

Complément d'information sur le sulfure d'hydrogène

INFLAMMATION. RISQUE D'EXPLOSION EN MELANGE AVEC L'AIR

par M^{lle} TONNELAT,
Professeur honoraire, Paris.

Après une remarque qui m'a été faite à propos de l'article « Préparation d'expériences de chimie en vue de la sécurité aux travaux pratiques » (B.U.P. n° 650, janvier 1983, pp. 491-500), je crois nécessaire de préciser qu'un gaz qui *brûle* à la sortie d'un tube ne présente *pas de risque d'explosion* : en effet, sa destruction supprime la possibilité de formation d'un mélange explosible avec l'air.

Sinon on aurait renoncé depuis longtemps à utiliser le gaz distribué par Gaz de France ainsi que le butane et le propane qui sont actuellement d'usage courant. Lorsqu'une explosion se produit, c'est parce qu'il y a eu accumulation de gaz dans un local ou dans un appareil à gaz, par exemple un chauffe-eau ou le four d'une cuisinière.

Rappelons que, lorsque l'on veut vérifier qu'un appareil producteur d'un gaz inflammable (par exemple l'hydrogène) est correctement purgé de l'air qu'il contenait au départ, on recueille le mélange gazeux sortant dans un tube à essais ; puis on présente l'ouverture de ce tube à la flamme d'un bec Bunsen. Il se produit une explosion plus ou moins bruyante. On recommence plusieurs fois jusqu'à ce que l'explosion ne se produise plus : on sait alors que l'appareil producteur de gaz inflammable ne contient plus assez d'air pour qu'une explosion puisse se produire. On peut alors enflammer le gaz sortant à l'extrémité du tube de sortie sans risque (expérience de CAVENDISH).

Nous ne ferons pas ici une étude complète de l'inflammation d'un gaz combustible dans l'air et de l'explosion d'un mélange de ce gaz avec l'air.

Nous nous bornerons au cas particulier du sulfure d'hydrogène obtenu à partir du sulfure de fer SFe lui-même obtenu par réaction du soufre et du fer.

Le risque d'explosion d'un mélange de ce gaz avec l'air est mentionné en bas de la page 477 et page 478 (une fois), mais ne

figure pas dans le tableau de cette même page, ce risque étant infime.

L'étude de divers gaz et vapeurs inflammables dans l'air (par exemple vapeurs d'alcool, d'éther, de sulfure de carbone) a montré qu'ils ne peuvent pas brûler si l'alimentation de la flamme est soit très faible en air, soit très faible en gaz ou vapeur. Il existe pour tous les gaz et vapeurs inflammables une limite inférieure d'inflammabilité (LII) et une limite supérieure d'inflammabilité (LSI) données dans des tables en pourcentages de gaz et de vapeurs. Ces deux limites encadrent la zone d'inflammabilité.

L'étude de mélanges explosibles des gaz et vapeurs inflammables en mélanges avec de l'air a permis de déterminer les limites inférieure et supérieure d'explosivité. La zone d'explosivité, pour un même mélange, est à l'intérieur de la zone d'inflammabilité. Par conséquent, par mesure de sécurité, on utilisera les limites d'inflammabilité en vue de la prévention d'accidents.

Examinons maintenant le cas particulier de production de sulfure d'hydrogène dans une salle de classe.

Les salles de classe ne sont pas toutes conformes aux prescriptions des textes officiels. Nous prendrons cependant les valeurs numériques indiquées par ceux-ci.

La superficie prévue pour une salle de sciences expérimentales de collège est de 60 à 75 m², celle de la salle bivalente de travaux pratiques et cours de chimie et physique de 88 m². Nous prendrons la superficie la plus faible par mesure de sécurité. La hauteur de la salle est au moins égale à celle qui est prévue pour les armoires : 2,40 m. Prenons les dimensions les plus petites : 60 m² et 2,40 m. Le volume est alors d'environ 144 m³. En première approximation, nous ne tiendrons pas compte du volume des personnes se trouvant dans la salle, ni de celui des paillasses.

