effet de la pression sur les limites d'inflammabilité (à 20 et 80 °C) des mélanges hydrogène-oxygène

Pression, bar	Limite inférieure d'inflammabilité à 20 °C, % en volume	Limite supérieure d'inflammabilité à 20 °C, % en volume	Limite inférieure d'inflammabilité à 80 °C, % en volume	Limite supérieure d'inflammabilité à 80 °C, % en volume
1	4,0	95,2	3,8	95,4
5	4,6	94,6	4,4	95,0
10	5,0	94,2	4,8	94,6
20	5,4	94,2	5,2	94,6
50	5,5	94,6	5,3	95,0
100	5,7	94,9	5,7	95,3
150	5,7	95,1	5,3	95,5
200	5,9	95,1	5,7	95,5

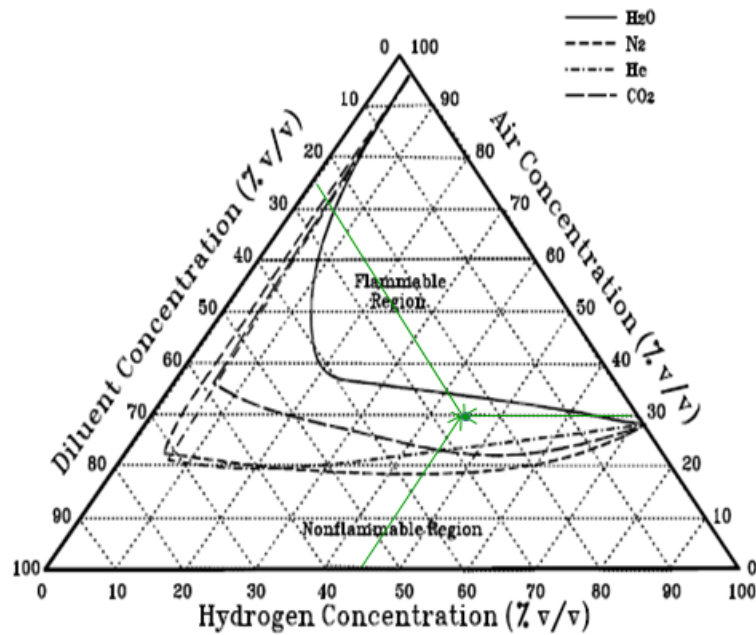


Figure 7. Limites d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air-diluant [5]

Les *diluants* et les *inhibiteurs* influent également sur la plage d'inflammabilité. Sur la [Figure 7](#), les limites d'inflammabilité des systèmes hydrogène-air-diluant sont présentées sous la forme d'un diagramme ternaire. Ce diagramme s'avère très utile pour déterminer l'agent diluant le plus approprié. Par exemple, le mélange composé de 45 % d'hydrogène, de 30 % d'air et de 25 % de diluants en volume y est indiqué par le point vert. Pour la composition choisie, les diluants tels que l'hélium, le dioxyde de carbone et l'azote resteront dans la plage d'inflammabilité, tandis que l'eau, si elle est utilisée en tant que diluant, conduira à la formation d'un mélange ininflammable. L'eau est l'élément le plus efficace pour réduire la plage d'inflammabilité, tandis que l'azote est l'élément le moins efficace [8].

Le [Tableau 5](#), qui est issu de la référence [8], montre l'effet qualitatif de l'hélium (He), du dioxyde de carbone (CO₂), de l'azote (N₂) et de l'argon (Ar) pour différentes tailles de tubes. L'argon s'est avéré être l'élément le moins efficace pour réduire la plage d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air.

Tableau 5. Effet des diluants sur la plage d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air

Diamètre du tube, cm	Efficacité des diluants pour réduire la plage d'inflammabilité
Tubes larges	CO ₂ > N ₂ > He > Ar
2,2	CO ₂ > He > N ₂ > Ar
1,6	He > CO ₂ > N ₂ > Ar

Le [Tableau 6](#) compare l'effet des inhibiteurs à base d'azote (N₂) et d'halocarbures (bromométhane CH₃Br et bromotrifluorométhane BrCF₃) nécessaires à l'extinction des flammes de diffusion d'hydrogène dans l'air. Les inhibiteurs contenant des halogènes se sont

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

avérés plus efficaces lorsqu'ils étaient ajoutés au flux d'air ; l'azote s'est avéré plus efficace lorsqu'il était ajouté au flux de combustible [8].

Tableau 6. Effet des inhibiteurs à base d'azote et d'halocarbures sur l'extinction des flammes d'hydrogène

Inhibitor	Concentration at flame extinction vol%
Added to air:	
Nitrogen	94.1
CH ₃ Br	11.7
CBrF ₃	17.7
Added to fuel:	
Nitrogen	52.4
CH ₃ Br	58.1
BrCF ₃	56.6

La turbulence peut également influencer considérablement sur la surpression produite par la propagation de la flamme à travers les mélanges pauvres dans un récipient fermé. En effet, lorsque la concentration en hydrogène dans l'air est inférieure à 8 % en volume, la propagation de la flamme à travers un mélange initialement au repos ne produit aucune surpression. Cela peut s'expliquer par une combustion incomplète, la flamme ne pouvant pas se propager vers le bas. Cependant, lorsque le mélange est turbulent même à la limite inférieure d'inflammabilité, à savoir à 4 % d'hydrogène en volume, sa pression peut atteindre 2,5 bar dans un récipient fermé.

4.9 Propriétés d'inflammation

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 colonne de ventilation, etc. Par conséquent, les sources d'inflammation doivent être éliminées ou isolées de manière appropriée et toutes les opérations doivent être menées comme s'il pouvait exister des sources d'inflammation imprévues [3].

La *température d'auto-inflammation* est la température minimale requise pour déclencher la réaction de combustion d'un mélange combustible-comburant en l'absence de toute 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. Les objets dont la température est comprise entre 500 et 580 °C peuvent enflammer les mélanges hydrogène-air ou hydrogène-oxygène à la pression atmosphérique. Les 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

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

[5]. La température d'inflammation d'un jet d'air chaud s'élève à 670 °C [4]. La température indiquée 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 8](#), l'hydrogène, le propane et le gaz naturel (c'est-à-dire le méthane) présentent des températures d'auto-inflammation presque similaires. Les températures d'auto-inflammation de ces trois combustibles sont au moins deux fois plus élevées que la température d'auto-inflammation de la vapeur d'essence [7].

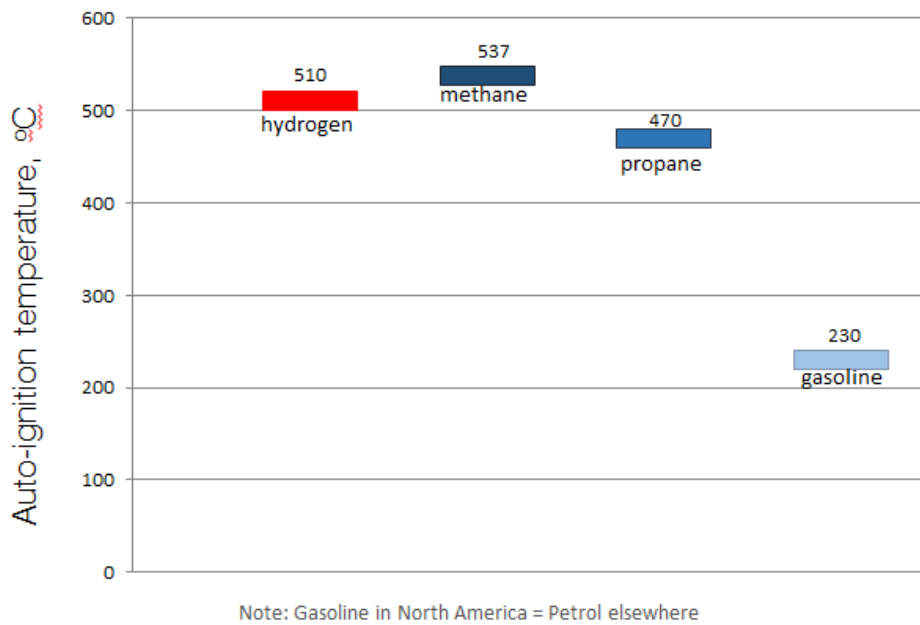


Figure 8. Températures d'auto-inflammation de l'hydrogène et d'autres combustibles basées sur les données de la référence [3].

