



**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****Trente-huitième session**

Genève, 29 novembre-7 décembre 2010

Point 11 de l'ordre du jour provisoire

**Questions relatives au Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits
chimiques (SGH)****Sous-Comité d'experts du Système général harmonisé
de classification et d'étiquetage des produits chimiques****Vingtième session**

Genève, 7-9 décembre 2010

Point 2 a) de l'ordre du jour provisoire

**Mise à jour de la troisième édition révisée du Système
général harmonisé de classification et d'étiquetage
des produits chimiques (SGH): Dangers physiques****Détermination de l'instabilité chimique des gaz****Document présenté par l'expert de l'Allemagne au nom
du groupe de travail informel¹ *****Introduction**

1. La méthode à appliquer pour déterminer si un gaz est chimiquement instable en vertu des critères énoncés au chapitre 2.2 du Système général harmonisé est décrite à l'annexe du présent document. Il sera fait référence au présent document et à la méthode décrite dans son annexe jusqu'à ce que celle-ci soit incluse dans le document le mieux indiqué à cet effet (selon toute probabilité, le Manuel d'épreuves et de critères).

2. En outre, il est proposé de modifier le Manuel d'épreuves et de critères en insérant une section correspondante dans la troisième partie. Comme, pour l'instant, le Manuel d'épreuves et de critères ne contient pas de section consacrée aux gaz, il revient au Sous-Comité ou au secrétariat de déterminer où il serait le plus opportun d'insérer le texte proposé.

¹ Conformément aux documents ST/SG/AC.10/C.3/68, par. 118 et ST/SG/AC.10/C.4/32, annexe II.

* Soumission tardive.

Annexe

Modifications qu'il est proposé d'apporter au Manuel d'épreuves et de critères

Insérer la nouvelle section suivante dans la troisième partie:

«SECTION [3x]

DÉTERMINATION DE L'INSTABILITÉ CHIMIQUE DES GAZ ET DES MÉLANGES DE GAZ

3x.0 Introduction

La présente section est consacrée au système ONU à appliquer aux gaz et mélanges de gaz afin de les classer comme étant «chimiquement instables». Ce texte doit être utilisé parallèlement aux principes relatifs à la classification énoncés au chapitre 2.2 du Système général harmonisé et aux méthodes d'épreuve définies dans la présente section.

3x.1 Objet

3x.1.1 La présente méthode d'épreuve est utilisée pour déterminer l'instabilité chimique d'un gaz ou d'un mélange de gaz au moyen d'épreuves d'inflammation effectuées dans une enceinte fermée à température et pression ambiantes et à température et pression élevées.

3x.1.2 Aux fins de la présente méthode d'épreuve, on entend par:

Instabilité chimique, la propension d'un gaz ou d'un mélange de gaz à réagir dangereusement en se décomposant même en l'absence de tout autre réactif (air, oxygène, etc.), entraînant ainsi une élévation de la température ou de la pression, voire des deux;

Gaz d'essai, le gaz ou le mélange de gaz à évaluer au moyen de la présente méthode d'épreuve;

Pression initiale correspondante, la pression à laquelle l'épreuve à 65 °C est effectuée. Lorsque la totalité des gaz d'essai se trouve en phase gazeuse, la pression initiale correspondante est la pression atteinte par un gaz à 65 °C en fonction de la pression (de remplissage) maximale à température ambiante. Pour les gaz d'essai liquéfiés, la pression initiale correspondante est la tension de vapeur à 65 °C.

3x.2 Domaine d'application

3x.2.1 La présente méthode d'épreuve ne porte ni sur la décomposition des gaz dans les conditions de traitement des usines chimiques ni sur les réactions dangereuses susceptibles de se produire entre les gaz composant un mélange de gaz.

3x.2.2 Les mélanges de gaz dans lesquels les composants peuvent réagir dangereusement entre eux, par exemple les gaz inflammables et les gaz oxydants, ne sont pas considérés comme chimiquement instables au sens de la présente méthode d'épreuve.

