

# QUELQUES RECHERCHES SUR LE GRISOU<sup>(1)</sup>

PAR

**M. Enrique HAUSER**Professeur agrégé au laboratoire de l'Ecole des Mines,  
Secrétaire de la Commission du grisou.—  
COMPTÉ-RENDU PAR L. DENOEL

Ingénieur principal des mines, à Bruxelles.

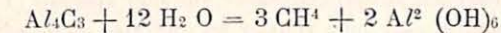
M. le professeur Hauser a entrepris de donner quelques conférences de vulgarisation à l'Ecole des mines de Madrid, sur la question du grisou; il s'est attaché à réunir les faits connus d'après les observations et expériences les plus importantes et les plus concordantes, en y ajoutant les résultats de quelques recherches personnelles.

Ces dernières ont pour objet : a) La préparation artificielle du méthane; b) le retard à l'inflammation; c) l'inflammation du grisou par les fils portés à l'incandescence et les limites d'inflammabilité de certains mélanges gazeux. Nous extrayons du travail de M. Hauser, les passages qui ont trait à ces questions, en négligeant le rappel des propriétés du grisou que l'on trouve dans les divers traités classiques.

L'auteur estime que le grisou naturel étant souvent difficile à trouver en quantité suffisante pour des expériences suivies, les sources de grisou comme celles dont disposent les stations de Schalke et de Frameries, par exemple, étant en effet exceptionnelles, il convient d'opérer dans les laboratoires, en premier lieu, sur du méthane pur, sauf à renouveler ensuite les essais avec des mélanges en proportions variables d'autres gaz, tels que l'hydrogène ou l'éthylène, et à rechercher dans quelle mesure ces mélanges augmentent le degré d'inflammation du grisou.

(1) *El grisou en las minas de carbon, Madrid, Revista Minera*, 8, 16 et 24 juin 1907.

Le procédé qu'il préconise pour la préparation du méthane repose sur la réaction de l'eau et du carbure d'aluminium :



Le gaz obtenu est pur pour autant que le carbure employé le soit. Mais le produit commercial, vendu sous le nom de carbure d'aluminium pur, est très coûteux (400 francs le kilogramme), et si son prix n'est pas un obstacle pour des essais de laboratoire en petit, il le deviendrait dans le cas où il faudrait préparer le  $CH_4$  pour une galerie d'expériences pour les explosifs, par exemple, chaque essai exigeant 800 litres de grisou et partant 1,600 grammes de carbure d'aluminium. En outre, le carbure pur, de texture cristalline, est attaqué très lentement, même à chaud, à moins qu'il n'ait été porphyrisé au préalable. Le carbure commercial ordinaire est beaucoup plus poreux et les impuretés le rendent facilement attaquant; il ne coûte que fr. 3-30 le kilogramme, soit 120 fois moins que le carbure pur, et le rendement en grisou est loin de décroître dans des proportions comparables. Pour ces raisons, M. le professeur Hauser s'est occupé spécialement de la purification du gaz obtenu avec le carbure commercial et il compte publier sur cette question une note spéciale.

Il suffit de savoir, pour le moment, que la principale impureté, insoluble dans l'eau, est l'hydrogène.

La préparation du  $CH_4$  par voie humide a pour avantage comparativement au procédé par voie sèche, d'être plus facile comme mode opératoire, et de donner un gaz de composition plus constante.

L'appareil à employer consiste en un gazomètre de cristal (fig. 1), dont le fond communique par un tube à robinet avec le matras dans lequel se produit la réaction. En employant un tube court et le dispositif figuré, on peut obtenir dès le début un gaz privé d'air.

La cuve du gazomètre est supportée sur un trépied, et le matras peut au besoin être chauffé si l'on veut activer l'opération; la cloche à gaz n'a pas de contrepoids, et la pression dépend de la hauteur d'eau dans la cuve extérieure.

L'analyse des gaz obtenus par ce procédé avec le carbure pur a donné :

Méthane . . . . .	95.30
Acétylène . . . . .	traces.
Oxygène . . . . .	0.47
Azote (par différence) . . .	4.23



Cette analyse a été faite à l'eudiomètre et elle comporte les réserves que connaissent tous les expérimentateurs au sujet de l'exactitude du procédé. L'auteur a d'ailleurs consacré une note spéciale (1) aux précautions à prendre pour bien réussir les analyses eudiométriques. Il fait ressortir l'influence des proportions de gaz combustible et d'oxy-

