

Projet RECIF – ANR

Doc. ID :	DD-007		
Révision/revision :	01		
Nom fichier/file name :	DD-007_rev01-simulation_systeme_securite.docx		
Titre/title :	Simulation du système de sécurité face à des événements de fuite.		
Auteurs/authors :	Franco FERRUCCI		
Révisé par/revised by :	Pascal ORTEGA		
Date/date :	04/10/2021		
Résumé/summary:	<p>Ce document présente une étude du comportement de l'installation « RECIF » dans différentes conditions de dégagement d'hydrogène et d'ammoniac. Pour cela, un modèle cinétique du dégagement de gaz et un modèle comportemental du système de sécurité sont présentés. Ces modèles sont utilisés pour réaliser différentes simulations temporelles du système.</p> <p>Ce document fait partie de l'analyse de risque de l'installation « RECIF ».</p>		
Tâche/task : (cocher les cases correspondantes/check the corresponding boxes)	<input type="checkbox"/>	ST0	Suivi administratif et compte rendus
	<input checked="" type="checkbox"/>	ST1	Brique hydrogène
	<input checked="" type="checkbox"/>	ST2	Brique stockage thermochimique
	<input type="checkbox"/>	ST3	Prévision production et consommation
	<input type="checkbox"/>	ST4	Couplage et gestion intelligente
	<input checked="" type="checkbox"/>	ST5	Prototype
	<input type="checkbox"/>	ST6	Dissémination, transfert et valorisation

Table de matières

1	Introduction	3
2	Modèles mathématiques.....	3
2.1	Container	3
2.2	Taux de dégagement de fuite	6
2.2.1	Dégagement total.....	6
2.2.2	Variation de pression d'un réservoir qui fuit.....	7
2.3	Système de sécurité.....	8
3	Simulation du modèle.....	9
3.1	Fuite à l'intérieur du container (partie cloisonnée)	9
3.1.1	Circuit d'hydrogène.....	9
3.1.1.1	Cas 1 : système d'extraction d'air sans défauts	9
3.1.1.2	Cas 2 : défaut sur un des deux extracteurs d'urgence	11
3.1.2	Circuit d'ammoniac.....	12
3.1.2.1	Cas 1 : système d'extraction d'air sans défauts	12
3.1.2.1.1	Seuil de toxicité de l'ammoniac.....	15
3.1.2.2	Cas 2 : défaut sur un des deux extracteurs d'urgence	16
3.2	Dégagement d'hydrogène à l'extérieur (partie aérée du container)	16
3.2.1	Événement de fuite.....	16
3.2.2	Ouverture de la vanne de décharge de sécurité	17
4	Conclusions	19
5	Références	19
	Annexes	21
A1	Dépendance de la LIE d'ammoniac avec la température.....	21

Simulation du système de sécurité face à des évènements de fuite

1 Introduction

Ce document présente une étude du comportement de l'installation « RECIF » dans différentes conditions de dégagement d'hydrogène et d'ammoniac. Pour cela, un modèle cinétique du dégagement de gaz et un modèle comportemental du système de sécurité sont présentés. Ces modèles sont utilisés pour réaliser différentes simulations temporelles du système. Les cas suivants sont analysés :

- a) Fuite d'hydrogène et d'ammoniac à l'intérieur du container.
- b) Fuite d'hydrogène à l'extérieur du container.
- c) Ouverture de la vanne de décharge de sécurité du réservoir d'hydrogène, à l'extérieur du container.

Pour le cas *a*), l'objectif principal est l'analyse de l'évolution de la concentration de gaz et la comparaison avec la LIE (limite inférieure d'explosivité).

Pour le cas *b*) et *c*), l'intérêt est centré sur l'évolution des taux de dégagement et le temps de vidange du réservoir d'hydrogène.

Ce document fait partie de l'analyse de risque de l'installation « RECIF ».

2 Modèles mathématiques

2.1 Container

La Fig. 2.1 montre le diagramme du container avec une entrée de gaz correspondant à une fuite, une seconde entrée de renouvellement d'air, et une sortie du mélange « gaz + air ».

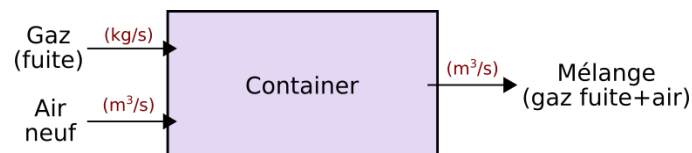


Fig. 2.1. Diagramme du volume de contrôle du container.

Le container est étudié comme un volume de contrôle avec des flux d'entrée et de sortie. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

1. La température est constante.
2. L'air dans la pièce est considéré incompressible. Cela représente l'hypothèse de base dans le génie climatique. Cela veut dire, par exemple, que l'introduction du gaz ne modifie pas la pression de la pièce, considérée à la pression atmosphérique. Vu différemment, toute augmentation de pression sera immédiatement équilibrée par un écoulement d'air dans les ouvertures.
3. Le mélange « air + gaz » est considéré comme un gaz parfait. Donc, la Loi des volumes partielles d'Amagat peut s'appliquer.
4. Le gaz de la fuite se mélange parfaitement avec l'air de la pièce.
5. L'extracteur est considéré comme une source de débit volumétrique qui enlève le mélange air + gaz de la pièce.

Les entrées du modèle sont :

1. Taux de dégagement de la fuite, $\dot{m}_{gas,in}$ (kg/s)
2. Débit volumétrique de l'extracteur, \dot{V}_{extr} (m³/s)
3. Le volume du container, V_{cont} , égal au volume du mix gaz-air dans le container V_{mix} (m³).

La Fig. 2.2 montre un schéma avec les débits volumiques d'entrée et de sortie du container.

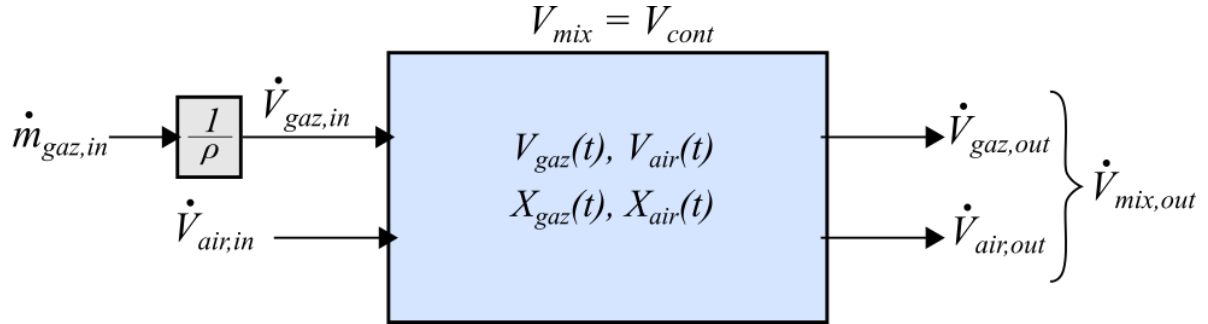


Fig. 2.2. Diagramme du volume de contrôle du container.

Les équations du modèle sont montrées ci-dessous. Elles permettent de calculer l'évolution de la concentration du gaz $X_{gaz}(t)$ dans le container avec le temps.

$$V_{mix} = V_{gaz} + V_{air} = V_{cont} \quad \text{Loi d'Amagat sur le volume partiel de gaz et d'air dans le container.} \quad (2.1)$$

constant

$$\dot{V}_{gaz,in} = \dot{m}_{g,in} \frac{1}{\rho_{gaz}(T,P)} \quad \text{Transformation du taux de dégagement de fuite en débit volumique.} \quad (2.2)$$

$$\dot{V}_{mix,out} = \dot{V}_{extr} \quad \text{Le flux volumétrique de sortie du mix est fixé par l'extracteur.} \quad (2.3)$$

donnée

$$\dot{V}_{gaz,in} + \dot{V}_{air,in} = \underbrace{\dot{V}_{gaz,out} + \dot{V}_{air,out}}_{\dot{V}_{mix,out}} \quad \text{Conséquence de l'hypothèse d'incompressibilité du mix gaz + air.} \quad (2.4)$$

$$X_{gaz} = \frac{V_{gaz}}{V_{mix}}, \quad X_{air} = \frac{V_{air}}{V_{mix}} \quad \text{Définition de la concentration du gaz et de l'air dans le mix.} \quad (2.5)$$

$$\dot{V}_{gaz,out} = X_{gaz} \dot{V}_{mix,out} \quad \text{Conséquence de l'hypothèse d'un mélange parfait : le flux volumétrique de sortie de gaz est une fonction linéaire de sa concentration dans le volume considéré.} \quad (2.6)$$

$$\dot{V}_{air,out} = X_{air} \dot{V}_{mix,out}$$

$$V_{gaz}(0) = 0 \quad \text{Conditions initiales du volume partiel de gaz et celui de l'air dans le container.} \quad (2.7)$$

$$V_{air}(0) = V_{cont}$$

Ci-dessous nous décrivons la signification des variables et paramètres qui n'ont pas été évoqués précédemment :

V_{gaz}	Volume partiel instantané du gaz de la fuite dans le container (m ³)
V_{air}	Volume partiel instantané de l'air dans le container (m ³)
T	Température du gaz de la fuite, de l'air et du mix, toutes égales à 30°C.
P	Pression des gaz dans le container, égal à 1 atm.

