



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2004/77
27 juillet 2004

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-sixième session, 29 novembre-3 décembre 2004
Point 3 c) de l'ordre du jour provisoire

QUESTIONS EN SUSPENS OU PROPOSITIONS D'AMENDEMENTS
AUX RECOMMANDATIONS RELATIVES AU TRANSPORT
DES MARCHANDISES DANGEREUSES

Propositions diverses

Nouvelles rubriques pour les dispositifs à pile à combustible
et les cartouches à hydrure métallique

Communication de l'expert du Japon

Historique

1. Dans le domaine de l'électronique, l'augmentation de la quantité d'informations a conduit à un accroissement spectaculaire des capacités de traitement de ces informations. Les dispositifs électroniques consomment en conséquence toujours plus d'énergie. Dans cette conjoncture, on s'est intéressé à l'hydrogène comme source d'énergie. L'hydrogène fait partie des ressources terrestres en eau qui sont renouvelables, et il fournit une grande partie de l'énergie chimique sans émettre de matières dangereuses. Les piles à combustible, en particulier, qui produisent de l'énergie électrique directement, emploient de l'hydrogène avec un bon rendement et peuvent fournir une grande quantité d'énergie.

La technique des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), alimentées en hydrogène, est depuis peu appliquée à l'équipement électrique mobile tel que les téléphones cellulaires, les ordinateurs, les appareils photographiques, etc. Les PEMFC utilisent l'hydrogène gazeux en tant que combustible mais

ne le brûlent pas; elles produisent de l'électricité selon un processus électrochimique qui combine les protons de l'hydrogène avec l'oxygène. Dans le cas de l'équipement électronique mobile, le combustible est contenu dans un petit récipient amovible, placé dans le système à pile à combustible. De nombreux dispositifs mobiles aujourd'hui habituellement alimentés par des batteries pourront dans un avenir proche être alimentés par des piles à combustible (et employer les PEMFC).

2. La PEMFC est schématiquement représentée dans la figure 1 à l'annexe. Les protons et les électrons sont séparés des molécules d'hydrogène par catalyse au niveau de l'anode. Les électrons passent à travers un circuit électronique, puis se lient, par catalyse au niveau de l'anode, à l'oxygène et aux protons passant à travers la membrane échangeuse de protons et se lient aussi à l'oxygène présent dans l'air. Il y a en conséquence production d'eau. Les piles à combustible de ce type sont très propres parce qu'elles produisent de l'eau, sans autre sous-produit.

Il convient de s'assurer que le transport de l'équipement électronique mobile destiné à la consommation, en tant que marchandise dangereuse, se fait conformément aux prescriptions de l'ONU. Des prescriptions de sécurité concernant le transport d'un tel équipement doivent donc être insérées dans le Règlement type de l'ONU.

Introduction

3. Dans notre proposition, nous employons les définitions suivantes (voir les figures 3 et 4 à l'annexe). Nous entendons par:

Système à pile à combustible, une cartouche de pile à combustible, contenant de l'hydrogène et un hydrure métallique, avec ou sans unité d'alimentation de la pile à combustible, en tant que générateur d'électricité.

Cartouche de pile à combustible, le récipient rechargeable contenant un hydrure métallique et de l'hydrogène.

4. La cartouche n'est pas simplement un récipient contenant du combustible mais un objet sûr, conçu et fabriqué pour les piles à combustible. Elle est équipée d'une valve servant à fournir de l'hydrogène aux unités d'alimentation et à ne laisser cet hydrogène s'écouler que lorsqu'elle est reliée à une unité d'alimentation. Diverses épreuves de performance proposées assurent que la cartouche et l'unité d'alimentation ne subiront ni endommagement au cours du transport, ni rupture dans des conditions normales de transport.