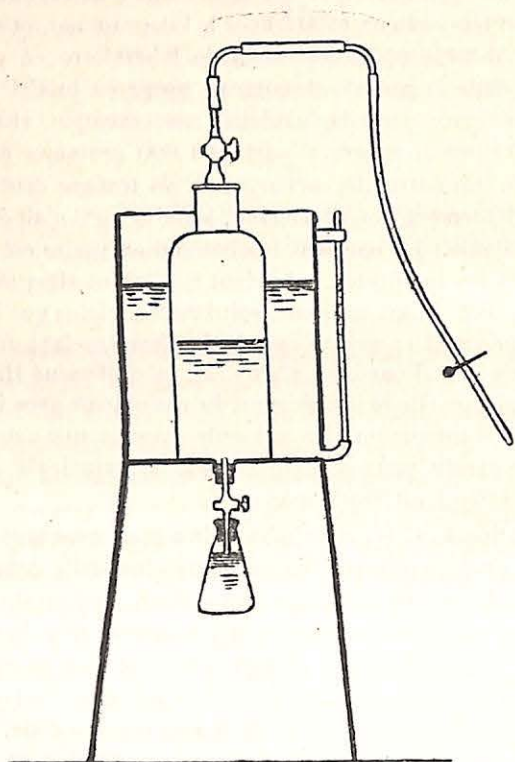


FIG. 1.

gène dans le mélange explosif, la possibilité de l'oxydation de l'azote suivant diverses réactions d'où naissent des condensations et l'absorption des produits nitreux par l'eau et la potasse, phénomènes d'intensité très variable suivant les conditions de l'expérience et qui peuvent erronément faire conclure à la présence de l'hydrogène libre

(1) *Revista Minera*, 8 et 16 août 1907

dans le grisou. Une autre cause d'erreur provient de l'oxydation du mercure au moment de l'explosion; elle est appréciable, tout au moins avec l'appareil à explosion de Hempel, dans lequel la surface de contact du mercure avec le gaz est assez grande.

Pour donner une idée des erreurs dont peuvent être affectés les résultats, l'auteur cite deux exemples d'analyses faites sur du grisou contenant 94 % de  $\text{CH}_4$ , le reste étant constitué d'azote et d'oxygène. Dans le premier cas, avec addition d'oxygène, on pouvait conclure à la présence d'hydrogène libre en proportion assez forte pour donner le total inadmissible de 110 %; dans l'autre cas, en diluant le grisou simplement dans l'air, on aurait conclu à un mélange de 91 % de méthane et de 7 % d'hydrogène.

Entre autres précautions concernant le mode opératoire, on évite ces erreurs en n'admettant qu'un léger excès d'air, 3 à 5 %, dans le mélange détonant et en prenant soin de ne provoquer l'explosion qu'après avoir abaissé de  $1/5$  environ la pression des gaz. Enfin on pourrait employer l'eau salée au lieu du mercure.

« Il ne suffit pas, ajoute M. Hauser, de posséder un gaz pur pour se trouver dans des conditions comparables à celles de la mine, car si nous tenons compte que tout gaz récemment préparé peut avoir une affinité chimique plus grande, correspondant à ce qu'on appelait autrefois l'état naissant, et que l'on interprète actuellement par l'ionisation, nous comprendrons facilement que si nous prenons la précaution de faire perdre au gaz cet état possible, en le préparant quelque temps avant de l'utiliser, pour ainsi dire, en le laissant vieillir, nous pourrions avoir un gaz présentant les mêmes propriétés que le grisou qui se dégage dans les mines de houille et qui n'est pas de formation récente comme celui des fumeroles des volcans ou le gaz des marais. En opérant avec du gaz préparé depuis quelques jours, j'ai pu obtenir des résultats comparables et la répétition des mêmes essais.

» En travaillant dans ces conditions, la présence de quelques centièmes d'hydrogène dans le grisou ne lui fait pas perdre sa propriété caractéristique du retard à l'inflammation, ce que l'on vérifie facilement par la fusion de conducteurs métalliques minces au sein de mélanges explosifs préparés avec ce gaz. Néanmoins, comme les pressentiments n'ont aucune valeur dans la science expérimentale, j'ai comparé les propriétés du grisou tiré du carbure d'aluminium que j'ai étudié en premier lieu avec celle du grisou naturel, provenant des mines d'Aller, et que M. l'Ingénieur D.-M. Rubiera a eu l'obligeance de me procurer. »



L'analyse de ce grisou lavé a donné :

