Manipulation des liquides inflammables

par **Alfred MATHIS**
Lycée Jean Rostand - 67000 Strasbourg
alfred.mathis@laposte.net

RÉSUMÉ

La manipulation des produits inflammables et particulièrement des liquides inflammables, même en petite quantité, n'est pas absolument sans risques. Pour établir les risques d'inflammabilité, on utilise un certain nombre de paramètres qui sont discutés dans cet article. L'utilisation correcte des liquides inflammables, au laboratoire de chimie, est aussi discutée.

1. INTRODUCTION

Des études récentes montrent que 20 % des incendies de laboratoire proviennent de la manipulation de liquides inflammables. Les incendies ne sont pas tant dus à la négligence des personnes, mais plutôt à un travail routinier, quotidien, où l'attention est plutôt portée sur les objectifs de l'expérimentation, recalant les questions de sécurité au second plan.

La méconnaissance, par le personnel travaillant au laboratoire, de la dangerosité des produits inflammables peut être un facteur de risque pour le laboratoire. Il va de soi que le laboratoire doit être équipé pour satisfaire aux exigences des différentes manipulations depuis la réception des liquides inflammables jusqu'à leur élimination.

La figure 1 représente le symbole signalant les produits chimiques inflammables.

Figure 1 : Symbole d'identification des produits inflammables.

Ces incendies ne sont pas si rares. Le 27 février 2004 un journal local titrait : un incendie chimique a mobilisé les pompiers à l' École européenne de chimie, polymères et matériaux. Les produits organiques manipulés ont pris feu !

2. CLASSEMENT DES SUBSTANCES INFLAMMABLES

Il existe différents modes de classement des produits inflammables [1]. Aux États-Unis, c'est le classement de la National Fire Protection Association (NFPA) qui est utilisé.

En Europe, on utilise le classement imposé par le code du travail qui s'appuie sur les paramètres température d'ébullition et point éclair. Ce classement est donné par le tableau 1.

Code	Nature des produits inflammables	Caractéristiques	Exemples
10	Liquide inflammable	$21\ °C \leq P_{écl} \leq 55\ °C$	Essence de térébenthine
11	Liquide très inflammable	$0\ °C \leq P_{écl} \leq 21\ °C$ et $t_{éb} > 35\ °C$	White spirit
12	Liquide extrêmement inflammable	$P_{écl} < 0\ °C$ et $t_{éb} < 35\ °C$	Éther (éthoxyétane)
13	Gaz liquéfié extrêmement inflammable	$P_{écl} < 0\ °C$	Propane
–	Liquide combustible	$P_{écl} > 55\ °C$	Mazout

Tableau 1 : Classement des substances liquides inflammables $P_{écl}$ pour le point éclair et $t_{éb}$ pour la température d'ébullition sous la pression ambiante.

On peut concevoir une représentation graphique de ces indications en traçant le diagramme représenté par la figure 2 et dans lequel on trouve les valeurs particulières du tableau 1.

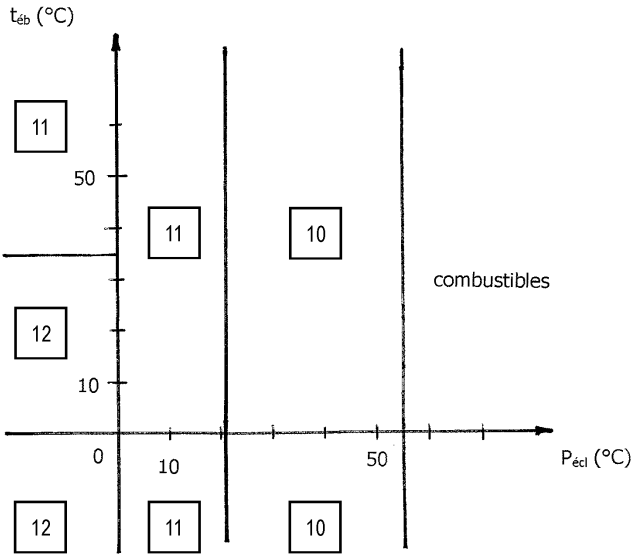


Figure 2 : Diagramme de classement des substances inflammables code de classement.

On utilise également encore l'ancien classement en usage en Europe qui définit six catégories de produits inflammables et qui est donné par le tableau 2.

