

B

- Note C.E.A. n° 327 -

Département de Physico-Chimie
Service des Isotopes Stables

DANGER LATENT INHERENT A UNE INSTALLATION
DE LIQUEFACTION D'HYDROGENE

par COMMISSARIAT
A L'ENERGIE ATOMIQUE
BIBLIOTHEQUE
C. E. N. SACLAY

R. SPOENDLIN

Département de Physico-Chimie
Service des Isotopes Stables

DANGER LATENT INHERENT A
UNE INSTALLATION DE LIQUEFACTION D'HYDROGENE

par

R. SPOENDLIN

Ingénieur à la Faculté des Sciences
à ORSAY (S et O)

**DANGER LATENT INHERENT A UNE INSTALLATION
DE LIQUEFACTION D'HYDROGENE**

Nous avons essayé de faire une analyse des dangers qui pouvaient être inhérents à une installation de liquéfaction d'hydrogène pour en déduire les mesures de sécurité les plus appropriées.

Dans ce but :

- a) Nous avons entrepris au C.E.A., à Saclay, en collaboration avec MM. WEILL et BRISTEAU, des expériences sur des charges électrostatiques portées par des cristaux solides dans l'hydrogène liquide.
- b) Nous avons fait des essais d'explosion de mélange O_2 solide - H_2 liquide à la Poudrerie de Sevran, en collaboration avec M. MEDARD.
- c) Nous avons essayé d'analyser tous les accidents survenus jusqu'à présent dans ce domaine, et pour ceci nous avons fait une enquête par lettre auprès des personnalités suivantes :

Angleterre :

- Dr W.H. DENTON - United Kingdom Atomic Energy Authority, Harwell
- Prof. N. KURTI - The Clarendon Laboratory, Oxford
- Dr D.H. PARKINSON - R.R.E., Great Malvern

Canada :

- Prof. L.D. JACKSON - Royal Military Academy, Kingston

Ecosse :

- Prof. J.F. ALLEN - Dept. of Natural Philosophy, St. Andrew's

Pays-Bas :

- Prof. TACONIS - Kamerlingh Ohnes Laboratory, Leiden

U.R.S.S. :

- Prof. Kapitza - Institute of Physical Problems,
Académie des Sciences, Moscou
- Prof. MALKOV - Académie des Sciences, Moscou

U.S.A. :

- Prof. J.I. ASTON - Pennsylvania State University,
University-Park
- Prof. F.G. BRICKWEDDE " " " "
- Prof. S.C. COLLINS - Massachusetts Institute of Techno-
logy, Cambridge
- Prof. I.G. DAUNT - Ohio State University, Columbus
- Dr. M. FISKE - General Electric Research Laboratory,
Schenectady
- Prof. GIAUQUE - University of California, Berkeley
- Prof. H.L. JOHNSTON - Ohio State University, Columbus
- Dr. H. LAQUER - Los Alamos Scientific Laboratory,
Los Alamos
- Prof. L. MAYER - University of Chicago, Chicago
- Prof. B. SCOTT - Cryogenic Laboratory, N.B.S. Boulder
- Prof. W.T. ZIEGLER - Georgia Institute of Technology,
Atlanta

Nous avons reçu de toutes ces personnalités des réponses du plus haut intérêt que nous avons essayé de synthétiser. Nous les remercions ici vivement d'avoir bien voulu nous communiquer leur expérience dans ce domaine et d'avoir ainsi permis cet exposé.

AVANT PROPOS -

Le but de ce rapport n'est pas d'analyser tous les accidents connus et dus à l'utilisation d'une installation d'hydrogène.

En effet, on connaît un grand nombre d'accidents qui sont dus à des imprudences incroyables ou à l'inconscience. L'imprudence et l'inconscience conduisent à des accidents dans tous les domaines ; ils ne sont pas particulièrement liés à l'utilisation d'une installation d'hydrogène.

