

# Contribution à l'amélioration de la méthode d'essai ONU N.5 relative à la caractérisation des solides qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau

Agnès Janes, Guy Marlair, Douglas Carson, Jacques Chaineaux

## ► To cite this version:

Agnès Janes, Guy Marlair, Douglas Carson, Jacques Chaineaux. Contribution à l'amélioration de la méthode d'essai ONU N.5 relative à la caractérisation des solides qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau. Rapport Scientifique INERIS, 2013, 2012-2013, pp.27-29. ineris-01869454

**HAL Id: ineris-01869454**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01869454>**

Submitted on 6 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## Contribution à l'amélioration de la méthode d'essai ONU N.5 relative à la caractérisation des solides qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau

### CONTRIBUTEURS



Agnès Janès



Guy Marlair



Douglas Carson



Jacques Chaineaux

La méthode d'essai ONU N.5 est destinée à déterminer si la réaction entre une substance et de l'eau conduit au dégagement d'une quantité dangereuse de gaz inflammable. Elle est applicable aux solides et aux liquides, dans leur forme commerciale et à température ambiante. Elle est définie dans les recommandations des Nations unies relatives au transport des marchandises dangereuses [A]. Cette épreuve constitue également la nouvelle référence européenne pour l'application du règlement CLP<sup>(1)</sup> permettant la classification dans la classe des « substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables ».

L'expérience de la pratique de cette épreuve montre des difficultés d'ordre métrologique, source de nombreuses incertitudes. De plus, certains facteurs influents ne sont pas fixés par la méthode d'essai normalisée. L'enjeu est d'autant plus important que le règlement CLP introduit une mention de danger additionnelle, EUH029 – « au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques » –, pour laquelle aucune méthode d'essai n'étant à ce jour définie, l'utilisation d'un protocole d'essai dérivé de la méthode ONU N.5 est envisagée pour justifier ou non l'application de cette mention.

L'étude expérimentale a consisté en une étude paramétrique du débit de dégagement d'hydrogène, mesuré au moyen d'un système volumétrique constitué de burettes remplies d'eau, lors de la mise en contact de poudres d'aluminium d'une part et de magnésium d'autre part.

### Classification des substances émettant des gaz inflammables au contact de l'eau

Les trois premières étapes de la méthode d'essai sont destinées à mettre en évidence une éventuelle réaction violente entre le produit testé et l'eau, dans différentes conditions. Durant la quatrième étape, le volume de gaz dégagé est mesuré pendant sept heures. En fonction des résultats, la mesure peut être prolongée jusqu'à un maximum de cinq jours. Si le gaz dégagé est inconnu, il doit être soumis à un essai d'inflammabilité.

Une matière doit être classée dans la catégorie des solides dégageant des gaz inflammables au contact de l'eau du règlement CLP ou dans la classe 4.3 de la réglementation du transport de

marchandises dangereuses, ou si une inflammation spontanée est observée, ou encore si un dégagement de gaz inflammable à un débit supérieur à 1 L.kg-1.h-1 est mesuré **Figure 1**. En fonction du débit mesuré, le produit testé est affecté à l'un des trois groupes d'emballages dans le cas de la réglementation du transport de marchandises dangereuses ou à l'une des trois classes de danger définies dans le règlement CLP. ➔

### NOTE

(1) Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures.

Figure 1

Inflammation spontanée de l'hydrogène dégagé par de l'hydrure de magnésium au contact de l'eau, au cours de l'une des phases préliminaires de la méthode ONU N.5.





### ➔ Dispositif expérimental

Le montage comporte un erlenmeyer et une ampoule à décanter. La mesure du débit gazeux a été effectuée avec un système volumétrique à lecture manuelle (Figures 2 et 3).

Une revue bibliographique relative à l'hydroréactivité a permis de sélectionner des facteurs influents présumés sur l'intensité de la réaction entre un produit et l'eau : la masse de l'échantillon, la température du milieu réactionnel, le rapport massique poudre/eau, la nature du liquide (eau distillée, eau de mer, solutions d'hydroxyde de sodium, solution d'acide chlorhydrique), le volume de l'erlenmeyer et de l'ampoule à décanter.

39 essais ont été effectués avec la poudre d'aluminium (médiane 80 µm,) et 13 avec la poudre de magnésium (médiane 200 µm). Les réactions qui se produisent au cours de ces essais sont l'oxydation du métal par l'eau, pour former des oxydes métalliques.