5. L'hydrogène dans les hydrures métalliques figure au chapitre 3.2, dans la Liste des marchandises dangereuses, sous la rubrique n° ONU 3468 intitulée «HYDROGÈNE DANS UN DISPOSITIF DE STOCKAGE À HYDRURE MÉTALLIQUE». Cette rubrique n'indique toutefois ni la teneur en hydrogène ni sa pression, alors qu'en raison du danger de l'hydrogène les grandes quantités d'hydrures métalliques pourraient éventuellement être affectées à la division 2.1. De par leur petite taille, les systèmes à pile à combustible ont une faible teneur en hydrogène et la pression de celui-ci est basse. L'hydrure métallique ne s'enflamme pas spontanément lorsqu'il est éprouvé conformément à l'épreuve N2 de la troisième partie du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU.

6. Les ordinateurs portables nécessitent normalement une puissance électrique de 25 W. L'expérience montre qu'une énergie électrique d'environ 1,7 Wh peut être obtenue à partir de 0,1 g d'hydrogène. Il faut donc 15 g d'hydrogène pour qu'un ordinateur portable puisse fonctionner pendant 10 heures. Dans notre proposition, la masse de l'hydrogène contenue dans la cartouche de la pile à combustible est limitée à 15 g au plus. Dans l'unité d'alimentation de la pile à combustible, il subsiste toujours environ 0,001 g d'hydrogène, mais cette quantité est très petite. La teneur d'une cartouche de pile à combustible employée dans les téléphones cellulaires ou dans les appareils photographiques est plus faible encore.

En outre, la pression de l'hydrogène gazeux dans la cartouche de la pile à combustible est limitée à 5 MPa à une température ambiante de 55 °C, tandis que la contenance en eau de la cartouche ne doit pas dépasser 350 ml.

7. Dans la figure 2 à l'annexe est donnée une comparaison des chaleurs de combustion dégagées par l'hydrogène gazeux comprimé dans la cartouche de la pile à combustible proposée par nous, par les briquets et les recharges pour briquets (n° ONU 1057) et par 15 g d'hydrogène gazeux comprimé. Dans la cartouche, 93 % de l'hydrogène sont absorbés dans l'hydrure métallique, tandis que seulement 7 % de l'hydrogène existent à l'état gazeux. Lorsque la valve est volontairement ouverte à l'air, 1 g d'hydrogène gazeux sera libéré par l'hydrure métallique. Comme on peut l'observer sur la figure, la chaleur de combustion du gaz est égale à la moitié de celle des briquets et au quatorzième de celle des recharges pour briquets.

La structure de la cartouche de la pile à combustible est suffisamment robuste pour qu'aucune fuite ne soit observée, même à 10 MPa, une pression égale à deux fois celle mentionnée au paragraphe 6 ci-dessus pour notre épreuve de pression.

8. L'expert du Japon propose que le système à pile à combustible soit affecté à la classe 9 s'il peut être démontré qu'il répond aux critères d'une série de six essais, de sorte que soit minimisée la probabilité de fuite de l'hydrogène ou de l'hydrure métallique dans des conditions normales de transport. Les méthodes d'essai proposées par nous comportent une épreuve de simulation d'altitude, une épreuve d'exposition à des températures extrêmes, une épreuve de vibration, une épreuve de chute, une épreuve d'écrasement et une épreuve de dilatation qui sont destinées à assurer que le système à pile à combustible est robuste, résistant aux fuites et capable de garantir un haut niveau de sécurité au cours du transport. Les épreuves 1, 2, 3 et 4 permettent de simuler les environnements au cours du transport, tandis que les épreuves 5 et 6 garantissent que la cartouche de la pile à combustible résiste respectivement à la compression et à la pression intérieure résultant de la dilatation de l'hydrure métallique au cours de l'absorption de l'hydrogène lorsque le contenu est déséquilibré. Ces épreuves et les critères proposés dans le présent document visent à assurer que les systèmes à pile à combustible, lorsqu'ils sont contenus dans un équipement ou emballés avec celui-ci, sont transportés en toute sécurité.

