



**Conseil Économique
et Social**

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2002/5
13 mars 2002

FRANÇAIS
Original: ANGLAIS

COMITÉ D'EXPERTS DU TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES
ET DU SYSTÈME GÉNÉRAL HARMONISÉ
DE CLASSIFICATION ET D'ÉTIQUETAGE
DES PRODUITS CHIMIQUES
Sous-Comité d'experts du transport
des marchandises dangereuses
(Vingt et unième session, 1^{er} -10 juillet 2002
point 8 c) de l'ordre du jour)

INSCRIPTION ET CLASSEMENT

Propositions d'amendements diverses (parties 2 et 3)

**Amendements aux rubriques relatives à l'hypochlorite de calcium,
n^{os} ONU 1748, 2208 et 2880, division 5.1**

Communication de l'expert de l'Allemagne

Résumé de la situation

À la quatre-vingtième session du Sous-Comité d'experts, une proposition du Japon concernant une nouvelle rubrique pour l'hypochlorite de calcium hydraté avec plus de 10 % d'eau (document ST/SG/AC.10/C.3/2000/22) a été adoptée. Comme il est dit au paragraphe 40 du rapport de cette session (document ST/SG/AC.10/C.3/36) l'expert de l'Allemagne a informé le Sous-Comité que la stabilité de l'hypochlorite de calcium hydraté avec plus de 10 % d'eau dépendait des impuretés contenues, de la teneur en eau et des méthodes de fabrication. Il a en outre annoncé qu'une étude complète sur les caractéristiques de danger de ces produits était en cours dans son pays. Les experts du Japon et de l'Allemagne ont convenu d'exécuter des épreuves comparatives interlaboratoires sur diverses préparations d'hypochlorite de calcium. Cette série d'épreuves comparatives est maintenant achevée. Les résultats d'épreuves, ainsi que les propositions d'amendements aux rubriques précitées relatives à l'hypochlorite de calcium, sous les n^{os} ONU 1748, 2208 et 2880, sont présentées ci-après dans ce document. Les épreuves

ont été exécutées sur des produits provenant des États-Unis, du Japon et de Chine. Les produits Pittclor (États-Unis), HTH (États-Unis), NJE-30 (Japon), Hypochlorite (Japon) et Chemochlor CH (Chine) se rattachent au n° ONU 1748; les produits HI-Chlon 65 NJG-05 (Japon), HI Chlon 65 NJF-30 (Japon) et HI Chlon 70 NJH-05 (Japon) au n° ONU 2880. Il n'a pas été effectué d'épreuves sur les propriétés de l'hypochlorite de calcium du n° ONU 2208, étant donné que son potentiel dangereux est très supérieur à celui des n° ONU 1748 et 2880.

À la vingtième session du Sous-Comité d'experts du transport de marchandises dangereuses, l'expert de l'Allemagne a présenté le document informel UN/SCETDG/20/INF.26, qui contient les résultats d'épreuves ainsi que les propositions d'amendements aux rubriques relatives à l'hypochlorite de calcium n° ONU 1748, 2208 et 2880. Il a en outre annoncé qu'il soumettrait un document officiel pour la vingt et unième session.

Du point de vue de l'expert de l'Allemagne, il n'y a aucune raison, d'un point de vue de sécurité, pour objecter à ce que la teneur en eau soit portée de 10 à 16 % pour le n° ONU 2880, compte tenu des 21 résultats d'épreuves obtenus.

Méthode d'épreuve

Les épreuves de stabilité à la chaleur pour la détermination du point de décomposition exothermique (TDAA) pour divers échantillons d'hypochlorite de calcium ont été exécutées conformément aux dispositions de la troisième édition révisée 1999 du Manuel d'épreuves et de critères des Recommandations de l'ONU, section 28.4.4. Il a été utilisé des vases de Dewar de 500 ml, remplis de 400 ml de matière. Les valeurs de perte thermique déterminées pour les vases de Dewar se situaient entre 76,8 et 62 mW/kg.K lorsque le vase était rempli de 400 ml d'eau. Une perte thermique $L = 73 \text{ mW/kg.K}$ (vase de Dewar de 500 ml contenant 400 ml d'eau) correspond à une perte thermique $L = 21 \text{ mW/kg.K}$ lorsque le vase est rempli de 450 g d'hypochlorite de calcium (NJE-30, Japon) à une valeur c_p de 1 088 J/kg.K, et est donc représentative pour des quantités de 50 à 100 kg d'hypochlorite de calcium dans des emballages des types 1G et 4G. D'après les dispositions du paragraphe 28.4.4.2.8, la perte thermique L pour les vases de Dewar devrait être de l'ordre de 80-100 mW/kg.K (eau) pour représenter correctement des emballages de 50 kg. On peut donc partir du principe que les vases de Dewar utilisés étaient normalement représentatifs, mais seulement pour des fûts de 50 à 100 kg. Les matières solides emballées dans des emballages comparables montrent des valeurs de perte thermique inférieures (exemple: emballage du type 1G, rempli de 85 kg de phthalate de dicyclohexyle (solide), $L = 22 \text{ mW/kg.K}$).

