

Détermination Expérimentale des Paramètres de Sécurité des Produits Chimiques

Serge R. Pythoud*

Experimental Determination of Safety Parameters of Chemicals

Abstract: Chemicals – as all other products – can present two hazards: in condensed form, thermal decomposition by external heating or by internal heat accumulation, in scattered form, explosion. These hazards, common for all materials, each have specific characteristics and must be evaluated or measured. For this evaluation, scientists have elaborated tests, initially qualitative, which have allowed, using a large safety margin and a good know-how, the safe production and storage of chemicals for many years. Later, with the improvement of measurement techniques, we could use new quantitative tests, with better accuracy, and some computing methods. In fact, using the new available software, we can solve nearly all safety problems in relation with the chemical behavior, reducing the uncertainty margin and the safety margin, and meeting current economic requirements.

Keywords: Calorimetry · Explosion · Safety · Thermal behavior

Introduction

Les produits chimiques sont exposés, fondamentalement, à deux dangers: la décomposition thermique s'ils se présentent sous forme condensée ou l'explosion s'ils se trouvent sous forme dispersée.

A la suite d'accidents à la fois spectaculaires et coûteux tant en matériel qu'en vies humaines, les responsables des industries chimiques ont rapidement compris que la lutte contre ces dangers était nécessaire autant sur le plan de la sécurité des personnes et du matériel que sur celui de la survie économique de l'entreprise. C'est ainsi que, dès le milieu du 20^{ème} siècle environ, des chimistes et des physiciens cherchent à mettre au point des tests permettant d'estimer la sécurité des matières. Ils ont d'abord recours à un certain nombre de tests existants, par exemple le point d'ébullition, le point de fusion, le point d'éclair. Mais cela ne permet pas d'aller bien loin. Ils sont donc tout naturellement amenés à inventer et mettre au point des tests spécifiques.

Le chimiste Jean Lütolf par exemple, s'il m'est permis de citer mon premier maître spirituel, a mis au point, dans le cadre de l'entreprise J.-R. Geigy, une série de tests

qui aujourd'hui encore portent son nom et qui correspondaient au niveau de connaissances de l'époque. Mais les chimistes cherchent toujours à aller plus vite, à avoir un meilleur rendement et la nécessité de tests plus précis s'est rapidement fait sentir. Les divers calorimètres du commerce, plus ou moins modifiés par leurs utilisateurs, ont généralement répondu aux problèmes thermiques qui se sont posés. Pour l'explosion, par contre, on a dû développer des appareils spécifiques. Je vous propose un tour d'horizon de ces divers appareils.

Détermination de la stabilité thermique des produits

En fait, ce qui nous intéresse, c'est l'instabilité des produits: le meilleur moyen de savoir dans quel domaine de températures un produit est stable est, en effet, d'aller jusqu'à la limite inférieure, au moins, de son instabilité.

Les tests de la première génération sont encore utilisés et, en fonction de la somme d'expériences qu'ils recèlent, je me vois obligé d'en dire deux mots au moins pour certains d'entre eux. Le premier test sert à



*Correspondance: S.R. Pythoud
Rue de Clos-novex 56
CH-1868 Collombey
Tél.: +41 24 472 74 78
Fax: +41 24 472 70 17
E-Mail: serge.pythoud@bluewin.ch

déterminer la combustibilité des produits, il consiste dans l'introduction d'un filament de platine porté au blanc dans une poudre en dépôt sur une plaque réfractaire. Une note de 1 à 6 qualifie sa combustibilité.

Puis vient le plus employé, le test d'exothermie en vase ouvert. On chauffe un produit, par exemple à 2.5 K/min, dans une éprouvette en parallèle avec une référence inerte jusqu'à ce que les courbes de température se séparent. On peut affiner le test avec des essais isothermes qui, en général, donnent des températures de décomposition plus basses. Ce test a longtemps servi à déterminer la stabilité thermique des matières et sert encore aujourd'hui en tant que screening. Il permet en outre de déterminer quelle quantité de gaz la décomposition produit et si ces gaz sont combustibles.