La limite inférieure d'inflammabilité est indiquée dans la brochure n° 335 de l'I.N.R.S., intitulée « Les mélanges explosifs ». Elle est de 4 % en volumes de sulfure d'hydrogène dans l'air. Cette information se trouve dans un tableau de plusieurs pages, avec en tête, une note : « Les caractéristiques d'inflammation des gaz et des vapeurs diffèrent selon les modes de leur détermination ». Par mesure de sécurité, on se tiendra donc toujours en dessous de la limite inférieure d'inflammabilité du sulfure d'hydrogène.

La limite inférieure d'explosivité est indiquée sur la fiche toxicologique n° 32 de l'I.N.R.S., intitulée « Hydrogène sulfuré » : 4,5 %.

Nous prenons par conséquent la limite inférieure d'inflammabilité 4 % pour le calcul qui suit.

Le volume de la salle étant de 144 m³, il faudrait un volume de sulfure d'hydrogène de $144 \times 4/100$, soit environ 5,76 m³ de ce gaz.

Nous calculons la masse de soufre nécessaire au départ pour obtenir finalement 5,76 m³ de sulfure d'hydrogène. Admettons que le volume molaire est de 25 litres à la température ordinaire.

Pour obtenir 25 l de H₂S, il faut utiliser 32 g de S,
pour obtenir 5,76 m³ de H₂S, il faut utiliser $32 \times 5,76/0,025$ g de S, soit environ 7,4 kg de soufre.

Il est exclu qu'un professeur utilise une pareille quantité de soufre, et encore plus de limaille de fer.

En admettant que plusieurs personnes fassent cette expérience dans la même salle, par exemple 12 groupes, la masse de soufre utilisée par chaque groupe serait 7,4/12 kg, soit environ 600 g de soufre par groupe.

Chaque groupe utiliserait également $600 \times 56/32$ g de limaille de fer, soit environ 1 kg.

Il est bien évident que personne, dans un collège ou un lycée, ne réalisera cette expérience avec des quantités aussi importantes des deux produits, soufre et fer.

En admettant que la pièce soit close, la concentration de l'atmosphère en sulfure d'hydrogène n'atteindra jamais la limite inférieure d'inflammabilité de ce produit, *a fortiori* sa limite inférieure d'explosivité.

Par conséquent, il n'y a pas de risque d'explosion de ce gaz mélangé à l'air de la salle.

Nous pouvons généraliser le mode de raisonnement employé ici.

Chaque fois qu'on utilise ou qu'on produit un gaz ou une vapeur inflammable, la question à se poser *en vue de la sécurité* est la suivante :

« LES QUANTITES DE PRODUITS UTILISEES, PAR UNE OU PLUSIEURS PERSONNES, PEUVENT-ELLES PROVOQUER LE DEGAGEMENT DE GAZ ET/OU DE VAPEURS INFLAMMABLES DANS DES QUANTITES TELLES QUE LA LIMITE INFERIEURE D'INFLAMMABILITE DE CES GAZ ET/OU VAPEURS PUISSE ETRE ATTEINTE DANS L'ATMOSPHERE DE LA SALLE ? »

Dans le cas particulier du sulfure d'hydrogène, compte tenu des conditions expérimentales réalisées dans les lycées et dans les collèges, la réponse est : NON.

**

Pour quelle raison, dans ces conditions, est-il recommandé p. 498 du B.U.P. n° 650 (janvier 1983) de SUPPRIMER LES FLAMMES dans la salle ?

Tout simplement parce qu'il est essentiel de faire acquérir aux élèves les réflexes indispensables, d'une manière générale, à leur propre sécurité chaque fois que l'occasion s'en présente. Il y en a une ici ; ce qui permet d'énoncer une règle fondamentale pour la prévention d'accident :

« TOUT DEGAGEMENT D'UN GAZ OU D'UNE VAPEUR INFLAMMABLE DOIT ETRE PRECEDE DE L'EXTINCTION DE TOUTES LES FLAMMES SE TROUVANT DANS LA SALLE. »

On supprime, de ce fait, l'apport d'énergie indispensable à l'inflammation du gaz ou de la vapeur ; du même coup, on supprime le risque éventuel d'explosion du mélange avec l'air de ce gaz ou de cette vapeur, comme nous l'avons expliqué précédemment.

*

Après avoir examiné l'éventualité de la formation d'un mélange explosible de sulfure d'hydrogène et d'air, nous passons à l'inflammation de ce même gaz dans l'air, à la sortie du tube à essais contenant un peu de sulfure de fer et d'acide chlorhydrique.

