

Le tableau n° 8 donne la température d'inflammation selon Mallard et Lechatelier pour des mélanges gazeux d'hydrogène et de CO.

TABLEAU N° 8

Mélange	Température d'inflammation °C	Mélange	Température d'inflammation °C
$2H_2 + O_2$	555	$2CO + O_2$	650
$2H_2 + O_2 + 3N_2$	555	$2CO + O_2 + 3N_2$	650
$2H_2 + O_2 + 3H_2$	555	$2CO + O_2 + 3CO$	650
$2H_2 + O_2 + 3O_2$	530	$2CO + O_2 + 3O_2$	650
$2H_2 + O_2 + 3CO_2$	580	$2CO + O_2 + 3CO_2$	700

On voit d'après les valeurs de ce tableau que l'addition d'oxygène, d'azote ou de CO_2 au mélange équilibré $2 H_2 + O_2$

ou $2 CO + O_2$

ne modifie que très peu la valeur obtenue ; aussi Mallard et Lechatelier considéraient qu'un gaz combustible a une température d'inflammation qu'ils fixaient à $555^\circ C$ pour H_2

à $655^\circ C$ pour CO

et à $650^\circ C$ pour CH_4

La méthode du pyromètre a été reprise, par après, par bien d'autres expérimentateurs, entre autres par PRETTRE et LAFFITE opérant dans des récipients en verre Pyrex ou en silice ; ils ont obtenu des valeurs plus précises et ont trouvé que les variations de la température d'inflammation avec la composition sont en général inférieures à $100^\circ C$.

Mallard et Lechatelier avaient conclu de leurs expériences que :

"Il y a discontinuité entre les phénomènes de combustion lente et ceux de combustion vive, c'est-à-dire que pour des températures croissantes, la vitesse de la combustion lente ne va pas en croissant régulièrement jusqu'à devenir très grande et presque instantanée à la température d'inflammation proprement dite ;

cette vitesse reste au contraire toujours très faible au-dessous de la température d'inflammation et devient au contraire brusquement très considérable dès que cette température est atteinte".

A la suite de ces premiers travaux, on a longtemps cru que tout mélange gazeux inflammable à une température d'inflammation que le perfectionnement des méthodes de mesure aurait permis de déterminer avec une précision de plus en plus grande comme on détermine (un point de fusion

(ou une température d'abulition.

En effet, les études expérimentales ont montré que la température à laquelle un mélange gazeux entre en combustion vive dépend de sa composition ainsi que de la pression ; mais même pour une pression et une composition déterminées il ne peut y avoir une température d'inflammation bien définie, puisqu'on ne peut pas considérer la vitesse d'une réaction chimique comme rigoureusement nulle au-dessous d'une certaine température pour sauter à une valeur finie juste au-dessus de cette température.

En outre on a reconnu que le déclenchement de l'inflammation dépend de nombreux autres facteurs, comme les dimensions du récipient la nature des parois, le mode d'introduction des gaz dans le récipient etc... ; on peut donc pour un mélange gazeux donné, définir autant de températures d'inflammation qu'on imagine d'appareillages et de modes opératoires.

Il sera cependant intéressant, en vue d'application à la sécurité, de retenir les valeurs minimales auxquelles peut se produire l'inflammation.

Par la méthode du pyromètre, les gaz subissent l'influence plus ou moins importante d'une paroi, DIXON et COWARD imaginèrent la méthode des tubes concentriques dans laquelle le gaz combustible et le gaz comburant étaient séparément chauffés à la température de l'enceinte avant d'être mis en présence et de se mélanger (fig. 18).

Ils obtiennent les résultats reproduits au tableau n° 9 :

TABLEAU N° 9

Température d'inflammation selon DIXON et COWARD		
Gaz combustible	Température d'inflammation	
	dans l'O ₂ - °C	dans l'air °C
Hydrogène	580 - 590	580 - 590
Oxyde de carbone	637 - 658	644 - 658
Méthane	556 - 700	650 - 700

On voit que, si pour le CO la valeur trouvée par Dixon est la même que celle qui a été obtenue par Mallard et Lechatelier et par Prettre et Laffitte en revanche pour H₂ elle dépasse de 30° C celle de Mallard et Lechatelier et d'une centaine de degrés celle de Prettre et Laffitte.

En général, cette méthode des tubes concentriques donne, pour les températures d'inflammation, des valeurs plus élevées que la méthode du pyromètre.

La nature des parois joue un rôle important qui avait déjà été mise en évidence par les expériences faites par la méthode du pyromètre, dans des appareils en verre ou en porcelaine.

4.3. Retard à l'inflammation.

Dans leurs expériences, Mallard et Lechatelier avaient observé qu'avec des mélanges renfermant du CH_4 , un intervalle de temps pouvant atteindre 10 secondes s'écoulait entre le moment de l'introduction du mélange dans l'enceinte chauffée et celui de son explosion ; ce caractère des explosions homogènes des mélanges gazeux a reçu le nom de "retard à l'inflammation".

