

Les fluides frigorigènes

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles est une association loi 1901, créée en 1947 sous l'égide de la Caisse nationale d'assurance maladie, administrée par un Conseil paritaire (employeurs et salariés).

De l'acquisition de connaissances jusqu'à leur diffusion, en passant par leur transformation en solutions pratiques, l'Institut met à profit ses ressources pluridisciplinaires pour diffuser une culture de prévention dans les entreprises et proposer des outils adaptés à la diversité des risques professionnels à tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, services de santé au travail, instances représentatives du personnel, salariés... Toutes les publications de l'INRS sont disponibles en téléchargement sur le site de l'INRS : www.inrs.fr.

Les caisses d'assurance retraite et de la santé au travail (Carsat), la caisse régionale d'assurance maladie d'Île-de-France (Cramif) et les caisses générales de sécurité sociale (CGSS) de l'Assurance maladie - Risques professionnels, disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service Prévention composé notamment d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité. Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ces professionnels sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, instances représentatives du personnel, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Les caisses assurent aussi la diffusion des publications édités par l'INRS auprès des entreprises.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite. Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de trois ans et d'une amende de 300 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

© INRS, 2020.

Coordination : Cosmin Patrascu (INRS), avec la participation d'Alliance Froid Climatisation Environnement (AFCE), de Dalkia Froid Solutions et de l'Association française du froid (AFF)

Édition : Jérôme Lemarié (INRS)

Conception graphique : Julie&Gilles

Mise en pages : Valérie Latchague Causse

Démarche de prévention
Équipements | Lieux de travail

Les fluides frigorigènes

ED 6395 | Juin 2020

Sommaire

Introduction	3
1 Contexte réglementaire	4
2 Les fluides frigorigènes : description, produits utilisés	5
2.1 Les substances inorganiques pures	7
2.2 Les hydrocarbures	7
2.3 Les hydrocarbures halogénés	8
2.3.1 Les chlorofluorocarbures (CFC)	8
2.3.2 Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC)	8
2.3.3 Les hydrofluorocarbures (HFC)	8
2.3.4 Les hydrofluoro-oléfines (HFO)	8
2.4 Les autres produits	8
3 Dangers des fluides frigorigènes	9
3.1 Les composés inorganiques purs	9
3.1.1 L'ammoniac	9
3.1.2 Le dioxyde de carbone	10
3.1.3 Les hydrocarbures	10
3.2 Les hydrocarbures halogénés	10
3.3 Autres fluides pouvant être utilisés	10
4 Principes de prévention	11
4.1 Connaissance du danger	11
4.2 Substitution	11
4.3 Mesures de prévention collective	11
4.4 Mesures de protection individuelle	12
4.4.1 Protection oculaire et cutanée	12
4.4.2 Protection respiratoire	12
5 Risques et mesures de prévention en fonction des utilisations	14
5.1 Froid tertiaire	14
5.2 Froid industriel	15
5.3 Froid commercial	16
5.4 Climatisation automobile	16
5.5 Froid domestique	17
6 Conclusion	18
↪ Bibliographie	19



Introduction

Les fluides frigorigènes sont des substances ou des mélanges de substances utilisés dans les circuits des systèmes frigorifiques : chambres froides, réfrigérateurs industriels (surgélateurs) ou pour particuliers, climatisation des bâtiments, climatisation des automobiles, camions frigorifiques, vitrines réfrigérées, congélateurs, machines à glaces, etc. Les transformations thermodynamiques (généralement l'évaporation et la condensation) qu'ils subissent dans les circuits permettent la production de froid par le transfert de calories.

Ce document présente les principaux produits utilisés ainsi que leurs dangers, et les mesures de prévention à appliquer lors de leur utilisation ou lors de situations pouvant conduire à une exposition.



1. Contexte réglementaire

Afin de protéger la couche d'ozone stratosphérique qui filtre une partie du rayonnement solaire et cosmique néfaste, un accord international sur l'interdiction des produits chlorofluorés a été signé à Montréal en 1987. Des dispositions spécifiques sont prévues par le Code de l'environnement (article R. 543-75 et suivants) afin d'encadrer les conditions de mise sur le marché, d'utilisation, de récupération et de destruction des substances appauvrissant la couche d'ozone.

Afin de limiter la production de gaz à effet de serre, responsables en partie du réchauffement climatique, un autre accord portant sur la limitation des produits à effet de serre élevé a été signé à Kyoto en 1997. Ces accords, qui ont été traduits dans des textes réglementaires européens et français, encadrent notamment l'utilisation des fluides frigorigènes. En particulier, le règlement (UE) n°517/2014 du Parlement européen et du Conseil du 16 avril 2014, appelé aussi règlement F-Gas II, oblige les états européens à réduire la mise sur le marché des hydrofluorocarbures suivant un calendrier s'étendant de 2015 à 2030. Les quantités, exprimées en équivalent CO₂ selon le potentiel de réchauffement planétaire (PRP, ou *Global Warming Potential* [GWP]), doivent être réduites à 21% en 2030 par rapport à une valeur moyenne calculée entre 2009 et 2012. Cette contrainte se traduit par le développement de

fluides frigorigènes ou de mélanges de fluides ayant un PRP faible alors que certains fluides à fort PRP sont tout simplement interdits ou en cours d'interdiction. La majorité des hydrofluorocarbures utilisés ont un PRP de 1 000 à plusieurs milliers et vont disparaître au profit de substances ayant un PRP plus faible. Si quelques hydrofluorocarbures purs peuvent avoir un PRP avoisinant 600, seuls les mélanges contenant des substances non fluorées peuvent avoir un PRP plus faible (inférieur à 600).

