

RAPPORT D'ÉTUDE

Avril 2015

N°INERIS DRC-14-141679-08275A

**Propriété de danger des déchets HP 12 –
Proposition d'une méthode d'évaluation et
premiers résultats**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Propriété de danger des déchets HP 12 – Proposition d'une méthode d'évaluation et premiers résultats

Rapport réalisé pour le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE).

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Ismahen Samaali

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

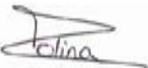
	Rédaction		Vérification	Approbation
NOM	Pierre HENNEBERT	Pauline MOLINA	Roger REVALOR	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'Unité Comportement des Contaminants dans les Sols et les Matériaux	Technicienne de l'Unité Comportement des Contaminants dans les Sols et Matériaux	Responsable de l'Unité Comportement des Contaminants dans les Sols et les Matériaux	Responsable du Pôle Risque et Technologies Durables
Visa				

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	5
1. INTRODUCTION.....	6
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	6
2.1 Définition de la propriété HP 12 et démarche de l'étude	6
2.2 Appareillage et méthode.....	9
2.2.1 Principe.....	9
2.2.2 Essais préalables.....	11
2.3 Echantillons de déchets.....	11
3. RÉSULTATS.....	12
4. CONCLUSION	17
REMERCIEMENTS	17
REFERENCES.....	18

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Calcimètre automatique, et exemple de mesure d'émission de gaz.....	10
--	----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Emission de gaz par les déchets en 5 minutes (jaune : > 1 Lg/kg).....	13
Tableau 2 : Emission de gaz par les déchets en 6 heures (jaune : > 1 Lg/kg en 6 h)	14
Tableau 3 : Identification des gaz émis par les déchets (NH ₃ et HCN ont été recherchés et non détectés)	15

RESUME

Les Etats Membres de l'Union Européenne ont adopté en juin 2014 une nouvelle définition de la propriété de danger HP 12 (émission de gaz présentant une toxicité aiguë pour l'homme, en contact avec de l'eau ou un acide) : c'est le cas d'un déchet contenant une ou des substances avec les mentions de danger EUH029, EUH031 et EUH032. Il n'existe pas à ce jour de test standardisé pour la mesure des gaz émis par des déchets. Le présent document constitue une contribution au développement d'une méthode pratique d'évaluation de la propriété HP 12, dans le cadre du programme d'appui aux pouvoirs publics de l'INERIS « Appui à la réglementation concernant la gestion des déchets et au développement de leur valorisation comme ressource ».

La démarche proposée et testée sur 49 échantillons de déchets est la suivante :

1. Mesure de l'émission de gaz en contact avec un acide (calcimètre automatisé en 5 min, 10 l HNO₃ 2.5 M/ kg). La limite de quantification est estimée à 0,1 litre de gaz par kg de déchet brut en 5 minutes ;
2. Si du gaz est émis au-delà de la limite de détection de l'appareil, vérifier si le gaz est un des gaz suivants : PH₃, HCN, HF, H₂S, SO₂, HCl, Cl₂, par détection par sondes ou par des méthodes colorimétriques qualitatives simples ;
3. Si l'un de ces gaz est détecté, spécifier les espèces émettrices (soit en méthode directe si elles sont en forte concentration, soit en calcul par la méthode « pire cas » si elles sont en faible concentration, ou par des méthodes spécifiques) et rechercher si elles ont une mention de danger EUH029, EUH031 ou EUH032.

On peut s'attendre à ce que très peu de déchets soient classés comme dangereux seulement par HP 12. L'impact de cette propriété sur la classification des déchets industriels et ménagers communs sera probablement limité.

1. INTRODUCTION

Les Etats Membres de l'Union Européenne ont adopté en juin 2014 une nouvelle définition de la propriété de danger HP 12 (émission de gaz présentant une toxicité aiguë pour l'homme, en contact avec de l'eau ou un acide) : c'est le cas d'un déchet contenant une ou des substances avec les mentions de danger EUH029, EUH031 et EUH032. La décision exacte est mentionnée au point 2.1.

Il n'existe pas à ce jour de test standardisé pour la mesure des gaz émis par des déchets. La méthode N.5 ONU caractérise les substances qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. Elle est mentionnée dans les recommandations du transport des marchandises dangereuses de l'ONU et dans le règlement CLP. Dans cette méthode, le volume de gaz est mesuré manuellement par déplacement de l'eau dans des fioles graduées. Elle est peu reproductible (selon l'expérience INERIS avec des poudres et des produits chimiques - Janes 2010, Janes 2011) puisque le mouillage, paramètre majeur, n'est pas défini. Le dispositif expérimental autrichien ÖNORM S 2120 « Détermination de l'évolution des gaz inflammables au sein de déchets solides en cas de contact avec de l'eau » (en allemand) n'aborde également que la détection de gaz inflammables. La DG ENV a envoyé un mandat au comité technique TC 292 (Caractérisation des déchets) du CEN pour développer et valider une méthode d'évaluation de la propriété de danger HP 12.

Le présent document constitue une contribution au développement d'une méthode pratique d'évaluation de la propriété HP 12, dans le cadre du programme d'appui aux pouvoirs publics de l'INERIS « Appui à la réglementation concernant la gestion des déchets et au développement de leur valorisation comme ressource ».

Cette étude a démarré avant l'adoption de cette nouvelle définition. Seuls les résultats utiles pour la mise au point d'une méthode selon cette nouvelle définition sont présentés ici.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 DEFINITION DE LA PROPRIETE HP 12 ET DEMARCHE DE L'ETUDE

La décision des Etats Membres de juin 2014 pour HP 12 est la suivante :

HP 12 'Release of an acute toxic gas': waste which releases acute toxic gases (Acute Tox. 1, 2 or 3) in contact with water or an acid.

"When a waste contains a substance assigned to one of the following supplemental hazards EUH029, EUH031 and EUH032, it shall be classified as hazardous by HP 12 according to test methods or guidelines."

Des définitions proches, incluant un débit de gaz, étaient en discussion (DG ENV 2012a, DG ENV 2012b) mais n'ont pas été retenues. Les mentions de danger citées sont les suivantes (CLP 2008) :

EUH029 — «Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques» - S'applique aux substances et mélanges qui, au contact de l'eau ou de l'air humide, dégagent des gaz classés dans les catégories de toxicité aiguë 1, 2 ou 3 en quantités potentiellement dangereuses, tels que le phosphore d'aluminium, le pentasulfure de phosphore.