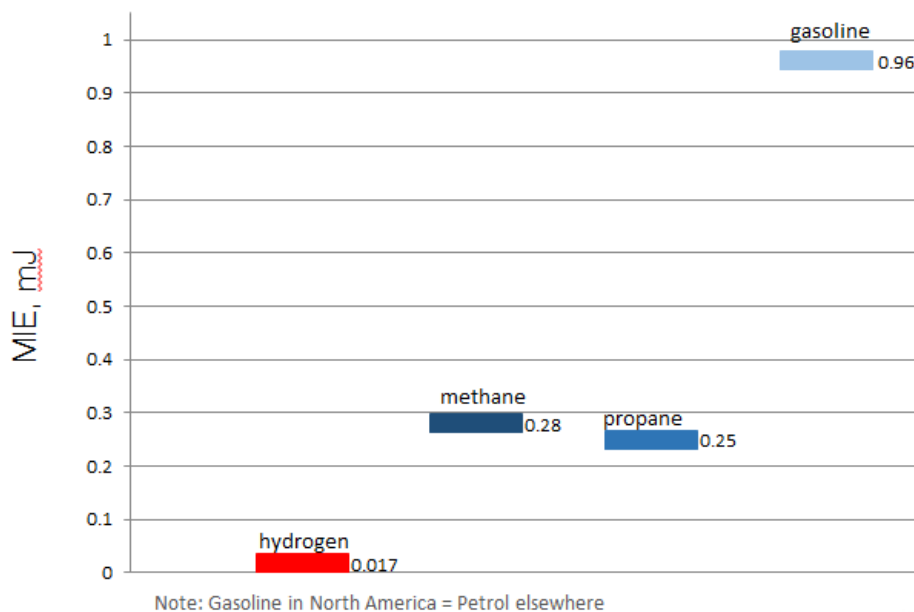


Figure 9. Valeurs d'énergie minimale d'inflammation de l'hydrogène et d'autres combustibles basées sur les données de la référence [3].

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

L'énergie minimale d'inflammation (EMI) des gaz et vapeurs inflammables est la quantité minimale d'énergie électrique, stockée dans le circuit de décharge avec une perte aussi faible que possible au niveau des fils, qui (par décharge dans un éclateur) enflamme le mélange au repos dans sa composition la plus inflammable [3]. Une faible étincelle provoquée par la décharge d'électricité statique d'un corps humain peut suffire à enflammer l'un quelconque des combustibles présentés ci-dessous sur la Figure 9.

Comme l'indique la Figure 10, l'énergie minimale d'inflammation du mélange hydrogène-air varie en fonction de sa composition et devient infinie aux limites d'inflammabilité. Les valeurs d'énergie minimale d'inflammation du mélange hydrogène-air sec sont représentées par une ligne continue, tandis que les valeurs d'énergie minimale d'inflammation à des distances fixes de 0,5, 1, 2, 3 et 4 mm sont représentées par des lignes pointillées.

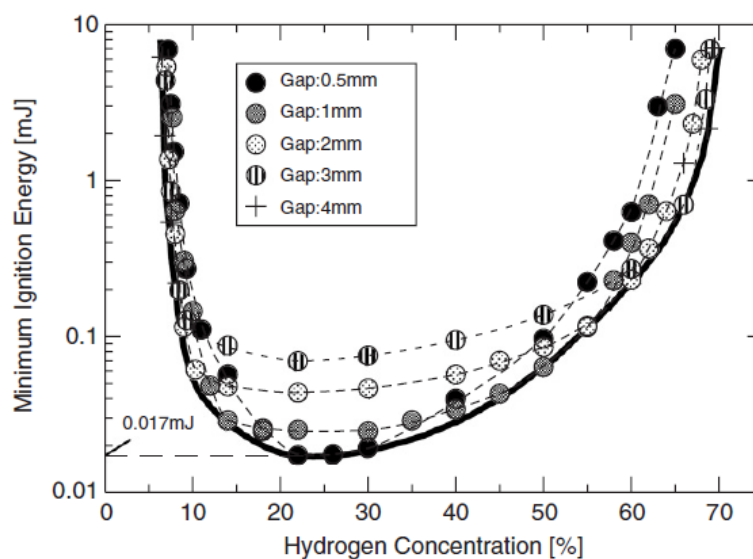


Figure 10. Énergie minimale d'inflammation en fonction de la concentration en hydrogène

Il faut moins d'énergie pour enflammer un mélange qui est plus proche de sa composition stœchiométrique. Dans la plage d'inflammabilité des mélanges hydrogène-air, l'énergie d'inflammation varie de près de trois ordres de grandeur [3]. L'énergie minimale d'inflammation du mélange hydrogène-air le plus inflammable s'élève à 0,017 mJ [14]. Outre la composition du mélange, l'énergie d'inflammation dépend d'autres facteurs tels que la pression et la température initiales. Du fait que la plupart des sources d'inflammation génèrent plus de 10 mJ, la plupart des combustibles courants s'enflammeraient dans le mélange avec l'air si leur concentration dépassait la limite inférieure d'inflammabilité (LII). Les sources d'inflammation capables de former des chocs, par exemple les décharges d'étincelles à forte énergie et les explosifs puissants, peuvent déclencher directement la détonation, un type de combustion impliquant un front exothermique supersonique accélérant dans un milieu qui finit par entraîner un front de choc se propageant directement devant lui [3].

L'énergie stockée sous forme d'électricité statique sur un objet varie en fonction de la taille et de la capacité de l'objet, de la tension à laquelle il est chargé et de la constante diélectrique du

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

milieu environnant [31]. Pour modéliser l'effet de la décharge statique, un être humain est considéré comme un condensateur de 100 picofarads, chargé à une tension de 4 000 à 35 000 volts. L'énergie totale est de l'ordre du millijoule. Les objets plus grands stockent davantage d'énergie. Cette énergie est généralement déchargée en moins d'une microseconde et suffit à enflammer non seulement les mélanges pratiquement stœchiométriques, mais aussi les mélanges proches des limites d'inflammabilité [3]. Certains matériaux isolants, tels que le bois, le papier et certains tissus, forment généralement une couche conductrice capable d'empêcher l'accumulation d'électricité statique en absorbant l'eau de l'air dans les environnements où l'humidité relative est supérieure à 50 % [6].

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, issues des références [3, 14], sont résumées dans le [Tableau 7](#).

Tableau 7. Points d'éclair de l'hydrogène et d'autres combustibles courants

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

L'*interstice expérimental maximal de sécurité* des gaz et vapeurs inflammables correspond à la valeur la plus faible de l'interstice de sécurité mesuré, conformément à la norme CEI 60079-1-1 (2002), en faisant varier la composition du mélange. L'interstice de sécurité correspond à la largeur (déterminée avec une longueur d'interstice de 25 mm) à laquelle, dans le cas d'une composition de mélange donnée, aucun retour de flamme ne se produit [3].

