

10/05/2023

Prévoir l'évolution du temps de vie des réfractaires de fours industriels si on ajoute 20%H2 dans le réseau de gaz naturel

Thierry Poirier



Contexte

(2020-22)

+2-6% H2

**Décarbonation:
ajouter H2 au Gaz Naturel**

**Jusqu'à 20%H2
(2050 ?)**



**Flamme
plus chaude**

**Impact sur la
combustion**

**Flamme
moins émissive**

**Fumées
modifiées**



**Supplément de
risque ?**

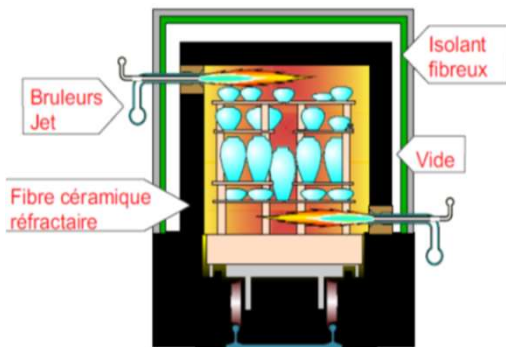
**Anticiper l'impact sur le
temps de vie des fours**

Etat de l'art

**(Retours
d'expérience)**

- Compositions différentes selon les conditions d'usage

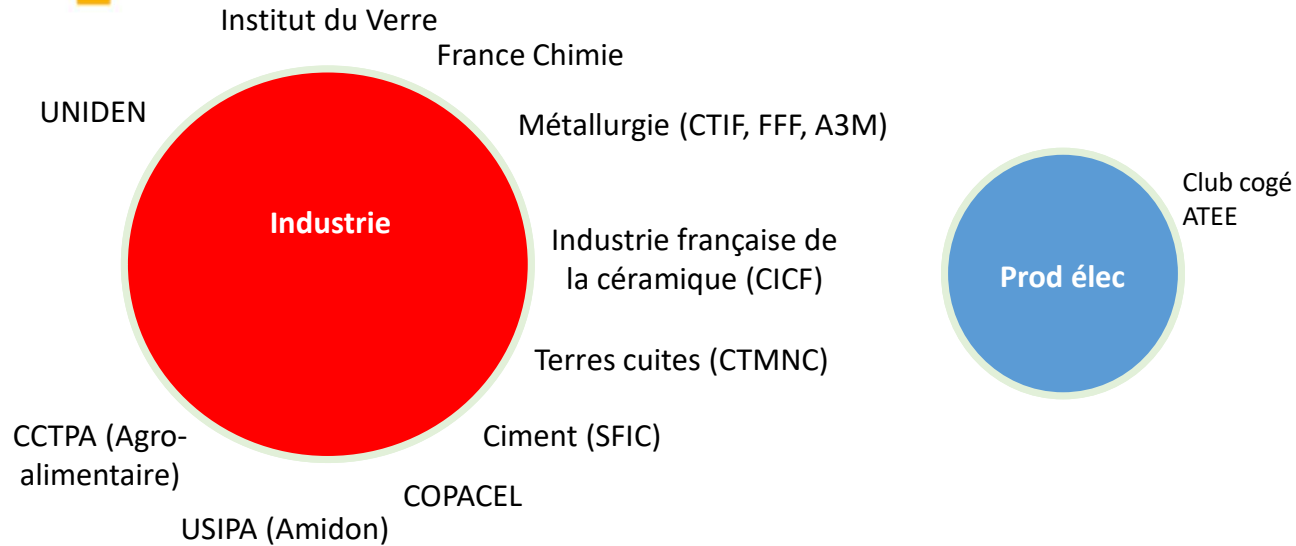
- Ouvreaux de brûleur, Parois, Voûte, cheminées



* Y.Romitti & col, Restitution veille technologique brûleurs industriels et hydrogène, CETIAT, novembre 2020

R.Ireson & col, Alternative Fuel Switching Technologies for the Glass Sector, BEIS Industrial Fuel Switching Competition Phase 2, UK, novembre 2019, p 26

https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/866364/Phase_2_-_Glass_Futures_-_Fuel_Switching_Tech_for_Glass_Sector.pdf



Infra
Gaz

TEREGA
GRTgaz
GRDF

ADEME

Centres
techniques

CRIGEN
CETIAT

Groupe de concertation Injection H2 - Sous GT Qualification des Usages

10/05/2023

Procédés industriels

Thermique

Hautes Fréquences
 Brûleur
 Séchage
 Échangeurs
 Étuve
 Mesure
 Four
 Infrarouge
 Cuisson

Cabine de peinture



Ventilation

Conditionnement d'ambiance
 Confort atelier
 Réseau de ventilation
 Filtration d'air
 Débit
 Mesure
 Cyclone
 Qualité de l'air intérieur

Traitement des effluents gazeux
 CTA
 Aéraulique
 Étanchéité
 Ventilateur

Captage des polluants

Traitement des effluents gazeux

CETIAT: Centre d'Etudes Techniques des Industries Aérauliques & Thermiques

- **Etudes**
- **Essais**
- **Etalonnages**
- **Formations**



Performance énergétique

Energies Renouvelables
 Récupération de chaleur
 Intégration énergétique
 Audits énergétiques
 Exergie
 Approche systémique
 Pilotage des procédés
 Décarbonation

Comptage d'instrumentation

ISO 50001



Phénomènes à surveiller dans l'ajout de H₂ au GN Evolution de l'atmosphère des fours

Evolution des Réactifs :

- Supplément de H₂ dans le GN
(le maximum de 20% est pris comme référence dans ce rapport)

Evolution des Produits de combustion :

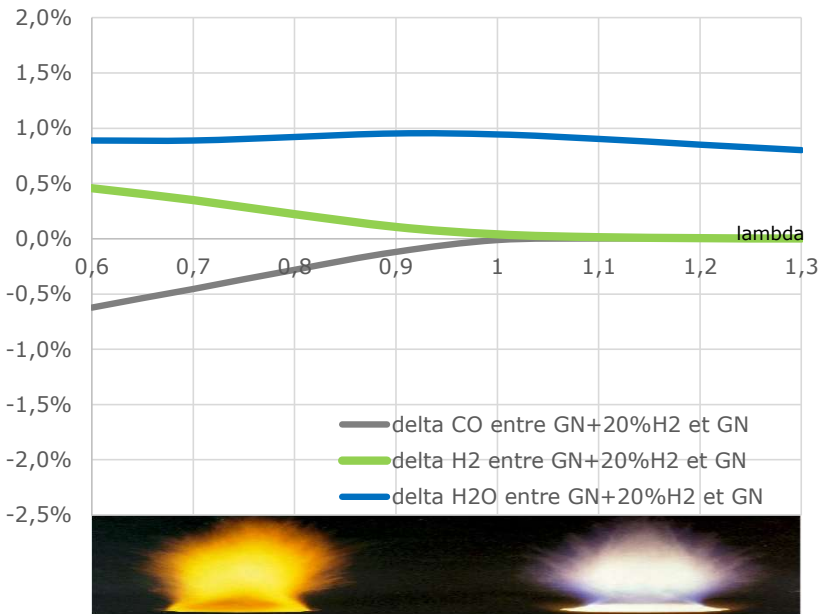
- En excès de comburant (O₂ ou air) : supplément de **vapeur d'eau** dans les fumées
- En défaut de comburant (atmosphère réductrice ou gaz **imbrûlés**) : supplément de **H₂** dans les fumées



Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20% H₂ au GN: Evolution de l'atmosphère dans les fumées

- Des différences (« delta ») modérées sont obtenues sur %CO, %H₂, %H₂O dans les atmosphères de combustion
- Effets plus notables en oxy-gaz ou en atmosphère réductrice
- Plus de H₂ et moins de CO, mais les ratios H₂/H₂O et CO/CO₂ sont quasi-constants: à retenir pour l'étude thermochimique

fours AIR - GAZ : impact relatif du passage de GN à GN+20%H₂, selon le facteur lambda



