



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

جامعة وهران 2 محمد بن أحمد
Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed

معهد الصيانة و الأمن الصناعي
Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle
Département de Sécurité Industriel et Environnement

MÉMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Hygiène et sécurité industrielle

Spécialité : Sécurité Industriel et Environnement.

Thème

**Les risques liés à production de l'ammoniaque sur
l'être humain et l'environnement**

Présenté et soutenu publiquement par :

BOUZIDI Thabet

HARIR Yassine

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
TALBI Zahira	MAB	Université d'Oran2 /IMSI	Président
BELOUFA Khadîdja	MAA	Université d'Oran2 /IMSI	Encadreur
SERAT Fatima Zohra	MCB	Université d'Oran2 /IMSI	Examineur

Juin 08/06/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciement

En premier lieu, nous remercions notre créateur «DIEU» qui nous a donné la santé, la volonté, le courage ainsi que la conscience pour que nous puissions réussir cette formation.

En second lieu, nous tenons à remercier très chaleureusement Mme« BELOUFA Khadîdja» qui nous permis de bénéficier de son encadrement. Vous avez bien voulu nous confier ce travail riche d'intérêt et nous guider à chaque étape de sa réalisation.

Nous remercions membres de jury, de m'avoir fait l'honneur de présider et examiner notre travail.

Nous remercions également nos collègues, en particulier ceux qui nous ont toujours encouragés ainsi que les enseignants et le personnel administratif de l'institut de Maintenance Industrielle et de Sécurité.

DÉDICACE

Je dédie ce travail:

À ALLAH le tout-puissant à qui je dois tout

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

À mes chers frères pour leur encouragement permanent et leur soutien moral.

À toute ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

À tous mes professeurs : Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

À mon binôme

Résumé

L'ammoniac est un composé chimique qui contient 82% d'azote, incolore, toxique et a une odeur très irritante. Il est utilisé par les complexes industriels pour fabriquer des engrais, des explosifs et des polymères.

Ce produit est associé à plusieurs risques, et c'est sur cela que portait notre étude, et nous avons choisi d'étudier les risques liés à la zone de stockage au niveau du SORFERT.

La zone de stockage est l'une des unités de procédés où les scénarios les plus catastrophiques sont omniprésents. C'est pourquoi dans notre travail nous avons effectué une analyse des risques par la méthode APR et HAZOP pour un bac de stockage de l'ammoniac. Afin d'améliorer la stratégie de gestion des risques. Pour atteindre les objectifs en termes de travail sain et sûr, et un environnement adéquat, surtout dans un complexe assez important tel que SORFERT

Mot clé : HAZOP, APR, Bac de stockage, analyse des risques.

Abstract:

Ammonia is a chemical compound that contains 82% nitrogen, colorless, poisonous and has a very irritating odor. It is used by industrial complexes to make fertilizers, explosives, and polymers.

This product is associated with several risks, and this is what our study focused on, and we chose to study the risks associated with the storage area at the SORFERT level.

The storage area is one of the process units where the most catastrophic scenarios are omnipresent. This is why in our work we carried out a risk analysis by the APR and HAZOP method for an ammonia storage tank. To improve the risk management strategy. To achieve the objectives in terms of healthy and safe work, and an adequate environment, especially in a fairly large complex such as SORFERT

Table des matières

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....01

Chapitre 01 : généralité sur l'ammoniac

I. Introduction..... 03

II. Un peu d'histoire 04

III. Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH 04

IV. Utilisation de l'ammoniacque 05

V. L'ammoniac à l'état nature..... 05

V.1 La fixation de l'azote 06

V.2 La nitrification 07

V.3 La dénitrification..... 07

VI. La production l'ammoniac dans l'industrie 08

VII. Propriétés de l'ammoniac 10

VII.1 Propriétés général 10

VII.2 Propriétés physique 10

VII.3 Propriétés chimique..... 11

VII.4 Propriétés physicochimiques..... 12

VII.5 Propriétés acido-basiques 13

VII.6 Propriétés de solvant 13

VII.7 Propriétés oxydo-Reductrices 14

VIII. conclusion..... 14

Chapitre 02 : Effets de l'ammoniac sur l'homme et l'environnement

I. Introduction.....	16
II. Identification des dangers	16
III. Les éléments d'étiquetage	17
IV. Les effets de l'ammoniac pour la sante humain.....	17
IV.1 effets d'une exposition aiguë.....	17
IV.1.1 Inhalation l'ammoniac (Très toxique).....	17
IV.1.2 Ingestion d'ammoniaque.....	18
IV.1.3 Exposition oculaire (corrosif)	18
IV.1.4 Exposition cutanée (corrosif)	18
IV.1.5 Séquelles potentielles	19
IV.2 effets d'une exposition chronique.....	20
IV.3 Effets cancérogènes	20
IV.4 Génotoxicité.....	21
IV.5 Neurotoxicité	21
IV.6 Effets sur la reproduction	21
V. Risque Incendie/Explosion.....	22
VI. Effets sur les végétaux terrestres.....	22
VII. Effets aigus sur les organismes dulçaquicoles.....	23
VII.1 Algues.....	23
VII.2 Poissons	24
VII.3 Invertébrés	27
VIII. Effets sur les écosystèmes	28
VIII.1 Eutrophisation des eaux douces	28
VIII.2 Eutrophisation du milieu marin côtier	30
VIII.3 Eutrophisation terrestre	31
VIII.4 Acidification	32
IX. Effets non biotiques à médiation atmosphérique	32
X. Facteurs influant sur la toxicité de l'ammoniac en milieu aquatique.....	34

XI. Conclusion	34
----------------------	----

Chapitre 03 : prévention des dangers liés à l'ammoniac

I. Introduction.....	36
II. Formation et information des travailleurs	36
III. Plan des mesures d'urgence	36
III.1 Équipe d'intervention	39
IV. Mesures de protection des travailleurs.....	39
IV.1 Protection des voies respiratoires	39
IV.1.1 Appareils de protection respiratoire à épuration d'air (cartouches chimiques)	40
IV.1.2 Appareils de protection respiratoire à épuration d'air à boîtier filtrant	40
IV.1.3 Appareils de protection respiratoire autonomes.....	40
IV.2 Protection oculaire	41
IV.3 Protection cutanée.....	42
V. Système de détection des fuites et système d'alarme.....	42
VI. Mesures prises pour réduire le risque d'incendie et d'explosion.....	43
VII. Manipulation.....	44
VIII. Conditions de stockage de l'ammoniac.....	45
IX. Premiers soins exposition à l'ammoniac.....	45
IX.1 En cas Inhalation	45
IX.2 Contact avec la peau	45
IX.3 Contact avec les yeux	46
IX.4 En cas d'ingestion	46
X. Conclusion.....	46

Chapitre 04 : Présentation du complexe SORFERT

I. Introduction.....	48
II. Fiche technique des complexes	48
III. L'organigramme.....	49
IV. Situation géographiques du complexe	49

V. Les matières premières et les produits finis	50
V.1 les matières premières.....	50
V.1 les produits finis.....	50
VI. Les installations du Complexes.....	50
VII. Les principales zones du complexe	51
VII.1 Description du train d’ammoniac	51
VII.2. Description du train d’urée.....	52
VII.3. Description des utilités	52
VII.4 Stockage et chargement.....	55
VIII.Conclusion.....	55

Chapitre 05 : Stockage l’ammoniac (Bac de stockage 051T001 SORFERT)

I. Introduction.....	57
II. Définition et type de bac de stockage	57
II.1Définition	57
II.2Equipement d’un bac de stockage.....	57
II.3Les types de bacs de stockage.....	58
III. Description du bac de stockage d’ammoniac 051T001	58
III.1 Caractéristique du bac de stockage 051T001	58
III.2 Système de contrôle et de régulation du bac de stockage.....	58
IV. Approvisionnement du bac de Stockage en ammoniac	60
IV.1 Système de réservoir.....	60
IV.2 Démarrage du système de réfrigération.....	60
V. Mesures de sécurité du bac de Stockage d’ammoniac	62
V.1 Système de réfrigération	62
V.2 Système de sécurité du bac de stockage	63
V.3 Système d’arrêt d’urgence	65
V.4 Lutte contre le feu	66
VI. Conclusion	68

Chapitre 06 : Analyse des risques liés au stockage d'ammoniac

I. Introduction.....	70
II. Les méthodes d'analyses des risques.....	70
III. Analyse préliminaire des risques (APR)	71
III.1 Historique et définition	71
III.2 Les principes	71
III.3 Déroulement.....	72
III.4 Limité et Avantages	72
IV. Application de l'analyse Préliminaire des Risques (APR)	73
IV.1 Champs d'étude	73
IV.1.1 Fiche produits.....	73
IV.1.2 Fiche procédé	74
IV.2 Les différents risques relatifs au procédé de réfrigération d'ammoniac.....	74
IV.3 Les mesure de prévention	77
V. L'environnement comme facteur à Protéger.	79
VI. Conclusions tirées de l'analyse APR de la section de stockage d'ammoniac	82
VII. La méthode HAZOP	82
VII.1 L'objectif	82
VII.2 Principes généraux de la méthode HAZOP.....	83
VII.3 Déroulement	83
VII.4 Les avantages et les limites	83
VIII. Application la méthode HAZOP	84
IX. Conclusion relatives à l'analyse HAZOP	88
Conclusion générale	90

Biographique

Liste des figures

Figure 1.1 : la molécule de NH ₃	03
Figure 1.2 : cycle naturel de l'azote	06
Figure 1.3 : situation de l'ammoniac dans la production industrielle	03
Figure 2.1 : danger de l'ammoniac anhydre.....	17
Figure 4.1 : organigramme de l'usine	49
Figure 4.2 : Situation géographique du complexe SORFERT	50
Figure 4.3 : Les Principales zones du complexe SORFERT.....	51
Figure 5.1 : bac de stockage du complexe SORFERT.....	57
Figure 5.2 : Schéma du bac de stockage d'ammoniac 051T001.....	59
Figure 5.3 : Schéma des composants du bac de stockage d'ammoniac 051T00	62
Figure 5.4 : Douche de sécurité.....	66
Figure 5.5 : Schéma décrit la tournante du vise de compresseur dans le système de réfrigération	67
Figure 6.1 : représentations schématiques du système de réfrigération.....	74

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Liste des cinq plus grands producteurs mondiaux d'ammoniac et leur exploitation respective pour les années 2009et 2010.	08
Tableau 1.2 : propriétés général de l'ammoniac	10
Tableau 1.3 : propriétés physique de l'ammoniac.....	10
Tableau 1.4 : les propriétés chimiques de l'ammoniac	12
Tableau 2.1 : classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008 et ses amendements	16
Tableau 2.2 : les effets probables d'une exposition aiguë à l'ammoniac.....	19
Tableau 2.3 : CL ₅₀ moyennes pour l'ammoniac non ionisé chez des espèces canadiennes de poisson.....	25
Tableau 2.4 : Cl ₅₀ moyennes pour l'ammoniac non ionisé chez les invertébrés	27
Tableau 2.5 : Liens entre l'ammoniac et d'autres problèmes atmosphériques	33
Tableau 3.1 : Sélection des respirateurs	41
Tableau 4.1: Fiche technique du complexe SORFERT	48
Tableau 6.1: Exemple de tableau de type « APR ».....	72

Tableau 6.2 : Analyse APR de la section de stockage d'ammoniac de l'usine SORFERT	81
Tableau 6.3 : Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du « Pression »	84
Tableau 6.4 : Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du «Température»	85
Tableau 6.5 : Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du «Niveau »	86
Tableau 6.6 : Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du « Débit »	87

Liste des abréviations

°C	Degré Celsius.
ADD	Arbres des défaillances
ADE	Arbres d'évènements.
APR	Analyse préliminaire des risques.
ATM	Atmosphère (unité de pression).
ADME	Analyse des modes de défaillance et de leurs effets
AMDEC	Analyse des modes de défaillance et de leurs effets et de leur Criticité
Bar	Unité de pression
CE	Communauté européenne
CFC	Chlorofluorocarbones
CL50	Concentration létale
CV	Capacité vitale
Cp et cv	Capacité calorifique molaire
DIVS	Danger immédiat pour la vie ou la santé.
ECHA chimiques	comité d'évaluation des risques de l'agence européenne sur les substances
EIPS	Éléments importants pour la sécurité
EPI	Equipement de protection individuelles.
ESD	Système d'arrêt d'urgence
EvRC	Evaluation des risques chimiques.
EvRP	Evaluation des risques Professional.

FDS	Fiche des données de sécurité.
G	gramme
GAO	General Accounting Office
GHz	Gigahertz (fréquence).
GNL	gaz Natural liquéfié
g/mol	gramme par mole
HAZOP	HAZARD and Operability STUDY
HP	Haute pression
IRSST	l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
L	litre
LAH	Level Alarm High (alarme de haute niveau de NH_3)
LAL	Level Alarm Low (alarme de faible niveau de NH_3)
M	mètre
m^3	Mitre cube
Mg	milligramme
mg/m ³	milligramme par mitre cube
mg/L	milligramme par litre
Mol	mole
MP	Mayenne pression
Mt	million tonne
MW	méga Watt
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NH_3	ammoniac
NH_4	ammoniaque
Kj/mol	kilojoule par mole
Km	kilomètre
Kj/mol	kilojoule par mol
KW	kilo Watt
Pa	Pascal

PKa	Une constante d'équilibre (l'état d'équilibre d'un système chimique).
PH	Potentiel hydrogéné
Ppm	Partie par million
RAC	Risk assessment committre
REACH	La réglementation européenne sur les produits chimiques
RTO	Région transport ouest
SAMU	Service d'aide médicale urgente
SIMDUT	système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail.
SORFERT	SONATRACH complexe Fertilisant / ORASCOM construction et industries
RV	Soupape de sécurité
Th	Thermomètres
TL50	Temps letal moyanen
VEMS	Volume expiratoire maximale par seconde
VME	Valeur moyenne d'explosion
UIC	L'union des industries chimiques
UV	Ultra-violet
051D101	Receveur d'ammoniac
051E101	Condenseur d'ammoniac
051T001	Bac de stockage
051K111	Compresseur n°1
051K121	Compresseur n°2
051P001A/B	Pompe d'ammoniac n°1
051P002A/B	pompe d'ammoniac n°2
051P111A/B	Pompe d'huile n°1 de compresseur n°1
051P121A/B	Pompe d'huile n°2 de compresseur n°2
051V001	Torche

Introduction générale

Introduction générale :

L'industrie est l'un des fondements les plus importants qui font bouger le monde à l'heure actuelle, en particulier les industries pétrochimiques, qui sont principalement liées à la production de produits chimiques dangereux tels que l'ammoniac, qui constitue une menace réelle pour l'homme et l'environnement.

Le désir humain de vivre le pousse aujourd'hui à s'efforcer par tous les moyens de réduire tout danger qui menace sa vie, c'est pourquoi il accorde aujourd'hui la priorité absolue à la protection et à la gestion des risques, notamment liés aux produits chimiques.

L'ammoniac est considéré comme un produit chimique industriel important à notre époque et, malgré son danger, on ne peut s'en passer dans de nombreux domaines.

Et parce que le risque de l'ammoniac ne peut pas éliminé, Le seul moyen est de reconnaître les risques liés à ce produit et d'anticiper les scénarios qui se produisent et les raisons qui conduisent à provoquer des conséquences indésirables afin de les contrôler, et surtout de les maîtriser.

Pour en savoir plus sur les risques liés à la production d'ammoniac, nous avons mené une étude chez SORFERT, spécialisée dans la production d'ammoniac et d'urée. Au cours de cette période, nous avons mené une étude sur l'un de ses plus importantes étapes, qui est l'étape de stockage de l'ammoniac

Nous avons divisé ce travail en deux parties : la première section traite étude théorique de l'ammoniac en général et de ses effets sur l'homme et l'environnement, ainsi qu'un chapitre sur la meilleure méthode de prévention et d'intervention. Côté pratique, nous nous sommes concentrés sur la définition de l'entreprise, la présentation du réservoir d'ammoniac, l'analyse et l'étude des risques qui y sont associés. Selon deux méthodes APR et HAZOP.

Chapitre 01

Généralité sur l'ammoniac

I. Introduction

L'ammoniac est un gaz incolore, d'odeur âcre et suffocante. Il se liquéfie par compression à 9,8 atm à 25 °C, ou sans compression (1 atm) à -33,35 °C. De formule de Lewis (NH_3), c'est une molécule polaire hautement soluble dans l'eau ainsi qu'une base modérément forte ($\text{pK}_a = 9,25$) [01,02]. Une solution aqueuse de NH_3 est appelée ammoniacque et il s'agit de la forme que l'on retrouve le plus communément dans la nature, ainsi que dans les nombreux secteurs d'activité humaine. NH_3 est une molécule indispensable à la vie terrestre, entre autres comme une composante essentielle des acides aminés qui sont à la base des protéines. On le retrouve dans la nature sous sa forme aqueuse protonnée $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et il constitue la principale source d'azote pour la végétation. L'occurrence naturelle de l'ammoniacque résulte principalement de la décomposition de la matière organique (putréfaction), ainsi que des excréments de nombreux organismes vivants, sous forme d'ions ammonium (NH_4^+), d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) ou d'acide urique ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$). [03,04]

L'ammoniacque ainsi libérée dans la nature est recyclée par les plantes et les microorganismes pour à nouveau former des protéines.

L'ammoniac est une molécule présentant une structure pyramidale à base triangulaire : l'atome d'azote (N) est au sommet et les trois atomes d'hydrogène (H) occupent les trois sommets de la base triangulaire équilatérale. En fait, l'atome d'azote « monte » et « descend » entre ce « sommet » de la pyramide et celui de la pyramide opposée, traversant ainsi la base triangulaire des atomes d'hydrogène. Cette oscillation s'effectue 24 milliards de fois par seconde (24 GHz) et a été exploitée dans les premières horloges atomiques. [05]



Figure 1.1 : la molécule de NH_3

II. Un peu d'histoire :

Le mot ammoniac vient du grec « auoviakov » qui se lit « ammoniakon ». Ce mot désignait les suies récupérées après la carbonisation de fientes de chameaux récupérées près des temples dédiés au dieu Amon en Égypte. Cependant, la substance recueillie était en réalité un sel de chlorure d'ammoniaque, de formule brute ClNH_4 et non l'ammoniac, NH_3 tel que nous le connaissons. A l'époque, il était observé que la combustion dégageait des vapeurs nauséabondes dont la nature fut interprétée bien plus tard, en 1774, par Joseph Priestley (1733-1804). C'est en étudiant la combustion du sel d'ammoniaque qu'il identifie ce gaz sous le nom d'air alcalin dans son premier volume de « Experiments and observations on different kinds of air » [06]. Par la suite, ce gaz sera renommé « ammoniac » par Torbern Olof Bergman (1735-1784). Mais c'est Claude Louis Berthollet (1748-1822), en 1785, qui en fit l'analyse et indiqua sa composition centésimale correspondant à la formule NH_3 [07].

W. Henry a confirmé la formule chimique comme NH_3 en 1840. Depuis lors, la production d'ammoniac synthétique a été étudiée sérieusement. Döbereiner a synthétisé l'ammoniac pour la première fois à partir de ses éléments.

Au début du vingtième siècle, deux frères Haber et Bosch ensemble, ils ont développé un processus de synthèse d'ammoniac. Même aujourd'hui, toutes les installations modernes d'ammoniaque utilisent le processus de base de Haber-Bosch avec des modifications.

La première usine d'ammoniac a été créée par BASF, en Allemagne avec une capacité de 30 tonnes par jour en 1913. [08]

III. Le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH :

L'ammoniac est produit et/ou importé dans l'Union Européenne à hauteur de 10 à 100 millions de tonnes par an (ECHA 2017). Les sels d'ammonium inorganiques font l'objet d'une restriction au sens du règlement (CE) n°1907/2006, car ils sont inscrits à l'annexe XVII limitant leur utilisation ou mise sur le marché pour un usage précis: Ils ne peuvent pas être mis sur le marché ni utilisés dans des mélanges isolants en cellulose ou des articles isolants en cellulose depuis le 14 juillet 2018, sauf si les émissions d'ammoniac provenant de ces mélanges ou articles donnent lieu à une concentration inférieure à 3 ppm en volume dans les conditions d'essai spécifiées. Cette mesure s'appuie sur les propositions du comité d'évaluation des risques de l'agence européenne sur les substances chimiques - ECHA (Risk Assessment Committee -

RAC) concernant l'évaluation des risques pour la population générale en cas d'émission d'ammoniac à partir de ouates de cellulose contenant des sels d'ammonium utilisées pour l'isolement de logement.

IV. Utilisation de l'ammoniac :

Utilisé majoritairement comme engrais, l'ammoniac trouve également une application dans de nombreux autres domaines industriels :

- dans l'industrie chimique comme agent intermédiaire pour la synthèse de substances chimiques ou de nylon et de fibres synthétiques, en tant que produit de revêtement, réfrigérant, régulateur de pH et produit de traitement de l'eau pour éviter les mauvaises odeurs, comme nettoyant ainsi que dans les produits cosmétiques et d'hygiène corporelle. Il est également utilisé dans les domaines tels que l'industrie pétrochimique, des textiles, cuirs et fourrures, des produits à base de pâte à papier, des produits plastiques et aimants, de la métallurgie et des produits en bois.
- dans le domaine agricole, en plus de l'usage majoritaire en tant qu'engrais, il est également utilisé pour contrôler le mûrissement des fruits stockés et protéger le maïs contre le développement de moisissures.
- dans le domaine pharmaceutique il est utilisé pour la fabrication de certains médicaments.

L'ammoniac peut être rejeté dans l'environnement suite à son utilisation dans des procédés industriels et peut également se retrouver dans des articles complexes tels que des machines et produits électroniques (ordinateurs, caméras, lampes, réfrigérateurs, machines à laver par exemple) [09]

V. L'ammoniac à l'état naturel :

Pour situer l'ammoniac à l'état Naturel, il faut se positionner du point de vue de son principal constituant l'azote. L'azote sous sa forme moléculaire (N_2) constitue 80% de l'air que nous respirons. C'est le principal constituant de l'atmosphère terrestre. Cet élément est répandu aussi bien dans le règne végétal qu'animal. L'azote est un nutriment essentiel à la croissance des plantes. En biologie, on le trouve dans les acides aminés qui sont les briques élémentaires constituant les cellules. L'azote prend plusieurs formes suivant un cycle de transformation

identifiable dans lequel les bactéries jouent un rôle central et que l'on peut résumer en trois étapes : la fixation de l'azote, la nitrification et la dénitrification (fig.2) [10]

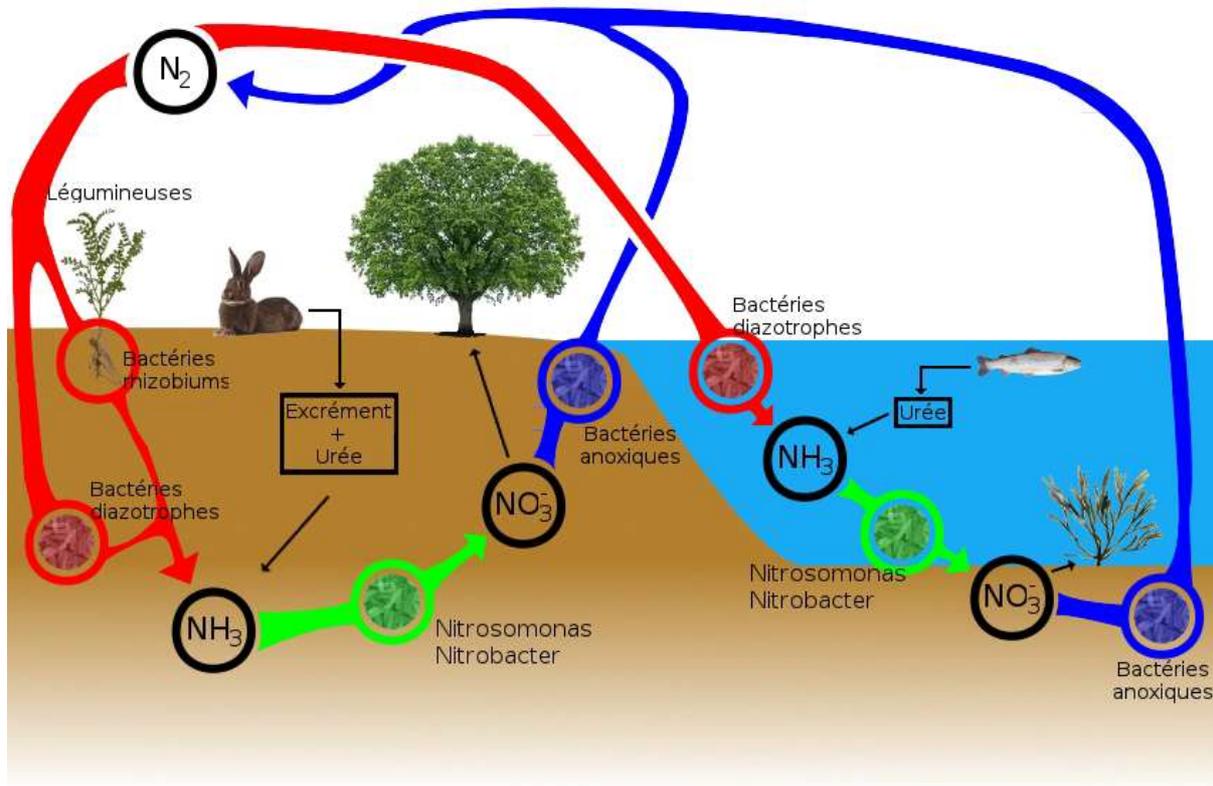


Figure 1.2 : cycle naturel de l'azote.

V.1 La fixation de l'azote :

La fixation de l'azote est principalement effectuée par deux types de bactéries (en rouge fig.2), d'une part les bactéries diazotrophes, qui fixent directement l'azote moléculaire et d'autre part les rhizobiums qui fonctionnent en symbiose avec une légumineuse. La fixation de l'azote se résume ainsi à la réaction suivante.

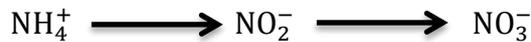


Ainsi l'azote moléculaire est converti en ion ammonium (NH_4^+) qui peut se changer en ammoniac (NH_3) suivant l'acidité du milieu :



V.2 La nitrification :

Les bactéries responsables de cette transformation produisent successivement des nitrites (NO_2^-) et des nitrates (NO_3^-) à partir de l'ion ammonium (NH_4^+) et se nomment respectivement Nitrosomonas et Nitrobacter.