Il est évident que l'on peut toujours faire une explosion avec de l'hydrogène et de l'air si on le désire vraiment.

Par exemple : étant donné qu'aucun appareil n'est jamais parfait et qu'on n'est jamais absolument à l'abri d'une légère défaillance de construction (fuites, vieillissement d'éléments de construction, etc...), il faut considérer l'utilisation de l'air liquide (air enrichi en oxygène) dans un liquéfacteur d'hydrogène comme une imprudence inconcevable puisque justement la moindre défaillance est alors synonyme de catastrophe.

L'utilisation du verre est évidemment également très dangereuse (nous ne voulons pas dire que ce soit une imprudence, puisque dans des laboratoires on ne peut pas toujours l'éviter) puisqu'une petite explosion ou même seulement un éclatement de tube peut déjà projeter des bris de verre et causer des blessures très graves, indépendamment de l'emploi de l'hydrogène.

Il faut également faire attention à ne pas diriger, par exemple, une purge d'hydrogène sous pression à l'air libre vers les balais du collecteur d'un moteur électrique.

I DANGER DU A L'HYDROGENE LIQUIDE EN SOI -

a) Aucun accident n'est connu avec de l'hydrogène liquide bouillant sous pression atmosphérique.

Nous avons connaissance de deux cryostats qui ont pris feu à la sortie du gaz. Dans les deux cas il ne s'agissait que d'une petite flamme non dangereuse qui s'éteignait facilement à la main ou avec un extincteur.

Nos essais d'explosions de mélanges de O_2 solide dans l'hydrogène liquide sous pression atmosphérique n'ont donné aucun résultat concluant. Dans aucun cas nous n'avons réussi à obtenir une explosion par simple choc mécanique sur le O_2 solide dans le H_2 liquide, aussi violent qu'il fut. Pour obtenir une explosion moyennant une décharge électrique, nous avons constaté qu'il fallait que la décharge évapore effectivement quelques cristaux de O_2 solide, ce qui correspond à un dégagement de chaleur local assez considérable.

Il nous semblait donc que la simple présence de O_2 solide dans l'hydrogène liquide ne suffit pas pour provoquer une explosion. Pour ceci il faut chauffer au moins localement suffisamment pour évaporer le O_2 solide et le porter, vraisemblablement, à une température assez élevée.

b) Plusieurs petites explosions sans conséquence grave ont eu lieu avec de l'hydrogène pompé s'évaporant sous la pression du point triple.

Deux cas peuvent s'expliquer par des retards à l'ébullition qui donnent lieu à des ébullitions spontanées explosives. Plus l'é-

bullition est retardée, plus elle est explosive et violente. Ces retards à l'ébullition sont parfaitement connus. Il faut les éviter par agitation ou par introduction de germes. Leur effet peut détruire le récipient dans lequel se trouvait l'hydrogène, surtout s'il est en verre. Mais les dégâts seront limités à condition de ne pas avoir affaire à une explosion secondaire avec de l'air en raison de l'hydrogène qui se répand dans son entourage (cf. chapitre II, paragraphe 4).

Les autres explosions de ce genre, que nous avons eues à Bellevue se produisirent à la suite d'un mauvais fonctionnement du "Deoxo". Elles sont donc vraisemblablement dues à la présence de l'oxygène solide dans l'hydrogène liquide.

Il semblerait alors que l'oxygène solide dans l'hydrogène liquide puisse donner lieu à une explosion au moment précis où l'on fait revenir la pression qui correspondait à celle de la tension de vapeur au point triple, à une atmosphère. Ces explosions restent toujours sans danger à condition qu'elles ne soient pas suivies d'une explosion secondaire.

Ceci nous semble tout de même en contradiction avec nos expériences d'explosions. On pourrait penser que même dans ces cas le O_2 solide ne joue que le rôle de provocateur de retard à l'ébullition et que le choc constaté ne soit pas autre chose qu'une ébullition explosive ou qu'un retard à l'ébullition puisse être tellement important que lors du déclenchement de l'ébullition, la température ou les pressions locales soient telles que le O_2 solide s'évapore en même temps que l'hydrogène.

c) On peut donc conclure que l'hydrogène liquide ne présente, en soi, aucun danger tant qu'il bout sous pression constante.