3x.2.3 Si les calculs effectués conformément à la norme ISO 10156:2010 indiquent qu'un mélange de gaz n'est pas inflammable, il n'est pas nécessaire d'effectuer les épreuves visant à déterminer l'instabilité chimique à des fins de classement.

3x.2.4 Avant de déterminer si un gaz inflammable ou un mélange de gaz inflammable pourrait être classé parmi les gaz ou mélanges de gaz chimiquement instables, il convient d'obtenir un avis d'expert afin d'éviter de mettre inutilement à l'épreuve des gaz dont il ne fait aucune doute qu'ils sont stables. Les groupements fonctionnels indicateurs d'une instabilité chimique des gaz sont les liaisons triples, les liaisons doubles adjacentes ou conjuguées, les liaisons doubles halogènes et les contraintes cycliques.

3x.3 Concentrations limites

3x.3.1 Concentrations limites génériques

3x.3.1.1 Les mélanges de gaz qui ne contiennent qu'un gaz chimiquement instable sont considérés comme étant chimiquement stables et ne doivent donc pas être éprouvés à des fins de classement si la concentration du gaz chimiquement instable est inférieure à la plus élevée des concentrations limites génériques suivantes:

- Limite inférieure d'explosivité (LIE) du gaz chimiquement instable; ou
- 3 mole %.

3x.3.2 Concentrations limites spécifiques

3x.3.2.1 Des renseignements concernant une sélection de gaz et leur classement en tant que gaz chimiquement instables sont donnés dans les tableaux ci-après, ainsi que les concentrations limites spécifiques de leurs mélanges. Les mélanges de gaz qui ne contiennent qu'un gaz chimiquement instable à des concentrations inférieures à la concentration limite spécifique sont considérés comme étant chimiquement stables et n'ont donc pas besoin d'être éprouvés aux fins de classement.

Tableau 3x.1: Instabilité chimique des gaz et concentrations limites des mélanges en dessous desquelles ces derniers ne sont pas classés comme étant chimiquement instables

Renseignements relatifs au gaz pur					Renseignements relatifs aux mélanges contenant ce gaz
Nom chimique	Formule brute	N° CAS	N° ONU	Classement	Concentration limite spécifique (voir notes 1 et 2)
Acétylène	C ₂ H ₂	74-86-2	1001 3374	Chim. inst. Cat. 1	Voir tableau 3x.2. Pour les autres mélanges: Pression partielle de 1 bar absolu
Bromotrifluoroéthylène	C ₂ BrF ₃	598-73-2	2419	Chim. inst. Cat. 2	8,4 mole % (LIE)
1,2-Butadiène	C ₄ H ₆	590-19-2	1010	Non classé comme étant chimiquement instable	
1,3-Butadiène	C ₄ H ₆	106-99-0	1010	Non classé comme étant chimiquement instable	
1-Butyne, éthylacétylène	C ₄ H ₆	107-00-6	2452	Chim. inst. Cat. 2	Les concentrations limites spécifiques de l'acétylène peuvent être appliquées, voir tableau 3x.2. Pour les autres mélanges: Pression partielle de 1 bar absolu