EUH031 — «Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique» - S'applique aux substances et mélanges qui réagissent avec des acides en dégageant des gaz classés dans la catégorie de toxicité aiguë 3 en quantités dangereuses, tels que l'hypochlorite de sodium, le polysulfure de baryum.

EUH032 — «Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique» - S'applique aux substances et mélanges qui réagissent avec des acides en dégageant des gaz classés dans les catégories de toxicité aiguë 1 ou 2 en quantités dangereuses, tels que les sels de l'acide cyanhydrique, l'azoture de sodium.

Les substances auxquelles ont été attribuées ces mentions dans la classification harmonisée sont reprises en Annexe 1. Les formules moléculaires et les gaz susceptibles d'être dégagés ont été ajoutés en dernières colonnes.

Les substances avec mention de danger EUH029 comprennent majoritairement des produits intermédiaires de l'industrie chimique, très réactifs au contact de l'eau et peu susceptibles d'être trouvés tels quels dans les déchets sans avoir été identifiés au préalable par leurs producteurs, et détruits chimiquement. Exception : le chlorure de thionyle présent dans les batteries au lithium-ion a une mention de danger EUH029. Ces produits dégagent au contact de l'eau de l'HCl et du SO₂, et pour certains de l'H₂S et du PH₃.

Les substances avec mention de danger EUH031 comprennent des produits plus communs (sulfures, polysulfures, hypochlorite, carbamates et dérivés de l'acide isocyanurique). Ils dégagent au contact d'un acide principalement de l'H₂S et du Cl₂.

Les substances avec mention de danger EUH032 comprennent essentiellement des cyanures (autres que les cyanures complexes tels que ferrocyanures et ferricyanures et oxycyanure mercurique), des thiocyanates, et le fluorure de sodium. Ils dégagent au contact d'un acide de l'HCN et de l'HF, et pour quelques produits du PH₃ et de l'acide hydrazoïque HN₃.

En pratique, à la lecture de l'annexe 1, les principales substances potentiellement présentes dans des déchets dans les circuits « normaux » de collecte et de traitement seraient le chlorure de thionyle, et certains sulfites, sulfures, hypochlorites, cyanures et fluorures. Comme évoqué, les batteries Li-ion contiennent du chlorure de thionyle. Les sédiments et les milieux organiques peuvent accumuler des sulfures en l'absence d'oxygène. Certains contaminants peuvent être insolubilisés sous forme de sulfures lors du traitement des effluents ou des déchets chimiques. Le cyanure et le fluorure sont présents dans des produits chimiques. L'hypochlorite est présent dans des produits oxydants et désinfectants. Mais seuls certains sels de ces anions sont ciblés par les mentions citées précédemment.

L'identification de ces substances nécessite donc la spéciation des éléments contenus dans les déchets, ce qui n'est pas disponible dans l'analyse de routine. Il n'y a pas de méthodes d'analyse de routine dans les laboratoires de déchets permettant d'identifier et de mesurer les substances avec des mentions EUH029, EUH031 et EUH032. Par exemple, la norme EN 15875 permet de déterminer la teneur en sulfure par différence entre la teneur en soufre total et la teneur en sulfate dans les déchets des industries extractives, mais en supposant que le sulfure soit sous forme de pyrite (FeS_2).

La démarche pour déterminer si un déchet est dangereux pour HP 12 pourrait donc être la suivante :

- Détection d'une émission de gaz au contact de l'eau ou d'un acide ; si non, le déchet est classé non dangereux pour HP 12 ;
- Si oui, identification qualitative des gaz relevant des mentions de danger EUH029, -031 et -032 ;
S'il n'y a pas émission de ces gaz, déchet classé non dangereux pour HP 12 ;
- S'il y a émission de ces gaz, recherche des substances émettant des gaz par analyse directe si une méthode spécifique est disponible ou par calcul stœchiométrique à partir des données de composition du déchet ;
- Si la ou les substances émettrices ont une mention de danger EUH029, -031 et -032, le déchet est classé dangereux pour HP 12 ;
Si non, le déchet est classé non dangereux pour HP 12.

Si l'on excepte trois gaz a priori très peu susceptibles d'être rencontrés (HN_3 acide hydrazoïque, PH_3 phosphine et SeO_2 oxyde de sélénium – solide à faible tension de vapeur), les gaz à rechercher sont par élément :

N	HCN
F	HF
S	H_2S
	SO_2
Cl	HCl
	Cl_2

Dans cette étude, démarrée avant l'adoption par les Etats Membres de la nouvelle définition d'HP 12, une série de gaz a été recherchée, dont les gaz HCN, H_2S et SO_2 et d'autres gaz potentiellement dangereux (mais n'étant pas générés par des substances avec les mentions de danger EUH), mais pas les gaz HF, HCl et Cl_2 .

HF et Cl_2 n'ont pas été recherchés et ne sont donc pas pris en compte dans cette étude, car la définition proposée pour la propriété HP12 au moment du démarrage de cette étude ne les incluait pas.

L'acide utilisé dans nos essais est HCl. Les substances avec les mentions de danger EUH029 peuvent dégager de l'HCl au contact de l'eau (tableau en annexe) et les substances EUH031 et EUH032 n'émettent pas d'HCl au contact d'un acide. Or aucun déchet n'a produit de gaz au contact de l'eau (voir la partie résultat). HCl n'a donc pas été émis pour cette série de déchets. Pour l'application ultérieure de cette méthode, en remplacement de l'HCl, l'acide HNO₃, bien que pouvant générer une réaction d'oxydation avec certains déchets, nous semble plus pertinent que par exemple H₂SO₄ (également oxydant, mais pouvant éventuellement générer des composés soufrés recherchés).

Le chlore est susceptible d'être produit par les substances suivantes (extrait du tableau en annexe) :

sodium hypochlorite, solution ... % Cl active
tosylchloramide sodium ; chloramine-T
calcium hypochlorite Ca(ClO) ₂
troclosene sodium, dihydrate ; sodium dichloroisocyanurate
dichloro-1,3,5-triazinetrione ; dichloroisocyanuric acid
troclosene potassium [1] ; troclosene sodium [2] ; potassium dichloroisocyanurate [1]; sodium dichloroisocyanurate [2]
Symclosene ; trichloroisocyanuric acid ; trichloro-1,3,5-triazinetrion

Ces substances désinfectantes et biocides (hypochlorites, chloramine et dérivés de l'acide isocyanurique, utilisés par exemple en désinfection hospitalière ou en piscine) sont des oxydants. La mesure du potentiel redox de ces déchets pourrait permettre d'écarter leur présence : si le potentiel redox est faible, ils ne peuvent être présents.