Ces phases nécessitent la présence d'oxygène. A titre d'exemple, si ce mécanisme venait à être déséquilibré par un rejet accidentel d'ammoniac dans la nature, ce fort taux provoquerait la prolifération de ces bactéries et engendrerait une raréfaction de l'oxygène dans les milieux aquatiques (eutrophisation) et aurait de graves répercussions sur la faune aquatique. Cette phase du cycle de l'azote est une étape clef car les nitrates sont des composés assimilables par les plantes.

V.3 La dénitrification :

La dernière étape est la dénitrification. Celle-ci se réalise en milieux anoxique, c'est-à-dire privés d'oxygène. Le dioxygène présent dans l'eau empêche la prolifération de ce type de bactéries. C'est pour cette raison que la dénitrification s'effectue quasi exclusivement dans les sols de la façon suivante :



Cette dernière étape clos le cycle. Le diazote est relégué dans l'atmosphère et va pouvoir alimenter à nouveau l'étape de fixation de l'azote.

Cette représentation du cycle de l'azote est très simplifiée. D'autres sources naturelles de produits azotés peuvent également intervenir. L'ammoniac, objet de notre étude, peut être issu de la dégradation des plantes ou des cadavres d'animaux et de l'excrétion animale. L'urée, $\text{CO}(\text{CH}_2)_2$, contenue dans les excréments ou les urines se dégrade aussi sous l'action de bactéries contenant de l'urésase, une enzyme permettant l'hydrolyse de l'urée :



VI. La production l'ammoniac dans l'industrie:

En chimie industrielle, le composé le plus produit en terme de masse est l'acide sulfurique (161 millions de tonnes(Mt) en 2001 [11] et 200Mt en 2009[12].compartivement,131Mt d'ammoniac ont été produites en 2010.En revanche, si l'on prête attention aux masses molaires de ces deux produits,98g/mol pour H₂SO₄et 17g/mol pour NH₃,on constate que quantitativement la production d'ammoniac est bien au-dessus de celle de l'acide sulfurique. Le premier pays producteur est chine avec 42Mt, soit 32%de la production mondiale (tab.1). [13]

Tableau 1.1 : Liste des plus grands producteur mondiaux d'ammoniac et leur exploitation respective pour les années 2009et 2010(1 : source U.S. Géologique Survey 2011[13].2 : source société chimique de France [12]).

Pays	2009(Mt)	2010(Mt)
Chine	42,3(1)	42(1)
Inde	11,2(1)	11,7(1)
Russie	10,4(1)	10,4(1)
Etats-Unis	7,7(1)	8,3(1)
Allemagne	2,36(1)	2,5(1)
France	0,8(2)	---
Algérie	716000 tonne (2013)	

Le moyen de production le plus répandu de l'ammoniac est le procédé Haber-Bosch qui consiste en l'hydrogénation de l'azote moléculaire, en présence de fer comme catalyser, sous les pressions comprises entre 200 et 500 bars à 600°C, suivant la réaction :



Ce procédé alimente deux autres procédés industriels très répandus que sont les procédés Solvay et Oswald (fig.3).

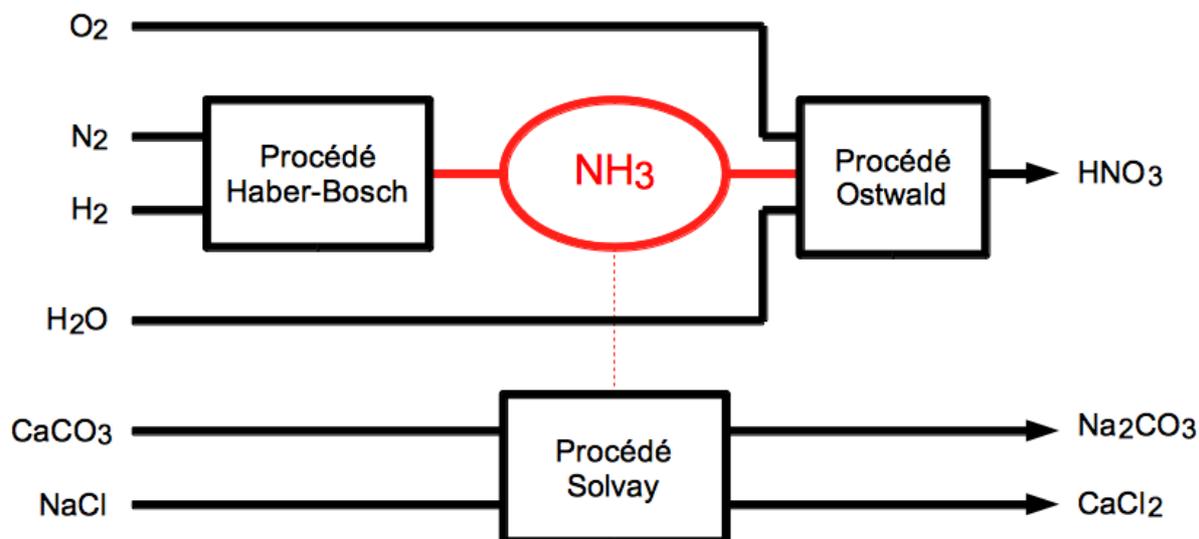


Figure 1.3 : situation de l'ammoniac dans la production industrielle.

Le procédé Haber-Bosch a permis de s'émanciper des gisements naturels et produire massivement NH_3 , en ne dépendant que de l'apport en énergie. De nos jours, l'ammoniac sert principalement à la production d'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) et d'acide nitrique (HNO_3). L'acide nitrique va permettre à son tour la production de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) et d'acide adipique (acide 1,6-hexanedioïque), avec coproduction de protoxyde d'azote (N_2O). Le premier composé sert à la confection d'explosif et le deuxième sert de matière première pour la production du Nylon. L'acide nitrique permet également la production de composés utilisés en chimie organique tels les nitrobenzènes, l'aniline et l'iso cyanate. Une grande part de l'industrie chimique dépend de l'ammoniac. C'est Justus Von Liebig (1803-1873) qui fit en premier le rapprochement entre l'azote et la croissance des plantes (voir paragraphe V). Il fut aussi le premier à avoir l'idée de créer des engrais azotés pour augmenter la production agricole. De nos jours, 82% de la production mondiale d'ammoniac est consacrée à la production d'engrais [11]. Ceux-ci sont constitués de nitrate d'ammonium, d'urée, de sulfates d'ammonium ou d'ammoniaque [14]. Une autre grande application est l'utilisation de l'ammoniac comme gaz frigorigère alternatif aux chlorofluorocarbones (CFC), ceux-ci étant des gaz à effet de serre, mais plus encore des gaz impliqués dans la destruction de la couche d'ozone.

VII. Propriétés de l'ammoniac :

L'ammoniac est classé comme produit chimique dangereux, il est donc nécessaire de connaître ses différentes propriétés.

VII.1 Propriétés général :

Tableau 1.2 : propriétés général de l'ammoniac. [15]

Nom	Détails	
Ammoniac	Numéro CAS	7664-416-7
	Numéro CE	231-635-3.
	Numéro index	007-001-00-5
	synonymes	Ammoniac anhydre
Ammoniaque	Numéro CAS	1336-21-6
	Numéro CE	215-647-6
	Numéro index	007-001-01-2
	synonymes	Ammoniaque : Hydroxyde d'ammonium en solution aqueuse...%.

VII.2 Propriétés physique :

L'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante et irritante, plus léger que l'air. Il se liquéfie facilement. L'ammoniac est très soluble dans l'eau (33,1 % en poids à 20°C). La dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Les solutions obtenues sont connues sous le nom d'ammoniaque.

Tableau 1.3 : propriétés physiques de l'ammoniac. [15]

Nom substance	Détails	
ammoniac	N° CAS	7664-41-7
	Etat physique	Gaz
	Point fusion	-77,7°C
	Point d'ébullition	-33,3°C
	Densité	0,682 à -33,3°C (ammoniac liquide)
	Densité gaz/vapeur	0,59

	Pression de vapeur	860KPa à20°C
	Point critique	Température : 132°C
	Température d'auto-inflammation	651°C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 15% Limite supérieure : 28%
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité	Limité d'explosivité de l'ammoniac dans l'oxygène (% en volume) : Limite inférieur : 33% Limite supérieure : 79%

VII.3 Propriétés chimiques :

À température ordinaire, l'ammoniac est un composé stable. Sa dissociation en hydrogène et azote ne commence que vers 450 - 550 °C. En présence de certains métaux comme le fer, le nickel, l'osmium, le zinc et l'uranium, cette décomposition commence dès 300 °C et est presque complète vers 500 - 600 °C. L'ammoniac brûle à l'air au contact d'une flamme en donnant principalement de l'azote et de l'eau. L'ammoniac réagit, généralement violemment, sur de nombreux oxydes et peroxydes. Les halogènes (fluor, chlore, brome, iode) réagissent vivement sur l'ammoniac et ses solutions aqueuses.

Des réactions explosives peuvent également se former avec l'aldéhyde acétique, l'acide hypochloreux, l'hexacyanoferrate, de potassium. La plupart des métaux ne sont pas attaqués par l'ammoniac rigoureusement anhydre. Toutefois, en présence d'humidité, l'ammoniac, gazeux ou liquide, attaque rapidement le cuivre, le zinc et de nombreux alliages, particulièrement ceux qui contiennent du cuivre. Il agit également sur l'or, l'argent et le mercure en donnant des composés explosifs. Certaines catégories de plastiques, de caoutchoucs et de revêtements peuvent être attaquées par l'ammoniac liquide. [15]

Par conséquence, l'ammoniac est stocké dans des réservoir en acier à une température de (-33°C) et une pression de (1 atm).

Tableau 1.4 : les propriétés chimiques de l'ammoniac [16]

Formule chimique (ammoniac)	NH ₃
Ammoniaque	NH ₄ OH
Masse moléculaire	17.0305±0.0004 g /mol. H17,76% et N 82,25%.
Pka	9.23
Moment dipolaire	1.4718±0.0002 D
Diamètre moléculaire	0.310nm

VII.4 Propriétés physicochimiques :

Odeur : particulièrement âcre et aisément reconnaissable, nocif par inhalation (mortel à hautes doses). [17]

Inflammabilité et explosibilité : sous forte pression, l'ammoniac peut former un mélange explosif avec les huiles de lubrification, le mélange air-ammoniac s'enflamme et explose violemment. [17]

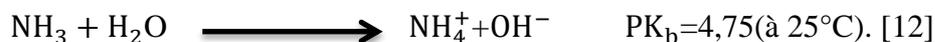
Surchauffe de compression : la valeur élevée du rapport $\alpha = C_p/C_v = 1,335$ à 0 °C limite rapidement le taux de compression acceptable du fait des hautes températures des vapeurs de refoulement, températures qui risqueraient au-delà d'une température de 120 °C une altération des huiles de lubrification et la formation d'un mélange détonant. [17]

Corrosion des métaux, joints et lubrifiants : attaque le cuivre et tous ses alliages. C'est pourquoi les installations frigorifiques fonctionnant à l'ammoniac sont réalisées avec des tuyauteries en acier. [17]

Miscibilité et solubilité : particulièrement soluble dans l'eau et non miscible avec les huiles naphthéniques et les huiles de synthèse. Quand il est dissout dans l'eau, le gaz ammoniac forme une solution aqueuse de ce gaz, appelée l'ammoniaque, et donne lieu à un équilibre peu dissocié ; il se formerait alors de l'hydroxyde d'ammonium de formule NH₄OH. L'ion ammonium comporté alors un atome d'hydrogène aux quatre sommets du tétraèdre. L'existence de l'hydroxyde d'ammonium est remise en question, à cause de la qualité d'acide de Lewis de l'ion ammonium. L'ammoniac peut aussi perdre un proton, H⁺, et donner l'ion amidure, NH₂⁻, qui est une base forte. [17]

VII.5 Propriétés acido-basiques :

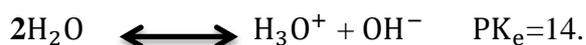
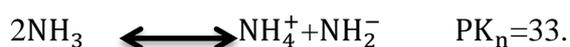
L'ammoniac est une base faible, car son PK_b est compris entre 2 et 12. il y a donc plus de NH_3 dissous que de NH_4^+ lorsqu'on n'altère pas le pH.



VII.6 Propriétés de solvant :

L'ammoniac liquide est le solvant non-aqueux le plus utilisé de tous. de façon similaire à l'eau, il est polaire, mais dans une moindre mesure. il peut cependant se retrouver tel que dans des cristaux, comme << l'eau de cristallisation >>, par exemple $CaCl_2 \cdot 8NH_3$ tout comme $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

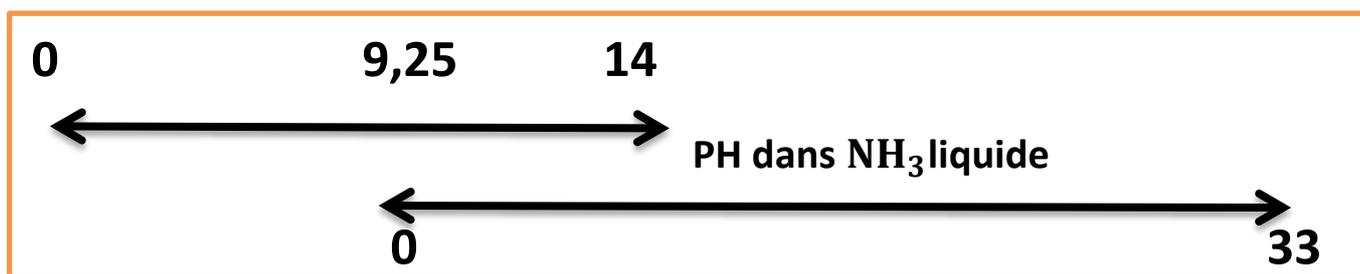
Il est également capable d'autodissociation :



La base conjuguée de NH_3 est l'ion amidure NH_2^- , c'est la base la plus forte pouvant exister dans NH_3 liquide. Bien entendu, l'amidure est une base forte dans l'eau :



On peut donc manipuler dans NH_3 liquide des bases plus fortes que OH^- sans les niveler. L'échelle de pH y est plus étendue (de 0 à 33, le zéro correspondant à un pH aqueux de 9).



Des bases encore plus fortes que NH_2^- sont l'ion imidure NH^- et l'ion nitrurent N_3^- . les amidures et imidures solides peuvent se transformer en nitrures par simple chauffage.

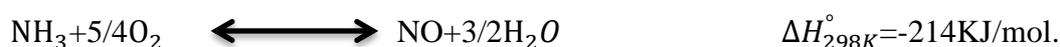
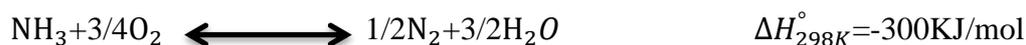
Une propriété très différente de celle de l'eau est la possibilité de solvater un électron :



Celui-ci confère une couleur bleue à la solution. il peut être utilisé pour des réductions ménagées impossibles dans l'eau. [18]

VII.7 Propriétés oxydo-Reductrices :

L'ammoniac est plus réducteur et moins oxydant que l'eau (H_2O). il y a deux réactions principales d'oxydation en voie sèche:



La première est favorisée au détriment de la seconde, mais elle n'a aucun intérêt. par contre. la seconde est une étape-clé dans la fabrication de nitrique et des nitrates. Pour la favoriser (cinétiquement), on utilise un catalyseur (du platine rhodié) A 700°C : c'est la synthèse d'Ostwald.

En milieu aqueux, l'ammoniac peut être oxydé, principalement par des bactéries, ce qui facilite l'incorporation d'azote par les plantes, mais en cas d'excès, peut amener à des pollutions. [12]

VII. Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons présenté un aperçu de l'ammoniac et donne bref historique de celui-ci et de ses domaines d'utilisation et les plus importantes de ses diverses propriétés. et dans le deuxième chapitre, nous tenterons d'identifier les différents risques qui leur sont associés et leurs différents effets sur l'homme et l'environnement.

Chapitre 02

Effets de l'ammoniac sur l'homme et l'environnement

I. Introduction :

Bien que l'ammoniac soit utilisé naturellement dans plusieurs domaines tel que l'industrie des engrais et l'agriculture, il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'un gaz incolore qui représente un réel danger pour la vie humaine et l'environnement, notamment le milieu aquatique.

Dans ce chapitre, nous essaierons d'identifier les plus effets importants de l'ammoniac, ainsi que les méthodes et les facteurs qui contribuent à augmenter ce danger pour l'homme et l'environnement.

II. Identification des dangers liés à l'ammoniac :

Tableau 2.1 : classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008 et ses amendements. [19]

Dangers physiques	Gaz inflammable	Catégorie 2	H221 : gaz inflammable
	Gaz sous pression	Gaz liquéfié	H280 : contient un gaz sous pression, peut exploser sous effet de la chaleur.
Dangers pour la santé	Toxicité aiguë (inhalation-gaz)	Catégorie 3	H331 : Toxique par inhalation
	Corrosion cutanée	Catégorie 1B	H314 : provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux.
	Lésions oculaire graves	Catégorie 1	H318 : Provoque de graves lésions des yeux.
Dangers pour l'environnement	Risques aigus pour l'environnement aquatique	Catégorie 1	H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques.
	Risques chroniques pour l'environnement aquatiques.	Catégorie 2	H411 : toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes longs terme.

III. Les éléments d'étiquetage :



Figure 2.1 : danger de l'ammoniac anhydre.

IV. Les effets de l'ammoniac pour la sante humain :

IV.1 Effets d'une exposition aiguë :

Il est à noter que l'ammoniac dégage une odeur forte et incommodante même à des concentrations non toxiques. À faible concentration, l'ammoniac produit des vapeurs tellement incommodantes et irritantes que les gens fuient les lieux. L'intoxication importante ne se produit que lorsque les personnes sont dans l'impossibilité de fuir ou si une très grande concentration est libérée très rapidement. [20]

IV.1.1 Inhalation l'ammoniac (Très toxique) :

Peut causer la mort, peut causer une grave irritation du nez et de la gorge, peut causer une accumulation potentiellement mortelle de liquide dans les poumons (œdème pulmonaire) les symptômes peuvent comprendre la toux, une dyspnée, des difficultés respiratoires et une oppression à la poitrine, les symptômes peuvent se manifester des heures après l'exposition et sont aggravées par l'effort physique, une exposition sévère à court terme peut causer des répercussions graves à long terme. [21]

IV.1.2 Ingestion d'ammoniaque :

L'ingestion d'une solution concentrée d'ammoniaque (pH > 11,5) est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétro sternales et épigastriques. Les vomissements sont fréquents et habituellement sanglants. L'examen de la cavité bucco pharyngée révèle, presque toujours, des brûlures sévères. La fibroscopie œsogastroduodénale permet de faire le bilan des lésions caustiques du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique et une élévation des enzymes tissulaires témoignant de la nécrose. L'hyperleucocytose est constante. Les complications pouvant survenir dans les jours suivant l'ingestion sont :

- Des hémorragies digestives.
 - des perforations œsophagiennes ou gastriques.
 - un choc secondaire à une hémorragie abondante ou à une perforation.
 - une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation),
 - une détresse respiratoire révélant un œdème laryngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule oesotrachéale.
 - L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives.
- [22]

VI.1.3 Exposition oculaire (corrosif) :

Les vapeurs d'ammoniaque entraînent très rapidement une sensation de brûlure au niveau des yeux. Du larmolement, un gonflement des paupières, des douleurs oculaires et des troubles de la vision peuvent également survenir.

En cas de projection d'ammoniaque dans l'œil, les symptômes observés peuvent aller, en fonction de la concentration de la solution, d'une irritation avec rougeur et larmolement jusqu'à des lésions de la cornée et des complications oculaires graves. [23]

IV.1.4 Exposition cutanée (corrosif) :

L'exposition de la peau à l'ammoniac provoque une douleur aiguë, de la rougeur cutanée et Des vésicules surtout au niveau des zones humides. Une exposition cutanée à de l'ammoniac comprimé liquide cause des engelures plus ou moins sévères, selon la durée du contact. [20]

IV.1.5 Séquelles potentielles :

Les lésions sévères causées par une forte exposition à l'ammoniac peuvent laisser des séquelles : maladie pulmonaire chronique, ulcération de la cornée. La perforation de la cornée suivie d'une cécité est possible quelques semaines à quelques mois après une exposition Oculaire. Des cataractes et du glaucome ont été rapportés après une exposition aiguë. De plus, à l'instar de tout gaz irritant, l'ammoniac peut engendrer un syndrome d'irritation des bronches (RADS). [20]

Tableau 2.2 : les effets probables d'une exposition aiguë à l'ammoniac [24]

Concentration en ammoniac (ppm*dans l'air)	Effets probables à la suite d'une exposition aiguë
5	Odeur perceptible par certains individus.
20	Odeur perceptible par la plupart des individus (VME*).
50-80	Irritation perceptible par la plupart des individus, au niveau des yeux
160	Nausées et maux de tête.
320-560	Irritation immédiate des yeux, du nez, de la gorge et des voies respiratoires supérieures
800-1600	Toux importante. irritation grave des yeux, du nez, de la gorge, spasmes bronchitiques.
2400-3200	Toux importante. irritation grave des yeux, du nez, de la gorge, peut être fatal après 30 minutes
4000-9600	Spasme respiratoire. Asphyxie rapide, œdème sérieux, strangulation .Fatal en quelques minutes.

Ppm : partie par million / VME : valeur moyenne d'explosion

IV.2 Effets d'une exposition chronique :

L'exposition prolongée et répétée à l'ammoniac entraîne une tolérance : l'odeur et les effets irritants du gaz sont perçus à des concentrations plus élevées qu'initialement. Les quelques études transversales disponibles sur les travailleurs exposés à l'ammoniac au long cours mettent en évidence une augmentation de la prévalence de symptômes respiratoires et une diminution de la fonction respiratoire (notamment, réduction de la capacité vitale (CV) et du volume expiratoire maximal par seconde (VEMS) par rapport aux groupes contrôle).

Chez les salariés de l'industrie des fertilisants, les risques relatifs de symptômes ou maladies respiratoires (toux, expectorations, dyspnée avec sibilants, asthme) étaient significativement plus importants chez ceux exposés à des valeurs moyennes d'ammoniac supérieures à 25 ppm et chez ceux ayant une exposition cumulée supérieure à 70 ppm-année [25]. Chez ces derniers, le VEMS et la CV étaient diminués de 7,4 % et 5,4 %, respectivement, par rapport aux travailleurs moins exposés [26].

Pour ce qui est des expositions à de faibles concentrations, des atteintes de la fonction respiratoire ne sont pas observées systématiquement [27, 28]. Des rares cas d'atteinte pulmonaire interstitielle ont été rapportés, notamment chez un travailleur qui manipulait des photocopieuses et machines de développement de photographies, exposé pendant 18 ans à des niveaux d'ammoniac de 0-20 ppm, et présentant des symptômes respiratoires lors d'épisodes de fuites de gaz [29]. De l'asthme professionnel ou des symptômes asthmatiformes ont été associés à l'exposition à l'ammoniac dans le nettoyage, surtout en milieu de soins et dans la Coiffure [30 à 32]. Deux cas d'urticaire chez des personnes exposées à des concentrations d'ammoniac élevées ont été décrits [33]. Il n'est pas possible d'être certain du mécanisme allergique de ces manifestations.

IV.3 Effets cancérogènes :

Un cancer de la cloison nasale est survenu 6 mois après une brûlure par un mélange d'ammoniaque et d'huile chez un homme qui travaillait depuis 25 ans dans l'industrie de la réfrigération [34]. Il est impossible de déterminer la part de responsabilité de l'ammoniaque dans la genèse de la tumeur.

IV.4 Génotoxicité :

Les données sur la génotoxicité de l'ammoniac chez les humains se limitent à une étude sur 22 travailleurs exposés à des concentrations inconnues d'ammoniac dans l'air d'une usine d'engrais, avec 42 travailleurs témoins [35]. Les résultats des analyses des échantillons de sang visant à déceler des effets génotoxiques ont montré une augmentation significative de la fréquence des aberrations chromosomiques, de l'échange de chromatides soeurs et de l'induction de micronoyaux chez les travailleurs exposés, par rapport aux témoins. Ces résultats révèlent le potentiel génotoxique de l'ammoniac. Les auteurs de l'étude ont clairement démontré l'existence de corrélations dose-réponse, même s'il ne faut pas négliger la possible présence de facteurs confusionnels dans ce genre d'étude.

IV.5 Neurotoxicité :

Les symptômes neurologiques de l'exposition aiguë à des aérosols concentrés d'ammoniac anhydre comprennent vision brouillée, encéphalopathie diffuse indéfinie, évanouissement, faiblesse musculaire et diminution des réflexes ostéotendineux [36].

L'ammoniac peut avoir des effets néfastes sur le système nerveux central. Selon la gravité et la durée de l'exposition, ces effets peuvent aller jusqu'aux crises convulsives et à la paralysie cérébrale [37].

On n'a pas trouvé de renseignements sur les effets neurologiques des composés d'ammoniac ou d'ammonium chez les humains exposés par voie orale à ces substances.

Un accroissement de la concentration d'ammoniac dans le sang et dans le cerveau peut se produire en cas d'encéphalopathie hépatique, qui perturbe le fonctionnement du foie et empêche l'organe de métaboliser l'ammoniac [37].