Le test selon Grewer, un chimiste allemand, permet, en programmation de température entre 30 et 300 °C par exemple, de tester la sensibilité d'un produit à l'oxydation. Pour ce faire on soumet l'échantillon solide placé dans un panier en treillis fin à une rampe de température et on insuffle contre le panier de l'air chauffé à la même température que le produit.

Ces deux derniers tests peuvent être complétés par deux tests qui se déroulent en isopéribole, mais en tenant compte, dans une certaine mesure, des conditions adiabatiques régnant dans une masse de produit: Test de stockage à chaud, en vases Dewar de 200 ml ou plus grands dans une étuve thermostatée ou test d'accumulation de chaleur en paniers de 400 à 2000 g, aussi placés dans une étuve thermostatée.

Ces tests sont actuellement dépassés, mais encore employés à cause de l'immense expérience qu'ils ont permis d'accumuler et aussi parce qu'ils ont servi à élaborer des directives internes dans certaines entreprises et que ces directives n'ont pas encore été modernisées. Je me propose d'insister un peu plus sur les méthodes calorimétriques de la génération suivante.

La méthode la plus couramment utilisée actuellement est l'analyse thermique différentielle (ou DSC). Le test ressemble à celui d'exothermie en vase ouvert. On charge quelques mg de produit dans une capsule ouverte ou, mieux, fermée et résistante à la pression. Souvent, la capsule est en inox doré pour résister aussi à la corrosion et éviter une éventuelle catalyse de l'enveloppe. On la soumet à une rampe de température en chauffant en parallèle une capsule de référence contenant un produit inerte ou tout simplement vide.

Dans le cadre de Cimo, nous utilisons le matériel de la Maison Mettler. Ce genre d'appareil, grâce à l'électronique qu'il contient, nous donne à tout instant le flux

thermique ($Q^* = dQ/dT$) passant de la capsule vers les détecteurs de température ou passant en sens inverse. L'intérêt de cette méthode consiste dans la possibilité d'intégrer cette courbe de puissance obtenue en fonction du temps. On obtient ainsi l'enthalpie de décomposition de la réaction. Or, enthalpie de réaction, c'est une expression savante pour dire 'énergie de réaction' donc, si l'on connaît l'énergie dégagée par une réaction et si on connaît ou si on peut estimer la capacité calorifique de la masse en question, on peut déterminer la température finale en cas de perte du contrôle de la masse réactionnelle. $\Delta T_{ad} = -\Delta H/C_p$, valeur à affiner en fonction de la capacité calorifique de l'installation et d'une éventuelle déperdition de chaleur.

C'est un progrès énorme par rapport au test d'exothermie en vase ouvert qui nous disait simplement à partir de quelle température partait l'exothermie dans les conditions du test. Mais ce n'est pas tout: en choisissant quelques températures voisines du départ de l'exothermie, on peut tracer le parcours isotherme du produit pour ces températures et obtenir ainsi les valeurs de puissance maximale pour une réaction. Cela nous permet de tracer une courbe d'Arrhenius de la réaction en travaillant à hautes températures et, ensuite, par extrapolation, de déterminer les puissances maximales fournies à des températures plus basses, celles, précisément, de travail. Comme on aime bien la simplicité en science, on choisit du papier logarithmique et la courbe devient une droite.

Connaissant ces puissances et sachant que la droite de régression obtenue correspond, à une constante près, à l'énergie d'activation, on peut calculer le temps de stabilité du produit à une température donnée au moyen de la formule:

$$TMR = C_p \cdot R \cdot T^2 / E_a \cdot Q$$

Exemple

Un atelier de fabrication obtient et doit stocker une phase intermédiaire à 40% dans du toluène. La masse montre une réaction de décomposition fournissant 650 kJ/kg dès 200 °C en DSC dynamique et les essais isothermes permettent de déterminer une puissance de 0.5 W/kg à 25 °C et une énergie d'activation de 60'000 J/mole.

