



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

Cinquante-huitième session

Genève, 28 juin-2 juillet 2021

Point 3 de l'ordre du jour provisoire

Inscription, classement et emballage

Proposition d'ajout de numéros ONU pour les gaz pyrophoriques et d'ajout de critères pour les gaz pyrophoriques dans la division 2.1

Communication de la Compressed Gas Association (CGA)
et de l'Association européenne des gaz industriels (EIGA)* **

Contexte

1. En 2017, la CGA et l'EIGA ont présenté le document ST/SG/AC.10/C.3/2017/43 pour examen par le Sous-Comité à sa session de décembre. La proposition visait à créer un numéro ONU pour le disilane et des numéros ONU pour les gaz pyrophoriques ainsi qu'à ajouter des critères pour les gaz pyrophoriques dans la division 2.1 du Règlement type de l'ONU pour le transport des marchandises dangereuses.
2. Les experts ont dans l'ensemble appuyé la proposition, et il a été convenu qu'une proposition modifiée serait présentée au Sous-Comité. Dans le présent document, la proposition initiale a été révisée en tenant compte des modifications techniques et rédactionnelles suggérées pendant la session de 2017.
3. Dans l'instruction d'emballage P200, le 5) q sur les dispositions spécifiques à certains gaz et le 5) z sur les prescriptions applicables aux rubriques NSA et aux mélanges font référence aux gaz pyrophoriques ; or ceux-ci ne sont pas identifiés comme tels dans la Liste des marchandises dangereuses du Règlement type.
4. En outre, les gaz pyrophoriques ne sont pas définis au chapitre 2.2, « Classe 2 – Gaz », du Règlement type et viennent seulement d'être définis dans le chapitre 2.2, « Gaz inflammables », du Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH).

* A/75/6 (Sect. 20), par. 20.51.

** Il a été convenu que le présent document serait publié après la date normale de publication en raison de circonstances indépendantes de la volonté du soumetteur.



5. Les membres de la CGA et de l'EIGA, entre autres, s'inquiètent de plus en plus du fait que le risque pyrophorique n'est pas décrit dans le Règlement type de l'ONU pour les gaz pyrophoriques, seuls ou en mélange, ni pour le disilane.
6. Le disilane (numéro 1590-87-0 dans le registre du Chemical Abstracts Service (CAS)) est un gaz liquéfié pyrophorique sous pression. À la pression atmosphérique, il atteint son point d'ébullition à -14,3 °C, et sa pression de vapeur à 20 °C est de 2,3 bars. En outre, ce gaz s'enflamme spontanément au contact de l'air.
7. Un numéro générique est utilisé pour le transport du disilane (N° ONU 3161). La désignation officielle de transport est « GAZ LIQUÉFIÉ INFLAMMABLE, N.S.A. (disilane) » puisqu'il n'existe pas de numéro spécifique pour ce gaz. Le numéro ONU générique ne rend toutefois pas totalement compte de l'inflammabilité du disilane. Le disilane est pyrophorique, tout comme le silane (N° ONU 2203), lequel ne doit pas être transporté par avion, que ce soit dans un avion-cargo ou dans un avion de transport de passagers. Toutes les autres matières pyrophoriques figurant dans le Règlement type de l'ONU sont interdites au transport par avion-cargo ou dans un avion de transport de passagers.
8. Les gaz pyrophoriques n'étant pas actuellement identifiés comme tels dans la Liste des marchandises dangereuses, ni les mélanges qui sont inflammables et pyrophoriques, ils peuvent être classés à la rubrique « GAZ COMPRIMÉ INFLAMMABLE, N.S.A. » (N° ONU 1954) et donc être transportés par avion-cargo.
9. La CGA et l'EIGA souhaitent que le risque lié au disilane et aux mélanges pyrophoriques soit clarifié, de sorte qu'il ne soit pas possible de transporter ces produits par avion.
10. La CGA et l'EIGA proposent d'introduire dans le chapitre 2.2 les critères adoptés dans le SGH pour les gaz pyrophoriques et d'ajouter les nouvelles rubriques non spécifiées par ailleurs (NSA) requises pour les mélanges contenant des gaz pyrophoriques qui sont transportés et pour les gaz pyrophoriques purs qui ne figurent pas encore dans la Liste des marchandises dangereuses. Elles proposent en outre, pour les N°s ONU 1911, Diborane, 2199, Phosphine, et 2203, Silane, d'ajouter le danger subsidiaire de la division 4.2, « Matières sujettes à l'inflammation spontanée ».
11. On trouvera ci-après six propositions :
 - i) Ajouter au chapitre 2.2 du Règlement type de l'ONU les critères relatifs aux gaz pyrophoriques tels qu'ils ont été adoptés dans le SGH ;
 - ii) Modifier le 2.4.3.1, « Définitions et propriétés » ;
 - iii) Ajouter un nouveau paragraphe au 2.4.3.2, « Classement dans la division 4.2 » ;
 - iv) Ajouter à la Liste des marchandises dangereuses une nouvelle rubrique pour le disilane et de nouvelles rubriques NSA permettant d'identifier les gaz pyrophoriques qui ne figurent pas encore dans la Liste ;
 - v) Ajouter dans l'instruction d'emballage P200 une nouvelle rubrique pour le disilane et de nouvelles rubriques NSA permettant d'identifier les gaz pyrophoriques qui ne figurent pas encore dans la Liste ;
 - vi) Pour les N°s ONU 1911, Diborane, 2199, Phosphine, et 2203, Silane, ajouter le danger subsidiaire de la division 4.2, « Matières sujettes à l'inflammation spontanée ».