Résultats d'épreuves et conclusions

Des résultats d'épreuves il découle les conclusions suivantes:

- Aucun des échantillons n'était stable à une température de la chambre de 60 °C.
- D'après les critères ONU (accroissement maximal admissible de température $\geq 6 \text{ K}$ au-dessus de la température de la chambre d'épreuve sur une durée de sept jours, le temps écoulé étant mesuré à partir de 2 K au-dessus de la température de la chambre dans le vase de Dewar), à une température de la chambre de 55 °C, 7 échantillons sur 8 ont réagi

positivement, les échantillons mouillés avec de l'eau (12,7 à 13,5 %) réagissant plus violemment (température maximale plus élevée).

- À une température de la chambre de 50 °C, tous les échantillons ont subi l'épreuve avec succès (à noter que pour le «Chemoclor CH-Granulat» il a été mesuré un accroissement de température de l'ordre de 6 K; l'analyse du chlore libre pourtant montrait une diminution plus faible).
- D'après les prescriptions de l'ONU concernant le point de décomposition exothermique (TDAA) énoncées dans le tableau 28.2 de la section 28 du Manuel d'épreuves et de critères, on obtient, pour des «colis uniques» de 50 à 100 kg, une TDAA de 55 °C et une température de régulation de 45 °C ainsi qu'une température critique de 50 °C. Pour des emballages contenant \geq 200 kg d'hypochlorite de calcium, conformément à l'expérience acquise on peut admettre une TDAA de 45 °C, ce qui donne une température de régulation de 35 °C et une température critique de 40 °C (voir aussi le document DSC 5/INF du 4 novembre 1999 et l'article de B. F. Gray et B. Halliburton dans le *Fire Safety Journal* n° 35 (2000, p. 223 à 239). (Les documents d'information seront communiqués séparément.)
- Pour la sécurité du transport, un facteur qui est également déterminant est la température à laquelle la matière est présentée au transport: plus la température initiale lors du transport est basse, plus le délai est long avant que la température de la matière atteigne des valeurs critiques. Il en découle que les matières devraient être présentées au transport à la température la plus basse possible ($\ll 20$ °C). La durée de transport est également un facteur déterminant: plus elle est longue, plus le risque d'un accroissement de température de la matière est élevé et plus la température initiale, en conséquence, devrait être basse.
- Si de l'hypochlorite de calcium sec s'humidifie au cours du transport ou entre en contact avec de l'eau, la réaction de décomposition exothermique est d'autant plus violente.

Les résultats d'épreuves obtenus sont présentés dans le tableau 1. Le tableau 2 donne la composition analytique des échantillons.