IV.6 Effets sur la reproduction :

L'ammoniac ne produit pas d'effets sur la reproduction et le développement chez des animaux expérimentaux. Il n'existe pas de données évaluant ces effets chez l'humain. L'ammoniac n'apparaît pas dans le rapport publié par l'US General Accounting Office (GAO), Reproductive and développemental toxicités, dans lequel on retrouve la liste de 30 produits chimiques problématiques, à cause de leurs effets connus sur le développement et la reproduction. [20]

V. Risque Incendie /Explosion :

L'ammoniac est un gaz relativement peu inflammable (son énergie minimale d'inflammation d'environ 14 mJ est relativement élevée pour un gaz). Il peut cependant former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 33 % en volume. Il est beaucoup plus inflammable dans l'oxygène et réagit d'autant plus violemment (son domaine d'inflammabilité s'entend alors jusqu'à des concentrations voisines de 80 %). Le contact de l'ammoniac avec certains produits tels que le mercure, les halogènes et certains produits halogénés, les métaux alcalino-terreux (notamment le calcium et le baryum), l'oxyde d'argent... peut conduire à des réactions violentes pouvant aller jusqu'à l'incendie ou l'explosion (voir la partie « Propriétés chimiques»). [38]

VI. Effets sur les végétaux terrestres :

La toxicité de l'ammoniac atmosphérique pour les végétaux est un domaine de recherche très dynamique qui s'explique du fait que l'importance de ce problème à grande échelle n'est reconnue que depuis la fin des années 80 et le début des années 90. Ce n'est qu'après avoir assez bien documenté les effets des oxydes de soufre et d'azote que l'on a découvert le rôle de l'ammoniac dans le déclin des forêts et l'acidification des sols en Europe. Une distinction a alors pu être établie entre les effets de l'ammoniac et ceux causés par les autres polluants atmosphériques, les premiers se manifestant dans les basses terres et à proximité des exploitations d'élevage. Et c'est aujourd'hui un fait bien documenté que les effets visibles et les dépérissements observés dans un rayon de quelques mètres à plusieurs kilomètres des grandes exploitations d'élevage peuvent être dus aux émissions de NH_3 . [39]

C'est dans les milieux pauvres en azote que les effets écologiques des dépôts de NH_3 risquent le plus de se manifester, là où dominant les végétaux adaptés à un faible apport en azote [40,41], et les régions alpines et boréales pourraient y être particulièrement sensibles [42, 43,44]. Les sols ayant un faible pouvoir tampon et une tendance à être acides peuvent eux aussi être sensibles, à cause des effets acidifiants de la nitrification du NH_4^+ En nitrate [45]. L'ajout d'ions NH_4^+ peut également perturber l'équilibre cationique.

On possède peu de données sur les valeurs de la toxicité aiguë à court terme (<1 jour) de l'ammoniac pour les végétaux. En se basant sur les valeurs publiées dans la documentation, Van der Eerden (1982) a toutefois publié un graphique qui représente les concentrations massiques en fonction de la durée d'exposition et qui illustre les effets de l'ammoniac sur les végétaux

terrestres. Différents effets nocifs, par exemple une nécrose des feuilles et une sensibilité accrue au froid, ont été observés chez certains végétaux terrestres (feuillus et conifères et certaines cultures comme le sarrasin, le chou-fleur, la tomate et le tournesol), après une exposition d'une heure à des concentrations atmosphériques variant de 25 à 50 mg/m³ (25 000 à 50 000 µg/m³). [39]

VII. Effets aigus sur les organismes dulçaquicoles :

Les concentrations d'ammoniac qui sont toxiques pour les organismes aquatiques sont généralement exprimées en ammoniac non ionisé (NH₃), car il a été démontré que c'est le NH₃, et non le NH₄⁺, qui est la principale forme toxique d'ammoniac dans l'environnement, à quelques exceptions près.

Alors qu'il existe une somme appréciable de données sur les effets aigus, chroniques et subtotaux de l'ammoniac chez le poisson, on possède moins de données sur les effets de cette substance sur les invertébrés et les organismes benthiques. Enfin, bien que les données sur les concentrations de NH₃ toxiques pour le phytoplancton et les plantes vasculaires d'eau douce soient elles aussi limitées, ces données indiquent néanmoins que les espèces végétales d'eau douce tolèrent beaucoup mieux le NH₃ que les invertébrés ou le poisson. [39]

VII.1 Algues :

Les données expérimentales sur la toxicité de l'ammoniac pour le phytoplancton et les plantes vasculaires dulçaquicoles sont limitées et contradictoires; ceci peut être dû, toutefois, à la variation des réactions observées chez les différentes espèces. Par ailleurs, la plupart des études font mention des concentrations d'ammoniac total, mais ne précisent ni le pH, ni la température; il a donc été impossible de calculer les concentrations d'ammoniac non ionisé. À des concentrations relativement élevées (par comparaison aux niveaux d'exposition chez le poisson), certaines algues et la plupart des saprophytes aquatiques peuvent utiliser l'ammoniac comme nutriment. À des concentrations variant entre 2 et 5 mg d'ammoniac total/L, on a observé une inhibition de la croissance chez *Chlorella vulgaris*. Une concentration de 5,5 mg/L a provoqué une inhibition totale de la croissance, tandis qu'une exposition à environ 9 mg/L pendant 120 heures a provoqué la mort de 50 % des organismes [46]. Pour sa part, Bretthauer (1978) note qu'une concentration de 0,6 mg de NH₃ /L (à un pH de 6,5 et une température de 30 °C) a causé la destruction de *Ochromonas sociabilis* et qu'il y a eu réduction de la croissance de cette population à une concentration de 0,3 mg/L (durée des tests non précisée). Des

concentrations de 0,06 à 0,15 mg de NH_3/L ont eu un effet non significatif sur la croissance, tandis que des concentrations de 0,015 à 0,03 mg de NH_3/L ont favorisé la croissance. D'autres études ont démontré que l'ammoniac à des concentrations supérieures à 2,5 mg/L inhibait la photosynthèse et la croissance de l'algue *Scenedesmus obliquus* et inhibait la photosynthèse chez les algues *Chlorella pyrenoidosa*, *Anacystis nidulans* et *Plectonema boryanum*. [47].

VII.2 Poissons :

Les symptômes de la toxicité aiguë de l'ammoniac chez le poisson se manifestent par une perte d'équilibre, une hyperexcitabilité, ainsi qu'une accélération de la respiration, du débit cardiaque et de la consommation d'oxygène, qui peuvent causer des convulsions, le coma et la mort. [39]

Le poisson peut tolérer de fortes concentrations d'ammoniac non ionisé durant une période de quelques heures, mais sa tolérance diminue à mesure que la période d'exposition se prolonge. Des études effectuées il y a un certain temps sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) et le saumon coho [48à56] précisent la durée d'exposition (en heures) qui a provoqué la mort de 50 % des organismes sous diverses conditions d'exposition. La relation qui a été établie à partir des données recueillies dans ces études décrit le temps léthal moyen (TL_{50}), c'est-à-dire celui causant la mort de 50 % des truites à une concentration donnée (x , en mg de NH_3/L), par la formule suivante : $\text{TL}_{50} = 4,7942 * x^{-1,7681}$ heures.

Inversement, pour une période d'exposition donnée (x , en heures), la CL_{50} (concentration d'ammoniac non ionisé causant la mort de 50 % des organismes) peut être déterminée à partir de la formule suivante : $\text{CL}_{50} = 1,7928 * x^{-0,3573}$ mg de NH_3/L .

Ces relations ne valent que pour des périodes d'exposition variant de 30 minutes à 24 heures, car elles s'appuient sur une fourchette étroite de concentrations élevées dans l'eau et sur un nombre limité d'études.

Quelques-unes des études précitées précisent également la courbe des relations de réponse, ce qui a permis d'estimer la CL_{10} [52]. Les études menées par Ball (1967), Brown et al. (1969) et Buckley (1978) montrent que, selon l'équation qui précède, la CL_{10} correspond à environ 10 % de la CL_{50} lors d'une exposition variant de 3 à 48 heures. Cependant, à mesure que la durée d'exposition augmente, de même augmente le pourcentage, lequel peut atteindre près de 70 % [58,59].

Les valeurs moyennes de la CL₅₀ pour les espèces de poissons qui peuplent les eaux canadiennes ont été calculées à partir des données extraites du tableau 1 du document sur les critères de la qualité de l'eau de la U.S. EPA (1985). La plupart des essais de toxicité aiguë ont été réalisés en laboratoire, en maintenant les concentrations constantes. Après une période de 48 à 96 heures, aucun changement dans la mortalité n'a été observé. Les concentrations moyennes d'ammoniac non ionisé causant des effets aigus chez une espèce correspondent à la moyenne géométrique des CL₅₀ pour cette espèce qui est indiquée dans le document de la U.S. EPA (1985). Les valeurs obtenues sont présentées au tableau 3 qui suit, avec le nombre d'études ayant servi à calculer la CL₅₀ moyenne pour l'espèce, ainsi que les valeurs des CL₅₀ minimale et maximale déclarées pour l'espèce en question dans les études. Les espèces figurant au tableau 1 du document de la U.S. EPA (1985), qui ne sont pas indigènes au Canada, ont été exclues du tableau 3.

Tableau 2.3 : CL₅₀ moyennes pour l'ammoniac non ionisé chez des espèces canadiennes de poisson

Nom vernaculaire	Nom de l'espèce	CL ₅₀ ¹ (mg.NH ₃ /L)	N ^{bre} d'études	CL ₅₀ minimale (mg.NH ₃ /L)	CL ₅₀ maximale (mg.NH ₃ /L)
Baret	Morone americana	0,279	2	0,150	0,520
Ménomini de montagnes	Prosopium williamsoni	0,289	3	0,143	0,473
Saumon du Pacifique	Oncorhynchus tshawytscha	0,442	3	0,399	0,476
Truite arc-en-ciel	Oncorhynchus mykiss	0,481	112	0,158	1,090
Crapet-soleil	Lepomis gibbosus	0,489	4	0,140	0,860
Saumon coho	Oncorhynchus kisutch	0,520	8	0,272	0,880
Truite fardée	Oncorhynchus clarki	0,642	4	0,520	0,800
Truite de mer	Salmo trutta	0,657	3	0,597	0,701
Meunier des montagnes	Catostomus platyrhynchus	0,685	3	0,668	0,819
Doré jaune	Stizostedion vitreum	0,706	4	0,510	1,100

Chatte de l'est	<i>Notemigonus crysoleucas</i>	0,720	1		
Truite dorée	<i>Oncorhynchus aguabonita</i>	0,755	1		
Omble de fontaine	<i>Salvelinus fontinalis</i>	1,005	2	0,962	1,050
Achigan à petite bouche	<i>Micropterus dolomieu</i>	1,105	4	0,690	1,780
Achigan à grosse bouche	<i>Micropterus salmoides</i>	1,304	2	1,000	1,700
Tête-de-boule	<i>Pimephales promelas</i>	1,344	45	0,240	3,440
Meunier noir	<i>Catostomus commersoni</i>	1,349	7	0,720	2,220
Chabot tacheté	<i>Cottus bairdi</i>	1,390	1		
Crapet arlequin	<i>Lepomis macrochirus</i>	1,406	15	0,260	2,970
Méné bleu	<i>Cyprinella spiloptera</i>	1,479	3	1,200	1,620
Barbue de rivière	<i>Ictalurus punctatus</i>	1,707	14	0,500	4,200
Roule-caillou	<i>Campostoma anonalum</i>	1,720	1		
Crapet vert	<i>Lepomis cyanellus</i>	1,860	6	0,590	2,110

1CL₅₀ correspond à la moyenne géométrique lorsque plus d'une étude est citée.

Les valeurs moyennes de la CL₅₀ selon l'espèce varient de 0,28 mg de NH₃/L pour le baret (*Morone americana*) à 1,86 mg de NH₃/L pour le crapet vert (*Lepomis cyanellus*). Certaines espèces sensibles, comme le baret, sont localisées et se retrouvent habituellement dans les eaux saumâtres de la côte atlantique, bien que leur présence ait aussi été observée dans le lac Ontario et la baie de Quinte [60]. De même, le ménomini de montagnes (*Prosopium williamsoni*) se limite à l'ouest de l'Alberta et à la Colombie-Britannique [60]. Les salmonidés, par contre, sont répandus et ils forment le deuxième groupe d'espèces le plus sensible.

VII.3 Invertébrés :

Le document de la U.S. EPA (1985) sur les critères relatifs à la qualité de l'eau cite également des études de létalité aiguë chez les invertébrés, dont le nombre est indiqué au tableau 4. On remarque que les concentrations sont similaires à celles observées chez le poisson.

Chez les invertébrés, les valeurs moyennes de la CL_{50} se situent entre 1,2 mg de NH_3 /L, pour les cladocères et la sphaerie longue (*Musculium transversum*), et 10,2 mg de NH_3 /L pour les larves de phrygane. Les cladocères pélagiques semblent être les invertébrés les plus sensibles, alors que les organismes épibenthiques et benthiques semblent être plus tolérants. On constate par ailleurs que la sensibilité à l'ammoniac des invertébrés (en tant que groupe) correspond à peu près à la médiane des espèces de poissons les plus tolérantes.

Tableau 2.4 : CL_{50} moyennes pour l'ammoniac non ionisé chez les invertébrés

Nom vernaculaire	Nom de l'espèce	CL_{50}^1 (mg. NH_3 /L)	N ^{bre} d'études	CL_{50} minimale (mg. NH_3 /L)	CL_{50} maximale (mg. NH_3 /L)
Daphnie	<i>Daphnia pulex</i>	1,160	1		
Cladocère	<i>Simocephalus vetulus</i>	1,185	2	0,613	2,29
Sphaerie longue	<i>Musculium transversum</i>	1,191	3	0,93	1,29
Plathelminthe	<i>Dendrocolum lacteum</i>	1,400	1		
Daphnie	<i>Daphnia magna</i>	1,613	12	0,53	4,94
Ephémères	<i>Callibaetis</i> sp.	1,800	1		
Physe commune	<i>Physa gyrina</i>	1,961	5	1,59	2,49
Perle	<i>Arcynopteryx parallela</i>	2,030	2	2,00	2,06
Amphipode	<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	2,316	5	1,63	5,63
Ver	<i>Tubifex tubifex</i>	2,700	1		
Hérisson commun des paries	<i>Helisoma trivolvis</i>	2,760	1		

Ecrevisse	Orconectes nais	3,150	1		
Ephémère	Callibaetis skokianus	4,829	3	3,86	5,88
Isopode	Asellus racovitzai	4,950	1		
Coléoptère	Stenelmis sexilneata	8,000	1		
phrygane	Philarctus quaeris	10,200	1		

1CL₅₀ Correspond à la moyenne géométrique lorsque plus d'une étude est citée.

VIII. Effets sur les écosystèmes :

La présente section a trait aux effets de l'ammoniac sur des écosystèmes entiers, ces effets n'étant pas dus ici à la toxicité directe de l'ammoniac. Les deux principaux phénomènes observés sont l'acidification des eaux douces et l'eutrophisation des écosystèmes aquatiques et terrestres.

L'eutrophisation est un phénomène bien documenté de l'incidence de l'activité humaine sur les écosystèmes aquatiques. « Eutrophisation » est un terme qui englobe de multiples aspects et qui désigne un processus généralement associé à un accroissement de la productivité, à une simplification structurale des composantes biotiques et à une diminution de la capacité du métabolisme des organismes de s'adapter aux changements qui leur sont imposés (réduction de la stabilité). Lorsqu'il y a ainsi eutrophisation, les apports excessifs semblent fréquemment excéder la capacité de l'écosystème d'être en équilibre. En réalité, toutefois, il n'y a déséquilibre qu'en regard des caractéristiques chimiques et biotiques que recherchent les humains pour des utilisations précises de l'eau douce. [61]

L'acidification de l'eau par les dépôts de sulfate d'ammonium est une réaction puissante, qui l'est davantage que l'ajout d'acide sulfurique. Ceci est dû à la nitrification de la molécule d'ammonium qui libère alors des ions hydrogène, en plus de libérer des molécules de sulfate acide

VIII.1 Eutrophisation des eaux douces :

Le matériel présenté sur l'eutrophisation des milieux aquatiques et du littoral maritime est basé sur un examen de la documentation qui a été préparée pour Environnement Canada, sur les causes et les conditions de l'eutrophisation aquatique au Canada [62].

Les éléments nutritifs sont une composante essentielle des lacs, car ils procurent les matières premières essentielles à la croissance des algues, elles-mêmes sources d'alimentation des zooplanctons dont se nourrissent les poissons. Or la concentration en éléments nutritifs d'un lac dépend de l'interaction entre l'importance de la charge en éléments nutritifs, sa biodisponibilité et la période à laquelle cette charge se produit; elle dépend aussi du taux d'alimentation en eau en regard du volume du lac (temps de vidange) ainsi que de la profondeur du lac.

Dans les lacs et les rivières non exposés à des apports en éléments nutritifs, le cycle des éléments nutritifs est habituellement en équilibre. Cependant, lorsqu'il se produit un apport excessif d'éléments nutritifs, par exemple d'ammoniac et de phosphore dissous, ces processus deviennent perturbés et ceci donne lieu habituellement à une prolifération d'algues et de végétaux sur pied. Or comme la demande totale en oxygène des phytoplanctons est élevée, il en résulte une diminution de la concentration en oxygène et une production de toxines (selon l'espèce d'algues présente) qui peuvent supprimer les planctons herbivores. La mortalité massive et inévitable des algues qui survient à la fin de l'été a pour effet d'accroître considérablement les populations bactériennes, lesquelles peuvent également accroître les toxines dans l'eau et réduire sensiblement la teneur en oxygène dissous, au point de causer la mort des poissons.

À long terme, le degré élevé d'eutrophie risque de modifier la communauté biologique au profit des organismes qui tolèrent mieux les eaux sombres à faible teneur en oxygène.

L'ammoniac contribue à l'eutrophisation des milieux aquatiques en générant de l'azote qui favorise la production de nitrates lesquels sont directement utilisables par les algues et les végétaux aquatiques. Dans les lacs exposés à des apports constants d'ammoniac et de phosphore (les systèmes de traitement secondaire libèrent généralement les deux), la nitrification peut être maximale durant l'été; les lacs s'enrichissent à la fois de nitrates et de phosphore et il s'ensuit une croissance luxuriante des algues et des plantes bien enracinées. À l'automne, la mort massive des algues et des végétaux provoque un épuisement de l'oxygène et crée de ce fait un milieu difficile pour le poisson. Dans les systèmes aquatiques où il y a apport d'ammoniac mais non de phosphore, la nitrification sera là aussi à son maximum mais, en raison d'une carence en phosphore, la croissance des algues et des macrophytes sera limitée. En pareils cas, le processus d'eutrophisation n'a pas lieu, mais les concentrations d'ammoniac et de nitrates peuvent atteindre des niveaux toxiques et entraîner malgré tout une raréfaction marquée

de l'oxygène sous l'effet de la nitrification. Dans d'autres lacs, le facteur limitant est l'azote c'est le cas des lacs Qu'Appelle dans le sud de la Saskatchewan au Canada.

VIII.2 Eutrophisation du milieu marin côtier :

Au cours des 20 dernières années, on en est venu de plus en plus à reconnaître le fait que les causes et l'étendue de l'eutrophisation du littoral constituaient un problème d'envergure mondiale [63à67]. Les régions côtières (incluant les fjords, les estuaires, les lagunes, les plateaux continentaux et les mers intérieures), qui pourtant ne représentent qu'entre 1 et 2 % de la superficie totale des océans, génèrent 20 % de la production primaire mondiale [68]. La majeure partie des éléments nutritifs de ces régions proviennent de sources d'eau douce (c.-à-d. ruissellement terrestre, rivières et eaux souterraines). Les concentrations naturelles d'éléments nutritifs provenant de ces apports sont normalement bien supérieures à celles des eaux de mer même les plus eutrophes [69].

En général, l'azote est l'élément nutritif qui limite la production primaire en haute mer, tandis que le phosphore est le facteur limitant dans les eaux douces [63,64]. Dans la zone du littoral, les eaux douces riches en éléments nutritifs se diluent dans le milieu salin pauvre en nutriments et c'est dans ces eaux de transition hautement dynamiques qu'il peut se produire une limitation due au phosphore ou à l'azote, suivant une série d'interactions complexes.

Au cours des dernières décennies, on a observé une augmentation de l'apport d'azote et de phosphore dans les eaux côtières [70], cet accroissement étant corrélé à divers indices de l'activité humaine dans le bassin hydrographique [71à74]. Lorsque des quantités d'azote sont mesurées, la majeure partie de l'apport dans les eaux côtières provient de sources diffuses et est principalement sous forme de nitrates [65].

Les données recueillies dans l'hémisphère nord indiquent qu'un enrichissement excessif des eaux côtières favorise la formation d'une niche occupée par un groupe diversifié de dinoflagellés et de diatomées qui, comme leurs homologues dans les lacs eutrophes (l'algue bleu-vert), libèrent des substances chimiques toxiques [75]. C'est ainsi que des algues marines ont été mises en cause dans au moins quatre maladies différentes qui se sont manifestées chez des personnes ayant consommé des mollusques; ces algues se sont aussi révélées être la cause de la mortalité massive de poissons, d'oiseaux et de mammifères marins [67]. Ces proliférations d'algues nocives ont entraîné la fermeture d'entreprises de pêche de coquillages, ce qui a eu une incidence économique majeure sur les localités côtières concernées. La cause exacte de ces

proliférations demeure imprécise; on sait toutefois que celles-ci ont tendance à survenir après des périodes de fortes précipitations, de ruissellement important et de rayonnement intense du soleil [76].

VIII.3 Eutrophisation terrestre :

De tous les éléments minéraux, c'est d'azote dont les végétaux ont le plus besoin et, très souvent, leur croissance est limitée par l'insuffisance d'azote. Lorsque la quantité d'azote augmente, les plantes croissent plus rapidement et l'azote présent dans la biomasse végétale devenue plus abondante est retenu efficacement par l'écosystème. Les végétaux peuvent également accumuler de l'azote (sous forme de nitrates) dans leurs tissus, en des quantités qui excèdent leurs besoins nutritionnels particuliers. Sur le plan écologique, il peut s'agir d'une adaptation en réponse à un apport chroniquement faible d'azote. En fait, la croissance des végétaux réagit à l'accroissement de l'apport en azote jusqu'à ce que l'azote ne soit plus le facteur qui limite la croissance. Des écosystèmes pauvres en azote peuvent tolérer des doses excessives périodiques d'azote, et même en profiter; un déséquilibre métabolique peut toutefois se produire si cet excès d'azote dure trop longtemps.

L'ajout d'azote peut avoir une incidence sur bon nombre des caractéristiques du milieu terrestre, dont certaines restent encore mal comprises. Au nombre des effets indirects, la lixiviation accrue de nitrates du sol est un des plus manifestes. Le concept de la « saturation en azote » a été utilisé pour décrire le taux d'azote dans un écosystème qui maximise la rétention dans cet écosystème [43], toute quantité supérieure à cette limite provoquant la lixiviation de nitrates en des quantités potentiellement néfastes en aval. Ce concept s'appuie sur l'observation voulant que les écosystèmes maintiennent un cycle très efficace de l'azote.

Les Européens ont défini les charges critiques en ammoniac dans le but d'éviter deux types généraux d'effets. Le premier est la lixiviation de l'azote, généralement sous forme de nitrates, à partir d'écosystèmes qui maintiennent normalement un cycle de l'azote très prudent. L'autre effet général que l'on cherche à éviter est un changement dans la dominance des espèces, en particulier dans les milieux pauvres en azote [44, 77,78]. D'autres effets indirects sont moins perceptibles, que l'on pense par exemple à l'élimination des champignons mycorhizes qui vivent en symbiose sur les racines des conifères [79]. Les charges critiques en azote établies dans le cadre du programme prioritaire hollandais de lutte contre l'acidification varient de 9,8 à 42 kg/ha par année, les valeurs les plus faibles de cet intervalle correspondant

aux seuils visant à éviter une modification de la composition des espèces dans les forêts de conifères [80].

VIII.4 Acidification :

Les dépôts de sulfate d'ammonium, qui constituent la forme la plus répandue de particules contenant de l'ammoniac, génèrent des quantités appréciables d'acides, car huit ions hydrogène peuvent être libérés durant la nitrification. Les Hollandais, les Belges, les Norvégiens et les Allemands ont constaté que des quantités excessives de sulfate d'ammonium ont un effet néfaste sur les sols et les eaux à faible pouvoir tampon, situés à proximité de sources d'émission importantes [45, 81,82].

Dans le cadre d'études à long terme réalisées en laboratoire, sur des écosystèmes d'eau douce, Brouwer et al. (1997) ont montré que les dépôts de sulfate d'ammonium provenant des précipitations provoquaient une plus grande acidification de l'écosystème que les dépôts d'acide sulfurique. Ceci est dû à la nitrification de l'ammonium, qui a pour effet de libérer des ions hydrogène supplémentaires dans l'écosystème. Des taux accrus de métaux dissous ont été aussi observés, ainsi que des changements dans la formation végétale. Les végétaux normalement présents dans les eaux douces ont déperé et ont été envahis par l'espèce *Sphagnum* et par *Juncus bulbosus*. Des différences ont aussi été observées au niveau du rétablissement des écosystèmes atteints, le système exposé à l'acide sulfurique se rétablissant rapidement, tandis que ceux exposés au sulfate d'ammonium n'étaient pas encore pleinement rétablis, même après dix ans d'un apport en eau propre.

IX. Effets non biotiques à médiation atmosphérique :

L'ammoniac est le gaz alcalin le plus répandu dans l'atmosphère et la troisième forme d'azote la plus répandue dans la troposphère. À cause de sa grande réactivité, l'ammoniac se combine rapidement avec des espèces chimiques acides, par exemple avec l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, pour former des aérosols contenant de l'ammoniac. Klemm et Gray (1982) ont déterminé que l'acidité des précipitations en Alberta dépendait autant de la présence d'espèces alcalines (ions calcium et ammonium) que de l'absence d'espèces acides (oxydes de soufre et d'azote). L'ammoniac non ionisé est un gaz atmosphérique relativement passif en soi qui se dépose rapidement près des sources d'émission ou qui est transformé sous forme particulaire. Or ces particules peuvent, en retour, être

transportées sur de longues distances et contribuer ainsi à la charge en aérosols troposphériques et de ce fait avoir une incidence sur la visibilité, le smog et le climat.

La conversion du gaz ammoniac en aérosols, lesquels augmentent la charge en particules inhalables (P_{10} et $P_{2,5}$) dans la troposphère, est donc fortement liée aux problèmes de qualité de l'air. L'ammoniac présent dans l'atmosphère peut déterminer le type et la quantité de particules fines. Le sulfate se trouve principalement sous forme de sulfate d'ammonium, en phase solide ou aqueuse. Cependant, la concurrence qui se crée entre le sulfate et le nitrate pour l'ammoniac disponible donne lieu à la formation d'aérosols dont le comportement est fort complexe. Dans les régions à faibles concentrations d'ammoniac atmosphérique, la plupart des particules seront acides, car la quantité d'ammoniac est insuffisante pour neutraliser le sulfate. Dans les régions à fortes concentrations d'ammoniac, par contre, tout ammoniac qui ne réagit pas avec le sulfate pourra réagir avec les nitrates et former ainsi des aérosols contenant du nitrate d'ammonium. Le tableau 5 présente une liste d'autres problèmes atmosphériques liés à la présence d'ammoniac dans l'atmosphère.