Renseignements relatifs au gaz pur					Renseignements relatifs aux mélanges contenant ce gaz
Nom chimique	Formule brute	N° CAS	N° ONU	Classement	Concentration limite spécifique (voir notes 1 et 2)
Trifluorochloréthylène	C ₂ ClF ₃	79-38-9	1082	Chim. inst. Cat. 2	4,6 mole % (LIE)
Oxyde d'éthylène	C ₂ H ₄ O	75-21-8	1040	Chim. inst. Cat. 1	30 mole % pour les mélanges comportant de l'azote ou du dioxyde de carbone. Pour les autres mélanges: [les valeurs seront ajoutées avant la fin du mois de décembre 2010]
Éther méthylvinyle	C ₃ H ₆ O	107-25-5	1087	Chim. inst. Cat. 2	3 mole %
Propadiène	C ₃ H ₄	463-49-0	2200	Chim. inst. Cat. 2	Les concentrations limites spécifiques de l'acétylène peuvent être appliquées, voir tableau 3x.2. Pour les autres mélanges: Pression partielle de 1 bar absolu
Propyne	C ₃ H ₄	74-99-7	3161	Chim. inst. Cat. 2	Les concentrations limites spécifiques de l'acétylène peuvent être appliquées, voir tableau 3x.2. Pour les autres mélanges: Pression partielle de 1 bar absolu
Tétrafluoréthylène	C ₂ F ₄	116-14-3	1081	Chim. inst. Cat. 2	10,5 mole % (LIE)
Trifluoréthylène	C ₂ HF ₃	359-11-5	1954	Chim. inst. Cat. 2	10,5 mole % (LIE)
Bromure de vinyle	C ₂ H ₃ Br	593-60-2	1085	Chim. inst. Cat. 2	5,6 mole % (LIE)
Chlorure de vinyle	C ₂ H ₃ Cl	75-01-4	1086	Chim. inst. Cat. 2	3,8 mole % (LIE)
Fluorure de vinyle	C ₂ H ₃ F	75-02-5	1860	Chim. inst. Cat. 2	3 mole %

Note 1: La pression maximale devrait être limitée afin d'éviter la condensation.

Note 2: La méthode d'épreuve n'est pas applicable aux mélanges de gaz liquéfiés. Lorsque les gaz en phase gazeuse se trouvent au-dessus d'un mélange de gaz liquéfié sont susceptibles de devenir chimiquement instables après l'évacuation, il convient de le signaler au moyen de la fiche de données de sécurité.

Tableau 3x.2: Concentrations limites spécifiques des mélanges binaires comportant de l'acétylène. Ces concentrations limites peuvent également être appliquées au 1-butyne (éthylacétylène), au propadiène et au propyne

Concentration limite de l'acétylène (mole %)	Pression (de remplissage) maximale (en bars) d'un mélange composé des gaz suivants:						
	N ₂	CO ₂	NH ₃	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄
3,0	200,0						
4,0	100,0						
5,0				40,0			40,0
6,0	80,0						
8,0	60,0						
10,0	50,0	38,0	5,6	20,0	100,0	6,0	20,0
15,0	30,0	30,0		10,0			10,0
20,0	25,0	20,0	6,2	5,0	50,0	6,6	7,5
25,0	20,0	15,0					5,0
30,0	10,0	10,0	6,9		25,0	7,3	
35,0			7,3				
40,0					15,0	8,2	
45,0							
50,0					5,0	9,3	
60,0						10,8	

3x.4 Méthode d'épreuve

3x.4.1 Introduction

3x.4.1.1 La propension d'un gaz à se décomposer est largement corrélée à la pression, à la température et, dans le cas des mélanges de gaz, à la concentration du composant chimiquement instable. La probabilité que se produisent des réactions de décomposition doit être évaluée dans des conditions semblables à celles qui prévalent lors de la manipulation, de l'utilisation et du transport. En conséquence, deux types d'épreuve doivent être effectués:

- a) À température et pression ambiantes,
- b) À 65 °C et à la pression initiale correspondante.

3x.4.2 Appareillage et matériel

3x.4.2.1 Le dispositif d'essai (voir fig. 3x.1) est composé des éléments suivants: une enceinte d'essai résistante à la pression (et à la chaleur) en acier inoxydable; une source d'inflammation; un dispositif de mesure et d'enregistrement permettant d'enregistrer la pression à l'intérieur de l'enceinte; une arrivée de gaz; un dispositif de dégagement équipé d'un disque de rupture et de conduites supplémentaires et muni de soupapes et de robinets actionnés à distance.