En résumé, il semble donc pertinent d'identifier dans un premier temps l'émission de gaz au contact de l'eau ou d'un acide, et en cas d'émission, d'identifier si le gaz émis contient un ou plusieurs gaz de la série HCN, HF, H₂S, SO₂, HCl, Cl₂, et ensuite d'identifier les substances avec des mentions EUH029, EUH031 et EUH032 par calcul à partir de la composition des déchets. C'est la démarche testée ici.

2.2 APPAREILLAGE ET METHODE

2.2.1 PRINCIPE

Le volume de gaz émis a été mesuré par un calcimètre agricole automatisé (Dream Electronique, France), en appliquant un mode opératoire dérivé de la méthode ISO 10693. Chaque échantillon pesé est mis en flacon de 70 ml. L'appareil délivre un volume d'eau ou d'acide, ferme le flacon et enregistre la pression pendant 5 minutes. La pression est convertie en volume de gaz dégagé à pression atmosphérique, en tenant compte du volume du flacon, du tube, de l'eau ajoutée ou de l'acide, par la loi des gaz parfaits. Des exemples de résultats sont donnés Figure 1.

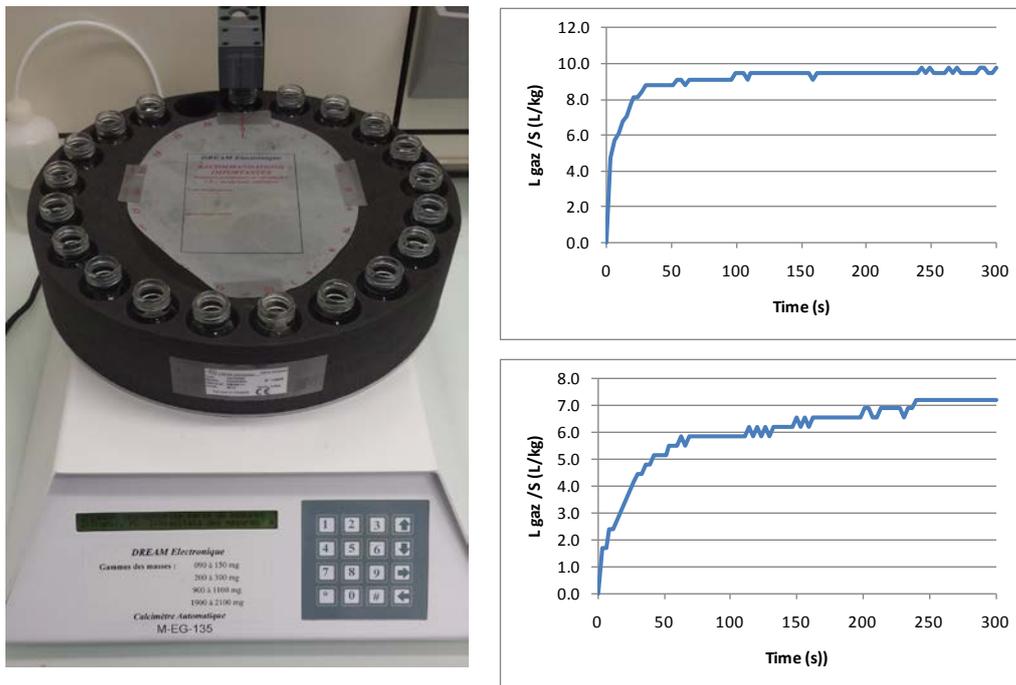


Figure 1 : Calcimètre automatique, et exemple de mesure d'émission de gaz

Pour un temps plus long, les échantillons ont été mis en ballon de 0,25 l. Le bouchon du flacon est relié à un tube en forme de U rempli d'eau. La différence de niveau d'eau est relevée périodiquement, et convertie en un volume de gaz dégagé à pression atmosphérique, en tenant compte du volume du ballon, du tube, de l'eau ajoutée ou de l'acide, par la loi des gaz parfaits. Des bombes calorimétriques en acier inoxydable avec manomètre ont également été utilisées, mais les membranes de sécurité ont été corrodées en quelques semaines par les vapeurs d'acide.

Tous les résultats sont exprimés par kg de masse brute pour les déchets liquides et par kg de masse sèche pour les déchets solides.

L'identification exploratoire de certains gaz (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , composés organiques volatils exprimés en équivalent isobutène, HCN , NH_3 , amines, H_2S , SO_2) a été effectuée par des méthodes électrochimiques avec 3 appareils portables Dräger (A-am 5000 : SO_2 , amines, HCN ; X-am 5600 : gaz explosifs, CO_2 , H_2 , H_2S , CO , O_2 ; X-am 7000 : COV , NH_3). Les trois détecteurs ont été montés en série avec l'évent d'un flacon contenant l'échantillon et l'acide, et muni d'une entrée d'air. Le dernier détecteur est équipé d'une pompe et de l'air est autorisé à circuler à travers le système. Les concentrations ne sont pas des valeurs absolues mais indicatives (le taux de dilution par l'air n'est pas connu). Les composés organiques volatils non chlorés sont identifiés globalement en équivalent isobutène.

2.2.2 ESSAIS PREALABLES

Différents paramètres (masse, granulométrie, rapport liquide / solide, addition d'eau et d'acide, normalité de l'acide) ont été d'abord testés et fixés. Un bon mouillage (contrôlé visuellement) est obtenu avec un rapport L/S = 10 l (eau ou de l'acide additionné d'eau) / kg (déchets).

Le calcimètre automatique peut injecter un volume allant jusqu'à 7,8 ml. Il est nécessaire que la masse de l'échantillon pour essai soit représentative, tout en essayant d'éviter le séchage et le broyage. Après divers essais, la masse de l'échantillon pour essai a été fixée à 1,6 g, et on a ajouté manuellement 7,8 ml d'eau. L'appareil ajoute 7,8 ml d'acide chlorhydrique 5,1 N, donnant un rapport final de 10 l HCl 2,55 N/kg. Pour une prise d'essai de 1,6 g de la masse liquide ou sèche (MS) d'un solide, et un volume interne de 287 ml (flacon, tubulure, détecteur, ...), une émission de 1 litre de gaz par kg de déchets correspond à une variation de pression de 6 mbar au-dessus de la pression atmosphérique. La reproductibilité a été évaluée. Il a été estimé qu'un plateau de pression est atteint en 5 mn si la différence relative de pression absolue à 2 et 5 minutes de temps est inférieure à 5%.