Pour 19,6 % en volume d'hydrogène dans l'air, la *température de flamme* a été mesurée à 2 318 K [20]. Un danger évident découle de cette propriété : les brûlures graves des personnes directement exposées aux flammes d'hydrogène. La température maximale d'une flamme d'hydrogène s'élève à 2 400 K [8].

4.10 Rayonnement de la flamme

L'hydrogène brûle en produisant des flammes d'un bleu très pâle, sans émettre de lumière visible de jour (parce que le rayonnement solaire peut neutraliser la visibilité de la flamme d'hydrogène) ni de 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 en même temps que le mélange combustible. Les flammes d'hydrogène produisent beaucoup moins de chaleur que les flammes d'hydrocarbure. Ainsi, l'être humain ne peut ressentir cette chaleur que lorsqu'il entre directement en contact avec les flammes. Dans les zones où l'hydrogène peut fuir, se déverser ou s'accumuler pour former des mélanges potentiellement combustibles, il se peut que les incendies d'hydrogène ne soient pas détectés et se propagent en dépit d'une surveillance humaine directe. Par conséquent, les flux thermiques convectifs et radiatifs sont des paramètres

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

importants et doivent être évalués vis-à-vis de la protection des personnes, des biens et de l'environnement.

Le rayonnement thermique dépend de la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère. L'humidité atmosphérique absorbe l'énergie thermique émise par un incendie et peut en réduire les valeurs. Cet effet est important pour les incendies d'hydrogène. *L'intensité du rayonnement d'une flamme d'hydrogène* (I) à une distance spécifique (r) dépend fortement de la quantité de vapeur d'eau (w) présente dans l'atmosphère et s'exprime comme suit :

$$I = I_0 \cdot e^{-0.0046wr} \quad (3)$$

où I_0 correspond à l'intensité initiale (énergie/temps (surface)), w correspond à la teneur en vapeur d'eau (% en poids) et r correspond à la distance (mètres) [8].

Pour une durée d'exposition de 10 secondes, la variation de distance par rapport à un incendie d'hydrogène présentant une intensité de rayonnement thermique de 2 cal/cm^2 est illustrée sur la Figure 11 [21]. L'intensité de 2 cal/cm^2 correspond à peu près au flux de rayonnement nécessaire pour brûler la chair et enflammer certains matériaux combustibles pendant de courtes durées d'exposition. $2 \text{ cal/cm}^2 = 8,4 \text{ J/cm}^2$ ($0,051 \text{ Btu/in}^2$) [8].

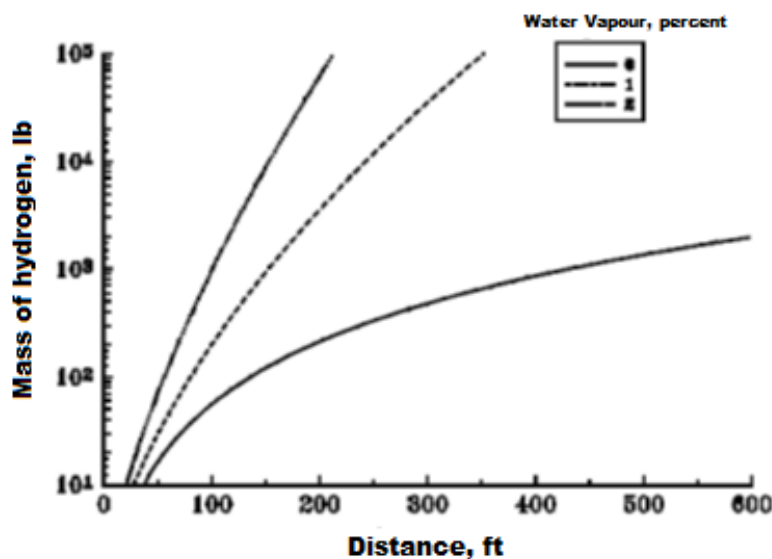


Figure 11. Effet de la teneur en humidité sur la distance de combustion de différentes masses d'hydrogène [21]

Les flammes d'hydrogène sont presque invisibles à la lumière du jour et irradient principalement dans le spectre infrarouge et ultraviolet. Les principales zones de la flamme sont indiquées sur la Figure 12. Une flamme d'hydrogène ne peut être visible qu'en raison d'impuretés telles que l'humidité ou les particules dans l'air. Cependant, les incendies d'hydrogène sont facilement visibles dans l'obscurité et, à la lumière du jour, les incendies d'hydrogène importants peuvent être détectés par le biais des « ondes de chaleur » et du rayonnement thermique ressentis sur la peau [22]. L'énergie thermique que la flamme émet dans l'environnement varie entre 17 et 25 % [8].

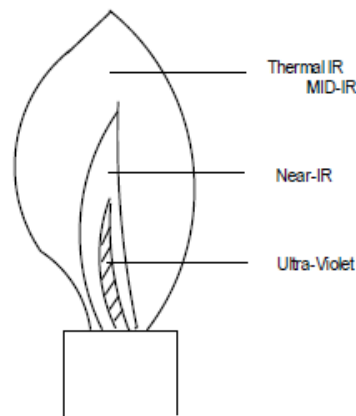


Figure 12. Les zones de la flamme [8]

(Remarque : la flamme émet davantage d'énergie dans le spectre infrarouge thermique que dans le spectre ultraviolet. Cela signifie qu'un incendie semble plus important avec une caméra thermique qu'avec une caméra fonctionnant dans le proche infrarouge.)

La *vitesse de combustion laminaire* (S_u) est la vitesse de propagation de la flamme par rapport à la vitesse du gaz non brûlé qui la précède, dans les conditions énoncées de composition, de température et (à la fois de courbure et de déformation sphériques de la flamme) d'un mélange hydrogène-air stœchiométrique. Elle peut être calculée comme la vitesse de propagation expérimentale S_v d'une flamme sphérique, observée au moyen d'une photographie Schlieren⁴ et divisée par le coefficient de dilatation des produits de combustion E_i :

$$S_u = S_v / E_i \quad (4)$$

Le *coefficient de dilatation* (E_i) est le rapport de la densité du mélange non brûlé par rapport à la densité des produits de combustion à la même pression. E_i est égal à 7,2 pour le mélange hydrogène-air stœchiométrique [3]. La vitesse de combustion laminaire d'un mélange hydrogène-air stœchiométrique est de 1,91 m/s. Cette valeur est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de la plupart des hydrocarbures (vitesses comprises entre 0,30 et 0,45 m/s). Dans des conditions normales de température et de pression, la vitesse de combustion d'un mélange hydrogène-oxygène stœchiométrique est supérieure à 10 m/s. Elle est plus de 5 fois supérieure à la vitesse de combustion d'un mélange hydrogène-air stœchiométrique [3].