A première vue, l'augmentation de température adiabatique en cas de perte de contrôle de la masse, sera $\Delta T_{ad} = -\Delta H/C_p = 361$ K et la température finale $25 + 361 = 386$ °C et le temps pour que cela se produise: $TMR = C_p \cdot R \cdot T^2 / E_a \cdot Q = 12$ h.

Mais il y a un trouble fête, le toluène qui, avec un point d'ébullition de 110 °C va s'évaporer dès que la masse atteint cette température. Il y en a 600 g/kg MR et la

chaleur latente d'évaporation est de 425 J/g.

Situation:

on part de 25 °C, jusqu'à 110 °C,

on consomme $85 \times 1,8 = 153$ kJ/kg

la vaporisation consomme 255 kJ/kg

On admet que pendant la vaporisation, on a eu le temps d'intervenir et que l'incident est clos, si, du moins, les vapeurs de toluène ont été recueillies correctement. Si, au contraire, elles ont servi à former un nuage explosif dans l'atelier, on n'est qu'au début de l'événement...

A la fin de la vaporisation, il restera théoriquement $650 - 153 - 255 = 242$ kJ/kg pouvant amener une augmentation de la température de 134 K. Il est dangereux d'utiliser les valeurs obtenues auparavant même si, en principe, les solvants sont choisis pour être inertes par rapport aux produits contenus dans la masse. Il faut cependant tenir compte de la différence de masse après évaporation et du fait que les données cinétiques ont sûrement changé à cause de la disparition du solvant, le mieux est donc de déterminer à nouveau les caractéristiques de cette nouvelle masse comme on le ferait pour n'importe quel résidu de distillation.

Rien n'est simple en science, il se peut donc que l'analyse thermique différentielle ne réponde pas parfaitement à votre attente. Dans ce cas, il faudra avoir recours à d'autres appareils, tels que des calorimètres. En voici **deux exemples**:

1. Vous devez tester un résidu peu homogène. Les qq. mg de la DSC ne permettent pas de tester un échantillon représentatif. Alors, un calorimètre de type Calvet, C80 ou C500, de la Maison SETARAM, en France, vous permettra de travailler avec une masse de l'ordre du gramme et de faire des déterminations en programmation de température ou en isotherme. Cet appareil vous permettra aussi, grâce à des cellules variées, de faire des mélanges ou d'introduire un gaz pendant une mesure.

2. Enfin, il se peut que les thermogrammes DSC, par exemple, ou vos connaissances personnelles vous fassent croire qu'il y a une petite exothermie dans les basses températures, mais que le seuil de sensibilité de l'ATD ne soit pas atteint, vous pouvez avoir recours à un calorimètre isotherme de la firme suédoise Thermometrics, le TAM (thermal activity monitor) qui a été conçu au départ pour détecter la respiration des bactéries, et à qui rien de ce qui se passe dans une capsule n'échappe, son seuil de sensibilité étant plus bas que celui de l'ATD de plusieurs puissances de 10.

Il existe en outre, une quantité d'autres appareils et d'autres tests, principalement basés sur des déterminations isothermes et le temps manque pour en parler.

On peut aussi dessiner la courbe d'Arrhenius au moyen de plusieurs déterminations en programmation de température à différentes vitesses de chauffage et/ou avoir recours au logiciel de cinétique sans modèle. Mais le temps s'écoule et je dois passer maintenant, sans transition, aux méthodes qui nous permettent d'appréhender l'explosibilité des produits en suspension dans l'air et plus spécialement celle des poussières combustibles, l'explosibilité des gaz ou vapeurs étant, en principe, plus connue.

Explosion de poussière

Le domaine, bien que plus restreint, doit être traité avec sérieux car, ici, les conséquences d'une négligence sont rarement anodines. Les poudres peuvent se trouver dans deux états fondamentalement différents au sens de la sécurité. Elles peuvent être en dépôt ou en suspension dans l'air.

En dépôt stabilisé dans le silo, dans une installation ou dans une conduite, la poudre obéit aux lois de la matière condensée. Elle s'étudie avec les méthodes citées plus haut.