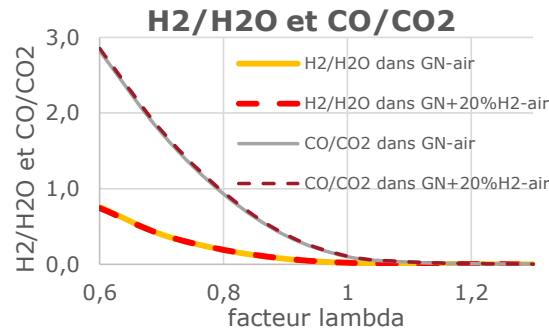
Impact maximal en Air-gaz

H₂O : +1 %
H₂: + 0,5 %

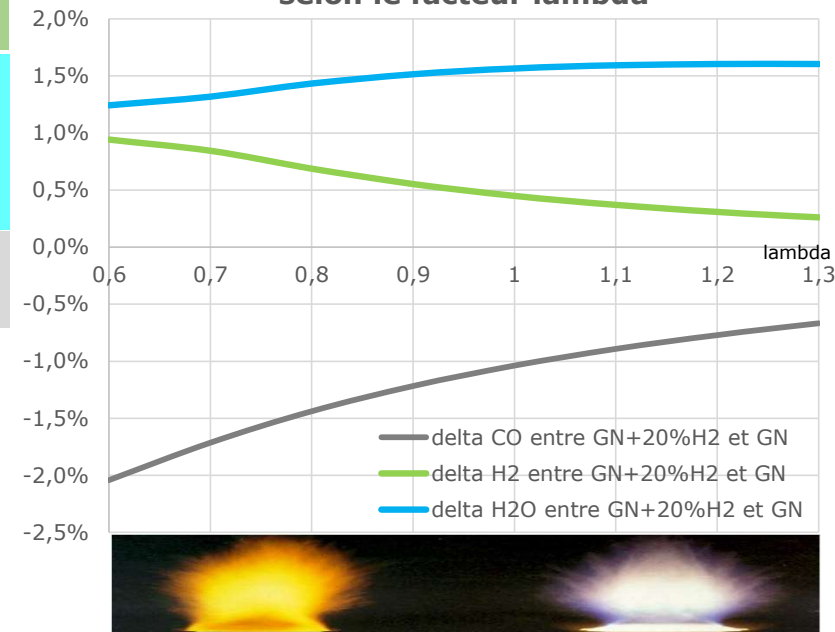
Impact maximal en Oxy-gaz

H₂O : +1,6 %
H₂: + 0,9 %

Ratios H₂/H₂O et CO/CO₂ pratiquement inchangés



fours OXY - GAZ : impact relatif du passage de GN à GN+20%H₂, selon le facteur lambda



CRIGEN, 2022 (Simulations avec CH₄ seul)

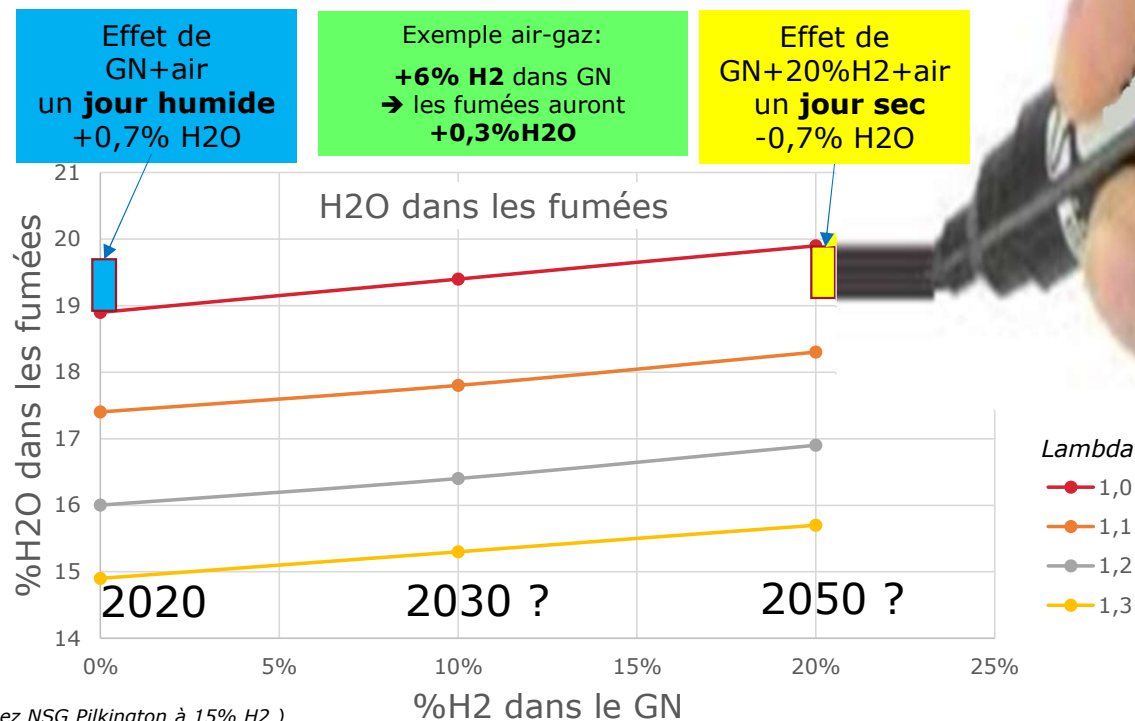
Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20% H2 au GN: Evolution de l'atmosphère dans les fumées

- Effet de +20% H2 sur %H2O : « l'épaisseur du trait » des fluctuations saisonnières d'humidité dans l'air
- Impact négligeable sur les réfractaires, mais à étudier dans le cas extrême de +20% H2

Dans l'air : %H2O dans les fumées humides					
	%H2 / Lambda	1,0	1,1	1,2	
Air-Gaz	0%	18,9%	17,4%	16,0%	2020
	2%	19,0%	17,4%	16,1%	
	6%	19,2%	17,6%	16,3%	
	10%	19,4%	17,8%	16,4%	2030 ?
	20%	19,9%	18,3%	16,9%	2050 ?

dans l'O2 : %H2O dans les fumées humides					
	%H2 / Lambda	1,00	1,10	1,20	
Oxy-Gaz	0%	66,7%	62,5%	58,8%	2020
	2%	66,9%	62,7%	59,0%	
	6%	67,4%	63,2%	59,5%	
	10%	67,9%	63,6%	59,9%	2030 ?
	20%	69,2%	65,0%	61,2%	2050 ?

Exemple de **jour humide**: 12-14 g H2O/kg air humide
 Exemple de **jour sec** : 5-7 g H2O/kg air humide
 Différence = 7 g/kg = 0,7% dans l'air



* CRIGEN, 2021 (Simulation avec une composition choisie de GN. Estimation corroborée par l'essai chez NSG Pilkington à 15% H2)

Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20%H₂ au GN: Impact théorique sur les réfractaires

Dans les fumées de fours de combustion :

- **%H₂O** : (avec GN+20%H₂) : **incrément léger**, quoique permanent, en plus des variations saisonnières
- **%H₂** : **incrément faible**, selon le choix de comburant (air/O₂) et d'atmosphère (facteur lambda)
- **%CO**: **moins de %CO** (et de CO₂) mais H₂/H₂O et CO/CO₂ restent quasi-constants

Quel impact à long terme sur les mécanismes d'attaque ?

Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20%H2 au GN: Prévisions d'impact par famille de four, de réfractaires, et par position dans le four

- **6 mécanismes d'attaque considérés**

(Boudouard, fusion par réduction, nécrose, attaque par H2O en phase vapeur ou liquide, autres mécanismes)

- **6 familles de procédés industriels impliquant la combustion**

(Céramiques/terres cuites, verres, ciment/chaux, Fonderie/non ferreux, sidérurgie, pétrochimie)

- **11 familles de compositions réfractaires envisagées**

(Silice, Fireclay, Cordièrite, Mullite, Haute alumine/Al2O3-C, Zircone/Zircon/AZS, SiC/SiAlON, Forstérite/spinelle, MgO/MgO-C, Dolomie, Ciments alumineux)

- **> 4 positions envisagées dans les fours**

(ouvreaux, parois, voûtes, fumisterie, autres)

- Un barème pour définir si un supplément d'usure apparait avec un supplément de H2 (cas extrême: 20%)

Conséquent

Faible

Négligeable

Cas de risque « négligeable » d'un supplément de 20%H2

- (a) **différence de %H2 négligeable** dans les fumées entre le cas GN seul et le cas GN+20%H2
- (b) **capacité surdimensionnée du réfractaire** face au mécanisme d'attaque (ex: SiC et H2O)
- (c) le comportement du **procédé est indépendant du passage au GN+20%H2** (ex: Ciment, DRI)
- (d) le procédé est de **durée trop courte** pour observer un impact différenciant (ex: poches de coulée)

Mécanismes d'attaque envisagés

en réduction

1a. Réaction de Boudouard (catalysée par le fer) : fissuration par création de carbone dur, 400-1000°C

1b. Fusion et dégradation à haute température par réduction des oxydes de Fe: > 1000°C

2. Volatilisation (Nécrose) des oxydes par réduction > 1000°C

En oxydation ou en réduction

3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec ou sans volages > 1000°C

3b. Corrosion par Condensation de H2O avec/sans volages < 600°C

4. Autres mécanismes: conductivité thermique altérée, effet Marangoni (coup de sabre > 1400°C)

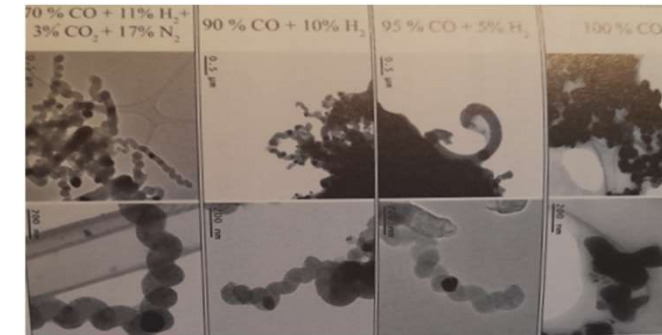
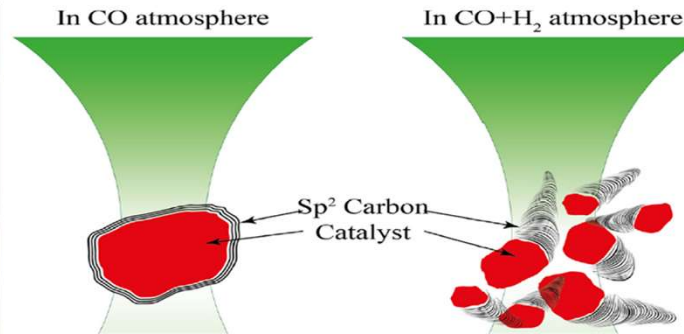
Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20% H₂ au GN:
Prévisions d'impact par famille de four, de réfractaires, et par position dans le four