⁴ La photographie Schlieren est une méthode permettant d'enregistrer l'écoulement de fluides de différentes densités (reportez-vous par exemple à Wikipedia)

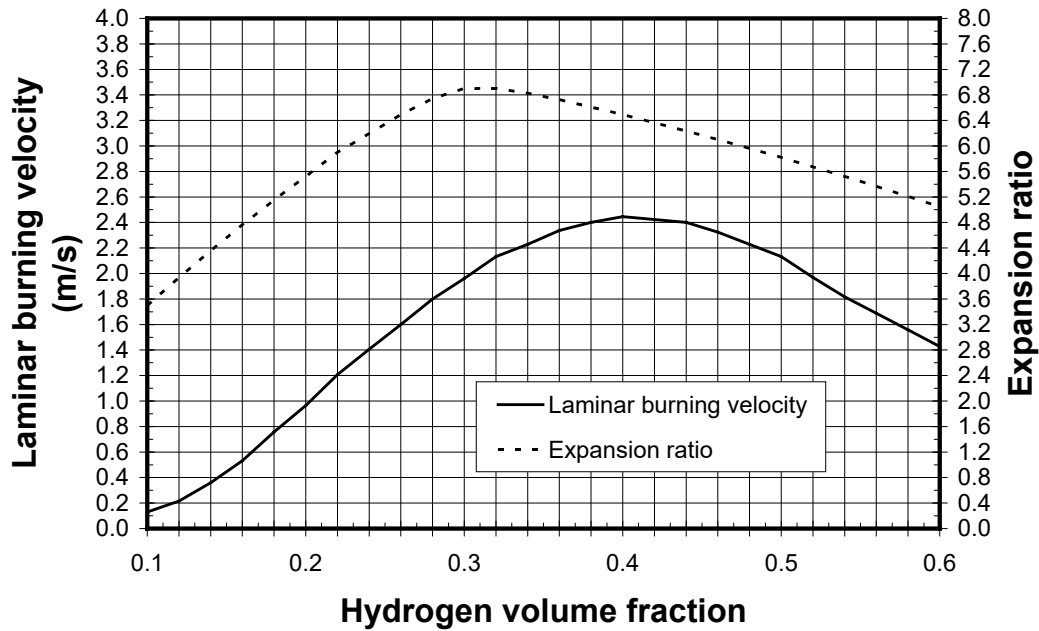


Figure 13. Vitesse de combustion laminaire et coefficient de dilatation des produits de combustion E_i en fonction de la fraction molaire d'hydrogène dans l'air [3]

La Figure 13 représente la dépendance de la vitesse de combustion laminaire et du coefficient de dilatation par rapport à la concentration en hydrogène dans l'air pour l'ensemble de la plage d'inflammabilité. Le coefficient de dilatation maximal E_i a été obtenu pour le mélange stœchiométrique (29,5 % en volume). Pour le mélange hydrogène-air, la vitesse de combustion maximale S_u n'est pas atteinte dans le mélange stœchiométrique, mais dans un mélange riche présentant une concentration en hydrogène de 40,1 % en volume ; elle s'élève à 2,44 m/s [3]. Cet effet de passage à la valeur la plus élevée de la vitesse de combustion laminaire est dû à la forte diffusivité moléculaire de l'hydrogène dans l'air. La vitesse maximale possible de propagation de la flamme, à savoir la vitesse du front de déflagration par rapport à un observateur fixe, est donnée par la vitesse du son dans les produits de combustion, qui s'élève à 975 m/s pour un mélange hydrogène-air stœchiométrique [4]. Ces valeurs élevées témoignent du fort potentiel explosif de l'hydrogène et de la difficulté de confiner ou d'arrêter les flammes et les explosions d'hydrogène [8].

4.11 Limites de détonabilité

En cas d'accident impliquant de l'hydrogène, la détonation constitue le pire scénario. L'hydrogène présente une plage de détonabilité plus large que les autres combustibles (Figure 14). Le diagramme montre les limites de détonation supérieure et inférieure de quatre combustibles [6].

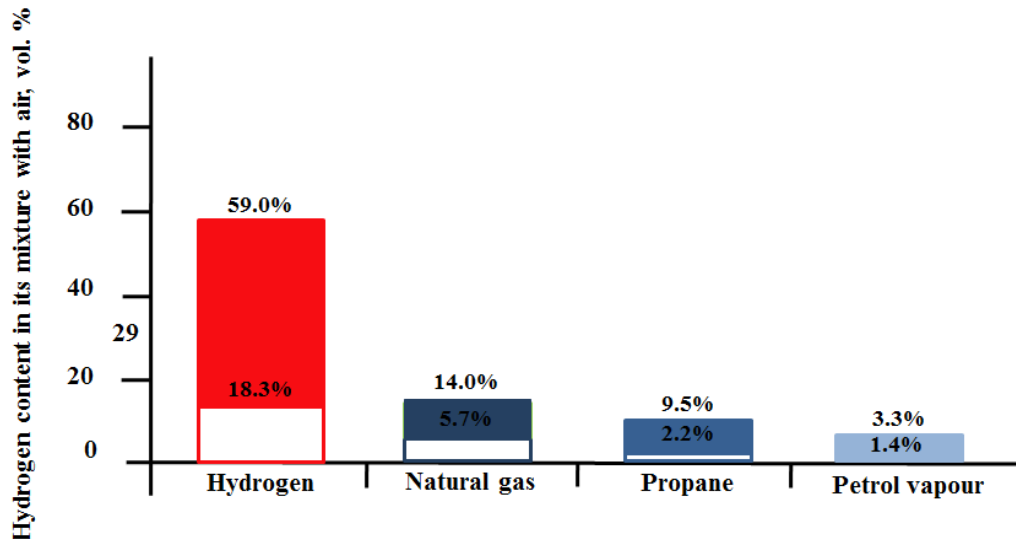


Figure 14. Plage de détonabilité de l'hydrogène et d'autres combustibles courants selon les données de la référence [6]

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 se trouve dans la plage d'inflammabilité de 4 à 75 % en volume, mais elle est plus étroite. La plage de détonation de 13 à 70 % en volume se rapporte aux mélanges hydrogène-air présents dans un tube de 43 cm de diamètre [23]. Une limite de détonabilité inférieure de 12,5 % en volume a été observée dans l'installation russe d'essais de détonation à grande échelle RUT [3]. La plus large plage de détonabilité de l'hydrogène dans l'air, qui va de 11 à 59 % en volume, est recommandée par Alcock et al. [13].

Les limites de détonabilité ne sont pas des caractéristiques fondamentales du mélange, car elles dépendent fortement de la taille du dispositif expérimental dans lequel elles sont mesurées. Les paramètres de détonation seront abordés de manière plus approfondie dans un cours spécifique. La limite inférieure d'inflammabilité constitue un paramètre critique pour les premiers secours. Les détecteurs de gaz inflammables se déclenchent lorsque la concentration en hydrogène atteint 25 % de la limite inférieure d'inflammabilité (c'est-à-dire 1 % en volume) ; cela doit être la principale préoccupation des sapeurs-pompier [7]. Les premiers secours doivent savoir que, dans l'air, l'hydrogène est inflammable à hauteur de 4 à 75 % en volume et que, s'il s'accumule dans un espace confiné, une explosion peut avoir lieu [7]. Les interventions sont fondées sur le risque d'explosion dans l'ensemble de la plage d'inflammabilité et, par conséquent, les premiers secours doivent agir de manière prudente et sûre.

4.12 Étouffement des flammes d'hydrogène

Les flammes d'hydrogène sont difficiles à étouffer. Par exemple, la combustion d'un mélange hydrogène-air pré-mélangé peut être aggravée par de fortes pulvérisations d'eau en raison de la turbulence induite et de la capacité du mélange à brûler autour des gouttelettes. L'étouffement d'une flamme survient lorsque les pertes de chaleur de la flamme sont comparables à la chaleur produite par la combustion, et que les réactions chimiques ne peuvent donc pas être maintenues.

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

Les données publiées sont assez dispersées et la terminologie employée peut aggraver le problème.