Propositions

9. Ajouter les nouvelles rubriques suivantes dans la Liste des marchandises dangereuses au chapitre 3.2:

- 1) N° ONU: XXXX
Désignation officielle de transport: SYSTÈME À PILE À COMBUSTIBLE,
contenant de l'hydrogène et de l'hydrure métallique

Classe: 9
Groupe d'emballage: II
Disposition spéciale: AAA
Instruction d'emballage: P90Y

- 2) N° ONU: YYYY
Désignation officielle de transport: SYSTÈME À PILE À COMBUSTIBLE
CONTENU DANS UN ÉQUIPEMENT, contenant de l'hydrogène et de l'hydrure
métallique
Classe: 9
Groupe d'emballage: II
Disposition spéciale: AAA
Instruction d'emballage: P90Y

10. Insérer une nouvelle disposition spéciale AAA, ainsi conçue:

Cette rubrique s'applique au SYSTÈME À PILE À COMBUSTIBLE, contenant de l'hydrogène et de l'hydrure métallique ou au SYSTÈME À PILE À COMBUSTIBLE CONTENU DANS UN ÉQUIPEMENT, contenant de l'hydrogène et de l'hydrure métallique. La cartouche de pile à combustible ou le système à pile à combustible contenant une telle cartouche peuvent être transportés sous cette désignation s'ils satisfont aux dispositions suivantes:

- a) La masse de l'hydrogène ne dépasse pas 15 g;
- b) La pression ne dépasse pas 5 MPa à 55 °C;
- c) La contenance en eau ne dépasse pas 350 ml;
- d) Aucune fuite n'est observée même à 10 MPa et à 55 °C;
- e) L'hydrure métallique ne s'enflamme pas spontanément;
- f) Toute cartouche de pile à combustible ou tout système à pile à combustible contenant une telle cartouche est du type dont il a été démontré qu'il répond aux critères des épreuves figurant à la sous-section 38.5 de la troisième partie du Manuel d'épreuves et de critères;
- g) Les prescriptions relatives aux épreuves dans la sous-section 38.5 du Manuel d'épreuves et de critères ne s'appliquent pas au transport à titre d'épreuve des prototypes de série de production ou de préproduction, qui comportent au plus 100 cartouches de pile à combustible ou systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches, si:
 - i) Les cartouches de pile à combustible et les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches sont transportés dans un emballage extérieur qui répond aux critères du groupe d'emballage I; et
 - ii) La quantité d'hydrure métallique dans les cartouches de pile à combustible ou dans les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches, renfermant de l'hydrogène gazeux, ne dépasse pas celle de l'hydrogène en phase solide.

11. Introduire la nouvelle instruction d'emballage P90Y libellée comme suit:

P90Y	INSTRUCTION D'EMBALLAGE	P90Y
Cette instruction d'emballage s'applique aux n ^{os} ONU XXXX et YYYY		
<p>Les emballages doivent avoir un niveau de performance conforme à celui du groupe d'emballage II. Ils sont autorisés s'il est satisfait aux dispositions générales des 4.1.1 et 4.1.3.</p> <p>Lorsque les systèmes à pile à combustible sont emballés avec l'équipement, ils doivent être emballés séparément dans un emballage intérieur. Lorsque les cartouches de pile à combustible de la classe 9 sont contenues dans l'équipement, celui-ci doit être emballé dans un emballage extérieur robuste de manière à empêcher toute manœuvre accidentelle au cours du transport.</p> <p>La valve de la cartouche de la pile à combustible est conçue de manière qu'elle soit hermétiquement fermée, collée ou fixée par un autre moyen empêchant toute manœuvre ou toute fuite du contenu au cours du transport.</p>		
<p>Disposition supplémentaire:</p> <p>Lorsque les cartouches de pile à combustible sont transportées dans les systèmes à pile à combustible, elles doivent être protégées contre les courts-circuits et les systèmes à pile à combustible doivent être protégés contre toute manœuvre accidentelle.</p>		

12. Ci-après sont données les épreuves proposées (à insérer dans la sous-section 38.5 de la troisième partie du Manuel d'épreuves et de critères) pour les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches.

