

Atlantic Refrigeration Consulting

Annexe 2

Caractéristiques de l'ammoniac

Frédéric LE BRONNEC
03/12/2018

Table des matières

1. Propriétés chimiques de l'ammoniac	2
1.1. Introduction	2
1.2. Données thermodynamiques	2
1.3. Solubilité de l'ammoniac dans l'eau	3
1.4. Densité et masse volumique	3
1.5. Inflammabilité - Explosivité.....	3
1.5.1. Environnement humain	3
1.5.2. Température d'auto-inflammation.....	3
1.5.3. Energie minimale d'inflammation.....	4
1.5.4. Vitesse fondamentale de flamme.....	4
1.5.5. Agents extincteurs.....	4
1.6. Réaction avec des contaminants.....	4
1.6.1. Halogènes et interhalogènes	4
1.6.2. Métaux lourds	4
1.6.3. Oxydants et peroxydes	5
1.6.4. Acides.....	5
1.6.5. Autres aspects	5
1.6.6. Stabilité	5
2. Effets sur l'humain	6
2.1. Généralités	6
2.2. Toxicité aiguë	7
2.3. Toxicologie sur les lieux de travail	7
2.4. Synthèse des effets aigus chez l'humain par inhalation	8
3. Effets sur l'environnement	8

1. Propriétés chimiques de l'ammoniac

1.1. Introduction

L'ammoniac est identifié de la manière suivante :

Nom	Ammoniac anhydre
Numéro CAS	7664-41-7
Numéro CEE	007-001-00-5
Code de danger RTMD	268
Numéro ONU	1005
Formule chimique	NH ₃
Masse molaire	17,03 g

Dans les conditions normales de température et de pression (c'est-à-dire à 25°C et à 1,013 bar), l'ammoniac se trouve à l'état gazeux. Il est incolore, plus léger que l'air et son odeur est vive.

1.2. Données thermodynamiques

Les principales données thermodynamiques de l'ammoniac sont les suivantes :

- Point de fusion = - 77,7°C
- Point d'ébullition = -33,4°C à 1,013 bar
- Pression de vapeur saturante en fonction de la température

Relation pression / température					
Température (°C)	-77,7	-33,3	0	20	30
Pression absolue (bars)	0,061	1,013	4,29	8,56	11,66

- Température critique = 132,4°C
- Pression critique = 114,8 bars
- Chaleur de fusion = 323,3 kJ/kg (à 1,013 bar)
- Chaleur de vaporisation = 1210 kJ/kg à -15°C et 1370 à -33,4°C
- Viscosité dynamique du liquide = 10,225 mPa.s à -33,4°C

1.3. Solubilité de l'ammoniac dans l'eau

L'ammoniac est très soluble dans l'eau. Le Tableau 6 renseigne la solubilité de l'ammoniac en fonction de la température [WHO, 1986] :

Solubilité de l'ammoniac dans l'eau				
Température (°C)	0	20	40	60
Solubilité (g/l)	895	529	316	168

Par ailleurs, cette dissolution de l'ammoniac dans l'eau est fortement exothermique : 2000 kJ par kg d'ammoniac dissous dans l'eau.

1.4. Densité et masse volumique

En phase gazeuse, l'ammoniac a une masse volumique de 0,772 kg/m³ à 0°C et de 0,610 kg/m³ à 20°C, soit une densité de 0,597 par rapport à l'air.

En phase liquide, la masse volumique de l'ammoniac est fonction de la température, tel que reporté dans le Tableau ci-dessous.

Masse volumique = f(T)										
Température (°C)	-40	-33,3	-20	-10	0	10	20	30	50	100
Masse volumique (kg/m ³)	690	679	659	647	634	621	607	592	558	452

1.5. Inflammabilité - Explosivité

1.5.1. Environnement humain

Selon les sources, les limites d'explosivité peuvent varier légèrement mais il est généralement admis que la limite inférieure d'explosivité (ou LIE) est égale à 16% v/v et la limite supérieure d'explosivité (ou LSE) à 25% v/v. Toutefois, une étude indique que la LIE peut être réduite de 4% v/v pour un aérosol d'huile et d'ammoniac comme, par exemple, dans le cas d'une fuite simultanée de lubrifiant [12].

