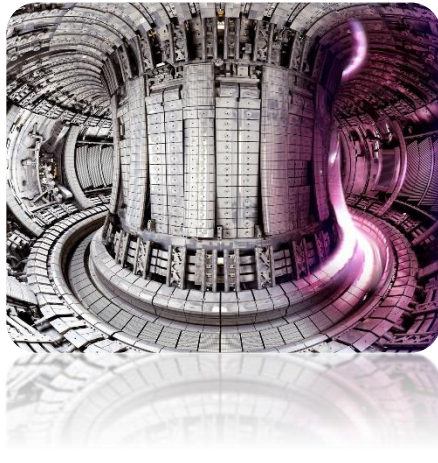


ESSAIS SOUS HYDROGÈNE ET CARACTÉRISATIONS



I - L'hydrogène et son application industrielle

II - Les conséquences de l'hydrogène dans l'industrie

III - Les essais réalisés chez ICAR-CM2T

IV - Plus d'essais encore...

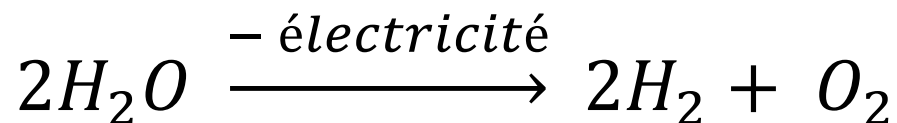


INTRODUCTION

En France, la production d'hydrogène industriel représente plus de 900 kt par an. Les trois marchés les plus importants sont la désulfurisation de carburants pétroliers (60%), la synthèse d'ammoniac principalement pour les engrais (25%) et la chimie (10%).

L'électrolyse de l'eau est une solution disponible et accessible dès aujourd'hui. Le déploiement de cette technologie est rendue possible grâce à la réduction du coût des électrolyseurs au cours de ces dernières années.

Les analyses montrent que la compétitivité de l'hydrogène « décarboné » ou « vert » (c'est-à-dire uniquement produit à partir d'énergies renouvelables) pourrait être atteinte à l'horizon 2035.*





PLAN

I - L'hydrogène et son application industrielle

II - Les conséquences de l'hydrogène dans l'industrie

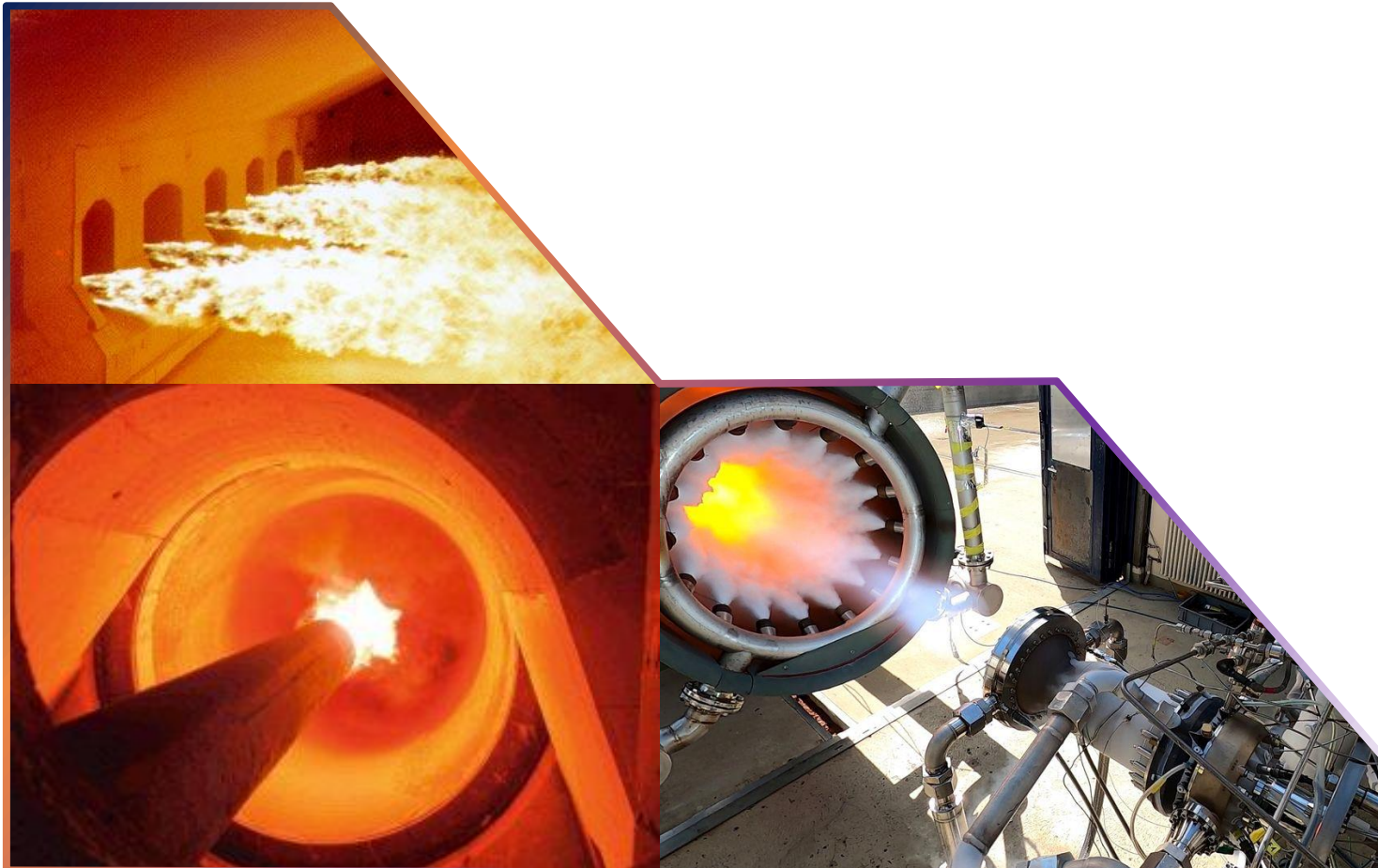
III - Les essais réalisés chez ICAR-CM2T

IV - Plus d'essais encore...



I - L'HYDROGÈNE ET SON APPLICATION INDUSTRIELLE

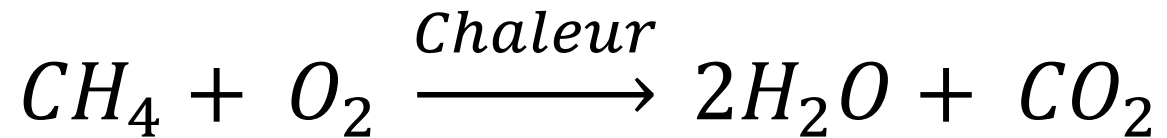
L'hydrogène comme combustible alternatif