La *distance d'étouffement* est la distance maximale entre deux plaques parallèles qui permet d'éteindre une flamme passant entre elles [3]. L'hydrogène présente la distance d'étouffement la plus courte par rapport aux autres gaz inflammables. Parfois, la distance d'étouffement est indiquée comme étant le diamètre minimal du tuyau à travers lequel une flamme pré-mélangée peut passer [3]. L'*éclateur d'extinction* est l'éclateur situé entre deux électrodes à plaques parallèles plates, au niveau duquel l'inflammation des mélanges combustible-air combustibles est supprimée. L'éclateur d'extinction est l'exigence de dimension de l'espace de passage permettant d'empêcher la propagation d'une flamme nue à travers un mélange combustible-air inflammable qui remplit le passage [3]. La distance d'étouffement diminue à mesure que la pression et la température augmentent. Elle dépend également de la composition du mélange. C'est pourquoi les données publiées sont dispersées. Les gaz à combustion rapide présentent généralement des éclateurs d'extinction plus faibles. Le mélange hydrogène-air, dont la vitesse de combustion est plus élevée, présente en effet un éclateur d'extinction plus court, et le pare-flammes doit donc comporter de plus petites ouvertures [3]. L'éclateur d'extinction dépend de l'énergie d'inflammation. Une faible énergie d'inflammation de 0,001 mJ correspond à un plus petit éclateur de 0,01 cm, tandis qu'une énergie d'inflammation élevée de 10 mJ requiert un plus grand éclateur de 1 cm [24].

L'hydrogène présente l'interstice expérimental maximal de sécurité le plus étroit, à savoir 0,08 mm [4], qui empêche la propagation de la flamme pré-mélangée hors d'une enveloppe composée de deux parties hémisphériques et à travers l'interstice situé entre les brides de ces hémisphères. Du fait de la différence au niveau du dispositif expérimental (pressions de déflagration élevées entre les hémisphères dans le cadre des essais), l'interstice expérimental maximal de sécurité est toujours plus court que l'éclateur d'extinction. Pour l'hydrogène, la distance d'étouffement la plus faible qui ait été rapportée s'élève à 0,076 mm [25].

Parfois, la distance d'étouffement est indiquée comme étant le diamètre minimal du tuyau à travers lequel une flamme pré-mélangée peut passer. La distance d'étouffement de l'hydrogène, du méthane et du propane s'élève respectivement à 0,51 mm, 2,3 mm et 1,78 mm [26]. Le rapport technique ISO/TR 15916 indique que l'éclateur d'extinction dans l'air (dans des conditions normales de température et de pression) de l'hydrogène s'élève à 0,64 mm [6]. Il existe une autre limite relative à l'« étouffement » des flammes d'hydrogène. Il s'agit d'une limite de soufflage correspondant au débit au-delà duquel la flamme s'échappe de la buse [3].

4.13 Microflammes

Les microflammes présentent un débit massique de l'ordre de 10^{-9} kg/s (1 μ g/s). Elles sont associées à de faibles écoulements laminaires subsoniques provenant de fissures [3]. Penchons-nous sur le scénario suivant : un système d'hydrogène présente une petite fuite susceptible de s'enflammer et de brûler sans être détectée pendant une longue période. Cela peut

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

potentiellement : dégrader les matériaux environnants, endommager le système de confinement, fournir une source d'inflammation ou enflammer toute libération d'hydrogène qui pourrait avoir lieu à proximité [27]. Le rapport d'information technique SAE J2579 (2009) indique qu'une fuite d'hydrogène localisée provenant d'un raccord à compression type ne peut pas entretenir une flamme lorsque le débit massique est inférieur à $28 \mu\text{g/s}$ [28]. Pour qu'une flamme puisse être entretenue à partir d'une configuration de brûleur miniature, le plus faible débit de fuite s'élève à $5 \mu\text{g/s}$ [31].

Des images de microflammas de diffusion d'hydrogène proches de leurs limites d'étouffement sont présentées sur la **Figure 15** (image de gauche - dans l'air et image de droite - dans l'oxygène) [29]. Le flux d'hydrogène était dirigé vers le bas. Pour donner une idée de la taille réelle des flammes, sur une pièce américaine de 10 cents, le mot « WE » est représenté à la même échelle que les flammes. Le brûleur était un tube hypodermique en acier inoxydable d'un diamètre interne de $0,15 \text{ mm}$ et d'un diamètre externe de $0,30 \text{ mm}$. Les flammes et l'éventuelle incandescence de l'extrémité du brûleur n'étaient pas visibles, même dans un laboratoire obscurci ; elles ont donc été détectées à l'aide d'un thermocouple. La caméra utilisée pour enregistrer les images a été exposée pendant 30 secondes. La flottabilité s'est avérée insignifiante pour les microflammas d'hydrogène [30].

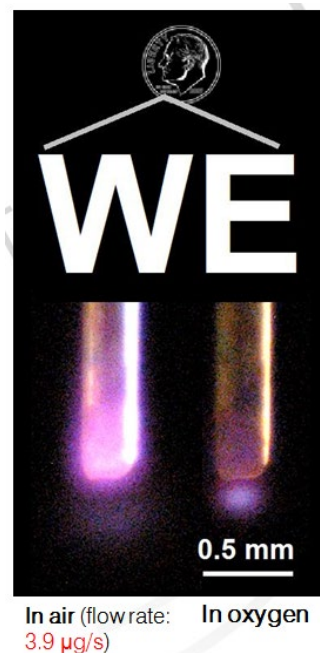


Figure 15. Images de microflammas de diffusion d'hydrogène proches de leurs limites d'étouffement

Près de leurs limites d'étouffement, ces flammes présentaient des débits d'hydrogène de $3,9 \mu\text{g/s}$ dans l'air et de $2,1 \mu\text{g/s}$ dans l'oxygène [29]. En supposant une combustion complète et en se basant sur le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène de $119,9 \text{ kJ/g}$, les taux de dégagement de chaleur associés étaient de $0,46 \text{ W}$ (dans l'air) et de $0,25 \text{ W}$ (dans l'oxygène). Il s'agit des flammes stables auto-entretenues les plus faibles jamais observées. Les fuites

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

d'hydrogène favorisent la combustion à des débits beaucoup plus faibles que les fuites d'autres combustibles gazeux [3].

4.14 Limites d'étouffement et de soufflage

Il existe généralement une plage limitée de débits pour lesquels une flamme peut être allumée sur un brûleur [31]. En deçà de cette plage, on dit que le débit est inférieur à la *limite d'étouffement*. L'étouffement a lieu lorsque la perte de chaleur est trop importante pour entretenir la combustion. D'autre part, la *limite de soufflage* désigne le moment auquel le débit atteint le niveau au-delà duquel la flamme du brûleur s'éteint. Les limites d'étouffement et de soufflage délimitent les débits de fuite qui peuvent favoriser la combustion [3].