Les auteurs britanniques l'ont aussi appelé période de "pré-flamme".

Ce n'est autre chose que la "période d'induction de l'explosion" décrite plus haut.

Ce caractère est tout-à-fait général et constitue une caractéristique très importante de ces phénomènes d'inflammation.

L'étude du retard à l'inflammation du CH_4 fut reprise en 1913 par TAFFANEL et LEFLOCH qui obtinrent par la méthode du pyromètre les valeurs du Tableau n° 10.

TABLEAU N° 10

Retard à l'inflammation des mélanges de CH_4 - air en fonction de la température (TAFFANEL et LE FLOCH)						
Teneur en CH_4 %	T e m p é r a t u r e e n °C					
	700	750	800	900	950	1000
	s	s	s	s	s	s
12	(n.i)	4,08	1,73	0,30	0,19	0,00
10	(n.i)	1,43	1,12	0,33	0,27	0,014
8	0,92	0,83	0,68	0,24	0,06	0,00
6,5	1,35	0,98	0,72	0,19	0,01	0,00

Ces auteurs montrèrent aussi que les autres gaz combustibles ont un retard à l'inflammation, qui peut dépasser une minute avec des mélanges d'éthane et d'air ; ils établirent que la présence de vapeur d'eau est sans influence sur le retard à l'inflammation de ces hydrocarbures.

La vapeur de sulfure de carbone se prête particulièrement bien à des mesures du retard à l'inflammation ; DIXON a trouvé que lorsque le retard passe de 0,5 à 10 secondes, la température d'inflammation des mélanges de cette vapeur et d'air s'abaisse de 156° à 120° C. et que celle des mélanges de la même vapeur et d' O_2 s'abaisse de 132° à 107° C.

MAYLOR et WHEELER par la méthode de l'enceinte préalablement chauffée, ont déterminé, en fonction de la composition des mélanges de méthane et d'air, les températures d'inflammation correspondant à divers retards; ce qui permet de tracer à partir de leurs résultats le réseau des courbes de la fig. 19.

L'existence du phénomène de retard à l'inflammation a diverses conséquences :

- 1°) Quand on fait circuler un mélange gazeux explosif dans un tube chaud, la température de ce tube à laquelle il y a inflammation du mélange est d'autant plus basse que le débit de gaz est plus petit ; en effet, quand la vitesse du courant gazeux est trop forte le séjour du gaz dans le tube peut être inférieur au retard à l'inflammation à la température du tube;
- 2°) Les retards d'inflammation, assez élevés dans le cas du méthane, donnent une explication de ce fait, observé par DAVY, qu'une barre de fer rouge, à température bien supérieure à 650° , plongée dans un mélange de grisou et d'air, ne suffit pas à l'enflammer. MALLARD et LE CHATELIER expliquent que "la tranche gazeuse, immédiatement en contact avec la barre de fer, se met bien en équilibre de température avec elle ; mais par suite de son échauffement, elle diminue de densité, s'élève et va se mêler de nouveau au reste de la masse gazeuse qui la refroidit immédiatement.
La fraction de seconde pendant laquelle elle a été chauffée a été insuffisante pour provoquer son inflammation."
- 3°) une projection d'étincelles mécaniques (étincelles de meulage par exemple) dans un mélange gazeux explosif peut n'en pas provoquer l'inflammation, bien que la température de ces parcelles chaudes soit très élevée :
un volume élémentaire de gaz est traversé par l'étincelle en un temps trop court pour que l'explosion se déclenche.

De même quand on introduit dans un mélange explosif un corps solide chaud qu'on laisse immobile, il faut pour qu'il y ait inflammation que sa température soit bien plus élevée que celle que l'on détermine par les méthodes du pyromètre ou autres, car, au voisinage de ce corps chaud, des courants de convection dans le gaz font que celui-ci ne séjourne qu'un temps insuffisant au contact de la surface chaude, par exemple, COWARD et GUEST ont trouvé qu'un fil de nickel de quelques millimètres doit être à 1000° C au moins pour enflammer un mélange de méthane et d'air.

4.4. Influence de la pression et de divers autres facteurs.

La plupart des déterminations de température d'inflammation par la méthode du pyromètre ou autres ont été faites sous une pression égale à la pression atmosphérique ou moindre que celle-ci.

DIXON et collaborateurs ont réussi à montrer que la pression s'élevant de 0,13 à 7 bars, la température d'inflammation des mélanges de méthane et d'air, pour un retard de 2 secondes s'abaisse de 782°C à 633°C.

Tous les expérimentateurs trouvent, avec les mélanges étudiés, une diminution de la température d'inflammation quand la pression croît au-dessus de la pression atmosphérique.

4.5. L'inflammation par compression adiabatique.

Un gaz comprimé adiabatiquement s'échauffe, et l'élévation de température peut facilement atteindre une valeur telle que, si le gaz est explosif, il s'enflamme ; c'est ce qui a lieu dans certains moteurs à combustion interne.