1a. Réaction de Boudouard (catalysée par le fer) : fissuration par création de carbone dur, 400-1000°C

• Vulnérabilité face au CO exacerbée avec H₂, entre 400 et 1000°C, si du Fer est présent

- Mécanisme : $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{solide}}$ (400-1000°C)
- Surtout vers 600°C, une pellicule de C dur structuré (Sp²) se forme sur les oxydes de fer présents (catalyse), ce qui entraîne un gonflement en fond de porosité des réfractaires et peut les dégrader.
- **L'endommagement est exacerbé avec des nanofilaments, plus abondants si ajout H₂**

Fe



1. Test de résistance au CO de bétons réfractaires . (b) Type de carbone généré en fond de pore, qui endommage le réfractaire.

Cas étudié pour des % CO+H₂ très élevés

N.Bost & al, The catalytic effect of iron oxides on the formation of nano-carbon by the Boudouard reaction in refractories, Journal of the European Ceramic Society 36 (2016) 2133–2142

N. Bost & al, Probing the structural organisation of sp² carbons obtained by the Boudouard reaction using in situ Raman scattering in reducing conditions, Vibrational Spectroscopy 87 (2016) 157–163

J. Kadok, Inhibiting the sp² carbon deposition by adjunction of sulphurous species in refractory ceramics subjected to CO and H₂ reducing atmosphere, Journal of the European Ceramic Society 39 (2019) 2960–2972

J.Poirier, M.Rigaud, Corrosion of the refractories: the fundamentals, 2017

O.Krause, J.Pötschke, Resistance of refractory products to carbon monoxide: kinetics of carbon deposition in consideration of apparent carbon modifications, UNITCER, 2008, 242-245

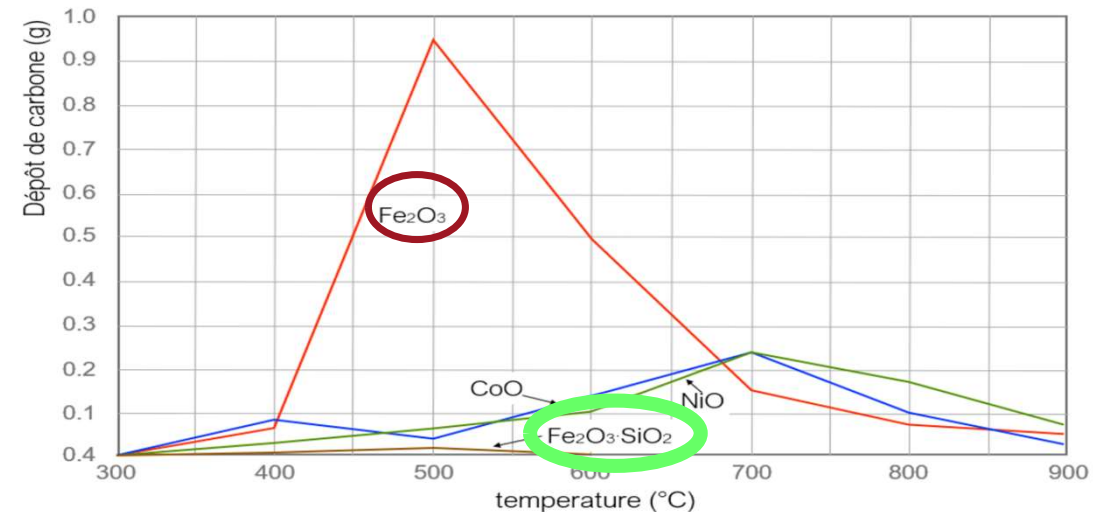
1a. Réaction de Boudouard (catalysée par le fer) : fissuration par création de carbone dur, 400-1000°C

- **Importance de l'atmosphère et de la microstructure du matériau :**
- Beaucoup moins d'effet si :
 - du soufre est présent dans l'atmosphère (pellicule de FeS qui inhibe la réaction : cas des cokeries)
 - les atomes de Fer sont intégrés dans une matrice silicatée (verre/autre) au lieu de faire « bande à part » dans le matériau

Fe

**Importance de la température et
du temps de cuisson (frittage)
du réfractaire**

Importance de la taille des impuretés et
du cycle de cuisson des réfractaires



O.Krause, J.Pötschke, Resistance of refractory products to carbon monoxide: kinetics of carbon deposition in consideration of apparent carbon modifications, UNITCER, 2008, 242-245
W.Baukloh & al, Influence of various metals and metallic oxides upon carbon monoxide decomposition Z. Anorg. Chemie 226 (1936) 4, 321-332

1a. Réaction de Boudouard (catalysée par le fer) : fissuration par création de carbone dur, 400-1000°C

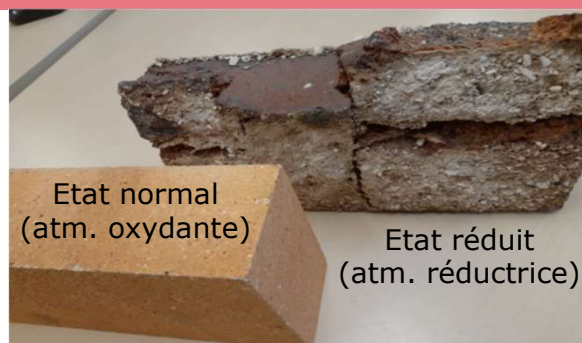
Anticipation des impacts selon les industries

- **Cas du choix technologique** : Point possible de vigilance pour une partie des usagers de réfractaires de fours travaillant sciemment en atmosphère réductrice : parois, voûte, ouvreaux de brûleur concernés
 - • **Porcelainiers** (possibilité évoquée car alternance oxydant/réducteur (1,5-3% CO) mais pas d'effet rapporté par les fabricants)
 - ■ • **Tuiles** (Rares fabricants qui choisissent une atmosphère réductrice pour colorer leurs produits (point de vigilance ponctuel))
 - • **Fours de cokerie** (réaction inhibée par le soufre du gaz de cokerie qui passive le fer (pellicule de FeS))
 - ■ • **Hauts fourneaux et Cowpers** (Souvent, ces fours sont déjà alimentés par du GN + autres gaz qui affectent plus l'atmosphère que le GN lui-même. **Des hauts fourneaux qui, actuellement, seraient alimentés surtout en GN et sans soufre (sans gaz de cokerie) et initialement pauvres en hydrogène pourraient souffrir d'un effet Boudouard augmenté sous l'effet d'un ajout de 20%H2 dans GN**)
 - • **Fours de réduction directe** (nota: l'atmosphère est déjà très riche en CO+H2, donc dangereuse en soi et encore plus réactive avec plus de H2. Toutefois, cette atmosphère est un « réactif », dont la concentration est fixée indépendamment de la nature du GN livré à l'entreprise, donc pas d'impact présumé du passage à +20%H2 dans le réseau GN)
- **Cas du Fonctionnement en mode dégradé** : fours en excès d'air mais mal réglés, brûleurs encrassés
 - • **Tous les fours : Risque modéré et incertain** pour parois, ouvreaux, voûtes si les réfractaires sont exposés et ont du fer. L'effet Boudouard pourrait être augmenté par GN+20%H2 pour des facteurs lambda plus bas. Il pourrait être augmenté encore en oxy-gaz.
Dans le doute: le critère de qualité de fabrication des réfractaires (déjà souvent en vigueur : moins de fer localisé/non silicaté) devrait être renforcé.