Si l'on veut modifier la tension de vapeur pour faire varier la température du liquide, il faut éviter tout retard à l'ébul-

lition, une ébullition explosive après un retard considérable pouvant causer des dégâts sur un appareil, ce qui pourra, selon les circonstances, provoquer une explosion secondaire (cf. chapitre II, paragraphe 4).

II DANGER DU A LA PRESENCE DE L'HYDROGENE DANS LES INSTALLATIONS DE LIQUEFACTION -

a) Basse pression -

A part plusieurs cas d'imprudence de manipulation ou de conception ou de défaillances mécaniques qui avaient comme conséquence évidente la formation d'un mélange détonant hydrogène - air et une explosion, aucun cas n'est connu où le feu ou une explosion auraient trouvé leur origine dans un conduit d'hydrogène sous pression atmosphérique.

b) Haute pression -

Toutes les explosions connues dont l'origine n'est pas parfaitement évidente (et évitable) et qui, de ce fait, n'étaient pas prévisibles, ont eu lieu dans des liquéfacteurs d'hydrogène à détente libre, travaillant à des pressions entre 100 et 150 atm. Elles se sont produites, sans exception, en amont de la vanne de détente dans les conduits H .P. et dans une région de température dans laquelle l'oxygène doit être solide.

Dans tous les cas on les attribue à la présence d'oxygène solide, sauf dans trois cas, à notre connaissance, où il s'agit très vraisemblablement d'un défaut de construction.

Ces trois cas sont les suivants :

a) Le premier liquéfacteur d'hydrogène des laboratoires C.N.R.S. à Bellevue fut détruit lors d'un bouchage sérieux de la vanne de détente.

Dans ce cas nous n'avions trouvé aucune trace d'un dégagement de chaleur (ce qui doit forcément accompagner la combinaison oxygène - hydrogène) ; par contre, il est vraisemblable, qu'en raison d'un défaut de conception de la vanne de détente, le simple coup de bélier qui suit le débouchage brutal de la vanne de détente suffisait pour produire les dégâts causés. Il n'y a pas eu de feu.

b) Dans un autre cas à notre connaissance, un réservoir haute pression situé avant la vanne de détente a éclaté parce qu'il était mal dimensionné et ne supportait pas, à la longue, la pression. Il n'y eut aucun feu et aucune trace de combustion.

c) Un accident avec un petit liquefacteur de laboratoire fut probablement dû à un éclatement d'un tube en cuivre trop faible pour la pression. Tout le liquéfacteur était dans un vase Dewar en verre qui, en éclatant, mit le feu à l'hydrogène. Cet accident fut sans conséquence grave.

Remarque -

Ce dernier cas montre qu'il faut construire de toute évidence les appareils à hydrogène très soigneusement. Si une simple rupture de l'appareil peut ne pas être grave, le fait que c'est de l'hydrogène qui s'échappe peut présenter le danger d'une explosion secondaire (cf. chapitre II, paragraphe 4).

On peut analyser tous les cas que l'on attribue à l'oxygène selon les quatre points de vue suivants :

- 1° Comment l'oxygène pénètre dans l'appareil,
- 2° Endroit de l'explosion,
- 3° Cause de la combinaison oxygène - hydrogène,
- 4° Effets.

1° Comment l'oxygène a pénétré dans l'appareil -

Des réponses que nous avons reçues et de nos propres expériences, il ressort que l'oxygène pénètre dans l'appareil parce que :

- l'appareil "Deoxo" reste by-passé : oubli de la part de l'opérateur,
- l'appareil "Deoxo" n'est pas au point,
- la conduite d'aspiration du compresseur H₂ est, accidentellement, en dépression,
- fausses manoeuvres en raison d'une installation et de consignes trop compliquées,
- saturation des pots d'adsorption en raison de fausses consignes au sujet de leur régénération.