NERST a pensé pouvoir déduire la température à laquelle s'enflamme un mélange à partir de la valeur minimale du rapport de compression qui produit l'inflammation.

Le phénomène étant considéré comme isentropique, il obéit à la loi de Poisson, et par conséquent quand on diminue le volume de V_1 à V_2 , la température passe de la valeur initiale T_1 à la valeur de T_2 selon la formule

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \quad (1)$$

γ étant le rapport des chaleurs spécifique du gaz considéré.

Le Tableau n° 11 suivant donne quelques valeurs de la température T_2 atteinte pour une valeur initiale $T_1 = 291$ K.

TABLEAU N° 11

Températures atteintes par compression isentropique selon la formule (1) pour $T_1 = 291$ K (18°C)				
Rapport γ des chaleurs spécifiques	Rapport de compression V_1 / V_2			
	5	10	15	20
1,66	570	1.060	1.460	1.820
1,40	280	460	590	690
1,30	200	310	380	430

Divers expérimentateurs ont soumis des mélanges explosifs à une compression rapide, dans des appareils plus ou moins élaborés ; celui de TAYLOR et collaborateurs réalise la compression en moins d'un centième de seconde.

Dans un phénomène aussi bref, le gaz n'a pas le temps d'échanger de la chaleur avec les parois au contact desquelles il se trouve et la compression est pratiquement adiabatique.

La méthode de compression adiabatique conduit à des températures d'inflammation moins élevées que la méthode du pyromètre la différence pouvant aller jusqu'à 300° C.

On peut d'ailleurs observer que les valeurs données par la méthode de la compression adiabatique sont relatives non à la pression atmosphérique, mais à la pression plus élevée (10 à 20 bars) qu'il a fallu atteindre pour échauffer le gaz.

La méthode se prête à l'étude des températures d'inflammation sous pression ; la fig. 20 fait apparaître pour les mélanges d'hydrogène et d'air l'effet combiné de la pression et du retard à l'inflammation.

L'échauffement dû à la compression adiabatique a été parfois la cause d'explosions accidentelles.

Voici un type d'accident dont on connaît plusieurs cas :

Pour mesurer la pression dans une bouteille renfermant un mélange gazeux on raccorde un manomètre (du type de Bourdon) à la sortie du robinet, puis on ouvre le robinet de la bouteille ; à ce moment du gaz à très haute pression vient refouler, dans le cul de sac du tube de Bourdon, l'air qui s'y trouve initialement à la pression atmosphérique ; si l'ouverture du robinet n'a pas été faite très lentement, l'échauffement est adiabatique malgré la paroi en métal du tube de Bourdon, et porte l'air ainsi que le métal à une température élevée ; si le gaz issu de la bouteille est explosif, il s'enflamme au contact du métal chaud et la flamme, se propageant par l'orifice du robinet (dont le canal a un diamètre de 3 mm en général) pénètre dans le sommet du récipient et se trouve alors dans un espace de grand diamètre, favorable à une propagation à grande vitesse.

Le même phénomène, avec comme conséquence possible l'amorçage d'un mélange explosif, peut avoir lieu dans un cul-de-sac quelconque d'une tuyauterie ou d'un appareil.

La compression est spécialement brève dans les espaces où l'admission du gaz sous pression est obtenue par la manoeuvre d'un robinet du type "quart de tour" ou par le fonctionnement d'une électro-vanne (vanne à solénoïde).

Pour éviter ces explosions déclenchées par une compression adiabatique, il convient d'observer les règles suivantes dans le chargement des gaz comprimés dans les bouteilles :

1°) les rampes, sur lesquelles les bouteilles à gaz sont raccordées, ne doivent pas se terminer par un cul-de-sac, mais elles doivent être coudées aux extrémités afin que le dernier raccordement soit directement sur l'extrémité de la rampe;

2°) les canalisations allant du compresseur aux rampes seront le plus possible exemptes de longueur dans lesquelles le gaz n'est pas en mouvement ;

3°) on doit toujours manoeuvrer très lentement les vannes placées entre une section à haute pression et une section à moindre pression, lorsque la différence de pression est importante;

4°) dans les manomètres, le canal traversant le bloc porteur du tube de Bourdon et du raccord d'admission, doit être de petit diamètre afin de limiter le débit du gaz et d'empêcher un effet de choc au fond du tube.

4.6. Températures d'inflammation des vapeurs de liquides combustibles

Les premières déterminations des températures d'inflammation de liquides remontent à 1913.

CONSTAM et SCHLAPER faisaient tomber une goutte de liquide à essayer dans un creuset métallique chauffé, dont la température était mesurée par un couple thermo-électrique et notaient s'il y a ou non inflammation.

HOLM faisait tomber le liquide sur une plaque de porcelaine chauffée ; c'est la méthode dite "par chute d'une goutte" qui a été reprise ensuite par de nombreux expérimentateurs.

