



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2000/10
3 avril 2000

FRANÇAIS
Original : ANGLAIS

COMITÉ D'EXPERTS EN MATIÈRE DE TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES

Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses
(Dix-huitième session,
Genève, 3-14 juillet 2000,
point 5 a) de l'ordre du jour)

**PROJETS D'AMENDEMENTS DIVERS AU RÈGLEMENT TYPE
SUR LE TRANSPORT DES MARCHANDISES DANGEREUSES**

Inscription et classement (division 5.2)

Transport en citernes d'acide peroxyacétique à 41 % avec de l'eau

**Communication de l'observateur de la Finlande et du Conseil européen
de l'industrie chimique (CEFIC)**

1. INTRODUCTION

Jusqu'à maintenant, le transport en citernes de l'acide peroxyacétique à 41 % avec de l'eau a été admis par autorisation spéciale de l'autorité compétente. Afin de faciliter une application plus large de cette pratique, la Finlande a présenté des propositions au Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses. À la seizième session de celui-ci, ces propositions, figurant dans les documents ST/SG/AC.10/1998/56 et ST/SG/AC.10/C.3/1998/56 ont été discutées. À la lumière des discussions, il est apparu que certaines des conditions à prescrire pour le transport mondial en citernes d'acide peroxyacétique à 41 % avec de l'eau avaient besoin d'être encore étudiées et précisées. La Finlande, ainsi que le CEFIC, ont fait savoir qu'ils faisaient exécuter des programmes d'essais sur la stabilité thermique afin de déterminer les conditions de transport à appliquer. Il a été annoncé que la Finlande et le CEFIC soumettraient une nouvelle proposition commune sur le transport de cette matière.

Il est proposé d'inscrire ce produit sous une rubrique individuelle dans le tableau des peroxydes organiques, étant donné que l'acide peroxyacétique distillé en concentration allant jusqu'à 41 % a pour une très grande partie une composition unique, et relève par conséquent d'un classement unique, alors que le produit à l'équilibre déjà répertorié (mélange d'acide peroxyacétique, de peroxyde d'hydrogène et d'acide acétique) comprend diverses compositions auxquelles s'appliquent des classements distincts (peroxydes organiques des types D, E et F).

Dans la présente proposition, on trouvera les résultats d'épreuves obtenus, le classement proposé et les conditions de transport à prescrire pour un transport sans risque en citernes, conformément aux principes de classement de l'ONU pour le transport des peroxydes organiques.

2. RÉSULTATS DES ÉPREUVES

2.1 Classement

D'après le paragraphe 2.5.3.3.2 f), le peroxyde organique du type F peut être pris en compte en vue d'un transport en citernes.

Dans l'annexe 1, on trouvera le procès-verbal d'épreuve de l'acide peroxyacétique à 41 % avec de l'eau. Il en ressort que ce produit peut être classé comme peroxyde organique du type F.

La manière dont la température de régulation et la température critique sont calculées sur la base du point de décomposition exothermique (TDAA) de l'acide peroxyacétique à 41 % dans la citerne est décrite au paragraphe 2.2 de la présente proposition.

Pour le transport en citernes, il doit être satisfait aux dispositions particulières de la section 4.2.1.13 du Règlement type de l'ONU. Cela implique :

- a) de prouver la compatibilité de tous les matériaux entrant normalement en contact avec la matière au cours du transport; ce point est examiné dans le paragraphe 2.3 de la présente proposition;
- b) de fournir les données relatives au calcul des dispositifs de régulation de pression et de décompression d'urgence compte tenu des caractéristiques de conception de la citerne mobile. Les cas d'urgence à prendre en compte sont la décomposition exothermique et l'immersion dans les flammes; ce point est discuté au paragraphe 2.4 de la présente proposition.

2.2 Détermination de la TDAA et des températures de régulation et critique

Le point de décomposition exothermique (TDAA) de l'acide peroxyacétique à 41,5 % a été déterminé au moyen de l'épreuve de stockage adiabatique (ESA) décrite dans le Manuel d'épreuves et de critères du Règlement type de l'ONU (épreuve H.2) y compris en présence de métal.