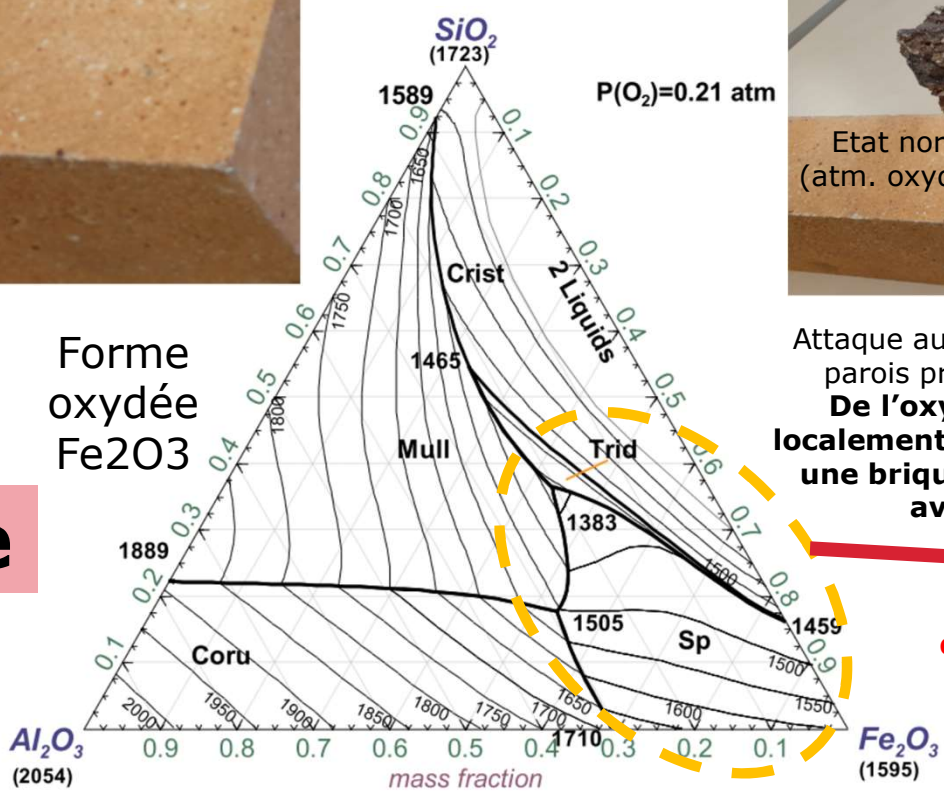
Fe

Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20% H₂ au GN:
 Prévisions d'impact par famille de four, de réfractaires, et par position dans le four

1b. Fusion et dégradation à haute température par réduction des oxydes de Fe: > 1000°C

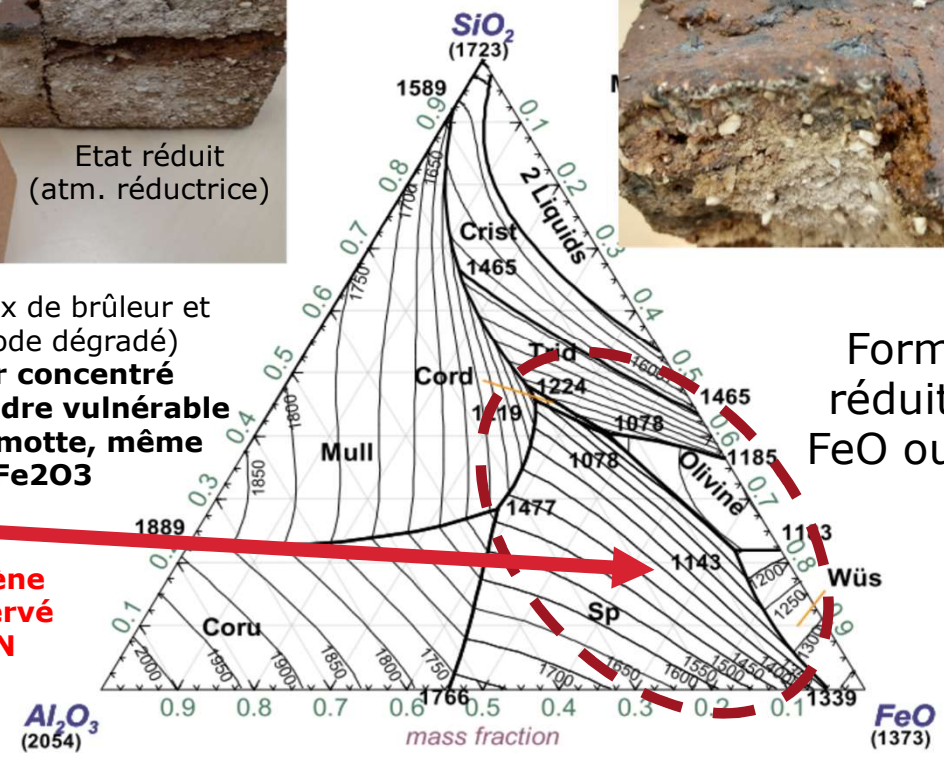


Fe



Attaque aux ouvreaux de brûleur et parois proches (mode dégradé)
De l'oxyde de fer concentré localement peut rendre vulnérable une brique de chamotte, même avec <1% Fe₂O₃

Phénomène déjà observé avec GN



Forme réduite: FeO ou Fe

Évolution des températures typiques de début de fusion en fonction des compositions SiO₂-Al₂O₃-FeO_x

Photo: INISMA CRIBC

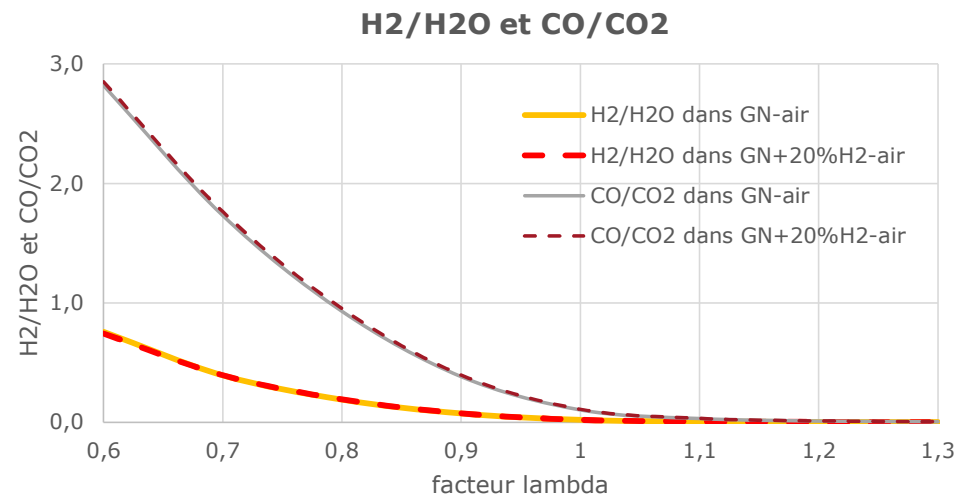
1b. Fusion et dégradation à haute température par réduction des oxydes de Fe: > 1000°C

- **Cas du Fonctionnement en mode dégradé** : fours en excès d'air mais mal réglés, brûleurs encrassés

Ouvreaux

- **Tous les fours impliqués par ce type d'incident .**
- **Attention : le risque existe déjà avec GN seul**
- **Mais ce risque est inchangé par le passage à GN+20%H2, du point de vue thermochimique.**
- En effet les ratios H₂/H₂O et CO/CO₂ (indicateurs utilisés dans les diagrammes d'Ellingham) ne sont pratiquement pas augmentés en passant de GN à GN+20%H₂ : pas de réduction supplémentaire, donc **pas d'attaque supplémentaire présumée**

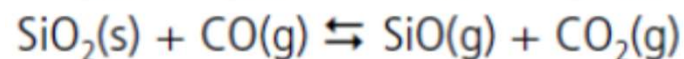
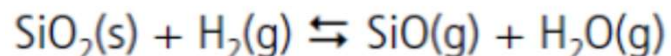
Fe



Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20%H₂ au GN:
Prévisions d'impact par famille de four, de réfractaires, et par position dans le four

2. Volatilisation (Nécrose) des oxydes par réduction > 1000°C

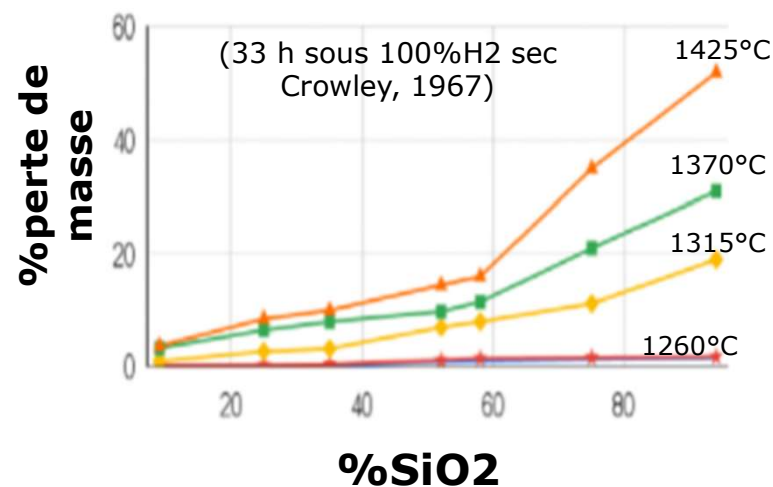
- Théorie : Vulnérabilité de la silice face à H₂, CO à haute température (> 1000-1200°C) : nécrose



Si

- L'attaque augmente avec la température.
- Phénomènes semblables, mais bien moins intenses, avec d'autres oxydes tels que Al₂O₃, MgO.

Al



Dégradation sur silico-alumineux selon %SiO₂ et T_{attaque} sous H₂ sec

M.S Crowley.: 12th Annual Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium, AIChE, vol 10, pp 25-28, 1967

S.Tso, J.A Pask Reaction of silicate glasses and mullite with hydrogen gas. J. Am Ceram Soc. 1982;65:383-7.