38.5 Cartouche de pile à combustible ou système à pile à combustible contenant une telle cartouche

38.5.1 Objet

La présente section présente la méthode à suivre pour le classement des cartouches de pile à combustible ou des systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches (voir le n^o ONU XXXX et les dispositions spéciales applicables au chapitre 3.3 du Règlement type).

38.5.2 Domaine d'application

38.5.2.1 Avant la première expédition d'un type particulier de cartouches de pile à combustible ou de systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches, ceux-ci doivent être soumis aux épreuves prescrites dans la disposition spéciale AAA du chapitre 3.3 du Règlement type. Toute cartouche de pile à combustible ou tout système à pile à combustible contenant une telle cartouche qui diffère d'un type éprouvé par une modification susceptible d'influer de manière sensible sur les résultats d'épreuve, sera considérée comme étant d'un type nouveau et devra subir les épreuves prescrites.

38.5.2.2 Aux fins du classement, on entend par:

Système à pile à combustible, une cartouche de pile à combustible, contenant de l'hydrogène et un hydrure métallique, avec ou sans unité d'alimentation de la pile à combustible, en tant que générateur d'électricité.

Cartouche de pile à combustible, le récipient rechargeable contenant un hydrure métallique et de l'hydrogène.

Unité d'alimentation de pile à combustible, un générateur d'électricité, sans cartouche.

38.5.3 Préparation de la cartouche en vue de l'épreuve

Les cartouches doivent contenir au moins 95 % du volume théorique d'hydrogène.

38.5.4 Mode opératoire

Chaque type de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche doit être soumis individuellement aux épreuves 1 à 3, exécutées dans l'ordre sur les mêmes échantillons. Les épreuves 4, 5 et 6 doivent être exécutées sur des échantillons qui n'ont pas été éprouvés par ailleurs ou sur des échantillons non endommagés qui ont été utilisés auparavant dans les épreuves 1 à 3. Dix échantillons représentatifs du même type de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche doivent être éprouvés.

38.5.4.1 Épreuve 1: Simulation d'altitude

38.5.4.1.1 Objet

Cette épreuve simule les conditions rencontrées lors du transport aérien sans pressurisation.

38.5.4.1.2 Mode opératoire

Les échantillons à éprouver de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche doivent être stockés pendant au moins 6 heures à une pression de 11,6 kPa ou moins, à la température ambiante (20 ± 5 °C).

38.5.4.1.3 Critère d'épreuve

Les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches satisfont à cette épreuve s'ils ne présentent pas de fuite après l'épreuve.

38.5.4.2 Épreuve 2: Exposition à des températures extrêmes

38.5.4.2.1 Objet

Cette épreuve détermine l'intégrité des cartouches de pile à combustible et des systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches, ainsi que des valves. Elle est menée avec des variations rapides et extrêmes de la température.

38.5.4.2.2 Mode opératoire

Les échantillons à éprouver de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche doivent être stockés pendant au moins 2 heures à la température de 75 ± 2 °C, puis pendant au moins 2 heures à la température de -40 ± 2 °C. La procédure est répétée 10 fois. Il ne doit pas s'écouler plus de 30 minutes entre le stockage à chaque température extrême.

38.5.4.2.3 Critère d'épreuve

Les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches satisfont à cette épreuve s'ils ne présentent pas de fuite après l'épreuve.

38.5.4.3 Épreuve 3: Épreuve de vibration

38.5.4.3.1 Objet

Cette épreuve simule les vibrations au cours du transport.

