



Secrétariat

Distr.
GENERALE

ST/SG/AC.10/C.3/1997/63
26 septembre 1997

FRANCAIS
Original : ANGLAIS

COMITE D'EXPERTS EN MATIERE DE TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES

Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses

(Quatorzième session,
Genève, 8-18 décembre 1997,
point 2 d) de l'ordre du jour)

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

Autres projets d'amendements

Epreuves supplémentaires de présélection

Transmis par le Conseil européen de l'industrie chimique (CEFIC)

Introduction

1. Généralement, les matières candidates au classement ne sont pas toutes soumises à des épreuves de classement complètes. Des décisions techniques sont prises sur la nécessité d'appliquer tel ou tel programme d'essai en fonction de la nature physique et chimique de la matière, mais aussi compte tenu d'autres renseignements provenant d'épreuves de présélection à petite échelle. Le CEFIC estime que la mise en place d'exemples d'épreuves de présélection aurait les avantages suivants :

- Comme les quantités de matières nécessaires aux épreuves sont plus petites, le personnel d'essai est moins exposé et l'impact sur l'environnement est moindre;
- Les épreuves inutiles sont évitées, ce qui représente une économie de coût;
- Les exemples d'épreuves largement acceptés ont valeur de référence.

Le CEFIC a donc soumis des projets d'amendements au Manuel d'épreuves et de critères concernant des épreuves supplémentaires de présélection (voir ST/SG/AC.10/C.3/1997/4) à la treizième session du Sous-Comité, pour examen.

2. Dans le rapport du Sous-Comité d'experts sur sa treizième session, l'on reconnaît qu'il est utile de publier, en tant qu'appendice au Manuel d'épreuves et de critères, des directives concernant les épreuves de présélection, dont l'application serait facultative :

"La proposition d'inclure des épreuves supplémentaires de présélection dans le Manuel d'épreuves et de critères afin qu'une évaluation satisfaisante des risques puisse être effectuée sans que le classement nécessite des épreuves à plus vaste échelle a été largement appuyée en principe. Le représentant du CEFIC a été invité à rassembler des observations détaillées présentées par l'ensemble des délégations intéressées et à soumettre pour la prochaine session une proposition révisée dans laquelle il sera tenu compte de toutes ces observations."
[paragraphe 111]

3. Le CEFIC a examiné toutes les observations présentées. Celles qui aidaient à clarifier les épreuves de présélection ont été acceptées avec reconnaissance. Certaines observations soulignaient la responsabilité de l'autorité chargée des épreuves. Il en a été tenu compte en ajoutant, dans le texte proposé, une référence au paragraphe 1.1.2 de l'introduction générale figurant dans la section 1 du Manuel d'épreuves et de critères.

Une des observations reçues concernait les épreuves de présélection pour les mélanges qui peuvent être des liquides inflammables (calcul du point d'éclair). Il en a été tenu compte en clarifiant le critère en fonction duquel l'épreuve peut être utilisée.

Propositions

4. Le CEFIC propose des épreuves de présélection pour :

a) Les matières qui peuvent présenter des propriétés explosives (classe 1);

b) Les mélanges qui peuvent être des liquides inflammables (classe 3);

c) Les matières qui peuvent être des solides inflammables (classe 4);

d) Les matières qui peuvent être des matières comburantes et les peroxydes organiques (classe 5).

5. Le projet de texte du nouvel appendice 6 du Manuel d'épreuves et de critères est reproduit en annexe au présent document, ainsi que les amendements qu'il entraîne.

Annexe

PROJET D'AMENDEMENTS AU MANUEL D'EPREUVES ET DE CRITERES
(ST/SG/AC.10/11/Rev.2)

TABLE DES MATIERES GENERALE

Appendices *Ajouter la nouvelle rubrique ci-dessous :*

"Appendice 6 EPREUVES DE PRESELECTION"

INTRODUCTION GENERALE

1.1.2 *Ajouter la phrase ci-dessous :*

"Dans certains cas, on peut recourir à une épreuve de présélection à petite échelle pour décider s'il y a lieu ou non d'effectuer des épreuves de classification à grande échelle. Des exemples appropriés de procédures figurent dans l'introduction à certaines séries d'essais ainsi que dans l'appendice 6."

1.2.1 *Modifier la dernière phrase comme suit :*

"... les conditions d'épreuves, un exemple de méthode de dimensionnement d'évent de sécurité pour les citernes mobiles destinées au transport des peroxydes organiques, ainsi que les épreuves de présélection."