À l'annexe 2, on examine en détail la détermination de la TDAA du produit dans des citernes calorifugées de 20 m³. La valeur obtenue de la TDAA est de 40 °C. Conformément au paragraphe 7.1.4.3.1.2 du Règlement type de l'ONU, la température de régulation devrait être de 30 °C et la température critique de 35 °C.

2.3 Épreuves additionnelles de compatibilité

La compatibilité de l'acier inoxydable 316L a déjà été prise en compte dans l'épreuve de stockage adiabatique (voir l'annexe 2). Des épreuves additionnelles de stockage avec accumulation de chaleur (épreuve H.4 de l'ONU) ont été exécutées dans un vase de Dewar de 400 ml sur des éprouvettes d'acier inoxydable 316L passivé avec et sans joint de soudure (la surface de l'éprouvette était représentative de la surface de contact dans le récipient au cours du transport). La température d'épreuve était fixée à 55 °C, parce qu'à cette température le produit devrait être stable (si l'on tient compte de la TDAA de 40 °C dans la citerne de 20 m³, qui équivaut plus ou moins à une TDAA de 60 °C dans l'épreuve H.4 pour un colis de 50 kg). Les résultats des essais sont résumés dans le tableau qui suit.

Matières en présence lors de l'épreuve	Température	Résultats de l'épreuve H.4
Acide peroxyacétique à 40 %	55 °C	Pas de décomposition exothermique pendant 7 jours
Acide peroxyacétique à 40 % avec acier passivé	55 °C	Pas de décomposition exothermique pendant 7 jours
Acide peroxyacétique à 40 % avec acier passivé et soudure	55 °C	Pas de décomposition exothermique pendant 7 jours

On peut en conclure que la présence d'acier passivé (même comportant un joint de soudure) ne réduit pas la stabilité du produit à 55 °C. Ces résultats cadrent bien avec les résultats d'épreuves décrits à l'annexe 2.

2.4 Immersion dans les flammes et décomposition exothermique

Pour déterminer la capacité que devraient avoir les dispositifs de décompression, on a exécuté des essais à échelle réduite dont on a extrapolé les résultats pour le réservoir de transport prévu. Les essais ont été effectués sur un récipient en acier inoxydable horizontal d'une capacité de 10 l, de la manière décrite dans le Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU, à l'appendice 5.

Il en est ressorti que pour un réservoir de 10 l, une ouverture de décompression de 28 mm² de section est suffisante pour l'évacuation de tous les produits de décomposition. Si l'on interprète ces résultats conformément aux critères donnés à l'appendice 5 du Manuel d'épreuves, la section de passage nécessaire pour la décompression d'urgence sur un réservoir de 20 m³ est d'environ 560 cm² ce qui correspond à la surface d'un cercle de 26 cm de diamètre.

En pratique, les réservoirs utilisés pour le transport de l'acide peroxyacétique sont souvent équipés d'un disque de rupture d'un diamètre de 10 in (25,4 cm). Étant donné la marge de sécurité incluse dans les calculs tels qu'ils sont décrits à l'annexe 3, on peut considérer comme suffisant un disque de rupture d'un diamètre de 10 in.

2.5 Agrément de l'autorité compétente

L'agrément pour le transport d'acide peroxyacétique à 41 % avec de l'eau a été accordé par certaines autorités, dont l'autorité compétente des Pays-Bas. Une copie du certificat d'agrément figure à l'annexe 4.

3. PROPOSITIONS

Il est proposé d'ajouter au paragraphe 2.5.3.2.4 la rubrique suivante :

2.5.3.2.4 Liste des peroxydes organiques déjà classés

PEROXYDE ORGANIQUE	Concentration (%)	Diluant type A (%)	Diluant type B (%) 1)	Matières solides inertes (%)	Eau (%)	Méthode d'emballage	Température de régulation (°C)	Température critique (°C)	Numéro ONU (rubrique générique)	Risques subsidiaires et observations
ACIDE PEROXY-ACÉTIQUE AVEC DE L'EAU, TYPE F, STABILISÉ	≤41					M	30	35	3119	13,29

29) Acide peroxyacétique de concentration initiale 41 % avec de l'eau, oxygène actif total (acide peroxyacétique + H₂O₂) 9,5 %, satisfaisant aux critères du paragraphe 2.5.3.3.2 f)