ρ_{gaz}	Masse volumique du gaz de la fuite (kg/m ³).
$\dot{V}_{gaz,in}$	Débit volumique d'entrée du gaz de la fuite dans le container (m ³ /s)
$\dot{V}_{air,in}$	Débit volumique d'entrée d'air dans le container (m ³ /s)
$\dot{V}_{gaz,out}$	Débit volumique de sortie du gaz de la fuite (m ³ /s)
$\dot{V}_{air,out}$	Débit volumique de sortie d'air (m ³ /s)
X_{gaz}	Concentration instantanée du gaz de la fuite dans le container (vol/vol)
X_{air}	Concentration instantanée d'air dans le container (vol/vol)

NB : la Loi d'Amagat précise que *le volume total d'un mélange gazeux est la somme des volumes partiels des gaz constituants*. Elle n'est valable que pour les gaz parfaits.

$$V_{mix} = \sum_{i=1}^k V_i(T_{mix}, P_{mix}) \quad \text{Loi d'Amagat} \quad (2.8)$$

Notez que dans l'équation précédente V_i est le volume qu'un composant occuperait s'il existait seul à T_{mix} et P_{mix} , et non le volume réel occupé par le composant dans le mélange.

Remarque : la concentration du gaz X_{gaz} peut s'exprimer de différentes façons :

- en concentration volumique (vol/vol ou vol/vol%), comme dans l'équation (2.5) ;
- en concentration massique (kg_{gaz}/m³_{gas+air})
- en partie par million volumique (ppm) ;
- en concentration volumique relative à la limite inférieure d'explosivité LIE (% LIE).

La conversion des unités peut se faire à partir de l'information de la LIE (limite inférieure d'explosivité) du gaz. Ces valeurs se trouvent dans le Tableau 2.1 pour les cas d'hydrogène et ammoniac pour des conditions normales de température et pression (NTP), c'est-à-dire, 20°C et 1 atm.

Limite inférieure d'explosivité LIE			
Paramètre	Unité	H ₂	NH ₃
Concentration massique	kg _{gaz} /m ³ _{gas+air}	0.003 560	0.116
Concentration volumique	vol/vol	0.04	0.16
	% vol	4	16
	ppm	40 000	160 000

Tableau 2.1. Limite inférieure d'explosivité LIE de l'hydrogène et de l'ammoniac (25 °C, 1atm) [2].

La Fig. 2.3 montre le diagramme des blocs de l'équation différentielle de l'évolution de la concentration du gaz de la fuite, éq. (2.1)-(2.7).

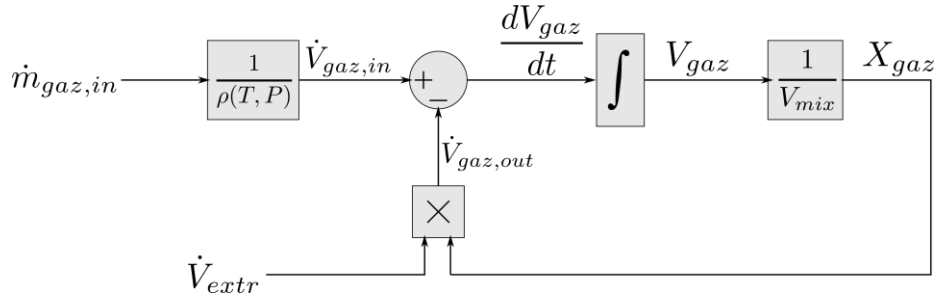


Fig. 2.3. Diagramme des blocs du modèle mathématique.

2.2 Taux de dégagement de fuite

Le modèle du taux de dégagement de fuite utilise les équations préconisées dans la norme NF 60079-10-1 sur les atmosphères explosives [5], paragraphe B.7.2.3, « Taux de dégagement de gaz ou vapeur ». La norme distingue le dégagement sonique du celui sous-sonique. Dans tous les cas, le fluide est considéré un gaz parfait. Les équations du taux de dégagement sont montrées ci-dessous.

$$\dot{m}_{gas} = C_d S P \sqrt{\frac{M}{ZRT} \frac{2\gamma}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \left(\frac{P_a}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \quad (\text{dégagement sous-sonique}) \quad (2.9)$$

$$\dot{m}_{gas} = C_d S P \sqrt{\gamma \frac{M}{ZRT} \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}} \quad (\text{dégagement sonique}) \quad (2.10)$$

avec :

C_d	Coefficient de débit (sans dimension), généralement de 0,50 à 0,75 pour les orifices à arête vive et de 0,95 à 0,99 pour les orifices arrondis.
S	Section de l'orifice de la fuite (m ²)
T	Température gaz en amont de la fuite (K)
P	Pression du gaz en amont de la fuite (Pa)
P_a	Pression du gaz en aval de la fuite, égal à la pression atmosphérique (Pa)
γ	Indice adiabatique du gaz en amont de la fuite (sans dimension)
Z	Facteur de compressibilité du gaz en amont de la fuite (sans dimension)
R	Constante universelle des gaz (8314 J/kmol-K)

La pression sur laquelle le débit massique passe de sous-sonique à sonique est appelé « pression critique » P_{crit} est sa valeur est déterminé par l'équation suivante ([5], éq. B.2) :

$$P_{crit} = P_a \left(\frac{\gamma+1}{2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2.11)$$

2.2.1 Dégagement total

La Fig. 2.4 montre le modèle adopté pour établir le dégagement total (en kg) dans une situation de fuite. Dans le cas d'une fuite d'hydrogène il y a deux situations possibles :

- Fuite au niveau de la ligne d'alimentation d'hydrogène vers la pile à combustible.
- Fuite dans le système de production d'hydrogène (électrolyseur) qui se trouve dans le container.

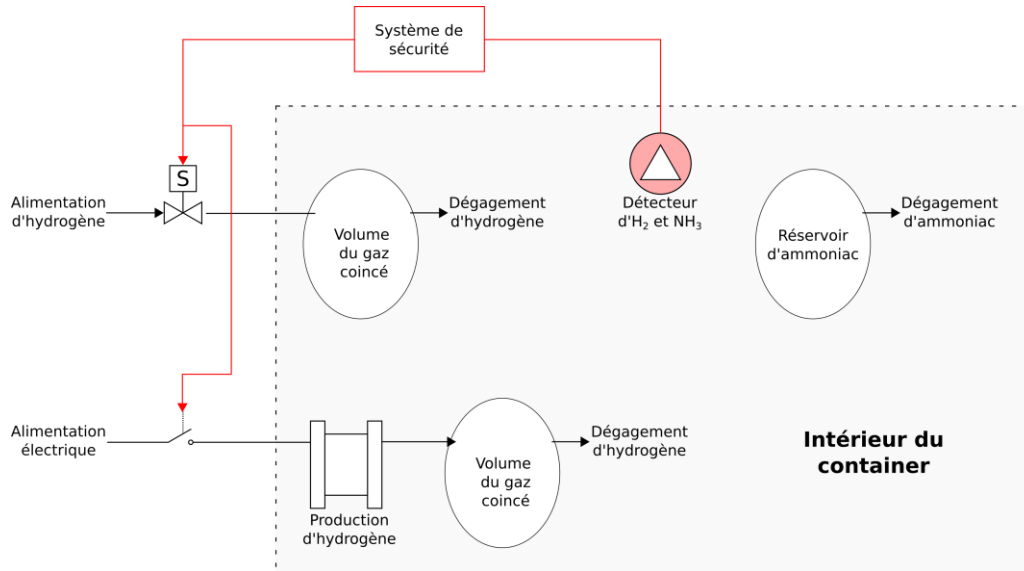


Fig. 2.4. Modèle de dégagement total dans une situation de fuite.