38.5.4.3.2 Mode opératoire

Les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches sont solidement assujettis sur le plateau du vibreur sans qu'ils subissent de déformation et de telle manière que les vibrations se transmettent fidèlement. On leur applique une onde sinusoïdale avec un balayage logarithmique entre les fréquences 7 Hz et 200 Hz puis retour à 7 Hz en 15 minutes. Ce cycle est répété 12 fois pendant 3 heures au total pour chacune des trois positions de montage, perpendiculaires entre elles, de la cartouche de la pile à combustible ou du système à pile à combustible contenant une telle cartouche.

Le balayage logarithmique de fréquence est effectué comme suit: à partir de 7 Hz une accélération maximale de $1 g_n$ est maintenue jusqu'à ce que la fréquence de 18 Hz soit atteinte. L'amplitude est ensuite maintenue à 0,8 mm (course totale: 1,6 mm) et la fréquence est augmentée jusqu'à atteindre une accélération maximale de $8 g_n$ (aux alentours de 50 Hz). L'accélération maximale de $8 g_n$ est ensuite maintenue jusqu'à ce que la fréquence atteigne 200 Hz.

38.5.4.3.3 Critère d'épreuve

Les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches satisfont à cette épreuve s'ils ne présentent pas de fuite après l'épreuve.

38.5.4.4 Épreuve 4: Épreuve de chute

38.5.4.4.1 Objet

Cette épreuve simule les chocs auxquels les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches pourraient éventuellement être soumis au cours du transport.

38.5.4.4.2 Mode opératoire

Les échantillons de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche sont soumis à une chute d'une hauteur de 1,5 m, sur une surface rigide (par exemple, en béton). Leurs valves sont orientées vers le haut, vers le bas et horizontalement. Chaque échantillon doit être soumis à trois chutes distinctes. Avant de les soumettre à la chute, il faut stocker cinq échantillons pendant au moins 2 heures à la température de 50 ± 2 °C et cinq échantillons pendant au moins 2 heures à la température de -18 ± 2 °C.

38.5.4.4.3 Critère d'épreuve

Les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches satisfont à cette épreuve s'ils ne présentent pas de fuite après l'épreuve.

38.5.4.5 Épreuve 5: Épreuve d'écrasement (charge de compression)

38.5.4.5.1 Objet

Cette épreuve simule la force d'écrasement éventuellement appliquée aux cartouches de pile à combustible ou aux systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches.

38.5.4.5.2 Mode opératoire

Les échantillons de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche doivent être placés entre deux blocs plats en bois de 240 mm de long, 100 mm de large et 12,7 mm d'épaisseur environ. La force d'écrasement doit être appliquée graduellement sur les surfaces exposées de l'enveloppe, à une vitesse de 12,7 mm/mn. Elle doit être de 100 kg et s'exercer sur l'échantillon pendant une minute. Les échantillons sont divisés en deux groupes: cinq échantillons éprouvés sur le côté large et cinq échantillons éprouvés sur le côté étroit. Chaque échantillon doit être soumis à une seule épreuve d'écrasement. Des échantillons distincts doivent être employés pour chaque épreuve d'écrasement.

38.5.4.5.3 Critère d'épreuve

Les cartouches de pile à combustible ou les systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches satisfont à cette épreuve s'ils ne présentent pas de fuite ni de perte de masse après l'épreuve.

38.5.4.6 Épreuve 6: Épreuve de dilatation

38.5.4.6.1 Mode opératoire

Cette épreuve simule les combinaisons possibles de contraintes dues à la pression de l'hydrogène gazeux, à la dilatation de l'alliage, à la fragmentation des particules et à l'augmentation de la densité des particules, résultant de la vibration appliquée aux cartouches de pile à combustible ou aux systèmes à pile à combustible contenant de telles cartouches.