Dans une série d'essais préliminaires à blanc (la prise d'essai est remplacée par de l'eau désionisée), la température a été suivie et une augmentation de 2 °C a été observée, en raison de la chaleur de dilution de l'acide. Les essais ont été effectués dans un laboratoire climatisé avec une température maintenue à 20 °C ± 2 °C. L'augmentation de la pression qui résulte de la hausse de température correspond à une émission de gaz apparente de 0,06 litres de gaz / kg de l'échantillon (L_g/kg), ce qui a été jugé faible. Il n'en a pas été tenu compte dans les résultats présentés ici. La limite de quantification de la méthode au calcimètre est donc de 0,1 L_g/kg en 5 minutes.

2.3 ECHANTILLONS DE DECHETS

Une série de 49 déchets, dont la composition chimique totale est connue¹, a été testée. Les déchets solides contenant des substances volatiles ont été utilisés sans prétraitement. Les échantillons sans teneur significative en matières volatiles ont été prétraités selon la norme EN 15002 (séchage, broyage). Les déchets liquides ont été mélangés pour les homogénéiser avant échantillonnage.

¹ Hennebert P, van der Sloot H, Rebuschung F, Weltens R, Geert L, Jhelmar O. 2014. Hazard property classification of waste according to the recent propositions of the EC using different methods. Waste Management, Volume 34, Issue 10, October 2014, 1739-1751. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.05.021

3. RÉSULTATS

L'addition d'eau seule n'a produit aucun gaz sur les 49 déchets (par la méthode au calcimètre : variation de pression inférieure à 1 mbar, résultats non présentés dans ce rapport), de sorte que les essais d'addition d'eau n'ont pas été poursuivis.

L'addition d'acide a produit des gaz. L'émission de gaz par valeur décroissante et classée avec ou sans plateau de pression en 5 minutes de temps en contact avec de l'acide chlorhydrique est présentée au Tableau 1. Le groupe qui n'atteint pas un plateau en 5 minutes (24 échantillons) est composé uniquement des déchets solides et ont tous (sauf un) un taux d'émission supérieur à 1 L_g/kg en 5 minutes. Le groupe qui atteint un plateau en 5 minutes (25 échantillons) est composé de tous les déchets liquides ainsi que des sédiments, d'un échantillon de REFIOM et d'un échantillon de pneus usagés broyés. Les sédiments et le REFIOM contiennent des carbonates (informations provenant d'autres études). Neuf échantillons de ce groupe ont un taux d'émission de gaz supérieur à 1 L_g/kg. Le coefficient de variation de la mesure (écart-type de 3 répétitions divisé par la moyenne) se situe entre 5 % et 50%.

L'émission de gaz pendant 6 heures de temps de contact a été mesurée pour certains déchets (26 sur 49), pour contrôler si l'émission continue, en particulier avec plateau en 5 minutes. L'émission, classée par valeur décroissante et avec ou sans un plateau en 6 heures de contact avec de l'acide chlorhydrique est présentée au Tableau 2. Pour la plupart des déchets, un plateau n'est pas encore atteint (la différence de pression relative entre 6 h et 1 h est supérieure à 5%).

Les volumes émis sont plus élevés que dans l'essai de 5 minutes. Pour les 22 déchets émettant plus de 1 L_g/kg en 5 minutes, l'émission est en moyenne 6 fois plus importante (min 3 fois, max 19 fois). Pour les 3 déchets émettant entre 0,1 L_g/kg et 1 L_g/kg en 5 min, l'émission dépasse 1 L_g/kg en 6 h. Pour le déchet émettant moins de 0,1 L_g/kg en 5 minutes, l'émission est nulle. Le test en 5 minutes permet donc de détecter les déchets qui vont émettre plus de 1 L_g/kg en 6 heures.

Tableau 1 : Emission de gaz par les déchets en 5 minutes (jaune : > 1 Lg/kg)

Echantillon	Plateau entre 2 et 5 minutes	Emission (Lg/kg) en 5 minutes	Ecart-type (Lg/kg)	Coef. variation
Boue issue du traitement des lixiviats de décharge de déchets non dangereux	non	27,1	7,7	0,28
REFIOM	non	13,3	7,5	0,56
Boue de STEP urbaine	non	10,6	7,5	0,71
Compost	non	8,1	0,9	0,12
MIOM	non	7,3	0,5	0,06
Déchets pâteux-1	non	6,6	0,9	0,13
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-C-5	non	6,6	0,7	0,11
Déchets pâteux-3	non	6,3	3,4	0,53
Boue hydroxyde	non	4,6	0,1	0,02
REFIDI n°2	non	4,6	1,4	0,30
REFIOM Chaux	non	4,1	1,3	0,32
Cendres volantes	non	4,1	1,7	0,41
Compost	non	3,3	1,0	0,29
Boue de station de lavage de fûts et citernes	non	3,2	1,9	0,58
Poussières métalliques	non	3,2	0,2	0,05
Déchets pâteux-2	non	2,8	2,4	0,83
REFIDI n°1	non	2,8	1,4	0,51
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-3	non	2,4	0,3	0,14
Refus criblage > 30mm sur OM broyé	non	2,2	0,5	0,23
Bauxaline	non	2,2	0,3	0,15
Mâchefers UIDIS	non	2,1	0,7	0,31
Bio-déchets	non	1,7	0,7	0,40
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-B-5	non	1,1	0,6	0,55
Combustible de substitution solide (CSS)	non	0,4	0,1	0,25
Sédiment MARSEILLE	oui	18,1	0,3	0,01
Sédiment DUNKERQUE	oui	12,1	0,2	0,01
REFIOM Bicarbonate	oui	11,9	2,9	0,24
Sédiment NIMY BLATON	oui	10,7	0,4	0,04
Sédiment LENS	oui	4,4	0,1	0,03
Solvants halogénés-3	oui	2,4	0,2	0,09
Sédiment EVRY	oui	1,5	0,4	0,27
Eaux souillées-2	oui	1,1	1,7	1,59
Eaux souillées-1	oui	1,0	1,5	1,57
Solvants halogénés-1	oui	0,4	0,1	0,24
Pneus 4 mm	oui	0,3	0,4	1,28
Hydrocarbures-2	oui	0,2	0,2	0,99
Lixiviat de casier en exploitation - Décharge ISDND	oui	0,2	0,3	1,73
Hydrocarbures-3	oui	0,2	0,2	0,99
Lixiviat de casier ancien - Décharge ISDND	oui	0,1	0,2	1,73
Solvants non halogénés-1	oui	0,1	0,1	0,87
Eaux souillées-3	oui	0,1	0,2	1,73
Huiles hydrauliques	oui	0,1	0,1	0,87
Solvants halogénés-2	oui	0,1	0,1	0,87
Huiles noires	oui	0,1	0,1	0,87
Eaux souillées-5	oui	0,0	-	-
Eaux souillées-4	oui	0,0	-	-
Eaux souillées-6	oui	0,0	-	-
Combustible de substitution liquide (CSL)	oui	0,0	-	-
Hydrocarbures-1	oui	0,0	-	-