C'est une pratique courante qui a le très grand avantage de détruire ce gaz toxique au fur et à mesure de sa formation, ce qui permet d'éviter des intoxications aiguës. Rappelons pour mémoire que la valeur limite de concentration dans l'air est 10 ppm, ou 15 mg/m³.

Nous avons vu précédemment que la limite inférieure d'inflammabilité du sulfure d'hydrogène n'est pas atteinte dans l'ensemble de l'atmosphère d'une salle de classe.

Comment se fait-il, alors, qu'on puisse enflammer ce gaz à la sortie du tube à essais ?

Notons d'abord que l'inflammation est provoquée dans un volume restreint à la sortie du tube à essais, et parfois à l'intérieur de celui-ci.

Remarquons également que la flamme s'entretient d'elle-même, la réaction d'oxydation étant exothermique.

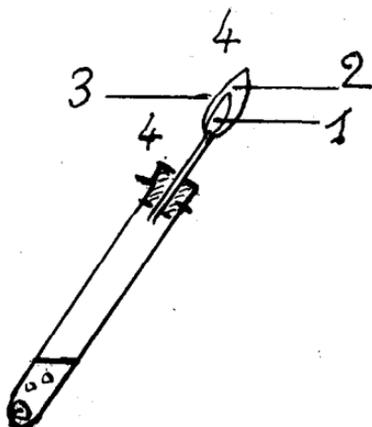
Précisons enfin que la réaction de l'acide sur le sulfure de fer fournit un courant gazeux, constamment renouvelé aussi longtemps que ces deux corps sont en présence. La flamme est donc alimentée par une arrivée continue de gaz inflammable. En outre, dès que la flamme est amorcée, il y a un échauffement de l'air environnant qui provoque un léger courant d'air par suite de la formation de gaz chauds qui montent au-dessus de la flamme. Ce qui provoque un appel d'air frais autour de l'orifice de sortie du tube à essais. Nous avons ainsi une arrivée d'air continue, donc d'oxygène.

On peut alors observer une flamme stable dans un certain volume contenant à la fois de l'air et du sulfure d'hydrogène.

Ce mélange est-il défini ? Sa composition est-elle connue ?

En toute rigueur : non.

Examinons maintenant la flamme d'un gaz combustible dans l'air. Nous observons plusieurs zones :



Zone 1 :

- immédiatement accolée à l'orifice de sortie du gaz ;
- relativement froide ;
- le pourcentage de gaz combustible est supérieur à sa limite supérieure d'inflammabilité en volume dans l'air (ou encore le pourcentage d'air est insuffisant pour qu'une flamme puisse exister).

Zone 2 :

- entoure la zone 1 ;
- très chaude ;
- le pourcentage de gaz est compris entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité dans l'air ;
- ce pourcentage est variable de la partie centrale jusqu'à la partie périphérique, de la partie inférieure à la partie supérieure de la flamme.

Zone 3 :

- constitue la bordure de la zone 2 ;
- chaude ;
- le pourcentage du gaz, mélangé à l'air, est descendu à la limite inférieure d'inflammabilité de ce gaz.

Zone 4 :

- autour de la zone 3 ;
- assez chaude pour provoquer des brûlures, sans flamme ;
- le pourcentage du gaz, mélangé à l'air, est inférieur à la limite inférieure d'inflammabilité en volume dans l'air (ou encore le pourcentage d'air est trop important pour qu'une flamme puisse exister) ;
- au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la zone 3, dans toutes les directions, ce pourcentage devient de plus en plus faible ;
- ce pourcentage n'est pas nul, il reste du gaz non brûlé dans l'atmosphère qui peut devenir toxique ; la ventilation est indispensable.

Le dessin précédent comporte un bouchon avec un tube à dégagement. Ceci parce qu'il peut arriver qu'on ne puisse pas obtenir une flamme stable à l'ouverture du tube à essais. On peut amorcer une flamme, mais celle-ci descend à l'intérieur du tube sur quelques centimètres et s'éteint.

Le volume de gaz obtenu par unité de temps se répartit sur toute la section du tube. Lorsque ce volume est relativement faible, le pourcentage de gaz, à la sortie du tube et à l'extérieur de celui-ci, est, en certains points, en dessous de la limite inférieure d'inflammabilité. D'où la descente de la flamme à l'intérieur du tube. Mais alors le pourcentage du gaz, à une certaine profondeur, dépasse la limite supérieure d'inflammabilité, d'où extinction de la flamme.