a) Enceinte d'essai résistante à la pression

L'enceinte d'essai est un récipient cylindrique en acier inoxydable d'un volume interne d'environ 1 dm³ et d'un diamètre interne de 80 mm. Une source d'inflammation à fil explosant est vissée au fond de l'enceinte. Celle-ci est munie d'une chemise chauffante reliée à un dispositif de réglage de la température qui permet de chauffer la paroi externe de l'enceinte avec une précision de ± 2 K. L'enceinte d'essai est isolée au moyen d'un matériau isolant afin d'éviter les déperditions thermiques et les écarts de température. Elle doit pouvoir résister à une pression de 500 bars (50 MPa).

b) Inflammateur à fil explosant

La source d'inflammation est un inflammateur (initiateur) à fil explosant analogue à celui décrit dans les normes ASTM E 918 et EN 1839. Cet inflammateur est composé de deux électrodes isolées placées à une distance de 3 mm à 6 mm, aux extrémités desquelles est fixé un fil de nickéline de 0,12 mm de diamètre. L'énergie d'allumage est produite par un transformateur d'isolement de 1,5 kVA/230 (115) V mis en circuit avec l'inflammateur pendant un court instant. Il y a fusion du fil et formation d'un arc électrique entre les électrodes pendant une période correspondant, au maximum, à une demi-période de la tension d'alimentation (10 (8,3) ms). Un dispositif de commande électronique permet de mettre en circuit l'inflammateur pendant différentes périodes de la demi-onde de la tension de secteur. L'énergie correspondante fournie doit être de l'ordre de $15 \text{ J} \pm 3 \text{ J}$. Cette énergie peut être mesurée en enregistrant l'intensité du courant et la différence de potentiel pendant l'allumage.

c) Dispositifs d'enregistrement de la pression et de la température

La pression à l'intérieur de l'enceinte doit être mesurée au moyen d'un capteur de pression piézorésistif étalonné. La plage de mesure doit être 20 fois plus grande que la pression initiale. La sensibilité du dispositif doit être d'au moins 0,1 % de l'amplitude maximale et sa précision doit être supérieure à 0,5 % de l'amplitude maximale.

La température de l'enceinte doit être mesurée et contrôlée au moyen d'un thermocouple de type «K» (NiCr/NiAl) de 3 mm, monté à l'intérieur de l'autoclave, 50 mm en dessous de la partie supérieure.

Après l'allumage, le signal numérique de pression doit être enregistré par ordinateur. La pression initiale (p_0) et la pression maximale (p_{ex}) sont dérivées des données brutes.

d) Arrivée de gaz

Deux types d'arrivée de gaz différents sont nécessaires, le premier pour les gaz d'essai entièrement en phase gazeuse, le second pour les gaz d'essai liquéfiés. Les gaz d'essai en phase gazeuse sont mesurés au moyen d'un compteur volumétrique ou par débitmétrie et les gaz d'essai liquéfiés par gravimétrie.

- e) Disque de rupture
- Le disque de rupture a pour objet de protéger l'enceinte d'essai. Il est relié à une conduite d'évent par laquelle les gaz d'échappement sont évacués. Le diamètre libre du disque de rupture devrait être d'au moins 10 mm et le diamètre interne de la conduite d'au moins 15 mm. La pression d'ouverture du disque de rupture doit être de 250 bars (25 MPa).
- f) Conduites et soupapes supplémentaires
- Les conduites et les soupapes qui sont montées directement sur l'enceinte d'essai doivent pouvoir résister à une pression de 500 bars (50 MPa). Le dispositif d'essai doit fonctionner au moyen de soupapes actionnées à distance.

3x.4.3 Procédure d'épreuve

3x.4.3.1 Le gaz d'essai est introduit dans une enceinte en acier inoxydable résistante à la pression, à une température et une pression contrôlées. L'enceinte est équipée d'un disque de rupture. L'allumage du gaz d'essai est effectué au moyen d'un inflammateur à fil explosant. L'occurrence ou non d'une réaction de décomposition est déduite de la montée en pression produite.