T.Herbell & al: Effect of hydrogen on the strength and microstructure of selected ceramics, NASA technical memorandum 103674, octobre 1990

E.Opila & al, SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model, J. Am. Ceram. Soc., 82 [7] 1826-34 (1999)

G.Palmer, Volatilization of Refractory Silica in Hydrogen Water Vapour Gas Streams, Refractory World Forum 4 (2012) 4:63-70

2. Volatilisation (Nécrose) des oxydes par réduction > 1000°C

- **Intérêt de la vapeur d'eau : H₂O inhibe l'effet de H₂ sur SiO₂ : stoppe l'attaque**

Cinétique de $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

En four de combustion sous GN+20%H₂, H₂/H₂O et CO/CO₂ restent inchangés dans les fumées. (régime normal)

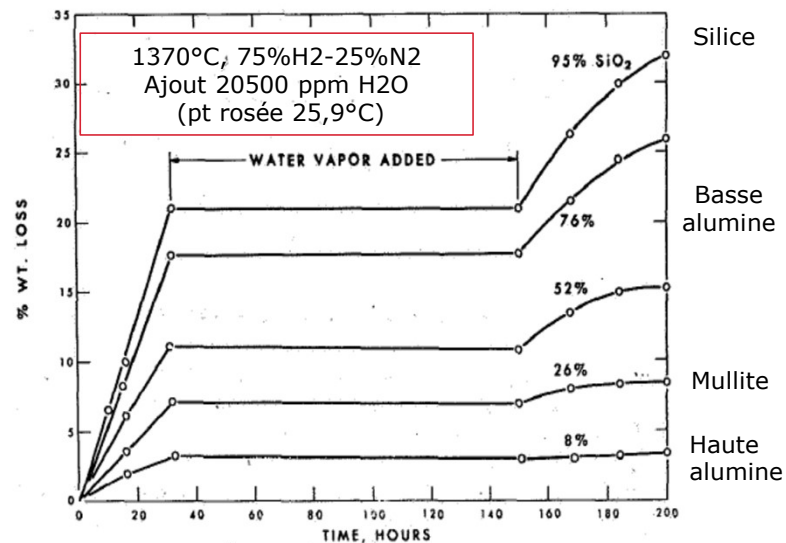


Figure 3. Effect of water vapor on weight loss of brick at 2,500° F in a 75% H₂-25% N₂ atmosphere. Water vapor (25mm) added after 32 hr. and stopped after 150 hr.

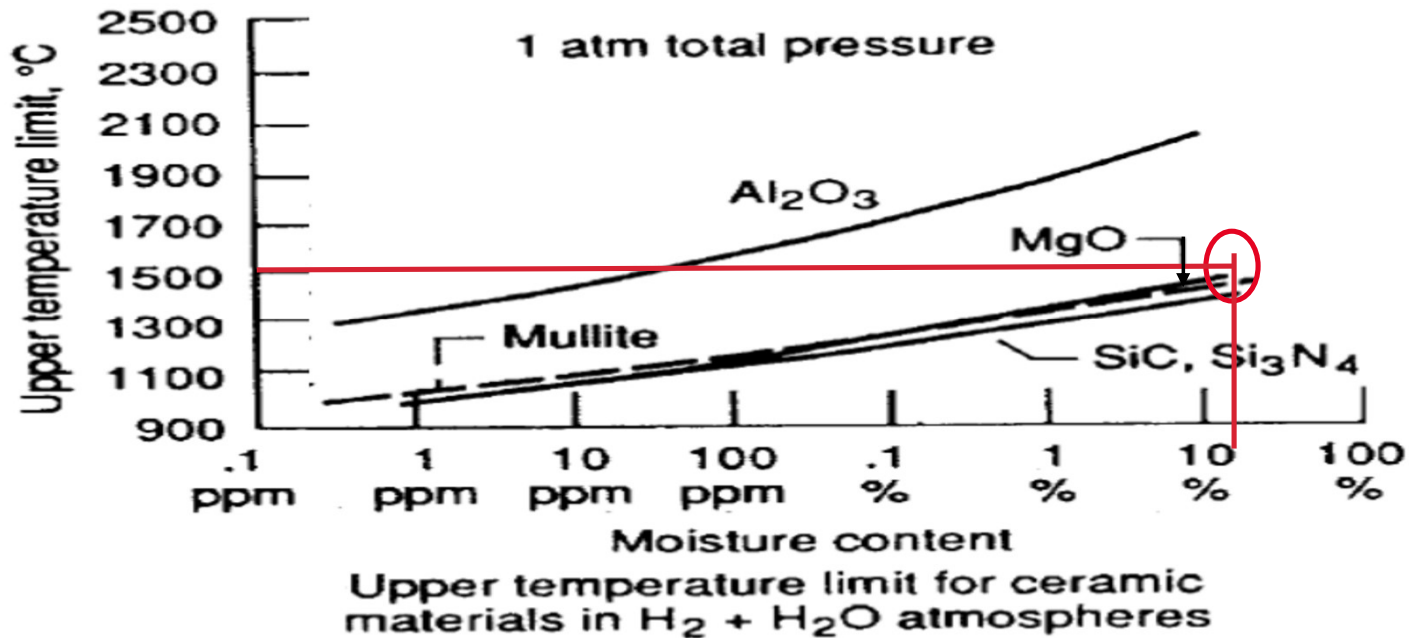
Même avec un brûleur en mode dégradé (fort %imbrûlés), %H₂O reste élevé au voisinage du brûleur (10%) *

(*) CRIGEN : consultations 2021-22
J.Crowley, « New data hydrogen silica reactions in refractories », 12th Annual Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium, AIChE, vol 10, pp 25-28, 1967

2. Volatilisation (Nécrose) des oxydes par réduction > 1000°C

ouvreaux

Produits silico-alumineux, MgO, SiC : GN+20%H₂ augmente très peu (ou pas) l'attaque par réduction sur les ouvreaux de brûleurs fonctionnant en mode dégradé, grâce à la vapeur d'eau présente



Pas de supplément de risque de nécrose, même pour un brûleur en mode dégradé

T.Herbell & al, Effect of hydrogen on the strength and microstructure of ceramics, Fall Meeting Metallurgical Society, 1990, pp 1-13
(*) Consultations CRIGEN, 2021

2. Volatilisation (Nécrose) des oxydes par réduction > 1000°C

Réfractaires de Magnésie: Pas d'attaque supplémentaire par nécrose $MgO + H_2 \Leftrightarrow Mg(gaz) + H_2O(gaz)$ dû à H2 imbrûlé (il serait abondant) ou brûlé (il serait peu abondant)

plus de %H2O dans H2 limite l'impact sur les réfractaires: **cas de parois de fours GN+20%H2 en réducteur ou cas de la mise en chauffe des poches de coulée en sidérurgie**

Poches
Parois



Pas d'attaque additionnelle (nécrose) avec des brûleurs de mise en chauffe GN+20%H2 de poches de coulée pour des réfractaires magnésiens.

Application déjà existante avec plus de H2 (Linde)

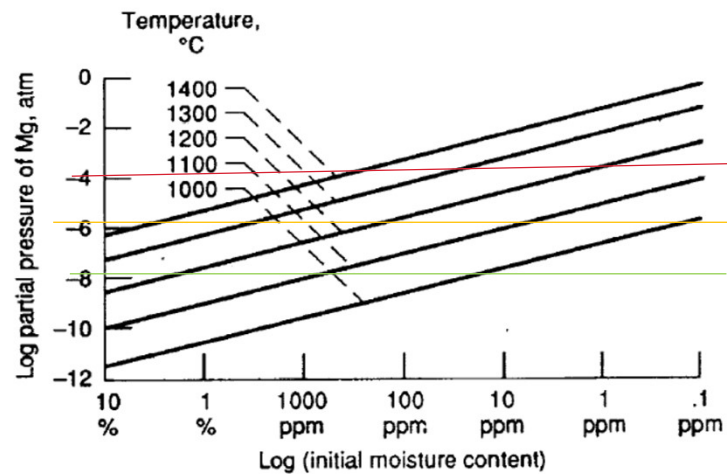


Figure 12-Partial pressure of Mg(g) as a function of moisture content and temperature for reaction of MgO with $H_2 + H_2O$ for a total pressure of 1 atm.