Ajouter au paragraphe 4.2.4.2.6, dans l'instruction de transport en citernes mobiles T23, la rubrique suivante :

No ONU	Matière	Pression d'épreuve minimale (bar)	Épaisseur minimale du réservoir (en mm d'acier de référence)	Orifices en partie basse	Dispositif de décompression	Taux de remplissage	Température de régulation	Température critique
3109	PEROXYDE ORGANIQUE DU TYPE F, LIQUIDE, SOUS TEMPÉRATURE RÉGLÉE ACIDE PEROXYACÉTIQUE AVEC DE L'EAU, TYPE F, STABILISÉ **/	4	Voir 6.7.2.4.2	Voir 6.7.2.6.3	Voir 6.7.2.8.2 4.2.1.13.6 4.2.1.13.7 4.2.1.13.8	Voir 4.2.1.13.13	*/ +30 °C	*/ + 35 °C

**/ Acide peroxyacétique de concentration initiale 41 % avec de l'eau, oxygène actif total (acide peroxyacétique + H₂O₂) 9,5 %, satisfaisant aux critères du paragraphe 2.5.3.3.2 f)

ST/SG/AC.10/C.3/2000/10

page 6

Annexe 1

Annexe 1 : Rapport d'épreuve

Annexe 2 : Détermination du point de décomposition exothermique (TDAA)

Les épreuves pour la détermination du point de décomposition exothermique (TDAA) ont été exécutées par le Laboratoire Prins Maurits du TNO (Pays-Bas). À cette fin, un échantillon d'acide peroxyacétique à 41,5 % a été soumis à l'épreuve de stockage adiabatique (ESA) qui est l'épreuve H.2 du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU.

La TDAA est calculée à partir de la température critique qui, elle-même, se définit comme étant la plus haute température ambiante à laquelle la matière, telle qu'elle est emballée, en l'occurrence dans la citerne calorifugée, ne subisse pas de décomposition exothermique. La valeur de la TDAA correspond à la température critique arrondie au plus proche multiple de 5° vers le haut.

La température critique dépend de l'équilibre entre la production de chaleur au sein de la matière transportée et l'échange thermique de l'enceinte vers l'extérieur. En d'autres termes, elle dépend de la production de chaleur par les réactions chimiques (mesurées par l'ESA) d'une part, et du type, de la dimension et de l'isolation de l'enceinte d'autre part. Les caractéristiques de l'enceinte sont incluses dans les calculs de température critique en tant que facteur de déperdition de chaleur. Ces pertes sont exprimées par UA/m , où U est le coefficient de conductivité thermique [$W/m^2 \cdot K$], A la surface de transmission de chaleur [m^2] et m la masse de l'échantillon [kg] dans le récipient.

En principe, le facteur de pertes thermiques du type de récipient qui sera utilisé pour le transport en situation réelle devrait être appliqué pour les calculs de TDAA. Sur la base des informations communiquées par le demandeur, le facteur de déperdition de chaleur peut être calculé avec précision. Dans le cas des documents fournis, une valeur UA de 40 kcal/h est spécifiée pour le conteneur-citerne de 20 m³ calorifugé. Combinée à une charge utile spécifiée de 20 000 kg, la valeur UA donne un facteur de déperdition de chaleur de 0,00233 W/kg.K.

Trois essais ESA ont été exécutés sur la préparation d'acide peroxyacétique à 41,5 %. Les essais différaient de par la présence d'une plaque métallique pendant l'essai (qui devait représenter la surface de contact du récipient au cours du transport) et de par le taux de stabilisateur, plus ou moins élevé. La plaque de métal était faite d'acier inoxydable 316L et avait des dimensions de 2 x 4 cm et 1 mm d'épaisseur. Avant d'être utilisée pour les essais, la plaque avait été successivement dégraissée avec un détergent, passivée avec de l'acide nitrique dilué et rincée dans la solution d'acide peroxyacétique.

Les résultats des épreuves ont montré que malgré des différences en ce qui concerne la présence d'une plaque métallique ou un taux plus ou moins élevé de stabilisateur, la température critique déterminée variait seulement faiblement entre 36,2 et 37,7 °C pour un facteur de pertes de chaleur de 0,0023 W/kg.K. La raison pour laquelle la température critique demeurait pratiquement constante est que la présence de la plaque métallique ou la variation du taux de stabilisateur n'avaient d'effet qu'à des températures élevées. Aux températures inférieures à 45 °C environ, par contre, les différences de production de chaleur et par conséquent de température critique restaient faibles. Sur la base de la température critique déterminée, on obtient une valeur

de TDAA de 40 °C pour une citerne calorifugée ayant un facteur de déperdition de chaleur de 0,0023 W/kg.K.