Proposition 1

12. La proposition initiale a été modifiée de façon à inclure une phrase, tirée du 2.2.4.2.2 du SGH, devant permettre de déterminer plus facilement le caractère pyrophorique d'un gaz, comme suit :

Au 2.2.2.1 a), ajouter le paragraphe ci-après à la suite du texte actuel :

« Tout gaz inflammable est en outre classé parmi les gaz pyrophoriques s'il s'enflamme spontanément au contact de l'air à une température de 54 °C ou moins.

Le caractère pyrophorique d'un gaz doit être déterminé à 54 °C conformément soit à la norme CEI 60079-20-1 ed 1.0 (2010-01) « Atmosphères explosives – Partie 20-1 : Caractéristiques des substances pour le classement des gaz et des vapeurs – Méthodes et données d'essai », soit à la norme DIN 51794 « Essai des carbures d'hydrogène des huiles minérales – Détermination de la température d'allumage ». En l'absence de données sur sa pyrophoricité, un mélange de gaz inflammable doit être classé parmi les gaz pyrophoriques s'il contient plus de 1 % (en volume) de composants pyrophoriques. ».

Proposition 2

13. Au 2.4.3.1, « Définitions et propriétés », modifier le 2.4.3.1.1 a) comme suit (les ajouts proposés sont soulignés) :

« a) des matières pyrophoriques, qui sont des matières, y compris des mélanges et des solutions (liquides ou solides), qui, même en petites quantités, s'enflamment en moins de 5 minutes lorsqu'elles entrent en contact avec l'air, ainsi que des gaz qui satisfont aux critères relatifs à la pyrophoricité (voir le 2.2.2.1 a)). Ces matières sont celles de la division 4.2 qui présentent le plus fort danger d'inflammation spontanée ; ».

Proposition 3

14. Au 2.4.3.2, « Classement dans la division 4.2 », ajouter le nouveau paragraphe 2.4.3.2.3 (les ajouts proposés sont soulignés) comme suit. L'actuel 2.4.3.2.3 devient le 2.4.3.2.4 :

« 2.4.3.2.3 Les gaz sont considérés comme des gaz pyrophoriques à classer dans la division 4.2 si, au cours d'épreuves exécutées conformément à la méthode d'épreuve indiquée au 2.2.2.1 a), le gaz s'enflamme spontanément au contact de l'air à une température de 54 °C ou en dessous. ».