Fumées d'un four GN+20%H2+air théorique*
Fumées d'un four GN+air théorique *

Air comburant en été humide

Cas des fours de recuit (8,5%CO,19%H2 à 85%H2)

Point de rosée (°C)	ppm H2O dans H2
64,9°C	169 000
63,8°C	160 000
19°C	13 600
9°C	7 100
0°C	3 760
-20°C	630
-45°C	45

T.Herbell & al, Effect of hydrogen on the strength and microstructure of ceramics, Fall Meeting Metallurgical Society, 1990, pp 1-13

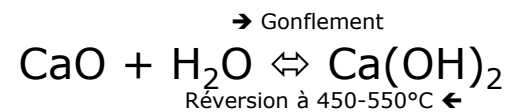
Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20%H2 au GN:
Prévisions d'impact par famille de four, de réfractaires, et par position dans le four

3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec ou sans volages > 1000°C

Poches

Produits de **DOLOMIE** (CaO-MgO) utilisés comme revêtement de poches de coulée en sidérurgie

Ils sont sensibles à un **endommagement par hydratation** avec H2O (qq dizaines d'heures requises sous air humide)



- Pas d'hydratation possible au dessus de 450-550°C → pas d'effet attendu du supplément de vapeur d'eau avec GN+20%H2.
- De plus : temps de vie court des réfractaires des poches de coulée (qq 100 heures) → **aucun impact présumé de H2O vapeur**

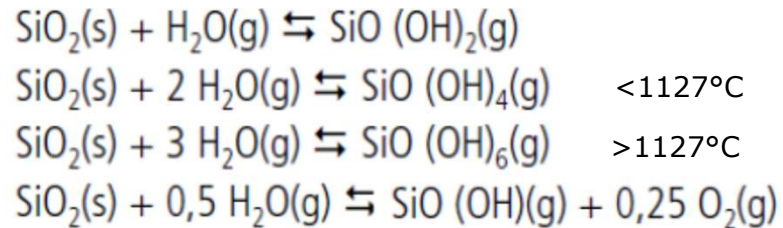


S.Elkacemi & al, Heat treatment of concrete and its influence on the mechanical properties, MATEC Web of Conferences, 11-01011 (2014)

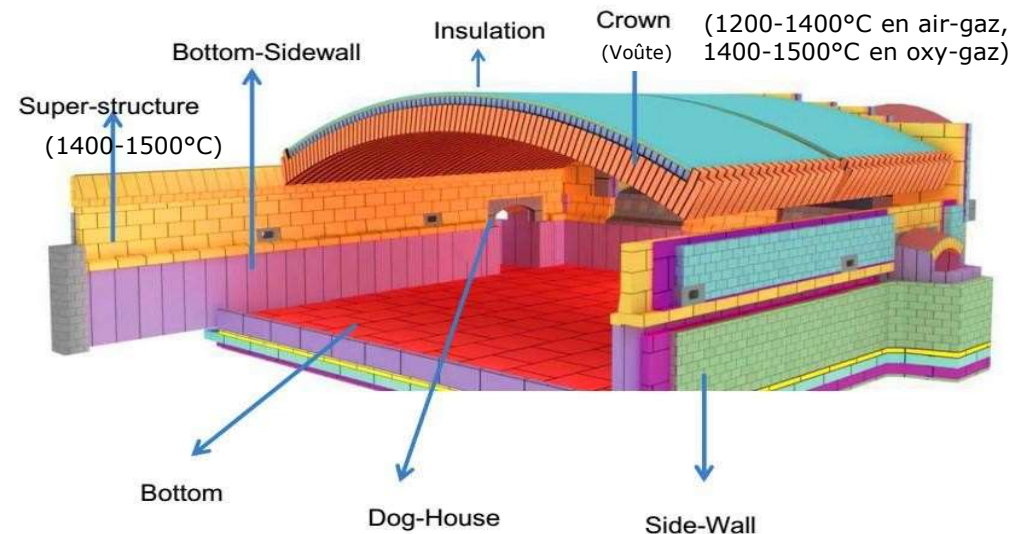
3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec ou sans volages > 1000°C

voûtes

- **Produits siliceux:** voûte de fours de verrerie (« crown »): Attaque de H2O + volages (vapeur de NaOH, HBO2, SO2, autres) : phénomène de long terme potentiellement affecté par GN+20%H2
- Pas de littérature trouvée sur l'effet de +0,3% H2O (si GN+6%H2) ou de +1-2% H2O (si GN+20%H2),
- Le phénomène est à étudier, et il est surveillé par certains réfractoristes



Schematic Diagram of Glass Tank Furnace



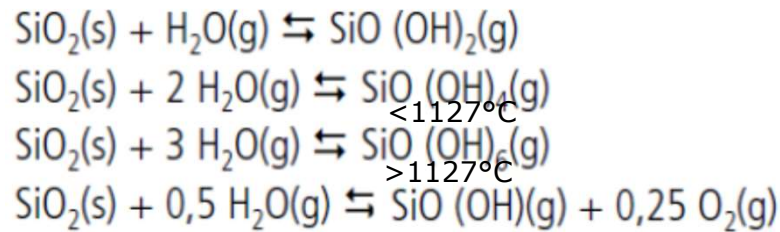
M. Velez, J. Smith, J.; R.E Moore. Degradation in Glass tank Melters. A Survey of Testing Methods (1997). Refractory degradation in glass tank melters. A survey of testing methods. *Cerâmica*, 43(283-284), 180-184
 H. Van Limpt & al, Modelling the evaporation of boron species. Part 1. Alkali-free borosilicate glass melts, *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, June 2011, **52** (3), 77-87
 Consultation SEFPRO, 2021

3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec ou sans volages > 1000°C

Ouvreaux

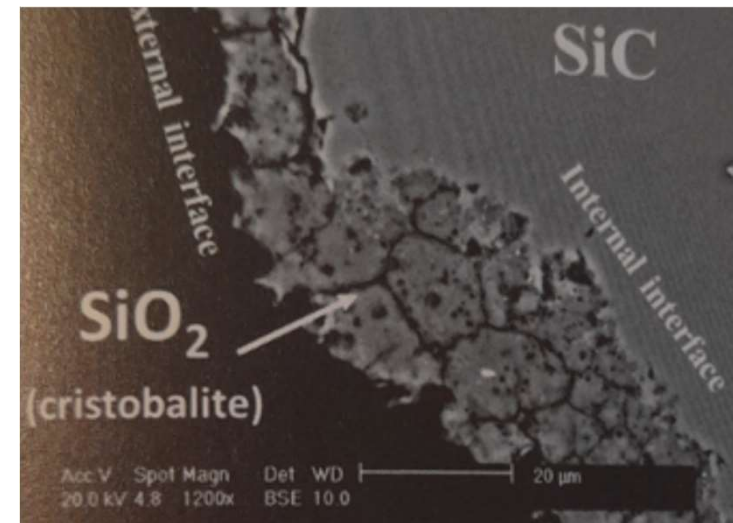
Produits de Carbure de Silicium: produits déjà validés sous conditions encore plus adverses que GN+20%H2

- En service, SiC est protégé (passivé) par une couche de SiO₂.
- Cette couche est vulnérable face à H₂O à haute température (> 1000-1200°C)



- Mais, dans la pratique, les réfractaires de **SiC sont déjà validés face à des flux très importants de H₂O : déjà surclassés** (Test : ASTM C683:32 kg/m³/h sous 800-1200°C): conditions bien plus agressives que + 1-3% H₂O.

- **Aucun risque sur des SiC validés ASTM C683**



E.Opila & al, SiC Recession Caused by SiO₂ Scale Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model, J. Am. Ceram. Soc., 82 [7] 1826-34 (1999)

Ning Dong & al, Corrosion of C/SiC composites in water vapor and Na₂SO₄ vapor, Science & eng. Of composite materials, 15,121-129 (2008)

G.Palmer, Volatilization of Refractory Silica in Hydrogen Water Vapour Gas Streams, Refractory World Forum 4 (2012) 4:63-70

3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec ou sans volages > 1000°C