La Fig. 2.4 indique que, suite à une détection de gaz, le système de sécurité coupera instantanément et simultanément la vanne d'alimentation d'hydrogène et l'alimentation électrique de l'électrolyseur. Cela signifie que, pour le cas d'hydrogène :

- Dès le commencement de la fuite et jusqu'à sa détection : le débit de la fuite d'hydrogène est considéré constant (équations (2.9) et (2.10) avec P constante) et la quantité d'hydrogène disponible n'est pas limitée.
- A partir de l'instant de la détection : le dégagement total d'hydrogène est fixé par la quantité de gaz coincé dans les équipements à l'intérieur du container. Dans ce cas, le taux de dégagement ainsi que la pression dans le volume du gaz coincé se réduiront progressivement jusqu'à vidange complète.

Dans le cas d'une fuite d'ammoniac, tout le contenu du fluide se trouve à l'intérieur du container. Cela signifie que, dans les pires des conditions, le dégagement total correspond à la quantité totale d'ammoniac stockée dans la pompe à chaleur.

2.2.2 Variation de pression d'un réservoir qui fuit

L'équation qui donne la variation de pression dans un réservoir qui fuit avec un débit massique dm/dt (en kg/s) et à température constante est :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\rho \kappa V} \frac{dm}{dt} \quad (\text{à température constante}) \quad (2.12)$$

où ρ est la masse volumique du fluide (kg/m^3) et κ est le coefficient de compressibilité à température constant (Pa^{-1}).

Dans le cas particulier d'un gaz parfait, la relation devient :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{RT}{MV} \frac{dm}{dt} \quad (\text{à température constante}) \quad (2.13)$$

L'intégration de ces équations permet le calcul de l'évolution de la pression à partir d'un débit massique donné (possiblement variable avec le temps).

1. Changement de la consigne du débit d'extraction d'air (block « *Switch 1* »).
2. Dans le cas d'hydrogène, passage d'une fuite « non-limité » à une fuite « limitée » (Section 2.2.1).

3 Simulation du modèle

Dans cette Section on combine les modèles présentés précédemment pour évaluer les cas suivants :

- Fuite d'hydrogène et d'ammoniac à l'intérieur du container (Sections 3.1 et 3.1.2 respectivement) : dans ces cas on évalue la performance du système de sécurité et l'évolution de la concentration de gaz dans le container dans deux situations : *a*) lorsque le système de sécurité fonctionne correctement, et *b*) lorsqu'un des deux extracteurs d'air d'urgence n'arrive pas à démarrer en raison d'un défaut caché.
- Fuite d'hydrogène à l'extérieur du container (Section 3.2.1), où on analyse une situation de fuite dans le circuit d'hydrogène qui se trouve dans la partie aérée du container. On considère que la fuite ne peut pas s'arrêter et donc tout le contenu d'hydrogène du réservoir sera libéré dans l'atmosphère. Dans ce cas on s'intéresse à l'évolution du taux de dégagement avec le temps.
- Ouverture de la vanne de décharge de sécurité du circuit d'hydrogène, à l'extérieur du container (Section 3.2.2) : cette situation ne représente pas une condition d'accident car il s'agit d'un événement déclenché par une opération manuelle. Dans ce cas, on s'intéresse à l'évolution du taux de dégagement moyen et le temps de vidange du réservoir d'hydrogène

Dans tous les cas des fuites analysées, la section de la fuite prise en compte est de **0.25 mm²**, en accord avec les préconisations de la norme NF 60079-10-1 [5], Tableau B.1 (« Sections d'alésage suggérées pour les degrés dégagement secondaire ») pour les conditions suivantes :

- organes d'étanchéité sur les parties mobiles à basse vitesse (par ex. une vanne) - garnitures de tiges de manœuvre, et
- valeurs classiques pour les conditions dans lesquelles l'ouverture de dégagement n'est pas étendue.

NB : une section de fuite de 0.25 mm² correspond à un cas plus sévère que la fuite sur un raccord fileté ou sur un joint à compression (par ex. raccord rapide Swagelok ou Hoke), où la norme NF 60079-10-1 [5] préconise une section de 0.025 mm² jusqu'à 0.1 mm².

3.1 Fuite à l'intérieur du container (partie cloisonnée)

3.1.1 Circuit d'hydrogène

3.1.1.1 Cas 1 : système d'extraction d'air sans défauts

Dans cette Section nous simulons un événement de fuite dans le circuit d'hydrogène. Parmi les deux situations décrites dans la Section 2.2.1, nous avons choisi un événement de fuite au niveau du système production d'hydrogène (électrolyseur) car il représente une situation plus critique qu'une fuite au niveau de la pile à combustible (pression en amont de la fuite plus élevée et volume d'H₂ coincé dans les équipements plus grand).

Le Tableau 3.1 présente les paramètres de simulation.

Paramètres de simulation			
Paramètre	Valeur	Unité	Notes
Pression en amont de la fuite	50	bar	Pression maximale de l'électrolyseur [1].
Volume d'H ₂ coincé en amont de la fuite.	1	L	Valeur déduite à partir de l'information du fournisseur de l'électrolyseur et de la pile à combustible : - Dans le stack électrolyseur : 2.35 bar*L d'H ₂ . - Dans le dryer : 31.25 bar*L d'H ₂ @ 50 bar - Dans la pile à combustible : 0.6g d'H ₂ piégé @ 1.5bar
Section de l'orifice de la fuite	0.25	mm ²	NF 60079-10-1 [5], tableau B.1 « Section d'alésage suggérées » (garnitures de tiges de manœuvre).
Coefficient de débit	0.75	-	Valeur suggérée par la NF 60079-10-1 [5], annexe B, pour les orifices à arête vive.
Température	30	°C	Température de l'air et de l'hydrogène.
Débit volumique de l'extracteur d'urgence	2x1080 = 2160	m ³ /h	Correspondant au débit des extracteurs à vitesse nominale du système de ventilation d'urgence [3] (94 renouvellements par heure).
Débit volumique de la ventilation de renouvellement d'air continu	460	m ³ /h	Correspondant à un seul extracteur à vitesse inférieure à la valeur nominale (20 renouvellements par heure) [3].
Seuil de détection	10	% de la LIE	Fixé par le système de sécurité de l'installation [3].
Constante de temps de l'extracteur au démarrage	2	s	0 à 99% en 5τ, donc temps de démarrage = 10s.
Délai de la chaîne de détection	0.5	s	Valeur raisonnable pour un système de détection électromécanique (circuit électronique de détection, relais, contacteurs,...).
Volume du container	23.5	m ³	Voir [2].

Tableau 3.1. Paramètres de simulation du scénario d'une fuite dans le circuit d'hydrogène.

La Fig. 3.1 montre les résultats de la simulation. La fuite commence à $t = 0$, ce qui fait augmenter linéairement la concentration d'hydrogène (courbe rouge) dans le container. Durant cette période le système d'extraction d'air a un débit de 460 m³/h, soit 0.13m³/s (courbe verte).

À $t = 14$ s, la concentration d'H₂ atteint le seuil d'alarme, soit 10% de la LIE (courbe bleue) et le système de sécurité se déclenche (courbe marron). À ce moment le système d'extraction d'air change le point de consigne à 2160 m³/h, soit 0.6 m³/s (courbe verte). On observe que la concentration d'H₂ continue à augmenter dû principalement au fait qu'il reste de l'hydrogène coincé dans les équipements à l'intérieur du container.

À $t = 35$ s, la concentration d'H₂ retourne à une valeur inférieure à la consigne de l'alarme et elle continue à descendre.

La courbe jaune supérieure à droite montre que, avant le déclenchement de l'alarme, le taux de dégagement reste constant, en accord avec le comportement expliqué dans la Section 2.2.1. Puis, une fois que l'alarme a été déclenchée, le débit commence à descendre selon le modèle de la Section 2.2.2 (réservoir avec une fuite). Finalement, à $t = 43$ s, le taux de dégagement revient à zéro car tout le gaz coincé dans les équipements a été libéré à l'intérieur du container.

La courbe violette supérieure à droite montre le taux de dégagement vers l'extérieur du container ; on observe un pic de 2.3×10^{-4} kg/s, 22 s après le commencement de la fuite. Ce débit est réparti entre les deux extracteurs.