Les limites d'étouffement et de soufflage de différents gaz, dont le propane, le méthane et l'hydrogène, ont été mesurées sur des brûleurs tubulaires par Kalghatgi [32], Matta et al. [33], Butler et al. [27], Cheng et al. [34] (les résultats des mesures sont présentés sur la [Figure 16](#)). La flamme ne peut pas exister lorsque sa longueur prévue est inférieure à la distance d'éloignement mesurée (c'est-à-dire la distance entre la surface solide et la position à laquelle la température de la flamme est la plus élevée à une valeur fixe) [33]. On peut considérer que la distance d'éloignement est approximativement égale à la moitié de la distance d'étouffement d'une flamme stœchiométrique pré-mélangée. Les expériences susmentionnées ont permis de vérifier cette méthode de détermination du débit d'étouffement en allumant une flamme sur un tube hypodermique en acier inoxydable et en diminuant le débit du combustible jusqu'à l'extinction. Ces études ont montré que les limites de soufflage de l'hydrogène sont supérieures à celles du méthane et du propane. Pour une taille de fuite donnée, il existe une plage de débits massiques dans laquelle l'hydrogène est en mesure d'entretenir une flamme stable, alors que cette dernière s'éteindrait avec le méthane et le propane [3]. Comme le montre la [Figure 16](#), les limites de soufflage augmentent conjointement au diamètre interne du tube, tandis que les débits d'étouffement sont pratiquement indépendants du diamètre. Les limites de combustion sont beaucoup plus larges pour l'hydrogène que pour le méthane et le propane. Les limites d'étouffement et de soufflage du méthane et du propane sont très similaires.

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

Pour mesurer les faibles débits, il a fallu recourir à des procédures spéciales de mesure du débit [31]. Dans le cadre des essais réalisés sur les brûleurs ronds, un compteur de bulles de savon en verre a été installé en amont des brûleurs. Les débits d'étouffement ont été mesurés en allumant d'abord une petite flamme, en diminuant le débit jusqu'à ce que la flamme s'éteigne, puis en introduisant une bulle de savon dans le compteur afin de mesurer le débit. Les essais réalisés à différentes températures du brûleur, allant de la température ambiante jusqu'à environ 200 °C, ont montré que le débit d'étouffement était largement indépendant de la température du brûleur à condition d'éviter la condensation [27]. D'autres essais ont été réalisés avec une humidité ambiante variable et, dans une fourchette de 46 à 90 %, les limites d'étouffement se sont généralement avérées indépendantes de l'humidité relative de l'air [27, 31].

À la limite de soufflage, le débit d'hydrogène a été mesuré à l'aide d'un compteur à bulles de savon [27]. Une flamme stable a été allumée, puis le débit a été augmenté jusqu'à ce que la flamme s'élève puis s'éteigne. Dans le cadre des essais de soufflage, les flammes ont été détectées visuellement. Pour les essais de soufflage des plus grands brûleurs, une protection auditive s'est avérée nécessaire [3].

La Figure 18 montre les limites d'étouffement de l'hydrogène pour trois types de brûleurs [27]. La théorie la plus simple stipule qu'à 0,008 mg/s, le débit d'étouffement est indépendant du diamètre du brûleur. La Figure 18 montre que l'analyse réalisée par Butler et al. [27] prédit approximativement le débit d'étouffement moyen de l'hydrogène, tout particulièrement pour les brûleurs présentant un diamètre supérieur à 1,5 mm. Il est clair que pour les plus petits brûleurs, il existe d'autres mécanismes qui influent sur les limites d'étouffement et qui ne sont pas pris en compte dans le modèle simple [27].

La perte de chaleur contribue aux différences de limites d'étouffement entre les différents brûleurs à trous ronds. Les brûleurs de petit diamètre tels que les brûleurs à trous d'épingle présentent les débits d'étouffement les plus élevés, tandis que les brûleurs tubulaires présentent les valeurs les plus faibles. Les brûleurs à paroi incurvée de 6,35 mm fonctionnent de la même manière que les brûleurs à trou d'épingle, tandis que les brûleurs à paroi incurvée de 1,59 mm fonctionnent plutôt comme des brûleurs tubulaires. Les brûleurs à paroi incurvée de 6,35 mm présentent donc des débits d'étouffement moyens plus élevés que les brûleurs à paroi incurvée de 1,59 mm [3].

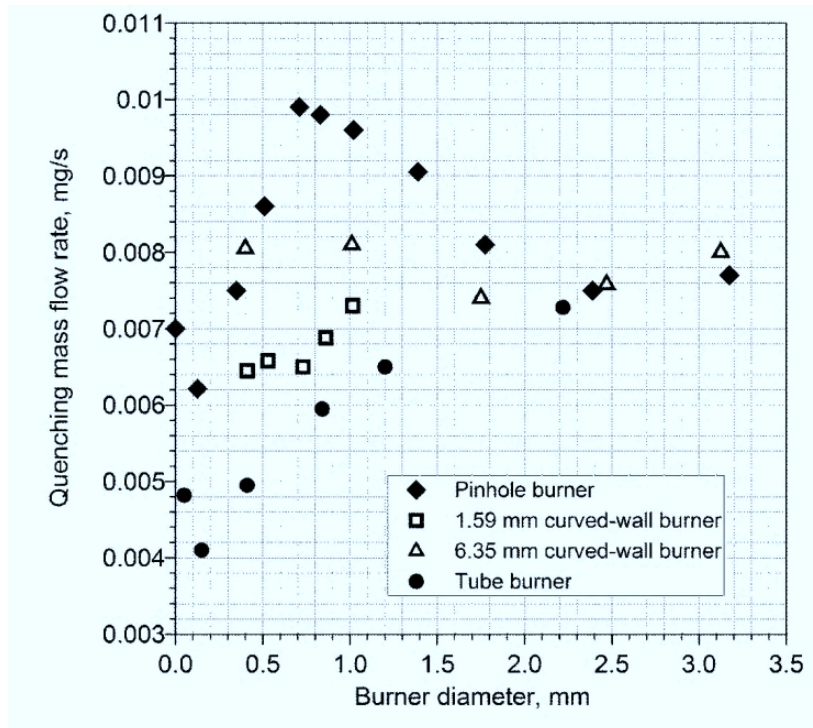


Figure 18. Limites d'étouffement en fonction du diamètre interne du brûleur et du type de brûleur rond

Butler et al. [27] ont étudié l'effet de l'orientation du brûleur (verticale, horizontale ou inversée) sur les limites d'étouffement. Les résultats ont révélé que le débit d'étouffement des brûleurs à trou d'épingle et des brûleurs tubulaires était pratiquement indépendant de l'orientation. La flamme la plus faible était une flamme inversée présentant un débit d'hydrogène de $3,9 \mu\text{g/s}$. Sans autre mécanisme que les pertes de chaleur par rayonnement, qui s'avèrent peu importantes pour les flammes d'hydrogène, il s'agit de la flamme la plus faible jamais observée [27]. Au cours de ces expériences, le brûleur était plus chaud lors des essais non verticaux. Si le brûleur n'influe pas sur la température et si la limite d'étouffement est indépendante de l'orientation, le champ d'écoulement doit également être constant lorsque l'orientation varie [3].

L'étouffement dépend également de la pression (Figure 19). Sur la Figure 19, chaque ligne commence à la pression minimale en amont pour un écoulement réduit et se termine à la pression maximale prévue dans les véhicules à pile à combustible. Ce graphique indique que pour une pression de stockage donnée, l'hydrogène est susceptible de générer des flammes pour des diamètres de trous inférieurs à ceux du méthane ou du propane. En outre, à une pression de stockage de 69 MPa, un trou d'un diamètre de seulement $0,4 \mu\text{m}$ devrait entretenir une flamme.