INTRODUCTION A LA DEUXIEME PARTIE

20.3.3.3 *Modifier le dernier alinéa et ajouter la phrase ci-dessous :*

"on utilise des vitesses d'échauffement élevées (calculées par analyse calorimétrique différentielle) de l'ordre de 2 à 5 K/min.

Si l'on utilise l'analyse calorimétrique différentielle, la température initiale obtenue par extrapolation est définie comme le point d'intersection entre la tangente au point de plus grande pente sur le flanc d'attaque de la pointe, et la base obtenue par extrapolation."

CONTENU DES APPENDICES

Ajouter le nouveau titre ci-dessous :

"6. EPREUVES DE PRESELECTION"

NOUVEL APPENDICE 6

Ajouter un nouvel appendice ainsi conçu :

APPENDICE 6

EPREUVES DE PRESELECTION

1. Objet

1.1 L'industrie utilise les épreuves de présélection pour déterminer les risques que peuvent présenter des matières premières, des mélanges réactifs, des intermédiaires, des produits et des sous-produits. Ces épreuves sont indispensables pour assurer la sécurité des activités de recherche et de développement mais aussi pour garantir que les nouveaux produits et les nouveaux procédés offrent toutes les garanties de sécurité. Ces épreuves se composent généralement d'un ensemble d'évaluations théoriques et d'épreuves à petite échelle, et bien souvent, elles permettent d'évaluer correctement les risques sans avoir à recourir à des épreuves de classification à grande échelle. Elles offrent donc l'avantage de nécessiter moins de matière, de moins nuire à l'environnement et de réduire au minimum les épreuves inutiles.

1.2 Le présent appendice a pour objet de présenter des exemples d'épreuves de présélection. Il doit être utilisé parallèlement aux épreuves de présélection figurant dans l'introduction des séries d'épreuves pertinentes. Les résultats que donnent les épreuves de présélection permettent, avec une marge de sécurité suffisante, de dire qu'il est inutile d'effectuer une épreuve de classification car elle échouera certainement. Elles n'ont qu'une valeur indicative et leur usage est purement facultatif. On peut utiliser d'autres épreuves de présélection à condition qu'il existe une corrélation suffisante avec les épreuves de classification pour une gamme représentative de matières, et que la marge de sécurité soit suffisante.

2. Champ d'application

2.1 Avant d'être présentée au transport, toute nouvelle matière devrait faire l'objet d'une évaluation concernant les risques existants. Dans un premier temps, on peut utiliser pour cette évaluation les épreuves de présélection indiquées dans le présent appendice. Si l'épreuve de présélection montre qu'il existe un risque, il faut appliquer l'épreuve de classification complète.

2.2 Les épreuves de présélection sont réservées aux matières mais aussi aux mélanges de matières pour autant qu'ils soient stables et homogènes. Les mélanges risquant de se dissocier pendant le transport doivent eux aussi être soumis aux épreuves de présélection ainsi que chacun de leurs éléments réactifs.

2.3 Au paragraphe 1.1.2 (Section 1 - Introduction générale), l'on souligne que l'autorité chargée des épreuves est supposée être compétente, et que cela lui laisse donc la responsabilité du classement.

3. Epreuves de présélection pour les matières qui peuvent avoir des propriétés explosives (classe 1)

3.1 L'épreuve de présélection peut être utilisée pour les nouvelles matières qui sont soupçonnées d'avoir des propriétés explosives. Pour les propriétés explosives des matières autoréactives de la division 4.1 ou pour les peroxydes organiques de la division 5.2, il faut se reporter à la partie II du présent Manuel et à la section 5.1 du présent appendice. L'épreuve de présélection ne devrait pas être utilisée pour les matières fabriquées dans l'intention d'obtenir un explosif pratique ou un effet pyrotechnique.

3.2 Les propriétés explosives sont liées à la présence, dans une molécule, de certains groupes chimiques capables de réagir pour produire de très rapides augmentations de température ou de pression. L'épreuve de présélection a pour but de détecter la présence de ces groupes réactifs et leur capacité à dégager rapidement de l'énergie. Si la procédure de présélection indique que la matière est un explosif potentiel, il convient d'appliquer la procédure d'acceptation de la classe 1 (voir 10.3).

Note : Si l'énergie de décomposition exothermique des matières organiques est inférieure à 800 J/g, on n'a besoin ni de l'épreuve d'amorçage de la détonation de la série 1, type a), ni de l'épreuve de sensibilité à l'onde de choc de la série 2, type a).