Nous avons constaté qu'en certains endroits, la consigne était de régénérer les pots d'adsorption sous vide et à chaud et de les laisser sous vide, après régénération, jusqu'au moment où ils sont à la température de l'azote liquide. L'hydrogène n'y est introduit que lorsque la température de l'azote est atteinte.

Ceci démontre une confiance sans borne, et injustifiée, dans la qualité des vannes. Il suffit d'une légère fuite pour que l'air pénètre, pendant la période de refroidissement, et sature le purificateur avant même qu'on y ait introduit l'hydrogène.

2° Endroit de l'explosion -

L'explosion a eu lieu :

- dans la vanne de détente en amont du pointeau,
- quelques centimètres en amont de la vanne de détente,
- quelques centimètres en amont des entrées des tubes de l'échangeur dans le collecteur unique qui conduit à la

vanne de détente. Dans un cas l'explosion a eu lieu dans tous les tubes à la fois.

3° Cause de la combustion (explosion)

Il est généralement admis que la décharge d'une charge électro-statique portée par des cristaux est à l'origine de l'explosion. Cette idée a été émise pour la première fois par le Professeur GLAUQUE à Berkeley il y a 30 ans.

Elle s'explique :

- par analogie avec la détente du gaz carbonique pour l'obtention de la neige carbonique (étincelles constatées visiblement).

- par effet de frottement d'hydrogène gaz à grande vitesse. Il faut certainement admettre que la vitesse du gaz dans une vanne de détente peut localement atteindre la vitesse du son ; si une partie de l'échangeur est bouché par du O_2 solide, ce bouchage constitue une détente. Si l'hydrogène s'écoule à très grande vitesse sur le O_2 solide, l'hydrogène et le O_2 solide étant tous les deux de bons diélectriques, il est tout à fait raisonnable d'admettre que les cristaux de O_2 solide puissent se charger électrostatiquement

Les mesures de M. BRISTEAU à Saclay ont bien mis en évidence la possibilité de charges électrostatiques sur des cristaux dans l'hydrogène liquide.

La casse d'un cristal ou l'approche d'un cristal d'une paroi métallique peut provoquer sa décharge et une étincelle.

Ces charges peuvent être considérables, mais malgré ceci, nous avons l'impression qu'une décharge provoquée selon le mécanisme esquissé ci-dessus, ne pourrait pas fournir suffisamment d'énergie

pour évaporer le cristal de O_2 solide, ce qui nous semble indispensable pour avoir une détonation.

Pour discuter plus en détail les causes des explosions, nous voudrions attirer l'attention sur le fait suivant :

Dans de très nombreux cas d'explosion dans des liquéficateurs à H_2 , celle-ci ne se produisait pas au moment d'un bouchage, mais au contraire, au moment précis d'un débouchage brutal.

Il nous semble donc raisonnable d'admettre que les coups de bélier participent à la provocation d'une explosion.

Les coups de bélier provoquent facilement des ondes de chocs considérables, lesquelles pourraient justement électriser des cristaux de O_2 ou casser des cristaux déjà chargés. Mais en plus de cela, une onde de choc signifie des compressions adiabatiques locales très importantes, donc échauffement local et surpression locale, ce qui pourrait provoquer l'évaporation de quelques cristaux de O_2 solide et fournir l'énergie minimum nécessaire pour déclencher la détonation.

Ceci expliquerait relativement facilement les endroits préférentiels des explosions, par exemple l'entrée des tubes de l'échangeur dans le collecteur unique avant la vanne. Ce serait donc les endroits précis dans l'appareil où une onde de choc d'un coup de bélier est réfléchi.