Tableau 1

Échantillon	Pittclor États-Unis	HTH États-Unis	NJE-30 Japon	Hypochlorite Japon	Chemoclor CH Chine	HI-Chlon 65 NJG-05 Japon	HI-Chlon 65 NJF-30 Japon	HI-Chlon 70 NJH-05 Japon
Chlore libre (méthode BAM)	61,7 %	67,2 %	67,2 %	72,9 %	67,9 %	70,4 %	68,4%	74,1 %
Épreuve de stockage avec accumulation de chaleur (épreuve H.4 de l'ONU) à 60 °C								
Vase de Dewar	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Perte thermique du vase de Dewar (400 ml eau; mW/kg.K)	76,8	62	73	70,1	64,5	73	67	70,1
Masse de l'échantillon (g)	456	410	450	480	520	450	450	450
Décomposition exothermique	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Température max	171 °C	71 °C	140 °C	163 °C	>200 °C	141 °C	139 °C	140 °C
Temps écoulé jusqu'à la réaction exothermique (heures)	35	56	61,5	72,5	25,5	80,5	46	61
Chlore libre après l'épreuve	1,4 %	44,1 %	1,2 %	0,9 %	0,5 %	0,4 %	0,8 %	0,6 %
Épreuve de stockage avec accumulation de chaleur (épreuve H.4 de l'ONU) à 55 °C								
Vase de Dewar	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Perte thermique du vase de Dewar (400 ml eau; mW/kg.K)	67	67	62	73	73	64,5	67	70,1
Masse de l'échantillon (g)	456	410	450	480	520	450	450	450
Décomposition exothermique	oui (1)	non	oui	oui (1)	oui	oui	oui	Oui
Température max	61 °C (1)	58 °C	66,5 °C	61,5 °C (1)	67 °C	80 °C	136 °C	137 °C
Temps écoulé jusqu'à la réaction exothermique (heures)			174		64	170	155	162,5
Chlore libre après l'épreuve	46,9 %	56,5 %	41,1 %	53,3 %	51,6 %	16,8 %	0,4 %	0,9 %
Épreuve de stockage avec accumulation de chaleur (épreuve H.4 de l'ONU) à 50 °C								
Vase de Dewar	500 ml		500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml	500 ml
Perte thermique du vase de Dewar (400 ml eau; mW/kg.K)	62		64,5	67	62	64,5	67	73
Masse de l'échantillon (g)	456		450	480	520	450	450	450
Décomposition exothermique	non		non	non	oui (1)	non	non	non
Température max	55 °C		51 °C	52,5 °C	56 °C (1)	50 °C	49,5 °C	49 °C
Chlore libre après l'épreuve	50,6 %		62,4 %	66,2 %	63,2 %	66,7 %	65,6 %	68,1 %

1) Cas limite

Tableau 1 Résultats de l'épreuve de stockage avec accumulation

Tableau 2

Échantillon		Pittclor États-Unis	HTH États-Unis	NJE-30 Japon	Hypo- chlorite Japon	Chemoclor CH Chine	HI-Chlon 65 NJG-05 Japon	HI-Chlon 65 NJF-30 Japon	HI-Chlon 70 NJH-05 Japon
Chlore libre	%	63,2	67,6	67,3	74,2	69,0	66,7	67,6	73,9
Chlorate de calcium Ca (ClO ₃) ₂	%	4,3	3,1	0,6	1,9	2,5	1,4	1,4	1,7
Chlorure de calcium CaCl ₂	%	3,33	1,0	1,5	0,8	4,9	2,0	2,0	0,1
Hydroxyde de calcium Ca(OH) ₂	%	2,00	2,15	1,63	1,11	5,03	1,5	1,2	1,80
Carbonate de calcium CaCO ₃	%	2,00	3,50	1,60	1,40	2,40	1,0	1,0	1,40
Sodium	%	8,1	7,3	5,6	5,0	4,2			
Teneur en eau	%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	13,5	12,7	13,3
Mg	%	0,18	0,13	0,14	0,05	0,14	0,1	0,1	0,10
Chlorure de sodium NaCl	%						14,8	14,9	7,60
Valeur pH	%	11,66	11,45	11,68	11,19	11,54			

Tableau 2: Résultats analytiques communiqués par les entreprises ou déterminés par un institut en Allemagne

Risque subsidiaire de la classe 8

L'hypochlorite de calcium est une matière corrosive justifiant l'étiquette de risque subsidiaire de la classe 8. Ce classement est conforme à la Directive 67/548/CEE, dans laquelle l'hypochlorite de calcium porte les symboles O (comburant), C (corrosif) et N (dangereux pour l'environnement) complétée par les mentions R8, R31 et R34. L'hypochlorite forme de l'acide hypochlorique corrosif au contact de l'humidité des tissus de la main. L'effet de destruction par corrosion de la peau résulte d'une part d'une oxydation directe (blanchiment) et d'autre part de l'attaque des tissus par l'acide.

Marque «Polluant marin» pour le transport maritime

D'après l'évaluation et le classement du point de vue de la toxicité pour les poissons, qui donne un indice de 4 dans la colonne B du profil de risque GESAMP, l'hypochlorite de calcium remplit les critères de «Polluant marin» (P).