Tableau 2.5 : Liens entre l'ammoniac et d'autres problèmes atmosphériques [43]

Problème atmosphérique	Principaux gaz atmosphériques	Rôle de l'ammoniac	Sensibilité
Appauvrissement de l'ozone stratosphérique	Chlorofluorocarbures, hydro chlorofluorocarbures	Espèce trop réactive pour jouer un rôle dans la chimie de la stratosphère	Minimale
Changement climatique	Dioxyde de carbone, oxyde nitreux, méthane, eau	Peut avoir une incidence sur les concentrations mondiales d'aérosols	Minimale
Formation d'ozone troposphérique (smog) Dépôts acides	Oxydes d'azote, composés organiques volatils Sulfates, nitrates, ammoniac	Acidifiant du sol et de l'eau par l'intermédiaire du cycle de l'azote, participe à l'oxydation du soufre par l'ozone	Modérée
Polluants atmosphériques dangereux (toxiques)	Composés organiques et métaux lourds	Peut favoriser le cheminement des particules et ainsi la dispersion des polluants atmosphériques dangereux	Modérée
Particules ($P_{2,5}$ P_{10})	Sulfates, nitrates, ammoniac, organiques composés volatils	Réagit avec les gaz acides pour former des sels hygroscopiques.	élevée

X. Facteurs influant sur la toxicité de l'ammoniac en milieu aquatique :

Plusieurs facteurs influent sur la toxicité aiguë de l'ammoniac pour les organismes dulçaquicoles. Certains de ces facteurs modifient la concentration de NH_3 dans l'eau en perturbant l'équilibre de l'ammoniac aqueux; d'autres influent directement sur la toxicité du NH_3 , soit en exacerbant, soit en réduisant les effets de cette substance. Parmi les facteurs reconnus pour influencer sur la toxicité de l'ammoniac, mentionnons la température, le pH, la concentration en oxygène dissous, la concentration ionique, l'acclimatation préalable à l'ammoniac, le type d'exposition (variable ou intermittente), la concentration en dioxyde de carbone, la salinité et la présence d'autres substances toxiques. [43]

XI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu des différents effets de l'ammoniac sur l'homme, car nous avons vu qu'il provoque la mort si l'homme y est exposé en grande quantité et nous avons également vu ses différents effets sur les systèmes aquatiques et terrestres, nous avons appris les facteurs les plus importants qui contribuent à l'activation de l'ammoniac et augmentent son impact sur l'homme et l'environnement, et dans le chapitre suivant nous essaierons de comprendre comment éviter les risques liés à l'ammoniac en cas d'exposition à celui-ci.

Chapitre 03

Prévention des dangers liés à l'ammoniac

I. Introduction:

L'ammoniac est classé comme produit chimique dangereux en raison de la diversité de ses propriétés et de ses différents effets sur l'homme et sur l'environnement, il est donc nécessaire de prévenir et de réduire ces effets par diverses mesures et moyens. Surtout au niveau de l'usine. Dans ce chapitre, nous essaierons de développer plusieurs mesures, y compris des formations qui doivent être enseignées aux travailleurs, ainsi que des plans d'intervention, de détection et d'alerte. Nous nous renseignerons également sur les moyens et équipements les plus importants pour réduire ses dangers et les conditions à laquelle il est soumis lors du stockage Et quels sont les premiers secours nécessaires en cas d'exposition.

II. Formation et information des travailleurs :

Les travailleurs doivent être en mesure de reconnaître facilement les signaux d'alarme et être parfaitement au courant des procédures à suivre en cas de déclenchement des alarmes. Ils doivent également connaître le plan d'urgence et effectuer des exercices d'évacuation des lieux au moins une fois par an. Conformément au Système d'Information sur les Matières Dangereuses Utilisées au Travail (SIMDUT), les travailleurs doivent être informés de l'utilisation d'ammoniac dans l'établissement, de l'emplacement des conduits, des propriétés physiques de l'ammoniac et de ses effets sur la santé, ainsi que des mesures à prendre en cas d'exposition. Des exercices d'utilisation de l'équipement de protection individuelle (masque et combinaison) devraient être organisés régulièrement afin de permettre aux travailleurs de se familiariser avec ce matériel. L'employeur et les travailleurs doivent être informés en ce qui a trait au choix, à l'utilisation et à l'entretien des appareils de protection respiratoire tel que précisé dans le Guide des appareils de protection, respiratoire utilisés au Québec publié par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST). [83]

III. Plan des mesures d'urgence

Le plan des mesures d'urgence définit un ensemble de responsabilités et d'actions concertées visant à limiter au maximum les effets néfastes pour la santé et la sécurité des travailleurs et de la population ainsi qu'à minimiser les dommages causés au matériel et à l'environnement par suite d'un accident d'ordre industriel (explosion, incendie, fuite de produits chimiques, etc.) ou d'ordre naturel (séismes, inondations, ouragans, etc.).

Un plan des mesures d'urgence doit comprendre les éléments suivants :

- Le nom du coordonnateur. Nommé par la direction de l'établissement, le coordonnateur détient l'autorité nécessaire pour appliquer les mesures d'urgence. Il est assisté, au besoin, par un comité de planification et des personnes-ressources expertes.
- Une identification et une analyse détaillée des risques (incendie, explosion, etc.), dont ceux liés à la présence d'un contaminant chimique (l'ammoniac, dans le cas présent). Le risque est lié au fait que le contaminant se retrouve à une haute pression dans le réseau de tuyaux, dans les éléments de compression et de détente et dans les dispositifs régulateurs de débit et de pression.
- Une liste des lois, des règlements, des normes et des codes s'appliquant aux risques déterminés.
- Un plan d'action détaillé pour chacun des risques déterminés.
- L'organigramme de l'entreprise, indiquant le nom des personnes ayant un rôle à jouer dans le ou les plans d'action et comprenant une description de leurs responsabilités (p. ex., secouristes, employés désignés pour confiner une fuite ou maîtriser un incendie). Le nom et les coordonnées de ces personnes doivent être précisés pour chacun des quarts de travail.
- Une copie des ententes conclues avec d'autres organismes en vue de l'application des plans d'action.
- Les employés mentionnés dans le plan des mesures d'urgence doivent connaître à fond la politique et les procédures de l'entreprise relatives aux interventions d'urgence.
- La recherche et le sauvetage des individus manquants ne devraient être effectués que par des personnes portant une protection individuelle adéquate (combinaison et masque respiratoire autonome).
- Une fois le plan détaillé élaboré, il est très important d'organiser des exercices d'évacuation afin de tester l'efficacité du plan et de familiariser les travailleurs avec les procédures et le rôle qu'ils ont à jouer. Ces exercices doivent être organisés au moins une fois par année selon le niveau de risque [84] et leurs résultats consignés dans un registre. Le registre doit être tenu à jour.
- Les numéros de téléphone des personnes ressources ou des organismes clés (numéros d'urgence 24 heures sur 24) avec la structure d'alerte :
 - policiers, pompiers.

- municipalités.
 - urgence environnement.
 - services ambulanciers, médecins.
 - récupérateurs.
 - principaux dirigeants de l'entreprise.
 - autres personnes-ressources.
- Le plan des locaux et des environs immédiats de l'établissement indiquant clairement :
 - les issues de secours et les voies d'évacuation à l'intérieur de l'établissement.
 - les voies d'accès à l'établissement par l'extérieur.
 - les soupapes principales du système de réfrigération et du système de protection contre les incendies.
 - L'éclairage d'urgence.
 - les sorties des systèmes de ventilation.
 - les endroits où se trouvent des substances dangereuses.
 - Le plan de dévaluation précisant :
 - les directives pour sa mise en œuvre.
 - l'emplacement précis des issues de secours (il est important qu'elles soient éloignées des corridors de ventilation extérieure).
 - la procédure de dévaluation.
 - la procédure de dénombrement des personnes évacuées vers un site pré identifié.
 - Un système d'alerte qui consiste :
 - à appeler le 911 dès que possible pour signaler la fuite d'ammoniac.
 - à avertir dès que possible les pompiers, les ambulanciers et les policiers de la présence d'ammoniac afin que ces derniers puissent déterminer les mesures d'intervention appropriées.

- L'emplacement et le mode d'emploi des équipements de protection individuelle :
 - l'emplacement des trousse de premiers secours.
 - un résumé du programme de formation des employés concernant l'application des plans d'action.
 - les modalités de mise à jour du plan des mesures d'urgence comprenant la liste de distribution du plan. [83]

III.1 Équipe d'intervention :

Une équipe d'intervention doit être formée pour chaque quart de travail et au sein de chaque section si les sections sont physiquement éloignées. Les membres des équipes doivent connaître les propriétés de l'ammoniac et les risques inhérents à son utilisation ainsi que les premiers soins à donner en cas d'exposition. Chaque membre du groupe doit savoir exactement ce qu'il a à faire en cas d'incident ou d'accident grave. L'équipe doit se soumettre périodiquement (au moins tous les six mois) à un entraînement pour réduire les risques d'hésitation, de confusion ou de panique. En cas de transfert ou de départ d'un des membres de l'équipe d'intervention, la personne doit être remplacée immédiatement et le nom de son remplaçant inscrit dans le registre du plan des mesures d'urgence. [83]

IV. Mesures de protection des travailleurs :

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ammoniac est un gaz très irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Il est donc essentiel de prévoir des mesures de protection individuelle efficaces et appropriées aux différents niveaux de concentration. [83]

IV.1 Protection des voies respiratoires :

Puisque l'ammoniac se détecte habituellement à une concentration inférieure à la norme (17 ppm en moyenne), les appareils de protection respiratoire à épuration d'air (cartouche chimique) peuvent être utilisés pour des concentrations allant jusqu'à 250 ppm [85], à condition de connaître en tout temps le niveau de concentration.

Le manuel de la Workers Compensation Board de la Colombie-Britannique [86] Recommande l'utilisation des dispositifs de protection suivants :

IV.1.1 Appareils de protection respiratoire à épuration d'air (cartouches chimiques) :

Ces appareils comprennent une visière en polycarbonate transparent, un adapter facial et deux cartouches chimiques spécialement conçues pour travailler en présence d'ammoniac. Les appareils de protection respiratoire de type masque facial complet ne doivent servir qu'aux évacuations.

Ils ne doivent jamais être utilisés pour entrer dans des endroits contaminés par le gaz. En principe, ils devraient être portés à la ceinture ou au cou par les travailleurs susceptibles d'être exposés directement aux fuites d'ammoniac. Ils peuvent également être placés dans des armoires prévues à cette fin, situées à proximité des travailleurs et clairement signalées, dans un endroit ne risquant pas d'être condamné en cas de fuite. Les masques doivent être conservés dans des sacs scellés et les cartouches doivent être changées après chaque utilisation ou tous les six mois. Il est important de prévoir un nombre suffisant de respirateurs pour les travailleurs qui, en cas de fuite importante, ne peuvent sortir du local où ils se trouvent dans un délai très court (moins de deux minutes).

Ce type d'appareil de protection peut aussi être utilisé pour travailler en présence de concentrations ne dépassant pas 250 ppm. Il est important d'avoir recours à un système de mesure en continu afin de savoir en tout temps quelle est la concentration d'ammoniac dans le milieu de travail. [86]

IV.1.2 Appareils de protection respiratoire à épuration d'air à boîtier filtrant :

Ce type d'appareil peut être utilisé pour des travaux de réparation et d'entretien lorsque les concentrations ambiantes ne dépassent pas 300 ppm. L'appareil de protection respiratoire doit être de type facial complet. Le boîtier doit être remplacé lorsque l'indicateur visuel change de couleur. S'il n'y a pas d'indicateur, il doit être changé après chaque utilisation ou lorsque le porteur détecte l'odeur de l'ammoniac. L'appareil de protection respiratoire à boîtier filtrant peut être utilisé pour réparer les fuites mineures uniquement lorsqu'un système de mesure en continu indique que les concentrations n'ont pas atteint ou dépassé 300 ppm. [86]

IV.1.3 Appareils de protection respiratoire autonomes :

L'utilisation des appareils respiratoires autonomes est obligatoire lorsque les concentrations sont inconnues ou supérieures à 300 ppm. Les interventions dans un endroit

contaminé doivent être effectuées par une équipe d'au moins deux personnes ayant reçu une formation adéquate. Une de ces personnes peut demeurer à l'extérieur de la zone contaminée et elle doit être prête à intervenir en tout temps pour aider la ou les personnes à l'intérieur. Un système de communication doit être prévu pour avertir l'autre personne ou un surveillant en cas de problème. Ces interventions sont habituellement de courte durée et réalisées pour évacuer des victimes ou confiner une fuite (fermeture de robinet). [86]

En cas de fuite majeure, le port d'une combinaison imperméable à l'ammoniac peut s'avérer nécessaire (intervention des pompiers et des secouristes). Le port d'une combinaison peut également être nécessaire lorsque l'on doit fermer un robinet principal. Des exercices d'utilisation des appareils respiratoires autonomes doivent être effectués au moins tous les trois mois. Les bonbonnes doivent être remplies après chaque utilisation, même de courte durée. On recommande d'utiliser des bonbonnes d'air comprimé permettant une autonomie d'une demi-heure (poids acceptable). Si l'intervention demande une autonomie plus grande, la personne doit quitter l'endroit contaminé pour changer de bonbonne. [86]

Les appareils de protection respiratoire doivent être choisis, utilisés et entretenus conformément au Guide des appareils de protection respiratoire utilisés au Québec de l'IRSST.

Tableau 3. 1 : Sélection des respirateurs. [83]

Concentration d'ammoniac en ppm	Type d'appareils de protection respiratoire
35-250* ou pour évacuation rapide	Masque complet à deux cartouches chimique
35-300*	Masque complet à boîtier chimique filtrant
Plus de 300 ou inconnue	Appareil respiratoire autonome

* Utiliser un système à lecture directe pour connaître en tout temps les niveaux de concentration d'ammoniac ou un système de détection réglé à un niveau ne dépassant pas ces valeurs.

IV.2 Protection oculaire :

Les travailleurs susceptibles d'être exposés à des concentrations d'ammoniac ne doivent pas porter de verres de contact, car l'irritation des yeux survient lorsque les concentrations atteignent environ 130 ppm pour une courte durée. Cependant, on recommande le port d'un masque facial complet dès que les concentrations d'ammoniac sont supérieures à 35 ppm. Des douches oculaires doivent être installées près des endroits où les travailleurs sont susceptibles de recevoir des projections de solutions concentrées ou d'être exposés à des concentrations gazeuses de plus de 35 ppm (près du local technique). La douche oculaire doit avoir un débit de

1,5 litre par minute et doit pouvoir projeter de l'eau à une température confortable (entre 15 et 35 °C) pendant 15 minutes. [83]

IV.3 Protection cutanée :

À très fortes concentrations, l'ammoniac gazeux provoque une irritation cutanée et, lorsqu'il entre en contact avec la sueur, il produit une solution très corrosive. C'est pourquoi les personnes qui travaillent pendant de longues périodes en présence de concentrations de plus de 500 ppm doivent porter des vêtements imperméables à l'ammoniac. Il en est de même pour les pompiers et les secouristes qui doivent intervenir en cas d'accident majeur. Le port de gants étanches est également recommandé. À la pression ambiante, l'ammoniac liquide se vaporise et sa température diminue rapidement (température d'ébullition : - 33,3 °C). Le travailleur doit donc non seulement se protéger contre les brûlures chimiques, mais aussi contre l'engelure en cas de contact direct avec l'ammoniac liquide. On recommande que les vêtements de protection soient fabriqués avec les matériaux suivants : caoutchouc butyle, Téflon, Viton, Responder, caoutchouc nitrile, Trellechem HPS [87]. Une douche de secours doit être mise à la disposition des travailleurs.

V. Système de détection des fuites et système d'alarme :

Un système de détection des fuites doit être installé dans le local technique. Le déclenchement de l'alarme par ce système est requis à une concentration maximale de 300 ppm. Cette limite correspond à la concentration DIVS (danger immédiat pour la vie ou la santé) établie par le NIOSH. Une lampe clignotante et une alarme sonore, distincte de l'alarme incendie, sont actionnées par ce système de détection. Il faut alors intervenir rapidement. Ce système de détection situé à l'intérieur du local technique devrait enclencher automatiquement le système de ventilation s'il ne fonctionne pas déjà. L'accès au local devrait être interdit aux travailleurs qui ne sont pas adéquatement protégés (par un appareil de protection respiratoire autonome). L'alarme doit être entendue de partout dans l'usine. [83]

Le seuil de fonctionnement de ces sondes devrait être réglé selon la norme correspondant à la limite d'exposition pour 8 heures mentionnée à l'annexe I du Règlement sur la santé et la sécurité du travail et fixée à 25 ppm. Les détecteurs doivent être installés dans les endroits les plus exposés aux concentrations d'ammoniac.

Les détecteurs doivent être choisis en fonction des plages de fonctionnement et des interférences pouvant être causées par la présence d'autres gaz. Les alarmes des deux systèmes

doivent être suffisamment différentes pour éviter toute erreur d'interprétation de la part des travailleurs. Les tuyaux transportant l'ammoniac doivent être marqués clairement, conformément au Règlement sur l'information concernant les produits contrôlés.

Les systèmes de détection doivent être étalonnés périodiquement selon les recommandations du fournisseur. Les données d'étalonnage devraient être consignées dans un registre indiquant la date, les valeurs obtenues et le nom du responsable.

Afin de confiner plus efficacement une fuite majeure, un interrupteur situé à l'extérieur du local technique devrait permettre l'arrêt des compresseurs et la fermeture des robinets solénoïdes à l'entrée et à la sortie des réservoirs d'ammoniac liquide.

Une attention particulière doit être portée aux systèmes « noyés ». Dans ces systèmes, des échangeurs de grande capacité sont situés à l'extérieur du local technique et souvent près des aires de travail. Le transfert de chaleur se fait à l'intérieur de grands réservoirs où de l'ammoniac liquide, en se vaporisant, provoque le refroidissement d'un liquide (saumure) qui chemine dans le réseau de canalisations qui s'y trouve.

Des précautions particulières doivent être prises pour protéger efficacement tous les éléments de ces systèmes contre les chocs. Un dispositif de détection de fuite pourrait actionner rapidement la fermeture d'un réseau de robinets solénoïdes à l'entrée et à la sortie de ces échangeurs. Cette mesure de sécurité nous paraît nécessaire à cause des grandes quantités d'ammoniac présentes dans ce type de système (système de refroidissement à l'ammoniac). [88]

VI. Mesures prises pour réduire le risque d'incendie et d'explosion :

1) Remplacer un produit par un autre moins inflammable (augmentation de granulométrie des particules, augmentation de la fraction de la phase aqueuse...).

2) Limiter les quantités stockées, notamment au poste de travail.

3) Capturer les vapeurs et les poussières émises.

4) Maitriser les sources potentielles d'inflammation : flamme, étincelle, surfaces chaudes (poste de soudure).

5) Mettre en place un compartimentage des locaux : isolation des stockages, murs et portes coupe-feu.

- 6) N'encombrer pas les cheminements d'évacuation et issues de secours.
- 7) Installer des moyens de détection et d'alarme.
- 8) Installer des moyens d'extinction adaptés : extincteurs, RIA, systèmes automatiques (sprinklers, gaz...).
- 9) Etablissez des consignes de sécurité incendie (procédures d'évacuation et d'intervention, formation du personnel et exercices...).
- 10) Encadre les opérations générant des risques (plan prévention, permis de feu). [88]

VII. Manipulation :

- ❖ Pour la manutention et l'utilisation des bouteilles de gaz, se conformer strictement aux prescriptions du fabricant.
- ❖ L'installation d'une purge entre la bouteille et le détendeur est recommandée [22].
- ❖ Éviter tout contact de produit avec la peau et les yeux. Effectuer en appareil clos toute opération industrielle qui s'y prête. Dans tous les cas, prévoir une aspiration du gaz à sa source d'émission, ainsi qu'une ventilation des lieux de travail conformément à la réglementation en vigueur.
- ❖ Réduire le nombre de personnes exposées à l'ammoniac anhydre.
- ❖ Éviter tout rejet atmosphérique d'ammoniac anhydre.
- ❖ Faire contrôler annuellement l'exposition atmosphérique des salariés à l'ammoniac anhydre par un organisme accrédité, sauf dans le cas où l'évaluation des risques a conclu à un risque faible (§ Méthodes de détection et de détermination dans l'air).
- ❖ Prévoir un système d'alarme et un arrêt automatique de l'installation dès que la concentration dépasse la valeur limite d'exposition.
- ❖ Soumettre les installations à un entretien préventif régulier axé notamment sur l'étanchéité.
- ❖ Les équipements et installations conducteurs d'électricité utilisant ou étant à proximité de l'ammoniac doivent posséder des liaisons équipotentielles et être mis à la terre, afin d'évacuer toute accumulation de charges électrostatiques pouvant générer une source d'inflammation sous forme d'étincelles [89].

- ❖ Les opérations génératrices de sources d'inflammation (travaux par point chaud type soudage, découpage, meulage...) réalisées à proximité ou sur les équipements utilisant ou contenant l'ammoniac doivent faire l'objet d'un permis de feu [90].
- ❖ Ne jamais procéder à des travaux sur ou dans des cuves et réservoirs contenant ou ayant contenu de l'ammoniac anhydre sans prendre les précautions d'usage [91].

VIII. Conditions de stockage de l'ammoniac :

Entreposer dans un lieu ayant la caractéristique suivante : frais, sec, à l'abri de la lumière directe du soleil et loin de la chaleur et des matériaux incompatibles, sécuritaires et isolée des zones de travail, local approuvé résistant au feu. Entreposer dans le récipient d'expédition original étiqueté. Toujours fixer solidement (p.ex. Chaîne) les cylindres en position debout à un mur, un support ou une autre structure solide. Les conteneurs vides peuvent contenir des résidus dangereux. Entreposer séparément. Garder fermés. Adhérer à tous les règlements applicables en matière de santé et de sécurité, et à tous les codes de prévention des incendies et aux codes du bâtiment. [92]

IX. Premiers soins exposition à l'ammoniac :

IX.1 En cas Inhalation : Prendre des précautions afin d'assurer sa propre sécurité avant de tenter un sauvetage (p. ex. porter l'équipement de protection approprié). Transporter la victime à l'air frais. Si la respiration est difficile, une personne spécialement formée devrait administrer de l'oxygène d'urgence. NE PAS permettre à la victime de se déplacer inutilement. Les symptômes d'œdème pulmonaire peuvent être retardés. Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin. Un traitement urgent est nécessaire. Transporter la victime à l'hôpital. [92]

IX.2 Contact avec la peau : Gaz : Rincer doucement à l'eau tiède pendant 5 minutes. Si l'irritation ou la douleur persiste, consulter un médecin. Gaz liquéfié : Éloigner rapidement la victime de la source de contamination. NE PAS tenter de réchauffer sur place la région affectée. NE PAS frotter ni appliquer de chaleur directe. Retirer doucement les vêtements ou les bijoux qui pourraient gêner à la circulation. Couper soigneusement autour de toute partie de vêtement qui colle à la peau et enlever le vêtement. Recouvrir la région affectée d'un bandage stérile lâche. EMPÊCHER la victime de boire de l'alcool ou de fumer. Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin. Un traitement urgent est nécessaire. Transporter la victime à l'hôpital. [92]

IX.3 Contact avec les yeux : Gaz : Immédiatement rincer les yeux contaminés à l'eau tiède, en douceur, pendant 5 minutes, tout en maintenant les paupières ouvertes. Si l'irritation ou la douleur persiste, consulter un médecin. Gaz liquéfié : Porter la victime dans un endroit aéré. Rincer immédiatement, doucement et brièvement à l'eau tiède. NE PAS tenter de réchauffer la zone touchée. Couvrir les deux yeux d'un pansement stérile. EMPÊCHER la victime de boire de l'alcool ou de fumer. [92]

IX.4 En cas d'ingestion : En cas d'ingestion d'une solution concentrée dont le pH est supérieur à 11,5, ou d'une solution dont le pH n'est pas connu, quelle que soit la quantité absorbée, appeler immédiatement un SAMU ou un centre antipoison, faire transférer la victime en milieu hospitalier dans les plus brefs délais. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, ne pas tenter de provoquer des vomissements. En cas d'ingestion de quelques gouttes d'une solution diluée (pH inférieur à 11,5), appeler rapidement un centre anti poison. Si la victime est inconsciente, la placer en position latérale de sécurité et mettre en œuvre, s'il y a lieu, des manœuvres de réanimation. Si la victime est consciente, faire rincer la bouche avec de l'eau, ne pas faire boire, pas tenter de provoquer des vomissements. En cas de symptômes (douleurs rétro sternales ou abdominales, nausées, vomissements..), consulter un médecin. [25]

X. Conclusion :

Enfin, on peut dire que la réduction du danger de l'ammoniac dépend du degré d'engagement des travailleurs vis-à-vis des mesures et des équipements personnels et de l'application du schéma d'intervention, de détection et d'alerte le plus approprié, sans oublier l'importance du respect des conditions de stockage de l'ammoniac afin de réduire tout danger potentiel pouvant entraîner une intoxication, un incendie ou une explosion.