Catégories	Caractéristiques	Exemples
I	Produits extrêmement facilement inflammables et brûlant très rapidement. Un apport minimum d'énergie permet de les enflammer. Liquide de point éclair < 21 °C	Nitrocellulose Éther (éthoxyéthane) Essence
II	Produits facilement inflammables brûlant rapidement. S'enflamment au contact d'une petite source de chaleur. Liquide avec 21 °C ≤ point éclair ≤ 55 °C	Copeaux de bois Essence de térébenthine
III	Produits facilement combustibles s'enflammant à l'aide d'une flamme et brûlant rapidement sans apport supplémentaire d'énergie dans l'air. Liquide avec 55 °C ≤ point éclair ≤ 100 °C	Mazout Diesel
IV	Produits moyennement combustibles, s'enflamment à l'aide d'une flamme et brûlent totalement dans l'air.	Morceaux de bois Graisse
V	Produits difficilement combustibles. Au contact d'une flamme ou d'une source de chaleur, ils ne s'enflamment que difficilement et ne brûlent que s'il y a un apport continu de chaleur.	Certains polymères à base d'urée
VI	Produits non combustibles.	Béton

Tableau 2 : Classement des produits inflammables.

Dans cette classification les liquides sont en plus divisés en deux groupes notés A et B. Les liquides A correspondant aux liquides de point éclair < à 100 °C et n'étant pas miscibles avec l'eau. Les liquides B ont un point éclair < 21 °C et sont, à 15 °C, totalement miscibles avec l'eau [2].

3. CRITÈRES RETENUS POUR APPRÉCIER L'INFLAMMABILITÉ DES SUBSTANCES

Pour estimer le danger d'inflammabilité, il est essentiel de connaître quelques caractéristiques physico-chimiques des substances étudiées [3].

3.1. Point éclair (P_{ecl})

3.1.1. Définition

C'est la température la plus basse à laquelle un liquide inflammable émet suffisamment de vapeur pour produire avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme.

Si la combustion dure plus de cinq secondes, on définit alors cette température comme le « point de feu ». Cette dernière notion n'est que rarement utilisée, car sa détermination reste imprécise.

3.1.2. Mesure du point éclair

Le point éclair peut se mesurer. Pour cela, on introduit le liquide à étudier dans un récipient que l'on chauffe progressivement (environ un degré par minute) et on présente régulièrement une flamme à la surface du liquide. Le point éclair est trouvé lorsque la vapeur au dessus du liquide brûle très brièvement sous forme d'un « éclair ». La figure 3 illustre ce procédé.

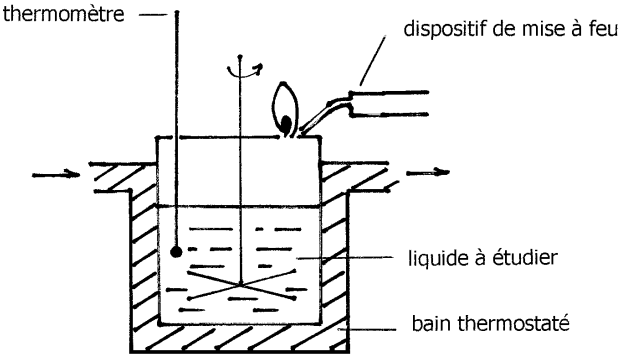


Figure 3 : Dispositif de détermination du point d'éclair.

Il existe cependant différents moyens de mise en œuvre de ce procédé et différents facteurs influent le résultat. Ceci explique que l'on peut trouver pour une même substance, selon les sources bibliographiques, différentes valeurs pour le point éclair.

3.1.3. Estimation du point éclair

Celle-ci peut se faire à l'aide de différents modèles théoriques utilisant des propriétés physiques des substances [1] et [4]. L'un de ces modèles utilise la température d'ébullition du liquide étudié.

On constate effectivement une relation particulière entre le point éclair et la température d'ébullition pour différentes catégories de produits. Ainsi, le graphe de la figure 4 représente la variation du point éclair, sous la pression de 1,013 bar, pour une série homologue d'hydrocarbures aromatiques C_6H_5-R. Le tableau 3 donne les valeurs numériques correspondantes.

À partir de ces constatations, que l'on retrouve aussi pour d'autres séries de composés organiques, des auteurs ont proposé la relation suivante pour le calcul du point éclair [1] :

$$\boxed{P_{ecl} = 0,6712 \cdot t_{eb} - 71,1}$$

Avec une certaine marge d'incertitude, on retrouve bien les valeurs des points éclairs.