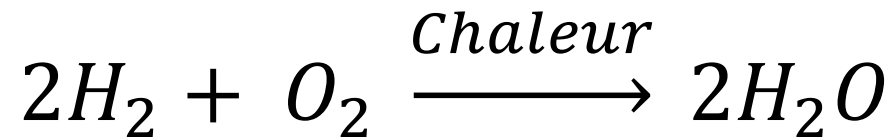


I - L'HYDROGÈNE ET SON APPLICATION INDUSTRIELLE

L'hydrogène comme combustible alternatif



Combustion d'un hydrocarbure



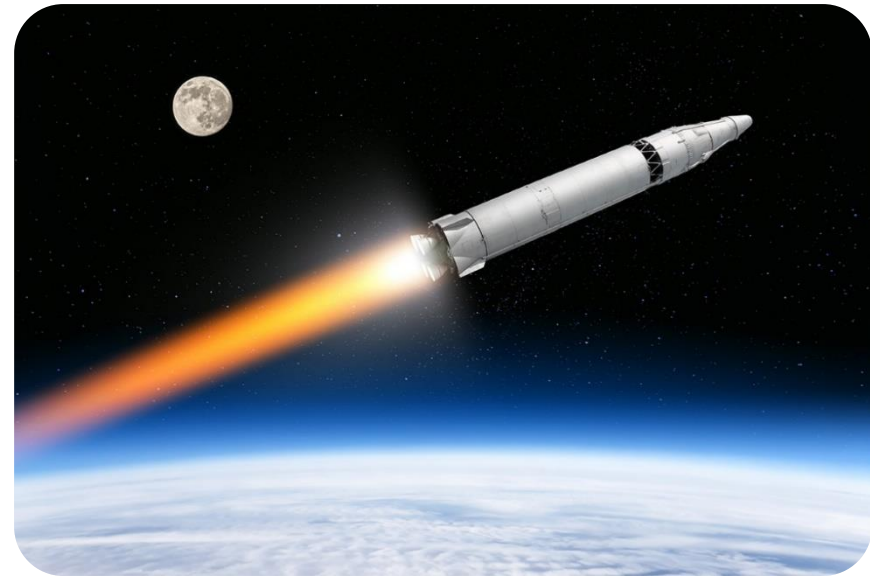
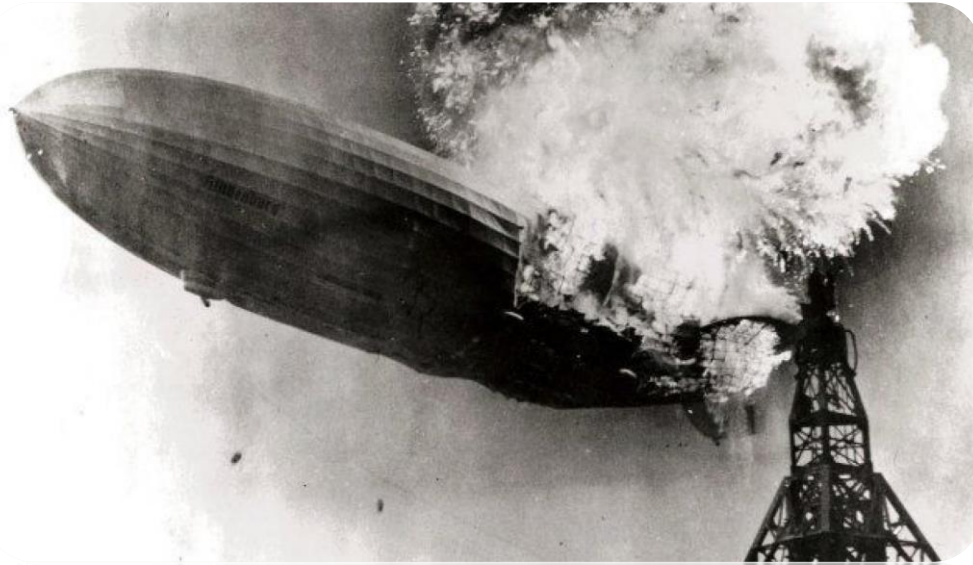
« Combustion » de l'hydrogène

Génération d'une fumée composée à 100% d'H₂O



I - L'HYDROGÈNE ET SON APPLICATION INDUSTRIELLE

L'hydrogène comme combustible alternatif





I - L'HYDROGÈNE ET SON APPLICATION INDUSTRIELLE

L'hydrogène comme combustible alternatif

L'énergie supplémentaire électrique nécessaire au remplacement de la consommation de gaz annuelle de la France (494 TWh PCS*) par de l'hydrogène peut être estimée par rapport au rendement actuel d'un électrolyseur : de l'ordre de 42%.

Cela correspondrait à un équivalent de $1,2 \cdot 10^3$ TWh supplémentaires à ajouter au parc électrique actuellement de 510 TWh (en 2020**)

Des solutions alternatives à la combustion ou des moyens de productions électrique plus conséquents devront être trouvés pour répondre à cette problématique.

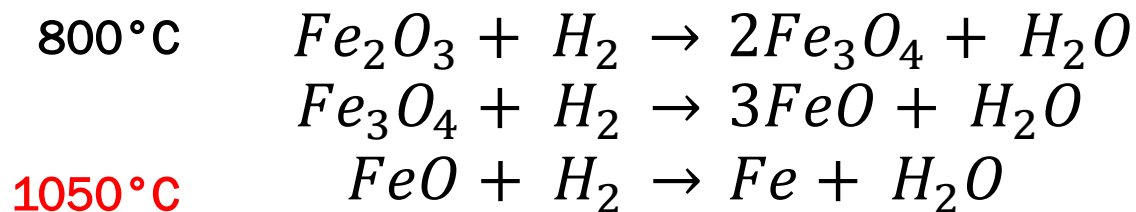


I - L'HYDROGÈNE ET SON APPLICATION INDUSTRIELLE

L'hydrogène comme puissant réducteur

L'hydrogène permet d'assurer l'absence de dioxygène dans des process nécessitant une atmosphère réductrice ou à minima neutre.

Celui-ci peut également être partie intégrante du process comme c'est le cas pour un process de sidérurgie en réduction directe par l'hydrogène, dans le cas de la production d'uranium ou encore le frittage de Carbure de silicium...



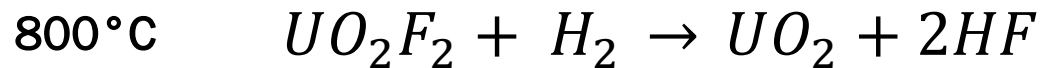
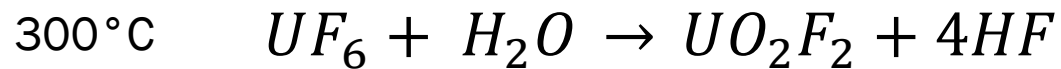
Équations de réduction du minerais de fer par l'hydrogène



I - L'HYDROGÈNE ET SON APPLICATION INDUSTRIELLE

L'hydrogène comme puissant réducteur

Processus de réduction de l'hexafluorure d'uranium en uraninite pour la fabrication de pastilles par frittage sous hydrogène également.



Équations de réduction de l'hexafluorure d'uranium par l'hydrogène

I - L'hydrogène et son application industrielle

II - Les conséquences de l'hydrogène dans l'industrie

III - Les essais réalisés chez ICAR-CM2T

IV - Plus d'essais encore...



II - LES CONSÉQUENCES INDUSTRIELLES DE L'HYDROGÈNE

Une des principales conséquences de l'utilisation de l'hydrogène dans l'industrie se résume aux problématiques de réduction.

En effet, la plupart des matériaux réfractaires utilisés en industries sont de type oxyde. L'hydrogène est un réducteur très efficace à hautes températures et permet de réduire des espèces oxydées constitutives des matériaux.

| % m/m | | | | | | | | | | |
|----------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|-------------------------------|--------|
| Loss on ignition 1150°C | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | TOTAL |
| 0,44 | 49,76 | 44,24 | 1,71 | 1,32 | 0,44 | 0,25 | 1,28 | 0,58 | 0,15 | 100,17 |

+

H₂

=

???