1.5.2. Température d'auto-inflammation

La température d'auto-inflammation correspond à la température à partir de laquelle le mélange gazeux d'air et d'ammoniac est le siège d'une réaction d'oxydoréduction suffisamment rapide pour qu'une flamme apparaisse spontanément et se propage dans tout le mélange. Elle est habituellement prise à 650°C.

Atlantic Refrigeration Consulting	Annexe 2	Rédacteur : Frédéric LE BRONNEC
AMR SO'HAM Brive (19)		Indice : v1 - 02/10/2018

1.5.3. Energie minimale d'inflammation

L'énergie minimale d'inflammation, ou la quantité de chaleur minimale à mettre en jeu localement pour enflammer le mélange gazeux d'air et d'ammoniac, est plus délicate à quantifier. Cette énergie minimale d'inflammation peut varier de quelques dizaines à plusieurs centaines de mJ pour l'ammoniac.

1.5.4. Vitesse fondamentale de flamme

La vitesse fondamentale de flamme détermine la vitesse de propagation de la flamme. Pour un mélange gazeux constitué d'air et d'ammoniac à 23% v/v, cette vitesse fondamentale est de 0,07 m/s.

1.5.5. Agents extincteurs

Dès lors que de l'ammoniac liquide peut être localement présent, les agents extincteurs à utiliser sont uniquement le CO₂ ou les poudres. En effet, le contact de l'eau sur l'ammoniac liquide communique de la chaleur à ce dernier et favorise sa vaporisation.

1.6. Réaction avec des contaminants

1.6.1. Halogènes et interhalogènes

Les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) réagissent vivement sur l'ammoniac et ses solutions. Des réactions explosives peuvent également avoir lieu avec les produits suivants : acétaldéhyde, acide hypochloreux, ferricyanure de potassium. Il se produit des composés explosifs tels que les trihalogénures d'azote.

Par exemple ;

- Avec le chlore, Cl₂, les mélanges sont explosifs s'ils sont chauffés ou si le chlore est en excès, à cause de la formation de trichlorure d'azote,
- Avec du pentafluorure de brome, BrF₅, des explosions sont probables.

1.6.2. Métaux lourds

L'ammoniac est capable de réagir avec quelques métaux lourds (argent, or, mercure...) pour produire des matériaux qui peuvent exploser violemment quand ils sont séchés ;

- Avec du chlorure d'or, AuCl₃, sous une large variété de conditions, la présence d'ammoniac conduit à des composés explosifs ou fulminants qui explosent quand ils sont chauffés,
- Avec les oxydes d'argent, AgO, Ag₂O, il y a formation de composés explosifs,
- Avec du mercure, Hg, la réaction donne des produits qui sont fortement explosifs et qui détonent facilement. On ne doit pas utiliser d'instrument contenant du mercure si celui-ci peut entrer en contact avec de l'ammoniac [BIT, 1993].

Atlantic Refrigeration Consulting	Annexe 2	Rédacteur : Frédéric LE BRONNEC
AMR SO'HAM Brive (19)		Indice : v1 - 02/10/2018

1.6.3. Oxydants et peroxydes

L'ammoniac réagit sur de nombreux oxydes et peroxydes : le peroxyde de chlore à froid, l'anhydrique iodique à chaud, les perchlorates qui donnent lieu à une réaction violente vers 250°C. Le mélange d'un composé oxydant et d'ammoniac liquéfié peut exploser sous l'effet d'un choc.