38.5.4.6.2 Mode opératoire

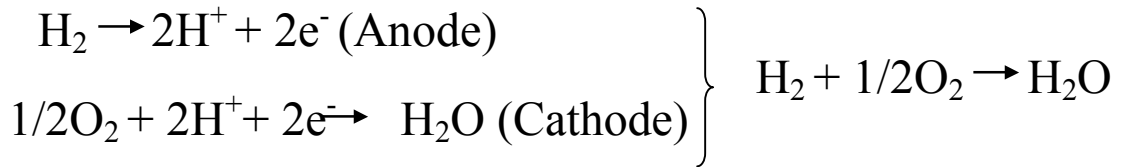
Les échantillons de cartouche de pile à combustible ou de système à pile à combustible contenant une telle cartouche doivent être soumis, à la température ambiante de 20 ± 5 °C, à 100 cycles d'absorption et de libération d'un volume d'hydrogène compris entre 95 % et 5 % du volume théorique. Toutefois, les vibrations doivent, conformément à l'épreuve 3, être appliquées tous les 20 cycles au moment où l'hydrogène dans sa totalité est sorti de la cartouche de la pile à combustible ou du système à pile à combustible contenant une telle cartouche. Les vibrations doivent se suivre, la direction étant celle pour laquelle le déséquilibre du contenu est le plus fort.

38.5.4.6.3 Critère d'épreuve

La déformation produite dans la cartouche de pile à combustible ou dans le système à pile à combustible contenant une telle cartouche ne doit pas dépasser la déformation élastique. Et en raison des cycles de remplissage et de libération, elle ne doit pas augmenter mais doit rester constante. On n'observe pas de fuite après l'épreuve.