Chapitre 04

Présentation du complexe

SORFERT

I. Introduction:

Le complexe industriel d'ammoniac SORFERT est, parmi les plus importantes réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures, cette usine fait partie d'un partenariat entre l'entreprise égyptienne ORASCOM construction et industries et l'entreprise algérienne SONATRACH établie le 10 juin 2007, sous la loi 51/49 exploitée par la société SONATRACH en Algérie. Il a été conçu pour assurer le transport, d'ammoniac sous forme liquide et de l'urée granulée. [24]

II. Fiche technique du complexe:

Tableau 4.1: Fiche technique du complexe SORFERT [24]

Localisation	Zone industrielle d'Arzew
Superficie	37 hectares
Partenaires	ORASCOM Construction et industrie 51%
	SONATRACH 49%
Date de création	10 JUIN 2007
Date de début de production	Décembre 2011
Alimentation en gaz naturel	RTO (Région Transport Ouest)
Procédé	Thyssen Krupp UHDE
Capacité de production	Ammoniac 2200Tonnes/ jour Urée 3450 Tonnes/ jour
Température de chargement du produit	-33 °C

III. L'organigramme :

Le complexe pétrochimique SORFERT est l'un des plus grand complexe dans le pays, et comme n'importe quelle société, il a une structure et une organisation du personnel, tel qu'il est montré dans le l'organigramme suivant (Fig. 2)[93]

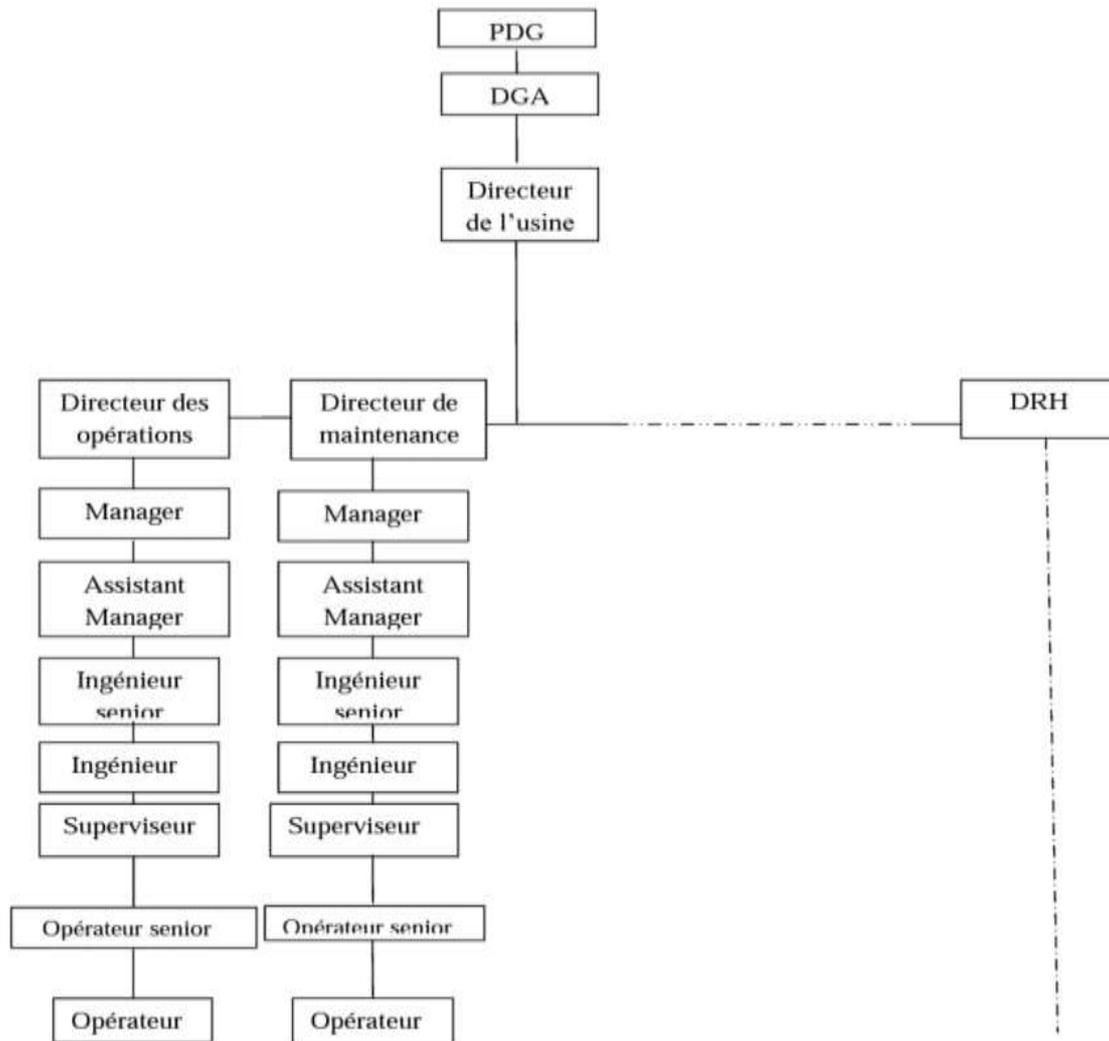


Figure 4.1 : organigramme de l'usine

IV. Situation géographiques du complexe:

Le complexe SORFERT est situé dans la zone industrielle d'Arzew à l'Ouest de Bethioua, à 6 Km de la ville d'Arzew, 40 Km à l'Est d'Oran, il couvre une superficie de 37 hectares et se compose notamment de plusieurs zones.

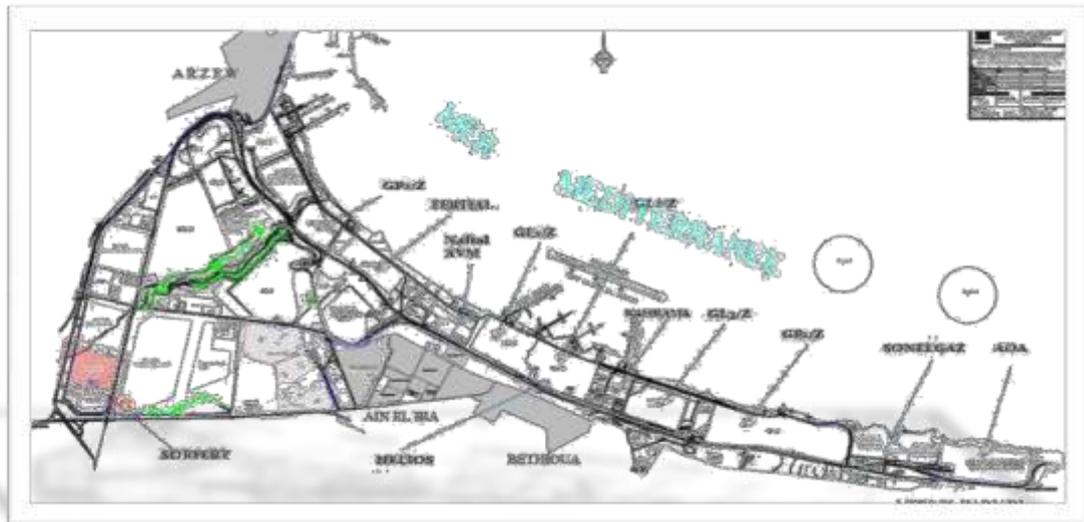


Figure 4.2 : Situation géographique du complexe SORFERT

V. Les matières premières et les produits finis :

V.1 Les matières premières :

Les matières premières nécessaires au complexe des fertilisants de SORFERT sont:

- Le Gaz Naturel provenant du RTO.
- L'Oxygène et l'Azote (Nitrogène) de l'Air atmosphérique.
- Le Dioxyde de Carbone (CO₂) de l'Unité d'extraction du CO₂.
- La Vapeur d'Eau générée par la récupération de chaleur et produite aux niveaux des Chaudières Autonomes.

V.2 Les produits finis :

Les produits finis du Complexe des Fertilisants de SORFERT sont :

- L'Ammoniac (NH₃) stockée à l'état liquide au site et au port.
- L'Urée (CO (NH₂)₂) granulée stockée au site et expédiée par camion au port.

VI. Les installations du Complexes:

Les installations de SORFERT se composent de :

- Deux unités de production d'ammoniac de capacité de 2 200 tonnes/jour pour Chacune.
- Une unité de production de 3 450 tonnes/jour d'urée en granulés.
- Une usine de dessalement d'eau de mer.
- Des installations électriques.
- Un réservoir d'eau d'une capacité de 6000m³.bac de stockage d'urée.

- Deux réservoirs de stockages d'ammoniac d'une capacité de 30 000 tonnes à proximité du port et un capacité de 15 000 tonne dans usine.
- Un corridor technique comprenant :
 - Une conduite d'amenée d'eau de mer.
 - Un pipeline de transfert de l'ammoniac.
 - Une conduite de retour d'eau de mer.
 - Une ligne en fibre optique pour le transport de l'information.
 - Des câbles pour le transport de l'énergie électrique.

VII. Les principales zones du complexe :

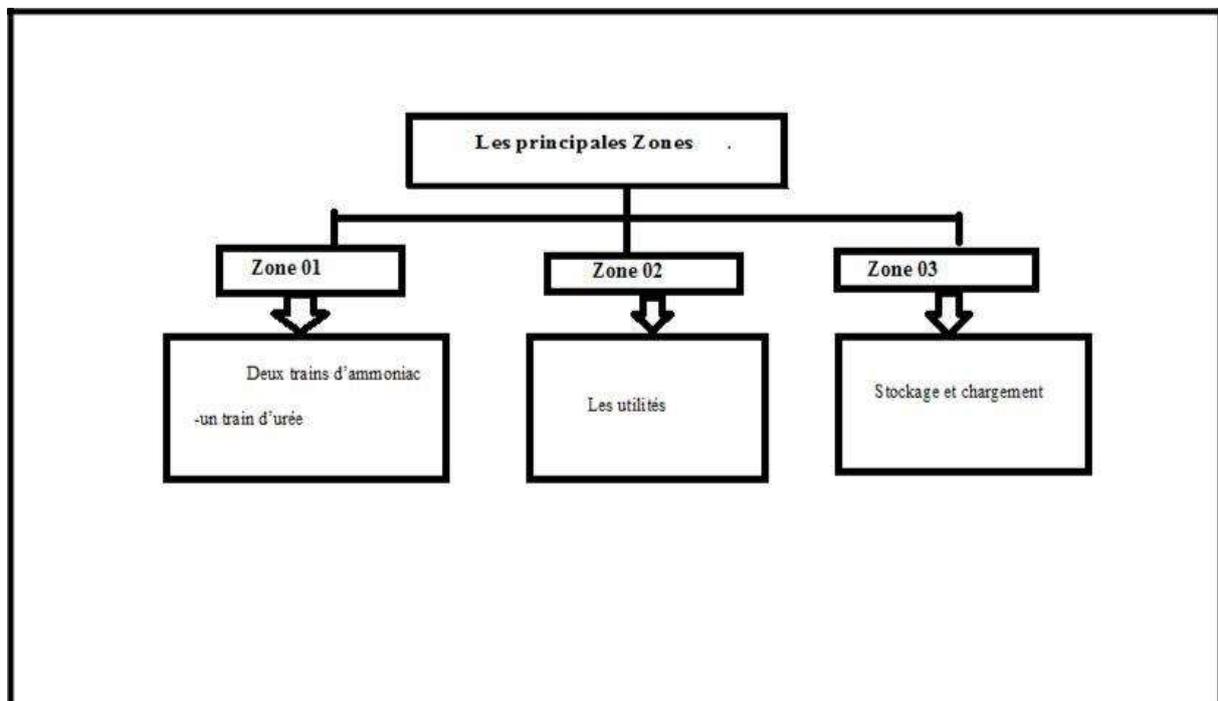


Figure 4.3 : Les Principales zones du complexe SORFERT

VII.1 Description du train d'ammoniac :

SORFERT possède deux trains d'ammoniac identiques, produisant de l'ammoniac selon le procédé « UHDE ».

La molécule d'ammoniac est produite à partir de l'azote et l'hydrogène, qui sont provenants de l'air et du gaz naturel. Passant par plusieurs étapes.

Le gaz naturel est traité par une élimination du mercure, hélium et le soufre, puis entre dans un four de reforming primaire après avoir été mélangé avec la vapeur d'eau, en formant un gaz qui contient une teneur en hydrogène de 68% et le reste constitué de la vapeur d'eau,

de CO₂, CO, CH₄ et N₂, un reforming secondaire qui est nécessaire pour la transformation du méthane provenant du reforming primaire, le monoxyde de carbone est transformé en dioxyde de carbone qui serait absorbée par le solvant, puis le gaz serait dirigé vers le méthanier où tous les oxydes de carbone sont transformés en méthane, le gaz méthanisé est comprimé et refroidi puis envoyé vers le système de synthèse où le gaz de synthèse est produit dans un réacteur de synthèse puis dirigé vers le stockage. [93]

VII.2. Description du train d'urée :

Les réactifs (NH₃etCO₂), purifiés pour éliminer l'oxyde de carbone (CO) et l'humidité, sont comprimés séparément, puis introduits dans le réacteur, La formation du carbamate y est très rapide, le réacteur fonctionne adiabatique ment et on doit exercer un contrôle sévère de la température à cause de la corrosion importante par les solutions de carbamate d'ammoniaque au-dessus de 200°C.

L'effluent du réacteur, constituant en urée, carbamate d'ammoniaque et des réactifs non convertis, est soumis par modification des conditions opératoires à une décomposition qui transforme une partie de carbamate d'ammoniaque en gaz carbonique et ammoniaque, l'ensemble de cette opération est répété afin de décomposer la totalité de carbamate, on obtient alors une solution d'urée qui par un traitement de finition est amenée à la pureté finale que l'on désire. L'urée ainsi obtenu est granulée au sein d'une section de granulation puis dirigée vers un hangar d'urée en vrac et après transportée par des camions vers le port d'Arzew. [93]

VII.3. Description des utilités :

Les utilités sont des services de support au procédé. Elles sont créées pour produire et manipuler les produits finis du complexe, comme elles sont nécessaires pour supporter l'outil de production. Les utilités se composent des unités suivantes :

VII.3.1 Les chaudières autonomes :

Les générateurs de vapeurs de l'unité produisent de vapeur haute pression surchauffée à 116 bars. Afin de couvrir les besoins en vapeur des unités de production en fonctionnement normal ainsi qu'au démarrage, les trois chaudières autonomes sont installées pour générer de la vapeur HP alimentant les turbines à vapeur entraînant les générateurs et sont raccordées au circuit de vapeur MP. [93]

L'eau d'alimentation de chaudière est fournie par les pompes d'eau d'alimentation à partir des évaporateurs à thermo compression de l'Unité de déminéralisation.

VII.3.2 La production d'énergie électrique :

Le site est alimenté principalement par une unité de production d'électricité se trouvant sur le site et comprenant 2 turboalternateurs d'une capacité de 2 x 45 MW.

Dans les conditions normales, les turbines des générateurs produisent de l'énergie électrique et de la vapeur MP via l'extraction des turbines.

L'alimentation électrique peut être produite en quantité suffisante pour faire marcher l'usine indépendamment du réseau extérieur. [94]

VII.3.3 Système d'azote :

L'azote est nécessaire au fonctionnement de train d'ammoniac. Il est fourni à l'état liquide (de l'extérieur) et stocké dans la cuve de stockage d'azote liquide à une pression de fonctionnement de 18 bars. Pour maintenir la pression du réservoir, un vaporisateur est installé. [94]

VII.3.4 Circuit de refroidissement à l'eau de mer :

Le circuit de refroidissement à l'eau de mer sera utilisé pour le refroidissement direct des condenseurs de turbines, du condenseur d'Ammoniac et du refroidissement de retour du circuit fermé d'eau de refroidissement.

L'Unité de refroidissement se compose principalement des tours de refroidissement, des pompes de circulation eau de mer et des échangeurs de chaleur à plaques.

L'eau de mer est alimentée comme eau d'appoint pour les tours de refroidissement dans le périmètre des installations. Afin d'éviter l'entartrage et la prolifération biologique dans les conduites d'alimentation en eau de mer, l'eau est traitée avec du bioxyde de chlore et des produits chimiques stabilisants. [94]

VII.3.5 Circuit de refroidissement en boucle fermée :

Deux circuits indépendants de refroidissement en boucle fermée alimentent en eau de refroidissement la totalité du complexe SORFERT.

A l'exception des condenseurs à l'eau de mer, tous les échangeurs de chaleur dans

l'Unité de traitement et l'Unité de services font partie du circuit d'eau de refroidissement en boucle fermée. Pour le remplissage des circuits fermés, de l'eau polissée est utilisée.

Refroidissement du circuit d'eau de refroidissement en boucle fermée est réalisé au moyen d'eau de mer dans plusieurs échangeurs de chaleur à plaques identiques pompes doseuses fournissent les inhibiteurs requis pour les deux boucles. [94]

VII.3.6 Unité de dessalement :

Comprend deux unités :

- L'unité de dessalement par osmose inverse(RO) produira de l'eau dessalée à partir de l'eau de mer durant l'opération de démarrage quand l'unité de dessalement par évaporation n'est pas en service.
- L'unité de dessalement thermo compression produira de l'eau dessalée à partir de l'eau de mer pour assurer le fonctionnement des unités d'Ammoniac et d'Urée. [94]

VII.3.7 Unité de déminéralisation :

L'Unité est conçue pour fournir de l'eau plissée en quantité nécessaire pour L'exploitation de l'Unité d'Ammoniac, d'Urée y compris les Unités Hors site.

L'unité se compose d'une unité de déminéralisation d'eau, l'unité de polissage et l'unité de régénération et neutralisation commune pour les deux.

L'eau déminéralisée est produite à partir de condensat de procédé prétraité et d'eau de mer dessalée à partir de la technique résine échangeuse d'ions (anioniques et cationiques) à lit mixte fournit de l'eau entièrement déminéralisée, cette eau est utiliser pour la génération de vapeur HP dans les chaudières autonomes. [94]

VII.3.8 Réseau d'eau anti-incendie :

Un réseau d'eau anti-incendie est prévu pour alimenter en eau les systèmes pour la Distribution et la protection des installations. Ce réseau comporte le réseau de conduites d'incendie, les boucles d'incendie, les moniteurs et les systèmes d'aspiration. [94]

VII.3.9 Prise d'eau de mer :

L'admission d'eau de mer fournira les différents utilisateurs du complexe des fertilisants SORFERT par de l'eau de mer fraîche pour les besoins suivants:

- Etre utiliser comme eau d'appoint pour le système de refroidissement d'eau de mer afin de compenser les pertes par évaporation du système de refroidissement d'eau de mer.
- Approvisionner l'unité de dessalement par l'eau de mer fraîche.
- L'admission d'eau de mer inclue aussi les lignes de transfert vers le site de production. [94]

VII.4 Stockage et chargement :

La zone de stockage et chargement se compose de deux unités :

VII.4.1 Stockage sur site :

Le stockage sur site se constitué d'un réservoir d'ammoniaque liquide d'une capacité de 15 000 m^3 et d'un hangar d'engrais d'une capacité de 100 000 m^3 . [94]

VII.4.1 Stockage au port :

Le stockage au port est constitué de deux réservoir d'ammoniaque liquide d'une capacité de 30 000 m^3 pour chacun et une station de pompage d'ammoniaque liquide d'une capacité de 1000 m^3/h et un quai d'expédition avec deux bras de chargement. [94]

VIII. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons pu connaître l'entreprise, sa situation géographique, sa structure organisationnelle et la description de ses différentes unités de production. Dans le chapitre suivant nous tenterons d'analyser les risques liés au stockage de l'ammoniac.

Chapitre 05

*Stockage l'ammoniac (Bac de
stockage 051T001 SORFERT)*

I. Introduction :

Le caractère principal de cette industrie est la mise en œuvre d'un tonnage très important sous formes liquide, d'où le stockage a un rôle très important pour son exploitation et sa Commercialisation (remplissage rapide des navires). Les bacs de stockage des hydrocarbures sont nécessaires à l'exploitation des champs pétroliers, pour que la production ne soit pas interrompue suite à des arrêts de l'acheminement et l'évacuation de l'ammoniac sur les Bateaux.

Ces bacs de stockage, sont coûteux et fragiles par rapport à leur grande dimension. Ils peuvent être détruits par le feu, les explosions ou la corrosion due au liquide qu'il contient. Pour ce là, les bacs de stockage d'ammoniac de l'usine SORFERT disposent de nombreuses barrières de sécurité (alarmes, torches, système de réfrigération, soupapes ...). Si on considère que des millions de tonnes de produits sont en jeu, on s'aperçoit que toute investissement dans le cadre d'améliorer la sécurité permet de réduire ces pertes et peuvent éviter des dégâts considérable. Donc amener à une économie annuelle appréciable.



Figure 5.1 : bac de stockage du complexe SORFERT.

II. Définition et type de bac de stockage :

II.1 Définition :

Un bac de stockage est un réservoir cylindrique ou vertical destiné au stockage des hydrocarbures liquides ou produit chimique comme par exemple l'ammoniac.

II.2 Equipement d'un bac de stockage :

- La robe : C'est une paroi verticale constituée de tôles cintrées au diamètre du réservoir.
- La virole : C'est un anneau constitué de tôles dont la succession donne la robe.

- La cuvette : C'est un compartiment construit autour d'un bac ou d'un ensemble de bacs destiné à recevoir le contenu du bac ou de l'ensemble de bacs en cas de fuite accidentelle.
- Le fond : C'est la base du réservoir, il est fait également d'un ensemble de tôles.
- L'assise : C'est la fondation sur laquelle repose le réservoir.
- Le toit : C'est la partie supérieure du réservoir, il est fait d'un ensemble de tôles. Il peut être fixe ou flottant.

II.3 Les types de bacs de stockage :

- Appareils sous pression de stockage aérien
- Réservoirs sous talus et enterrés
- Bac de stockage à toit fixe et flottant
- Sphères
- Préfabrication de bac de stockage de GNL

III. Description du bac de stockage d'ammoniac 051T001 :

III.1 Caractéristique du bac de stockage 051T001

- Nature du métal : Acier en carbone
- Charge : 15000 tonnes
- Poids du bac vide : 620 Tonnes
- Hauteur : 18 Mètres
- Diamètre : 40 Mètres
- Volume : 28995,258 m^3
- Variation de pression du bac (051T001) est de : (-5 à 35) g/cm^2
- Pression d'épreuve du bac est : 35 g/cm^2

III.2 Système de contrôle et de régulation du bac de stockage

Accessoires du bac :

Le bac de stockage (051T001) est équipé de :

- 3 commandes d'arrêts d'urgences (HS051009-HS051010-HS051011).
- Vanne pour l'arrêt d'urgence de la sortie du réservoir (XV051003).
- Système d'arrêt d'urgence pour le système de réfrigération (HS051012-HS051016-HS051013).
- 3 Transmetteurs de pression (PT051001-PT051002-PT051003).
- 3 Clapets de dépression (RV051003B-RV051004B-RV051005B).

- Compresseurs de réfrigération (051K111-051K121).
- Pompe d'ammoniac (051P001A/B-051P002A/B).
- Compresseur de réfrigération (051U100)
- Pression du réservoir de stockage d'ammoniac(PIC051003B)
- 2 Séparateurs d'huile (051F111-051F121)
- 2 Pompe à huile (051P111A/B-051P121A/B)
- 2 Refroidisseur d'huile (051E111-051E121)
- Sous refroidisseur-économiser d'ammoniac (051E102)
- Condenseur (051E101)
- Receveur (051D101)
- 2 Séparateur d'huile (051F111/121-051F112/122)
- Unité de purge (051E103)
- Vanne de régulation de niveau (LV051005)
- Torche (051V001)
- Vanne de régulation de la torche(PV051003A)
- 2 Melon de protection (LXHH051002-LXH051003)

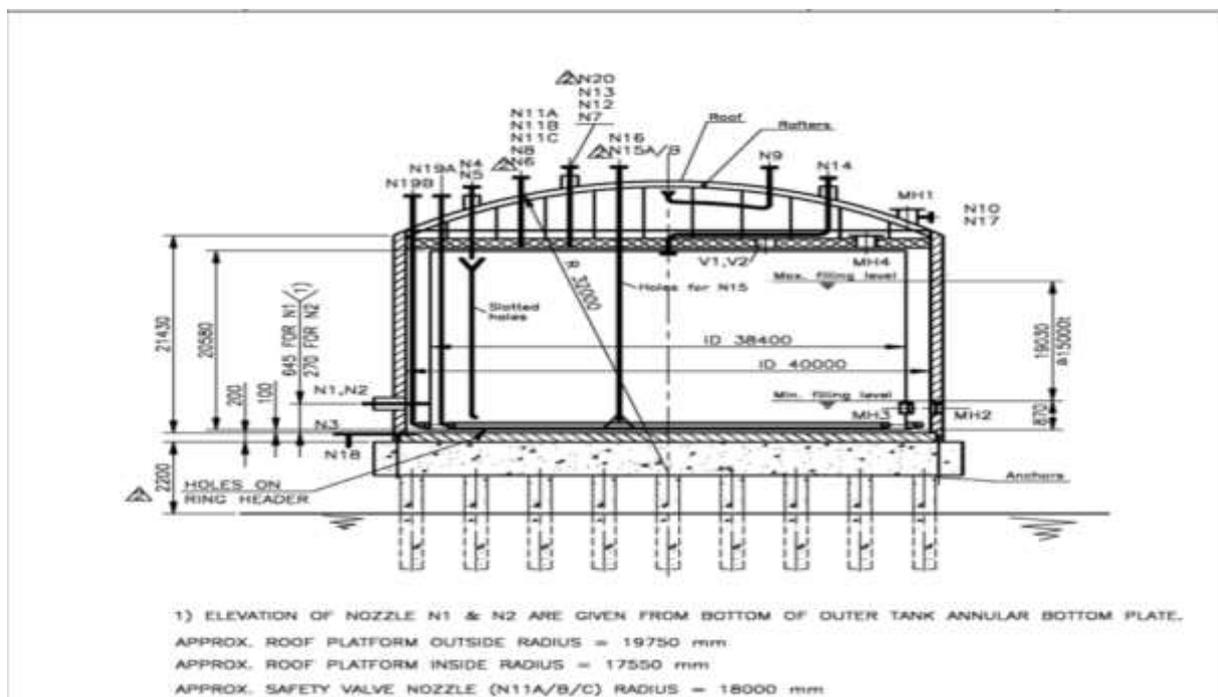


Figure 5.2 : Schéma du bac de stockage d'ammoniac 051T001

*

IV. Approvisionnement du bac de stockage en ammoniac :

IV.1 Système de réservoir :

L'ammoniac liquide est stocké à pression atmosphérique et à une température d'environ -32,6 °C. La capacité nette du réservoir de stockage d'ammoniac 051T001 est de 15000 t d'ammoniac liquide.

Le réservoir de stockage d'ammoniac est à double paroi. L'ammoniac liquide est stocké dans une cuvette intérieure ouverte posée sur une couche de béton de 100 mm au fond du réservoir extérieur. Le réservoir extérieur est conçu comme une seconde enceinte de confinement pouvant recevoir et contenir la quantité totale en cas de fuite de la cuvette intérieure. L'isolant du fond (verre-mousse) se trouve sous le réservoir extérieur. L'isolant de la jupe (mousse PU) se trouve à l'extérieur du réservoir extérieur. L'isolation du toit (laine minérale) est réalisée à l'aide d'un plancher suspendu à l'intérieur du réservoir extérieur couvrant la cuvette intérieure ouverte.