Tableau 2 : Emission de gaz par les déchets en 6 heures (jaune : > 1 L_g/kg en 6 h)

Echantillon	Plateau entre 1 h et 6 h	Emission (L _g /kg) en 6 h
Boue issue du traitement des lixiviats de décharge de déchets non dangereux	non	95,8
Boue de STEP urbaine	non	79,3
Sédiment MARSEILLE	non	56,6
Compost	non	46,4
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-C-5	non	36,6
REFIOM Bicarbonate	non	33,6
Déchets pâteux-1	non	31,2
Déchets pâteux-3	non	28,6
Boue de station de lavage de fûts et citernes	non	27,6
Refus criblage > 30mm sur OM broyé	non	22,6
REFIDI n°2	non	20,7
Cendres volantes	non	16,0
Boue hydroxyde	non	14,0
Mâchefers UIDIS	non	9,6
Pneus 4 mm	non	8,9
Bio-déchets	non	8,2
Bauxaline	non	6,6
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-B-5	non	6,1
Lixiviat de casier en exploitation - Décharge ISDND	non	4,2
Solvants halogénés-1	non	3,9
Eaux souillées-2	non	3,8
Eaux souillées-1	non	2,9
Sédiment LENS	oui	64,5
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-3	oui	44,7
Sédiment EVRY	oui	5,8
Solvants halogénés-2	oui	0,0

Les gaz identifiés sont présentés au Tableau 3. Les concentrations ne sont pas des valeurs absolues mais indicatives, puisqu'un balayage par de l'air a été effectué pour ces mesures. La plupart des déchets émettent du CO₂, et des traces de méthane sont détectées à partir d'une fraction de déchets municipaux.

Les déchets qui dégagent un gaz toxique (pour l'homme) sont :

- un échantillon de poussière métallique de l'industrie de l'aluminium (CO). Ce déchet émet également H₂ ;
- deux échantillons de résidus d'épuration de fumées d'incinération de déchets industriels – REFIDI (H₂S) ;
- (probablement) un échantillon de solvant halogéné (composé(s) organique(s) volatil(s) de type alcane ou alcène, peut être chloré, non identifié).

Tableau 3 : Identification des gaz émis par les déchets (NH₃ et HCN ont été recherchés et non détectés)

Echantillon	H ₂ ppmv	CO ₂ %Vol.	CO ppmv	CH ₄ %Vol.	Eq isobutène ppmv	Amines ppmv	H ₂ S ppmv	SO ₂ ppmv
REFIOM		0,16						
REFIDI n°1		2,52			2		157	
REFIDI n°2		0,52				4	28	0,2
Bauxaline		0,15						
MIOM		0,36			5			
Compost		0,08						
Compost		0,18						
Solvants halogénés-3		0,50			610	7		
Mâchefers UIDIS		0,12			3			
Poussières métalliques	410	0,24	22,8		3			
Refus criblage > 30mm sur OM broyé				2,5				
REFIOM Bicarbonate		0,61		0,8	2			
REFIOM Chaux		0,10						
Cendres volantes		0,14						
Bio-déchets								
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-B-5								
Broyats d'emballages et de matériaux souillés-C-5		0,50						
Déchets pâteux-1		0,15			2			
Déchets pâteux-2					3			
Déchets pâteux-3		0,45			5			
Sédiment DUNKERQUE		0,45			5			
Sédiment EVRY								
Sédiment LENS		0,53						
Sédiment MARSEILLE					3			
Sédiment NIMY BLATON		0,45						
Boue de STEP urbaine		0,46						
Boue hydroxyde		0,33						
Eaux souillées-1		0,06						
Eaux souillées-2								
Boue de station de lavage de fûts et citernes		1,42						

Les déchets qui dégagent un gaz pouvant être émis par des substances avec mention de danger EUH029, EUH031 et EUH032 (HCN, H₂S et SO₂) sont les deux résidus d'épuration de fumées d'incinération de déchets industriels (REFIDI), qui émettent de l'hydrogène sulfuré.

Les substances pouvant émettre de l'H₂S au contact d'un acide, et ayant la mention de danger EUH031, sont (extrait de l'Annexe 1) :

dipotassium sulphide potassium sulphide
potassium polysulphides
ammonium polysulphides
sodium dithionite; sodium hydrosulphite
sodium metabisulphite
barium sulphide
sodium polysulphides
di(benzothiazol-2-yl) disulphide
tosylchloramide sodium
barium polysulphides
calcium sulphide
calcium polysulphides

Pour ces deux déchets, la teneur en Ca est comprise entre 15 et 30 %, et la teneur en Na est comprise entre 1 et 2,5 %. Il peut être supposé que le sulfure est sous la forme de CaS. Ces deux déchets sont donc probablement dangereux par HP 12. Remarque: le REFIDI n°1 est déjà classé dangereux pour HP 7, HP 10 et HP 14, et le REFIDI n°2 est classé pour HP 10 et HP 14 (référence citée précédemment).

4. CONCLUSION

La détermination analytique des substances avec mentions de danger EUH029, EUH031 et EUH032 n'est pas pratiquée en routine, et des méthodes normalisées ne sont pas disponibles. Par exemple, l'analyse des sulfures dans les déchets miniers sulfurés (EN 15875) est indirecte.

La plupart des déchets contenant ces substances dangereuses et réactives sera neutralisée directement sur place par le producteur de déchets. Pour les déchets qui seront transportés et manipulés ou mis en décharge par les éco-industries, il semble opérationnel pour la caractérisation de routine de suivre la démarche suivante :

1. Mesure de l'émission de gaz en contact avec un acide (calcimètre automatisé en 5 min, 10 l HNO₃ 2.5 M/ kg). La limite de quantification est estimée à 0,1 litre de gaz par kg de déchet brut en 5 minutes ;
2. Si du gaz est émis au-delà de la limite de détection de l'appareil, vérifier si le gaz est un des gaz suivants : PH₃, HCN, HF, H₂S, SO₂, HCl, Cl₂, par détection par sondes ou par des méthodes colorimétriques qualitatives simples ;
3. Si l'un de ces gaz est détecté, spécier les espèces émettrices (soit en méthode directe si elles sont en forte concentration, soit en calcul par la méthode « pire cas » si elles sont en faible concentration, ou par des méthodes spécifiques) et rechercher si elles ont une mention de danger EUH029, EUH031 ou EUH032.