3x.4.3.2 Les épreuves doivent être effectuées dans l'ordre suivant:

- a) Épreuve à température et pression ambiantes
- Pour les épreuves réalisées à 25 °C et 1,01 bar (101 kPa), l'inflammateur à fil explosant doit être placé au milieu de l'enceinte d'essai. L'enceinte d'essai et les conduites sont placées sous vide. Le gaz d'essai est introduit dans l'enceinte au moyen de soupapes actionnées à distance jusqu'à ce que la pression ambiante (pression initiale) soit atteinte. Une fois les soupapes fermées, l'inflammateur est mis à feu. L'énergie d'allumage doit être d'environ 15 J afin d'éviter tout amorçage excessif dans l'enceinte d'essai à cette pression relativement faible. Le critère indiquant qu'une réaction a eu lieu est une montée en pression supérieure à 20 % après l'inflammation ($f = p_{ex}/p_0 > 1,20$). En l'absence d'une telle montée en pression, l'épreuve doit être répétée deux fois.
- Si le gaz d'essai subit une montée en pression supérieure à 20 % lors de l'une de ces deux épreuves, il doit être classé «chimiquement instable à température et pression ambiantes». Aucune autre épreuve n'est nécessaire.
- b) Épreuve à température et pression élevées
- Si lors des épreuves effectuées conformément à l'alinéa a du paragraphe 3x.4.3.2, il n'y a pas eu de montée en pression supérieure à 20 %, d'autres épreuves doivent être effectuées à 65 °C et à la pression initiale correspondante. La procédure à suivre est la même que celle énoncée à l'alinéa a du paragraphe 3x.3.3.2, mais il convient de faire attention aux gaz susceptibles d'être instables lorsque sous pression. L'énergie d'allumage doit être d'environ 15 J. En l'absence de montée en pression supérieure à 20 %, l'épreuve doit être répétée deux fois.
- Si le gaz d'essai subit une montée en pression supérieure à 20 % lors de l'une de ces deux épreuves, le gaz doit être classé «chimiquement instable à température et/ou pression élevée(s)».

3x.4.4 Mesures de sécurité

3x.4.4.1 Le dispositif d'essai doit être protégé de manière adéquate afin d'éviter les blessures en cas de rupture. Il doit être installé de telle façon que l'opérateur ne doive pas se tenir dans la même pièce lorsque l'enceinte contient le gaz d'essai. Il est également possible de séparer le dispositif d'essai de l'opérateur à l'aide d'un pare-éclats. La source d'inflammation ne devrait pouvoir être amorcée qu'à partir d'un lieu à l'abri de l'enceinte d'essai.

3x.4.4.2 L'enceinte d'essai doit être équipée d'un disque de rupture relié à une conduite d'évent permettant l'évacuation des gaz d'échappement en toute sécurité. En conséquence, il convient de tenir compte du fait que les gaz d'échappement peuvent également présenter un danger (inflammables, toxiques, etc.).

3x.4.4.3 La bombe contenant le gaz d'essai doit être équipée d'un clapet antiretour et doit être séparée du dispositif d'essai avant la mise à feu de l'inflammeur, afin d'éviter tout retour d'allumage au niveau de la bombe. La vanne de la bombe doit être fermée dès que le remplissage est achevé.

3x.4.4.4 Certains gaz chimiquement instables peuvent exploser très violemment, en particulier lorsque la pression est élevée. En conséquence, il est vivement recommandé de débiter les expériences à la pression atmosphérique.