Pourquoi les hydrofluorocarbures et, avant eux, d'autres hydrocarbures halogénés ont-ils eu un tel succès dans le monde du froid ? La principale technique pour produire du froid est la même depuis le début du 20^e siècle et est fondée sur le phénomène physique de changement de phase liquide-gaz.

Un fluide prend des calories à son environnement (en le refroidissant) quand il est vaporisé et la vapeur donne des calories à son environnement (en le chauffant) quand elle est condensée. Les hydrofluorocarbures ou de manière générale les hydrocarbures halogénés ont des températures de changement de phase compatibles avec la production du froid et présentent en plus les avantages suivants : ils sont inertes chimiquement, ont une toxicité faible, ne sont pas inflammables et sont stables thermiquement [1].



2. Les fluides frigorigènes : description, produits utilisés

Les principaux fluides frigorigènes peuvent être classés au sein de différentes familles compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques :

- les substances inorganiques pures ;
- les hydrocarbures ;
- les hydrocarbures halogénés :
 - les chlorofluorocarbures (CFC) (qui sont en phase finale d'élimination, conformément au protocole de Montréal),
 - les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) (ils ne sont plus utilisés ni vendus mais existent encore dans des systèmes étanches ; ils disparaîtront à la fin de vie de ces systèmes),
 - les hydrofluorocarbures (HFC),
 - les hydrofluoro-oléfinés (HFO) qui sont des HFC insaturés,
- les autres produits.

Chaque fluide frigorigène, qu'il soit une substance pure ou un mélange, peut être identifié par une désignation numérique (notation ASHRAE) : un numéro qui suit le symbole R (utilisé pour réfrigérant), par exemple R12 (dichlorodifluorométhane), R717 (ammoniac), etc. Les règles spécifiques d'identification et de nomenclature relatives à ces composés ne sont pas décrites dans cet aide-mémoire mais sont disponibles dans la littérature [2].

Les principaux fluides frigorigènes utilisés sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous et repris dans le tableau n° 1.

Tableau n°1 : Classification des principaux fluides frigorigènes.

Nom	Formule	Désignation	Classification selon ASHRAE	Propriétés	N° Fiche toxicologique de l'INRS*
COMPOSÉS INORGANIQUES					
Ammoniac	NH ₃	R717	B2L	Toxicité, Inflammabilité	FT 16
Eau	H ₂ O	R718	A1		
Dioxyde de carbone	CO ₂	R744	A1	Toxicité	FT 238

* Les fiches toxicologiques sont disponibles sur : <http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html>



Nom	Formule	Désignation	Classification selon ASHRAE	Propriétés	N° Fiche toxicologique de l'INRS*
HYDROCARBURES					
Cyclopropane	C ₃ H ₆	RC270	A3	Inflammabilité élevée	
Propane	C ₃ H ₈	R290	A3	Inflammabilité élevée	
Butane	C ₄ H ₁₀	R600	A3	Inflammabilité élevée	
Isobutane	iC ₄ H ₁₀	R600a	A3	Inflammabilité élevée	
Propylène	C ₃ H ₆	R1270	A3	Inflammabilité élevée	
CFC					
Trichlorofluorométhane	CCl ₃ F	R11			FT 136
Dichlorodifluorométhane	CCl ₂ F ₂	R12	A1		FT 135
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	CCl ₂ F-CClF ₂	R113	A1		FT 65
Chloropentafluoroéthane	CClF ₂ -CF ₃	R115	A1		
R22 + R115	/	R502	A1		
HCFC					
Dichlorofluorométhane	CHCl ₂ F	R21	A1		
Chlorodifluorométhane	CHClF ₂	R22	A1		FT 142
2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroéthane	CF ₃ -CHCl ₂	R123	B1	Toxicité hépatique	
2-Chloro-1,1,1,2-tétrafluoroéthane	CF ₃ -CHClF	R124	A1		
1-Chloro-1,1-difluoroéthane	CClF ₂ -CH ₃	R142b	A2	Inflammabilité	
R22 + R152a + R124	/	R401A	A1		
R22 + R125 + R290	/	R402A	A1		
R22 + R143a + R125	/	R408A	A1		
R22 + R124 + R142b	/	R409A	A1		
HFC					
Difluorométhane	CH ₂ F ₂	R32	A2L	Inflammabilité	
Pentafluoroéthane	CHF ₂ -CF ₃	R125	A1		
1,1,1,2-Tétrafluoroéthane	CH ₂ F-CF ₃	R134a	A1		
1,1,1-Trifluoroéthane	CH ₃ -CF ₃	R143a	A2L	Inflammabilité	

* Les fiches toxicologiques sont disponibles sur : <http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html>