Les courbes inférieures à droite montrent l'évolution du dégagement total d'hydrogène avec le temps à l'intérieur du container (en jaune) et à l'extérieur (en violet). Il s'agit des intégrales des taux de dégagement présentés précédemment. Notez que la soustraction entre ces deux courbes représente à chaque instant la quantité d'hydrogène à l'intérieur du container, qui est proportionnelle à la concentration de gaz dans le container (courbe rouge supérieure à gauche).

À $t = 300$ s (soit 5 min), la concentration devient négligeable et il ne reste plus d'hydrogène dans le container. Donc, l'installation devient non-dangereuse pour que le personnel de maintenance puisse trouver et réparer la fuite.

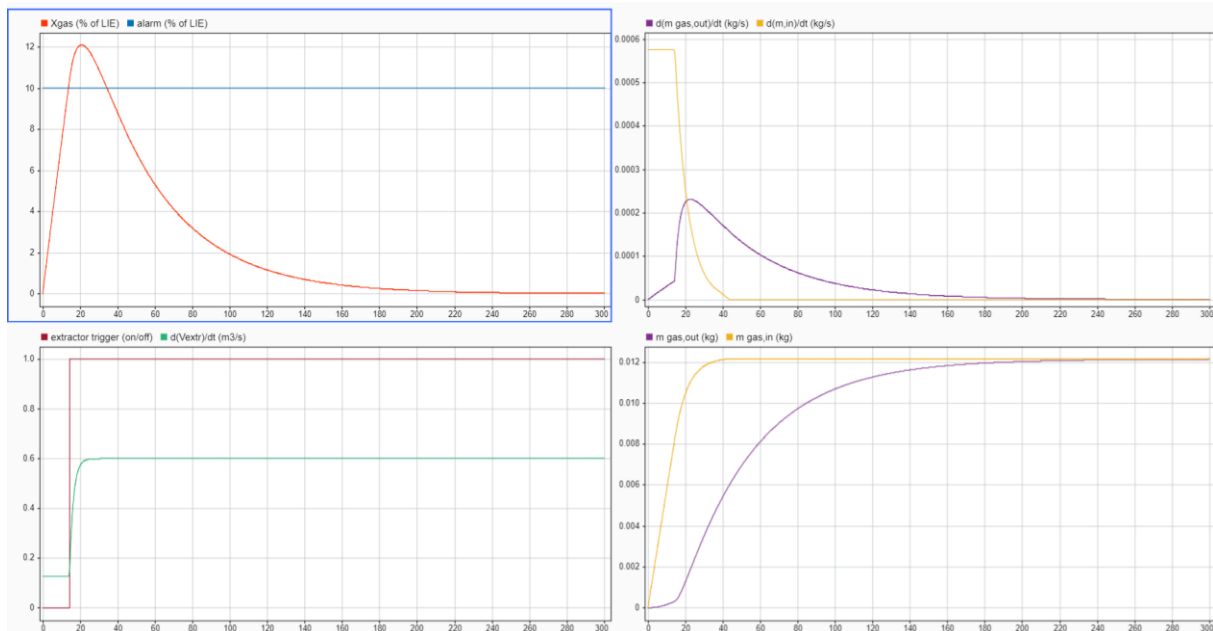


Fig. 3.1. Résultats de la simulation d'une fuite d' H_2 . Figure supérieure à gauche : concentration d' H_2 dans le container en % de la LIE (en rouge) et consigne de l'alarme (en bleu). Figure inférieure à gauche : signal de déclenchement du système de sécurité (en marron) et débit volumique des extracteurs, en m^3/s (en vert). Figure supérieure à droite : taux de dégagement d' H_2 , en kg/s , à l'intérieur du container (en jaune) et vers l'extérieur (en violet). Figure inférieure à droite : intégrales des taux de dégagement, en kg . Temps de simulation : 300 s (soit 5 min). Temps de la simulation donné en secondes.

3.1.1.2 Cas 2 : défaut sur un des deux extracteurs d'urgence

Comme indiqué sur le Tableau 3.1, le système d'extraction d'air d'urgence a un débit de $2160 m^3/h$ (soit $0.6 m^3/h$) et il est mis en œuvre par deux extracteurs identiques qui fournissent $1080 m^3/h$ chacun (soit $0.3 m^3/h$). Dans cette Section on analyse la situation dans laquelle, dû à un défaut, un de ces deux extracteurs ne démarre pas lors du déclenchement du système de sécurité. Cela signifie que le débit d'extraction d'air sera de $1080 m^3/h$. Le reste des paramètres de la simulation reste égal (voir le Tableau 3.1).

La Fig. 3.2 montre l'évolution de la concentration d' H_2 dans le container, sans et avec une situation de défaut sur le système d'extraction d'air d'urgence. Le cas sans défaut est identique à l'évolution montrée dans la Fig. 3.1. Dans le cas avec le défaut (courbes en magenta), on observe que, par rapport au cas sans défaut :

- le pic de concentration est légèrement supérieure (13% de la LIE au lieu de 12%), et
- la concentration de gaz dans le container descend vers zéro plus lentement.

En conclusion, on observe que la défaillance d'un des deux extracteurs ne met pas l'installation en danger car, suite à l'événement de fuite considérée dans cette étude, la concentration d'hydrogène dans le container reste bien inférieure à la LIE.

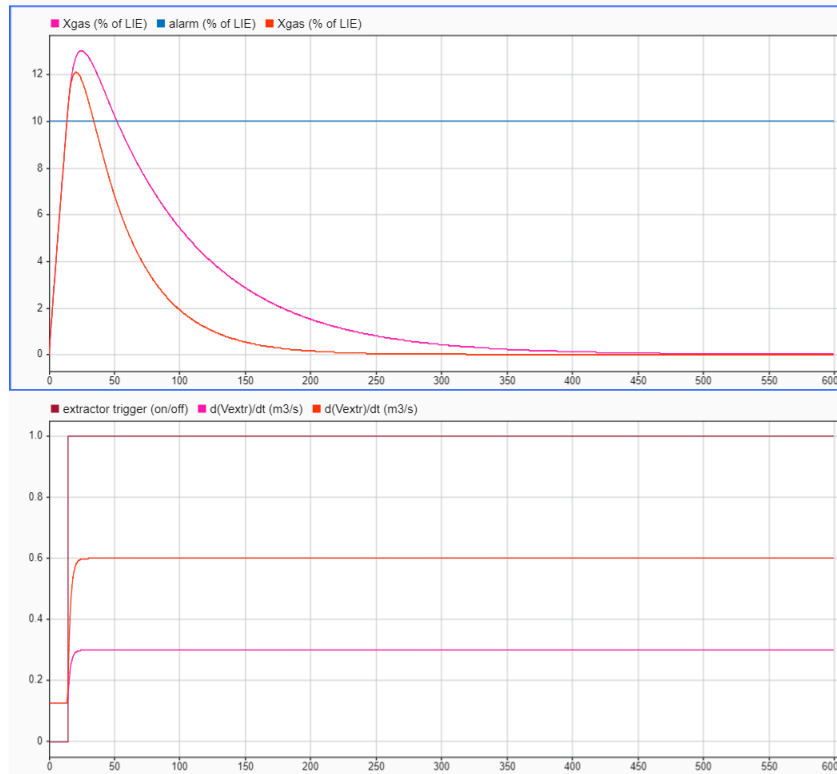


Fig. 3.2. Résultats de la simulation d'une fuite d'H₂ avec et sans une situation de défaut sur le système d'extraction d'urgence. Figure supérieure : concentration d'H₂ dans le container en % de la LIE, sans défaut (rouge) et avec défaut (magenta). Figure inférieure : débit volumique des extracteurs, en m³/s (sans défaut en rouge et avec défaut en magenta). Temps de simulation : 600 s (soit 10 min). Temps de la simulation donné en secondes.

3.1.2 Circuit d'ammoniac

3.1.2.1 Cas 1 : système d'extraction d'air sans défauts

Le système « pompe à chaleur + réacteur thermochimique » de l'installation RECIF contient un total de 7 kg d'ammoniac [2]. Ce fluide peut se trouver dans les conditions suivantes : *i*) en phase gazeuse lorsqu'il est absorbé par le réacteur thermochimique, *ii*) en phase liquide (ou plus précisément, en équilibre liquide/vapeur) lorsqu'il est stocké dans le réservoir de la pompe à chaleur ou *iii*) une combinaison entre ces deux cas.