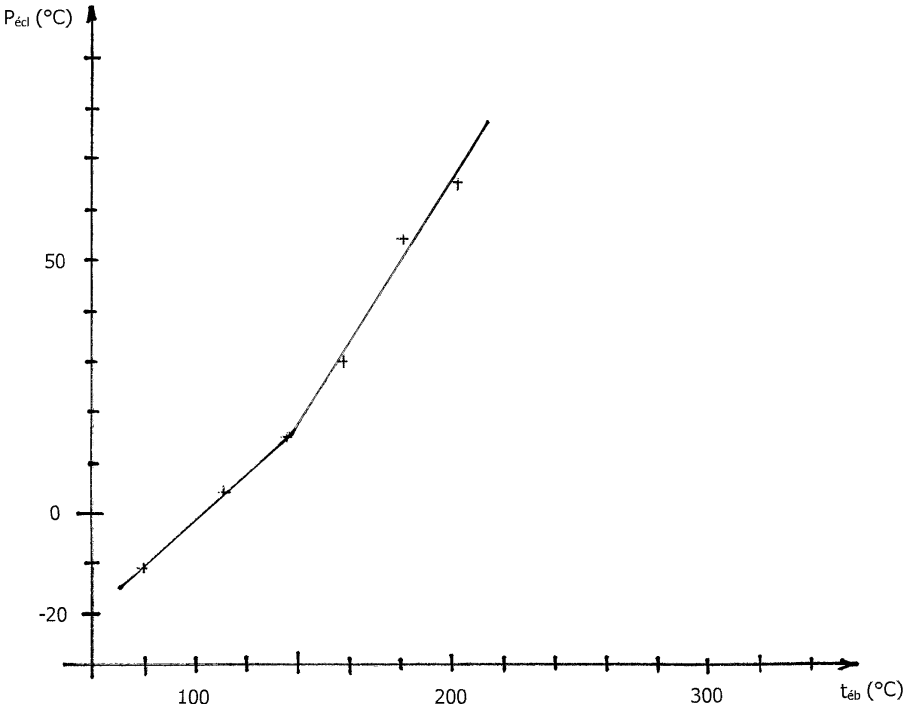


Figure 4 : Relation point éclair - température d'ébullition pour quelques hydrocarbures aromatiques.

Hydrocarbure	Formule	$P_{écl}$ (°C)	$t_{éb}$ (°C)
Pentylebenzène	$C_6H_5C_5H_{11}$	65	202
Butylbenzène	$C_6H_5C_4H_9$	54	181
Propylbenzène	$C_6H_5C_3H_7$	30	158
Éthylbenzène	$C_6H_5C_2H_5$	15	136
Toluène	$C_6H_5CH_3$	4	111
Benzène	C_6H_6	– 11	80

Tableau 3 : Valeurs du point éclair et de la température d'ébullition pour quelques hydrocarbures aromatiques.

3.1.4. Quelques valeurs numériques

Le tableau 4 donne quelques valeurs, de point éclair, qui sont les valeurs généralement données dans la littérature scientifique [2] [5].

Substance	Point éclair (°C)	TAI (°C)
Acétate d'éthyle	– 4	425 (460)
Acétone	– 20	465 (540)
Éthanol	+ 12	363 (425)
Hexane	– 22	223 (240)
Méthanol	+ 11	385 455)
Éthoxyéthane	– 45	160 (170)
Toluène	+ 4	480 (535)

Tableau 4 : Valeurs numériques du point éclair et de la température d'auto-inflammation (TAI) de quelques substances organiques selon deux sources différentes.

3.2. Température d'auto-inflammation (TAI)

3.2.1. Définition

La température d'auto-inflammation est la température à partir de laquelle un produit s'enflamme spontanément, dans l'air, en l'absence de toute source d'inflammation (flamme, étincelle, …).

3.2.2. Mesure

Le produit à étudier est introduit, en petite quantité, dans un récipient, en verre borosilicaté, contenant de l'air chaud dont on connaît la température. Dès que la température de l'air atteint la valeur de la TAI le produit s'enflamme ce qui permet donc de connaître la valeur de la température d'auto-inflammation. Cette mesure est assez difficile, car elle est très sensible aux conditions expérimentales. Ceci fait que l'on trouve souvent des valeurs différentes dans la littérature.