Nom	Formule	Désignation	Classification selon ASHRAE	Propriétés	N° Fiche toxicologique de l'INRS
HFC (suite)					
1,1-Difluoroéthane	CH ₃ -CHF ₂	R152a	A2	Inflammabilité	
R125 + R143a + R134a	/	R404A	A1		
R32 + R125 + R134a	/	R407C	A1		
R32 + R125	/	R410A	A1		
R125 + R143a	/	R507	A1		
HFO					
2,3,3,3-Tétrafluoropropène	C ₃ H ₂ F ₄	R1234yf	A2L	Inflammabilité	
1,3,3,3-Tétrafluoropropène	C ₃ H ₂ F ₄	R1234ze	A2L	Inflammabilité	
1'-chloro-3,3,3-trifluoropropène	C ₃ H ₂ ClF ₃	R1233zd	A1		
AUTRES					
Éther diméthyl-lique	CH ₃ -O-CH ₃	/	A3	Inflammabilité élevée	
Éther diéthylique	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	/	A3	Inflammabilité élevée	FT 10
Méthylamine	CH ₃ NH ₂	R630			
Éthylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	R631			FT 134
Méthanol	CH ₃ OH	/		Inflammabilité élevée, toxicité	FT 5
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	/		Inflammabilité FT 10	FT4 8
Bromochloro-difluorométhane	CBrClF ₂	R12B1	A1		FT 165
Bromotrifluorométhane	CBrF ₃	R13B1	A1		FT 163

* Les fiches toxicologiques sont disponibles sur : <http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox.html>

2.1 Les substances inorganiques pures

Dans cette famille, on trouve principalement l'eau (H₂O – R718), l'ammoniac (NH₃ – R717) et le dioxyde de carbone (CO₂ – R744). L'ammoniac et le dioxyde de carbone ont été utilisés au début du XX^e siècle puis peu à peu abandonnés du fait de leur dangerosité.

Aujourd'hui, l'ammoniac et le dioxyde de carbone sont de nouveau très largement employés à la suite de la découverte de l'impact environnemental de certains autres fluides frigorigènes.

2.2 Les hydrocarbures

Les principaux hydrocarbures présents dans le domaine du froid, en tant que frigorigènes, peuvent

être saturés ou présenter une double liaison. Dans ce groupe sont principalement employés : le butane (R600), l'isobutane (R600a), le propane (R290), le cyclopropane (RC270), le propylène (R1270), etc.

2.3 Les hydrocarbures halogénés

Dans cette famille se trouvent des composés qui ont été très largement utilisés mais dont certains font désormais l'objet d'interdictions, notamment pour des raisons d'impact environnemental.

2.3.1 Les chlorofluorocarbures (CFC)

Ce sont les plus connus des hydrocarbures halogénés. Complètement substitués par du chlore ou du fluor, ces hydrocarbures ne contiennent plus d'hydrogène. Ils sont dangereux pour la couche d'ozone.

La production, la mise sur le marché et l'utilisation (même en maintenance) de CFC est interdite en France. Il n'existe plus d'installation fonctionnant avec des CFC.

2.3.2 Les hydrochlorofluorocarbures (HCFC)

Il s'agit de la seconde génération d'hydrocarbures halogénés utilisés en tant que fluides frigorigènes. Ce sont des composés chimiques formés de chlore, de fluor, d'hydrogène et de carbone. Ils sont voués à disparaître du fait de leur impact environnemental (couche d'ozone). La production, la mise sur le marché et l'utilisation (même en maintenance) de HCFC est interdite en France. Seules subsistent les installations étanches aux HCFC mises en place avant l'interdiction. La fin de vie de ces installations représentera la fin des HCFC.

2.3.3 Les hydrofluorocarbures (HFC)

Les HFC sont composés de fluor, d'hydrogène et de carbone. Ils constituent la troisième génération d'hydrocarbures halogénés utilisés en tant que fluides frigorigènes. Utilisés actuellement dans les installations neuves (purs ou sous forme de mélange), ils ne présentent pas de dangers pour la couche d'ozone, mais ils peuvent contribuer à l'effet de serre. En raison de leur fort PRP, certains seront de moins en moins utilisés.

2.3.4 Les hydrofluoro-oléfines (HFO)

Les HFO sont composées de fluor, d'hydrogène et de carbone comme les HFC. Elles ont en revanche au moins trois atomes de carbone et au moins une insaturation. Utilisées actuellement dans les installations neuves (pures ou en mélange) en substitution des autres fluides frigorigènes, elles ne présentent pas de dangers pour la couche d'ozone, et contribuent peu à l'effet de serre (PRP < 6).

2.4 Les autres produits

Certains fluides frigorigènes ont pu être utilisés ou sont utilisés de façon très ponctuelle. Ainsi, on trouve :

- les éthers oxydes : éther diéthylique ou éther diméthylrique ;
- les amines aliphatiques : méthylamine (R630) et éthylamine (R631) ;
- les alcools : méthanol et éthanol ;
- des composés trihalogénés : fluorés, chlorés et bromés (HBCFC, BCFC).



3. Dangers des fluides frigorigènes

Les fluides frigorigènes sont des substances chimiques dont la majorité est classée selon le règlement CLP¹ et dont certaines ont une valeur limite d'exposition professionnelle.

Le monde du froid a aussi sa propre classification en fonction de deux paramètres : les effets sur la santé et l'inflammabilité. Cette classification proposée par l'ASHRAE est définie dans la norme ISO 817 [2] (voir Tableau n°1).