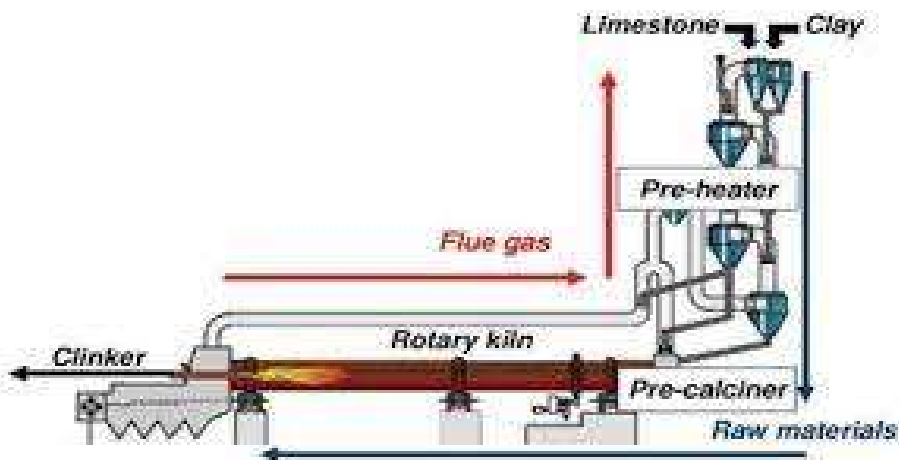
Parois ciment

- Attaque de H2O + volages + halogénures sur les parois réfractaires

Parois chaux

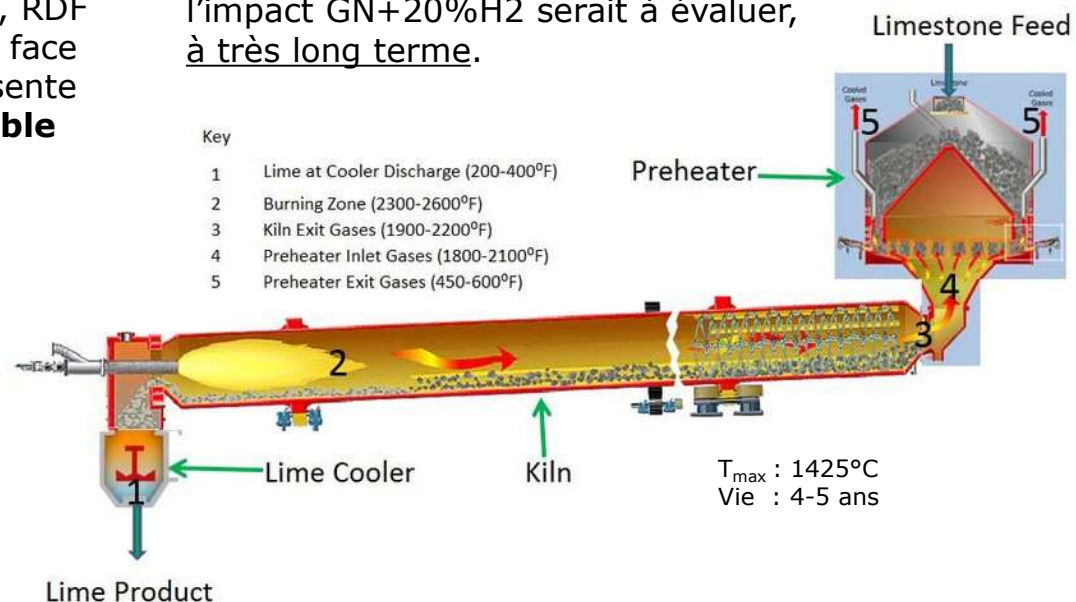
Four de cimenterie:

En Europe : **70-80% combustibles secondaires** : CSR, RDF (huiles, solvants, pneus): réfractaires déjà très résistants face à ces attaques. De plus, 20% H2 dans 20-30% GN représente +4-6% H2 réel dans le combustible. → **impact négligeable**



Four à chaux rotatif

En France: moins usager de CSR-RDF : l'impact GN+20%H2 serait à évaluer, à très long terme.



3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec/sans volages > 1000°C

3b. Corrosion par Condensation de H2O avec/sans volages < 600°C

Parois
Fumisterie

3a: parois en
exposition directe

3b: couches isolantes
derrière les parois



Couches isolantes de fibres BIO-solubles: risque potentiel

- Les fibres « bio » : solubles dans l'eau (hydrolyse du réseau vitreux : ponts Ca-O ou Mg-O)
→ **Quid face aux attaques par H2O (vapeur ou condensation) ?**
- **Vapeur dans les fumées** : +1-2% H₂O : impact peut-être exacerbé par les volages
- **Condensation** dans les fumisteries, les zones d'avant-feu des fours ou en face arrière de parois réfractaires : possibles suintements d'acide qui attaquent les fibres et les ancrages.
- Déplacement du point de rosée (condensation à +1-2°C), donc de la zone de condensation dans l'épaisseur de paroi.
- Un supplément de risque d'attaque par condensation semble réduit, mais il reste à évaluer.
- En cas de besoin , surclasser les fibres ou modifier l'architecture des couches

(Limite : 1100°C) **Nappe Insulfrax LTX**

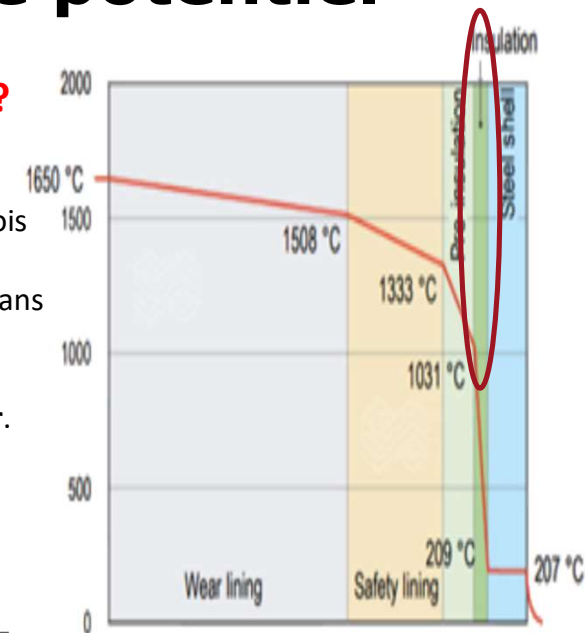
Analyse chimique :

SiO ₂	61.0 – 67.0
CaO	27.0 – 33.0
MgO	2.5 – 6.5
Al ₂ O ₃	<1.0
Fe ₂ O ₃	<0.6

(Limite : 1300°C) **Nappe Isofrax 1400**

Analyse chimique

SiO ₂	70 – 80
MgO	18 – 27
Trace	0 – 4

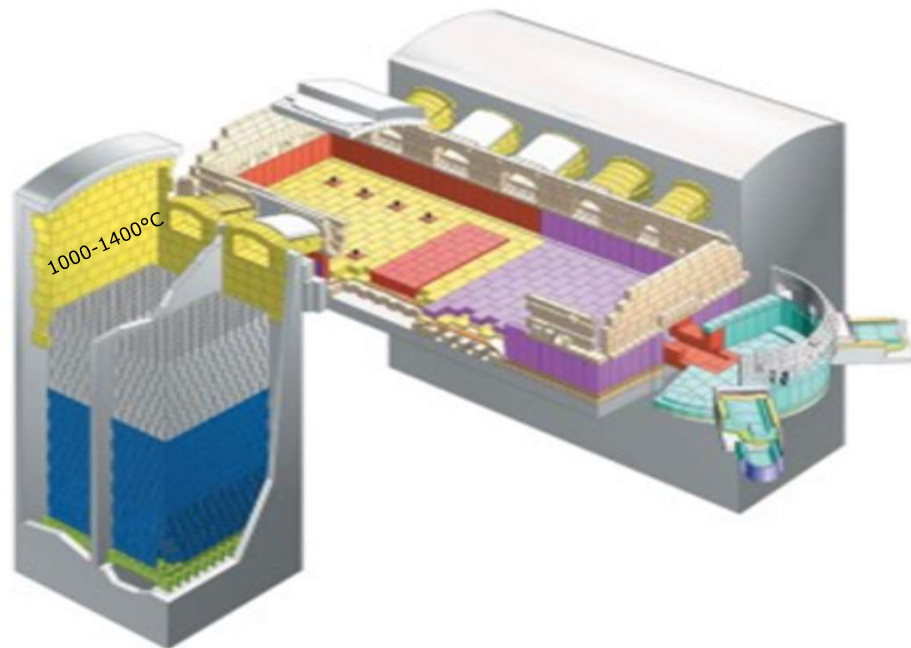


Exemple d'emplacement d'une couche d'isolation en fibre bio

3b. Corrosion par Condensation de H₂O avec/sans volages < 600°C

Parois
Fumisterie

- Produits **Siliceux, Silico-alumineux** → condensation et suintements d'acide sulfurique sur régénérateurs, fumisterie et zone d'avant-feu des fours (+ attaque aux ancrages)



- **Supplément de 1-2% H₂O dans les fumées (GN+20%H₂) : léger déplacement du point de rosée (+1-2°C)**
- **Supplément de risque d'attaque par condensation, à évaluer à long terme.**

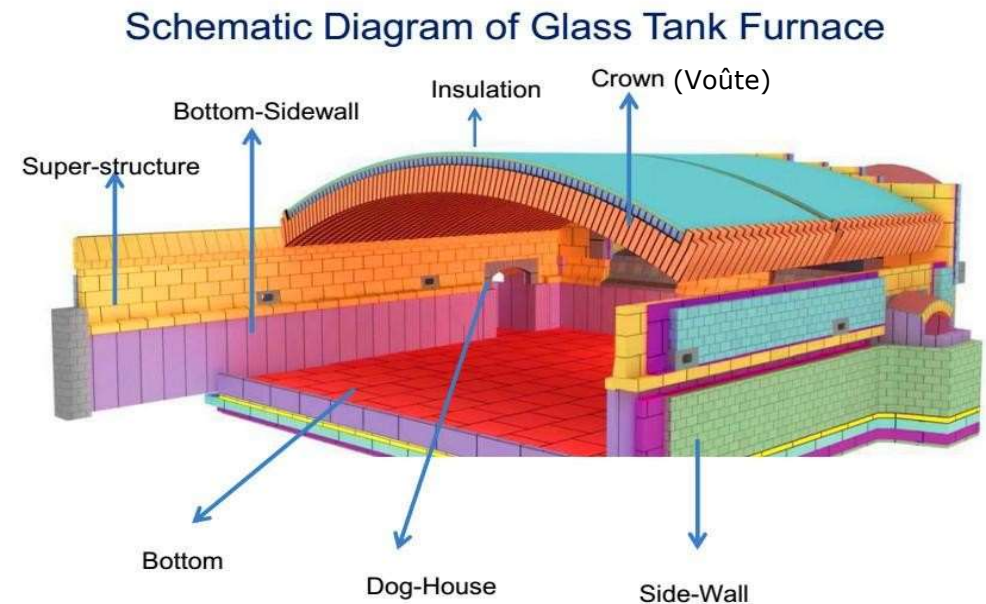
Phénomènes à surveiller dans l'ajout de 20%H₂ au GN:
Prévisions d'impact par famille de four, de réfractaires, et par position dans le four