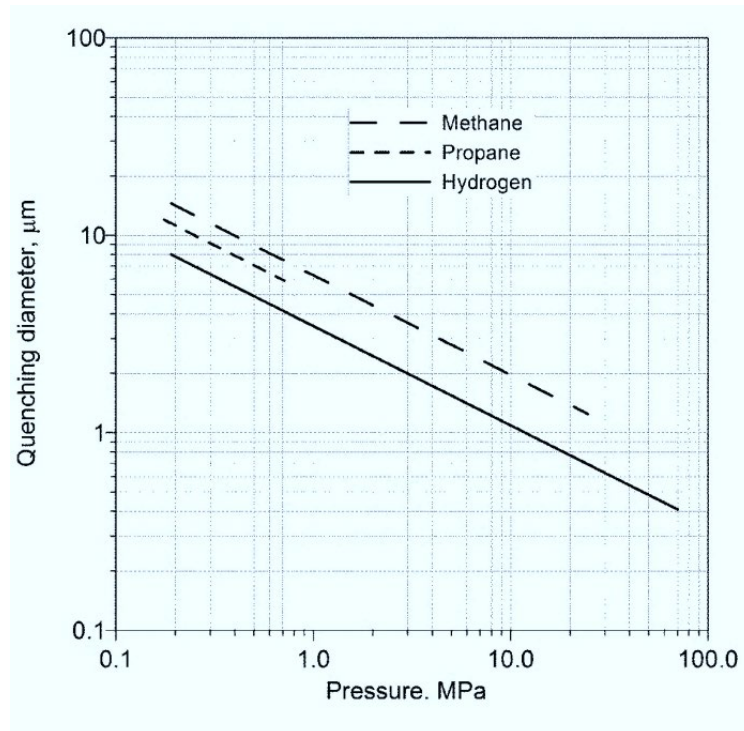


Figure 19. Diamètre d'étouffement en fonction de la pression absolue en amont pour un écoulement réduit isentropique [27].

4.15 Raccords non étanches

Les raccords à compression sont souvent utilisés pour les gaz stockés à haute pression [31]. Ces raccords peuvent être démontés et fixés de manière simple et fiable. Les raccords à compression présentent certains avantages par rapport aux raccords filetés ; par exemple, aucun ruban de téflon n'est nécessaire pour éviter les fuites. Chaque fois qu'un raccord fileté est démonté, il doit être nettoyé et enveloppé à nouveau avant d'être réutilisé.

La Figure 20 (graphique de gauche) montre les débits d'inflammation mesurés de l'hydrogène, du méthane et du propane pour un raccord non étanche orienté de manière verticale [27]. Le débit minimal nécessaire pour entretenir l'inflammation est représenté en fonction de la pression. Pour chaque combustible, les mesures réalisées à des pressions plus élevées sont associées à une augmentation du couple du raccord. La limite supérieure de pression du propane est inférieure à celle des autres gaz car la pression de vapeur du propane s'élève à 0,76 MPa à 21 °C. Butler et al. [27] ont converti les débits massiques d'inflammation mesurés de la Figure 20 (à gauche) en débits volumétriques en se basant sur la température et la pression actuelles mesurées en laboratoire. Les débits volumétriques obtenus sont représentés sur la Figure 20 (graphique de droite) en fonction de la pression en amont. En tenant compte des marges d'erreur relatives aux expériences, les débits massiques et volumétriques minimaux des combustibles sont indépendants de la pression. Le propane requiert le débit volumétrique le plus faible pour s'enflammer, tandis que le méthane requiert le débit volumétrique le plus élevé. Les débits volumétriques de l'hydrogène, du méthane et du propane s'élèvent respectivement à 0,337, 0,581 et 0,187 mL/s. Bien que l'hydrogène présente le plus faible débit massique

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

nécessaire pour entretenir les microflammes des raccords, le propane présente le plus faible débit volumétrique nécessaire pour entretenir les microflammes des raccords [3].

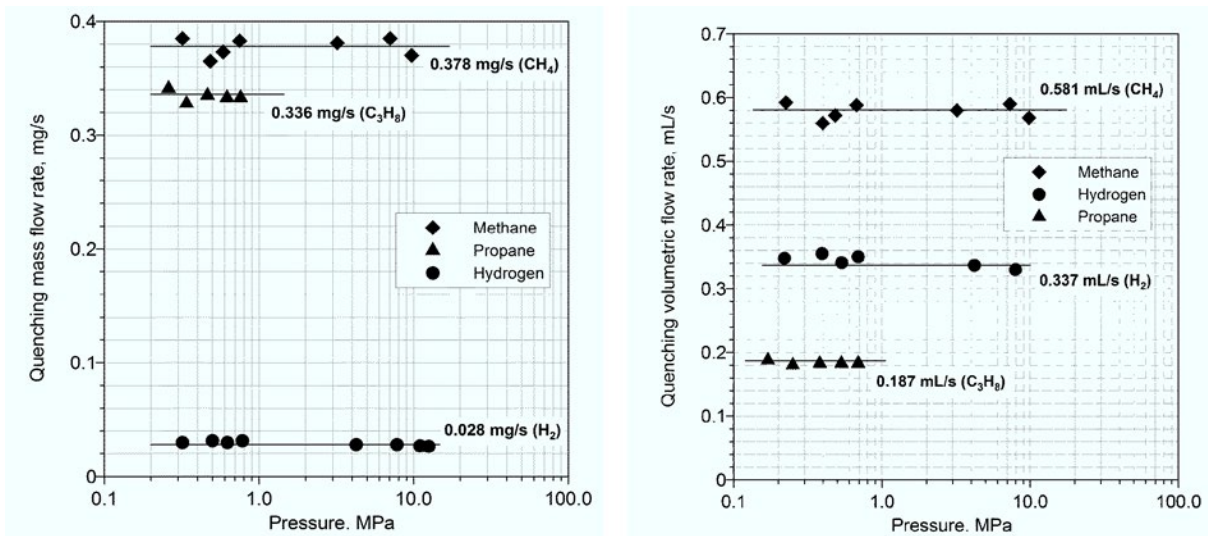


Figure 20. Limite de débit massique d'étouffement (à gauche [27]) et débit volumétrique d'étouffement (à droite [31]) en fonction de la pression en amont dans l'orientation verticale des raccords.

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

L'hydrogène n'est ni plus ni moins dangereux qu'un autre combustible classique. L'hydrogène est un combustible inhabituel. Il possède un ensemble unique de caractéristiques qui diffèrent de celles des autres combustibles courants. Les fuites d'hydrogène favorisent la combustion des matériaux abordés dans ce cours à des débits beaucoup plus faibles que les fuites d'autres combustibles [27]. Les flammes d'hydrogène sont les plus faibles de tous les combustibles, et les limites de soufflage liées à son débit massique sont plus élevées que celles du méthane et du propane. Lorsqu'elles entrent en contact avec des échantillons d'aluminium, d'acier inoxydable et de fibres de carbure de silicium, les flammes d'hydrogène entraînent une corrosion beaucoup plus rapide que les flammes de méthane [31]. Le débit volumétrique de l'hydrogène s'est avéré nettement plus élevé que celui du méthane et du propane, à travers le même chemin de fuite et à la même pression d'alimentation [36]. L'hydrogène présente les plus faibles valeurs de masse moléculaire, de densité et de viscosité. La conductivité thermique de l'hydrogène est nettement plus élevée que celle des autres gaz. Son coefficient de diffusion dans l'air est le plus élevé de tous les gaz. La flottabilité, qui constitue le principal atout de sécurité de l'hydrogène, réduit considérablement les conséquences indésirables des libérations d'hydrogène à ciel ouvert ou dans les espaces partiellement confinés (sans accumulation d'hydrogène). L'hydrogène s'échappe du lieu de l'incident et se mélange à l'air ambiant jusqu'à atteindre un niveau de concentration sûr, c'est-à-dire inférieur à la limite inférieure d'inflammabilité (4 % en volume dans l'air).