Le premier paramètre est une lettre :

A : pas d'effet sur la santé identifié à des concentrations inférieures à 400 ppm (exposition sur 8h).

B : des effets sur la santé identifiés à des concentrations inférieures à 400 ppm (exposition sur 8h).

Le deuxième est un chiffre :

1 : non inflammable.

2 : inflammable à une concentration dans l'atmosphère supérieure à 0,1 kg/m³ et à une chaleur de combustion inférieure à 19 kJ/kg.

2L : inflammable à une concentration dans l'atmosphère supérieure à 0,1 kg/m³, à une chaleur de combustion inférieure à 19 kJ/kg et à une vitesse de propagation de flamme inférieure à 10 cm/s.

3 : hautement inflammable à une concentration dans l'atmosphère inférieure à 0,1 kg/m³ et à une chaleur de combustion supérieure à 19 kJ/kg.

3.1 Les composés inorganiques purs

3.1.1 L'ammoniac

L'ammoniac [3] est un gaz incolore à odeur piquante. En cas d'exposition aiguë, ce gaz provoque immédiatement une irritation des muqueuses respiratoires et oculaires. À concentration élevée, on peut observer une détresse respiratoire, une atteinte oculaire parfois sévère, des ulcérations et un œdème des muqueuses nasales, pharyngées et laryngées.

Il est également à signaler que, lors d'expositions prolongées et répétées, l'ammoniac dégrade la détection olfactive des personnes : l'odeur de cette substance sera donc détectée à des seuils beaucoup plus élevés qu'initialement.

Des brûlures cutanées des zones découvertes peuvent être associées. Le contact cutané avec le gaz liquéfié peut entraîner des gelures, mais également des brûlures chimiques ou une irritation des tissus.

L'ammoniac a une valeur limite d'exposition professionnelle sur huit heures de 10 ppm et une valeur limite d'exposition professionnelle court terme de 20 ppm. Il s'agit d'un gaz inflammable, à haute concentration, classé B2L. Il ne participe pas à l'effet de serre (PRP 0).

1. Règlement (CE) n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

3.1.2 Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un gaz qui, en présence d'humidité, acquiert une certaine corrosivité due à la formation d'acide carbonique (H_2CO_3).

Il s'agit d'un gaz asphyxiant, plus lourd que l'air (il s'accumule dans les locaux mal ventilés). Indépendamment de ses propriétés asphyxiantes, le dioxyde de carbone possède une toxicité propre [4]. Les premiers effets peuvent se manifester à partir de 2 % dans l'atmosphère : les signes, essentiellement respiratoires et neurologiques, sont d'abord bénins (céphalées, vertiges, accélération de la fréquence respiratoire).

Les intoxications deviennent graves et parfois mortelles lorsque l'atmosphère contient plus de 20 % de CO_2 .

Par ailleurs, le contact cutané avec le gaz liquéfié peut entraîner des gelures sévères.

Non inflammable, le CO_2 participe à l'effet de serre (PRP= 1).

3.1.3 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures utilisés en tant que fluides frigorigènes sont des produits stables à température ambiante. Hormis une très grande inflammabilité (ils sont tous classés en tant que substances extrêmement inflammables) [5], ces produits présentent une toxicité humaine relativement faible. Ils sont irritants pour les muqueuses respiratoires et entraînent, à forte dose, divers symptômes neurologiques et digestifs tels que céphalées, ébriété, baisse de la vigilance et nausées. Ces symptômes régressent généralement en quelques heures après l'arrêt de l'exposition.

Toutefois, ce sont des gaz plus lourds que l'air qui peuvent s'accumuler dans des locaux mal ventilés. Ils peuvent alors provoquer une asphyxie par anoxie : l'air ne contient plus assez d'oxygène pour être respirable en toute sécurité.

Par ailleurs, le contact cutané avec le gaz liquéfié peut entraîner des gelures sévères.

3.2 Les hydrocarbures halogénés

D'une manière générale, les hydrocarbures halogénés utilisés en tant que frigorigènes (CFC, HCFC, HFC, HFO) sont répertoriés comme des composés

ayant une toxicité générale assez faible, voire nulle, sur l'homme ; leur toxicité majeure est principalement d'ordre environnemental.

Toutefois, il est important de mentionner que de nombreux composés issus de cette famille sont connus pour pouvoir provoquer une arythmie (troubles du rythme cardiaque) en cas d'exposition aiguë (bouffées), accompagnée ou non de stress ou d'émotions. De plus, le frigorigène R123 (HCFC, 2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroéthane) se distingue par une toxicité sur le foie (hépatite) qui disparaît après l'arrêt de l'exposition.

Les hydrocarbures halogénés ne sont généralement pas classés comme inflammables. En revanche, dans certaines conditions de température et concentration, certains HFC et HFO peuvent s'enflammer ou s'auto-enflammer et sont donc classés A2L.

En cas de décomposition thermique (chauffage trop important, soudure, etc.), des vapeurs toxiques de fluor ou d'acide fluorhydrique notamment peuvent être émises.

Les hydrocarbures halogénés sont des gaz généralement plus lourds que l'air, ils peuvent donc s'accumuler dans des locaux mal ventilés ou des espaces clos. Ils provoquent alors une asphyxie par anoxie : l'air ne contient plus assez d'oxygène pour être respirable en toute sécurité.