II - LES CONSÉQUENCES INDUSTRIELLES DE L'HYDROGÈNE

Mise en application du diagramme d'Ellingham

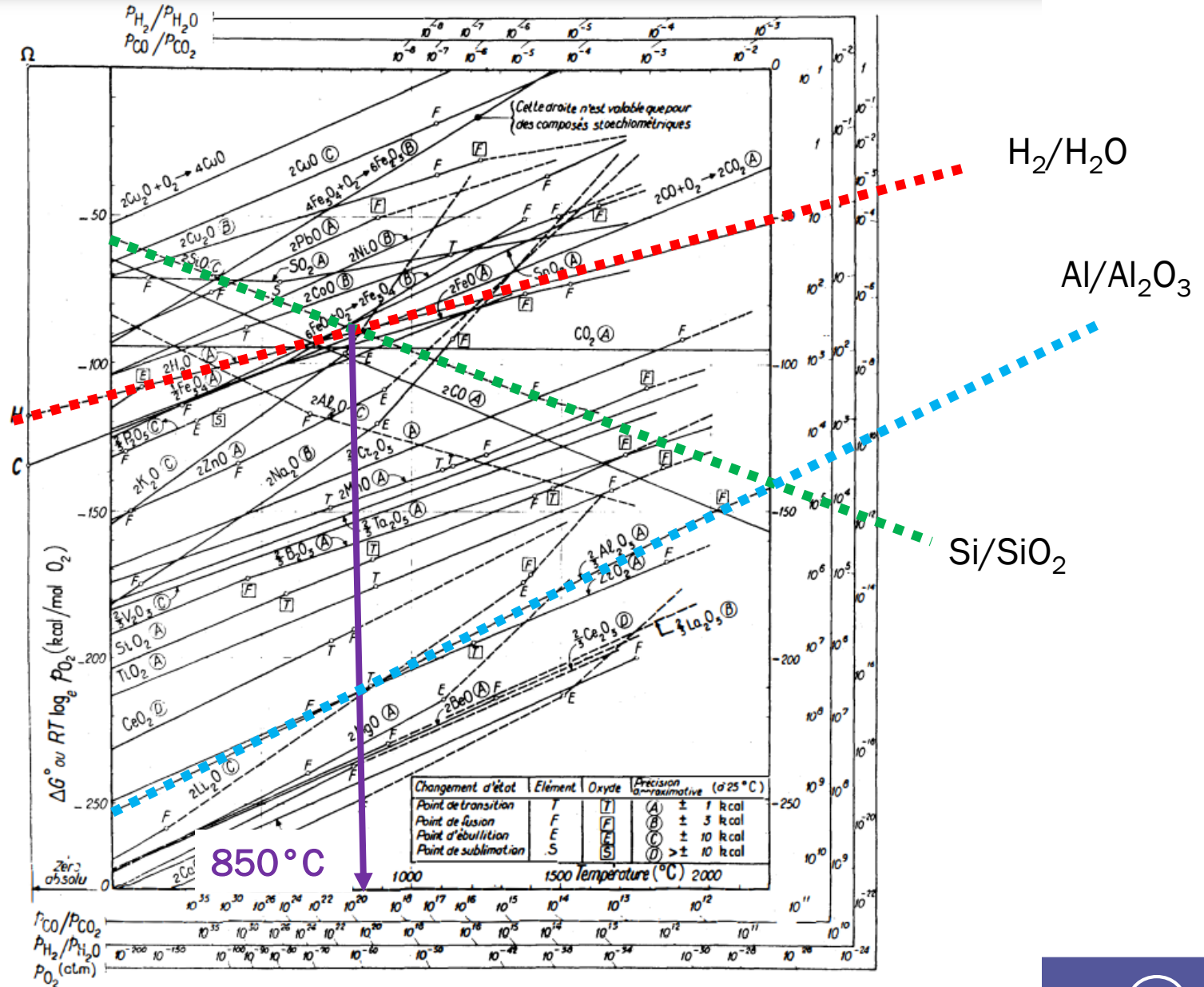


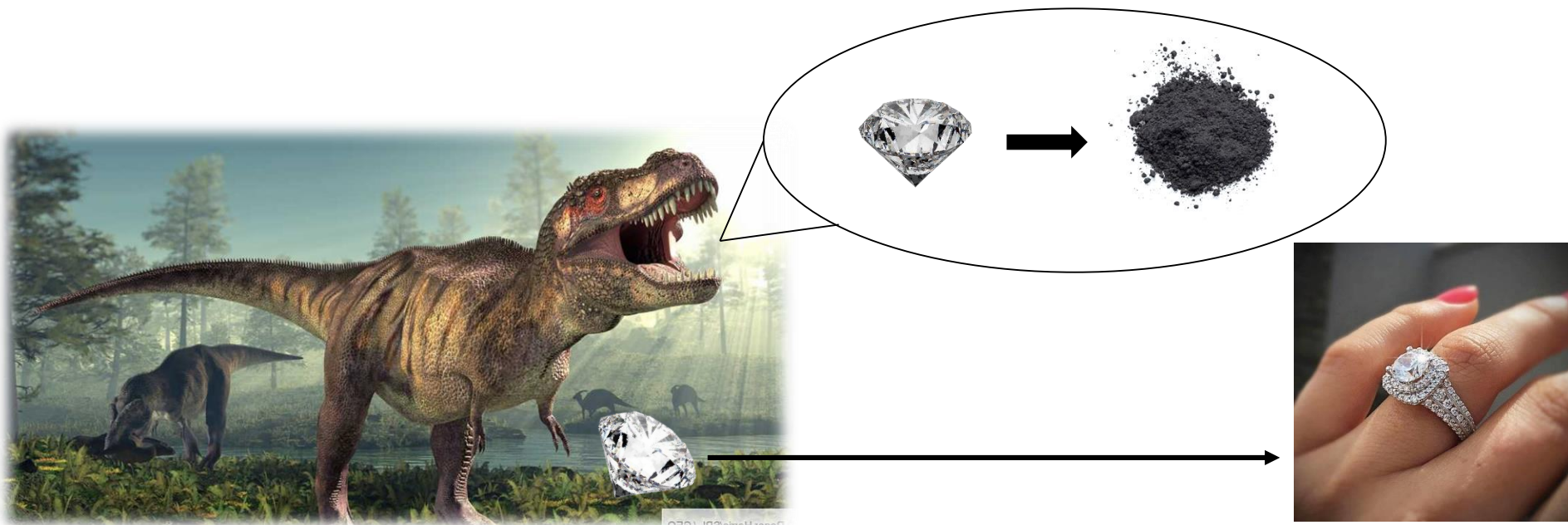
Figure 5. Diagrammes enthalpie libre standard de formation-température avec abaques P_{CO} , $CO-CO_2$ et H_2-H_2O , d'après Rist, Ancy-Moret, Gatellier et Riboud. (5)



II - LES CONSÉQUENCES INDUSTRIELLES DE L'HYDROGÈNE

Les dynamiques de réaction sont connues par les simulations thermodynamiques

En revanche, les cinétiques de réactions sont des phénomènes très difficiles à décrire par la simulation et nécessitent bien souvent des essais pour en rendre compte.





