

Explosions dans les réfrigérateurs

par Alfred MATHIS
Lycée Jean Rostand - 67000 Strasbourg

RÉSUMÉ

Dans cet article on trouvera quelques informations sur les causes des explosions dans les réfrigérateurs contenant des produits volatils.

1. INTRODUCTION

Suite à la circulaire du 21 mars 1995 du Directeur des lycées et collèges, (voir annexe), au sujet «de certains incidents qui se sont produits dans des lycées à propos du stockage de certains produits organiques» il me semble utile de donner quelques informations supplémentaires sur la question. En particulier il s'agit de comprendre comment des mélanges gazeux explosifs peuvent se former dans un réfrigérateur et quelles sont les différentes sources d'inflammation possibles.

2. GÉNÉRALITÉS

La plupart des explosions dans les réfrigérateurs ont lieu en dehors des heures habituelles de travail. L'origine la plus fréquente des explosions est sans doute une étincelle provoquée par le fonctionnement du thermostat. Suffirait-il donc de sortir le thermostat pour éviter de tels accidents ? L'étude des mélanges explosifs en rapport avec les tensions de vapeur, les chaleurs de cristallisation, les limites d'explosivité (LIE et LSE) et les systèmes de fermeture des récipients peut aider à trouver une réponse aux questions posées dans l'introduction [1 à 3].

3. FORMATION DES MÉLANGES EXPLOSIFS

3.1. Généralités

Un réfrigérateur de 150 L, bien rempli avec différents récipients, a environ encore 100 L de volume gazeux. Ce volume de 100 L représente par exemple à 0°C pas tout à fait 5 moles de molécules gazeuses. Les valeurs des limites inférieures d'explosivité (LIE) étant de l'ordre de 2 % (vol à 0°C) ces dernières sont atteintes lorsque 0,1 mole

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

de molécules de solvant se sont évaporées. Cette limite, dans les conditions indiquées, correspond à peu près à l'évaporation de 10 mL de diéthyler, 7 mL d'acétone ou 4 mL de méthanol ! La limite inférieure d'explosivité est donc très rapidement atteinte ! De plus les réfrigérateurs sont tellement hermétique que sans ouverture il n'y a ni apport d'air frais à l'intérieur ni évacuation des vapeurs de solvant.

3.2. Pression de vapeur des solvants à bas point d'ébullition

Des solvants tels le diéthyler ou l'acétone possèdent, même en-dessous de 0°C, des tensions de vapeur importantes comme le montre la figure 1.

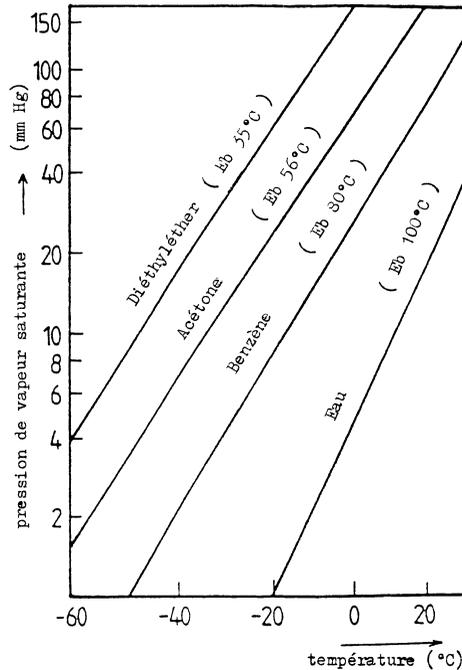


Figure 1 : Variation de la pression de vapeur saturante de quelques solvants avec la température.

Ces vapeurs se répandent rapidement dans le réfrigérateur. Le diéthyler s'évapore quatre-vingts fois plus rapidement que l'eau et l'acétone quarante fois plus vite. L'indice de volatilité (par rapport au diéthyler) est donnée dans le tableau 1.

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

CH ₃ -CO-CH ₃	2,1	C ₂ H ₅ OH	8,3
C ₆ H ₆	3,0	CH ₃ COOH	24
CCl ₄	4,0	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	33
CH ₃ OH	6,3	H ₂ O	80

Tableau 1 : Indice de volatilité de quelques solvants par rapport au diéthyler. L'indice de volatilité (IV) est défini par la relation $IV = \text{durée d'évaporation du solvant} / \text{durée d'évaporation du même nombre de moles de diéthyler}$.

3.3. Chaleur de cristallisation

Dans le compartiment de congélation, la solidification de 1 mole d'eau libère une énergie de 6000 J. Pour une mole de benzène qui se solidifie (78 g) il y a libération de 9835 J. Or de telles solidifications peuvent se produire dans des récipients placés dans ce compartiment et contenant des solutions diluées. Dans ce cas seul l'eau se solidifie et le soluté tel l'acétone ou un alcool se volatilise ce qui peut provoquer la rupture du récipient.

