

Réactions chimiques & produits dangereux

La création de cette sous-rubrique dans la rubrique « Sécurité » doit être considérée comme la mise en place d'un lieu d'échange des expériences et des connaissances entre toutes les personnes appelées à manipuler des produits chimiques en différentes circonstances : laboratoires de recherches, ateliers de production, salles de travaux pratiques, etc.

Son existence, son contenu et sa périodicité dépendront de vos contributions.

Un triple objectif est assigné à cette rubrique :

- rappeler des consignes de sécurité peut-être élémentaires mais qui trop souvent sont négligées ;
- fournir des informations et des références sur des réactions ou des expériences dangereuses qui ont été réellement observées ;
- procurer des informations répertoriées dans la littérature sur la toxicité des produits chimiques couramment manipulés (solvants, réactifs...).

Afin de répondre à plusieurs demandes provenant surtout des laboratoires de recherche et des ingénieurs de sécurité, les prochaines notes seront consacrées à la neutralisation et à la destruction des déchets de faibles quantités de produits chimiques.

Si vous connaissez des techniques de neutralisation ou de destruction que vous avez testées et qui vous semblent bien adaptées pour être appliquées sans risques en laboratoire, adressez-les rapidement à *L'Actualité Chimique*. Nous incluerons vos contributions dans cette rubrique de sécurité qui ne peut se développer que grâce à votre aide et à vos suggestions.

André Picot

Note n° 8 : Explosion d'un ballon scellé contenant sous argon une phénylhydrazone en milieu méthanol-eau.

Note proposée par H. Janiaut*

Risques liés à la manipulation des ballons scellés

La manipulation en ballon scellé peut, comme dans le cas des ampoules scellées (note n° 7, *L'Actualité Chimique*, juin-juillet 1985, p. 71-72), entraîner la libération de gaz qui vont, par brusque augmentation de la pression intérieure, conduire à l'explosion du ballon.

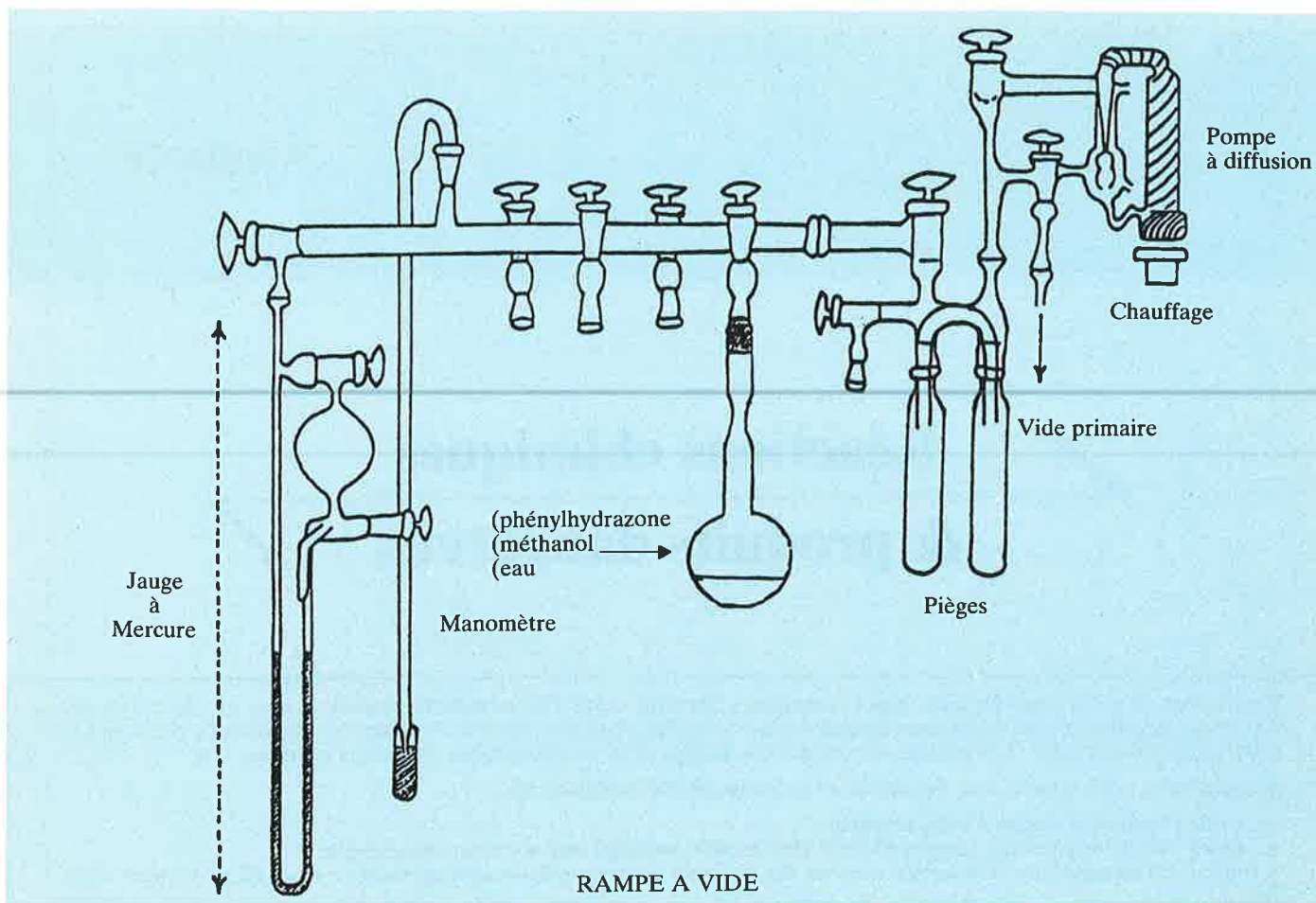
Description des explosions

Par deux fois, de violentes explosions se sont produites lors du réchauffage de ballons scellés contenant, sous atmosphère d'argon, des mélanges organiques.