Certains faisaient passer un lent courant d'air chaud (ou oxygène) dans le récipient chauffé d'autres opéraient dans une atmosphère au repos ; les appareils étaient assez divers quant à leurs formes et dimensions ; les valeurs obtenues sont fort dispersées.

Convaincue qu'il était nécessaire, si l'on veut obtenir des chiffres à peu près reproductibles, de normaliser tant l'appareillage que le mode opératoire, l'American Society for testing materials avait établi une norme à cet effet.

La question a été reprise par le Bureau of Mines et son appareil a été adopté avec de légères modifications par la norme américaine A.S.T.M.D. fig. 21.

Le récipient est un vase d'Erlenmeyer en Pyrex, de 200 cm³ de capacité entouré de pièces chauffées par des résistances électriques, le tout placé dans un massif isolant en matière réfractaire on injecte au moyen d'une seringue hypodermique une petite quantité (de l'ordre de 0,10 ml) du liquide à essayer et l'on observe, dans une pièce obscure, s'il apparaît une flamme ; l'essai est renouvelé à des températures différentes

(0,03 - 0,05... - 0,15 ... ml)

On retient pour température d'auto inflammation la plus basse des températures où l'inflammation a pu être observée.

Il ne faut pas perdre de vue quand on se sert de ces valeurs en vue d'un problème relatif à la sécurité que des valeurs un peu plus basses pourraient vraisemblablement être obtenues avec un appareillage et un mode opératoire différents.

4.7. Conséquences concernant la sécurité.

On est amené à se préoccuper des températures auxquelles un mélange gazeux explosif peut être porté ou de la température des surfaces qu'il peut rencontrer lorsqu'on doit faire réagir des gaz dans un réacteur ou que l'on fait passer ces gaz dans un échangeur de chaleur (échangeur tubulaire, ou appareil du type des récupérateurs) ou simplement lorsque des gaz ou vapeurs mis à l'air peuvent venir au contact de corps chauds.

Dans tout ce chapitre, on a pu voir à quel point la température à laquelle s'enflamme un mélange gazeux dépend de la façon dont il est porté à haute température et déjà en 1913 TAFFANEL avait noté que

"la température d'inflammation est une notion toute relative dépendant des conditions d'inflammation".

C'est donc à tort qu'on parle de la température d'auto-inflammation comme s'il s'agissait d'une propriété physique absolue de chaque corps se traduisant par une valeur numérique unique.

Le fait que beaucoup de tables de constantes et de données numériques reproduisent des valeurs de ces températures, sans indication de la méthode qui a permis de les obtenir, et les donnent en général avec 3 chiffres significatifs contribue à entretenir des idées très fausses au sujet de ces températures.

On risque de sérieux mécomptes si l'on utilise ces valeurs de la littérature chimique sans esprit critique.

Quand on a en vue des problèmes de sécurité, on ne retiendra une valeur que relativement à des conditions bien définies de ^{pression} ~~pression~~, de volume de l'appareil, de nature de paroi (métal poli/^{métal}rouillé) de vitesse d'écoulement de gaz etc...

Ceci dit la considération de ces valeurs peut rendre des services pour orienter une étude, ou bien si on est amené à remplacer un gaz par un autre gaz, dans un appareil donné fonctionnant dans des conditions données.

A cet égard, une table de valeurs numériques, obtenues par un même mode opératoire, pour des corps divers, peut rendre des services quand on veut comparer deux corps au point de vue de la facilité de leur inflammation. C'est dans cet esprit que JACKSON a publié les valeurs qu'il a déterminées pour une centaine d'hydrocarbures, en notant que, prise en valeur absolue "leur signification est douteuse"

La plupart des valeurs données plus bas pour les gaz et pour les vapeurs sont celles qui ont été publiées par le Bureau of Mines et obtenues pour les liquides avec un appareil qui ne diffère que peu de la norme américaine. Ces valeurs, qui sont relatives à la pression atmosphérique, ont été arrondies à la dizaine la plus proche.

5. Limites d'inflammabilité des mélanges gazeux explosifs.

5.1. Limites d'un gaz inflammable dans l'air.

5.1.1. Définition des limites d'inflammabilité.

Les mélanges d'un gaz combustible, non explosif lui-même, avec l'air ne sont susceptibles d'être enflammés que s'ils renferment une quantité suffisante de gaz combustible et une quantité suffisante d'oxygène ; un mélange trop pauvre ou trop riche peut bien être le siège d'une réaction de combustion localisée lorsqu'on y introduit une source de chaleur ; mais, si cette combustion donne lieu à une flamme celle-ci ne se propage pas de proche en proche dans toute la masse.

Lorsque, partant d'un mélange à faible teneur en gaz combustible, on augmente cette teneur un moment arrive où, si l'on enflamme le mélange en un de ses points la flamme se propage de proche en proche à tout l'ensemble ; un tel mélange est dit à la "limite inférieure d'inflammabilité".

Il existe de même "une limite supérieure" correspondant au mélange le plus riche en gaz combustible encore capable de propager la flamme.