3.4. Limite d'explosivité en fonction de la température

La limite inférieure d'explosivité ne varie pas beaucoup avec la température comme le montre le tableau 2.

	LIE (% volume)	
	0°C	200°C
Méthane	5,0	4,2
Propane	2,1	1,8
Butane	1,8	1,6
Pentane	1,4	1,2
Hexane	1,3	1,1

Tableau 2 : LIE en fonction de la température pour quelques alcanes.

Contrairement à l'intuition il n'y a pas plus de sécurité avec l'abaissement de la température dans ce cas.

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

3.5. *Systèmes de fermeture des récipients*

Il n'est pas rare de constater que l'on ne se soucie pas beaucoup de l'évaporation des solvants organiques contenus dans des récipients. Lorsque ces derniers sont fermés (lorsqu'ils le sont !) c'est souvent avec une feuille d'aluminium ou avec des bouchons en caoutchouc ou en matière plastique. Un bouchon en polyéthylène se rétrécit au froid ! Ainsi si un tel bouchon ferme hermétiquement un récipient à la température ambiante, après une heure dans le compartiment de congélation du réfrigérateur le même bouchon est tout à fait mobile ! En sortant le récipient, qui doit souvent être incliné, il y a donc un risque de déversement de produit.

4. SOURCES D'IGNITION**4.1. *Généralités***

En éliminant de l'intérieur du réfrigérateur toutes les sources d'étincelles il s'agit de repérer toutes les autres sources d'ignition possibles. Il y a les ondes radio et les micro-ondes produites par les transformateurs par exemple. Mais il faut aussi penser à l'énergie des sources radioactives mais que nous n'avons généralement pas dans nos laboratoires de chimie. Des sources plus importantes sont les produits auto inflammables et les produits chimiques incompatibles [4].

4.2. *Produits chimiques incompatibles*

Il existe de très nombreux composés chimiques incompatibles. On trouve dans la plupart des catalogues de produits chimiques les listes correspondantes. Dans le réfrigérateur de tels produits peuvent, par exemple suite à une fermeture défectueuse du récipient, se volatiliser et éventuellement réagir avec un dégagement d'énergie.

4.3. *Catalyseurs d'explosion*

La plupart des explosions ont lieu dans le réfrigérateur fermé. Mais certains accidents arrivent aussi à l'ouverture de la porte du réfrigérateur. La source d'ignition peut dans ce cas par exemple être une bague avec du platine si du dihydrogène s'est accumulé dans le réfrigérateur.

5. ERREURS HUMAINES

La plupart du temps c'est bien l'erreur humaine qui est la cause de ces explosions. L'erreur peut aussi bien se situer au niveau du préparateur que du chef de laboratoire.

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

L'utilisation des réfrigérateurs en laboratoires devrait systématiquement inclure les aspects suivants :

- adaptation du type de réfrigérateur à la situation et aux produits,
- accès facile de tous les endroits du réfrigérateur,
- informations des utilisateurs,
- contrôle de l'installation et du rangement,
- vérification de la bonne fermeture des récipients.

Car malgré de nombreuses explosions (par exemple une trentaine en RFA en 1987) les mesures préventives simples ne sont pas suffisamment prises et en particulier pas dans les laboratoires des lycées.

Une aide précieuse pour l'étude des questions de sécurité pourrait être l'un ou l'autre livre sur la sécurité récent [5].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Explosionen im Kühlschranck - C.L.B. 46/5 - page 212 (1995).
- [2] J. ROBIN : «*Combustions, flammes et sécurité*» - B.U.P. n° 625, juin 1980, p. 1243.
- [3] G. AVOND : «*Oxydation des hydrocarbures : dégradation - combustion - sécurité*» B.U.P. n° 700, janvier 1980, p. 51.
- [4] INRS : «*Les mélanges explosifs*».
- [5] R. DUPON, L. THÉODORE et J. REYNOLDS : «*Sécurité industrielle : problèmes résolus - Étude de cas*» - Édition Polytechnica - (1993).
W. SCHRAMM - Laborbrände, Laboexplosionen - Verlag Kohlhammer Stuttgart (1987).

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Annexe

Suite à certains incidents qui se sont produits dans des lycées à propos du stockage de certains produits organiques, il me semble utile de vous rappeler que, par construction, certains modèles de réfrigérateurs ne permettent pas de procéder au stockage de matières volatiles inflammables.

Je souhaite attirer tout particulièrement votre attention sur un des points du programme de physique-chimie (dans sa partie chimie) pour la classe de première scientifique, à savoir la «détermination de la chaleur latente de fusion».

Dans le cadre de la mise en œuvre de cette partie de programme, une fiche expérimentale figure dans le document d'accompagnement correspondant (en page 32), document qui a servi de support à l'action nationale de formation en mars 1994.

La détermination de la chaleur latente de fusion est proposée à partir du cyclohexane. Il est préférable de procéder à la congélation du cyclohexane dans un mélange glace-sel et dans un local bien ventilé.

Je vous remercie de veiller à la diffusion du présent courrier.