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

L'hydrogène présente 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 conséquences évidentes en matière de sécurité. Le [Tableau 8](#) récapitule les principaux paramètres physiques.

La limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène est élevée par rapport à celle de la plupart des hydrocarbures. La concentration pratiquement stœchiométrique d'hydrogène dans l'air (29,5 % en volume) est beaucoup plus élevée que celle des hydrocarbures (qui n'est généralement égale qu'à quelques pour cent). À la limite inférieure d'inflammabilité, l'énergie nécessaire à l'inflammation de l'hydrogène est similaire à celle du méthane. Les faibles sources d'inflammation telles que les étincelles des équipements électriques, les étincelles électrostatiques ou les étincelles issues d'objets impliquent généralement plus d'énergie que celle nécessaire à l'inflammation de ces mélanges inflammables [37].

Tableau 8. Propriétés de l'hydrogène par rapports à d'autres combustibles [7]

	Hydrogen	Natural gas	Petrol
Colour	No	No	Yes
Toxicity	None	Some	High
Odour	Odourless	<u>Mercaptan</u>	Yes
Buoyancy relative to air	14 times lighter	2 times lighter	3.75 times heavier
Energy by weight	2.8 times more than petrol	~1.2 times more than petrol	43 MJ/kg
Energy by volume	4 times less than petrol	1.5 times less than petrol	120 MJ/Gallon

Le [Tableau 9](#) compare les principaux indices d'inflammabilité et d'explosivité de l'hydrogène et d'autres combustibles.

Tableau 9. Comparaison des indices d'inflammabilité et d'explosivité de l'hydrogène et d'autres combustibles [6, 7]

	Hydrogen	Natural gas	<u>Petrol vapour</u>
Flammability in air (LFL – UFL), vol. %	4.1 - 75	5.3 - 15	0.8 - 8.1
<u>Detonability</u> 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

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

La vitesse de combustion laminaire du mélange hydrogène-air stœchiométrique, qui s'élève à environ 2 m/s, est bien supérieure à celles de la plupart des hydrocarbures, qui 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 lorsqu'une libération soudaine a lieu dans l'air par le biais du mécanisme de diffusion, lorsque de l'air à haute température (chauffé par le choc) se mélange à de l'hydrogène froid au niveau de la surface de contact entre ces deux gaz et peut déclencher des réactions chimiques, ou lorsque les conditions critiques sont atteintes. En effet, suite à la rupture d'un disque de sécurité, des libérations soudaines d'hydrogène dans des tuyaux remplis d'air peuvent s'enflammer spontanément à une pression de seulement 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'inflammation du jet d'air chaud est plus basse pour l'hydrogène que pour n'importe quel hydrocarbure, et qu'elle diminue davantage à mesure que le diamètre du jet augmente [37].

L'indice d'octane (c'est-à-dire d'hydrocarbure) est une norme utilisée pour mesurer la résistance à l'auto-inflammation dans les moteurs à combustion interne. On attribue à l'octane un indice relatif de 100. Les combustibles dont l'indice d'octane est supérieur à 100 sont plus résistants à l'auto-inflammation que l'octane lui-même. L'hydrogène présente un indice d'octane très élevé de 130+. Il résiste donc mieux à l'auto-inflammation (combustion dans le contexte d'un mélange pauvre) que les autres combustibles : méthane (125), propane (105), essence (87) ou diesel (30). L'indice d'octane n'est pas pertinent vis-à-vis de l'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible [1]. La distance d'étouffement (c'est-à-dire le diamètre minimal du tuyau à travers lequel une flamme pré-mélangée peut se propager) de l'hydrogène, du méthane et du propane s'élève respectivement à 0,51 mm, 2,3 mm et 1,78 mm [26]. L'hydrogène présente donc la distance d'étouffement la plus faible [3].

En raison du risque de reprise de feu et d'explosion, les incendies d'hydrogène ne sont normalement pas éteints tant que l'alimentation en hydrogène n'a pas été coupée. Creitz [38] a publié des résultats relatifs à l'extinction de flammes de diffusion sur un brûleur placé dans une enveloppe en Pyrex pour six combustibles différents. Les différences d'efficacité d'extinction d'un inhibiteur introduit des deux côtés de la zone de réaction des flammes de diffusion ont été mesurées en fonction de la concentration en oxygène du mélange oxygène-azote alimentant les flammes. La comparaison des caractéristiques d'extinction de l'azote (N_2), du bromure de méthyle (CH_3Br) et du bromure de trifluorométhyle (CF_3Br) pour différents combustibles brûlant dans l'air est présentée dans le [Tableau 10](#) (en pourcentage en volume).

Tableau 10. Comparaison des caractéristiques d'extinction de l'azote, du bromure de méthyle et du bromure de trifluorométhyle [38]

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

Combustible	Pourcentage d'inhibiteur dans l'air ou de combustible lors de 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
Éthane	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	-

Lorsque l'inhibiteur était ajouté au combustible, le pourcentage en volume nécessaire à l'extinction s'est avéré 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 s'expliquer par la loi de l'entraînement, qui stipule que le débit massique du gaz entraîné dans un panache environnant augmente conjointement à la distance par rapport à la source de combustible et à la quantité de mouvement du panache. Grâce à la science de la sécurité incendie, nous savons que la quantité d'air entraînée dans le feu à la hauteur de la flamme est supérieure de deux ordres de grandeur à la quantité de combustible libéré [3]. Au-delà d'une concentration en oxygène de l'ordre de 25 % en volume, le bromure de méthyle s'est avéré totalement inefficace lorsqu'il était ajouté au côté oxygène de la zone de réaction. Au-delà d'une concentration en oxygène d'environ 32 % en volume, il s'est également avéré inefficace lorsqu'il était ajouté au combustible. À une telle concentration en oxygène, il peut en effet brûler sans combustible supplémentaire.

Un certain nombre de facteurs peuvent influencer sur l'extinction d'une flamme de diffusion, parmi lesquels le débit d'alimentation en combustible du brûleur et la vitesse de l'air secondaire devant 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. À l'inverse, lorsque le taux était trop élevé, il y avait un soulèvement et la flamme avait tendance à flotter puis à s'éteindre. Cette dernière observation de Creitz [38] pourrait être due à l'effet protecteur de l'enveloppe en pyrex, qui limite l'entraînement du comburant vers la flamme. Ces conditions d'essai particulières limitent la pertinence des conclusions tirées de ces expériences [3].

Dans le cadre de 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. Pour éteindre la flamme de diffusion de l'hydrogène dans l'air, le bromure de méthyle est plus efficace que le bromure de trifluorométhyle. Les travaux de Creitz [38] doivent être considérés comme une étude comparative de l'efficacité d'extinction de certains inhibiteurs pour différents

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

combustibles plutôt que comme une recommandation quantitative portant sur les concentrations d'inhibiteurs à utiliser pour éteindre de réelles flammes, en particulier les flammes turbulentes non pré-mélangées, 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.
12. McCarty, RD, Hord, J, and Roder, HM (1981). Selected Properties of Hydrogen. NBS Monograph 168, National Bureau of Standards, Boulder, CO, February 1981.

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

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. Zuetzel, 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.
25. Wionsky, SG (1972). Predicting Flammable Material Classifications. *Chemical Engineering*, 79 (26). pp. 81-86.

Cours 2 : Propriétés de l'hydrogène relatives à la sécurité

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 trifluoromethyl-bromide applied to the fuel and oxygen sides of the reaction zone. *Journal of Research for Applied Physics and Chemistry*. Vol. 65A, pp. 389-396.