EXEMPLE DE RECHERCHE MENÉE

Projet IGAR : réduction directe pour la sidérurgie

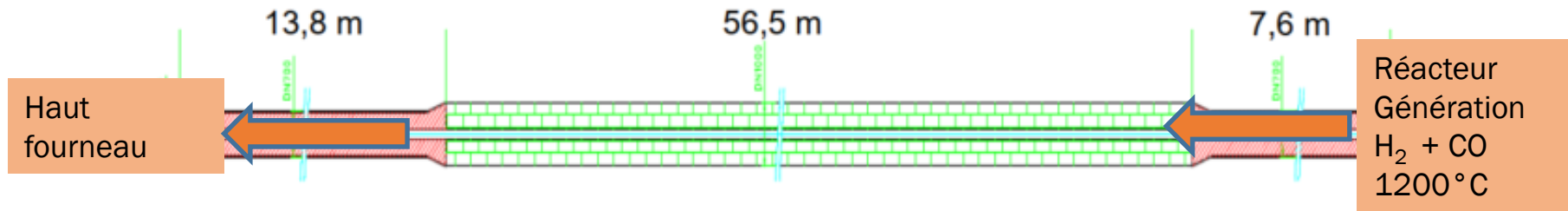


Figure 1 : Modèle utilisé pour la simulation

2 questions se posent :

Peut-on acheminer le gaz au-delà de $1100^\circ C$ au niveau du haut fourneau ?

Quelle conséquence pour le matériau isolant en deuxième couche ?



EXEMPLE DE RECHERCHE MENÉE

Projet IGAR : réduction directe pour la sidérurgie

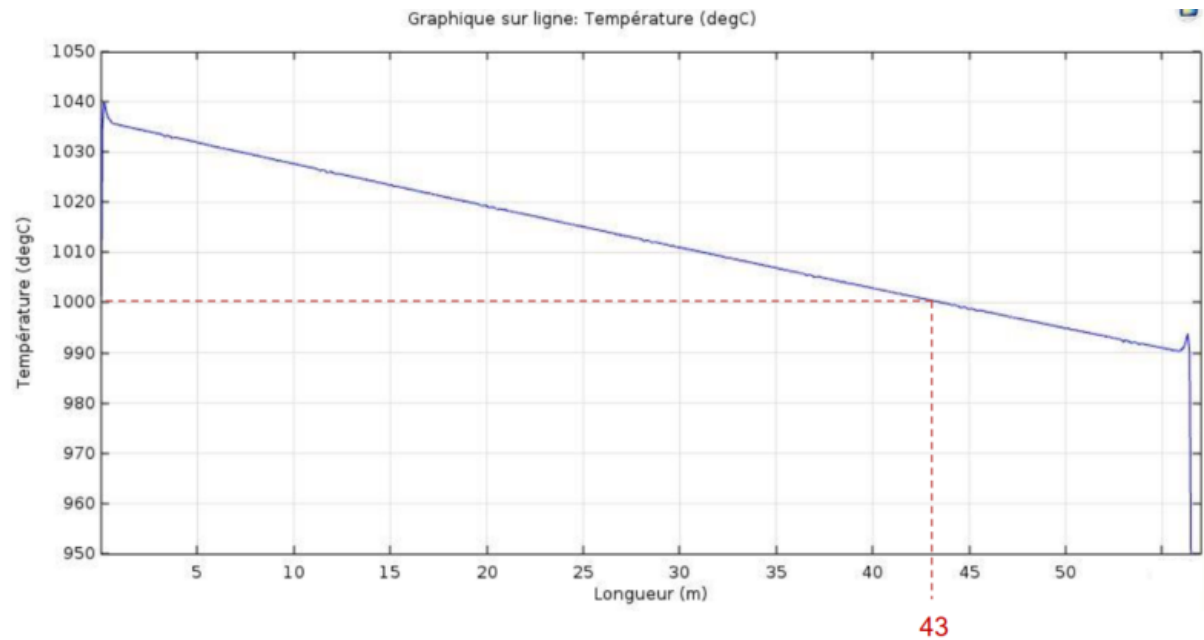
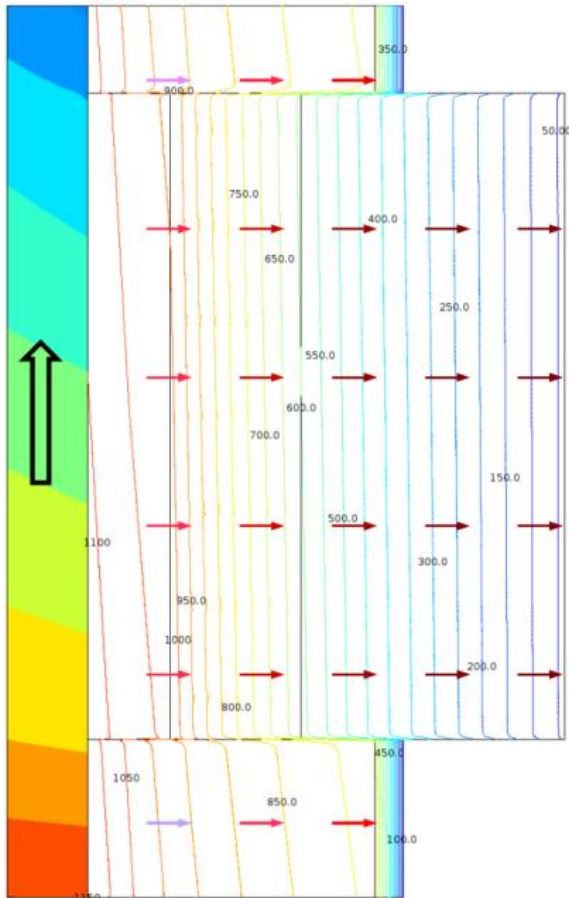


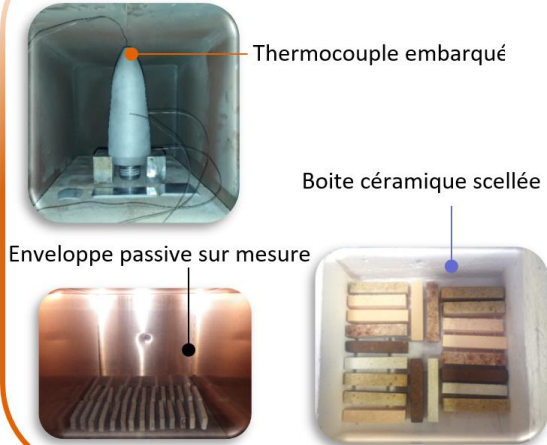
Figure 9 : Température à l'interface FLK-90 / JM23 rectiligne briquetée.

43m de distance au niveau de l'isolant sont au dessus de 1000°C en présence d'H₂ : Attention !



III – LES ESSAIS RÉALISÉS CHEZ ICAR-CM2T

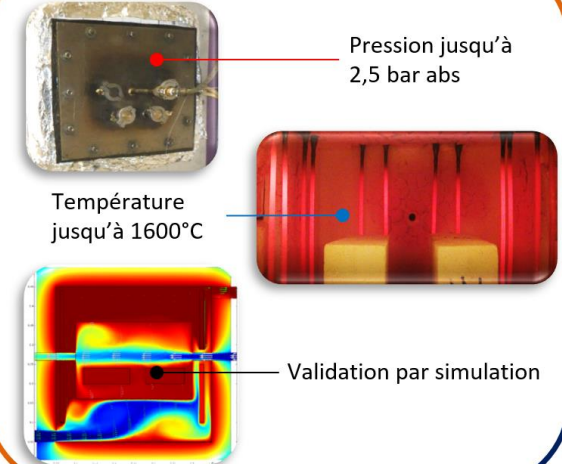
Paramètres d'étude personnalisés



Mélange de gaz automatisés



Pression et température



Analyse de gaz amont et aval

Analyse 5 gaz continue enregistrée

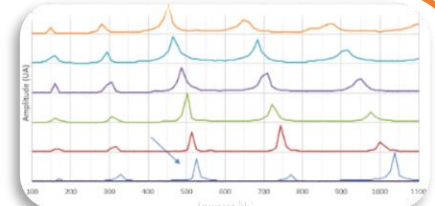
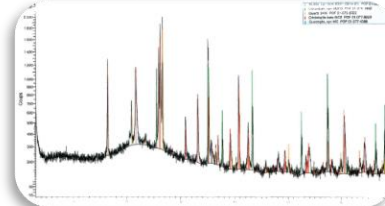