Proposition 4

15. Au 3.2, « Liste des marchandises dangereuses », ajouter les nouvelles rubriques ci-après, permettant d'identifier le disilane ainsi que les gaz pyrophoriques et les mélanges contenant des gaz pyrophoriques qui ne figurent pas dans la Liste (il est à noter que certains gaz pyrophoriques tels que la phosphine sont également toxiques, ce qui doit être signalé) :

N° ONU	Nom et description	Classe ou division	Danger subsidiaire	Groupe d'emballage	Dispositions spéciales	Quantités limitées et quantités exceptées		Emballages et GRV		Citernes mobiles et conteneurs pour vrac	
						(7a)	(7b)	Instructions d'emballage	Dispositions spéciales	Instructions de transport	Dispositions spéciales
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7a)	(7b)	(8)	(9)	(10)	(11)
-	3.1.2	2.0	2.0	2.0.1.3	3.3	3.4	3.5	4.1.4	4.1.4	4.2.5 / 4.3.2	4.2.5
xxxx	DISILANE	2.1	4.2			0	E0	P200			
xxxx	GAZ COMPRIMÉ INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.1	4.2			0	E0	P200			
xxxx	GAZ COMPRIMÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2			0	E0	P200			

N° ONU	Nom et description	Classe ou division	Danger subsidiaire	Groupe d'emballage	Dispositions spéciales	Quantités limitées et quantités exceptées		Emballages et GRV		Citermes mobiles et conteneurs pour vrac	
								Instructions d'emballage	Dispositions spéciales	Instructions de transport	Dispositions spéciales
xxxx	GAZ COMPRIMÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, CORROSIF, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2, 8			0	E0	P200			
xxxx	GAZ LIQUÉFIÉ INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.1	4.2			0	E0	P200			
xxxx	GAZ LIQUÉFIÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2			0	E0	P200			
xxxx	GAZ LIQUÉFIÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, CORROSIF, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2, 8			0	E0	P200			

Proposition 5

16. Au 4.1.4.1, dans l'instruction d'emballage P200, ajouter les nouvelles rubriques ci-après (d'après la proposition 3 initiale, modifiée afin d'indiquer la CL₅₀ pour les gaz toxiques) :

P200		INSTRUCTION D'EMBALLAGE (suite)										P200	
Tableau 1 : GAZ COMPRIMÉS													
N° ONU	Nom et description	Classe ou division	Danger subsidiaire	CL ₅₀ (En ml/m ³)	Bouteilles	Tubes	Fûts à pression	Cadres de bouteilles	CGEM	Périodicité des épreuves (En années)	Pression d'épreuve (En bar) ^a	Pression maximale de service (En bar) ^a	Dispositions spéciales d'emballage
xxxx	GAZ COMPRIMÉ INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.1	4.2		X	X	X	X	X	10			q, z
xxxx	GAZ COMPRIMÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2	≤ 5 000	X	X	X	X	X	5			q, z
xxxx	GAZ COMPRIMÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, CORROSIF, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2, 8	≤ 5 000	X	X	X	X	X	5			q, z

P200		INSTRUCTION D'EMBALLAGE (suite)											P200
Tableau 2 : GAZ LIQUÉFIÉS ET GAZ DISSOUS													
N° ONU	Nom et description	Classe ou division	Danger subsidiaire	CL50 (En ml/m ³)	Bouteilles	Tubes	Fûts à pression	Cadres de bouteilles	CGEM	Périodicité des épreuves (En années)	Pression d'épreuve (En bar)	Taux de remplissage	Dispositions spéciales d'emballage
xxxx	DISILANE	2.1	4.2		X	X	X	X		10	225	0,39	q
xxxx	GAZ LIQUÉFIÉ INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.1	4.2		X	X	X	X		10			q, z
xxxx	GAZ LIQUÉFIÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2	≤ 5 000	X			X		5			q, z
xxxx	GAZ LIQUÉFIÉ TOXIQUE, INFLAMMABLE, PYROPHORIQUE, CORROSIF, N.S.A.	2.3	2.1, 4.2, 8	≤ 5 000	X			X		5			q, z

17. L'annexe 1 contient une fiche de renseignements sur le disilane.

18. Le taux de remplissage du disilane a été déterminé à l'aide de la formule figurant au 3) c) de l'instruction d'emballage P200, car il n'existe pas de données publiées (voir l'annexe 2).