Par ailleurs, le contact cutané avec le gaz liquéfié peut entraîner des gelures sévères.

3.3 Autres fluides pouvant être utilisés

Les éthers, composés extrêmement inflammables (et susceptibles de former des peroxydes explosifs), ne sont plus utilisés aujourd'hui. À forte concentration, ils peuvent entraîner des troubles neurologiques (céphalées, ébriété, etc.).

Les amines (méthylamine R630 et éthylamine R631) sont des composés classés en tant que produits irritants et extrêmement inflammables.

Elles pourraient induire des manifestations allergiques de la peau et des bronches.

Le méthanol est particulièrement connu pour sa toxicité sur le système nerveux et notamment sur le nerf optique, son absorption pouvant conduire à une perte totale de la vision.



4. Principes de prévention

4.1 Connaissance du danger

Pour s'informer sur la dangerosité des produits chimiques utilisés dans l'entreprise, il existe notamment deux documents réglementaires indispensables : l'étiquette du produit et la fiche de données de sécurité (FDS) [6]. D'autres sources d'information peuvent également être consultées : interlocuteurs privilégiés (Carsat, Cramif et CGSS, médecins du travail, INRS, etc.), bases de données, internet, etc. Par l'apposition d'un ou plusieurs pictogrammes de danger et par l'indication de mentions de danger et de conseils de prudence, l'étiquette est le moyen le plus simple d'informer et d'attirer l'attention des utilisateurs d'un produit sur les dangers que celui-ci présente.

L'étiquette peut cependant présenter quelques limites dans le cas de certains produits frigorigènes : elle ne permet pas, par exemple, de mentionner les risques d'anoxie présents en cas d'accumulation du fluide.

La FDS, beaucoup plus complète que l'étiquette des produits chimiques, va permettre une description plus précise des dangers, des mesures de prévention pouvant être mises en œuvre et des équipements de protection individuelle adaptés.

Ce document est transmis par le responsable de la mise sur le marché du produit chimique, au chef d'entreprise utilisateur qui la transmettra lui-même au médecin du travail.

4.2 Substitution

La substitution est une règle de base dans la prévention du risque chimique. Elle ne consiste pas seulement à remplacer un produit par un autre mais également à rechercher l'association produit-installation répondant le mieux aux besoins. Lors de cette recherche, la dangerosité du produit ou du procédé doit être prise en compte, mais aussi le PRP du fluide, l'efficacité énergétique, la consommation, la taille et l'environnement de l'installation, l'usage du bâtiment (établissement recevant du public, etc.). Toute nouvelle installation avec un nouveau produit nécessite une nouvelle formation, de nouveaux tests, de nouveaux appareils de test et de nouveaux détecteurs.

4.3 Mesures de prévention collective

L'utilisation des fluides frigorigènes se faisant en circuit étanche, le captage (la récupération) et la ventilation sont les solutions à employer dans les situations où les fluides seraient libérés dans l'atmosphère de travail. Ces situations sont intentionnelles (manipulation, maintenance,) ou accidentelles (fuite).

La ventilation permet de :

- diminuer la concentration en polluants dans l'atmosphère des postes de travail au niveau le plus bas possible, en deçà des valeurs limites d'exposition professionnelle [7] ;
- s'assurer que l'on se trouve en dessous des limites d'inflammabilité dans le cas des produits inflammables ;
- éviter l'accumulation possible de substances pouvant conduire à une anoxie.

Un captage des polluants au plus près de la source d'émission est préférable à une ventilation générale. La mise en place de mesures d'encoffrement et de confinement augmente l'efficacité de ces dispositifs et permet la mise en œuvre d'un débit de ventilation plus faible.

D'une manière plus générale, on veillera à ne stocker que les quantités minimales de fluides frigorigènes et à respecter les règles de prévention concernant le stockage [8]. En cas d'utilisation de fluides inflammables, il peut être nécessaire de définir des zones Atex (atmosphère explosible). Les installations électriques et le matériel à utiliser doivent être adaptés à la zone de risque conformément aux directives européennes Atex [9].

Le cadre réglementaire est précisé dans l'encadré n° 1.

4.4 Mesures de protection individuelle

Les équipements de protection individuelle doivent être utilisés pour des travaux exceptionnels et de courte durée et ne doivent pas se substituer aux mesures de protection collective.

4.4.1 Protection oculaire et cutanée

En cas de manipulations ou d'interventions, l'opérateur devra porter une protection oculaire adéquate : lunettes de protection, masque facial, lunettes-masque. Il devra aussi porter une protection cutanée : vêtements de protection et gants de protection contre le froid. Ces protections permettront d'éviter toute projection et brûlure par le froid.

4.4.2 Protection respiratoire

Lorsque la teneur en gaz frigorigène dans une pièce n'est pas connue ou est importante (à la suite d'une fuite par exemple), il est impératif de porter un appareil respiratoire autonome isolant. En effet, l'atmosphère de la pièce peut être appauvrie en oxygène (risque d'anoxie). On pourra également vérifier la teneur en oxygène de l'atmosphère avant d'entrer (oxygénomètre) [10].

En cas d'activité dans des atmosphères polluées par des fluides frigorigènes (à de faibles teneurs et en fonction de la toxicité), il pourra être nécessaire de porter un appareil de protection respiratoire avec des filtres adaptés (voir Tableau n° 2 page suivante).