Dès qu'une poudre combustible est mise en suspension dans l'air par un moyen mécanique ou éolien, elle peut constituer un danger d'explosion. Il est alors bon de connaître au moins quelques caractéristiques: la classe d'explosion, l'énergie minimale d'allumage, la conductibilité électrique et, éventuellement, ses caractéristiques d'explosion en milieu appauvri en oxygène.

Classe d'explosion

Dans la série des tests 'Lütolf', on dispose du 'tube de Hartmann modifié' qui permet un screening. Il s'agit d'un tube en verre de 1.2 litre muni de deux électrodes. A sa base un récipient d'air comprimé et un support pour la poudre. La poussière est mise en suspension par la libération de l'air comprimé et la mise sous tension des électrodes amène l'énergie nécessaire à une éventuelle explosion. Le couvercle du tube est relié à un indicateur qui nous indique, en fonction de l'angle d'ouverture si la poussière est explosible et dans quelle classe (zéro, 1 ou 2) il convient de la ranger. Malheureusement seul le résultat 1 est digne de confiance avec ce matériel. Si l'on obtient 0 ou 2, il faut passer à l'étape suivante: Normalement un container de 1 m³. Dans la réalité, une loi dite 'loi cubique' qui énonce que $dp/dt * V^{1/3} = \text{constante}$ permet d'utiliser une boule de 20 litres qui donne les mêmes renseignements avec un investissement moindre.

On remplit une nourrice avec la quantité de poudre voulue, on ajoute 20 kg d'air comprimé. On fait un vide partiel dans la boule dont le couvercle sert de support à un système de détonateurs dont l'énergie est de 2000 Joule. A l'ouverture de la vanne placée sous la boule, la poussière est mise en suspension dans la boule par l'air comprimé qui, en parallèle, rétablit la pression atmosphérique et, après un temps très précisément déterminé (dans la règle 60 mS), les détonateurs sont activés. Deux capteurs de pression transmettent les variations à un computer et il nous livre la courbe $p = f(t)$. Si elle est différente de celle du détonateur seul, le produit est réputé explosible et on passe à une énergie de 10'000 Joule pour en déterminer les caractéristiques d'explosion. On fait une ou plusieurs série(s) d'explosion en changeant les concentrations de poussières. La pente la plus verticale obtenue permet de déterminer la classe d'explosion St, notion qui, il faut le dire, va être utile à l'ingénieur qui pourra ainsi construire une installation adaptée plutôt qu'au chimiste.

Energie Minimale d'Allumage (EMA)

Beaucoup plus proche du chimiste est la notion d'énergie minimale d'allumage (EMA) qui va permettre, notamment, de voir s'il y a un danger au niveau de la décharge électrostatique ou de l'étincelle mécanique. Il pourra ainsi adapter les vitesses de transfert ou les matériaux, voire ajouter un additif conducteur ou inerte à la poudre. Là encore, le tube de Hartmann modifié nous sert de screening. Son énergie étant de l'ordre de 8 Joule, tout ce qui n'explose pas dans ce test est réputé avoir une EMA > 1 Joule et donc être exempt de danger au niveau, par exemple, de la décharge électrostatique.

Si par contre, la réaction dans le tube de Hartmann modifié est positive, il faut passer à l'étape suivante: Pour déterminer précisément l'EMA d'une poudre, on a recours, chez nous, à un appareil nommé MIKE III, développé dans l'ex Ciba-Geigy et construit par la Maison Kühner à Birsfelden. Fondamentalement, il n'est pas très différent du tube de Hartmann modifié, mais il est très fortement perfectionné. Les électrodes sont reliées à des condensateurs qui délivrent une énergie très précise et le système d'électrodes lui-même est muni d'une troisième électrode destinée à ioniser l'air pour assurer l'étincelle dans les basses énergies. Cet appareil a l'avantage de descendre à 1 mJ, ce qui permet de faire toutes les déterminations et, partant, de prendre toutes les mesures actuellement jugées né-

cessaires dans le maniement des poudres.