Lorsque le système présente une fuite, elle sera plus dangereuse si elle se trouve dans le circuit d'ammoniac liquide, la masse volumique d'NH₃ liquide étant beaucoup plus importante que celle en état gazeux. Donc, pour un orifice de fuite donné, le taux de dégagement sera plus important.

Ainsi, pour se mettre dans les conditions les plus défavorables, dans cette Section on considère une fuite d'ammoniac liquide lorsque tout le contenu d'NH₃ se trouvait initialement dans le réservoir.

La Fig. 3.3 montre un extrait du circuit d'ammoniac liquide de l'installation (Réf. [6], Annexe A6).

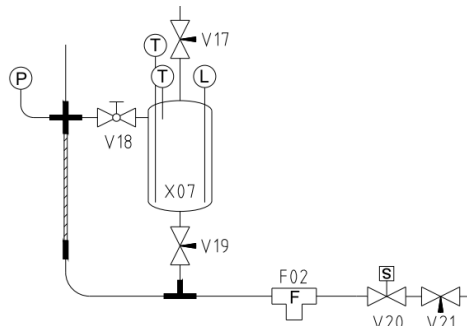


Fig. 3.3. Réservoir d'ammoniac liquide (composant X07) de la pompe à chaleur de l'installation RECIF.

Pour calculer le taux de dégagement à partir d'un orifice donné, les équations (2.9) et (2.10) ne peuvent pas s'appliquer car elles ne sont valables que pour un gaz parfait. Or, dans ce condition-ci, le fluide est en état liquide en amont de la fuite. C'est pour cette raison que l'estimation du taux de dégagement a été faite en appliquant les équations décrites dans la norme IEC 60534-2-1 : 2012 [8] pour le cas d'un fluide liquide et un dégagement sonique (chapitre 6, « Sizing equations for incompressible fluids », équations (1) à (4)). Dans cette norme, le taux de dégagement est fonction du coefficient de débit C_v . La relation entre le diamètre de l'orifice et le coefficient C_v peut être estimée à partir de l'équation ci-dessous [7] :

$$C_v = 46250.9 C_d D_0^2 \quad (3.1)$$

avec :

- C_d Coefficient de débit (sans dimension), généralement de 0,50 à 0,75 pour les orifices à arrête vive et de 0,95 à 0,99 pour les orifices arrondis.
- D_0 Diamètre de l'orifice de la fuite (m)

Le Tableau 3.2 donne les résultats de l'estimation du taux de dégagement de la fuite d'ammoniac.

Estimation du taux de dégagement d'une fuite d'ammoniac	
Paramètre	Valeur
Section de l'orifice de la fuite	0.25 mm ²
Coefficient de débit C_v	$C_v = 0.011$ (orifice avec une section de 0.25 mm ² ; coefficient $C_d = 0.75$)
Température en amont	30°C
Pression en amont	11.67 bar (NH ₃ liquide à 30°C). <i>NB</i> : à différence de la situation d'une fuite d'hydrogène, la pression du réservoir en amont sur une fuite d'ammoniac reste constante car le fluide en amont se trouve en condition de saturation (équilibre liquide/vapeur).
Pression en aval	1 atm (pression atmosphérique)
Masse volumique fluide	600 kg/m ³ (NH ₃ liquide)
Débit estimé	1.86 g/s

Tableau 3.2. Estimation du taux de dégagement d'ammoniac liquide à travers un orifice de fuite en utilisant les équations développées dans la norme IEC 60534-2-1 : 2012 [8].

Remarque : l'ammoniac liquide stocké à 30°C a une pression de ~12 bar (pression de saturation). Lors d'une fuite, il subira une détente vers la pression atmosphérique, ce qui provoquera la vaporisation instantanée d'une fraction du fluide, en donnant un mix liquide/gaz. Ce processus est accompagné d'une chute de température. En particulier, le mix liquide/gaz aura une température initiale de -33°C (point d'ébullition normal de l'NH₃). Par ailleurs, la partie d'ammoniac encore en état liquide se trouvera en contact avec l'air ambiante et cela provoquera sa conséquence vaporisation (plus spécifiquement, l'NH₃ liquide prendra la chaleur latente de vaporisation depuis l'air). Ce processus provoquerait une descente de la température de l'air autour de la fuite. Cependant, s'on considère que la fuite à un faible débit, cette réduction de température ne sera pas considérable et pourra être négligée.

Pour cette raison, pour le modèle de fuite d'ammoniac on considère les hypothèses suivantes :

- Tout l'ammoniac liquide se vaporise instantanément, sans produite des flaques. Cela représente le pire des cas, car l'apparition des flaques ralentirait le dégagement d'ammoniac gazeuse dans le container.
- La température du mix air/ammoniac est de 30°C. *Remarque* : la variation de la LIE de l'ammoniac avec la température est très faible (voir Annexe A1).

- Le mix est considéré comme un gaz parfait. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le coefficient de compressibilité Z de l' NH_3 est très proche de 1 avec une pression de 1 atm et dans la plage de température entre -30°C et 30°C ($Z = 0.975 \dots 0.99$).

Le Tableau 3.3 montre les paramètres des simulations du scénario d'une fuite d'ammoniac.

Paramètres de simulation			
Paramètre	Valeur	Unité	Notes
Température	30	$^\circ\text{C}$	Température du mix air+ NH_3 .
Masse volumique de l' NH_3	0.6823	kg/m^3	Après la détente (1 atm, 30°C).
Débit massique de la fuite de NH_3	1.86×10^{-3}	kg/s	Voir Tableau 3.2.
Débit volumique de l'extracteur d'urgence	$2 \times 1080 = 2160$	m^3/h	Correspondant au débit des extracteurs du système de ventilation d'urgence [3] (94 renouvellements par heure).
Débit volumique de la ventilation de renouvellement d'air continu	460	m^3/h	Correspondant à 20 renouvellements par heure [3].
Seuil de détection	0.03	% de la LIE	Équivalent à 50 ppm. Valeur fixée par le système de sécurité de l'installation [3].
Masse total de NH_3 dans le système	7.0	kg	Voir [2].
Constante de temps de l'extracteur au démarrage	2	s	0 à 99% en 5τ , donc temps de démarrage = 10s.
Délai de la chaîne de détection	0.5	s	Valeur raisonnable pour un système de détection électromécanique (circuit électronique de détection, relais, contacteurs,...).
Volume du container	23.5	m^3	Voir [2].

Tableau 3.3. Paramètres de simulation du scénario d'une fuite de NH_3 .

La Fig. 3.4 présente les résultats de la simulation.

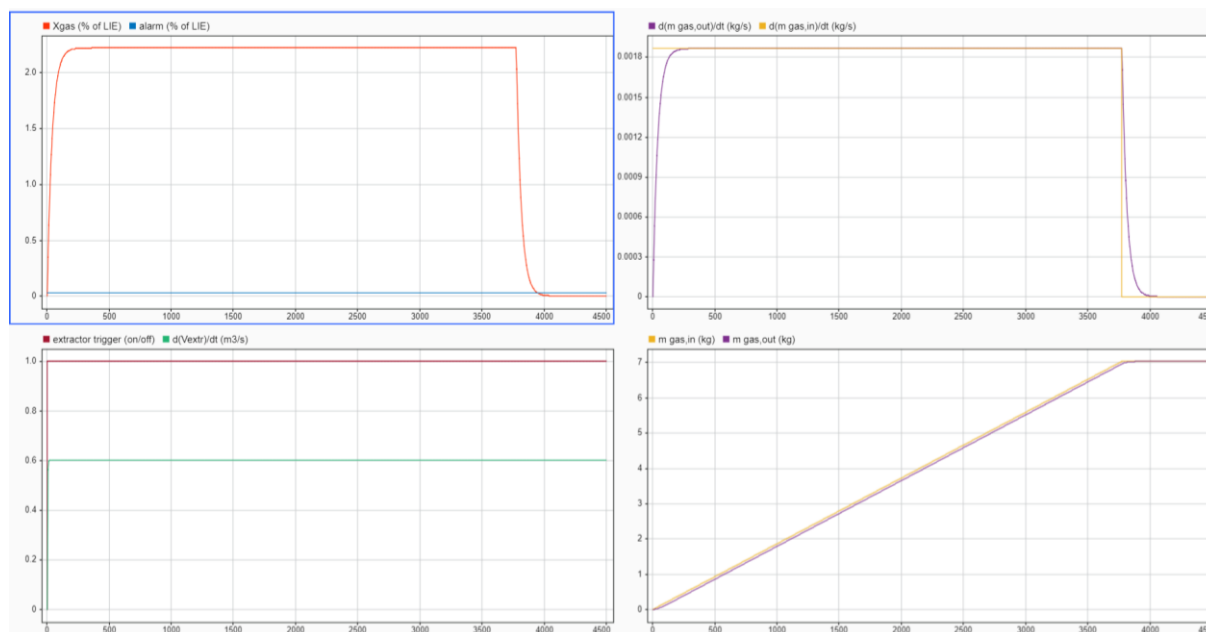


Fig. 3.4. Résultats de la simulation d'une fuite d' NH_3 . Figure supérieure à gauche : concentration d' NH_3 dans le container en % de la LIE (en rouge) et consigne de l'alarme (en bleu). Figure inférieure à gauche : signal de déclenchement du système de sécurité (en marron) et débit volumique des extracteurs, en m^3/s (en vert). Figure supérieure à droite : taux de dégagement d' NH_3 , en kg/s , à l'intérieur du container (en jaune) et vers l'extérieur (en violet). Figure inférieure à droite : intégrales des taux de dégagement, en kg. Temps de simulation : 4 500 s (soit 1h15). Temps de la simulation donné en secondes.