Pour éviter le gel des fondations du réservoir, celui-ci est posé sur des pilotis permettant à l'air de circuler sous la plaque de fond du réservoir.

Le réservoir de stockage 051T001 est situé dans une zone entourée d'un merlon de protection qui permet de recueillir les débordements en petites quantités.

IV.2 Démarrage du système de réfrigération

Avant de démarrer les compresseurs d'ammoniac, les instructions de cet équipement doivent être lues et comprises par tout le personnel concerné par son opération.

Il est très important que les instructions (concernant le rodage, la lubrification, l'inspection : le réglage) soient explicitement suivies dans le but d'obtenir une marche de sécurité

Pour démarrer le groupe de réfrigération il faut suivre les étapes décrites ci-dessous

- Ouvrir les vannes de l'eau de refroidissement le condenseur.
- Ouvrir les vannes à la sortie du condenseur.
- Pendant la marche normale. Le gaz inerte sera chassé manuellement à partir du ballon de recette directement vers l'atmosphère

- On peut continuer cette opération de purge jusqu'à ce que la presque totalité des incondensables seront chassés.
- Si on ne pratique pas cette purge, il pourrait y avoir des arrêts superflus, due à une haute température de refoulement.
- Vanne d'aspiration ouverte avant la mise en service d'un 2 compresseur (051 K 111-051 K 121).
- Disposer le circuit de façon à mettre en marche un compresseur selon les instructions.
- Quand le compresseur atteint sa marche normale, la vanne d'aspiration doit être ouverte doucement.
- Vérifier le débit d'eau de refroidissement pour une bonne alimentation.
- Quand le niveau liquide dans le ballon de recette atteint la moitié du tube environ (niveau à glace), il faut mettre en service le contrôleur de niveau, en envoyant l'ammoniac vers le séparateur et le réfrigérant intermédiaire.
- Puisque le réfrigérant intermédiaire sera à la température et la pression ambiante avant le démarrage, l'ammoniac qui entre dès le début, va se détendre et ainsi refroidir le ballon. A ce stade-là, il est important que cette opération se passe avec les plus grandes précautions afin d'éviter les secousses thermiques dans le ballon.
- Lorsque la pression dans le ballon de recette commence à augmenter vers le point de Saturation, l'ammoniac liquide commence à s'accumuler.
- Quand le liquide dans le ballon réfrigérant intermédiaire atteint la moitié du niveau du tube environ (niveau à glace), mettre en service le régulateur de niveau (LV051005).
- Commencer à faire entrer l'ammoniac dans le bac de stockage.[93]

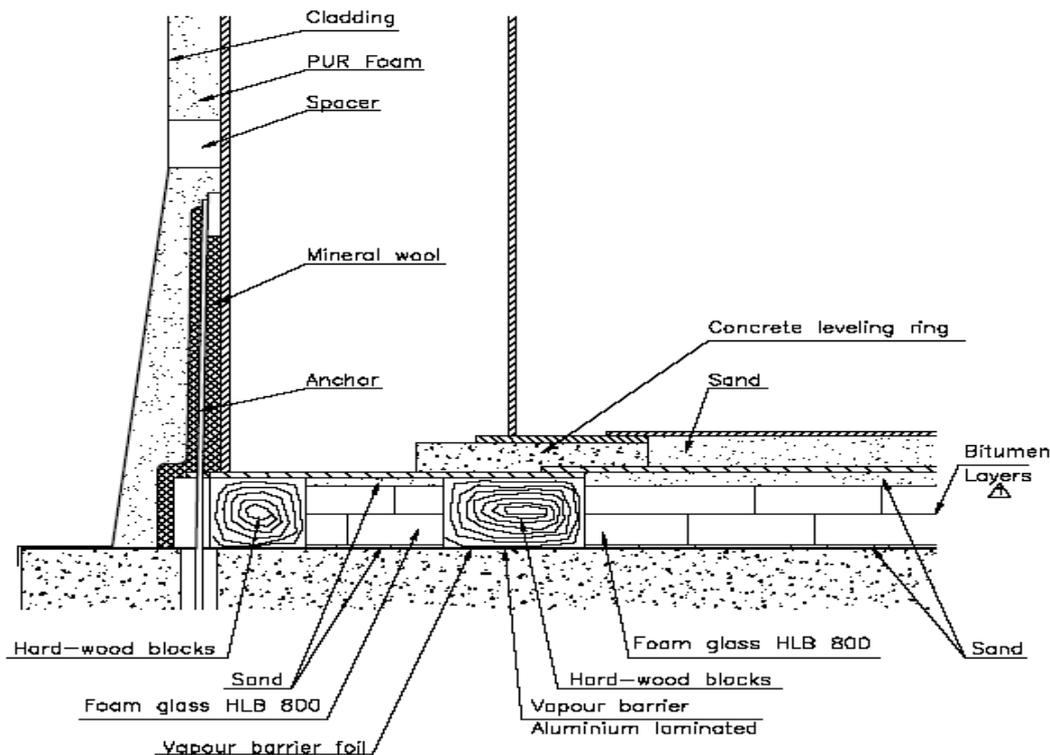


Figure 5.3 : Schéma des composants du bac de stockage d'ammoniac 051T001

V. Mesures de sécurité du bac de stockage d'ammoniac

V.1 Système de réfrigération :

Les événements suivants entraînent la formation d'un excédent d'ammoniac gazeux dans le réservoir d'ammoniac :

- Évaporation due à l'absorption de chaleur du réservoir.
- Évaporation de l'ammoniac liquide dans la conduite d'exportation en raison de l'absorption de chaleur.
- Déplacement d'ammoniac gazeux suite à l'envoi de l'ammoniac liquide produit lors de la synthèse de l'ammoniac.
- Détente de l'ammoniac liquide d'alimentation en raison de l'absorption de chaleur dans la conduite d'alimentation.
- Détente du débit minimum de pompage en raison de l'entrée de chaleur dans les pompes.
- Refroidissement de la conduite de transfert vers le stockage côté port

Pour éviter toute augmentation inadmissible de la pression dans le réservoir, l'ammoniac gazeux formé est prélevé et liquéfié par le groupe compresseur de réfrigération du stockage

(051U100).

Le système de réfrigération du stockage garantit un fonctionnement sûr en continu. Les deux compresseurs de réfrigération 051K111/121 installés sont conçus pour une capacité de réfrigération de 515 kW chacun. Dans la plupart des cas de figure d'exploitation, seul un compresseur doit fonctionner.

En cas de coupure de courant, les compresseurs de réfrigération ne peuvent pas fonctionner. La pression dans le réservoir augmentera lentement et les gaz de vaporisation doivent être brûlés dans la torchère 051V001 jusqu'à ce que les compresseurs de réfrigération soient à nouveau disponibles. La torchère est raccordée à l'alimentation électrique d'urgence.

Les compresseurs de réfrigération 051K111/121 sont des compresseurs à vis à injection d'huile de charge réglable. La charge du compresseur est fixée par la pression du réservoir de stockage d'ammoniac (PIC051003B, PID 051-1) et ajustée par un tiroir de réglage de puissance faisant osciller la capacité du compresseur entre 20 % et 100 %. Si la capacité du « compresseur de charge de base » est entièrement utilisée, le second compresseur, dit de « charge maximale », se mettra automatiquement en route pour fournir la capacité de refroidissement requise.

Chaque compresseur comporte un séparateur d'huile (051F111/121), 2 pompes à huile (051P111A/B ou 051P121A/B), une opérationnelle et une de secours avec prise de relais automatique en cas de pression d'huile basse, et un refroidisseur d'huile refroidi à l'eau (051E111/121). Les équipements associés, c'est-à-dire un condenseur (051E101), un receveur (051D101) et un sous-refroidisseur (051E102), sont en ligne simple et sont conçus pour desservir les deux compresseurs à la capacité nominale.

Les compresseurs à vis font appel à un mécanisme volumétrique rotatif utilisant deux rotors (vis) contrarotatifs logés dans une chambre.

V.2 Système de sécurité du bac de stockage :

Le réservoir de stockage d'ammoniac est à double paroi (cuvette à l'intérieur du réservoir). Grâce à ce système, une perte d'intégrité du mur intérieur ou extérieur n'entraîne pas de déversement d'ammoniac liquide.

L'alimentation du réservoir en ammoniac liquide se fait uniquement par le toit, ce qui

rend impossible tout « roll-over ». Le « roll-over » est un phénomène hydrodynamique dû à une distribution inégale de la densité imputable à des couches de température dans le liquide stocké.

Pour pouvoir fermer l'entrée et la sortie du réservoir en toute sécurité, une vanne à manœuvre rapide ainsi qu'une vanne motorisée commandée à distance sont installées dans la conduite d'aspiration de la pompe (sortie du réservoir), et une vanne à manœuvre rapide est installée dans la conduite d'alimentation (entrée du réservoir).

La fiabilité du fonctionnement est assurée par des régulateurs automatiques, des dispositifs de verrouillage (DCS) et commutateurs, et un système d'arrêt d'urgence (ESD) à sûreté intégrée. Un système de détection du gaz a été prévu dans la zone du parc de stockage pour l'ammoniac gazeux.

En fonctionnement normal, la pression dans le réservoir de stockage d'ammoniac est maintenue par les compresseurs de réfrigération 051K111/121. La régulation de la puissance et l'activation et la désactivation opérationnelle des compresseurs sont effectuées à l'aide de la valeur médiane des 3 transmetteurs de pression PT051001/2/3 (PID 051-1).

Si la pression augmente, toutes les entrées du réservoir pouvant contribuer à l'augmentation de la pression sont fermées par PXHH051001/2/3 (2 sur 3) (PID 051-1). C'est également d'après la valeur médiane que la vanne de régulation de la torchère PV051003A (PID 051-1) est actionnée. En cas de pression élevée dans le réservoir, la vanne de régulation de la torchère PV051003A (PID 051-1) est ouverte entièrement par PYSHH051003 (PID 051-1). Le réservoir de stockage d'ammoniac est en outre protégé contre la surpression au moyen de soupapes de sûreté. Il y a 3 soupapes de sûreté pilotées RV051003/4/5A (capacité : 3 X 50 %) (PID 051-1) avec point de consigne décalé.

En cas de pression faible, les compresseurs de réfrigération 051K111/121 et les pompes d'ammoniac 051P001A/B et 051P002A/B qui prélèvent l'ammoniac dans le réservoir sont arrêtés par PXHH051001/2/3 (2 sur 3) (PID 051-1). Pour les cas de sous-pression sont également prévus 3 clapets de dépression RV051003/4/5B (capacité : 3 X 50 %) (PID 051-1) ayant le même point de consigne.

Le niveau de liquide dans le réservoir est également contrôlé. Pour éviter un excès de remplissage, toutes les entrées du réservoir sont fermées par LXHH051002 ou LXHH051003

(PID 051-1). Le réservoir est entouré d'un merlon de protection.

Des soupapes de décharge sont installées lorsque nécessaire dans l'unité pour éviter la surpression. Le refoulement de ces soupapes de décharge est raccordé, pour l'ammoniac, à un collecteur qui retourne au réservoir. Ceci n'inclut pas les soupapes de décharge situées sur le réservoir lui-même.

Un système de torchère d'urgence est prévu pour le maintien de la pression dans le réservoir de stockage en cas de coupure totale de courant sans rejet d'ammoniac. Le système d'allumage est raccordé au système électrique d'urgence. Les vapeurs d'ammoniac sont enflammées au moyen de veilleuses alimentées au gaz naturel. Les veilleuses se trouvent dans une chambre d'allumage et brûlent continuellement. Le fonctionnement des veilleuses est surveillé par des thermocouples. Si une veilleuse vient à s'éteindre, elle sera rallumée automatiquement.

Pour éviter que de l'air reste emprisonné dans le circuit de la torchère, de l'azote est utilisé comme gaz de purge.

V.3 Système d'arrêt d'urgence :

Il y a deux boutons d'arrêt d'urgence sur le terrain et un dans la salle de commande locale pour le réservoir d'ammoniac 051T001 :

- **HS051009** : Arrêt d'urgence des pompes d'ammoniac et fermeture de la sortie du réservoir (local)
- **HS051010** : Arrêt d'urgence des pompes d'ammoniac et fermeture de la sortie du réservoir (local)
- **HS051011** : Arrêt d'urgence des pompes d'ammoniac et fermeture de la sortie du réservoir (salle de commande locale)

Le système d'arrêt d'urgence de la sortie du réservoir d'ammoniac a les fonctions suivantes :

La sortie du réservoir et la conduite d'aspiration de la pompe sont fermées par la vanne à manœuvre rapide XV051003 (PID 051-1). Au même moment, les pompes d'ammoniac en fonctionnement sont arrêtées. Plus loin, au niveau de la tubulure de sortie du réservoir, se trouve un robinet-vanne motorisé qui peut être fermé localement ou par le DCS.

Il y a en outre un système d'arrêt d'urgence de la conduite de transfert d'ammoniac qui mène au stockage côté port. Se reporter pour cela au manuel opératoire « Conduite de transfert d'ammoniac » (ID doc: SO-UD-M805.00002).

Pour le système de réfrigération, il existe des systèmes d'arrêt d'urgence séparés :

- HS051012 : Arrêt d'urgence de l'unité de réfrigération (local) (Arrête à la fois les compresseurs et les pompes à huile associées).
- HS051016 : Arrêt d'urgence du compresseur de réfrigération 051K111 (local) (Arrête le compresseur 051K111 et les pompes à huile associées).
- HS051013 : Arrêt d'urgence du compresseur de réfrigération 051K121 (local) (Arrête le compresseur 051K121 et les pompes à huile associées).

Une douche de sécurité est installée près des pompes d'ammoniac :



Figure 5.4 : Douche de sécurité

V.4. Lutte contre le feu :

La zone du stockage côté unité compte 7 bouches d'incendie, dont 3 sont équipées de

Moniteurs. Leur principale fonction est de précipiter les vapeurs d'ammoniac libérées par pulvérisation d'eau. Elles sont placées de telle façon que la sortie du réservoir et les équipements tels que les pompes d'ammoniac et le système de réfrigération puissent être accessibles du nord et du sud, et qu'un moniteur se trouve à l'est du réservoir.

Des extincteurs portatifs sont en outre installés. 3 détecteurs de gaz sont installés pour l'ammoniac gazeux. Il y en a un à la sortie du réservoir et un à chaque compresseur de réfrigération. Ils déclenchent une alarme sur le DCS.

Lorsque le mécanisme tourne, la rotation des deux rotors produit une série de cavités dont le volume va en se réduisant. Le gaz est aspiré à travers un orifice d'admission dans le carter,

comprimé tandis que la cavité diminue de volume, et évacué par un autre orifice dans la chambre.

L'efficacité de ce mécanisme dépend des tolérances d'ajustement serré entre les rotors et la chambre pour la fermeture étanche des cavités de compression. Dans le cas des compresseurs AUSTCOLD, de l'huile est injectée dans les cavités de compression pour améliorer l'étanchéité et faire office de dissipateur thermique pour la charge de gaz.

Les vapeurs d'ammoniac sont aspirées à partir du réservoir de stockage 051T001 et envoyées vers la partie aspiration du compresseur de réfrigération.

Les vapeurs sont comprimées jusqu'à une pression permettant presque complètement la condensation par eau de refroidissement. Une partie de la chaleur de la compression est absorbée par l'huile injectée. L'huile est séparée presque complètement des vapeurs comprimées dans les séparateurs d'huile 051F111/121 & 051F112/122.

Il est habituel qu'une partie de l'huile du compresseur, entraînée, continue jusqu'au réservoir (5 ppm maxi.).

L'huile séparée est pompée jusqu'aux refroidisseurs d'huile 051E111/121 par les pompes à huile 051P111A/B ou 051P121A/B et est à nouveau injectée dans les compresseurs.

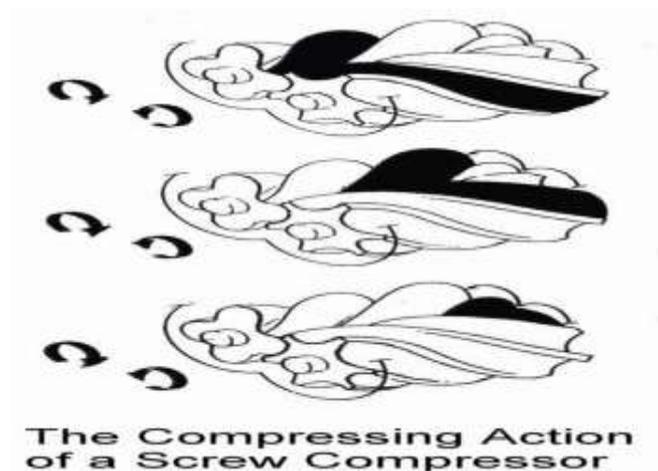


Figure 5.5 : Schéma décrit la tournante du vise de compresseur dans le système de réfrigération

Les vapeurs comprimées passent par l'étage final des séparateurs d'huile 051F112/122 et entrent dans le condenseur 051E101, où elles sont condensées par l'eau de refroidissement. Le condensat est collecté dans le receveur d'ammoniac 051D101. Les substances inertes accumulées ainsi que les vapeurs d'ammoniac peuvent être conduites dans la partie calandre de l'unité de purge 051E103, au sommet du receveur d'ammoniac. En cas de pression élevée dans le receveur

d'ammoniac, l'unité de purge (051E103) est alimentée en ammoniac liquide à basse pression, côté tubes. La majeure partie des vapeurs d'ammoniac côté calandre est condensée et les substances inertes ainsi que le reste des vapeurs d'ammoniac sont évacués vers la torchère (051V001) pour une combustion sans risques. L'ammoniac évaporé du côté tubes de l'unité de purge est renvoyé vers le réservoir de stockage.

L'ammoniac liquéfié est toujours à pression et température de condensation. Pour économiser de l'énergie et réduire la formation de vapeur lorsque cet ammoniac est dépressurisé jusqu'aux conditions du réservoir, l'ammoniac liquide est sous-refroidi dans l'économiseur d'ammoniac 051E102. Une partie du flux d'ammoniac liquide est envoyé vers le côté calandre de 051E102. Le flux principal d'ammoniac liquide est sous-refroidi dans le côté tubes et envoyé vers le réservoir de stockage d'ammoniac 051T001 via la vanne de régulation de niveau LV051005, commandée par le niveau dans le receveur d'ammoniac 051D101. L'ammoniac évaporé du côté calandre de 051E102 est aspiré depuis l'étage intermédiaire de la compresseur et comprimé jusqu'à pression de condensation avec les gaz de vaporisation du réservoir de stockage.

VI. Conclusion :

Le stockage de l'ammoniac au niveau du réservoir et son risque est un sujet très important ,il fallait donc mieux s'y familiariser et de mettre en lumière ses composantes ,son système de travail et la protection dont il fait l'objet,il s'incarne au cours de ce travail.

Dans le chapitre suivant nous essaierons d'analyse les risques liés au stockage d'ammoniac et proposer des solutions possibles.

Chapitre 06

Analyse des risques liés au stockage d'ammoniac

I. Introduction :

L'analyse des risques est le cœur de toute étude de danger. Pour cela première étape de l'analyse des risques d'une activité est la recherche des situations à risques pouvant conduire à l'événement redouté préjudiciable à sa poursuite, en utilisant des outils et des méthodes maintenant prouvées

Afin de prévenir les risques associés au stockage d'ammoniac, certain nombre de méthodologies ont été développées pour procéder à une analyse des risques en détectant les anomalies et leurs conséquences. Ces méthodologies servent à mettre en évidence toutes les sources de dangers, à identifier les risques posés par les éléments du système et leurs interactions, à anticiper des dérives et mettre en place des mesures (barrières) de sécurité pour éviter l'apparition des déviation ou pour limiter les conséquences dans le cas où cette déviation ne pourrait être corrigée. L'application des méthodes d'analyse de risque permet donc de regrouper un certain nombre de données dans le but de maintenir à tout instant l'installation en sécurité.

Dans ce chapitre nous essayons appliquer les méthodes APR (analyse préliminaire des risques) et HAZOP (HAZARD and OPERABILITY STUDY) dans études les risques liés au stockage l'ammoniac.

II. Les méthodes d'analyses des risques :

Le choix de la ou des méthodes d'analyse des risques est primordial, c'est pourquoi la société SORFERT s'appuie sur plusieurs méthodes pour analyser ses risques, nous les mentionnons :

- ❖ L'analyse préliminaire des risques (APR).
- ❖ L'analyse des modes de défaillance de leur effet (AMDE)
- ❖ L'analyse des modes de défaillance de leur effet et de leur criticité (AMDEC).
- ❖ L'analyse des risques sur schémas type HAZOP.
- ❖ L'analyse par arbres des défaillances (AdD).
- ❖ L'analyse par arbres d'évènements (AdE).
- ❖ Evaluation des risques Professional (EvRP)

- ❖ Evaluation des risques chimiques (EvRC)
- ❖ L'analyse des risques par arbres des causes et conséquences

III. Analyse préliminaire des risques (APR) :

III.1 Historique et définition :

L'Analyse Préliminaires des Risques (Dangers) a été développée au début des années 1960 dans les domaines aéronautiques et militaires. Elle est utilisée depuis dans de nombreuses autres industries. L'Union des Industries Chimiques (UIC) recommande son utilisation en France depuis le début des années 1980.

L'Analyse Préliminaire des Risques (APR) est une méthode d'usage très général couramment utilisée pour l'identification des risques au stade préliminaire de la conception d'une installation ou d'un projet. En conséquence, cette méthode ne nécessite généralement pas une connaissance approfondie et détaillée de l'installation étudiée. [95]

III.2 Les principes :

L'Analyse Préliminaire des Risques nécessite dans un premier temps d'identifier les éléments dangereux de l'installation. Ces éléments dangereux désignent le plus souvent :

- Des substances ou préparations dangereuses, que ce soit sous forme de matières premières, de produits finis, d'utilités...
- Des équipements dangereux comme, par exemple, des stockages, zones réception-expédition, réacteurs, fournitures d'utilités (chaudière...),
- Des opérations dangereuses associées au procédé.

-L'identification de ces éléments dangereux est fonction du type d'installation étudiée. L'APR peut être mise en œuvre sans ou avec l'aide de liste des risques types ou en appliquant les mots guides HAZOP.

-Il est également à noter que l'identification de ces éléments se fonde sur la description fonctionnelle réalisée avant la mise en œuvre de la méthode.

-A partir de ces éléments dangereux, l'APR vise à identifier, pour un élément dangereux, une ou plusieurs situations de danger. Dans le cadre de ce document, une situation de danger est définie comme une situation qui, si elle n'est pas maîtrisée, peut conduire à l'exposition d'enjeux à un ou plusieurs phénomènes dangereux.

-Le groupe de travail doit alors déterminer les causes et les conséquences de chacune des situations de danger identifiées puis identifier les sécurités existantes sur le système étudié. Si ces dernières sont jugées insuffisantes vis-à-vis du niveau de risque identifié dans la grille de criticité, des propositions d'amélioration doivent alors être envisagées. [95]

III.3 Déroulement :

L'utilisation d'un tableau de synthèse constitue un support pratique pour mener la réflexion et résumer les résultats de l'analyse. Pour autant, l'analyse des risques ne se limite pas à remplir coûte que coûte un tableau. Par ailleurs, ce tableau doit parfois être adapté en fonction des objectifs fixés par le groupe de travail préalablement à l'analyse. Le tableau ci-dessous est donc donné à titre d'exemple.

Tableau 6.1: Exemple de tableau de type « APR »

SYSTEME :								DATE :
N°	PRODUIT / EQUIPEMENT	EVENEMENT REDOUTE CENTRAL	EVENEMENT INITIATEUR	PHENOMENE DANGEREUX	INTENSITE - CIBLE POTENTIELLE	G0	BARRIERES DE SECURITE INDEPENDANTES	OBSERVATIONS

III.4 Limité et Avantages :

Le principal avantage de l'Analyse Préliminaire des Risques est de permettre un examen relativement rapide des situations dangereuses sur des installations. Par rapport aux autres méthodes présentées ci-après, elle apparaît comme relativement économique en termes de temps passé et ne nécessite pas un niveau de description du système étudié très détaillé. Cet avantage bien entendu à relier au fait qu'elle est généralement mise en œuvre au stade de la conception des installations.

En revanche, l'APR ne permet pas de caractériser finement l'enchaînement des événements susceptibles de conduire à un accident majeur pour des systèmes complexes.

Comme son nom l'indique, il s'agit à la base d'une méthode préliminaire d'analyse qui permet d'identifier des points critiques devant faire l'objet d'études plus détaillées. Elle permet ainsi de mettre en lumière les équipements ou installations qui peuvent nécessiter une étude plus fine menée grâce à des outils tels que l'AMDEC, l'HAZOP ou l'analyse par arbre des défaillances. Toutefois, son utilisation seule peut être jugée suffisante dans le cas d'installations simples ou lorsque le groupe de travail possède une expérience significative de ce type d'approches. [95]

IV. Application de l'analyse Préliminaire des Risques (APR) :

IV.1 Champs d'étude

IV.1.1 Fiche produits :

L'ammoniac NH_3

Est un composé chimique, de formule NH_3 (groupe générique des nitrures d'hydrogène). C'est un gaz dans les conditions de température et de pression ordinaire. Il sert à la Synthèse de nombreux autres composés dont ceux de forts tonnages utilisés comme engrais. Est produit industriellement en quantité gigantesque par le procédé Haber-Bosch à partir de l'azote et de dihydrogène (c'est un des composés le plus synthétisé au monde).

A) Stabilité et réactivité

- A la température ordinaire, le gaz ammoniac est un composé stable
- Conditions à éviter : se décompose au-dessus de $450^{\circ}C$ en azote et hydrogène.
- Matières à éviter : acides minéraux ou organiques, métaux et métalloïdes réactifs (calcium, sodium, zinc, mercure...), oxydants et peroxydes pour cause de réactions violentes et/ou explosives.

B) Risque incendie et explosion

L'ammoniac présente dans certains cas un grand risque d'explosion. Son allumage est difficile sauf qu'en présence d'une réelle source d'inflammation, donc l'explosion violente n'est possible qu'en cas de confinement ou d'amorçage énergétique. Ceci explique que les explosions violentes constatées aient concerné principalement les installations frigorifiques.