A partir d'une série de 49 échantillons de déchets, 2 déchets émettant H₂S peuvent être dangereux pour HP 12 si le sulfure qu'ils contiennent est classé EUH031, comme par exemple le sulfure de calcium. Or ces deux déchets sont classés dangereux pour d'autres propriétés de danger. On peut s'attendre à ce que très peu de déchets soient classés comme dangereux seulement par HP 12. L'impact de cette propriété sur la classification des déchets industriels et ménagers communs sera probablement limité.

REMERCIEMENTS

Les syndicats professionnels des industries de déchets SYVED et SYPRED (France) ont fourni la plupart des échantillons de déchets utilisés dans cette étude, dans le cadre des études (Hennebert P. 2011. Protocole de caractérisation des déchets en vue de la détermination de leur dangerosité. Rapport d'étude N° INERIS-DRC-11-115732-08701A. 21/07/2011. 13 p.) et (Hennebert P, Padox JM. 2011. Caractérisation des déchets industriels en vue de la détermination de leur potentiel de danger : analyses complémentaires et exercice de classement suivant la Directive Seveso II. Rapport d'étude INERIS DRC-11-118161-07283A. 30/06/2011. 58 p.)

REFERENCES

- CLP 2008. Règlement (CE) No 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006. 1350 pp.
- DG ENV 2012 c. Consultation on the review of the Hazardous Waste Properties. Technical proposal_V2_TAC_1.docx. 17/04/2012 EU, November 2012.
- DG ENV 2012a. "Unofficial Draft of amending Directive 2008/98/EC /EC as regards Annex III". EU, November 2012.
- DG ENV 2012b. "Commission Decision of XXX amending Decision 2000/532/EC - Unofficial Draft", EU, November 2012.
- DG ENV 2014. 'Annex III Properties of waste which render it hazardous', April 2014.
- EN 15875 2011. Caractérisation des déchets — Essai statique pour la détermination du potentiel de génération d'acide et du potentiel de neutralisation des déchets sulfurés.
- CLP Regulation 2008. Classification, Labelling and Packaging of Substances and Mixtures Regulation (CLP). 1350 pp.
<http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/classification>
- ISO 10693 2014. Qualité des sols — Détermination de la teneur en carbonate — Méthode volumétrique.
- Janes A. 2010. Contribution à l'amélioration de la méthode d'essai ONU N.5, relative à la caractérisation des solides qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. RAPPORT INERIS DRA-10-111906-10392A. 26/10/2010
- Janes A. 2011. Comparaison de dispositifs de mesure de dégagement gazeux associés à la méthode d'essai ONU N.5, relative à la caractérisation des solides qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables RAPPORT INERIS DRA-11-117164-11551A. 28/10/2011. 65 pp.

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nb pages
Annexe 1	Liste des substances avec mention de danger EUH029, EUH031 et EUH032 (Tableau 3.2 de l'Annexe 6 du règlement CLP). La formule moléculaire et le gaz pouvant être émis au contact de l'eau ou d'un acide ont été ajoutés.	5 – A4

ANNEXE 1

Annexe 1 : Liste des substances avec mentions EUH029, EUH031 et EUH032 (extrait de la Table 3.1 de l'Annexe VI du CLP). La formule moléculaire et le gaz pouvant être émis au contact de l'eau ou d'un acide ont été ajoutées.

Index N°	International Chemical Identification	EC No	CAS No	Classification		Labelling			ATP inserted/ ATP Updated	Specific Conc. Limits, M-factors	Molecular formula	Gas emission
EUH029	« Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques »											+ H₂O
016-015-00-0	thionyl dichloride; thionyl chloride	231-748-8	7719-09-7	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1A	H332 H302 H314	GHS05 GHS07 Dgr	H332 H302 H314	EUH014 EUH029	CLP00/	STOT SE 3; H335: C ≥ 1 %	SOCl ₂	HCl SO ₂
602-099-00-1	3-(4-fluorophenyl)-2-methylpropionylchloride	426-370-7	-	Skin Corr. 1A Acute Tox. 4 * Aquatic Chronic 3	H314 H302 H412	GHS05 GHS07 Dgr	H314 H302 H412	EUH014 EUH029	ATP01/			
015-007-00-4	phosphorus trichloride	231-749-3	7719-12-2	Acute Tox. 2 * Acute Tox. 2 * STOT RE 2 * Skin Corr. 1A	H330 H300 H373 ** H314	GHS06 GHS08 GHS05 Dgr	H330 H300 H373 ** H314	EUH014 EUH029	CLP00/		PCl ₃	HCl
015-008-00-X	phosphorus pentachloride	233-060-3	10026-13-8	Acute Tox. 2 * Acute Tox. 4 * STOT RE 2 * Skin Corr. 1B	H330 H302 H373 ** H314	GHS06 GHS08 GHS05 Dgr	H330 H302 H373 ** H314	EUH014 EUH029	CLP00/		PCl ₅	HCl
015-009-00-5	phosphoryl trichloride	233-046-7	10025-87-3	Acute Tox. 2 * STOT RE 1 Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1A	H330 H372 ** H302 H314	GHS06 GHS08 GHS05 Dgr	H330 H372 ** H302 H314	EUH014 EUH029	CLP00/		POCl ₃	HCl
016-012-00-4	disulphur dichloride; sulfur monochloride	233-036-2	10025-67-9	Acute Tox. 3 * Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1A Aquatic Acute 1	H301 H332 H314 H400	GHS06 GHS05 GHS09 Dgr	H332 H314 H400	EUH014 EUH029	CLP00/	STOT SE 3; H335: C ≥ 1 %	S ₂ Cl ₂	HCl SO ₂
014-001-00-9	Trichlorosilane HCl ₃ Si	233-042-5	10025-78-2	Flam. Liq. 1 Pyr. Liq. 1 Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1A	H224 H250 H332 H302 H314	GHS02 GHS05 GHS07 Dgr	H224 H250 H332 H302 H314	EUH014 EUH029	CLP00/	* STOT SE 3; H335: C ≥ 1 %	HCl ₃ Si	HCl
607-080-00-1	chloroacetyl chloride	201-171-6	79-04-9	Acute Tox. 3 * Acute Tox. 3 * Acute Tox. 3 * STOT RE 1 Skin Corr. 1A Aquatic Acute 1	H331 H311 H301 H372 ** H314 H400	GHS06 GHS08 GHS05 GHS09 Dgr	H331 H311 H301 H372 ** H314 H400	EUH014 EUH029	CLP00/		Cl-CH ₂ -COCl; C ₂ H ₂ Cl ₂ O	HCl