Méthane . . . . .	85.5
Oxygène . . . . .	0.62
Azote . . . . .	13.88

100.00 »

b) En ce qui concerne le retard à l'inflammation, après avoir exposé les travaux de Mallard et Le Chatelier, M. Hauser conclut ainsi : « La raison scientifique du retard à l'inflammation doit être cherchée, à mon avis, du moins en partie, dans le fait que le méthane est un gaz exothermique qui exige pour sa dissociation 22.1 calories par poids moléculaire et qui ne brûle qu'après être dissocié. Il doit emprunter ces calories à la combustion d'une partie du gaz préalablement enflammé; pour fixer les idées, nous dirons que la dissociation de 100 litres de méthane exige une quantité de chaleur produite par la combustion de 32 litres d'hydrogène. Si ceci est exact, un mélange de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2$  contenant 25 % de ce dernier devrait s'enflammer sans retard. Les essais que j'ai faits, appliquant la source de chaleur en un seul point, ont montré que la quantité d'hydrogène nécessaire est de 7.3 % plus élevée. »

c) Les essais sur l'inflammation du grisou par les fils incandescents, notamment ceux dont MM. Couriot et Meunier ont conclu, contrairement aux autres expérimentateurs, que le grisou naturel n'était pas inflammable par les filaments portés au rouge, ont donné lieu à de vives discussions. C'est ce qui a engagé M. Hauser à quelques recherches sur cette intéressante question. En employant tantôt du grisou pur tiré du carbure d'aluminium, tantôt du grisou naturel, et du courant continu fourni par deux accumulateurs Dinin, placés tout à proximité du filament pour éviter les effets d'induction, il a obtenu les résultats suivants :

1° Des fils de ferronickel, de 0.3 millimètre de diamètre, n'ont pas enflammé les mélanges les plus sensibles du grisou artificiel pur, pas plus avec fusion que sans fusion ;

2° Avec un fil de platine de 0.5 millimètre de diamètre, chauffé progressivement jusqu'au rouge, l'inflammation du mélange à 7 ou 7.5 % de grisou naturel a été obtenue six fois sans aucun raté et sans fusion du fil, lequel brillait d'un vif éclat au moment où allait se produire l'explosion. Avec des fils de platine de 0.2 millimètre de diamètre et du grisou naturel, il y a eu deux inflammations sur trois essais ;

3° Avec des fils de fer doux de 0.9 millimètre de diamètre, les résultats obtenus sont très intéressants. En effet, en employant un fil rectiligne, horizontal ou incliné, ou bien un fil incurvé tantôt vers le haut, tantôt vers le bas, le grisou naturel à 7.2 à 7.5 % s'est enflammé 6 fois sur 17 essais, soit dans le tiers des cas; le fil ne fondait pas dans les cas d'inflammation, et fondait dans le cas contraire.

Par contre, en employant un fil incliné avec une spire au milieu, il y a eu cinq inflammations sur autant d'essais et sans fusion du fil.

Dans trois de ces essais, le fil a été employé trois fois de suite, et dans un quatrième essai, le fil tordu en spirale a enflammé un mélange qui avait résisté à un fil droit chauffé jusqu'à la fusion.

L'explication que M. Hauser donne de ces faits, est la suivante :

Il s'agit ici d'un fil relativement gros, dont la partie centrale doit avoir une température plus élevée que la superficie, laquelle se couvre rapidement d'une couche d'oxyde de fer fondu. Ceci posé, s'il existe un point de plus grande cohésion où puisse se réunir cet oxyde en forme de perle ou de boule, le noyau du fil métallique venant rapidement à être mis à nu, se volatilise et s'oxydant à l'état de vapeur, produit une flamme qui enflamme le grisou. Le même phénomène se produit avec un fil de fer galvanisé porté à la température de volatilisation du zinc, laquelle est de 671°, donc plus basse que celle de fusion du fer doux (1600°);

4° Comme vérification des expériences précédentes, d'autres encore ont été faites avec du fil d'acier de 0.6 millimètre de diamètre, avec du grisou artificiel pur, sans obtenir d'inflammation dans quatre essais avec fil droit horizontal de 15 millimètres de longueur, tandis qu'il y a eu inflammation par un fil de 25 millimètres de longueur, incurvé vers le haut. Avec un fil oblique enroulé en trois spires, deux essais ont été suivis d'explosion, et dans un de ces cas, le même mélange gazeux avait déjà servi trois fois de suite à des essais jusqu'à fusion d'un fil droit horizontal, de 15 millimètres de longueur. Cette dernière expérience a été répétée avec le même résultat dans le grisou naturel.

Les résultats ne peuvent être plus concluants, et si la flamme ou l'étincelle électrique sont les moyens les plus sûrs pour produire l'inflammation du grisou, les fils incandescents peuvent également la produire sans intervention de flamme, à condition qu'ils ne se fondent pas en moins de temps que ne dure le retard à l'inflammation du grisou.