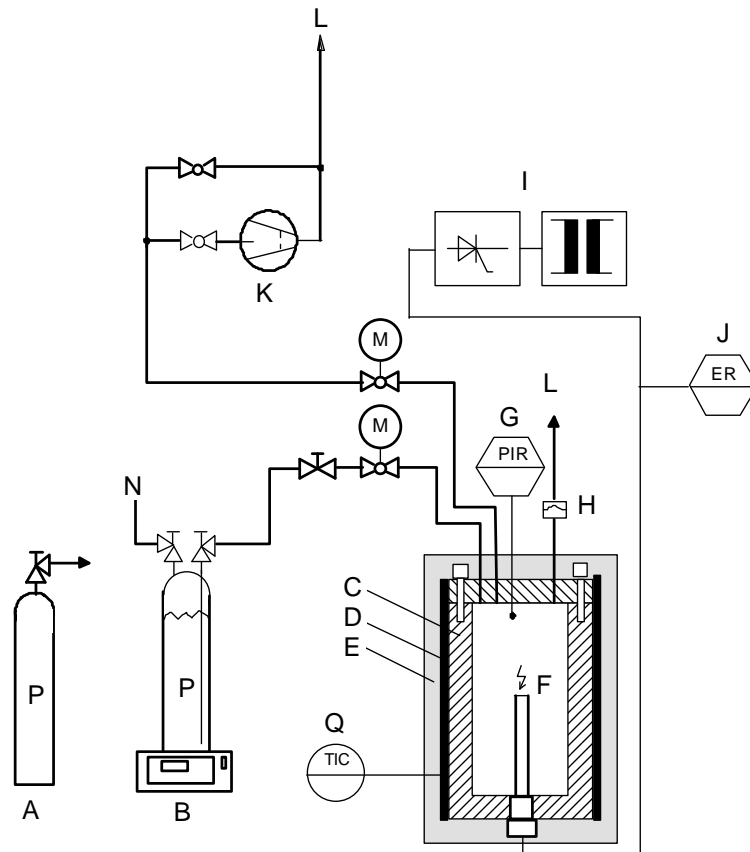
3x.4.5 Critères d'épreuve et méthode d'évaluation des résultats

3x.4.5.1 Les gaz ou mélanges de gaz chimiquement instables doivent être classés comme étant «chimiquement instables à température et pression ambiantes» ou «chimiquement instables à température et/ou pression élevée(s)» en fonction des résultats d'épreuve suivants:

- a) Le gaz est classé comme étant «chimiquement instable à température et pression ambiantes» lorsque l'épreuve à 25 °C et 1,01 bar (101 kPa) entraîne une montée en pression supérieure à 20 % de la pression absolue initiale.
- b) Le gaz est classé comme étant «chimiquement instable à température et/ou pression élevée(s)» lorsque l'épreuve à 65 °C et à la pression initiale correspondante entraîne une montée en pression supérieure à 20 % de la pression absolue initiale, mais qu'une telle montée en pression n'a pas été observée à 25 °C et 1,01 bar (101 kPa).

3x.4.5.2 Le gaz n'est pas classé au titre de la présente méthode d'épreuve (c'est-à-dire qu'il est chimiquement stable), lorsqu'il n'a pas été observé de montée en pression supérieure à 20 % de la pression absolue initiale lors de ces deux épreuves.

NOTA: Les gaz chimiquement instables non soumis à la procédure de classement énoncée dans la présente section devraient être classés comme étant des gaz chimiquement instables de la catégorie 1 (voir chap. 2.2 du Système général harmonisé).



- | | |
|--|--|
| A) Arrivée du gaz d'essai (phase gazeuse) | B) Arrivée du gaz d'essai (liquéfié) |
| C) Enceinte d'essai résistante à la pression | D) Système électrique de chauffage contrôlé |
| E) Isolation thermique | F) Inflammateur à fil explosant |
| G) Capteur de pression, indicateur et enregistreur de pression | H) Disque de rupture |
| I) Dispositif électronique d'allumage | J) Enregistreur des données relatives à l'énergie |
| K) Pompe à vide | L) Gaz d'échappement |
| M) Vanne motorisée | N) Hélium sous pression |
| P) Gaz d'essai | Q) Capteur de température, indicateur et régulateur de température |

Figure 3x.1: Dispositif d'essai