Voici quelques conclusions d'après l'analyse de la Fig. 3.4:

- Vu que le seuil de détection est prédéfini en 0.03% de la LIE, le déclenchement du système de sécurité se produit presque immédiatement après le commencement de la fuite. Donc, ni le délai

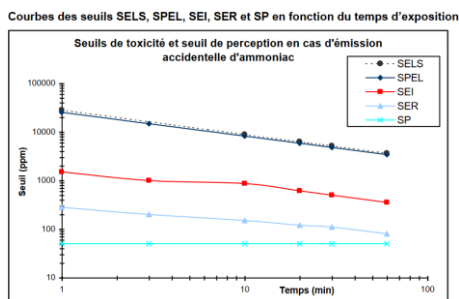
de la chaîne de détection, ni la constante de temps de démarrage de l'extracteur influencent significativement l'évolution de la concentration d' NH_3 .

- À $t \sim 180$ s (3 min) la concentration d'ammoniac X_{gas} (courbe en rouge) atteint la valeur stationnaire de 2.2% de la LIE.
- À $t \sim 3700$ s (~ 1 h) tout le contenu d'ammoniac du système a été libéré ; donc, la concentration de gaz commence à descendre.
- À $t \sim 4500$ s (1h15) la concentration d'ammoniac devient négligeable. Il ne reste plus d'ammoniac dans l'installation.

Tout cela indique que le système de sécurité simulé dans cette Section prévient de façon effective la création d'une atmosphère explosive d'ammoniac, en atteignant une valeur de concentration maximale de 2.2% de la LIE.

3.1.2.1.1 Seuil de toxicité de l'ammoniac

La concentration d'ammoniac de la Fig. 3.4 est donnée en % de la LIE, mais elle peut se traduire en ppm pour la comparer avec les seuils de toxicité. Ces derniers sont détaillés dans la Réf. [4] et résumés dans la Fig. 3.5.



Seuils des effets toxiques (août 2003 / août 2004)

Concentration	Temps (min.)					
	1	3	10	20	30	60
Seuil des effets létaux significatifs – SELS						
• mg/m^3	19 623	ND	6 183	4 387	3 593	2 543
• ppm	28 033	ND	8 833	6 267	5 133	3 633
Seuil des premiers effets létaux – SPEL						
• mg/m^3	17 710	10 290	5 740	4 083	3 337	2 380
• ppm	25 300	14 700	8 200	5 833	4 767	3 400
Seuil des effets irréversibles – SEI						
• mg/m^3	1 050	700	606	428	350	248
• ppm	1 500	1 000	866	612	500	354
Seuil des effets réversibles – SER						
• mg/m^3	196	140	105	84	77	56
• ppm	280	200	150	120	110	80

ND : non déterminé

Fig. 3.5. Seuils de toxicité de l'ammoniac [4]. NB : SP : seuil de perception (au nez).

La Fig. 3.6 montre la concentration d'ammoniac dans le container, en ppm. On observe qu'elle est égale à 3 200 ppm après la première minute du commencement de la fuite. Cette valeur est plus élevée que le seuil des effets irréversibles (1 500 ppm pendant 1 min) mais il reste beaucoup plus faible que le seuil des premiers effets létaux (25 300 ppm pendant 1 min).

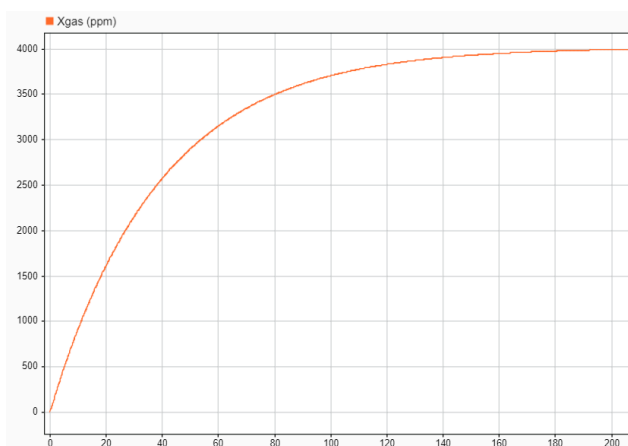


Fig. 3.6. Concentration d'ammoniac dans le container, exprimée en ppm (après conversion de la courbe en rouge de la Fig. 3.4).

Tout cela indique que, face à une même situation de fuite d'ammoniac, l'intoxication représente un risque beaucoup plus élevé que le risque d'explosion. De toute façon, il faut considérer que l'ammoniac possède une odeur reconnaissable, unique et piquante et il peut être facilement détecté : le seuil de

perception au nez de l'ammoniac varie de 5 à 50 ppm [4], valeur très inférieure au seuil des effets réversibles. Cela signifie que le personnel se trouvant dans le container détecterait immédiatement la fuite et sortirait du container rapidement (< 5 sec) pour se mettre en sécurité. On rappelle que les portes battantes du container sont équipées d'ouverture d'urgence depuis l'intérieur.

3.1.2.2 Cas 2 : défaut sur un des deux extracteurs d'urgence

Cette Section est analogue à la Section 3.1.1.2, où on analyse le cas d'un défaut sur le système d'extraction d'air d'urgence de l'installation. La Fig. 3.7 montre les résultats. On observe que la valeur stationnaire de la LIE passe de 2.2% de la LIE (sans défaut) à 4.4% de la LIE lorsqu'un des deux extracteurs n'arrivent pas à démarrer. Cette valeur reste encore bien en dessous de la LIE de l'ammoniac.

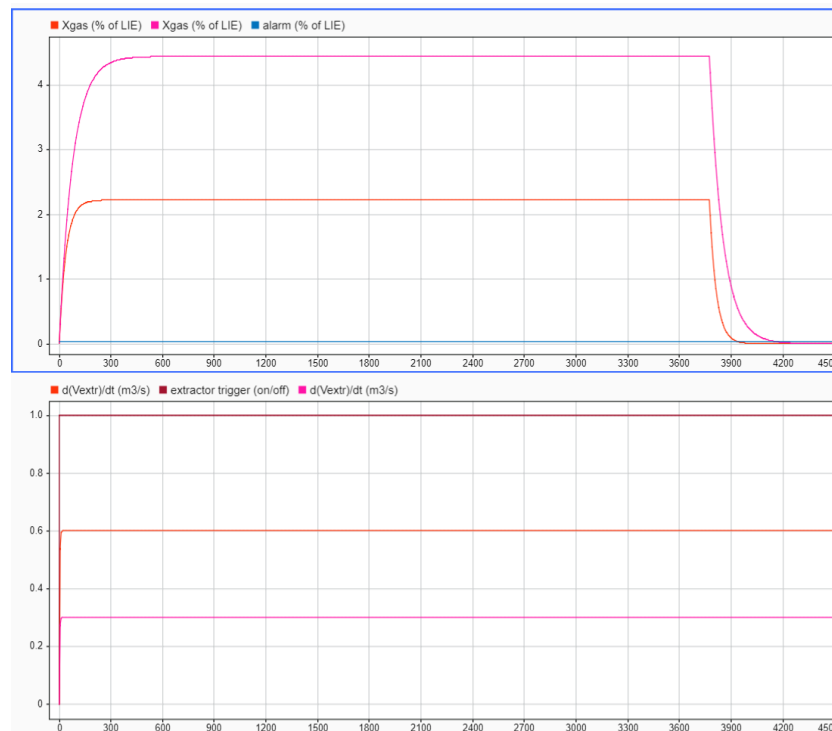


Fig. 3.7. Résultats de la simulation d'une fuite d'ammoniac avec et sans une situation de défaut sur le système d'extraction d'urgence. Figure supérieure : concentration d' NH_3 dans le container en % de la LIE, sans défaut (rouge) et avec défaut (magenta). Figure inférieure : débit volumique des extracteurs, en m^3/s (sans défaut en rouge et avec défaut en magenta). Temps de simulation : 4 500 s (soit 1h15). Temps de la simulation donné en secondes.