015-003-00-2	calcium phosphide; tricalcium diphosphide	215-142-0	1305-99-3	Water-react. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1	H260 H300 H400	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H260 H300 H400	EUH029	CLP00/ATP01	M=100:	Ca ₃ P ₂	PH ₃
015-005-00-3	magnesium phosphide; trimagnesium diphosphide	235-023-7	12057-74-8	Water-react. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1	H260 H300 H400	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H260 H300 H400	EUH029	CLP00/ATP01	M=100:	Mg ₃ P ₂	PH ₃
015-104-00-1	diphosphorus pentasulphide; phosphorus pentasulphide	215-242-4	1314-80-3	Flam. Sol. 1 Water-react. 1 Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Acute 1	H228 H260 H332 H302 H400	GHS02 GHS07 GHS09 Dgr	H228 H260 H332 H302 H400	EUH029	CLP00/		P ₄ S ₁₀	H ₂ S
607-181-00-0	3,5-dichloro-2,4- difluorobenzoyl fluoride	401-800-6	101513-70-6	Acute Tox. 3 * Skin Corr. 1B Acute Tox. 4 * Skin Sens. 1 Aquatic Chronic 3	H331 H314 H302 H317 H412	GHS06 GHS05 Dgr	H331 H314 H302 H317 H412	EUH029	CLP00/			
015-004-00-8	aluminium phosphide	244-088-0	20859-73-8	Water-react. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1	H260 H300 H400	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H260 H300 H400	EUH029 EUH032	CLP00/ATP01	M=100:	AlP	PH ₃
015-006-00-9	trizinc diphosphide; zinc phosphide	215-244-5	1314-84-7	Water-react. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H260 H300 H400 H410	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H260 H300 H410	EUH029 EUH032	CLP00/ATP01	M=100:	Zn ₃ P ₂	PH ₃
EUH031	« Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique »											+ acide
016-064-00-8	sodium hydrogensulphite ... %; sodium bisulphite ... %	231-548-0	7631-90-5	Acute Tox. 4 *	H302	GHS07 Wng	H302	EUH031	CLP00/		NaHSO ₃	SO ₂
016-006-00-1	dipotassium sulphide; potassium sulphide	215-197-0	1312-73-8	Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H314 H400	GHS05 GHS09 Dgr	H314 H400	EUH031	CLP00/		K ₂ S	H ₂ S
016-007-00-7	potassium polysulphides	253-390-1	37199-66-9	Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H314 H400	GHS05 GHS09 Dgr	H314 H400	EUH031	CLP00/		K ₂ S _x	H ₂ S
016-008-00-2	ammonium polysulphides	232-989-1	9080-17-5	Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H314 H400	GHS05 GHS09 Dgr	H314 H400	EUH031	CLP00/	EUH031: C ≥ 1 %	(NH ₄) ₂ S _x	H ₂ S
016-028-00-1	sodium dithionite; sodium hydrosulphite	231-890-0	7775-14-6	Self-heat. 1 Acute Tox. 4 *	H251 H302	GHS02 GHS07 Dgr	H251 H302	EUH031	CLP00/		Na ₂ S ₂ O ₄	H ₂ S
016-063-00-2	sodium metabisulphite	231-673-0	7681-57-4	Acute Tox. 4 * Eye Dam. 1	H302 H318	GHS05 GHS07 Dgr	H302 H318	EUH031	CLP00/		Na ₂ S ₂ O ₅	SO ₂

017-011-00-1	sodium hypochlorite, solution ... % Cl active	231-668-3	7681-52-9	Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H314 H400	GHS05 GHS09 Dgr	H314 H400	EUH031	CLP00/	EUH031: C ≥ 5 %	NaClO	Cl ₂
016-002-00-X	barium sulphide	244-214-4	21109-95-5	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Acute 1	H332 H302 H400	GHS07 GHS09 Wng	H332 H302 H400	EUH031	CLP00/		BaS	H ₂ S
016-010-00-3	sodium polysulphides	215-686-9	1344-08-7	Acute Tox. 3 * Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H301 H314 H400	GHS06 GHS05 GHS09 Dgr	H301 H314 H400	EUH031	CLP00/		Na ₂ Sx	H ₂ S
613-135-00-0	di(benzothiazol-2-yl) disulphide	204-424-9	120-78-5	Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H317 H400 H410	GHS07 GHS09 Wng	H317 H410	EUH031	CLP00/			H ₂ S
616-010-00-9	tosylchloramide sodium	204-854-7	127-65-1	Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1B Resp. Sens. 1	H302 H314 H334	GHS08 GHS05 GHS07 Dgr	H302 H314 H334	EUH031	CLP00/		C ₇ H ₇ ClN O ₂ S·Na (3H ₂ O) (chloramine-T)	Cl ₂
016-003-00-5	barium polysulphides	256-814-3	50864-67-0	Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Skin Irrit. 2 Aquatic Acute 1	H319 H335 H315 H400	GHS07 GHS09 Wng	H319 H335 H315 H400	EUH031	CLP00/		Ba ₂ Sx	H ₂ S
016-004-00-0	calcium sulphide	243-873-5	20548-54-3	Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Skin Irrit. 2 Aquatic Acute 1	H319 H335 H315 H400	GHS07 GHS09 Wng	H319 H335 H315 H400	EUH031	CLP00/		CaS	H ₂ S
016-005-00-6	calcium polysulphides	215-709-2	1344-81-6	Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Skin Irrit. 2 Aquatic Acute 1	H319 H335 H315 H400	GHS07 GHS09 Wng	H319 H335 H315 H400	EUH031	CLP00/		Ca ₂ Sx	H ₂ S
017-012-00-7	calcium hypochlorite Ca(ClO) ₂	231-908-7	7778-54-3	Ox. Sol. 2 Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1B Aquatic Acute 1	H272 H302 H314 H400	GHS03 GHS05 GHS07 GHS09 Dgr	H272 H302 H314 H400	EUH031	CLP00/ATP01	Skin Corr. 1B; H314: C ≥ 5 % Skin Irrit. 2; H; 315: 1 % ≤ C < 5 % Eye Dam. 1; H318: 3 % ≤ C < 5 % Eye Irrit. 2; H319: 0,5 % ≤ C < 3 % STOT SE 3; H335: C ≥ 3 % M=10:	Ca(ClO) ₂	Cl ₂
034-003-00-3	sodium selenite	233-267-9	10102-18-8	Acute Tox. 2 * Acute Tox. 3 * Skin Sens. 1 Aquatic Chronic 2	H300 H331 H317 H411	GHS06 GHS09 Dgr	H300 H331 H317 H411	EUH031	CLP00/		Na ₂ SeO ₃	SeO ₂