3.2.3. Quelques valeurs numériques

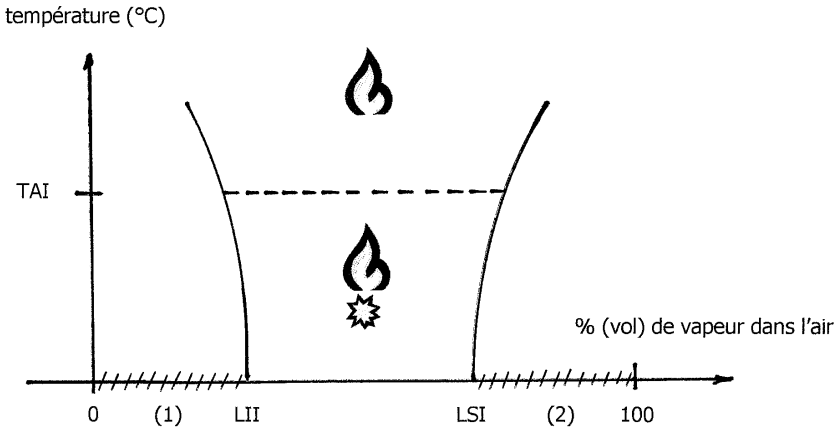
Le tableau 4 donne quelques valeurs numériques, tirées de deux sources différentes [5] et [6], pour quelques produits courants de laboratoire.

3.3. Limites d'inflammabilité

3.3.1. Définition

Les mélanges vapeurs inflammables - air ne sont inflammables que lorsque la concentration des vapeurs dans l'air est comprise entre deux valeurs appelées : limite inférieure d'inflammabilité notée (LII) et limite supérieure d'inflammabilité notée (LSI).

Ces limites dépendent de nombreux facteurs, notamment de la température et de la pression. Ces deux grandeurs sont représentées sur la figure 5.



Zone (1) : Inflammabilité impossible par excès d'air et insuffisance de vapeur.
Zone (2) : Inflammabilité impossible par insuffisance d'air et excès de vapeur.

Figure 5 : Limites d'inflammabilité et évolution avec la température à la pression atmosphérique.

Le moyen le plus sûr d'éviter la formation de mélanges inflammables sera une bonne ventilation. La LSI est surtout utilisée lorsque les substances inflammables sont stockées dans des récipients clos tels que les réservoirs d'essence ou des cabines de peintures par exemple.

3.3.2. Mesure

Les deux limites se déterminent expérimentalement. Mais il existe aussi deux méthodes d'estimation de ces limites. L'une d'elle, due à HILADO, indique qu'il suffit de multiplier la concentration stœchiométrique du mélange vapeur - air par un coefficient *a* pour obtenir la LII et par un coefficient *b* pour obtenir la LSI. On a donc :

- LII = a × conc stoech. avec $0{,}50 \leqslant a \leqslant 0{,}55$;
- LSI = b × conc stoech. avec $b \approx 3{,}2$.

3.3.3. Quelques valeurs numériques

Le tableau 5 (cf. page ci-après) donne quelques valeurs numériques pour des substances courantes. La aussi les valeurs peuvent légèrement changer selon les méthodes de détermination [5 à 7].

3.4. Effets particuliers

Deux substances, difficilement inflammables chacune, peuvent si elles sont mélangées former un mélange facilement inflammable. Il en est ainsi d'un mélange d'amiante

Substance	LII (% volume)	LSI (% volume)
Acétate d'éthyle	2,0	11,5
Acétone	2,6	13
Éthanol	3,3	19
Éthoxyéthane (éther)	1,9	37
Hexane	1,2	7,4
Méthanol	6,7	36
Propane 2-ol	2,0	12
Toluène	1,2	7,1
Acétylène	2,5	81
Butane	1,8	8,4
Dihydrogène	4,0	75
Méthane	5,0	15
Monoxyde de carbone	12,5	74
Propane	2,1	10

Tableau 5 : Valeurs numériques de limites d'inflammabilité dans l'air à la température et la pression ambiante. Le pourcentage volume représente le pourcentage (vol) de vapeur ou gaz dans l'air.

et de glycérol par exemple. Un tel effet peut donc aussi se produire avec un tissu (blouse de laboratoire) sur lequel on renverse un liquide !

L'état de division est un facteur à prendre en compte. Ainsi, un produit difficilement inflammable peut, même à température ambiante, prendre feu s'il est sous forme d'aérosol liquide ou solide. Expérimentalement on peut mettre cet effet facilement en évidence avec un nébuliseur, de parfum par exemple, rempli avec du mazout. En projetant le mazout ainsi finement divisé contre une flamme, il brûle facilement alors qu'à la température ambiante il ne brûle pas facilement. Il en est de même pour la poudre de fer qui brûle facilement dans l'air.

On peut facilement imaginer les conséquences possibles de l'utilisation d'un désodorisant ou d'un désinfectant à base d'éthanol en présence d'une flamme !