3.2 Dégagement d'hydrogène à l'extérieur (partie aérée du container)

3.2.1 Événement de fuite

Dans cette Section on analyse une situation de fuite dans le circuit d'hydrogène sur la partie aérée du container, où se trouve le réservoir de 850 L. Dans cette partie du circuit, le scénario le plus défavorable correspond à une fuite au niveau d'un élément directement lié au réservoir (joint, raccord, vanne, bride, ...) car c'est à ce niveau que la pression est la plus élevée (contrairement, par exemple, à une fuite d'un élément en aval du détendeur).

Il convient de noter qu'une fuite d'hydrogène dans cette partie du circuit ne peut pas être arrêtée automatiquement (contrairement au cas de la Section 3.1.1). C'est pour cette raison que l'événement de fuite se termine une fois que le réservoir d'hydrogène atteint la pression atmosphérique.

Précisons enfin que le local contenant le réservoir est aéré par ses deux parois latérales de 2m^2 chacune et que l'hydrogène dégagé par la fuite ne peut pas s'accumuler dans la zone (voir DD-006 [2]).

NB : dans cette situation, il restera encore une quantité d'hydrogène coincée dans le réservoir. Après calcul, cette quantité résulte de 68 g d'hydrogène (850 L, 1 atm, 30°C).

Le Tableau 3.4 résume les paramètres de simulations de cette événement de fuite.

Paramètres de simulation			
Paramètre	Valeur	Unité	Notes
Température	30	°C	Température ambiante.
Pression initiale du réservoir	50	bar	Équivalent à ~ 3.3kg d'hydrogène.
Volume du réservoir.	850	L	Taille réelle du réservoir d'H ₂ de l'installation RECIF.
Section de l'orifice de la fuite	0.025 et 0.25	mm ²	NF 60079-10-1 [5], tableau B.1 « Section d'alésage suggérées » : - 0.025 mm ² : raccords, brides - 0.25 mm ² : garnitures de tiges de manœuvre
Coefficient de débit C _d	0.75	-	Valeur suggérée par la NF 60079-10-1 [5], annexe B, pour les orifices à arête vive.

Tableau 3.4. Paramètres de simulation du scénario d'une fuite dans le réservoir d'hydrogène.

La Fig. 3.8 montre les résultats de la simulation pour deux sections d'orifice considérées, 0.025 mm² et 0.25 mm². Dans les deux cas, on observe une descente de la pression du réservoir de caractéristique exponentielle.

En référence au taux du dégagement, pour un section d'orifice de 0.025 mm², la fuite s'arrête 72h après son commencement et le taux de dégagement initial est de 57.6 mg/s. Si la section de l'orifice est de 0.25 mm², la fuite s'arrête 6h après le début, avec un taux de dégagement initial de ~570 mg/s.

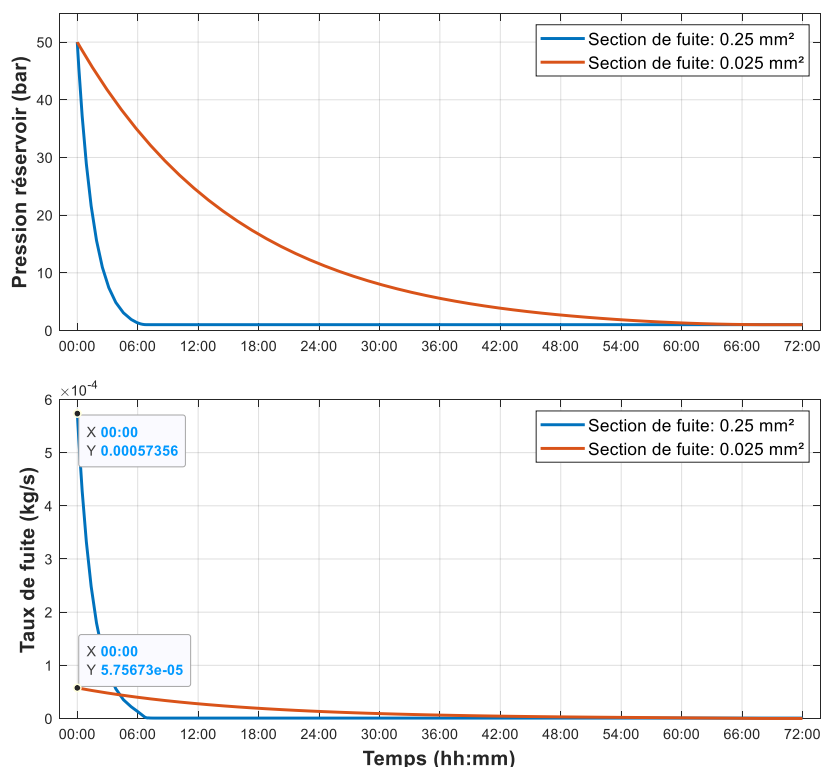


Fig. 3.8. Résultats de la simulation d'un événement de fuite d'hydrogène à l'extérieur (partie aérée du container).
Courbe supérieure : pression du réservoir, en bar absolu. Courbe inférieure : taux de dégagement de la fuite, en kg/s. Abscisse donnée en heure : minute.

3.2.2 Ouverture de la vanne de décharge de sécurité

Dans cette Section on étudie l'événement d'ouverture de la vanne de sécurité de décharge d'urgence utilisée pour la vidange manuelle du réservoir d'hydrogène.

Pour rappel, le réservoir dispose d'une vanne manuelle cadenassable, accessible depuis l'extérieur du container, qui libère l'hydrogène du réservoir vers l'atmosphère via un tuyau de décharge ($\varnothing_{\text{interne}} = 7 \text{ mm}$) dont sa sortie se trouve à 4 m d'hauteur.

Le Tableau 3.5 résume les paramètres de simulations de l'événement étudié.

Paramètres de simulation			
Paramètre	Valeur	Unité	Notes
Température	30	°C	Température ambiante.
Pression initiale du réservoir	50	bar	Équivalent à $\sim 3.3 \text{ kg}$ d'hydrogène.
Volume du réservoir.	850	L	Taille réelle du réservoir d' H_2 de l'installation RECIF.
Diamètre de l'orifice de la fuite	7.12	mm	Tube $\varnothing \frac{3}{4}"$, 1.2 mm épaisseur. Cela donne un diamètre interne de 7.12 mm ($\sim 40 \text{ mm}^2$). NB : l'orifice de la vanne de décharge en série avec le tube (modèle HyLok SO1BH-6T) a exactement ce même diamètre d'orifice.
Coefficient de débit C_d	0.75	-	Valeur suggérée par la NF 60079-10-1 [5], annexe B, pour les orifices à arête vive.

Tableau 3.5. Paramètres de simulation du scénario de l'ouverture de la vanne de décharge de sécurité de vidange-dépressurisation du réservoir d'hydrogène.

La Fig. 3.9 montre les résultats de la simulation, où on observe une taux de dégagement initial de 90 g/s, un temps total de dégagement de $\sim 140 \text{ s}$ et une masse totale d'hydrogène de 3.3 kg. Ceux deux dernières valeurs peuvent être utilisées pour calculer un taux de dégagement moyen, qui après calcul donne une valeur de 23.6 g/s d'hydrogène.