A partir de $450^{\circ}C$, l'ammoniac se décompose en donnant de l'hydrogène qui est inflammable, et de l'azote. Cette décomposition peut produire à une température plus faible en présence de métaux comme le fer. Les surpressions en cas de chaleur excessive entraînent un dégagement de gaz toxiques et inflammables.

C) Risque toxicologie

Les vapeurs d'ammoniac sont très toxiques par inhalation ou corrosives par contact, provoquent des irritations cutanées, oculaires et respiratoires. Le contact direct avec l'ammoniac liquéfié peut provoquer des engelures, des brûlures par corrosion et des lésions oculaire, jusqu'à la cécité.

D) Mesures techniques

- Entreposer les réservoirs dans un endroit bien ventilé, à température inférieure à $50^{\circ}C$.
- Entreposer à l'écart des gaz oxydants et autres oxydants.
- Les récipients seront placés à l'abri des rayons solaires, de la chaleur et des produits susceptibles de

réagir vivement avec l'ammoniac.

- le sol des locaux sera imperméable et formera une cuvette de rétention afin qu'en cas de déversement accidentel, les solutions ne puissent se répandre au dehors.

- Mettre à la terre les réservoirs et prévoir un appareillage électrique étanche.

- Ne pas fumer.

IV.1.2 Fiche procédé (voir chapitre 5)

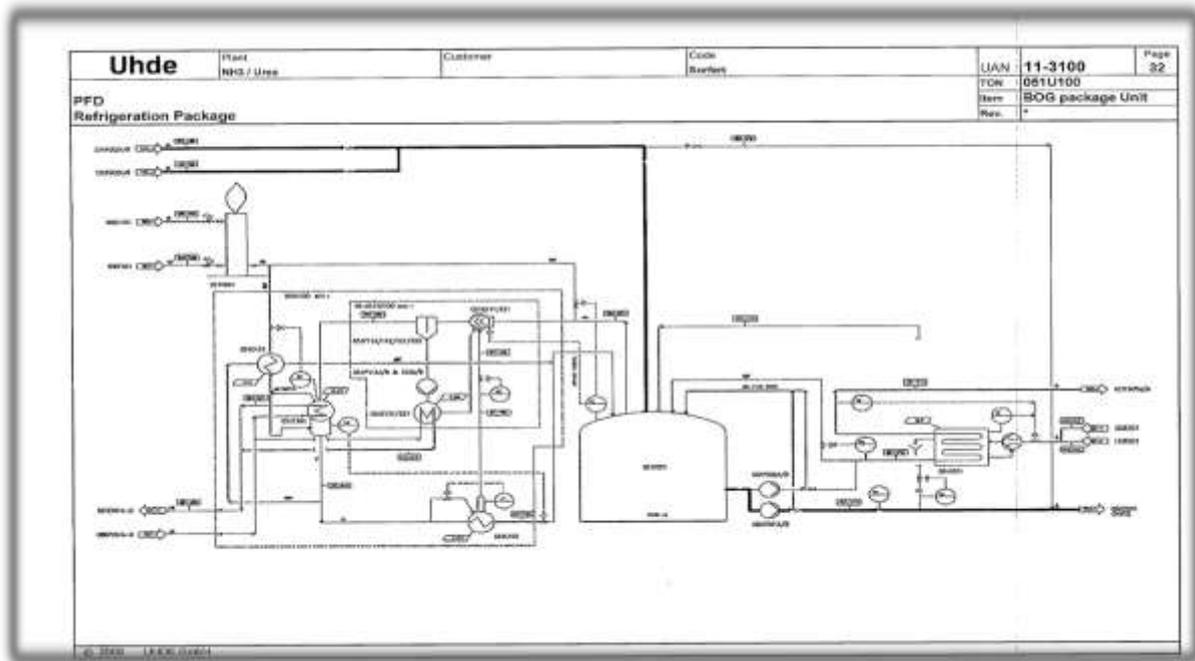


Figure 6.1 : représentations schématiques du système de réfrigération

IV.2 Les différents risques relatifs au procédé de réfrigération d'ammoniac :

IV.2.1 Risque chimique :

Les principales causes de risque chimique dans l'unité de stockage d'ammoniac sont :

- la mise à l'atmosphère des produits dangereux au cours de démarrage, déclenchement des soupapes, éclatement de la case vide ou de fissures sur des équipements contenant de l'ammoniac.
- Émanation ou fuite accidentel d'ammoniac.

IV.2.2 Risque d'inflammabilité :

L'ammoniac brûle très difficilement dans l'air sans l'aide d'un hydrocarbure ou d'un catalyseur. Dans certaines conditions, il y a danger d'explosion en cas de confinement ou d'amorçage énergétique.

IV.2.3 Risque toxicologie :

L'ammoniac est un produit irritant et corrosif pour la peau, les voies respiratoires et il provoque des brûlures oculaires, dommages cornéens pour les yeux.

IV.2.4 Risque pression/vapeur :

Le risque pression/vapeur est tout danger d'éclatement de caractère éruptif, déflagrant ou explosif. Dans le complexe, on localise généralement les causes liées aux risques pressions au niveau de tous les équipements et appareils soumis à des pressions internes supérieures à 4 bars et à des températures supérieures à (50°C).

Les risques pressions peuvent, selon que l'équipement contient un produit ou un mélange explosible soumis à une pression, résultant ou dégénérant lors d'une :

- Rupture ou ouverture brusque d'une vanne de purge, d'un événement.
- fuite accidentelle due à une détérioration de joint.
- fissure sur un équipement donné.

IV.2.5 Risque incendie /explosion :

Les principales causes d'incendie au niveau du complexe sont

- Les travaux à feu nu lors des opérations de maintenance.
- Les courts circuits et les échauffements anormaux des appareils électriques.
- L'électricité statique.
- Défaillance des équipements.
- Erreurs humaines (non-respect des procédures de travail, absence au poste de travail, distraction).
- déversement accidentel des différents produits contenus dans les équipements.

IV.2.6 Risque corrosion :

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. Autrement dit, c'est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement.

On peut citer comme conséquences de la corrosion sur les installations :

-fuites : se manifestent aux fonds et provoquent des déversements engendrant des pertes considérables de produits dans l'atmosphère, le sol et/ou la mer.

-arrêt non programmé : la corrosion des fonds des bacs de stockage d'ammoniac peut provoquer un arrêt inattendu.

-défaillance d'équipements sous pression.

IV.2.7 Risque électrique :

Le risque électrique se produit généralement au niveau des machines électriques tel que les pompes, des compresseurs (les accouplements et les supports métallique) qui leurs sont proches. Les deux causes principales de risque électrique sont :

-le contact accidentel avec une ligne électrique sous tension. Le cas le plus fréquente est celui de contact avec une « masse » mise accidentellement sous tension par suite d'un défaut d'isolement.

-lors d'un défaut d'isolement, un courant de fuite s'établit entre l'enveloppe d'un appareil, la carcasse d'un moteur.

IV.3 Les mesure de prévention

IV.3.1 Prévention des risques chimiques :

Pour prévenir le risque chimique li faut :

-connaître les risques associés à tous produits existants au poste de travail (lire les étiquettes et les FDS)

-le port des équipements de protection individuelle conformes à la réglementation est nécessaire.

IV.3.2 Prévention des risques pression

-les installations doivent être munies de soupapes de sûreté, des monomètres, de clapets, de éviter que les installations se vident.

-les soupapes de sûreté doivent être tarées à une pression légèrement supérieur à la pression maximale de service.

-les manomètres et les appareils de niveau doivent être bien étalonnés.

-les installations doivent être munies de soupapes de sûreté, des monomètres, de clapets, de éviter que les installations se vident.

-les soupapes de sûreté doivent être tarées à une pression légèrement supérieur à la pression maximale de service.

-les manomètres et les appareils de niveau doivent être bien étalonnés.

IV.3.3 Prévention des risques incendie/explosion :

Pour la lutte contre ces risques au niveau du complexe, plusieurs techniques sont utilisées dans le cadre de prévention :

-inertie des espaces confinés avant tous travaux.

-supprimer les sources d'inflammations.

-contrôle de la température des produits inflammables.

-vérifier régulièrement les indicateurs de température et de pression.

En cas d'incendie, seules les personnes autorisées à combattre l'incendie doivent être présentes.

Les autres doivent évacuer les lieux en respectant les consignes de sécurité.

IV.3.4 Prévention du risque corrosion :

À cause de forte humidité au niveau de l'usine SORFERT et l'effet corrosif de l'ammoniac, le problème de corrosion devient inévitable. Il faut donc employer un matériel adéquat (acier en charbon) pour chaque appareil, peindre régulièrement les équipements et respecter leurs durées de vie.

IV.3.5 Prévention du risque toxicologique :

Les règles suivantes doivent être appliquées afin d'assurer un maximum niveau de prévention

Des risques toxiques :

- maintenir le port des EPI (équipements de protection individuels).
- respecter la VLE (Valeur moyenne d'exposition).
- suivi médical et les visites périodiques.

En cas d'inhalation :

- faire respirer de l'air frais et consulter le médecin de travail.
- sortir de l'atmosphère contaminée.
- assurer la liberté des voies aériennes.
- en cas de détresse respiratoire, transfert médicalisé immédiat à l'hôpital.
- en cas de crise d'asthme ou de gêne respiratoire prolongée, consultation médicale et/ou hospitalisation.
- la survenue de l'œdème aigu pulmonaire retardé peut être prévenue par un repos strict durant les 24 heures suivant l'inhalation

En cas de contact avec la peau :

Provoque des brûlures. Laver abondamment à l'eau. Tamponner au polyéthylène glycol 400 enlevé immédiatement tout vêtement souillé.

En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau durant 10 minutes au moins, en maintenant les paupières bien écartées. Consulter immédiatement un ophtalmologiste.

En cas d'ingestion :

Faire boire beaucoup d'eau, ne pas tenter de faire vomir (danger de perforation). Consulter immédiatement un médecin.

V. L'environnement comme facteur à protéger :

Le stockage est la principale cause de pollution d'air, à cause des vapeurs d'ammoniac qui émettent en grande quantité dans l'atmosphère. Cependant la conception des bacs dont le dégazage est envoyée à une torche, qui va brûler les gaz résiduels et excédentaires, pour des raisons de sécurité. Mais la combustion d'ammoniac donne de l'oxyde d'azote directement dans l'atmosphère. Même les fuites d'ammoniac liquide peuvent être à l'origine d'un effet toxique pour le milieu naturel par la contamination de milieu aquatique, la faune et la flore et peuvent aller jusqu'à les nappes phréatiques.

Les rejets à partir d'un récipient sous pression (rejet à partir de la phase gazeuse): à cause de sa volatilité significative (constante de Henry 1,6 10³ atm.m³/mole), l'ammoniac gazeux s'étalera sur la surface de l'eau ou du sol et formera d'abord une bouffée de vapeurs. L'ammoniac gazeux se comportera dans l'air comme un gaz lourd, malgré sa densité relative de 0,6. Ceci s'explique par la formation d'un aérosol, constitué de liquide ou de gouttelettes à basse température en suspension dans un milieu gazeux. Le panache gazeux, sous l'influence des conditions environnementales, s'élèvera tout en se déplaçant sous le vent.

Le Jet d'ammoniac diphasique (gaz et liquide) à partir d'un récipient sous pression (rejet à partir de la phase liquide): production d'un gaz et d'un aérosol, sous forme d'un panache blanc, froid et plus lourd que l'air. Il se comporte comme un gaz lourd et peut parcourir plusieurs centaines de mètres au ras du sol. Si la source de la fuite est stoppée, la dissipation de l'aérosol est totale après quelques minutes. Le nuage d'ammoniac est relativement froid et condense la vapeur d'eau rencontrée sur la trajectoire jusqu'à ce que le panache soit réchauffé par dilution avec l'air ambiant. Le nuage se déplace à la vitesse du vent et après vaporisation

complète, le gaz devient plus léger que l'air et se disperse.

- Evaporation d'une flaque d'ammoniac liquide (selon les conditions de la fuite): l'ammoniac est dépressurisé à la pression atmosphérique et à une température inférieure ou égale à -33°C, et entraîne un refroidissement du support (sol,...). L'évaporation initialement importante dévient progressivement faible. Un sol poreux sec absorbe l'ammoniac liquide sans émission de gaz. Il ne faut pas arroser une flaque d'ammoniac, la chaleur apportée par l'eau et la dissolution provoque une évaporation importante.

- Fuite d'ammoniac liquide à partir d'un stockage cryogénique: le comportement du produit est identique au cas précédent, la dépressurisation, lors de l'écoulement par la brèche, est faible et le plus souvent une proportion négligeable de l'ammoniac s'échappe par la brèche est transformée en aérosols.

- La dissolution de l'ammoniac gazeux dans l'eau s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

- Le chauffage du récipient provoque une augmentation de pression avec risque d'éclatement et libération immédiate d'un nuage de vapeur toxique.

- La dépressurisation rapide d'une capacité peut présenter un danger lié à l'onde de souffle.

- Par combustion, l'ammoniac peut dégager des fumées toxiques ou irritantes.

- Le contact direct de l'ammoniac liquéfié provoque des gelures et de graves lésions oculaires.

- Les bouteilles de gaz brisées peuvent s'autopropulser violemment.

L'ammoniac gazeux liquéfié attaque rapidement le cuivre, le zinc, l'argent et l'étain ainsi que de nombreux alliages, particulièrement ceux qui contiennent du cuivre. Il agit également sur l'or, l'argent et le mercure en donnant des composés explosifs.

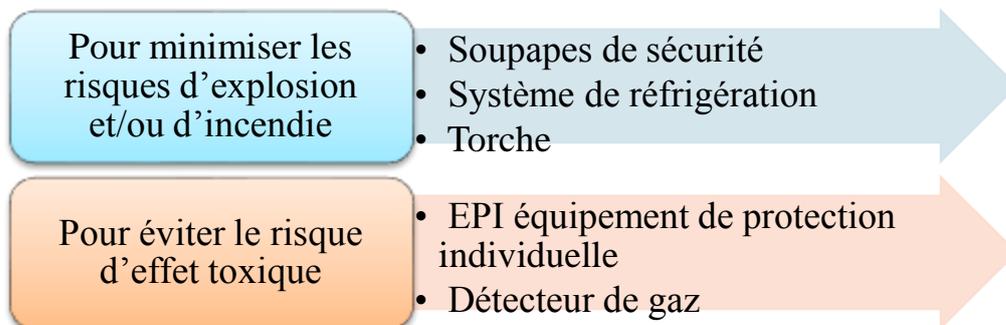
Tableau 6.2 : Analyse APR de la section de stockage d'ammoniac de l'usine SORFERT

Activité	Risques	Cause	Conséquence	Pi	Gi	Ri	Prévention	Pf	Protection	Gf	Rf	Scenario résiduel
Stockage d'ammoniac	Explosion	Elévation de température à l'intérieur du bac due à l'énergie de pompage au cours du remplissage	Augmentation de la pression et de température à l'intérieur du bac	4	5	20	-Vérification permanente des thermomètres	3	-Système lance monitor automatique -Système ESD	3	9	Scenario A : Explosion du bac d'ammoniac avec un risque d'effet dominant sur toute la zone
		Augmentation de la pression à l'intérieur du bac (retour du vapeur venant de l'ammoniac au cours du chargement en plus de gaz qui se trouve déjà à l'intérieur du bac)		4	5	20	-Mise en service des trois compresseurs -La torche	1	-Déversoir à mousse Système de réfrigération	3	3	
		Défaillance du système de réfrigération		3	5	15	Maintenance périodique de tous les équipements du système de réfrigération	3	Trois thermomètres, extincteurs, bouches d'incendie équipées, hydrants et lances d'incendie	3	9	
	Fuite d'ammoniac (intoxication)	Corrosion	Risque d'effet toxique pour le personnel et pour le milieu naturel	3	5	15	-Détecteur de gaz-Système de réfrigération-Formation du personnel -Un système d'arrêt de production d'urgence-Vérification périodique de l'état des équipements et détection des fuites	1	-Equipement de protection individuelle : Appareils respiratoires autonomes, masques spécial pour l'ammoniac, lunette adéquat, gants ...	4	4	Scenario B : Risque d'effet toxique, contamination de la faune et la flore Intoxication des travailleurs Propagation d'ammoniac aux riverains Contamination du milieu aquatique Contamination des nappes phréatiques
		Ouverture des soupapes du bac vers l'atmosphère		2	5	10		1		3	3	
		Mal étanchéité, détérioration de joint		4	4	16		2		2	4	
		Phénomène de fatigue (fragilité d'une partie)		3	5	15		2		5	10	
		Fissure d'une pipe d'ammoniac		4	4	16		2		3	6	
	Incendie	Travaux à feu nu lors des opérations de maintenance	Incendie générale dans la zone de stockage	5	5	25	-Permis a chaud-Consignes de sécurités	3	Détecteur de feu, bouches d'incendie équipées, hydrants, lances d'incendie et extincteurs a CO ₂	3	9	Scenario C : Incendie avec un risque d'effet dominant sur toute la zone de stockage
		Court-circuit électrique, électricité statique		4	5	20	-Mise à la terre électrique adapté, avec contrôle périodique -Equipement adapté, avec contrôle périodique	2		4	8	

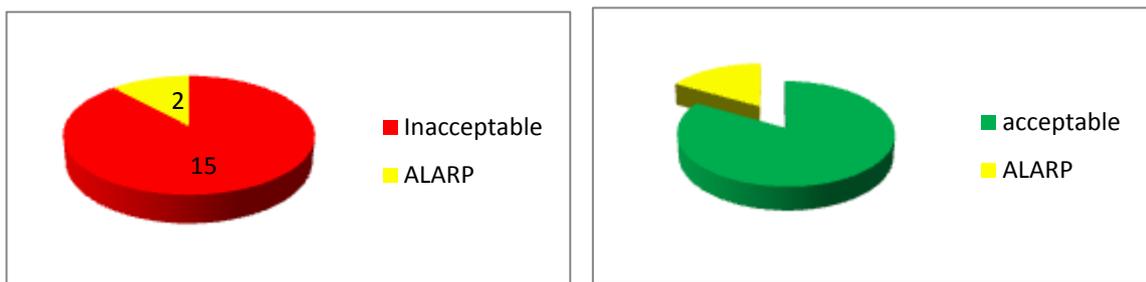
VI. Conclusions tirées de l'analyse APR de la section de stockage d'ammoniac

Cette étude nous a permis de faire une analyse exhaustive sur les risques et dangers relatifs au bac de stockage d'ammoniac et aux différentes étapes du procédé de réfrigération, par l'application de la méthode APR, à travers laquelle on a réussi à :

- ✓ Identifier les principaux risques (explosion, incendie, intoxication)
- ✓ Hiérarchiser d'une façon générale les causes ainsi les conséquences possibles (l'APR n'est pas destinée à entrer dans les détails mais plutôt à mettre rapidement en évidence les gros problèmes susceptibles d'être rencontrés sur le système étudié).
- ✓ Identifier les éléments importants pour la sécurité (EIPS) : Afin de maintenir les niveaux des risques résiduels (probabilité d'occurrence et gravité) illustrés dans le tableau récapitulatif de la méthode APR, nous avons constaté que la présence de ces EIPS est strictement indispensable. C'est-à-dire l'absence de l'un de ces EIPS conduit directement aux évènements redoutés.(soupapes de sécurité, système de réfrigération,Torche).



Ces risques cités ont pour origines possibles des défaillances matérielles, des erreurs opératoires, des agressions externes, ou encore des changements des conditions atmosphériques.



VII. La méthode HAZOP :

VII.1 L'objectif :

La méthode HAZOP s'intègre dans une démarche d'amélioration de la sécurité et des procédés pour une installation existante ou en projet, avec ses avantages :

- Réalisation de l'étude au sein d'un groupe de travail rassemblant différents métiers : sécurité, ingénierie, exploitation, maintenance...

- Méthode d'analyse systématique liée aux installations avec circuits fluides
- Contribution au respect des normes en matière de sécurité. [96]

VII.2 Principes généraux de la méthode HAZOP :

- Définition, cadre d'application, historique de la méthode
- Notion de risques et d'opérabilité [97]

VII.3 Déroulement [96]

- ❖ Préparation de l'étude
- ❖ Constitution et conduite du groupe de travail
- ❖ Suivi des recommandations du groupe de travail

VII.4 Les avantages et les limites :

L'HAZOP est un outil particulièrement efficace pour les systèmes thermo- hydrauliques. Cette méthode présente un caractère systématique et méthodique. Considérant, de plus, simplement les dérives de paramètres de fonctionnement du système.

En revanche, l'HAZOP ne permet pas dans sa version classique d'analyser les évènements résultant de la combinaison simultanée de plusieurs défaillances.

Par ailleurs, il est parfois difficile d'affecter un mot clé à une portion bien délimitée du système à étudier. Cela complique singulièrement l'identification exhaustive des causes potentielles d'une dérive. En effet, les systèmes étudiés sont souvent composés de parties interconnectées si bien qu'une dérive survenant dans une ligne ou maille peut avoir des conséquences ou à l'inverse des causes dans une maille voisine et inversement. Bien entendu, il est possible a priori de reporter les implications d'une dérive d'une partie à une autre du système. Toutefois, cette tâche peut rapidement s'avérer complexe. [95]

Tableau 6.3 : Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du « Pression »

PID n° :SO-UD
M804,00007

HAZOP-Bac du stockage d'ammoniac (051T001)

Dérive		Causes	Conséquences	Cotation potentielle			Barrières de sécurité existante	Cotation résiduelle			Recommandations
Paramètre	Mot-clé			Pp	Gp	Rp		Pr	Gr	Rr	
Pression	Plus de	Défaillance des soupapes (PSV) (ne s'ouvre pas)	Augmentation de la pression à l'intérieur du bac (risque d'explosion)	4	E	III	- (PV051003A) commandant la vanne contrôleuse et régulatrice de pression PRCV (vers torche) - Torche 051V001 - Système de réfrigération	1	E	II	- Vérification périodique des soupapes
		- Retour de vapeur venant de l'ammoniaquier au cours du chargement en plus du gaz qui se trouve déjà à l'intérieur du bac	- Augmentation de la température et de la phase vapeur à l'intérieur du bac (risque de déchirure du bac)	5	D	III	- RV 051 (soupape de sécurité) - Système de réfrigération - Torche 051V001 - Thermomètres - Détecteurs	1	C	II	- Faire dévier le retour vapeur venant de l'ammoniaquier directement vers le circuit de réfrigération
		- Vanne bloquée fermée (servant à décharger l'ammoniac vapeur vers la torche 051V001)	- Augmentation de la pression à l'intérieur du bac - Crachement des soupapes (vers l'atmosphère)	4	C	II	- soupape de sécurité (RV051003A/RV051004A/RV051005A) - Système de réfrigération - Maintenance des vannes - by-passée	1	B	I	- Collecter les soupapes vers torche - Vérification périodique des vannes
		- Pas de réfrigération (panne dans le système de réfrigération)	- Augmentation de la température et de la phase vapeur à l'intérieur du bac (risque de déchirure du bac) - Crachement des soupapes (directement vers l'atmosphère)	4	C	II	RV051003A/RV051004A/RV051005A) - PAH - 051V001 - Maintenance des machines.	1	B	I	- Vérification périodique des compresseurs - substituer ou renforcer les pompes électriques par d'autres Motopompes
	Moins de	- compresseurs ne s'arrêtent pas (excès de mise à froid)	- Diminution de la pression (risque de collapse)	1	C	II	RV051003A/RV051004A/RV051005A) - ESD	1	B	I	- Maintenance périodique des compresseurs

Tableau 6.4 : Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du «Température»										PID n° :SO-UD-M804,00007		
HAZOP-Bac du stockage d'ammoniac (051T001)												
Section : Unité de stockage (U051)												
Dérive		Causes	Conséquences	Cotation potentielle			Barrières de sécurité existante	Cotation résiduelle			Recommandations	
Paramètre	Mot-clé			Pp	Gp	Rp		Pr	Gr	Rr		
Température	Plus de	-Défaillance des (Th) instruments d'indication de la température (information erronée)	-Augmentation de la phase vapeur dans le bac -Elévation de la pression à l'intérieur du bac	4	D	III	-PRC / PRCV -RV051003A/RV051004A/RV051005A) -PAH -Système de réfrigération -Rideau d'eau-incendie	1	B	I	-Maintenance régulière des instruments d'indication	
		-Retour vapeur (chaud) venant de l'ammoniaquier au cours du chargement		5	D	III		2	C	I	-Faire dévier le retour vapeur venant de l'ammoniaquier directement vers le circuit de réfrigération	
		-Rayonnement thermique externes		2	D	II		1	B	I	-Réparer les parties mal calorifugées	
		-Energie de pompage au cours du remplissage du bac		5	D	III		2	C	II	-Adoucir l'ouverture des vannes	
		-Flash produit par le retour liquide en provenance du groupe de réfrigération même		5	D	III		- PRC / PRCV -RV051003A/RV051004A/RV051005A) - PAH -Système de réfrigération - Système déluge -Thermomètres	2	B	II	- Adoucir l'ouverture des vannes
		-Variation de pression dans le bac		3	D	III			1	C	II	-Refroidir le bac régulièrement
	Moins de	Sans conséquence										

Tableau 6.5: Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du «Niveau »										PID n° :SO-UD-M804,00007	
HAZOP-Bac du stockage d'ammoniac (051T001)											
Dérive		Causes	Conséquences	Cotation potentielle			Barrières de sécurité existante	Cotation résiduelle			Recommandations
Paramètre	Mot-clé			Pp	Gp	Rp		Pr	Gr	Rr	
Niveau	Plus de	-Production et transfert (bac à bac)	-Elévation de niveau (augmentation de la pression)	4	D	III	-détecteur de niveau -LAH -Système de réfrigération	1	C	II	Obligation d'installation une cuvette de rétention et la mise en place des détecteurs liquides au fond de la cuvette
		-Panne des instruments d'indication de niveau	-Information erronée (débordement du bac)	3	D	III	-Système de mousse -Détecteur liquide	2	C	II	Respecter la durée de vie et la vérification régulière de ces instruments de sécurité
	Moins de	-Défaillance de contrôleur enregistreur de pression local PRC	-Risque de collapse	4	D	III	-Détecteur de niveau -LAL - RV051003A/RV051004A/RV051005A)	1	B	I	Maintenance régulière des instruments de contrôle
		-Forte consommation par les autres unités	-Diminution de niveau (abaissement de la pression)	4	C	III	- Détecteur de niveau -LAL - RV051003A/RV051004A/RV051005A)	1	B	I	Arrêter la production d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium
		-Plus expédition vers l'ammoniac et faible débit d'alimentation	-Diminution de niveau (abaissement de la pression)	4	C	III	-Détecteur de niveau -LAL - RV051003A/RV051004A/RV051005A)	1	B	I	Arrêter la production d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium
	Pas de	-Unités en arrêt	Sans conséquences								

Tableau 6.6: Analyse HAZOP sur le bac de stockage d'ammoniac (051T001) relatif au paramètre du « Débit »

PID n° :SO-UD-M804,00007

HAZOP-Bac du stockage d'ammoniac (051T001)

Dérive		Causes	Conséquences	Cotation potentielle			Barrières de sécurité existante	Cotation résiduelle			Recommandations	
Paramètre	Mot-clé			Pp	Gp	Rp		Pr	Gr	Rr		
Débit	Débit d'alimentation de bac en ammoniac liquide	Plus de	-production plus transfert (bac à bac)	- Risque de détruire les vannes -Elévation de température à l'intérieur du bac -Elévation de niveau et de pression à l'intérieur du bac (risque débordement ou déchirure du bac)	5	D	II	-PRCV - RV051003A/RV051004A/RV051005A) - détecteur de niveau -LAL -Système de mousse	1	B	I	-vérification périodique de PRC et PRCV
		Moins de	Sans conséquence									
		Pas de	Sans conséquence									
	Débit de gaz (du bac vers le circuit de réfrigération)	Plus de	-Retour Vapeur venant de l'ammoniaquier au cours du chargement	- Augmentation de la température à l'intérieur du bac	5	C	III	- RV051003A/RV051004A/RV051005A) - Système de réfrigération - Système déluge - Thermomètres	1	B	I	- Faire dévier le retour vapeur venant de l'ammoniaquier directement vers le circuit de réfrigération
			- Elévation de température à l'intérieur du bac (augmentation de la phase vapeur à l'intérieur du bac)	- Augmentation de la pression à l'intérieur du bac	4	C	III	- RV051003A/RV051004A/RV051005A) -PRC/PRCV - Système de réfrigération - Système déluge	1	B	I	- Mise en service des (03) compresseurs
		Moins de	Sans conséquence									
	Pas de	conséquence										

VIII. Conclusion relative à l'analyse HAZOP

L'étude HAZOP n'est pas seulement un outil précieux pour la conception et le développement de nouveaux systèmes d'exploitation. Elle peut également être utilisée pour l'examen des dangers et des problèmes potentiels liés à différents états de l'exploitation d'un système donné (démarrage, attente, fonctionnement normal, arrêt normal, arrêt d'urgence, etc.).