Nous appellerons "intervalle d'inflammabilité" le domaine des compositions comprises entre les deux limites.

Les limites d'inflammabilité sont ordinairement exprimées par le pourcentage en volume du gaz explosif dans le mélange ; par exemple, l'hydrogène a pour limite inférieure 4% et pour limite supérieure 75% environ.

Un mélange renfermant plus de 75% d'H₂ ne propage pas la flamme en son sein, mais il peut brûler au contact de l'air extérieur parce qu'il se forme dans la zone où se mélangent cet air et le gaz un mélange à moins de 75% d'hydrogène ; la flamme que l'on obtient alors est une "flamme de diffusion" tandis que celle qui se propage dans un mélange compris dans l'intervalle d'inflammabilité est une flamme déflagrante de mélange préformé.

Un gaz combustible "auto-explosif" n'a pas besoin d'être additionné d'air pour qu'une flamme après qu'elle a été amorcée, puisse s'y propager ; un tel gaz a une limite supérieure d'inflammabilité égale à 100%.

Tous les mélanges de composition située entre les limites d'inflammabilité sont des mélanges explosifs quoique ceux de ces mélanges dont la composition est voisine de l'une ou de l'autre limite explosent de façon moins violente que ceux dont la composition en est éloignée ; mais la réaction dont les uns et les autres sont le siège est bien une réaction d'explosion. C'est pourquoi la connaissance des limites d'inflammabilité joue un rôle capital dans la prévention des explosions de mélanges gazeux.

Telles qu'elles viennent d'être définies ci-dessus les deux limites d'inflammabilité seraient pour un couple donné d'air et d'un gaz combustible, une propriété spécifique de ce combustible pouvant dépendre de la température et de la pression mais indépendante du volume gazeux considéré ou de la forme du récipient qui le renferme ou de la manière dont la flamme est amorcée en un point.

Il n'en est pas ainsi en réalité : les limites que l'on peut déterminer expérimentalement varient un peu selon l'appareillage utilisé selon les modalités opératoires, et selon de critère retenu pour affirmer qu'il y a bien propagation de la flamme ;

Notons que les limites d'inflammabilité avaient déjà été reconnues dans le cas du CH_4 - dès 1815 par Davy.

5.1.2. Modalités des déterminations expérimentales.

Les déterminations expérimentales des limites d'inflammabilité sont rarement effectuées dans de grandes capacités ; on met le plus souvent le mélange gazeux dans un tube dont une extrémité est ouverte, et on applique à cette extrémité une flamme ; la pression reste donc, pendant l'expérience, sensiblement constante et égale à la pression atmosphérique.

Le tube peut être horizontal ; il peut être vertical, et l'allumage peut se faire en haut ou en bas ; on a donc à considérer les propagations horizontales, ascendantes et descendantes ; l'expérience donne alors pour les limites des valeurs très légèrement différentes dans ces trois cas ; l'intervalle pour la propagation dans un volume indéfini n'est guère plus étendu, que celui que l'on observe dans un tube de diamètre compris entre 5 et 10 cm.

WHITE a fait l'étude systématique des limites de propagation ascendante, horizontale ou descendante, dans des tubes de verre de 2,5 de 5 et de 7,5 cm de diamètre pour une dizaine de gaz.

Le tableau n°12 donne quelques unes des valeurs de cet auteur pour les mélanges d'air et de CH_4 .

Tableau n°12.

Limite d'inflammabilité du CH_4 dans l'air selon WHITE.

diamètre du tube cm	propagation		
	ascendante	horizontale	descendante
2,5	5,80 - 13,20	6,20 - 12,90	6,30-12,80
5	5,40 - 14,25	5,65 - 13,95	6,12-13,25
7,5	5,35 - 14,85	5,40 - 13,95	5,95-13,35

On voit que la limite inférieure a sa plus faible valeur pour la propagation ascendante dans le tube de plus grand diamètre, ce sont les mêmes conditions qui permettent d'observer la valeur la plus grande de la limite supérieure. Il en est ainsi de façon à peu près générale avec tous les gaz.

Actuellement, on s'accorde généralement pour retenir pour valeurs des limites d'inflammabilité dans l'air, les résultats obtenus dans les conditions suivantes :

- l'appareil est un tube vertical de 5 à 8 cm de diamètre et 1m 50 de longueur au moins ;
- pendant l'expérience, le tube est ouvert à sa partie inférieure la température étant voisine de 20°C ;
- l'amorçage a lieu à la partie inférieure, avec une source d'énergie suffisante ;
- un mélange est considéré comme inflammable si, après s'être allumé, la flamme se propage jusqu'au sommet du tube.

Au laboratoire de Bundesanstalt für Materialprüfung (B.A.M.) les expérimentateurs opèrent dans un récipient clos sphérique, de 20 cm de diamètre et d'une capacité de 5,34 litres ; l'inflammation étant provoquée au centre par une étincelle entre deux électrodes ; ils notent l'élévation de pression qui suit l'amorçage, si elle dépasse 200 mm de Hg, ils la considèrent comme correspondant à une réaction déclenchée par l'étincelle et comme définissant la limite.