Possibilité de prélèvement par ballons

Analyse ICP sur barbotage



Transformations de phases causées par le sodium



Désintégration au carbone (attaque CO + H₂)



Nécrose de la silice (réduction H₂)



TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS ATMOSPHÈRES PARTICULIÈRES

Introduction

Afin de caractériser l'attaque de nombreux matériaux différents par des compositions de gaz très spécifiques (**Hydrogénée, Soufrée, Carbo-réductrice...**) ICAR-CM2T propose par des essais sur-mesure, Un large choix de compositions chimiques d'atmosphères, sous pression ou non et à des températures extrêmes.

Objectifs :

- Simuler l'intérieur d'un four / incinérateur / réacteur
- Accentuer certains phénomènes connus pour discriminer des matériaux
- Rendre compte par des essais non-destructifs des phénomènes causés par le traitement



TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS ATMOSPHERES PARTICULIÈRES

Exemple 1 : Altération des matériaux par l'action du sodium

Exemple 2 : Altération des matériaux par croissance de carbone

Exemple 3 : Traitements à très hautes températures

Discussions



TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS ATMOSPHERES PARTICULIERES

Exemple 1 : Altération des matériaux par l'action du sodium

Exemple 2 : Altération des matériaux par croissance de carbone

Exemple 3 : Traitements à très hautes températures

Discussions



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR L'ACTION DU SODIUM

L'industrie évolue vers des énergies à plus bas taux carbone.

Afin de limiter ses émissions, certains clients ont contacté ICAR-CM2T dans le but de mesurer l'impact d'une source de gaz hydrogéné en remplacement du gaz hydrocarbure initialement utilisé, sur les matériaux réfractaires dans le domaine verrier.

L'adjonction d'hydrogène dans un mélange gazeux entraîne une génération d'eau légèrement plus importante dans les fumées de combustion.

L'eau présente dans l'atmosphère du four entraîne une sublimation/volatilisation plus importante du sodium présent dans le verre en fusion, ce qui peut entraîner une altération des matériaux réfractaires.

La demande faite à ICAR-CM2T en 2021 consistait en la réalisation d'un banc capable d'admettre un gaz constitué majoritairement de N_2 , CO_2 , H_2O et de trois teneurs possibles en sodium : XXppm, XXXppm et XXXppm, durant 3 semaines, à $1410^\circ C$



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR L'ACTION DU SODIUM

Problématique :

Le sodium est un élément compliqué à gérer :

- État solide : instable, très inflammable, gestion difficile sous forme de poudre
- État liquide : Exemple de NaOH : fond à 318°C : difficile de doser un liquide à ces températures et très corrosif
- État gazeux : Gazéification à 1380°C : difficilement gérable.
- État dissout dans de l'eau sous forme solution de NaOH par exemple.

Comment acheminer la solution aqueuse dans le four ?



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR L'ACTION DU SODIUM

Problématique :

Comment acheminer la solution aqueuse dans le four ?

- L'eau bout à 100°C et ne permet pas la volatilisation des espèces ioniques en solution
- Injecter de l'eau suffisamment vite dans la boîte scellée pour qu'elle arrive liquide : Ok mais comment ?



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR L'ACTION DU SODIUM

Problématique :

Comment acheminer la solution aqueuse dans le four ?

- L'eau bout à 100°C et ne permet pas la volatilisation des espèces ioniques en solution
- Injecter de l'eau suffisamment vite dans la boîte scellée pour qu'elle arrive liquide : Ok mais comment ?



L'utilisation d'un diffuseur d'huiles essentielles a montré des résultats intéressants.

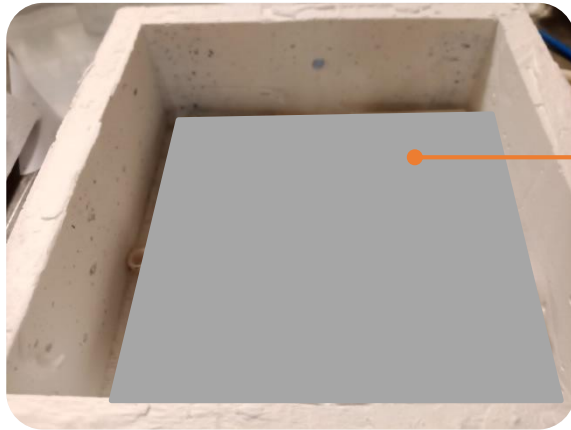
L'organe permettant la brumisation est un piézoélectrique créant des ultrasons permettant de générer des microgouttelettes.

La génération de microgouttelettes de solution aqueuse permet de véhiculer les espèces sous forme dissoutes au travers d'une canne d'alumine à l'intérieur du four à 1410°C par le gaz porteur.



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR L'ACTION DU SODIUM

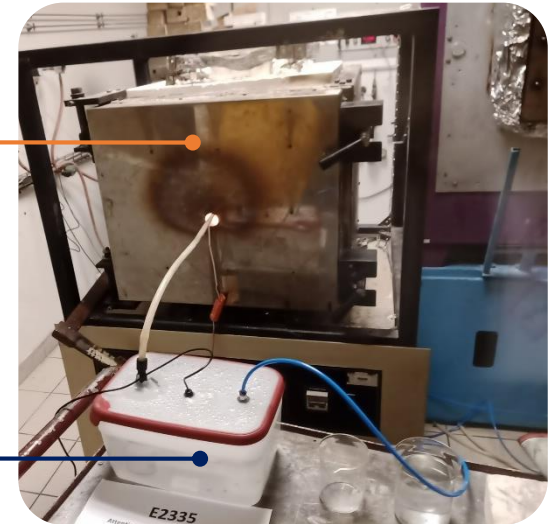
Protocole d'essai :



7 matériaux différents

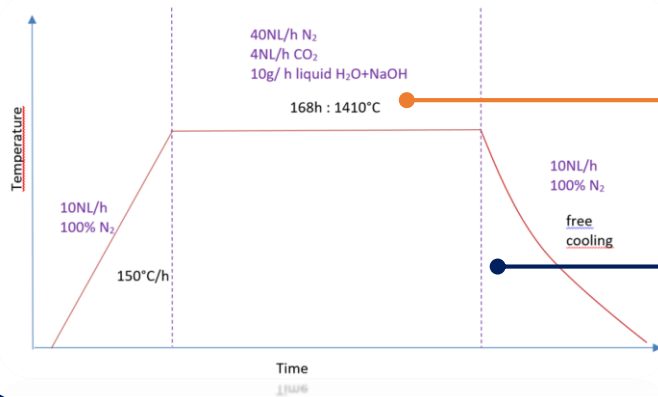
3 barreaux par matériaux

Boîte sur mesure en béton alumineux 95%



1410 °C

Solution aqueuse de NaOH : gestion du débit par pesées



3 teneurs en sodium différentes
XXppm, XXXppm, XXXppm

3 cycles de 168h par teneur en sodium
Avec prélèvement et mesures GRINDOSONIC
systématiques