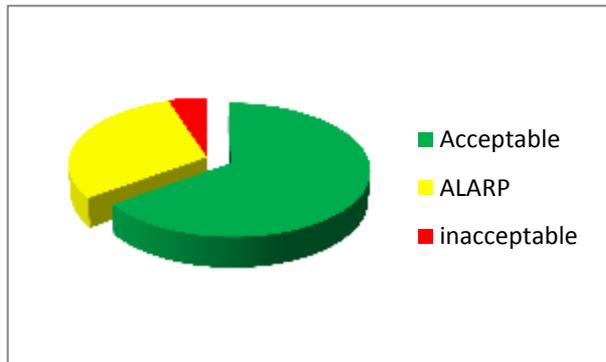
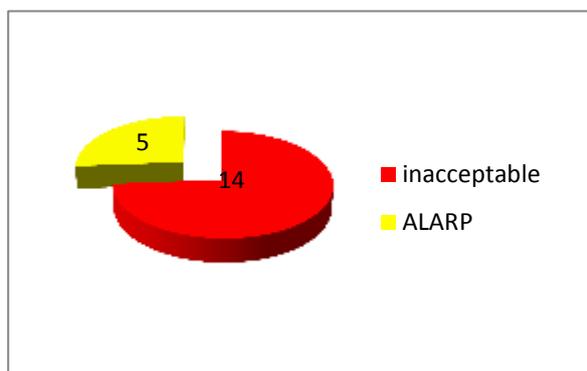
Pour chaque déviation du paramètre, on a identifié les causes possibles, évalué les conséquences résultantes immédiates ou retardées et noté la sécurité existante en assurant la protection de la zone de stockage d'ammoniac.

Les dérives des paramètres retenus ont pour causes possibles des défaillances matérielles, des erreurs opératoires, des agressions externes ou encore des changements des conditions atmosphériques.

Les conséquences résultantes peuvent influencer sur la sécurité du bac de stockage d'ammoniac ou les autres installations, peuvent également conduire à un phénomène dangereux tel que débordement du bac, incendie et voir même une explosion due à une déviation des paramètres de stockage (élévation de la température ou de la pression).

Afin de lutter contre les fuites et les déversements des bacs et d'autres éléments tels que la cuvette de rétention, sont nécessaires pour la sécurité, leurs absence présente une menace réelle pour le personnel (intoxication, brûlure...) et pour l'environnement (contamination du sol, milieu aquatique, nappes phréatiques, faune et la flore...).

De plus, lorsqu'un élément mettant pour garantir la sécurité telle que la soupape d'un bac, s'ouvre sans être collectée (directement vers l'atmosphère).



Conclusion générale

Conclusion générale :

Connaître les risques liés à la production d'ammoniac été l'objet de notre étude, il était donc clair de le connaître et d'en apporter un premier regard, qui s'incarne au cours du travail théorique. Et connaître ses effets les plus importants. Nous avons également vu un plan qui doit être traité avec l'ammoniac comme la prévention, l'intervention et la présentation Information à ce sujet pour les travailleurs.

Suite la gravité des risques liés au stockage d'ammoniac (explosions, incendies, effets toxique) et les retours d'expériences, il importe de mettre en œuvre des moyens de prévention que nécessite la protection efficace des bacs de stockage. Mais malgré toutes les mesures de prévention prises, Un accident quelques soit sa nature peut entraîner des effets fâcheuses sur le plan social (humain), économique (équipements, installations) et pour l'environnement (par la contamination du sol, la faune et la flore, milieu aquatique, nappes phréatique...), qui sont exposés aux différents risques et engendrant de graves conséquences allant de blessure simple jusqu'à des catastrophes énormes.

Notre objectif à l'origine de ce travail était d'étudier les risques liés à la production d'ammoniac sur l'homme et l'environnement, et nous avons consacré notre étude aux réservoirs d'ammoniac en profitant de l'étude et de l'expérience de certains ouvriers de SORFERT.

Nous avons étudié dans ce travail l'analyse préliminaire des risques (APR) qui peuvent être présentée dans le bac de stockage de l'ammoniac. Nous constatons que l'Explosion du bac de stockage et la propagation d'un nuage de vapeur toxique et inflammable représente un niveau de risque plus élevé. Grâce à laquelle nous avons pu identifier les éléments de la mission de sécurité afin de réduire les niveaux de danger potentiel Ensuite nous avons effectué l'analyse par la méthode HAZOP qui nous a montré que :

D'identifier les risques de nature technique liée aux différents paramètres clés (température, débit, pression, niveau) dont l'enchaînement peut conduire à des événements non souhaités.

Détermination des causes et des conséquences des perturbations susceptibles de survenir au cours de l'exploitation du bac de stockage, ce qui permet en fait, une analyse de l'intégrité opérationnelle du système étudié. L'examen de la probabilité d'occurrence et l'évaluation de la gravité des conséquences

Bibliographies

Bibliographies

- [01] Maxwell G. R. (2004) Synthetic nitrogen products: A practical guide to the products and processes. Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 432 p.
- [02] Thomas G. & Parks G. U. S. Department of Energy. Hydrogen and Fuel Cells Program (2006) Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy. U. S. Department of the Energy Freedom CAR & Fuel Partnership, Washington DC, USA. 23 p
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3_paper.pdf (visité le 24 juillet 2014).
- [03] Lehninger A. L., Nelson D. L. & Cox M. M. (1993) Principles of biochemistry. 2nd ed. Worth Publishers, New York, NY, USA, 1090 p.
- [04] Raven P. H., Evert R. F. & Eichhorn S. E. (1999) Biology of plants. 6 th ed. Freeman and Company/Worth Publishers, New York, NY, USA, 944 p.
- [05]<https://googleweblight.com/sp?u=https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/ammoniac>
- [06] M.Bouvet, phtalocyanines et Naphtalocyanines radicalaires :Semi-conducteurs moléculaires intrinsèques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI),1992.
- [07] M.J.Cook,I.Chambrier, The Porphyrin Handbook :Phthalocyanines :properties and materiales, K.M. Kadish,K.M. Smith, R.Guiard (Eds),San Diego, Vol 17,37-127, 2003.
- [08] Docx.word histoire d'ammoniac.
- [09] EUROPE CHMICALES AGENCY(ECHA),2017.
- [10] Loubet, Modélisation du dépôt sec d'ammoniac atmosphérique à proximité des sources, thèse de doctorat, université Paul Sabatier(Toulouse III),2000.
- [11] H.H.Siisler,Encyclopedia of Inorganic Chemistry:Nitrogen Inorganic Chemistry,R.B.King(Ed),Chichester,Vol.5,1992.
- [12] site web: société Chimique de France,<http://www.societechimiquedefrance.fr>
- [13] L.E.Apodaca.U.S.Geological survey,Mineral Commodity Summaries,January 2011.
- [14]R.Perrin,J.P.Scharff,Chimie industrielle,2eme ed,Dunod,Paris,2002.
- [15] inrs,Base de donné FICHES TOXICOLOGIQUES,www.inrs.fr/fichetox

Bibliographies

[16] <https://googleweblight.com/sp?u=https://fr.m.wikipedia.org/wiki/Ammoniac&grqid=bTNmoYKA&hl=ar-DZ04>

[17] <https://googleweblight.com/sp?u=http://www.physique-ematiere.com/ammoniac>

[18] S.Ali cherif.A. Djelloul.procede de sysnthese de L'ammoniac au niveau de complexe petrochimique-SORFERT-,mémoire pour obtention du diplôme de Master,filière : industries pétrochimiques,spécialité : pétrochimie,P 4-5 ,27/06/2018.

[19] <https://googleweblight.com/sp?u=https://www.centreatipoisons.be/produits-m-nagers/ammoniac-et-solutions-d-ammoniaque%23>

[20] Fiche de données de sécurité Ammoniac 3.8- PanGas,<https://www.pangas.ch>.(date dernière révision 24/04/2020)

[21] institut national de santé publique du Québec (INSPQ). Guide toxicologique pour les urgences en environnementales, SECTION B-4,les irritations pulmonaires :Ammoniac chlore ,http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/786_GTUSE_SectionB-4.pdf

[22] Ammoniac. Fiche de données de sécurité. Air Liquide, 201.

[23] Yadav JS, Kaushik VK - Genotoxic effect of ammonia exposure on workers in a fertility factory. Indian J Exp Biol. 1997 ; 35(5) :487-492.

[24] document interne de l'usine SORFERT (Présentation du complexe SORFERT).

[25] inrs, fiche toxicologique n°16, ammoniac et solutions aqueuses 4-5,juin 2021.
www.inrs.fr/fichetox

[26] Ballal SG, Ali BA, Albar AA, Ahmed HO, al-Hasan AY - Bronchial asthma in two chemical fertilizer producing factories in eastern Saudi Arabia. Int J Tuberc Lung Dis. 1998 Apr ;2(4) :330-5.

[27] Ali BA, Ahmed HO, Ballal SG, Albar AA - Pulmonary function of workers exposed to ammonia : a study in the Eastern Province of Saudi Arabia. Int J Occup Environ Health. 2001 Jan-Mar ;7(1) :19-22. doi : 10.1179/107735201800339669.

[28] Neghab M, Mirzaei A, Kargar Shouroki F, Jahangiri M, Zare M, Yousefinejad S - Ventilatory disorders associated with occupational inhalation exposure to nitrogen trihydride (ammonia). Ind Health. 2018 Oct 3 ;56(5) :427-435. doi : 10.2486/indhealth.2018-0014.

Bibliographies

- [29] Holness DL, Purdham JT, Nethercott JR - Acute and chronic respiratory effects of occupational exposure to ammonia. *Am Ind Hyg Assoc J.* 1989 Dec ;50(12) :646-50. doi : 10.1080/15298668991375308.
- [30] Brautbar N, Wu MP, Richter ED - Chronic ammonia inhalation and interstitial pulmonary fibrosis : a case report and review of the literature. *Arch Environ Health.* 2003 Sep; 58(9):592-6.
- [31] Arif AA, Delclos GL - Association between cleaning-related chemicals and work-related asthma and asthma symptoms among healthcare professionals. *Occup Environ Med.* 2012 ;69(1) :35-40. doi : 10.1136/oem.2011.064865.
- [32] Dumas O, Kauffmann F et Le Moual N - Asthme et expositions aux produits de nettoyage. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement.* 2013 ; 74. 117–129. 10.1016/j.admp.2012.12.014.
- [33] Testud F - Toxicologie médicale professionnelle et environnementale. 5 édition. Paris : Éditions 5ème ESKA ; 2018.
- [34] Morris G.E. - Urticarial following exposure to ammonia fumes. *Arch. Ind. Health ;* 1956:13(5) :480.
- [35] Heil, G. et W. Diemont. 1983. Raised nutrient levels change heathland into grassland, *Vegetation* 53: 113-120.
- [36] Schjoerring, J., S. Husted et M. Poulsen. 1998. Soil–plant–atmosphere ammonia exchange associated with *Calluna vulgaris* and *Deschampsia flexuosa*, *Atmos. Environ.* 32: 507-512.
- [37] Boxman, A., H. van Dijk, A. Houdijk et J. Roelofs. 1988. « Critical loads for nitrogen with special emphasis on ammonium ». In : J. Nilsson et P. Grennfelt (éd.), *Critical loads for sulphur and nitrogen: report from a workshop held in Skokloster, Sweden, March 19–24, 1988*, Conseil des ministres des pays nordiques, Copenhagen (Miljo Report 1988:15). *Vegetation* 53: 113-120.
- [38] Aber, J.D., K.J. Nadelhoffer, P. Steudler et J.M. Melillo. 1989. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems, *BioScience* 39: 378-386.

- [39] Bobbink, R., D. Boxman, E. Fremstad, G. Heil, A. Houdijk et J. Roelofs. 1992. « Critical loads for nitrogen eutrophication of terrestrial and wetland ecosystems based upon changes in vegetation and fauna ». In : P. Grennfelt et E. Thornelof (éd.), *Critical loads for nitrogen— a workshop report*, Conseil des ministres des pays nordiques, Copenhague (Danemark), p. 111-159 (rapport NORD 1992:41).
- [40] Schuurkes, J., I. Heck, P. Heslen, R. Leuven, J. Roelofs et H.C. Martin (éd.). 1986. « Effects of sulphuric acid and acidifying ammonium deposition on water quality and vegetation of simulated soft water ecosystems ». In : *Délibérations sur le Symposium international sur les précipitations acides, Muskoka (Ontario), du 15 au 20 septembre 1985*, *Water Air Soil Pollut.* 31: 1-2.
- [41] Przytocka-Jusiak, M. 1976. Growth and survival of *Chlorella vulgaris* in high concentrations of nitrogen, *Acta Microbiol. Pol.* 25(3): 185-197 [cité dans OMS, 1986].
- [42] Abeliovich, A. et Y. Azov. 1976. Toxicity of ammonia to algae in sewage oxidation ponds, *Appl. Environ. Microbiol.* 31(6): 801-806 [cité dans U.S. EPA, 1985].
- [43] Grindley, J. 1946. Toxicity to rainbow trout and minnows of some substances known to be present in waste water discharged to rivers, *Ann. Appl. Biol.* 33(1): 103-112.
- [44] Downing, K. et J. Merckens. 1955. The influence of dissolved oxygen concentrations on the toxicity of un-ionized ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson), *Ann. Appl. Biol.* 43(2): 243-246.
- [45] Lloyd, R. et D. Herbert. 1960. The influence of carbon dioxide on the toxicity of un-ionized ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson). *Ann. Appl. Biol.* 48(2): 399-404.
- [46] Ball, I. 1967. The relative susceptibilities of some species of fresh-water fish to poisons —I. Ammonia, *Water Res.* 1: 767-775.
- [47] Department of Scientific et Industrial Research. 1967. « Chronic toxicity of ammonia to rainbow trout ». In : *Effects of pollution on fish. Report of the Director, 1967*, Water Pollution Research Board. Her Majesty's Stationery Office, Londres (G.-B.), p. 56-65.
- [48] Brown, V., D. Jordan et B. Tiller. 1969. The acute toxicity to rainbow trout of fluctuating concentrations and mixtures of ammonia, phenol and zinc, *J. Fish Biol.* 1: 1-9.

Bibliographies

- [49] Buckley, J. 1978. Acute toxicity of un-ionized ammonia to fingerling coho salmon, *Prog. Fish Cult.* 40(1): 30-32.
- [50] Thurston, R., G. Phillips, R. Russo et S. Hinkins. 1981a. Increased toxicity of ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) resulting from reduced concentrations of dissolved oxygen, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 38: 983-988.
- [51] Thurston, R., R. Russo et G. Vinogradov. 1981b. Ammonia toxicity to fishes: effect of pH on the toxicity of the un-ionized ammonia species, *Environ. Sci. Technol.* 15: 837-840.
- [52] Craig, G. 1999. Ammonia sublethal toxicity data. Rapport inédit préparé pour le compte d'Environnement Canada, Edmonton (Alberta).
- [53] Broderius, S. et L. Smith. 1979. Lethal and sublethal effects of binary mixtures of cyanide and hexavalent chromium, zinc, or ammonia to the fathead minnow (*Pimephales promelas*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*), *J. Fish. Res. Board Can.* 36: 164-172.
- [54] Lloyd, R. 1961. The toxicity of ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri* Richardson), *Water Waste Treatment J.* 8: 278-279.
- [55] Scott, W. et E. Crossman. 1973. Poissons d'eau douce du Canada, Conseil de recherches sur les pêcheries du Canada (Bulletin 184).
- [56] Wetzel, R. 1983. *Limnology*, 2e éd., CBS College Publishing, New York (N.Y.)
- [57] Chambers, P., K. Kent, M. Charlton, M. Guy, C. Gagnon, E. Roberts, G. Grove et N. Foster. 2000. Nutrients and their impact on the Canadian environment. Ébauche, Institut national de recherche sur les eaux, Environnement Canada
- [58] Howarth, R. 1988. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystems, *Ann. Rev. Ecol.* 19: 89-110.
- [59] Vollenweider, R.A. 1992. « Coastal marine eutrophication: principles and control ». In : R.A. Vollenweider, R. Marchetti et R. Viviani (éd.), *Marine coastal eutrophication*, Elsevier, Amsterdam (Pays-Bas).
- [60] NRC (National Research Council). 1993. *Managing wastewater in coastal urban areas*, Committee on Wastewater Management for Urban Coastal Areas, National Academy of Sciences, Washington (D.C.)

- [61] PNUE (Programme des Nations Unies pour l'environnement). 1995. « Programme d'action mondial pour la protection du milieu marin contre la pollution due aux activités terrestres ». In : Conférence intergouvernementale chargée d'adopter un programme d'action mondial pour la protection du milieu marin contre la pollution due aux activités terrestres, du 23 octobre au 3 novembre 1995, Washington (D.C.) [(COA)/LBA/IG.2/7].
- [62] Paerl, H. 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as « new » nitrogen and other nutrient sources. *Limnol. Oceanogr.* 42: 1154-1165.
- [63] Duarte, C. 1995. Submerged aquatic vegetation in relation to different nutrient regimes, *Ophelia* 41: 87-112.
- [64] Dederen, L. 1992. Marine eutrophication in Europe: Similarities and regional differences in appearance, *Sci. Total Environ.* 6 (Suppl.): 663-672.
- [65] Howarth, R.W., G. Billen, D. Swaney, A. Townsend, N. Jaworski, K. Lajtha, J.A. Downing, R. Elmgren, N. Caraco, T. Jordan, F. Berendse, J. Freney, V. Kudeyarov, P. Murdoch et Z. Zhu. 1996. Regional nitrogen budgets and riverine inputs of N and P for the drainages to the North Atlantic Ocean: natural and human influences, *Biogeochemistry* 35: 75-139.
- [66] Cole, J.J., B.L. Peierls, N.F. Caraco et M.L. Pace. 1993. « Nitrogen loading of rivers as a human-driven process ». In : M.J. McDonnell et S.T.A. Pickett (éd.), *Humans as components of ecosystems*, Springer-Verlag, New York (N.Y.), p. 141-157.
- [67] Caraco, N.F. 1995. « Influence of human populations on P transfers to aquatic systems: a regional scale study using large rivers ». In : H. Tiessen (éd.), *Phosphorus in the global environment*, John Wiley, New York (N.Y.), p. 235-244.
- [68] Howell, E.T., C.H. Marvin, R.W. Bilyea, P.B. Kauss et K. Sommers. 1996. Changes in environmental conditions during *Dreissena* colonization of a monitoring station in eastern Lake Erie, *J. Great Lakes Res.* 22(3): 744-756.
- [69] Vitousek, P.M., J.D. Aber, R.W. Howarth, G.E. Likens, P.A. Matson, D.W. Schindler, W.H. Schlesinger et D.G. Tilman. 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences, *Ecol. Appl.* 7: 737-750.

Bibliographies

- [70] Burkholder, J.M., E.J. Noga, C.W. Hobbs, H.B. Glasgow, Jr. et S.A. Smith. 1992. New « phantom » dinoflagellate is the causative agent of major estuarine fish kills, *Nature* 358: 407-410; *Nature* 360: 768 (correction à l'article).
- [71] Smayda, T. 1997. Harmful algal blooms: their ecophysiology and general relevance to phytoplankton blooms in the sea, *Limnol. Oceanogr.* 42: 1137-1153.
- [72] Schulze, E., W. de Vries, M. Hauhs, K. Rosen, L. Rasmussen, C.-O. Tamm et J. Nilsson. 1989. Critical loads for nitrogen deposition on forest ecosystems, *Water Air Soil Pollut.* 48: 451-456.
- [73] De Vries, W. 1992. « Empirical data and model results for critical nitrogen loads in the Netherlands ». In : P. Grennfelt et E. Thornelof (éd.), *Critical loads for nitrogen — a workshop report*, Conseil des ministres des pays nordiques, Copenhague (Danemark), p. 383-402 (rapport NORD 1992:41).
- [74] Pérez-Soba, M., T. Dueck, G. Puppi et P. Kuiper. 1995. Interactions of elevated CO₂, NH₃ and O₃ on mycorrhizal infection, gas exchange and N metabolism in saplings of Scots pine, *Plant Soil* 176: 107-116.
- [75] Lekkerkerk, L., G. Heij et M. Hootsmans. 1995. Dutch Priority Programme on Acidification, Ammonia: the facts, Informatie en Kennis Centrum Landbouw et RIVM, Ministère du logement, de la planification et de l'environnement, La Haye (Pays-Bas) (rapport no 300-06).
- [76] Schuurkes, J. 1986. Atmospheric ammonium sulphate deposition and its role in the acidification and nitrogen enrichment of poorly buffered aquatic systems, *Experientia* 42: 351-357.
- [77] Gjessing, E.T. 1994. The role of humic substances in the acidification response of soil and water— results of the humic lake acidification experiment (Humex), *Environ. Int.* 20(3): 363-368.
- [78] <https://googleweblight.com/sp?u=https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/sante-environnement-milieu-travail/rapports-publications/contaminants-environnementaux/loi-canadienne-protection-environnement-1999-liste-substances-interet-prioritaire-rapport-evaluation-ammoniac-milieu-aquatique>.

Bibliographies

- [79] George, A., Bang, R.L., Lari, A.R., Gang, R.K. et Kanjoor, J.R. (2000). Liquid ammonia injury. *Burns*, 26(4): 409–413.
- [80] Felipo, V. et Butterworth, R.F. (2002). Neurobiology of ammonia. *Prog. Neurobiol.*, 67(4): 259–279.
- [81] CCHST, https://googleweblight.com/sp?u=https://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/ammonia.
- [82] EMFA (European Fertilizer Manufacturer's Association, Zurich), IFA (International Fertilizer Industry Association Limited, Paris), Hazardous properties of ammonia, 1990, cité par le SNIE (1991).
- [83] commission de la santé et la sécurité du travail du Québec Dépôt légal, systèmes de réfrigération fonctionnant à l'ammoniac- mesures de prévention (<https://www.cnesst.gouv.qc.ca...pdf>).
- [84] Québec, Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r.19.01]).
- [85] National Institute of Occupational Safety and Health. Niosh Pocket Guide to Chemical Hazards. Cincinnati, Ohio : NIOSH, 2005. 424 p.
- [86] Workers Compensation Board of British Columbia. Ammonia in Refrigeration Systems. Vancouver, C.-B. : WorkSafe BC, 2007. 31 p.
- [87] Environnement Canada. Service de protection de l'environnement. L'ammoniac. Ottawa : le ministère, 1985. 136 p. (Enviroguide).
- [88] Inrs, évaluation des risques professionnels-esst-inrs.fr ,(<https://www.esst-inrs.fr/ress...pdf>)
- [89] Electricité statique. Brochure ED 874. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- [90] Le permis de feu. Brochure ED 6030. INRS (<https://www.inrs.fr>).
- [91] Cuves et réservoirs. Interventions à l'extérieur ou à l'intérieur des équipements fixes utilisés pour contenir ou véhiculer des produits gazeux, liquides ou solides. Recommandation

Bibliographies

CNAMTS R 435. Assurance Maladie, 2008 ([http :
//www.ameli.fr/employeurs/prevention/recommandations-textes-de-bonnespratiques. php](http://www.ameli.fr/employeurs/prevention/recommandations-textes-de-bonnespratiques.php)).

[92] CCHST,centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail,
(https://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/ammonia)

[93] Document interne de l'usine SORFERT « Manuel opératoire du processus ».

[94] Document interne de l'usine SORFERT « Manuel opératoire des utilités PID 051.1».

[95] DEBRAY.B, CHAUMETTE.S, DESCOURIERE.S, TROMMETER.V, Méthode d'analyse des risques générés par une installation industrielle.

[96] formation SF6 la Méthode HAZOP

[97] formation SF6 la méthode HAZOP les principes et la mise en œuvre.