L'intervalle d'inflammabilité qu'ils déterminent par cette méthode est, en général, plus étendu que celui qui résulte du critère classique de propagation, comme le montre le tableau n°13.

Tableau n° 13.

Comparaison des limites inférieures obtenues au B.A.M. et classiquement.

Mélange	limite inférieure	
	selon B.A.M.	Selon critère classique
Oxyde d'éthylène air	2,80	3,6
Ethylène-oxygène	2,69	2,9

5.1.3. Influence de la température.

Comme on peut le prévoir, une élévation de la température initiale des mélanges abaisse la limite inférieure et élève la limite supérieure élargissant ainsi l'intervalle d'inflammabilité.

Les expériences de TAFFANEL et LE FLOCH sur un gaz naturel riche en méthane donnent les résultats suivants :

Température (°C)	20	175	237	312	555	690
limite inférieure	5,8	5,25	4,75	4,30	3,40	3,0

Les essais de MASON et WHEELER donnèrent les résultats suivants pour les limites du CH_4 dans l'air (propagation descendante)

Température (°C)	20	100	200	500	700
limite inférieure	6	5,45	5,05	3,65	3,25
limite supérieure	13,40	13,50	13,85	15,35	18,75

Sous la pression ordinaire, l'intervalle d'inflammabilité va donc en augmentant quand la température s'élève (fig.22) quand la température atteint une valeur suffisamment élevée, intervient la phénomène d'inflammation spontanée ; on ne peut plus dans cette zone de l'inflammation spontanée définir des limites d'inflammabilité puisque celles-ci sont relatives à la propagation d'une déflagration.

5.1.4. Propagation aux pressions inférieures à la pression atmosphérique.

STAVENHAGEN et SCHUCHARD ont montré que, dans un montage expérimental donné, lorsque la pression décroît les deux limites se rapprochent (fig.23) et se confondent pour une certaine pression qu'ils appellent "pression critique d'inflammation".

Au dessous de cette pression, les mélanges ne permettent plus la propagation d'une flamme quelle que soit leur composition.

Pour une pression donnée, par exemple 1 atm, (droite PP' fig. 24) il y a, dans un appareil donné, deux limites L_1 et L_2 des mélanges considérés, il y a également pour une composition donnée du mélange gazeux (droite CC') une pression p au dessous de laquelle la propagation d'une flamme n'est plus possible dans le mélange.

Mais supposons que la courbe en trait plein ayant été tracée avec des résultats expérimentaux obtenus dans un tube de 5 cm de diamètre on fasse les mêmes mesures dans un tube de 3 cm ; on sera conduit à une autre courbe (trait interrompu) à celle ci correspondront pour $P = 1$ atm, des limites de concentration peu différentes de L_1 et L_2 antérieurement déterminée ; mais aux faibles pressions les limites sont très différentes et finalement la "pression critique d'inflammation" de STAVENHAGEN et SCHUCHARD dépend à un degré notable, des dimensions du tube.

On ne peut donc pas considérer la pression critique d'inflammabilité comme une propriété caractéristique d'un couple donné d'un gaz combustible et d'un gaz comburant.

EN fait ce que l'on détermine dans les expériences dont il vient d'être question, ce sont les diamètres au dessous desquels une flamme ne peut plus se propager (distance de coïncement).

Il n'est pas impossible qu'à de très basses pressions (de l'ordre du millibar) on puisse faire se propager certaines flammes dans un grand récipient (tube de plusieurs décimètres de diamètre) si l'on emploie une source d'inflammation de grande surface.

5.1.5. Limites d'inflammabilité aux pressions supérieures à la pression atmosphérique.

PAYMAN et WHEELER ont établi que la pression variant de 1 à 10 atm, les limites d'inflammabilité subissent de petites variations.

A partir de 1927 BONE et ses collaborateurs d'une part BERNE et ses collaborateurs d'autre part entreprirent des recherches sur les variations des limites sous de très hautes pressions.

Quelques uns des résultats obtenus par BONE dans une bombe sphérique sont donnés au tableau n°14.

Tableau n°14.

Valeur des limites d'inflammabilité en fonction de la pression selon BONE			
Couple de gaz	Pressions		
	10 atm	50atm	124 atm
H ₂ - air	10,1 - 68,7	10,0 - 73,3	9,9 - 75,0
CH ₄ - air	5,9 - 17,2	5,7 - 29,5	5,7 - 45,5
CO - air	17,8 - 62,9	20,5 - 56,5	20,7 - 51,7

On doit observer que ces déterminations des limites sous pression ont été exécutées pratiquement en vase clos, dans lequel, au cours de la propagation de la flamme, la pression s'élève (elle peut selon le dispositif expérimental être multipliée par un facteur de 2 à 4) par conséquent, les valeurs de la pression dont il s'agit dans ce qui suit sont les pressions initiales au moment de l'inflammation.