Proposition 6

19. Au 3.2, « Liste des marchandises dangereuses », et au 4.1.4.1, dans l'instruction d'emballage P200, ajouter le danger subsidiaire de la division 4.2, « Matières sujettes à l'inflammation spontanée », à la colonne (4) pour les N^{os} ONU 1911, Diborane, 2199, Phosphine, et 2203, Silane, comme suit (les ajouts proposés sont soulignés) :

N° ONU	Nom et description	Classe ou division	Danger subsidiaire	Groupe d'emballage	Dispositions spéciales	Quantités limitées et quantités exceptées		Emballages et GRV		Citernes mobiles et conteneurs pour vrac	
						(7a)	(7b)	Instructions d'emballage	Dispositions spéciales	Instructions de transport	Dispositions spéciales
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7a)	(7b)	(8)	(9)	(10)	(11)
-	3.1.2	2.0	2.0	2.0.1.3	3.3	3.4	3.5	4.1.4	4.1.4	4.2.5 / 4.3.2	4.2.5
1911	DIBORANE	2.3	2.1 <u>4.2</u>			0	E0	P200			
2199	PHOSPHINE	2.3	2.1 <u>4.2</u>			0	E0	P200			
2203	SILANE	2.1	<u>4.2</u>			0	E0	P200			

P200		INSTRUCTION D'EMBALLAGE (suite)										P200	
Tableau 2 : GAZ LIQUÉFIÉS ET GAZ DISSOUS													
N° ONU	Nom et description	Classe ou division	Danger subsidiaire	CL _{s0} (En ml/m ³)	Bouteilles	Tubes	Fûts à pression	Cadres de bouteilles	CGEM	Périodi-cité des épreuves (En années)	Pression d' épreuve (En bar)	Taux de remplissage	Dispositions spéciales d' emballage
1911	DIBORANE	2.3	2.1, <u>4.2</u>	80	X			X		5	250	0,07	d, k, o
2203	SILANE	2.1	<u>4.2</u>		X	X	X	X	X	10	225 250	0,32 0,36	q q
2199	PHOSPHINE	2.3	2.1, <u>4.2</u>	20	X			X		5	225 250	0,30 0,45	d, k, q

Incidences sur la sécurité

20. Aucune incidence n'est prévue. La CGA et l'EIGA estiment que les conditions de sécurité pour le transport des gaz pyrophoriques visés seront renforcées.

Annexe I

Formule de renseignements à communiquer à l'ONU en vue du classement ou du reclassement d'une matière

Soumise par : CGA et EIGA

Date : 5 février 2021

Fournir tous les renseignements pertinents, y compris les sources des principales données relatives au classement. Les données doivent se rapporter au produit tel qu'il est présenté au transport. Indiquer les méthodes d'essai. Répondre à toutes les questions – le cas échéant, répondre « non connu » ou « sans objet ». Si les renseignements ne sont pas disponibles sous la forme requise, fournir toute autre information dont on dispose, avec les commentaires nécessaires. Biffer les mentions inutiles.