Encadré n°1 : Que dit la réglementation ?

Le Code de l'environnement (section 6 « Fluides frigorigènes utilisés dans les équipements thermodynamiques », articles R. 543-75 et suivants) impose à toutes les entreprises procédant à des opérations de manipulation des fluides frigorigènes CFC, HCFC et HFC, la détention d'une attestation de capacité. Toute personne manipulant des fluides frigorigènes ou qui intervient sur des équipements de réfrigération doit avoir une attestation d'aptitude. La catégorie de l'attestation d'aptitude doit être en accord avec le type d'intervention (contrôle étanchéité, maintenance, démantèlement, etc.).

Tableau n° 2 : Types de filtres en fonction du produit frigorigène.

Nom	Formule	Désignation	Type de filtre
COMPOSÉS INORGANIQUES			
Ammoniac	NH ₃	R717	K
HYDROCARBURES			
Propane	C ₃ H ₈	R290	AX
Isobutane	i-C ₄ H ₁₀	R600a	AX
HFC/HFO			
1,1,1,2-Tétrafluoroéthane	CH ₂ F-CF ₃	R134a	A2
Difluorométhane	CH ₂ F ₂	R32	A2
2,3,3,3-Tétrafluoropropène	C ₃ H ₂ F ₄	R1234yf	A2
1,3,3,3-Tétrafluoropropène	C ₃ H ₂ F ₄	R1234ze	A2
1'-chloro-3,3,3-trifluoropropène	C ₃ H ₂ ClF ₃	R1233zd	A2
AUTRES			
Éther diméthylique	CH ₃ -O-CH ₃	/	A2
Éther diéthylique	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	/	A2
Méthylamine	CH ₃ NH ₂	R630	K2
Éthylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	R631	K2
Méthanol	CH ₃ OH	/	A2
Éthanol	C ₂ H ₅ OH	/	A2
Bromochloro-difluorométhane	CBrClF ₂	R12B1	A2
Bromotrifluorométhane	CBrF ₃	R13B1	A2



5. Risques et mesures de prévention en fonction des utilisations

Les fluides utilisés dépendent du secteur d'utilisation, de la taille de l'installation et de la gamme de température souhaitée. Il existe des installations de « froid direct » et de « froid indirect ». Le froid en détente directe nécessite une charge en fluide plus importante comparée à la détente indirecte. En détente indirecte, le fluide frigorigène reste confiné en salle des machines ou dans le groupe froid. La distribution du froid, de la source de production du froid vers le ou les postes à refroidir, est assurée par un fluide frigoporteur, à l'aide de pompes, dans un réseau séparé. Le rôle et les responsabilités des différents intervenants (installateurs et utilisateurs) sont précisés dans l'encadré n°2 (page 19).

5.1 Froid tertiaire

Le froid tertiaire est appelé aussi climatisation des bâtiments. Pour des installations unitaires (un appareil par pièce), la quantité de fluide est d'environ 2-3 kg. En revanche, pour des installations centralisées (climatisation de plusieurs pièces), la quantité de fluide monte à 20-30 kg. Les gammes de températures recherchées sont proches des températures ambiantes. Historiquement, les hydrofluorocarbures étaient utilisés (R407C, R134a, R404A). La réglementation F-Gas II entraîne la substitution de ces produits à fort PRP par des hydrofluorocarbures purs ou en mélange ou des hydrofluoroléfinés à PRP plus faible. Les propositions actuelles sont le R32, le

R1234yf (climatisation automobile), le R1234ze, le R1233zd ou les fluides inorganiques.

L'exposition aux fluides frigorigènes peut avoir lieu lors de l'installation, de la maintenance, ou de fuites ou d'accidents. Les HFC et les HFO utilisés ont peu d'effets sur la santé (cf. § 3). Les principaux risques sont le risque d'incendie–explosion pour les fluides légèrement inflammables et le risque d'« adaptabilité machine », c'est-à-dire l'incompatibilité d'un nouveau fluide avec une installation existante.

Un zonage Atex est nécessaire. Un fluide peut ne pas être inflammable à température et pression ambiante mais peut le devenir dans les conditions d'utilisation car la température et la pression augmentent. Il faut donc tenir compte de ce comportement lors de la définition des zones Atex. Lors des interventions ou lors des contrôles des installations, en fonction des zones, le matériel utilisé doit aussi être Atex. L'installation de détecteurs d'incendie ou de détecteurs de fuite peut s'avérer nécessaire ainsi que la mise à disposition de moyens de lutte contre l'incendie. Les zones doivent être signalées et le personnel informé et formé au comportement à adopter en cas d'alarme ou d'accident.

Les appareils de détection et les appareils de mesure de pression, obligatoires dans le cadre des attestations de capacité et d'aptitude, sont définis par la réglementation pour les HFC. En revanche, ils ne sont pas « Atex » car la réglementation ne prend pas en compte le caractère inflammable des fluides. Il est néanmoins recommandé de prendre ce critère en considération.

Lors du changement de fluide, même pour un fluide de la même famille, il faut vérifier que l'installation soit adaptée et puisse être modifiée pour prendre en compte les paramètres physico-chimiques du nouveau fluide. Généralement, un changement de fluide signifie aussi changement d'installation et donc une nouvelle analyse de risques : outillage adapté (Atex si besoin), procédure adaptée aux nouveaux risques (risque d'incendie), etc.