En utilisant un bouchon muni d'un tube à dégagement, on oblige le même volume de gaz que précédemment à sortir par un orifice étroit. Ce qui augmente très notablement le pourcentage du gaz par unité de volume. Dans un espace restreint, ce pourcentage est compris entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité. D'où l'établissement d'une flamme stable aussi longtemps que le courant gazeux est alimenté par la réaction du sulfure de fer avec l'acide chlorhydrique.

Rappelons ici les torchères des usines de distillation des pétroles. On enflamme, en dehors de la zone de distillation et de celle de stockage un jet de gaz sortant d'un tube relativement étroit. La combustion de ces produits inflammables non récupérés évite une pollution de l'atmosphère.

Dans l'article de M^{mes} DUBOC et MESMIN, publié dans ce même numéro du B.U.P., il est précisé d'opérer calmement, sans hâte, pour placer le bouchon dans l'ouverture du tube à essais. Ici encore, nous avons une mesure de sécurité.

En effet, lorsque le sulfure d'hydrogène commence à se former, le tube à essais est plein d'air. Le volume de gaz formé devient de plus en plus important et chasse l'air qui se trouvait, au début, dans le tube à essais.

A l'intérieur du tube à essais, on a successivement :

- un pourcentage de gaz inférieur à la limite inférieure d'inflammabilité ;
- un pourcentage de gaz compris entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité et qui augmente progressivement ;
- un pourcentage de gaz *supérieur à la limite supérieure d'inflammabilité*.

C'est dans cette dernière situation qu'on enflamme le gaz en toute sécurité à la sortie du tube à essais.

L'expérience montre que le temps nécessaire :

- pour remettre à sa place le tube à essais qui a servi à verser l'acide chlorhydrique,
- pour prendre le bouchon,
- pour l'introduire dans l'ouverture du tube à essais dans lequel se dégage le sulfure d'hydrogène,
- pour prendre une allumette et l'approcher de l'ouverture du tube à dégagement,

est suffisant pour que ce tube à essais soit purgé de l'air qu'il contenait au départ. Ce qui revient à dire que le pourcentage de sulfure d'hydrogène, à l'intérieur du tube à essais, est supérieur

à la limite supérieure d'inflammabilité de ce gaz. On a ainsi éliminé le risque d'explosion.

Une précaution à prendre : on utilise un tube à dégagement en verre ; au bout d'un certain temps, la fusion de sa partie terminale pourrait provoquer sa fermeture. Par conséquent, on ne laissera pas la flamme s'éteindre à l'ouverture sans enlever le bouchon du tube à essais. En effet, il ne faut jamais laisser un gaz se former, donc s'accumuler, dans un récipient clos sous peine d'explosion par excès de pression. Il pourrait alors se produire un accident par blessure et brûlure par des éclats de verre. On peut éviter cet inconvénient en utilisant un tube étroit en matériau réfractaire, par exemple un tuyau de pipe cassée.

L'obtention d'un dépôt de soufre sur une paroi froide avec laquelle on écrase la flamme du sulfure d'hydrogène est indiquée dans l'article de M^{mes} DUBOC et MESMIN déjà cité.

Remarquons que, dans ce cas, le pourcentage du sulfure d'hydrogène en mélange avec l'air dans la flamme est compris entre les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité : il y a toujours destruction du sulfure d'hydrogène, mais l'oxydation complète n'est pratiquement réalisée que pour l'hydrogène.

**

Nous pouvons, par conséquent, faire cette manipulation sans crainte d'explosion, ni d'inflammation non voulue : les quantités de sulfure d'hydrogène dégagées ne permettent pas d'atteindre la limite inférieure d'inflammabilité de ce produit dans l'atmosphère de la salle.

**

Naturellement les valeurs numériques utilisées dans cet article concernent uniquement le sulfure d'hydrogène.

Pour d'autres gaz et vapeurs inflammables, on cherchera les limites inférieure et supérieure d'inflammabilité dans les tables. Si la limite inférieure d'inflammabilité du produit concerné peut être atteinte dans l'atmosphère de la salle, il faudra prendre des précautions supplémentaires plus strictes.