Section 1. IDENTIFICATION DE LA MATIÈRE

- 1.1 Nom chimique : **DISILANE**
- 1.2 Formule chimique : **Si₂H₆**
- 1.3 Autres noms/synonymes : **Hydruure de silicium**
- 1.4.1 Numéro ONU : **3161 GAZ LIQUÉFIÉ INFLAMMABLE, N.S.A. (DISILANE). (Numéro utilisé actuellement aux fins du transport)**
- 1.4.2 Numéro CAS : **1590-87-0**
- 1.5 Classement proposé dans les Recommandations
 - 1.5.1 Désignation officielle de transport : **DISILANE**
 - 1.5.2 Classe/division : **2.1** Danger(s) subsidiaire(s) : **pyrophorique**
Groupe d'emballage : **sans objet**
 - 1.5.3 Dispositions spéciales proposées, le cas échéant : **Transport aérien interdit**
 - 1.5.4 Méthode d'emballage proposée : **P200**

Section 2. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

- 2.1 Point ou plage de fusion : **-133 °C**
- 2.2 Point ou plage d'ébullition : **-14,3 °C**
- 2.3 **Densité relative/masse volumique :**
 - 2.3.1 à 15 °C : **0,675 (aucune donnée disponible sur la température)**
 - 2.3.2 à 20 °C : **aucune donnée disponible**
 - 2.3.3 à 50 °C : **aucune donnée disponible**
- 2.4 **Pression de vapeur :**
 - 2.4.1 à 50 °C : **7,4 bar (a) ou 740 kPa**
 - 2.4.2 à 65 °C : **aucune donnée disponible**
- 2.5 Viscosité à 20 °C : **sans objet**
- 2.6 Solubilité dans l'eau à 20 °C : **totalelement soluble**
- 2.7 État physique à 20 °C : **gazeux**
- 2.8 Aspect aux températures de transport normales, couleur, odeur, etc. : **incolore, odeur de moisi**
- 2.9 Autres propriétés physiques pertinentes

Section 3. INFLAMMABILITÉ

- 3.1 Vapeurs inflammables
 - 3.1.1 Point d'éclair (cf. 2.3.3¹) : **sans objet pour les gaz et les mélanges de gaz**
 - 3.1.2 La matière entretient-elle une combustion ? (cf. 2.3.1.3¹) **sans objet pour les gaz et les mélanges de gaz**
- 3.2 Température d'auto-inflammation : **-50 °C**
- 3.3 Limites d'inflammabilité (LII/LSI) : **(pyrophorique)**
- 3.4 La matière est-elle une matière solide inflammable ? (cf. 2.4.2¹) : **non**

Section 4. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

- 4.1 La matière nécessite-t-elle une inhibition/stabilisation ou un autre traitement (transport sous atmosphère d'azote, par exemple) pour empêcher des réactions dangereuses ? : **non**
- 4.2 La matière est-elle une matière explosible au sens du paragraphe 2.1.1.1 ? (cf. 2.1¹) : **non**
- 4.3 La matière est-elle une matière explosible désensibilisée ? (cf. 2.4.2.4¹) : **non**
- 4.4 La matière est-elle une matière autoréactive ? (cf. 2.4.1¹) : **non**
- 4.5 La matière est-elle pyrophorique ? (cf. 2.4.3¹) : **oui**
 - 4.5.1 Dans l'affirmative, donner des précisions : **cette matière n'est ni un liquide ni un solide. Elle s'enflamme spontanément au contact de l'air comme le silane (N° ONU 2203)**
- 4.6 La matière est-elle sujette à l'auto-échauffement ? (cf. 2.4.3¹) : **non**
- 4.7 La matière est-elle un peroxyde organique ? (cf. 2.5.1¹) : **non**
- 4.8 La matière dégage-t-elle des gaz inflammables au contact de l'eau ? (cf. 2.4.4¹) : **non**
- 4.9 La matière a-t-elle des propriétés comburantes ? (cf. 2.5.1¹) : **non**
- 4.10 Action corrosive sur le matériau des emballages (cf. 2.8¹) : **cette matière n'est pas connue pour être corrosive**
- 4.11 Autres propriétés chimiques pertinentes : **aucune donnée disponible**