Cette évaluation est fondée sur les données relatives à la toxicité pour les poissons, à savoir:

$$96^{\text{h}}\text{LC}_{50}(\text{poisson}) = 0,049 - 0,16 \text{ mg/l (Lepomis macrochirus)}$$

$$96^{\text{h}}\text{LC}_{50}(\text{poisson}) = 0,13 - 0,2 \text{ mg/l (Salmo gairdneri)}$$

Les emballages utilisés pour le transport maritime devraient donc porter la marque «Polluant marin».

Emballages pour le transport de l'hypochlorite de calcium

Compte tenu des impératifs de sécurité, il devrait être utilisé des fûts, des jerricanes et des caisses en acier, en aluminium ou en plastique rigide, étant entendu que le matériau de l'emballage ne doit pas réagir avec l'hypochlorite de calcium ni avec ses produits de décomposition (pour les récipients en métal, il peut être utilisé une doublure intérieure, des sacs en plastique ou un revêtement intérieur). La masse nette maximale par colis ne doit pas dépasser 200 kg. Pour les emballages d'une masse nette comprise entre 100 et 200 kg d'hypochlorite de calcium, sur la base de l'expérience acquise, il convient d'admettre une TDAA de 45 °C, ce qui donne une température de régulation de 35 °C et une température critique de 40 °C. Il ne doit pas être utilisé d'emballages souples en plastique, en tissu de plastique, en film de plastique ou en papier, car la chaleur produite par la décomposition ne pourrait pas être transmise suffisamment vite au milieu ambiant par ces emballages. Il y aurait donc un risque de combustion spontanée du fait que la production de chaleur est supérieure à la perte thermique. Tous les emballages devraient être munis de dispositifs de mise à l'air.

À la cinquième session du Sous-Comité des marchandises dangereuses, des cargaisons solides et des conteneurs de l'OMI, il a été décidé que le transport d'hypochlorite de calcium en emballages souples (sacs) en GRV et en grands emballages ne devrait pas être admis pour des raisons de sécurité. En outre, le transport d'hypochlorite de calcium en vrac a été interdit (voir la proposition allemande DSC 5/3/27). Pour tenir compte de toutes ces considérations, il a été établi une nouvelle disposition spéciale d'emballage PP78 pour l'instruction d'emballage P002. La disposition PP78 se lit comme suit:

«Pour les n^{os} ONU 1748, 2208 et 2880, les sacs ne sont pas admis comme emballages». En outre, l'instruction d'emballage IBC 08, y compris les dispositions spéciales B2 et B4 pour les n^{os} 1748, 2208 et 2880, a été supprimée (voir amendement 30 au Code IMDG).

Mesures générales de sécurité

La prescription générale de sécurité, à savoir **«Les colis contenant de l'hypochlorite de calcium devraient être protégés du rayonnement solaire direct et stockés dans un lieu frais et bien ventilé. Les colis devraient être bien arrimés de manière à permettre une circulation d'air suffisante entre les éléments du chargement»** devrait être respectée.

Propositions

Amendements aux rubriques n^{os} ONU 1748, 2208 et 2880 dans la Liste des marchandises dangereuses, chapitre 3.2

1. Dans la colonne 4, ajouter le risque subsidiaire 8.
2. Dans la colonne 6, ajouter la nouvelle disposition spéciale XXX ainsi conçue:

«XXX a) Ces matières sont susceptibles de décomposition exothermique aux températures élevées. La décomposition peut être provoquée par la chaleur ou par des impuretés (par exemple, métaux en poudre (fer, manganèse, cobalt, magnésium) et leurs composés);

- b) Les engins de transport devraient être protégés du rayonnement solaire direct et de toutes les sources de chaleur. Les colis, dans les engins de transport, devraient être placés dans des endroits bien ventilés.»

3. Dans les colonnes 8 et 9 concernant les emballages et le transport en GRV, les modifications suivantes devraient être apportées:

- a) Dans la colonne 8, supprimer l'instruction d'emballage IBC 08 et dans la colonne 9, les dispositions spéciales d'emballage B2 et B4;

- a) Ajouter la nouvelle disposition spéciale d'emballage suivante «PPXX» ainsi conçue:

«PPXX Pour les n^{os} ONU 1748, 2208 et 2880, les sacs ne sont pas admis comme emballages. Les quantités ne doivent pas dépasser 200 kg de masse nette par colis. Le transport peut seulement s'effectuer sous température réglée, pour les emballages contenant jusqu'à 100 kg de masse nette à 45 °C, et pour les emballages contenant jusqu'à 200 kg de masse nette à 35 °C.»