Dans l'expérience décrite, le ballon scellé renfermait sous atmosphère d'argon une phénylhydrazone en solution dans un mélange méthanol-eau.

Note n° 7 : *L'Actualité Chimique*, Juin-Juillet 1985, p. 71-72.

* Ingénieur de sécurité, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, Gif-sur-Yvette.



Dans un ballon rodé de 50 cm³ sont introduits :

- 0,5 mg d'une phénylhydrazone
- 20 cm³ d'un mélange méthanol-eau (70/30 en volume)

Le ballon rodé est placé sur une rampe à vide comme indiqué sur la figure 1.

Les phases opératoires sont les suivantes :

1. Dégazage par vide statique partiel de la solution à température ambiante par l'intermédiaire d'une chambre à vide.
2. Congélation progressive de la solution en introduisant sous le ballon un dewar rempli d'azote liquide.
3. Réalisation d'un vide dynamique dans le ballon.
4. Entrée progressive de l'argon par un système de bulle à bulle (pression inférieure à 0,5 bar).
5. Réglage de la saturation en argon de la solution congelée.
6. Scellement du ballon sous azote liquide avec un chalumeau oxygène-propane.
7. Découplage du ballon de la rampe à vide.
8. Introduction du ballon dans un bécher.
9. Réchauffement progressif du ballon à la température ambiante.

L'accident est survenu lors du réchauffage, quelque 10 min après avoir découplé le ballon de la rampe à vide.

L'explosion a été d'une violence extrême : le ballon a été pulvérisé et le bécher a volé en éclats, projetant des morceaux dans tout le laboratoire.

L'opérateur, appelé par un de ses collègues, se retournait à l'instant même où se produisit l'explosion. Il a subi un grave traumatisme auditif et s'est trouvé en état de choc.

On peut imaginer les conséquences corporelles beaucoup plus graves qu'aurait subi l'opérateur, s'il avait fait face au ballon au moment de l'explosion.

Des cuves en verre épais, ainsi que des flacons de verre ont été gravés profondément par les éclats de verre.

Analyse des causes de l'explosion

Au cours de l'expérience, l'opérateur a signalé une difficulté pour établir la pression atmosphérique (P_A) lors de l'introduction de l'argon. Le scénario déductif suivant pourrait expliquer cet accident :

1. Difficulté de rétablir la P_A par l'argon.
2. Vitesse de passage de l'argon plus lente que prévue sur la solution congelée.
3. Liquéfaction partielle de l'argon dans le ballon.
4. Constance d'un vide partiel.
5. Augmentation du temps de passage de l'argon sur la solution congelée.
6. Scellement du col du ballon qui renferme la solution congelée et de l'argon liquide.
7. Réchauffement de la solution jusqu'à la température critique de l'argon (- 122,3 °C).
8. Montée de la pression à l'intérieur du ballon au moins au niveau de la pression critique de l'argon ($P_C = 48,3$ bars).
9. Explosion brutale du ballon qui ne peut résister qu'à une pression de 3 bars au maximum.

Un trop grand refroidissement du ballon - très vraisemblablement vers - 185/-186 °C (température de l'argon liquide) - a pro-

voqué une liquéfaction d'une partie de l'argon piégé dans le ballon.

Le temps de passage plus long qu'initialement prévu et la vitesse de passage plus lente de l'argon sur la solution congelée ont très certainement joué un rôle important sur le changement de phase (gaz-liquide) de l'argon.

Lors de la mise progressive à température ambiante du ballon, la température critique a été atteinte, ce qui a provoqué une pression importante à l'intérieur du ballon, puis son explosion.

Mesures de prévention

Les consignes de sécurité sont identiques à celles qui doivent être observées durant le travail avec des ampoules scellées. Il ne faut pas travailler seul et il est important de banaliser l'expérience et de prévenir ses collègues de la nature de la manipulation.

Dans la mesure du possible, il est préférable d'opérer sous une sorbonne. Le port de lunettes de protection munies de coquilles latérales est indispensable. L'utilisation d'un écran de protection en polycarbonate est fortement conseillé.

Dans le cas d'opération en ballon scellé, deux précautions sont à respecter scrupuleusement :

- avant de sceller le ballon, il est nécessaire de laisser réchauffer partiellement celui-ci jusqu'à la limite de la liquéfaction du solide congelé,
- après scellement, il faut impérativement réchauffer le ballon dans une sorbonne fermée avec en protection un écran en polycarbonate.

Bibliographie

Prudent Practices for Handling Hazardous Chemicals in Laboratories. *National Academy Press*, Washington, 1981, p. 83-84. La sécurité dans les laboratoires utilisant des substances chimiques.

CNPP, Paris, 1983, p. 202.

A. Picot et P. Grenouillet, La sécurité dans un laboratoire de chimie ou de biochimie, *CNRS*, Paris, 1985, p. 8.

technisciences



LIBRAIRIE INTERNATIONALE

103, rue La Fayette 75010 PARIS

TÉL. : (1) 42.85.50.44

CHIMIE



**INDUSTRIES
CHIMIQUES**



BIOLOGIE



PHARMACIE



INFORMATIQUE

*Tous ouvrages
français et étrangers*

*Abonnements
aux périodiques
de tous pays*

*Guides Dictionnaires
Annuaire*

**Sur simple demande,
service gratuit
de nos catalogues**

**Conditions spéciales
aux abonnés
de l'actualité chimique**