Section 5. EFFETS BIOLOGIQUES NOCIFS

- 5.1 DL₅₀ à l'ingestion (cf. 2.6.2.1.1¹) : **cette matière n'est pas connue pour être toxique en cas d'ingestion**
- 5.2 DL₅₀ à l'absorption cutanée (cf. 2.6.2.12¹) : **cette matière n'est pas connue pour être toxique en cas d'absorption cutanée**
- 5.3 CL₅₀ à l'inhalation (cf. 2.6.2.1.3¹) : **cette matière n'est pas connue pour être toxique en cas d'inhalation**
- 5.4 Concentration de vapeur saturée à 20 °C (cf. 2.6.2.2.4.3) : **cette matière est totalement gazeuse à 20 °C**
- 5.5 Résultats des essais cutanés (cf. 2.8¹) : **cette matière n'est pas connue pour être toxique en cas d'absorption cutanée**
- 5.6 Autres données : **aucune donnée disponible**
- 5.7 Effets sur l'homme : **aucune donnée disponible**

Section 6. INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

- 6.1 Mesures recommandées en cas d'urgence
 - 6.1.1 Incendie (indiquer les agents d'extinction appropriés et ceux à ne pas utiliser) : **La méthode à privilégier est la coupure de la source du gaz. Si cela n'est**

pas possible, ne pas éteindre ; refroidir le point d'échappement par pulvérisation ou nébulisation d'eau en prenant garde de ne pas éteindre la flamme.

6.1.2 Fuite de matière : **La zone de la fuite doit être maintenue évacuée et à l'écart de toute source d'inflammation jusqu'à évaporation du liquide ayant fui (sol libéré du givre). La poussière qui s'est déposée peut être retirée par aspiration ou par lavage à l'eau.**

6.2 Est-il prévu de transporter la matière en :

6.2.1 Conteneurs pour vrac (cf. 6.8¹) ? : **non**

6.2.2 Grands récipients pour vrac (cf. 6.5¹) ? : **non**

6.2.3 Citernes mobiles (cf. 6.7¹) ? : **non**

Si la réponse est affirmative, donner des précisions dans les sections 7, 8 ou 9 ci-dessous, respectivement.

Section 7. TRANSPORT EN CONTENEURS POUR VRAC

(à ne remplir que si la réponse sous 6.2.1 est « oui »)

7.1 Type(s) proposé(s) : **sans objet**

Section 8. TRANSPORT EN GRANDS RÉCIPIENTS POUR VRAC (GRV)

(à ne remplir que si la réponse sous 6.2.2 est « oui »)

8.1 Type(s) proposé(s) : **sans objet**

Section 9. TRANSPORT EN CITERNES MOBILES

(à ne remplir que si la réponse sous 6.2.3 est « oui »)

9.1 Description de la citerne mobile prévue (y compris le type de citerne OMI s'il est connu) : **sans objet**

9.2 Pression minimale d'épreuve : **sans objet**

9.3 Épaisseur minimale du réservoir : **sans objet**

9.4 Caractéristiques des orifices de vidange par le bas, s'ils existent : **sans objet**

9.5 Dispositifs de décompression : **sans objet**

9.6 Taux de remplissage : **sans objet**

9.7 Matériaux à ne pas utiliser pour la construction : **sans objet**

Annexe II

Taux de remplissage du disilane

Comme il n'existe pas de données sur le taux de remplissage du disilane, celui-ci a été calculé à l'aide de la formule énoncée au 3) c) de l'instruction d'emballage P200, à utiliser pour déterminer le taux de remplissage maximal pour les gaz liquéfiés à basse pression et les mélanges de gaz pour lesquels les données de remplissage pertinentes ne sont pas disponibles, à savoir :

$$FR = (0,0032 \times BP - 0,24) \times d_1$$

où :

FR = taux de remplissage maximal ;

BP = point d'ébullition (en K) ;

d_1 = masse volumique du liquide au point d'ébullition (en kg/l).

Pour le disilane :

Point d'ébullition (en kelvins) = $(273,15 + (-14,3)) = 258,85$ K

Masse volumique (d_1) = 0,675

FR = $((0,0032 \times 258,85) - 0,24) \times 0,675$

On obtient un taux de remplissage de 0,397, qui a été arrondi à 0,39.