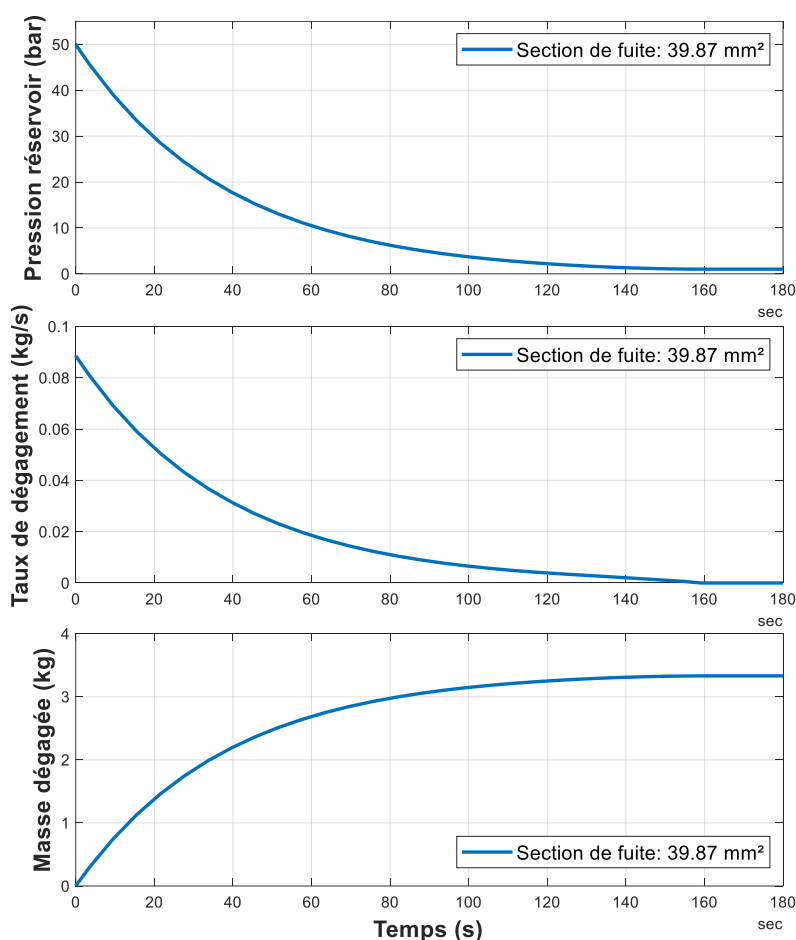


Fig. 3.9. Résultats de la simulation d'un événement d'ouverture de la vanne de sécurité connectée au réservoir et installée à l'extérieur du container. Courbe supérieure : pression du réservoir, en bar absolu. Courbe centrale : taux de dégagement de la fuite, en kg/s. Courbe inférieure, masse total d'hydrogène libérée, en kg. Abscisse donnée en secondes.

NB : dans la simulation on néglige la perte de pression dans le tuyau de décharge. Cette hypothèse signifie que le résultat du taux de dégagement est supérieur par rapport à une éventuelle évolution réelle.

4 Conclusions

Ce travail a permis d'analyser le comportement temporel du système de sécurité de l'installation « RECIF » dans différentes conditions de fuite de gaz. Pour cela, un modèle cinétique d'une fuite et un modèle comportemental du système de sécurité ont été présentés et appliqués.

Les diverses simulations analysées ont permis de tirer les conclusions suivantes :

1. Un système d'extraction d'urgence à l'intérieur du container avec un débit de 2160 m³/h est largement suffisant pour protéger l'installation des risques d'explosion liés à des fuites d'hydrogène et d'ammoniac (concentration de gaz strictement inférieure à la LIE).

Dans l'événement de fuite d'hydrogène considéré à l'intérieur du container, grâce au système de sécurité mise en place, la concentration du gaz devient négligeable (c'est-à-dire, bien en dessous de la LIE) 5 min après le commencement de la fuite.

Les simulations ont montré aussi que le système de sécurité reste effectif même lorsqu'un des deux extracteurs du système de ventilation d'urgence pourrait ne pas démarrer en raison d'un défaut.

2. La dangerosité d'une fuite d'ammoniac dans l'installation est davantage liée à sa toxicité qu'à un danger d'explosion. Dans les conditions de fuites considérées, la libération de la totalité d'ammoniac dans le container ne produit pas une atmosphère explosive (concentration de NH₃ très inférieure à la LIE et pas de sources d'étincelles possibles).
3. Les simulations d'une fuite d'hydrogène à l'extérieur du container ont montré que pour une fuite d'un joint ou raccord (section d'orifice de 0.025 mm²) le réservoir, qu'initialement se trouvait à 50 bar, se vide en 72 h, avec un taux de dégagement initial de 57.6 mg/s. Autrement, si l'événement est comparable à une fuite d'une vanne (section d'orifice de 0.25 mm²) le temps de vidange est de 6 h, avec un taux de dégagement initial de ~570 mg/s.
4. La simulation de l'ouverture de la vanne de décharge de sécurité du réservoir d'hydrogène montre que, pour une pression initiale du réservoir de 50 bar, une masse totale de 3.3 kg est libérée dans un temps de ~140 s, ce qui donne un taux de dégagement moyen de 23.6 g/s d'hydrogène.

5 Références

- [1] Manuel d'utilisation de l'électrolyseur « GreenHydrogen HyProvide P1 », décembre 2018.
- [2] DD-006 – Présentation général du projet RECIF. Document interne du projet.
- [3] DD-011 – Description du système de sécurité de l'installation « RECIF ». Document interne du projet.
- [4] Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). Portail substances chimiques. Information sur l'ammoniac, disponible en ligne [ici](#) (dernier accès avril 2021).
- [5] Norme française NF EN 60079-10-1, Mai 2016 : Atmosphères explosives - Partie 10-1 : Classement des emplacements – Atmosphères explosives gazeuses.

- [6] « Cycle de compression de vapeur piloté par PV, en intégrant un système de stockage thermochimique solide-gaz pour les applications de production de froid ». Thèse doctoral Franco de FERRUCCI, disponible en ligne [ici](#).
- [7] « Cv versus Orifice Size ». Site « Neutrium ». Lien disponible [ici](#) (dernier accès octobre 2021).
- [8] International Electrotechnical Commission (IEC). International Standard IEC 60534-2-1:2012, Industrial-Process Control Valves. Part 2-1: Flow capacity – Sizing equations for fluid flow under installed conditions.
- [9] Mendiburu, A., De Carvalho Jr., J., Coronado, C., Roberts, J., 2017. Flammability limits temperature dependence of pure compounds in air at atmospheric pressure. Energy 118, 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.036>.
- [10] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A, Tokuhashi K. On the temperature dependence of flammability limits of gases. J Hazard Mater. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.037>.
- [11] Notice d’information de la clapette anti-retour « HyLok série 700 ». Lien disponible [ici](#) (accès octobre 2021).

Annexes

A1 Dépendance de la LIE d'ammoniac avec la température

Dans la Section 3.1.2 on analyse une fuite d'ammoniac liquide qui est stocké à température ambiante et ~12 bar mais que, suite à la détente, sa température basse jusqu'à -30 °C. Pour cette raison, il est important d'analyser la variation de la LIE de l'ammoniac avec la température.

La Ref. [9] indique que la LIE varie linéairement avec la température et la Ref. [10] donne des résultats expérimentaux pour une plage de température de 5 à 100 °C, comme montré dans la Fig. A1.1. Dans cette figure on observe que la pente de la courbe est très faible. Donc, en extrapolant les résultats expérimentaux on peut raisonnablement estimer que la LIE d'ammoniac ne varie pas significativement à la température de -30 °C.

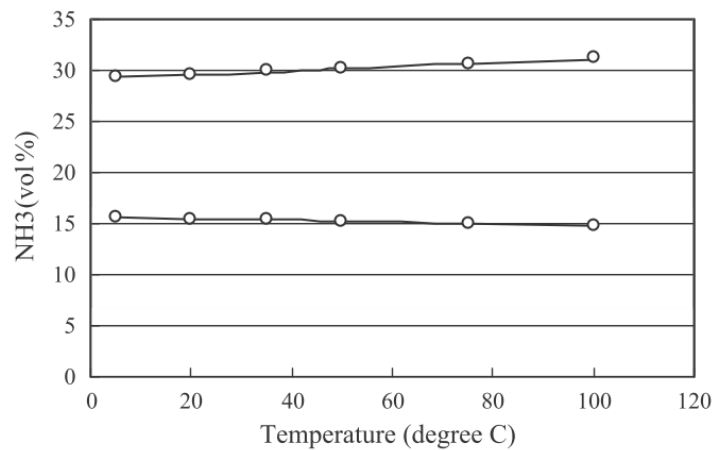


Fig. A1.1. Résultat expérimentaux de la dépendance de la LIE (limite inférieure d'explosivité, courbe inférieure) et la LSE (limite supérieure d'explosivité, courbe supérieure) de l'ammoniac avec la température [10].