D'après la section 7.1.4.3.1.2 du Règlement type, la température de régulation devrait donc être de 30 °C et la température critique de 35 °C.

Annexe 3 : Essais de détermination des dispositifs de décompression d'urgence

Les essais de détermination de la capacité des dispositifs de décompression d'urgence ont été effectués à échelle réduite sur un récipient de 10 l; les résultats ont ensuite été extrapolés à l'échelle réelle pour le récipient prévu pour le transport. Le récipient d'essai était un récipient horizontal en acier inoxydable. Deux séries d'essais séparés ont été exécutées par le Laboratoire Prins Maurits du TNO. Des essais semblables ont aussi été exécutés par Akzo Nobel; ils ont donné des résultats et abouti à des conclusions identiques.

Dans une série d'essais, le récipient différait légèrement du récipient d'essai décrit dans le Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU à l'appendice 5; ces divergences mineures toutefois n'influent pas sur les résultats des essais. Le récipient était équipé de deux ouvertures de décompression : 1) une ouverture permanente à orifice de diamètre variable, et 2) une grande ouverture fermée par un disque de rupture ayant une pression de rupture de 28 bar. La pression de calcul du récipient était de 70 bar. Le récipient était chauffé au moyen d'un serpentín de chauffage électrique enroulé autour du récipient. Une série de deux essais avec diverses ouvertures de décompression a été exécutée sur une préparation d'acide peroxyacétique de 40,9 %. Le taux de remplissage du récipient était d'environ 90 %.

Pour la première expérience, l'ouverture permanente comportait un orifice de 1 mm de diamètre ($0,78 \text{ mm}^2$) et le contenu du récipient était chauffé à la vitesse de $3,5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. À une température du liquide de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, il a été observé une rapide montée en pression jusqu'à environ 4 bar; quelques minutes plus tard seulement, la pression dépassait la pression d'ouverture du disque de rupture. Ce disque a cédé 27 min après le début de l'essai. Une température maximale du liquide de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ environ a été observée.

Dans la seconde expérience, l'ouverture permanente comportait un orifice de 6 mm de diamètre (soit $28,3 \text{ mm}^2$) et le contenu du récipient était chauffé à la vitesse de $3,0 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Tous les produits de décomposition ont pu être évacués, même après une période de chauffage prolongé (de presque une heure). Une température maximale du liquide de $110 \text{ }^\circ\text{C}$ a été observée (soit la température d'ébullition) et il n'a pas été noté d'effet de surpression.

On peut en conclure que sur un récipient à échelle réduite de 10 l, une ouverture de décompression de 28 mm^2 est suffisante pour évacuer tous les produits de décomposition. Si l'on se base sur ces résultats en appliquant les critères indiqués à l'appendice 5 du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU, on aboutit à une section prescrite de l'ouverture de décompression d'urgence pour une citerne de 20 m^3 d'environ 560 cm^2 , ce qui correspond à un cercle de 26 cm de diamètre. Les essais sur réservoirs de 10 l ont été exécutés avec des ouvertures de décompression de $0,78 \text{ mm}^2$ et $28,3 \text{ mm}^2$ seulement, soit un facteur de 36 pour la différence de capacité de décharge. Les calculs cependant étaient basés sur la plus grande ouverture. On peut donc considérer qu'une section d'ouverture de décompression de 560 cm^2 sur un réservoir de 20 m^3 est largement dimensionnée. Dans la pratique, les réservoirs utilisés pour le transport d'acide peroxyacétique et/ou de peroxyde d'hydrogène sont souvent équipés d'un disque de rupture de 10 in de diamètre (25,4 cm), ce qui semble suffisant compte tenu de la marge de sécurité offerte par les calculs mentionnés plus haut.

Annexe 4 : Certificat d'agrément de l'autorité compétente

ST/SG/AC.10/C.3/2000/10

page 12

Annexe 4