3.3 La procédure d'acceptation pour les matières et objets explosifs de la classe 1 n'est pas nécessaire si :

a) La molécule ne contient aucun groupe chimique possédant des propriétés explosives. On trouvera dans le tableau A6.1 des exemples de groupes susceptibles d'avoir des propriétés explosives.

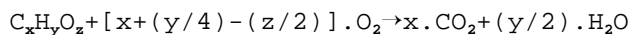
Tableau A6.1 EXEMPLES DE GROUPES CHIMIQUES PRESENTANT DES PROPRIETES EXPLOSIVES DANS DES MATIERES ORGANIQUES

Structure	Exemples
Insaturation C-C	Acétylènes, acétylides, diènes-1,2
C-métal, N-métal	Réactifs Grignard et composés organiques du lithium
Atomes d'azote contigus	Azides, composés azo-aliphatiques, sels de diazonium, hydrazines et sulfonylhydrazides
Atomes d'oxygène contigus	Peroxydes et ozonides
N-O	Hydroxylamines, nitrates, composés nitrés, composés nitreux, N-oxydes et oxazoles-1,2
N-halogène	Chloramines et fluoramines
O-halogène	Chlorates, perchlorates et composés iodosyl

ou

b) La matière contient des groupes chimiques ayant des propriétés explosives et contenant de l'oxygène, et le bilan oxygène calculé est inférieur à -200.

Le bilan oxygène s'obtient au moyen de la réaction ci-dessous :



au moyen de la formule :

$$\text{bilan oxygène} = -1\,600 \cdot [2 \cdot x + (y/2) - z] / \text{poids moléculaire}$$

ou

c) La matière organique ou un mélange homogène de matières organiques contient des groupes chimiques possédant des propriétés explosives mais l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 500 J/g et la température initiale de décomposition exothermique est inférieure à 500 °C. (La limite de température sert à empêcher que l'épreuve soit appliquée à un grand nombre de matières organiques qui ne sont pas explosives mais qui se décomposent lentement au-dessus de 500 °C en dégageant plus de 500 J/g.) L'énergie de décomposition exothermique peut être évaluée par une analyse calorimétrique appropriée (voir 20.3.3.3).

ou

d) Pour les mélanges de matières comburantes inorganiques de la division 5.1 contenant des matières organiques, la concentration de matière comburante inorganique est :

inférieure à 15 %, en masse, si elle est affectée au groupe d'emballage I (très dangereuse) ou II (moyennement dangereuse);

inférieure à 30 %, en masse, si elle est affectée au groupe d'emballage III (peu dangereuse).

3.4 Lorsque la matière est un mélange contenant un explosif connu, il y a lieu d'appliquer la procédure d'acceptation dans la classe 1.

4. Epreuves de présélection pour les matières qui peuvent être des liquides inflammables de la classe 3

4.1 L'épreuve ne porte que sur des mélanges susceptibles de s'enflammer contenant des liquides inflammables connus en concentrations définies, même s'ils ne contiennent pas forcément des éléments non volatils comme des polymères ou des additifs, ou des matières dont le point d'éclair peut atteindre 110 °C. Le point d'éclair de ces mélanges ne doit pas nécessairement être déterminé par voie expérimentale, si le point d'éclair obtenu au moyen de la méthode définie à la division 4.2 est au moins de 5 °C supérieur aux critères de classement pertinents, et à condition que :

a) La composition du mélange soit connue avec précision (si la matière a une gamme précise de compositions, c'est la composition ayant le point d'éclair calculé le plus bas qui doit être retenue);

b) Le point d'éclair (en creuset fermé comme indiqué au paragraphe 2.3.3 des Recommandations) de chaque élément soit connu (il convient d'établir une corrélation appropriée lorsque ces données sont extrapolées pour d'autres températures que celles qui correspondent aux conditions d'épreuve);

c) Le coefficient d'activité soit connu pour chaque élément présent dans le mélange, y compris le degré de dépendance vis-à-vis de la température;

d) La phase liquide est homogène.

4.2 Gmehling et Rasmussen ont défini une méthode appropriée (Ind. Eng. Chem. Fundament, **21**, 186, (1982)). Dans le cas d'un mélange contenant des éléments non volatils, par exemple des polymères ou des additifs, le point d'éclair est à déterminer en fonction du point d'éclair des éléments volatils. On considère qu'un élément non volatil n'abaisse que faiblement la pression partielle des solvants et que le point d'éclair calculé est à peine inférieur à la valeur mesurée.