Il semble difficile de chercher la cause de la détonation ailleurs que dans l'électrisation des cristaux dans l'hydrogène sous pression éventuellement assisté d'une onde de choc d'un coup de bélier.

S'il existe des cas dans lesquels l'onde de choc d'un coup de bélier ne pourrait pas expliquer l'évaporation d'une certaine

quantité de O_2 solide pour former un mélange intime $H_2 - O_2$ qui s'enflamme à l'occasion d'une étincelle, on pourrait chercher l'explication de la détonation dans le phénomène suivant :

Selon les travaux de Z. DOKOUPIL et collaborateurs (Leiden) (Z. DOKOUPIL, G. VAN SOEST and M.D.P. SWENKER, Appl. Sci. Res. Sect. A, vol. 5, p. 182-239, fig. 21), les tensions de vapeur de l'azote, CO et O_2 solides dans H_2 gaz sous pression sont aux très basses températures considérablement plus élevées que les propres tensions de vapeur de ces mêmes substances sans présence d'un autre gaz.

A la température de 45 °K (température en amont de la vanne de détente d'un liquéfacteur d'hydrogène à détente libre), la teneur saturante d'azote gaz dans H_2 sous 50 atm de pression est de l'ordre de 1 pour cent. Pour O_2 , cette teneur saturante est environ 10 fois plus petite, mais pour des pressions de 100 à 150 atm elle sera de l'ordre de plusieurs pour mille.

Il semble donc parfaitement vraisemblable qu'il suffise de la présence d'un cristal d'oxygène pour qu'on ait, au moins dans l'entourage immédiat de ce cristal, une teneur en oxygène gaz suffisante pour amorcer une combustion.

L'étincelle, due à la décharge électrique, ne doit donc nullement évaporer le cristal, la mixture gazeuse étant déjà présente.

Ceci expliquerait immédiatement pourquoi on n'a jamais constaté d'explosions de ce genre dans des conduits d'hydrogène à basse pression ; la teneur en vapeur d'oxygène dans l'hydrogène en présence d'oxygène solide est alors beaucoup trop faible (cf. travail de DOKOUPIL).

En plus, dans des conduits à basse pression, les coups de bélier sont beaucoup moins violents, ils ne peuvent donc pas non plus provoquer la combustion.

4° Effets -

D'une façon très générale, sans exception, même pour les cas considérés dans les autres chapitres, on constate qu'il y a toujours eu :

- une explosion primaire qui casse l'appareil et répand l'hydrogène dans l'entourage. Cette explosion primaire n'a jamais fait de dégâts au-delà de l'intérieur même de l'appareil. La plus grave explosion primaire a fait peur à l'opérateur puisqu'il sentait le choc dans la main en manoeuvrant la vanne de détente. Souvent cette explosion primaire ne se manifeste que par l'indication des instruments de mesures.

Ces explosions ne détruisent le réservoir ou l'appareil dans lequel elles ont lieu que si la résilience du métal utilisé est inférieure à l'énergie produite par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. Le réservoir d'hydrogène pompé de l'actuel liquéfacteur de Bellevue, qui est en cuivre (haute résilience) et qui est soudé entièrement à l'étain (haute résilience du joint à condition d'être fait selon les règles) n'a jamais été détruit, malgré une dizaine d'explosions ; il s'est uniquement déformé.

Le fait que l'explosion primaire peut répandre de l'hydrogène gaz peut provoquer :

- une explosion secondaire. Toutes les personnes qui ont répondu à notre enquête sont de l'avis que c'est une explosion secondaire seulement qui peut être dangereuse. Dans la plupart des cas connus, cette explosion secondaire suivait l'explosion primaire à quelques secondes d'intervalle, ce qui a toujours donné, jusqu'à présent, à l'opérateur le temps de quitter la salle à temps pour échapper aux conséquences d'une explosion secondaire parfois extrêmement brisante.

Cette explosion secondaire peut devenir une catastrophe si l'hydrogène répandu trouve dans son voisinage immédiat de l'air liquide ou s'il se trouve immédiatement après dans un espace clos et insuffisamment ventilé où il forme un mélange détonant.