* * *

Annexe



Pas de sous-produit

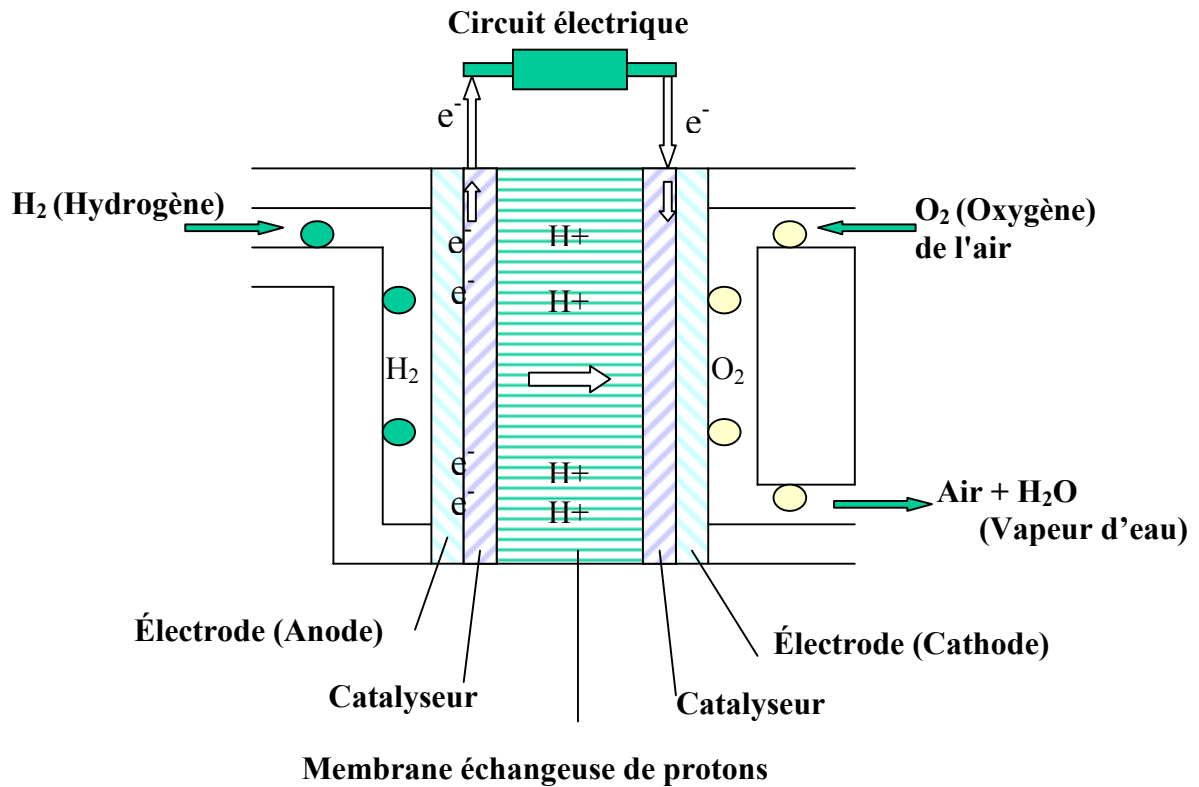


Figure 1. Schéma d'une PEMFC

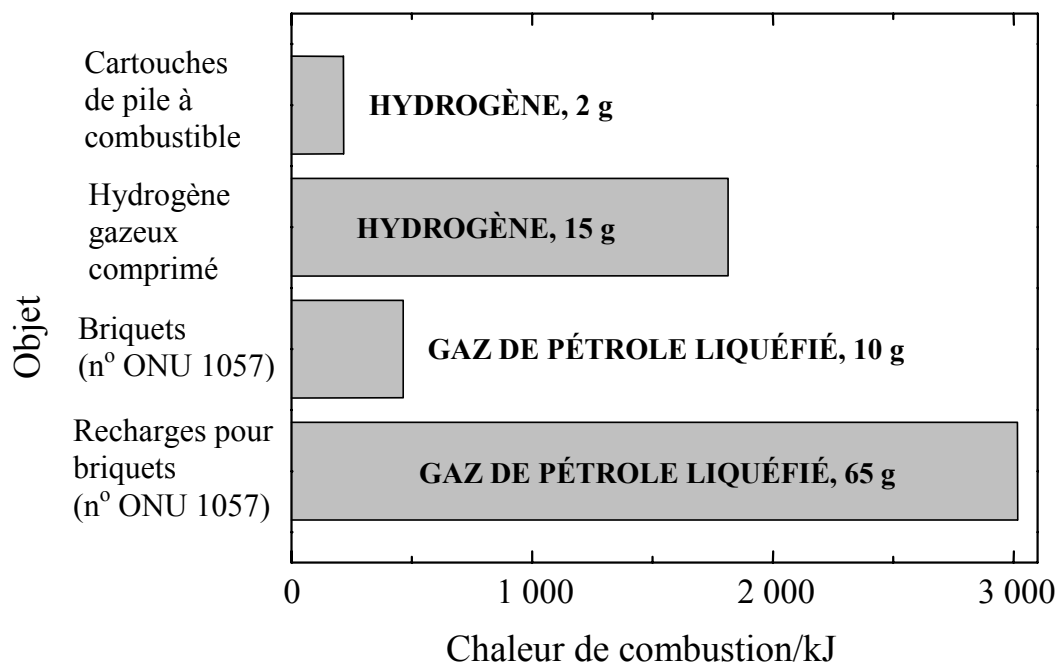
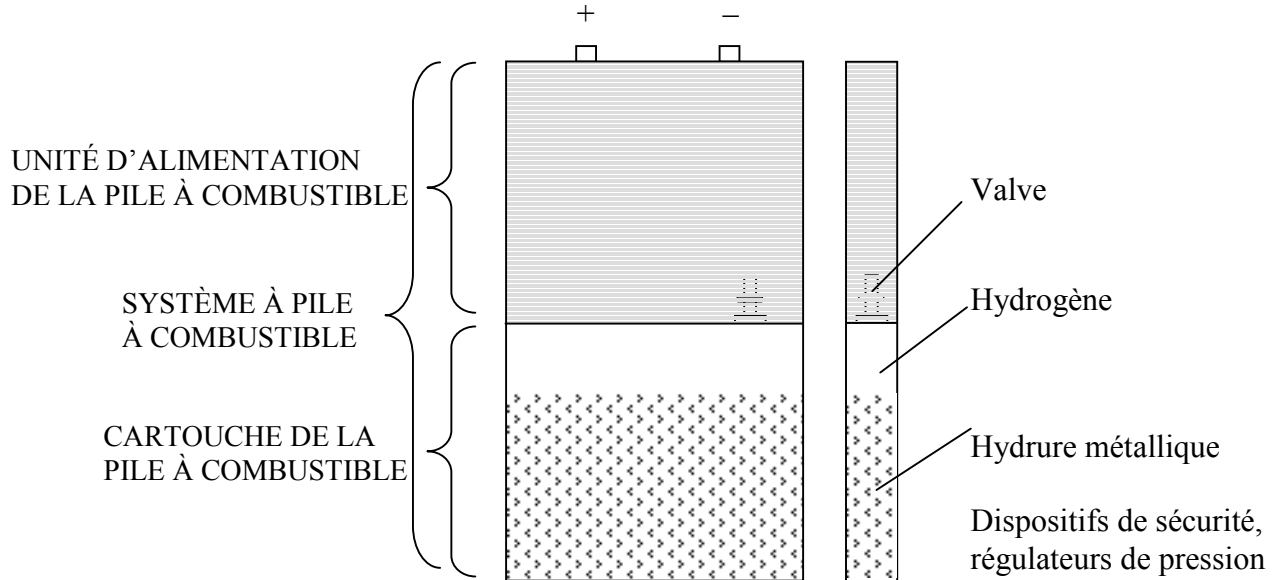