Une ventilation mécanique est nécessaire pour limiter l'accumulation de fluide frigorigène en cas de fuite ou pour renouveler l'air du local. Tout air extrait doit être remplacé par un apport d'air neuf équivalent.

5.2 Froid industriel

Il s'agit des installations de grande puissance, généralement situées en zones industrielles. Les gammes de températures recherchées sont basses voire très basses (-20 à -40°C). La quantité de fluide frigorigène utilisée varie entre 400 kg et plusieurs tonnes. L'avantage de ces installations est qu'elles ont généralement une salle de machines dédiée, isolée du reste de l'activité. Les principaux fluides sont l'ammoniac, le dioxyde de carbone (CO₂) et plus rarement des HFC à faible PRP. En raison des propriétés physicochimiques de ces fluides, les pressions sont de 10 à 50 bars pour l'ammoniac mais peuvent aller jusqu'à 150 bars pour le CO₂. Ces deux fluides sont en général utilisés pour des installations nécessitant une puissance de 250 kW ou plus, alors que le propane peut être utilisé pour des installations de puissance allant de 20 à 100 kW.

L'exposition aux fluides frigorigènes peut avoir lieu lors de l'installation, de la maintenance ou à l'occasion de fuites ou d'accidents.

Les principaux risques sont dus à la pression employée élevée, surtout dans le cas du CO₂ (jusqu'à 150 bars), et à la toxicité des fluides utilisés, principalement l'ammoniac.

Afin de limiter les risques dus à la pression, en plus du respect de la réglementation sur les équipements sous pression définie dans le Code de l'environnement et du respect de l'arrêté du 20 novembre 2017 relatif au suivi en service des équipements sous pression, les tuyaux sous pression doivent être clairement identifiés (au-dessus de l'isolation). Afin d'éviter

toute confusion ou accident lors d'une intervention, il faut éviter la proximité entre un tuyau de CO₂ à haute pression et tout autre tuyau (eau, chauffage, etc.) ou toute gaine électrique.

Afin d'éviter le risque d'anoxie ou d'exposition à des substances dangereuses en cas de fuite, une ventilation mécanique est nécessaire, dimensionnée en fonction de la taille du local et de la quantité de fluide frigorigène présent dans l'installation. Tout air extrait doit être remplacé par un apport d'air neuf équivalent. L'installation de détecteurs de CO₂ ou de NH₃ aux endroits pertinents (identifiés lors de l'analyse des risques) permet d'identifier rapidement une fuite.

L'ammoniac peut corroder un matériel peu adapté ou mal entretenu. Afin de limiter ce risque, l'inox doit être employé pour les installations contenant de l'ammoniac et toute amorce de corrosion doit être surveillée. L'ammoniac est un gaz inflammable. Si la probabilité que les conditions propices au déclenchement d'une explosion soient réunies est faible (LIE haute à 15,5%), le risque Atex doit néanmoins être analysé. L'utilisation de l'ammoniac en tant que fluide frigorigène est encadré par l'arrêté du 16 juillet 1997 modifié.

L'ammoniac possède une toxicité nettement plus forte que les autres fluides frigorigènes, il impose donc le port de protections spécifiques et une formation adaptée :

- protection oculaire : du fait de ses propriétés irritantes et corrosives, le port de lunettes masques étanches à ventilation indirecte s'impose pour de faibles concentrations en ammoniac. Au-delà de 100 ppm, le port d'un masque complet est indispensable ;
- le filtre à utiliser sur les appareils de protection respiratoire contre l'ammoniac est de type K. Jusqu'à 100 ppm, on peut utiliser un demi-masque (couplé à la protection oculaire décrite plus haut) ; de 100 à 200 ppm, on utilisera un masque complet ; de 200 à 400 ppm, un appareil filtrant à ventilation assistée et, au-delà de 400 ppm, un appareil isolant avec masque complet ;
- protection cutanée : des gants épais en caoutchouc butyle (par exemple) apportent une protection cutanée des mains suffisante. En cas de fuite importante ou de déversement accidentel, le port d'une combinaison de protection étanche au gaz est indispensable ;

- une douche de sécurité et un rince-œil sont à prévoir à proximité des installations utilisant de l'ammoniac ;
- une formation spécifique est assurée pour le personnel affecté à la conduite ou à la surveillance des installations frigorifiques ainsi qu'au personnel non affecté spécifiquement à celles-ci, mais susceptible d'intervenir dans celles-ci. Des exercices et des simulations autour des consignes de sécurité et des moyens de protection sont mis en place.

Attention, les appareils de détection et dispositifs de mesure de fuite, obligatoires dans le cadre des attestations de capacité et d'aptitude, et définis par la réglementation, sont prévus pour les HFC et ne sont pas adaptés pour le CO₂ (pressions élevées) ou le NH₃ (corrosif).