Par exemple ;

- Avec le peroxyde d'hydrogène, H₂O₂, de l'ammoniac dissous dans 99,6% de peroxyde donne une solution instable qui explose violemment,
- Avec le chlorure de nitryle, ClNO₂, l'interaction est très violente, même à -75°C,
- Avec le difluorure de trioxygène, F₂O₃, la réaction peut causer des inflammations et des explosions, même à -183°C. Avec de l'ammoniac solide, il réagit pour donner des inflammations ou des explosions,
- Avec de l'oxygène, O₂, s'ils sont mis en contact dans un appareil réfrigérant, il peut y avoir une explosion. De plus, en présence d'ammoniac, l'oxygène peut accélérer ou provoquer de la corrosion.

1.6.4. Acides

Avec certains acides, des réactions violentes sont observés telles que :

- Avec l'acide hypochloreux pur, HClO, l'ammoniac sous forme gazeuse explose à son contact et libère du chlore,
- Avec l'acide nitrique, HNO₃, un jet d'ammoniac brûle dans une atmosphère d'acide nitrique.

1.6.5. Autres aspects

L'ammoniac peut aussi causer des réactions incandescentes, par exemple :

- Avec le bore, B, chauffé dans une atmosphère d'ammoniac sec,
- Avec l'anhydride chromique, CrO₃, l'ammoniac gazeux décompose le trioxyde sec avec incandescence à la température ambiante.

L'ammoniac peut également former des mélanges auto-inflammables :

- Avec l'acide nitrique, HNO₃,
- Avec le dichlorure de chromyle, CrO₂Cl₂, l'ammoniac peut être enflammé par ce produit.

1.6.6. Stabilité

A température ordinaire, l'ammoniac gazeux est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et en azote ne commence que vers 450 – 500°C. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc, l'uranium, cette décomposition commence dès la température de 300°C et est presque complète vers 500 à 600°C.

Atlantic Refrigeration Consulting AMR SO'HAM Brive (19)	Annexe 2	Rédacteur : Frédéric LE BRONNEC Indice : v1 – 02/10/2018
--	----------	---

2. Effets sur l'humain

2.1. Généralités

Concernant la toxicité de l'ammoniac, il existe différentes valeurs publiées pour un même effet donné. A cela, on peut avancer trois raisons différentes :

- L'absence d'expérimentation humaine pour les concentrations élevées,
- La disparité des individus constituant un échantillonnage humain par rapport à un échantillonnage d'animaux de laboratoire sélectionnés pour lequel la réponse varie peu d'un animal à l'autre,
- La difficulté à extrapoler à l'homme des résultats issus de l'expérimentation animale.

La toxicité de l'ammoniac gazeux est liée à sa très grande solubilité et à l'alcalinité des solutions résultantes qui en fait un agent agressif des muqueuses et des poumons.

L'exposition à une atmosphère chargée d'ammoniac peut provoquer diverses atteintes corporelles détaillées ci-après :

- Atteintes oculaires : elles peuvent être provoquées par l'action des vapeurs mais aussi par les projections de liquide. Elles se manifestent par du larmoiement, des conjonctivites pouvant s'accompagner d'atteintes à la cornée plus ou moins profondes,
- Atteintes cutanées : sous forme de dermites de contact,
- Atteintes respiratoires : l'inhalation de vapeurs d'ammoniac provoque une irritation des voies respiratoires supérieures avec éternuement, dyspnée et toux. Le stade le plus grave étant l'œdème aigu du poumon (OAP). L'OAP est un accident qui se produit après inhalation de gaz vésicants (Cl₂, NH₃, SO₂) par dégradation des parois des alvéoles pulmonaires qui sont alors inondées par le plasma sanguin. Fort heureusement, le seuil de détection olfactive de l'ammoniac se situe bien en dessous des concentrations considérées dangereuses.
- Brûlures digestives : l'ingestion d'ammoniac est suivie de phénomènes douloureux très intenses avec intolérance gastrique, état de choc s'accompagnant parfois d'érythème ou de purpura. La complication à redouter est l'œdème de la glotte.

L'ammoniac sous forme liquide en contact direct avec la peau gèle les tissus et provoque des brûlures. Les solutions d'ammoniac sont fortement alcalines et par suite très irritantes pour les muqueuses, la peau et les yeux.

L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance plus élevée. Les odeurs et les effets irritants sont perçus plus difficilement.