Dans les basses énergies, l'affaire se complique. En dessous de 10 mJ, l'EMA se détermine avec et sans inductance dans le circuit de décharge. Une étincelle due au frottement, par exemple, est plus permanente et plus énergétique qu'une décharge électrostatique. Ainsi, on utilisera le résultat avec inductance pour évaluer le danger dû aux sources très énergétiques (étincelles mécaniques, de frottement *etc.*) tandis que le résultat sans inductance servira à apprécier le danger face à la décharge électrostatique.

Il ne faudra pas oublier non plus de déterminer la conductivité électrique de la poudre pour savoir si elle peut se charger et, partant, provoquer elle-même une décharge d'électricité statique quand les conditions s'y prêteront.

Mélanges hybrides

Les poussières organiques sont explosibles, les gaz ou les vapeurs aussi, c'est déjà ennuyeux. Mais dans la pratique industrielle, on rencontre quelque chose d'encore plus ennuyeux, je veux parler des mélanges hybrides: mélanges d'air, de poussière et d'une vapeur ou d'un gaz.

On sait depuis la thèse de G. Pellmont, que les mélanges hybrides sont régis par des lois qui leur sont propres et qui sont différentes de celles des constituants seuls. Il est rare cependant que l'on détermine les caractéristiques d'un mélange hybride, je ne vais donc pas m'appesantir ici. Cas échéant, sachez que l'Institut Suisse de Sécurité à Bâle, entre autres, est équipé pour ce genre de détermination. Dans la pratique courante, on se base sur des règles expérimentales qui amènent une sécurité parfaite et qui découlent des caractéristiques du gaz et de la poussière qui, elles, doivent évidemment être connues.

Exemple de mélange hybride

Vous devez ajouter un produit pulvérulent combustible dans une chaudière qui contient déjà du toluène à température ambiante. A cette température, on sait qu'il y a assez de vapeurs dans le ciel de la chaudière pour former une atmosphère explosive. Si vous ajoutez de la poudre qui va normalement créer un nuage de poussière, il y aura fatalement un mélange hybride. Vous ne pouvez donc pas le faire sans autre, par exemple sans inertiser la chaudière. Vous pouvez aussi abaisser la température du toluène, mais à quel niveau?

Pour répondre à cette question il faut connaître le point d'éclair du toluène. C'est la température la plus basse à laquelle un li-

quide émet assez de vapeur pour former avec l'air un mélange combustible. Il y a plusieurs méthodes et donc plusieurs appareils pour déterminer cette valeur et qui sont de pratique relativement courante, je ne m'appesantis donc pas.

Si votre poudre n'est pas explosive ou seulement avec une énergie élevée, il suffira d'abaisser la température, dans la chaudière, au niveau du point d'éclair (en l'occurrence + 6 °C), mais en prenant quand-même 5 K de marge pour tenir compte des incertitudes de mesures donc à +1 °C. Si l'énergie minimale d'allumage de votre poudre est inférieure à 10 mJ, il faudra prendre un écart plus grand, par exemple 15 K pour tenir compte du fait qu'un mélange hybride peut exploser avec une teneur en vapeur inférieure à la limite inférieure d'explosibilité de la vapeur seule.

Conclusion

J'arrive ainsi à la fin de mon exposé. Je n'ai pas pour mission de vous parler des dangers inhérents aux produits chimiques. Je voudrais cependant souligner que si on parle des méthodes de test pour les caractériser, c'est que ces dangers existent.

Je ne saurais donc mieux conclure qu'en vous incitant à réaliser les tests de sécurité des matières pour les produits que vous manipulez et à en demander une interprétation sérieuse car elle n'est pas toujours évidente. Certes, tout cela a un prix, mais quel que soit ce prix, il est et restera toujours très inférieur à celui d'une catastrophe, ne l'oublions pas. Il existe des laboratoires spécialisés, notamment à Bâle dans le cadre de l'Institut Suisse de Sécurité et à Monthey dans le cadre de Cimo pour ne citer que ceux que je connais bien. Ces laboratoires ont des disponibilités sans doute, mais aussi et surtout des compétences à votre service, n'ayez pas peur d'y recourir.

Received: October 3, 2003