### Proposition d'un protocole d'essai optimisé

Les résultats des essais ont permis d'évaluer l'incertitude relative du protocole d'essai actuel (liée au débit de gaz) à 45 % avec le système de mesure volumétrique utilisé.

Les paramètres influents devraient être fixés conformément au Tableau 1. Certains essais supplémentaires sont préconisés, en fonction des conditions de stockage ou de transport. Il est nécessaire d'effectuer au moins un essai préliminaire afin de s'assurer de l'absence de risque lors de l'essai avec 10 g de produit.

### Conclusion et perspectives

Cette étude confirme que l'application de la méthode d'essai ONU N.5 conduit à des résultats très dépendants des paramètres étudiés. Ceci est une source d'incertitude non négligeable. En effet, dans les cas défavorables, l'erreur est du même ordre de grandeur que le seuil de classification.

Les essais effectués au cours de cette étude ont permis de proposer un protocole d'essai optimisé, destiné à réduire les incertitudes de mesure. Ces travaux ont par ailleurs fait l'objet d'une présentation auprès des sous-comités d'experts (ONU, GHS) en charge de faire évoluer les réglementations concernées.

### Références

[A] Manuel ONU d'épreuves et de critères, 4<sup>e</sup> édition, réf. ST/SG/AC.10/11/Rev.4.

Janès A., Marlair G., Carson D., Chaineaux J. *Towards the improvement of UN N.5 test*

*method relevant for the characterization of substances which in contact with water emit Flammable Gases. Journal of Loss Prevention in the Process industries, 2012, 25 (3), pp. 524-534.*

### ABSTRACT

A sensitivity analysis of main parameters affecting the measurement of the gas flowrate emitted during testing substances which emit flammable gases where in contact with water, according to UN N.5 test, was performed. Ambient temperature,

overall volume of glassware, nature of aqueous media, mass sample and sample-to-liquid mass ratio are not fixed in this procedure. This test is described in the Manual of Tests and Criteria of UN [A]; serving both application of international transport regulations as well as classification of substances according to the EU "CLP" Regulation. The main reason that justifies this research is that the measurement of emitted gases is highly critical in the final classification resulting

from the interpretation of the test results. Moreover, that idea has been raised to adapt the UN N.5 test protocol for classifying substances that by contact with water would emit toxic gases. Results confirm that these parameters may play a significant role and alter the final classification resulting from the testing. Guiding principles have also been derived from our measurements and observations towards an improved and more robust UN test protocol in the future.

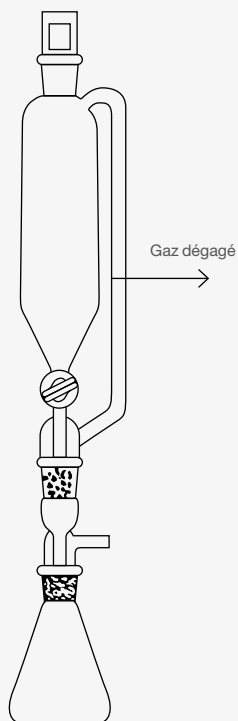
**Tableau 1**

Proposition d'un protocole d'essai optimisé.

Essais à réaliser	Conditions de réalisation
10 g de produit et 20 ml d'eau distillée Erlenmeyer de 100 ml et ampoule de 25 ml Température ambiante entre 18 et 22 °C	Standard Essai de classification (règlement CLP et réglementation TMD)
10 g de produit et 20 ml d'eau distillée Erlenmeyer de 100 ml et ampoule de 25 ml Température fixée par bain thermostaté à 40 °C	Transport en vrac Évaluation du danger en cas d'auto-échauffement
10 g de produit et 20 ml d'eau de mer Erlenmeyer de 100 ml et ampoule de 25 ml Température fixée par bain thermostaté à 40 °C	Transport maritime Évaluation du danger en cas de contact avec l'eau de mer
10 g de produit et 20 ml de solution acide Erlenmeyer de 100 ml et ampoule de 25 ml Température fixée par bain thermostaté à 40 °C	Possibilité d'atteinte de la couche de passivation ou du <i>coating</i> Évaluation du danger en cas de destruction de la couche protectrice ou passivée
10 g de produit et 20 ml de solution basique Erlenmeyer de 100 ml et ampoule de 25 ml Température fixée par bain thermostaté à 40 °C	

**Figure 2**

Schéma du montage expérimental.



**Figure 3**

Schéma du système de mesure volumétrique.