Figure 2. Comparaison des chaleurs de combustion

**CARTOUCHE DE PILE À COMBUSTIBLE, SYSTÈME À PILE À COMBUSTIBLE
À COMBUSTIBLE et UNITÉ D'ALIMENTATION
DE PILE À COMBUSTIBLE**



**ÉQUIPEMENT ALIMENTÉ PAR
UNE PILE À COMBUSTIBLE,
CONTENANT UN SYSTÈME
À PILE À COMBUSTIBLE**

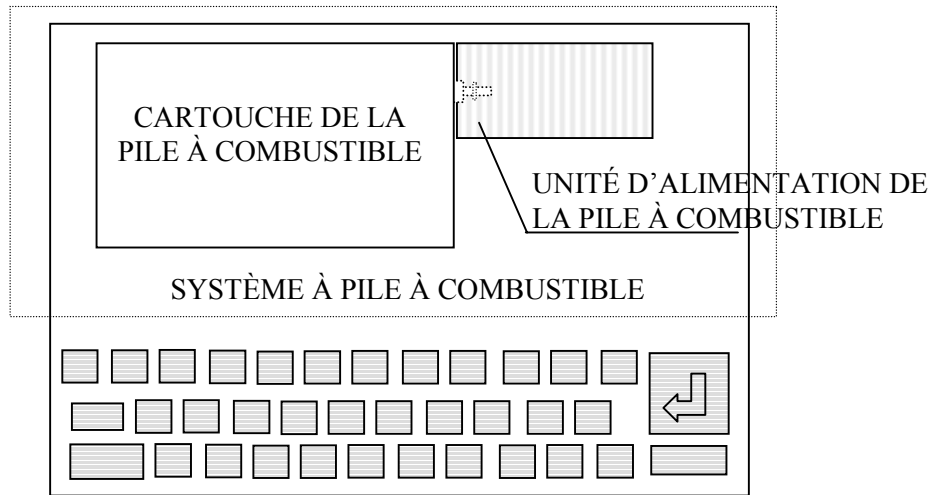


Figure 3. Schéma d'un système à pile à combustible et de l'équipement alimenté par une telle pile