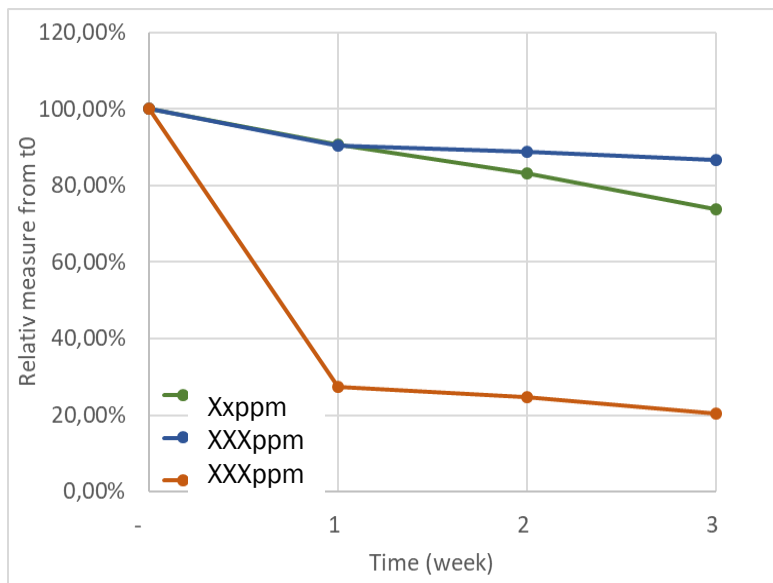


ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR L'ACTION DU SODIUM

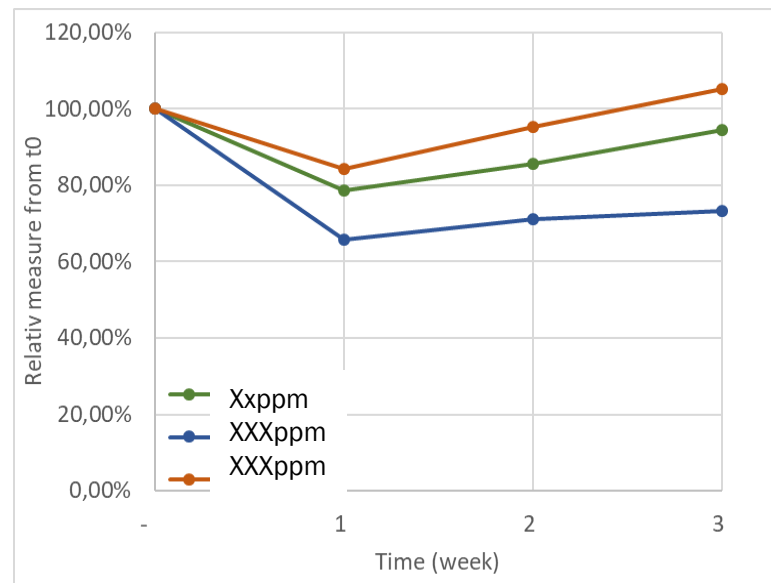
Moyens d'analyse

L'utilisation du GRINDOSONIC pour caractériser l'évolution des matériaux au cours des différents traitements a été fructueuse.

Il a été possible de caractériser l'altération des différents matériaux et de différencier l'impact de la teneur en sodium et du temps de traitement.



Module de Young relatif



Largeur à mi-hauteur



TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS ATMOSPHERES PARTICULIERES

Exemple 1 : Altération des matériaux par l'action du sodium

Exemple 2 : Altération des matériaux par croissance de carbone

Exemple 3 : Traitements à très hautes températures

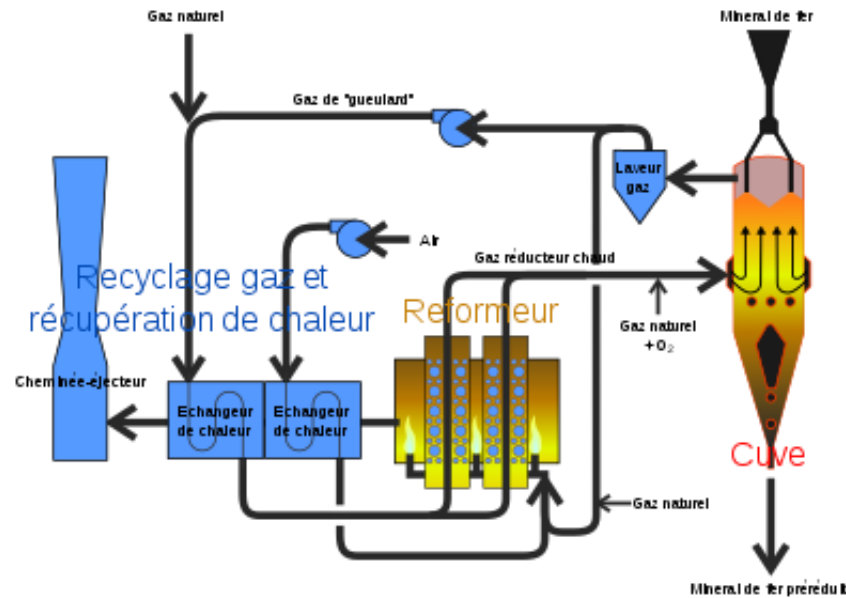
Discussions



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE

À nouveau dans une démarche de limiter les émissions de carbone, l'industrie de la sidérurgie s'oriente de plus en plus vers la méthode de réduction directe en remplacement des hauts fourneaux.

Utilisation d'hydrogène et de monoxyde de carbone comme réactif de la réduction du minerai de fer.



Il a été demandé à ICAR-CM2T de réaliser un essai sous 75% H₂ 25% CO 2bar à 630°C, puis 1bar à 930°C pour discriminer la résistance des matériaux réfractaires engagés à cette atmosphère.



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE

Problématique :

L'hydrogène est extrêmement inflammable : comment assurer la réalisation de l'essai en toute sécurité.

L'hydrogène a déjà été observé comme « catalyseur » de la réaction de metal-dusting.

Le domaine de température favorisant la génération de carbone se trouve entre 550°C et 700°C.

Le seul four permettant de réaliser cet essai est constitué d'un caisson en inox AISI314 réactif dans ces conditions.

Comment assurer la réalisation de l'essai en toute sécurité ?

Comment réaliser cet essai sans altérer les parois métalliques du four ?



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE

Comment assurer la réalisation de l'essai en toute sécurité ?

- Délimitation d'une zone de sécurité avec obligation d'utiliser un détecteur 4 gaz si franchissement
- Aspiration de l'air dans la pièce où se trouve le banc : légère dépression
- Détecteur fixe d'hydrogène et de CO dans la pièce
- 2 sécurités sur la platine de mélange de gaz
 - Sécurité électronique : si perte de pression détectée : inertage à l'azote
 - Sécurité physique : si explosion dans le conduit : déclenchement de soupape vers un évent.