Alors que pour l'hydrogène et le méthane, l'élévation de la pression élargit l'intervalle d'inflammabilité, mais en modifiant assez peu la limite inférieure, en revanche les limites des mélanges CO-air se rapprochent quand la pression augmente ; ce dernier point a été confirmé par BERL qui a opéré jusque 800 atm.

CHAPPUIS et PIGNOT ont étudié jusqu'à 50 bars les mélanges du gaz de ville de Paris et d'air : la limite supérieure passe de 19 à 56% (fig. 25).

La fig. 26 donne la variation de la limite supérieure du CH₄ entre 1 et 190 bars.

Récemment KENNEDY, SPOLAN et SCOTT ont étudié les variations des limites de l'éthane ainsi que du gaz naturel jusqu'à 70 bars dans une bombe en acier de 5 cm de diamètre intérieur pour la propagation ascendante :

Comme le montre la fig. 27 la limite inférieure de l'éthane décroît très légèrement (de 2,85 à 2,20%) tandis que la limite supérieure est repoussée de 12,3 à 51,5%.

Les opérateurs du Bureau of Mines Américain ont même constaté que, sous la pression de 700 bars, la limite inférieure du même gaz naturel qui est de 5% sous la pression atmosphérique s'abaisse à 2,3%, tandis que la limite supérieure passe de 14 à 64%.

On voit donc à quelle erreur, pouvant avoir des conséquences graves pour la sécurité, on s'exposerait en se servant des valeurs limites déterminées sous la pression atmosphérique pour les appliquer à des systèmes sous des pressions élevées.

Nous retiendrons principalement :

- a) que la limite inférieure ne subit un changement appréciable qu'aux très fortes pressions,
- b) que la limite supérieure subit une variation qui peut être très importante et qui est presque toujours une élévation aux pressions élevées ; pour le CO sec cependant, c'est une légère diminution que l'on observe dans l'intervalle compris entre la pression atmosphérique et 120 bars.

Quand un mélange gazeux est à une pression et une température plus élevée que celles des conditions ordinaires, les effets de l'augmentation de ces deux facteurs s'ajoutent.

De toute manière des variations inférieures à deux cm de Hg autour de la pression atmosphérique, ont un effet pratiquement négligeable, et quand on donne des valeurs relatives à la pression ordinaire il n'est pas nécessaire de préciser celle-ci.

5.1.6. Résultats concernant les limites dans l'air.

En vue de l'application à la sécurité, il convient d'utiliser les limites que l'on peut appeler classiques ou encore limites standard relatives à la propagation ascendante dans un tube de grand diamètre (5 cm au moins) et qui sont mesurées dans les conditions précisées au 5.1.2.

Le tableau n°15 donne les valeurs de ces limites d'inflammabilité dans l'air des gaz à la température et à la pression ordinaires (15 - 25°C et 1 atm).

On trouvera dans le tableau n°16 les valeurs concernant diverses vapeurs organiques.

La plupart des valeurs de ces tableaux sont celles qui ont été déterminées par JONES.

5.2. Mélanges divers comprenant des gaz combustibles.

5.2.1. Mélange de plusieurs gaz combustibles avec l'air.

Soit un mélange de gaz combustibles et d'air, dans lequel les gaz combustibles ayant pour limites respectives

$N, N', N'' \dots$

ont des pourcentages égaux à

$n, n', n'' \dots$, Le Chatelier a donné la règle suivante :

la limite d'inflammabilité du mélange complexe a lieu pour des pourcentages $n, n', \dots$ tels que

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} + \frac{n''}{N''} + \dots = 1 \quad (1).$$

Le Chatelier en donne la justification suivante :

" Il est à peu près évident que si on forme un mélange homogène par la réunion de deux mélanges ($G + \text{air}$) et ($G' + \text{air}$) on a un mélange qui propage la flamme quand l'un et l'autre mélanges initiaux propagent, et qui ne propage pas quand l'un et l'autre mélanges initiaux sont, soit tous deux au dessous de la limite inférieure soit tous deux au dessus de la limite supérieure ; il en résulte que le mélange dans lequel G et G' sont présents aux pourcentages n et n' tels que

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1$$

est la limite de propagation (inférieure ou supérieure selon que N et N' se rapportent aux limites individuelles inférieures ou supérieures)".

Ce raisonnement s'étend facilement à plusieurs gaz et convient à la formule (1).

La règle de Le Chatelier est assez bien vérifiée pour de nombreux mélanges et spécialement ceux des gaz combustibles ayant des propriétés chimiques semblables (hydrocarbures par exemple), elle peut encore être bien suivie dans le cas où les limites N et N' sont très différents.

Dans le cas où les gaz combustibles sont au nombre de deux, G et G' en mélange avec l'air on peut faire usage du diagramme triangulaire ; les mélanges limites, quand la loi de Le Chatelier s'applique, sont représentés par des segments de droite $I I'$ et $S S'$ délimitant un quadrilatère des mélanges explosifs (fig. 28).