5. **Epreuves de présélection pour les matières qui peuvent être des solides inflammables de la classe 4**

5.1 *Matières qui peuvent être des matières autoréactives (division 4.1)*

Les procédures de classement (voir sect. 20.4) des matières autoréactives ne sont pas nécessaires si :

a) La molécule ne contient aucun groupe chimique possédant des propriétés explosives ou autoréactives; on trouvera des exemples de tels groupes dans les tableaux A6.1 et A6.2.

Tableau A6.2 EXEMPLES DE GROUPES CHIMIQUES PRESENTANT DES PROPRIETES AUTOREACTIVES DANS DES MATIERES ORGANIQUES

Structure	Exemples
Groupes mutuellement réactifs	Aminonitriles, haloanilines, sels organiques d'acides oxydants
S=O	Sulfonylhalides, sulfonylcyanides, sulfonylhydrazides
P-O	Phosphites
Cycles tendus	Epoxydes et aziridines
Insaturation	Oléfines et cyanates

ou

b) Pour une matière organique simple ou un mélange homogène de matières organiques, la température initiale de décomposition exothermique est supérieure à 175 °C ou l'énergie de décomposition exothermique est inférieure à 300 J/g. La température initiale et l'énergie de décomposition isothermique peuvent être déterminées au moyen d'une analyse calorimétrique appropriée (voir 20.3.3.3).

5.2 *Matières susceptibles de combustion spontanée (division 4.2)*

5.2.1 La procédure de classement des *solides et des liquides pyrophoriques* n'est pas nécessaire lorsque la production ou la manutention montre que la matière ne s'enflamme pas spontanément au contact de l'air à des températures normales (c'est-à-dire que la substance est considérée comme stable à la température ambiante pendant de longues périodes de temps (plusieurs jours)).

5.2.2 La procédure de classement des *matières autoéchauffantes* n'est pas nécessaire si les résultats d'une épreuve de présélection peuvent être mis en corrélation avec les résultats d'une épreuve de classification, avec une marge de sécurité suffisante. Comme exemples d'épreuves de présélection on peut citer :

a) L'épreuve à l'étuve de Grewer (VDI guideline 2263, part 1, 1990, *Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts*), avec une température initiale de 80 K au-dessus de la température de référence pour un volume de 1 litre (33.3.1.6);

b) L'épreuve de présélection dite du Bulk Powder (poudre en vrac) (Gibson, N., Harper, D.J., Rogers, R., *Evaluation of the fire and explosion risks in drying powders*, Plant Operations Progress, **4** (3), 181-189, 1985), avec une température initiale de 60 K au-dessus de la température critique pour un volume de 1 litre (33.3.1.6).

5.3 *Matières susceptibles de réagir au contact de l'eau et d'émettre des gaz inflammables (division 4.3)*

La procédure de classement des matières susceptibles de réagir au contact de l'eau et d'émettre des gaz inflammables n'est pas nécessaire si :

- a) La matière ne contient ni métaux ni métalloïdes; ou
- b) La production ou la manutention montre que la matière ne réagit pas au contact de l'eau, par exemple parce qu'elle est fabriquée dans l'eau ou lavée à l'eau; ou
- c) La matière est connue pour être soluble dans l'eau et former un mélange stable.

6. Epreuves de présélection des matières susceptibles d'être comburantes et des peroxydes organiques de la classe 5

6.1 *Matières susceptibles d'être des matières comburantes (division 5.1)*

6.1.1 Pour les *composés organiques*, la procédure de classement des matières comburantes de la division 5.1 n'est pas nécessaire si :

- a) Le composé ne contient ni oxygène, ni fluor, ni chlore; ou
- b) Le composé contient de l'oxygène, du fluor ou du chlore et si ces éléments ne sont liés chimiquement qu'au carbone ou à l'hydrogène.

6.1.2 Pour les *matières inorganiques*, la procédure d'épreuve de la section 34 n'est pas nécessaire si la matière ne contient ni atome d'oxygène ni atome d'halogène.

6.2 *Matières susceptibles d'être des peroxydes (division 5.2)*

6.2.1 Les peroxydes organiques sont classés par définition en fonction de leur structure chimique et de leur teneur en oxygène et en peroxyde d'hydrogène (voir 20.2.2).