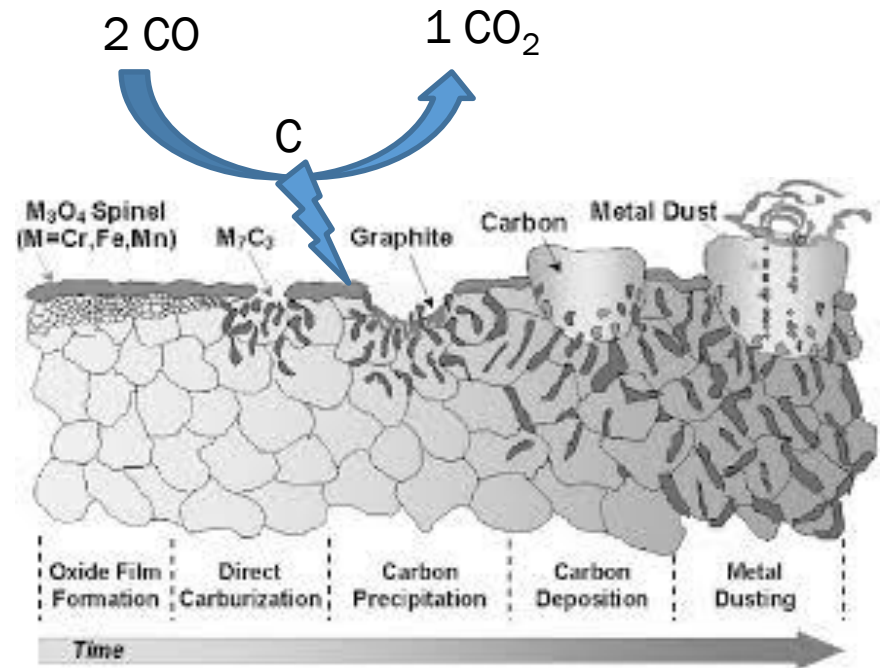


ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE



Éprouvettes

Génération de carbone graphite par réaction de metal-dusting sur les parois observé en 2020.





ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE



2 kg de
graphite sortis
à la pelle...



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE



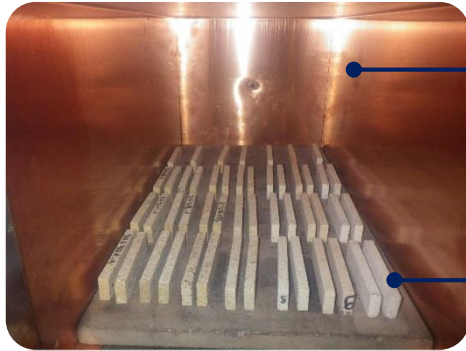
Des études précédentes ont montré que le cuivre permettait d'empêcher la génération de carbone.

Utilisation d'une double enveloppe en cuivre avec un « stent » cuivre du conduit d'extraction des gaz.



ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE

Protocole d'essai :



1 essai 630 °C 2 bars
1 essai 930 °C 1 bar

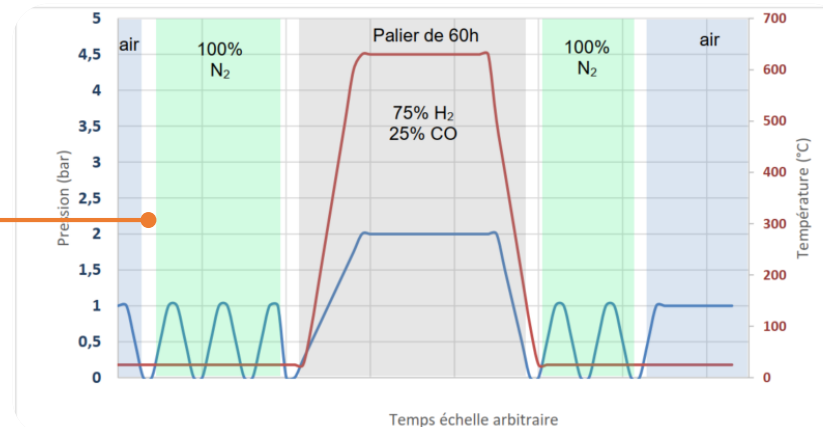
9 matériaux différents

7 barreaux par matériaux

4 cycles de 60h chacun par températures

75% H₂ 25% CO

Démarrage et arrêt sous N₂





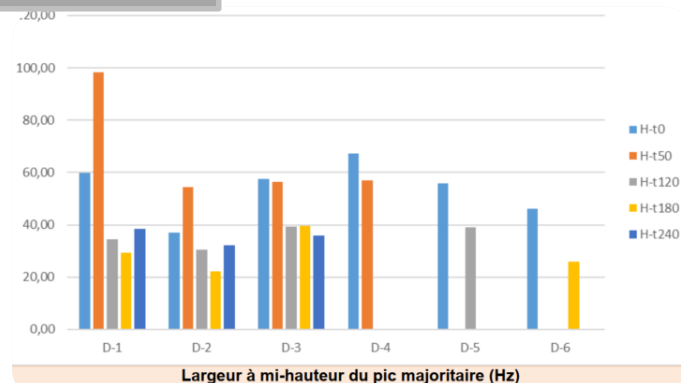
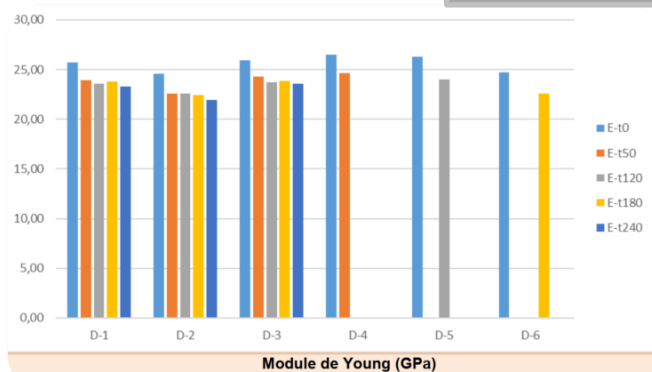
ALTÉRATION DES MATÉRIAUX PAR CROISSANCE DE CARBONE

Moyens d'analyse :

L'utilisation du GRINDOSONIC pour caractériser l'évolution des matériaux au cours des différents traitements a été fructueuse.

Il a été possible de classer les matériaux entre eux par rapport à leur tenue au traitement.

Le client a souhaité récupérer les éprouvettes à la suite des traitements afin de procéder à des analyses de micro-structure et chimie en interne.





TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS ATMOSPHERÈRES PARTICULIÈRES

Exemple 1 : Altération des matériaux par l'action du sodium

Exemple 2 : Altération des matériaux par croissance de carbone

Exemple 3 : Traitements à très hautes températures

Discussions

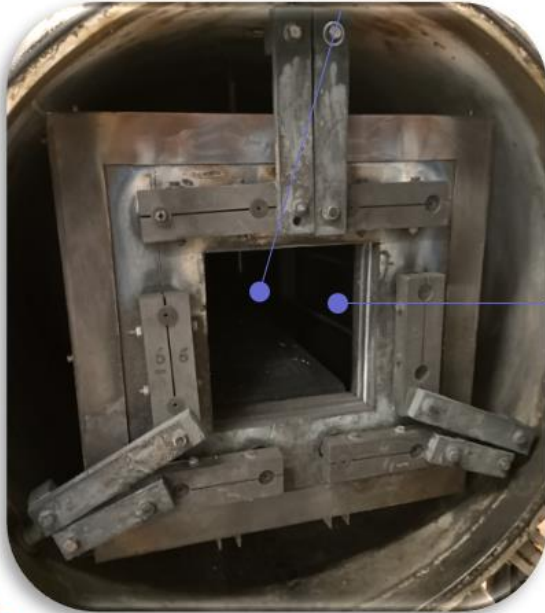


CUISSONS À TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES

Réhabilitation d'un four pour les très hautes températures suite à plusieurs demandes de clients :

Présentation du four

Enceinte de grand volume (20 x 40 x 20 cm)