006-013-00-8	metam-sodium (ISO); sodium methyldithiocarbamate	205- 293-0	137-42- 8	Acute Tox. 4 * Skin Corr. 1B Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H314 H317 H400 H410	GHS05 GHS07 GHS09 Dgr	H302 H314 H317 H410	EUH031	CLP00/		CH ₃ – NH – CS – SNa ; C ₂ H ₄ NN aS ₂	HCN ?
613-030-01-7	troclosene sodium, dihydrate	220- 767-7	51580- 86-0	Acute Tox. 4 * Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H302 H319 H335 H400 H410	GHS07 GHS09 Wng	H302 H319 H335 H410	EUH031	CLP00/		C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃ = sodium dichloroi socyanu rate	Cl ₂
613-029-00-4	dichloro-1,3,5-triazinetrione; dichloroisocyanuric acid	220- 487-5	2782- 57-2	Ox. Sol. 2 Acute Tox. 4 * Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H272 H302 H319 H335 H400 H410	GHS03 GHS07 GHS09 Dgr	H272 H302 H319 H335 H410	EUH031	CLP00/		C ₃ HCl ₂ N O ₃	Cl ₂
613-030-00-X	troclosene potassium; [1] troclosene sodium [2]	218- 828-8 [1] 220- 767-7 [2]	2244- 21-5 [1] 2893- 78-9 [2]	Ox. Sol. 2 Acute Tox. 4 * Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H272 H302 H319 H335 H400 H410	GHS03 GHS07 GHS09 Dgr	H272 H302 H319 H335 H410	EUH031	CLP00/ATP01	* STOT SE 3; H335: C ≥ 10 % EUH031: C ≥ 10 %	C ₃ Cl ₂ N ₃ NaO ₃	Cl ₂
613-031-00-5	symclosene; trichloroisocyanuric acid; trichloro-1,3,5-triazinetriion	201- 782-8	87-90-1	Ox. Sol. 2 Acute Tox. 4 * Eye Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H272 H302 H319 H335 H400 H410	GHS03 GHS07 GHS09 Dgr	H272 H302 H319 H335 H410	EUH031	CLP00/		C ₃ Cl ₃ N ₃ O ₃	Cl ₂
EUH032	«Au contact d'un acide, dégage un gaz très toxique»											+ acide
015-004-00-8	aluminium phosphide	244- 088-0	20859- 73-8	Water-react. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1	H260 H300 H400	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H260 H300 H400	EUH029 EUH032	CLP00/ATP01	M=100:	AIP	PH ₃
015-006-00-9	trizinc diphosphide; zinc phosphide	215- 244-5	1314- 84-7	Water-react. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H260 H300 H400 H410	GHS02 GHS06 GHS09 Dgr	H260 H300 H410	EUH029 EUH032	CLP00/ATP01	M=100:	Zn ₃ P ₂	PH ₃
009-004-00-7	sodium fluoride	231- 667-8	7681- 49-4	Acute Tox. 3 * Eye Irrit. 2 Skin Irrit. 2	H301 H319 H315	GHS06 Dgr	H301 H319 H315	EUH032	CLP00/		NaF	HF
011-004-00-7	sodium azide	247- 852-1	26628- 22-8	Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H300 H400 H410	GHS06 GHS09 Dgr	H300 H400 H410	EUH032	CLP00/		NaN ₃	HN ₃ hydraz oic acid
020-002-00-5	calcium cyanide	209- 740-0	592-01- 8	Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H300 H400 H410	GHS06 GHS09 Dgr	H300 H410	EUH032	CLP00/		CaCN ₂	HCN

615-003-00-8	thiocyanic acid	207-337-4	463-56-9	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Chronic 3	H332 H312 H302 H412	GHS07 Wng	H332 H312 H302 H412	EUH032	CLP00/		HSCN	HCN
615-004-00-3	salts of thiocyanic acid, with the exception of those specified elsewhere in this Annex	-	-	Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Acute Tox. 4 * Aquatic Chronic 3	H332 H312 H302 H412	GHS07 Wng	H332 H312 H302 H412	EUH032	CLP00/ATP01		NaSCN	HCN
006-007-00-5	salts of hydrogen cyanide with the exception of complex cyanides such as ferrocyanides, ferricyanides and mercuric oxycyanide and those specified elsewhere in this Annex	-	-	Acute Tox. 2 * Acute Tox. 1 Acute Tox. 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H330 H310 H300 H400 H410	GHS06 GHS09 Dgr	H330 H310 H300 H410	EUH032	CLP00/ATP01		NaCN	HCN
028-034-00-1	nickel dicyanide	209-160-8	557-19-7	Carc. 1A STOT RE 1 Resp. Sens. 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H372** H334 H317 H400 H410	GHS08 GHS09 Dgr	H350i H372** H334 H317 H410	EUH032	ATP01/		Ni(CN) ₂	HCN
048-004-00-1	cadmium cyanide	208-829-1	542-83-6	Acute Tox. 2 * Acute Tox. 1 Acute Tox. 2 * Carc. 2 STOT RE 2 * Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H330 H310 H300 H351 H373 ** H400 H410	GHS06 GHS08 GHS09 Dgr	H330 H310 H300 H351 H373 ** H410	EUH032	CLP00/	STOT RE 2; H373: C ≥ 0,1 % EUH032: C ≥ 1 %	Cd(CN) ₂	HCN
028-046-00-7	nickel dithiocyanate	237-205-1	13689-92-4	Carc. 1A Muta. 2 Repr. 1B STOT RE 1 Resp. Sens. 1 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H350i H341 H360D*** H372** H334 H317 H400 H410	GHS08 GHS09 Dgr	H350i H341 H360D*** H372** H334 H334 H317 H317 H410	EUH032	ATP01/	STOT RE 1; H372: C ≥ 1 % STOT RE 2; H373: 0,1 % ≤ C < 1 % Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,01 % M=1:	Ni(SCN) ₂	HCN