L'appareil qu'emploie l'auteur pour ces essais d'inflammation consiste en un gros tube cylindrique de cristal (fig. 2), placé sur une cuve d'eau et fermé à sa partie supérieure par un bouchon de caoutchouc à trois ouvertures; celle du centre, traversée par un tube à robinet, sert à introduire les mélanges gazeux, et les deux autres donnent passages à des tubes de cristal terminés vers le bas par deux pointes métalliques.

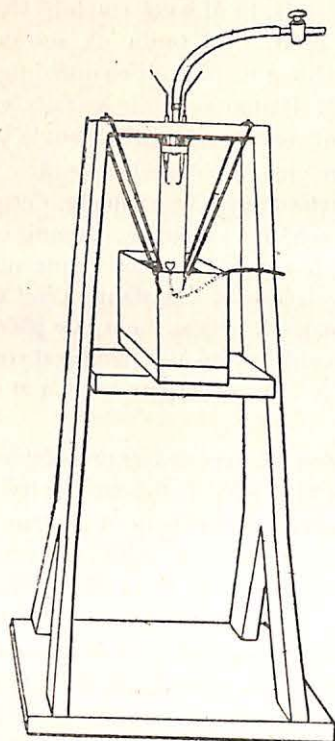


FIG. 2.

La connexion entre ces pointes métalliques et les conducteurs du circuit extérieur qui pénètrent dans ces tubes se fait par l'intermédiaire d'une goutte de mercure. On peut entre ces pointes faire jaillir une étincelle électrique, et en retirant plus ou moins les deux petits tubes, on les amène à la hauteur voulue; pour plus de facilité, on peut employer deux paires de pointes placées l'une vers le haut,

l'autre vers le bas de l'éprouvette. L'auteur se sert de pointes de platine ou plus généralement de pointes de laiton, et pour produire l'étincelle, d'une bobine à fil secondaire assez gros avec un interrupteur Wehnelt.

Pour vérifier l'inflammabilité par les conducteurs incandescents, on introduit dans la partie inférieure de l'éprouvette et à travers l'eau, un câble courbé, formé de deux conducteurs dûment isolés dont les bouts se séparent en formant une petite fourche, et sur les extrémités desquels se place le fil que l'on veut porter au rouge par le passage du courant électrique. Tout le système est relié par des tirants en fil de fer à un solide support en bois.

d) Les expériences sur les limites d'inflammabilité des mélanges de grisou et d'air ont donné des chiffres assez différents suivant les différents opérateurs, la limite inférieure variant entre 4.5 % et 7.7 %, la limite supérieure, entre 11 et 16.7 %. Ces divergences peuvent provenir des conditions des expériences, savoir la manière d'allumer le grisou et la disposition de la chambre d'explosion, ainsi que de la composition du gaz. Après avoir discuté, à ces points de vue, les chiffres donnés par Mallard et Le Chatelier, Clowes et d'autres, M. Hauser rapporte qu'il a opéré successivement avec la burette Le Chatelier, et en allumant le grisou par le haut, avec une éprouvette cylindrique de 25 millimètres de diamètre, en allumant par le bas avec une flamme, et enfin, avec l'appareil décrit ci-dessus, en faisant jaillir une étincelle électrique dans le bas. Le gaz employé était le méthane fabriqué avec le carbure d'aluminium pur, et dont la composition a été donnée au § a ci-dessus; la limite supérieure d'inflammabilité a été trouvée respectivement de 12.75, 12.75, 12.65 %, chiffres on ne peut plus concordants. Au-dessus de cette valeur, on n'obtient plus que des inflammations localisées ou de petites explosions au voisinage de la flamme ou de l'étincelle électrique, bien entendu, à la pression atmosphérique.

L'auteur distingue donc dans le mélange de grisou et d'air, six points singuliers :

- |   |               |
|---|---------------|
| 1° La limite inférieure d'inflammabilité . . . . .  | 5 %           |
| 2° La limite inférieure d'explosibilité au repos ou de l'inflammabilité par le haut . . . . . | 6.05 %        |
| 3° Le point de plus grande inflammabilité . . . . .   | 6.7 %         |
| 4° Le point d'énergie maximum de l'explosion . . . . .  | 9.4 %         |
| 5° Le maximum de vitesse de propagation . . . . .   | 10.9 à 12.2 % |
| 6° La limite supérieure d'inflammabilité . . . . .  | 12.75 %       |



Tous ces résultats se rapportent à des expériences faites à la pression ordinaire et avec du gaz en repos. Si la pression diminue, les mélanges de grisou se montrent moins inflammables; ainsi le mélange à 7 % cesse de l'être par l'action d'une forte étincelle électrique, à la pression de 520 millimètres de mercure. Par contre, par une augmentation de pression ou l'agitation du milieu, le champ d'inflammabilité du grisou s'étend notablement.