Refroidissement de l'enceinte par circuit d'eau

Garnissage du four en fibre de carbone

Prélèvement et analyse de gaz possible

Contrôle de la température en temps réel



Cycles thermiques multi-palier programmables



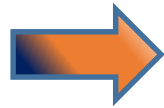
CUISSONS À TRÈS HAUTES TEMPÉRATURES

Cuisson à **2000°C**

Atmosphère : Ar 5.0

Cycle court : 5h de palier

Matériaux à base de zircone stabilisée



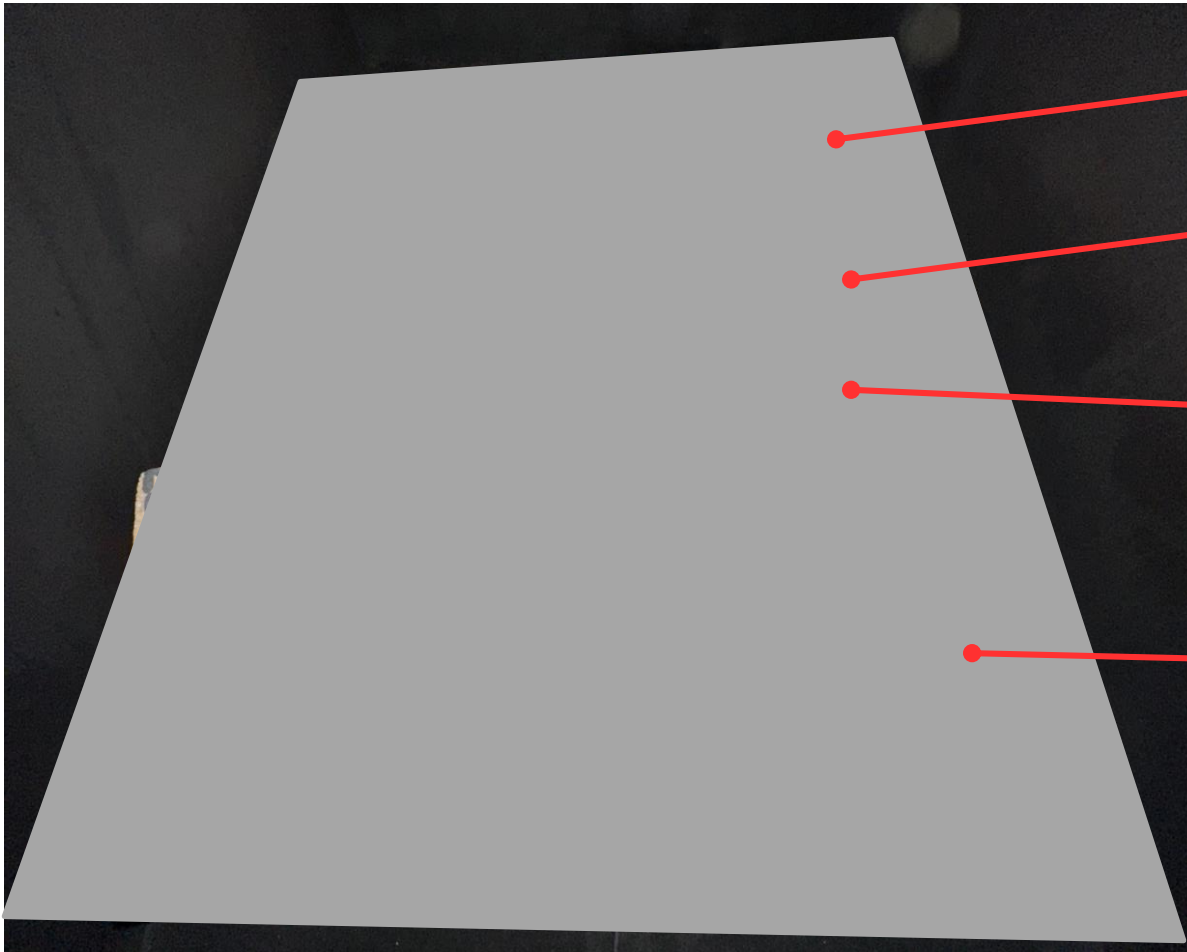
Travaux en cours sur des cuissons à 1600°C et 1800°C

Atmosphère : **100% H₂ 1bar** : frittage de combustible nucléaire / SiC...



AUTRE ESSAIS SOUS HYDROGÈNE

Conditions d'essai : 90% H₂ + 5% CO + 3% CH₄ + ... 900°C 400h



Fréquence de résonance

Compression / porosité

DRX / FluoX

Abrasion à 750°C



AUTRE ESSAIS SOUS HYDROGÈNE

Test d'abrasion à chaud après essai





AUTRE ESSAIS SOUS HYDROGÈNE

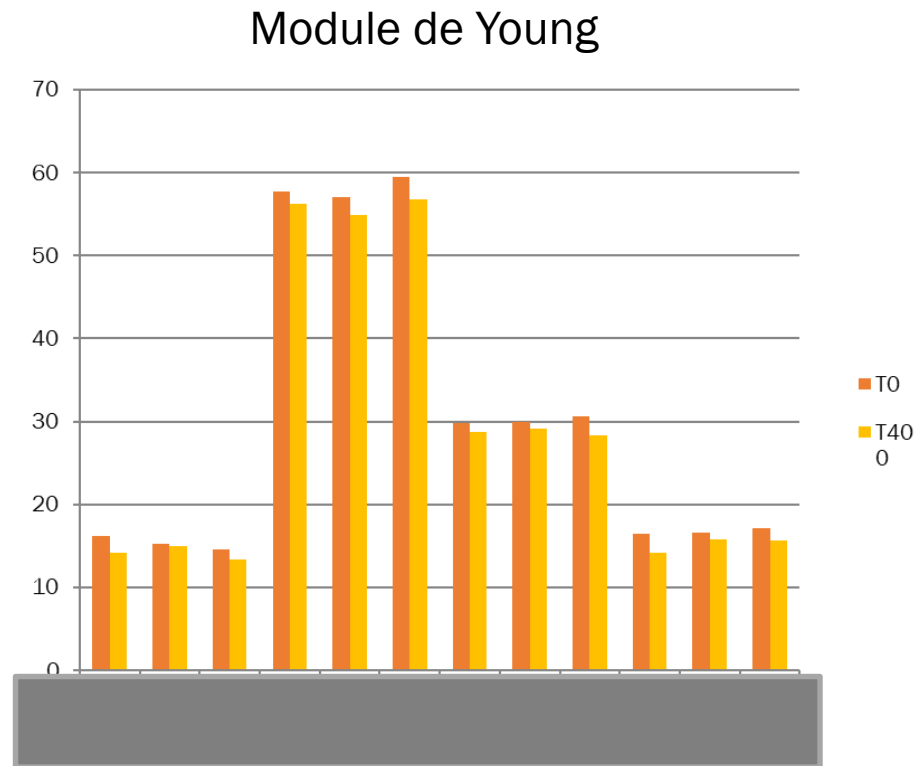
Test d'abrasion à chaud après essai





AUTRE ESSAIS SOUS HYDROGÈNE

Mesure de fréquence de résonance





TRAITEMENTS THERMIQUES SOUS ATMOSPHERES PARTICULIERES

Exemple 1 : Altération des matériaux par l'action du sodium

Exemple 2 : Altération des matériaux par croissance de carbone

Exemple 3 : Traitements à très hautes températures

Discussions



ESSAIS SOUS HYDROGÈNES ET CARACTÉRISATIONS

Merci de votre attention !