Bien souvent, il y a simplement du feu au lieu d'une explosion secondaire.

D'une manière générale, on constate que :

- s'il n'y a pas d'air liquide présent,
- si le local entourant immédiatement l'appareil est suffisamment grand,
- s'il n'y a pas de verre ou d'autres matières isolantes qui peuvent provoquer des étincelles en se cassant,
- s'il n'y a pas d'installation électrique susceptible de provoquer des étincelles à proximité immédiate ou sur l'appareil,

il n'y a pas d'explosion secondaire et l'on peut considérer que l'installation ne présente aucun danger.

III CONCLUSIONS -

Cette petite étude qualitative nous permet de dégager les conclusions suivantes, concernant la sécurité de marche d'installation de liquéfaction d'hydrogène (*).

Les installations de liquéfaction d'hydrogène ne présentent aucun danger réel si l'on respecte certaines règles fondamentales.

(*) Nous pensons d'ailleurs que les personnes que nous avons consultées admettent généralement des conclusions analogues.

D'une façon générale, on peut dire que plus la pression de marche de l'hydrogène dans un liquéfacteur est grande, plus il y a de risque latent d'une explosion avant la vanne de détente. Mais, même pour des pressions élevées, ces explosions éventuelles ne présentent aucun danger réel pour l'entourage du liquéfacteur si l'on a pris soin d'éviter la possibilité d'une explosion secondaire. Ceci est possible à condition :

- de monter le liquéfacteur dans une salle très vaste, sans cloisonnements trop rapprochés autour,

- d'éviter les mélanges détonants avec de l'air en cas de rupture d'appareils ou de tuyauteries. Ceci veut dire : pas d'enceinte fermée autour ou à côté du liquéfacteur, pas de tableau de commande en armoire, pas de matériel électrique semi-étanche ou antidéflagrant, pas de blockauss autour des installations à hydrogène, etc....

- évidemment, il faut éviter le contact d'oxygène en grande quantité avec de l'hydrogène. Ceci veut dire entre autre : il ne faut surtout pas utiliser de O_2 liquide ou de l'air liquide dans les installations à hydrogène ou autour de ces installations.

Par contre, il peut y avoir des traces plus ou moins grandes d'oxygène dans l'hydrogène. Elles peuvent, peut-être, provoquer la destruction d'une partie de l'appareil, si les métaux utilisés pour la construction ont une résilience trop faible, mais ceci se limite à quelques dégâts matériels le plus souvent assez minimes.

Mais il faut naturellement toujours s'assurer qu'une telle destruction partielle de l'appareil ne peut pas provoquer une explosion secondaire qui, elle, risque d'être catastrophique.

Pour éviter de contaminer l'hydrogène avec de l'oxygène, il faut :

- éviter les tuyauteries d'hydrogène sous dépression.

Par contre de petites fuites d'hydrogène semblent tout à fait admissibles à condition que la salle soit grande et aérée.

Enfin, d'une façon générale, il faut réaliser l'installation la plus simple et la plus claire possible ; ceci permet d'éviter les fausses manoeuvres. Les consignes d'exploitation doivent être simples aussi et tout ce qui peut semer la panique ou faire une peur inutile au personnel doit être évité.

Une consigne reste très discutable : faut-il ou non brûler au moyen d'une torche allumée en permanence sur le toit tout dégagement d'hydrogène provenant de purges, soupapes, etc ?

Les avis sont partagés. Le danger de la torche est évident en cas de retour de flamme accidentel. Mais par contre, un cas est cité par S.C. COLLINS (M.I.T.) où un courant d'hydrogène important sortait librement dans l'atmosphère ; un vent amenait de l'hydrogène dans une usine voisine à quelques centaines de mètres où il se formait un mélange détonant qui explosait.

Manuscrit reçu le 21 Novembre 1960