4. Autres mécanismes: effet Marangoni (coup de sabre) > 1400°C

Parois

- Dégradation au point triple réfractaire – bain – atmosphère, phénomène important lié à l'**effet Marangoni** : « coup de sabre » au niveau de la **ligne de flottaison**.
- Atmosphère modifiée → modifications des tensions interfaciales
- **Impact possible à long terme, à étudier.**

(réfractaires AZS)



M. Velez, J. Smith, J.; R.E Moore. *Degradation in Glass tank Melters. A Survey of Testing Methods* (1997). *Refractory degradation in glass tank melters. A survey of testing methods. Cerâmica*, 43(283-284), 180–184

Consultation SEFPRO, 2021

Conclusions











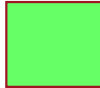

- **Focus de l'étude : l'éventuel supplément de risque jusqu'à GN+20%H2**
- **La composition des fumées varie très peu, de même que les ratios CO/CO2 et H2/H2O :
→ supplément limité de composants à risque**

Conclusions

Des mécanismes d'attaque connus ... **... mais qui ne devraient pas empirer en passant de GN à GN+20%H2 en fours de combustion**

(Certains mécanismes étant très actifs dans des fours où H2 est ajouté comme réactif, tels que recuit, DRI...)

(Effets de la combustion qui élimine plus ou moins H2. H2O présent - mais à peine augmenté - et l'azote de l'air réduisent les effets indésirables)

		Cas général	Cas particulier	Où?
en réduction	1a. Réaction de Boudouard (catalysée par le fer) : fissuration par création de carbone dur, 400-1000°C			Ouvreaux/parois en réduction (λ très faible) ou en oxy-gaz
	1b. Fusion et dégradation à haute température par réduction des oxydes de Fe: > 1000°C			
	2. Volatilisation (Nécrose) des oxydes par réduction > 1000°C			
en oxydation	3a. Attaque en phase vapeur par H2O avec ou sans volages > 1000°C			fibres bio; voûtes de four verrier; parois de four à chaux
	3b. Corrosion par Condensation de H2O avec/sans volages < 600°C			fibres bio; ancrages, régénérateurs, fumisterie
	4. Autres mécanismes: conductivité thermique altérée, effet Marangoni (coup de sabre > 1400°C)			Long terme: Ligne de flottaison du verre

Conclusions

- **impact anticipé sur le temps de vie des réfractaires de fours de combustion : modéré ou négligeable en dessous de +10%H₂**
 - **Impact théoriquement nul pour les mécanismes suivants :**
 - Fusion par réduction de Fe₂O₃: pas de risque supplémentaire même avec un brûleur en mode dégradé
 - Nécrose par réduction d'oxydes (SiO₂, autres) : idem.
 - **Impact présumé léger, à évaluer; voire négligeable si moins de 10-20%H₂, pour les mécanismes suivants:**
 - Fissuration d'ouvreaux/parois si réaction de **Boudouard** *
 - Attaque en **phase vapeur** par le supplément de H₂O + volages sur fibres bio, voûtes de fours verriers, parois de four à chaux
 - Attaque par **condensation de H₂O** + volages sur les **fibres BIO**, les régénérateurs de fours verriers, les fumisteries
 - Possible attaque augmentée par **effet Marangoni** sur les lignes de flottaison des fours verriers (altération d'atmosphère)

Biogaz (+2% H₂) → pas d'impact (côté H₂) sur le temps de vie des fours

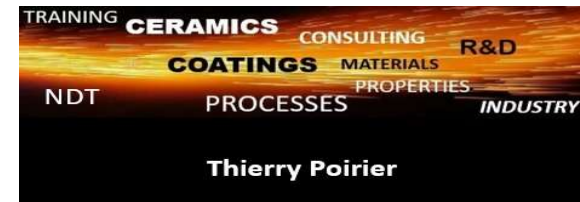
Mélanges plus riches (+20% H₂) → surveiller qq points à long terme

Quid, si on passe à 100% H₂ (électrolyseur dans l'usine) ?

Prévoir l'évolution du temps de vie des réfractaires de fours industriels si on ajoute 20%H2 dans le réseau de gaz naturel

Merci

Thierry Poirier



Annexes

Passage GN → GN+20%H2: Résumé des préconisations de vigilance par industries et types de réfractaires

Catégorie	N°	Famille de composition réfractaire	A: Céramique et terres cuites	B: Verre	C: Ciment/Chaux	D: Fonderie	E: Non ferreux	F: Sidérurgie	G : Pétrochimie
Système silice-alumine et affines	1	Silice		voûte de four air-gaz (1200-1400°C)				cokerie 500-1200°C sous 18-70%H ₂ , cowper 1200-1350°C sous 23%CO, 4%H ₂	
	2	Fireclay et basse alumine, fibres biosolubles	hydratation de fibres biosolubles, condensation acide sulfurique sur ancrages fumisterie et zone avant feu	condensation de H ₂ O + volages sur évacuation fumées			cuisson anode, four maintien Al	couches isolantes face arrière	attaque par H ₂ O sur les fibres, notamment biosolubles
	3	Cordiérite	accessoires (900-1400°C)						
	4	Mullite, sillimanite, andalousite	ouverts de brûleur et parois si λ très faible	Voûte et parois du régénérateur, voûte de four oxy-gaz avec H ₂ O et volages Ouvreaux de brûleur	zone combustion four Chaux zone de calcination four ciment : peu de GN	ouverts de brûleur et parois si λ très faible	cuisson anode, four maintien Al ouverts de brûleurs	laminier à chaud 1250°C (mullite életrofondue), réfractaires. ouverts de brûleur	ouverts de brûleur
	5	Haute alumine (>90%) et Alumine-C	ouverts de brûleurs et parois de four hte température (1300-1700°C). Inclut fibres FCR.	canal de four, cuve ou sole de four à verre plat voûte en alumine α/β	zone préchauffage four ciment sans risque car déjà 70-80% CSR/RDF. Cas four Chaux: moins protégé mais peu exposé	parois, poche de transfert	parois, base fonderie Al	haut fourneau sous 5%H ₂ cowper (1200-1350°C) sous 23%CO, 4%H ₂ , laminier à chaud (1250°C) sous excès d'air, recuit (1100-1200°C) sous N ₂ -H ₂ ou CO-H ₂	
Réfractaires spéciaux	6	Zircone, Zircon, AZS		Sole, Parois (ligne flottaison) Voûtes de four oxy-gaz (1500°C), cruciformes (régénérateur)					
	7	SiC, SiAlON	accessoires, ouverts de brûleurs		Béton réfractaire de tour d'échangeur avec 15-35%SiC pour abrasion, déjà très protégé contre les fumées de combustibles secondaires (70-80%): impact H ₂ négligeable		Trous de coulée fonderie aluminium, ouverts de brûleurs	haut fourneau (1500°C) au dessus des tuyères)	
Systèmes basiques	8	Forstérite, spinelle			zone de transition four ciment				
	9	MgO, MgO-Chromite et MgO-C		régénérateur (haut)	zone combustion four Chaux, zone frittage four ciment (vie 3-5 ans)			convertisseur à O ₂ , poche de coulée réchauffée par flamme	
	10	Dolomie & dolomie-C						convertisseur AOD (inox), poche de coulée réchauffée par flamme	
	11	Ciments alumineux	si λ très faible, ouverts et parois vulnérables notamment aux températures moyennes/faibles où ciment >2-3% Fe ₂ O ₃	superstructures	zone combustion four Chaux, zone frittage four ciment	si λ très faible, ouverts et parois vulnérables notamment aux températures moyennes/faibles où ciment >2-3% Fe ₂ O ₃	si λ très faible, ouverts et parois vulnérables notamment aux températures moyennes/faibles où ciment >2-3% Fe ₂ O ₃		

Points de vigilance suggérés:

- Fours verriers
- Fibres BIO
- Ouvreaux/Parois si effet Boudouard

Impact du passage de GN à GN+20%H2 sur la température de flamme

Passer de GN à GN+20%H2 génère une augmentation de température de flamme de 1-2°C en oxy-gaz et de 10-15°C en air-gaz

Cependant, cette flamme est moins émissive. Le transfert de chaleur est considéré comme similaire, au regard des retours de verriers*.

On suppose donc que les réfractaires supportent des températures similaires entre les 2 scénarios, avec une cinétique d'attaque aux réfractaires qui ne serait pas affectée par la différence de température d'équilibre de la flamme

(* Retex équipementiers et industriels consultés)

augmentation de la température d'équilibre de la flamme (°C)