Les expériences sur le grisou contenant d'autres gaz inflammables que le méthane présentent un grand intérêt au point de vue de ce qu'on a appelé le *grisou vif*. Les gaz qui se présentent accidentellement dans le grisou sont l'éthane, l'éthylène et l'hydrogène. La présence de ce dernier a été contestée par M. Le Chatelier, tout au moins dans le grisou qui se dégage des couches de houille; les analyses de Schlœsing, sur du grisou provenant d'un grand nombre de houillères françaises (1), ont confirmé cette manière de voir. Par contre, on peut citer à l'appui de l'opinion contraire, les analyses du gaz prélevé au puits n° 1 du charbonnage de Beaulieusart, à la suite d'une explosion attribuée à une étincelle jaillissant au choc d'un outil, et dont on trouvera la relation dans le rapport semestriel de M. l'Ingénieur en chef Delacuvellerie, reproduite dans la présente livraison des *Annales des Mines de Belgique*.

Aucun des gaz cités comme accompagnant le méthane dans le grisou ne possède la propriété du retard à l'inflammation, circonstance dont M. Hauser a tiré parti pour étudier leur influence sur le grisou, en préparant des mélanges en proportions diverses et en cherchant à les enflammer par des filaments incandescents d'un diamètre tel qu'ils soient incapables d'enflammer le méthane seul.

Partant de cette constatation que les mélanges les plus oxygénés sont aussi les plus faciles à enflammer, l'auteur a cherché à maintenir les mélanges au voisinage de la limite inférieure d'inflammabilité sans toutefois l'atteindre, et il a obtenu les résultats suivants qui demandent confirmation, mais qui donnent cependant une idée de l'influence de divers gaz sur le grisou :

1° Ethane, limite d'inflammabilité 3.9 %; il a fallu 4.5 de ce gaz pour 1.82 de méthane, pour arriver à l'inflammation par un fil de ferro-nickel de 0.3 millimètre de diamètre. Dans ce cas, le volume relatif de l'éthane rapporté au total des deux gaz combustibles est de 66 %;

(1) *Annales des Mines*, 1897.

2° Ethylène, limite d'inflammabilité 3.6, inflammation (dans les mêmes conditions) du mélange de 4 d'éthylène et 2.85 de méthane, c'est-à-dire que la proportion du premier était de 58.5 % du total des gaz combustibles;

3° Gaz d'éclairage, limite d'inflammabilité 8.5, inflammation du mélange à 4.5 de grisou pour 5 de gaz, soit une proportion de ce dernier de 54 %;

4° Hydrogène, 6.1 de grisou et 2.9 d'hydrogène constituent le mélange inflammable, c'est-à-dire que l'hydrogène représente 32.3 % des gaz combustibles.

On voit par là quelle grande quantité de gaz étranger est nécessaire pour faire perdre au grisou la propriété du retard à l'inflammation. Cela n'empêche pas qu'une quantité relativement moindre de ces mêmes gaz n'étende les limites d'inflammabilité des mélanges grisouteux si la proportion absolue en est suffisante pour qu'ils constituent par eux-mêmes un mélange explosif, lequel agit comme une mèche pour propager l'explosion dans le grisou. D'autre part, il est intéressant de remarquer que le méthane se comporte ici comme une véritable paraffine pour diminuer la sensibilité des matières inflammables, à l'instar de ce qui a lieu dans le coton poudre imprégné de paraffine qui exige pour détoner une capsule plus forte qu'à l'état sec.

Dans ces expériences, le gaz d'éclairage provenait de la canalisation; l'hydrogène avait été préparé la veille, l'éthylène et l'éthane étaient préparés depuis quelques jours. Les chiffres renseignés doivent s'entendre des gaz purs; ils ont été déterminés par l'analyse ou par les limites d'inflammabilité. La préparation n'exige d'autre précaution que d'éviter le mélange avec l'air.

Tels sont, à titre documentaire, les passages les plus intéressants de cette publication. Avant de se prononcer sur certains aperçus et explications théoriques, il convient d'attendre les résultats des recherches que poursuit l'auteur et qui feront l'objet de nouvelles conférences. On ne peut que féliciter M. le Professeur Hauser d'avoir entrepris cette campagne contre le grisou, qui indépendamment de son utilité incontestable pour le public spécial auquel il s'adresse, sera suivie avec intérêt par tous ceux qui s'occupent de la question.