Les seuils de perception olfactive sont très variables

2.2. Toxicité aiguë

La fiche de toxicité aiguë de l'INERIS (cf. <http://www.ineris.fr/rapports-détude/toxicologie-etenvironnement/> Fiches de données toxicologiques et environnementales d) fournit les valeurs suivantes :

		Temps (min)					
		1	3	10	20	30	60
Seuil des effets létaux significatifs (SELS)	<i>mg/m³</i>	19623	ND	61183	4387	3593	2543
	<i>ppm</i>	28033	ND	8833	6267	5133	3633
Seuil des premiers effets létaux (SEL)	<i>mg/m³</i>	17710	10290	5740	4083	3337	2380
	<i>ppm</i>	25300	14700	8200	5833	4767	3400
Seuil des effets irréversibles (SEI)	<i>mg/m³</i>	1050	700	606	428	350	248
	<i>ppm</i>	1500	1000	866	612	500	354
Seuil des effets réversibles (SER)	<i>mg/m³</i>	196	140	105	84	77	56
	<i>ppm</i>	280	200	150	120	110	80
Seuil olfactif	<i>ppm</i>	5					

A noter que l'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance plus élevée. Les odeurs et les effets irritants sont perçus plus difficilement.

De plus, les seuils de perception olfactive sont très variables suivant l'individu, allant de quelques ppm à plusieurs dizaines de ppm (en moyenne, de l'ordre de 5 ppm).

2.3. Toxicologie sur les lieux de travail

La concentration autorisée pour l'ammoniac en atmosphère de travail est réglementairement limitée et contrôlée dans la plupart des pays industrialisés. Les valeurs retenues en France sont données dans le Tableau 9. Ces valeurs peuvent varier légèrement d'un pays à un autre. Des valeurs plus élevées sont aussi définies pour des expositions de courte durée ou en situation d'urgence.

Désignation	Définition	Valeur	Observation
VLCT	Valeur Limite de Court Terme (VLCT)	20 ppm 14 mg/m ³	Article R4412-149 du code du travail
VLEP	Valeur Limite d'Exposition sur 8 h (VLEP)	10 ppm 7 mg/m ³	Article R4412-149 du code du travail

Concentrations admises en France sur les lieux du travail

2.4. Synthèse des effets aigus chez l'humain par inhalation

Les différents effets toxiques observés chez l'homme suite à une exposition aiguë sont reportés dans le Tableau ci-dessous.

Temps (min)	Concentration (ppm)	Symptomatologie	Références
10	5 – 50	Perception olfactive	OMS IPCS, 1986
5	50	Quelques signes cliniques, inconfort	Markham, 1987
30	80	Nuisance olfactive	Verbeck, 1977
30	110 – 140	Inconfort, irritation de la gorge	Verbeck, 1977
5	134	Larmolement, irritations oculaire, nasale et de la gorge	Markham, 1987
30 – 75	140	Exposition intolérable, sortie de la chambre	Verbeck, 1977
1	150 – 200	Irritation oculaire perceptible	Wallace, 1978
8 – 11	150	Signes fonctionnels respiratoires	Cole, 1977
30	330	Toléré, absence de séquelles	Markham, 1987
< 1	400	Irritation oculaire	Wallace, 1978
30	500	Irritation voies respiratoires, signes fonctionnels respiratoires, larmolement sans contact direct	Silverman, 1949
30 sec	600	Larmolement	Wallace, 1978
qq sec	700	Larmolement, atmosphère toujours respirable	Wallace, 1978
1 - 3	700	Lésions oculaires, assistance médicale	Markham, 1987
immédiat	1 000	Larmolement, vision altérée (larmolement opacification cornée)	Wallace, 1978
1 – 3	1 000	Respiration intolérable	Wallace, 1978
immédiat	1 500	Sortie de la chambre d'exposition	Wallace, 1978

3. Effets sur l'environnement

L'ammoniac est dangereux pour l'environnement. Il est très toxique pour les organismes aquatiques.