5.2.2. Limites d'inflammabilité dans l'oxygène.

Les limites d'inflammabilité d'un gaz combustible dans l'oxygène présentent les caractères suivants :

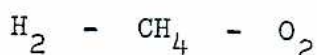
- 1°) la limite inférieure diffère très peu de la limite inférieure du même gaz dans l'air :

L'explication est simple : dans un mélange avec l'air à la limite inférieure, le comburant est en grand excès, et si dans ce mélange on remplace l'azote présent par un égal volume d'oxygène ce dernier ayant des propriétés physiques très voisines de celles de l'azote le mélange limite reste sensiblement un mélange limite.

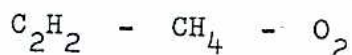
- 2°) La limite supérieure dans l'oxygène est bien plus élevée que la limite supérieure du même gaz dans l'air, ce qui se conçoit puisqu'un mélange à la limite supérieure est celui qui renferme tout juste assez de gaz comburant pour assurer la propagation.

- 3°) sous des pressions supérieures à la pression atmosphérique l'intervalle d'inflammabilité augmente ; c'est la limite supérieure qui est la plus modifiée.

- 4°) dans les mélanges renfermant deux gaz combustibles et O_2 la loi de Lechatelier est assez bien suivie comme c'est le cas pour des mélanges ternaires



mais elle ne l'est pas pour les mélanges



- 5°) beaucoup de gaz ou de vapeurs qui sont ininflammables dans l'air peuvent brûler avec l'oxygène pur ; et ont par conséquent des limites d'inflammabilité vis-à-vis de ce comburant.

On ne doit pas oublier que les solvants dits "ininflammables" sont ceux qui ne réagissent pas en mélange avec l'air.

5.2.3. Mélanges d'un gaz combustible, d'air et d'un gaz inerte.

L'intervalle d'inflammabilité d'un gaz combustible dans l'air est toujours moindre que celui du même gaz dans l'oxygène.

L'azote présent dans l'air et qui ne réagit pas chimiquement dans les combustions est donc à ce point de vue un diluant qui diminue les possibilités d'inflammation, comme d'ailleurs il abaisse les températures d'explosion et diminue les vitesses de déflagration des mélanges gazeux explosifs.

L'azote et les gaz rares qui se comportent de même sont appelés traditionnellement des gaz inertes, et si on les ajoute, à un taux suffisant, à un mélange gazeux explosif on peut obtenir un mélange ininflammable.

On étend cette appellation de gaz inertes à des gaz qui agissent sur les limites d'inflammabilité d'un combustible d'une façon analogue, bien qu'ils puissent participer, dans une certaine mesure, à des réactions chimiques avec le combustible.

Par exemple le CO_2 ; quand il est ajouté à un mélange riche H_2 - air la plus grande partie de ce gaz joue le rôle d'un simple diluant, mais une certaine fraction de ce gaz, en subissant la réaction du gaz à l'eau" $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ endothermique contribue aussi à abaisser la température donc à diminuer l'aptitude à la propagation de la flamme.

Des vapeurs incombustibles et dont la décomposition par la chaleur est endothermique, comme le tétrachlorure de carbone sont aussi des gaz inertes.

Représentation.

Prenons l'exemple des mélanges CO - air - N_2 qui ont fait l'objet de recherches précises, sous la pression d'une atmosphère à la température ordinaire (20 - 25°C), sur un diagramme rectangulaire, portons en abscisses les pourcentages d'azote et en ordonnées ceux du CO (fig.29) les points L_1 et L_2 d'ordonnée 12,5 et 74 représentent les limites dans l'air ; avec 30% d'azote les limites sont 12,6 et 42,5 et sont représentées par les points P et Q.

L'ensemble des points représentatifs de tous ces mélanges à la limite d'inflammabilité forme une courbe constituée de deux portions presque rectilignes, raccordées par un "nez" dont le bout a pour coordonnées 57% d'azote et 15% de CO , (le pourcentage d'air étant le complément à 100, c'est-à-dire 27%). Aucun mélange d'air, de CO et d'azote renfermant plus de 57% d'azote additionnel n'est inflammable.

Dans le triangle rectangle considéré, l'intérieur de la courbe est l'ensemble des compositions pour lesquelles il peut y avoir propagation de la flamme c'est le domaine explosif la partie extérieure à la courbe représente des mélanges qui ne propagent pas la flamme.

Si au lieu d'utiliser un diagramme rectangulaire, on porte les limites sur un diagramme triangulaire équilatéral, la courbe limitant le domaine explosif est encore formée de deux portions rectilignes raccordées par un petit arc fig. 30.

COWARD et JONES ont souvent employé un autre mode de représentation qui, pour certaines applications, est commode ; ils portent en abscisses non les pourcentages du gaz inerte entrant dans le mélange mais les pourcentages de ce gaz inerte dans l'ensemble formé par la somme du gaz inerte et du comburant qu'ils appellent l'atmosphère initiale. L'allure du diagramme obtenu est reproduite fig. 31..