4. STOCKAGE DES LIQUIDES INFLAMMABLES

Le terme stockage concerne les produits non directement en cours d'utilisation au laboratoire.

Les produits inflammables (F^+ et F) doivent être stockés dans un endroit spécialement prévu à cet effet et particulièrement bien ventilé. Pour la ventilation il ne faut pas oublier que beaucoup de vapeurs émises par les liquides inflammables ont une densité/air

supérieure à 1 et s'accumulent donc au sol. Une ventilation basse est donc aussi à prévoir.

Il ne faut évidemment pas stocker ensemble des produits inflammables et des comburants.

Enfin, les installations électriques dans les endroits de stockage devraient être de type « Ex », c'est-à-dire être utilisable dans des endroits où il existe un risque d'explosion.

5. MANUTENTION DES LIQUIDES INFLAMMABLES AU LABORATOIRE

5.1. Réglementation

- L'étiquetage correct est indispensable.
- Au laboratoire ne doit se trouver que la quantité nécessaire au travail effectué en ayant soin de mettre les liquides inflammables dans des récipients incassables.
- Les volumes supérieurs à 5 L devraient se trouver dans bidons de sécurité munis d'un arrête flamme formé simplement d'un tamis métallique.
- Les bouchons des récipients doivent toujours être fermés soigneusement pour éviter des fuites de vapeur.
- La manutention devra se faire loin de toute flamme.

5.2. Récupération par distillation

Les solvants, récupérés, peuvent être purifiés par distillation. Dans ce cas, ne jamais oublier les pierres ponces ou autre dispositif de régulation de l'ébullition. En aucun cas les pierres ponces ne doivent être rajoutées après la mise en route du chauffage. En effet, cette opération peut être la cause de graves accidents, car elle conduit justement à des retards à l'ébullition ce qui provoquera ensuite la libération de beaucoup de vapeur d'où surpression et éventuellement explosion du montage.

5.3. Électricité statique

Bien que l'électricité statique ne soit pas un grand facteur de danger au laboratoire de chimie, il faut cependant tout de même en tenir compte. Pour le transvasement de quantité supérieure à 10 L, il sera nécessaire de mettre les récipients et l'entonnoir à la terre. Les matériaux utilisés pour le sol du laboratoire de chimie, mais également les vêtements (blouse, chaussures) ne devraient pas permettre l'accumulation des charges électriques. Ceci est le cas si la résistance électrique correspondante est au plus d'environ $10^8\ \Omega$.

6. LUTTE CONTRE L'INCENDIE

Pour éviter des dégâts importants, il est essentiel pour les personnes travaillant au laboratoire d'avoir eut une formation incendie avec en particulier des exercices de manu-

tention des extincteurs. Pour beaucoup de liquides inflammables, l'eau n'est pas du tout le moyen d'extinction à utiliser. Bien au contraire des gouttelettes enflammées risquent d'être projetées ! Le moyen efficace c'est l'étouffement des flammes. Ceci pourra être obtenu, par exemple, par l'utilisation d'un extincteur au CO_2.

CONCLUSION

On ne pourra sans doute jamais éliminer totalement le risque « incendie » au laboratoire de chimie. Cette constatation n'est cependant pas une raison pour ne rien entreprendre pour la sécurité incendie. Les différentes propositions et règles ne sont absolument pas contraignantes pour un travail normal effectué au laboratoire et devraient donc être mises en pratique systématiquement.

La formation des jeunes chimistes devrait aussi mettre l'accent sur la démarche sécurité incendie aussi bien au niveau prévisionnel qu'au niveau pratique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MARTEL B. *Guide d'analyse du risque chimique.* Ed. Dunod, 1997, p. 53.

[2] WAGNER H. Lagerung Brennbarer Flüssigkeiten. *CLB*, 1985, 36/8, p. 385.

[3] FRAPPART C. Feu, flammes, incendie... et physico-chimie. *Bull. Un. Phys.*, avril 2000, vol. 94, n° 823, p. 681-699.

[4] HASENPUSCH W. Flammpunkt aus Gleichungen ? *CLB*, 1997, 48/11, p. 483.

[5] Document INRS. *Incendie et lieux de travail.* ED 789, 1996.

[6] MATHIS E. Die Handhabung feuergefährlicher Flüssigkeiten. *CLB*, 1978, 29, p. 490.

[7] PICOT A. et GRENOUILLET Ph. *La sécurité en laboratoire de chimie et de biochimie*. Ed Tec Doc, 1989, p. 31.

Alfred MATHIS
Professeur de physique-chimie
Lycée Jean Rostand
Strasbourg (Bas-Rhin)