5.3 Froid commercial

Il concerne les vitrines frigorifiques présentes dans les espaces commerciaux. Les installations sont de taille moyenne. Elles utilisent des HC (propane [R290]), butane [R600a]), des HFC (R32), des HFO (R1234yf) ou du dioxyde de carbone (CO₂). La quantité de fluides présente dans ces installations varie de 100 g à plusieurs centaines de kg. Les installations sont de faible puissance, environ 100 kW ou moins. Les HFC, les HFO et les HC utilisés ont peu d'effets sur la santé. Les principaux risques sont le risque d'incendie pour les HFO légèrement inflammables et surtout pour les HC extrêmement inflammables, auquel s'ajoute le risque d'« adaptabilité machine », c'est-à-dire l'incompatibilité d'un nouveau fluide avec une installation existante. L'exposition aux fluides frigorigènes peut avoir lieu lors de l'installation, de la maintenance ou à l'occasion de fuites ou d'accidents.

Un zonage Atex est nécessaire. Un fluide peut ne pas être inflammable à température et pression ambiante mais peut le devenir dans les conditions d'utilisation car la température et la pression augmentent. Il faut donc tenir compte de ce comportement lors de la définition des zones Atex. Lors des interventions ou lors des contrôles des installations, en fonction des zones, le matériel utilisé doit aussi être « Atex ». L'installation de détecteurs d'incendie ou de détecteurs de fuite peut s'avérer nécessaire ainsi que la mise à disposition de moyens de lutte contre les

incendies. Les zones doivent être signalées et le personnel informé et formé au comportement à adopter en cas d'alarme ou d'accident.

Les appareils de détection et les appareils de mesure de pression, obligatoires dans le cadre des attestations de capacité et d'aptitude, sont définis par la réglementation pour les HFC. En revanche, ils ne sont pas « Atex » car la réglementation ne prend pas en compte le caractère inflammable des fluides. Il est néanmoins recommandé de prendre ce critère en considération.

Lors du changement de fluide, même pour un fluide de la même famille, il faut vérifier que l'installation soit adaptée et puisse être modifiée pour prendre en compte les paramètres physico-chimiques du nouveau fluide. Généralement, un changement de fluide signifie aussi changement d'installation et donc nouvelle analyse de risques : outillage adapté (« Atex » si besoin), procédure adaptée aux nouveaux risques (risque d'incendie), etc.

Une ventilation mécanique est nécessaire pour limiter l'accumulation de fluide frigorigène en cas de fuite ou pour renouveler l'air du local. Tout air extrait doit être remplacé par un apport d'air neuf équivalent.

Les installations de froid commercial peuvent aussi utiliser du CO₂, en plus faible quantité que pour les installations de froid industriel. Les principaux risques sont dus à la pression élevée (jusqu'à 150 bar).

Afin de limiter les risques dus à la pression, en plus du respect de la réglementation sur les équipements sous pression définie dans le Code de l'environnement et du respect de l'arrêté du 20 novembre 2017 relatif au suivi en service des équipements sous pression, les tuyaux sous pression doivent être clairement identifiés (au-dessus de l'isolation). Afin d'éviter toute confusion ou accident lors d'une intervention, il faut éviter la proximité entre un tuyau de CO₂ à haute pression et tout autre tuyau (eau, chauffage, etc.) ou toute gaine électrique.

5.4 Climatisation automobile

Pour la climatisation des voitures, les quantités de fluides frigorigènes sont faibles, de l'ordre de quelques centaines de grammes. Les produits utili-

sés sont des HFC 134a ou HFO 1234yf. Les gammes de températures sont proches des températures ambiantes. Un PRP inférieur à 150 est prévu par une directive européenne².

Les HFC et les HFO utilisés ont peu d'effets sur la santé. Les principaux risques sont le risque d'incendie pour les HFO légèrement inflammables, mais le risque est limité car les quantités sont faibles.

L'exposition aux fluides frigorigènes peut avoir lieu lors de l'installation, de la maintenance ou à l'occasion de fuites ou d'accidents.

5.5 Froid domestique

Il concerne les réfrigérateurs et congélateurs des particuliers. La quantité de fluide est faible, moins de 150 g. L'isobutane (R600a) est le produit utilisé. Généralement, le fluide a une durée de vie équivalente à celle de l'installation sans qu'il y ait d'intervention.

Le risque d'incendie en cas de fuite est faible car les quantités sont faibles et le circuit est étanche pour la durée de vie de l'installation.



Encadré n° 2 : Installateur, utilisateur : quels rôles et quelles responsabilités ?

- **Installateur** : il effectue et fournit l'analyse des risques (fondée sur celle réalisée par le fabricant de la machine). Il fournit le manuel d'utilisation et propose la conduite à tenir en cas de mauvais fonctionnement de l'installation. Il informe et sensibilise l'utilisateur sur les dangers et les risques de l'installation et des produits utilisés. Il installe des détecteurs adaptés aux produits et placés aux endroits pertinents (issus de l'analyse des risques), il informe sur la conduite à tenir en fonction des alarmes associées aux détecteurs et propose une maintenance de ces détecteurs. Il participe à la mise en place de la signalétique des dangers (les tuyauteries doivent être identifiées avec les symboles de danger du produit).
- **Utilisateur** : avec l'analyse des risques fournie par l'installateur, il effectue celle de l'installation dans l'environnement de son entreprise. Avec l'aide de l'installateur, il effectue la signalétique sur les dangers, le zonage ATEX. Il crée et met en place des protocoles d'intervention en cas d'accident ou de fuite, informe et forme son personnel à la manipulation de l'installation et aux risques qu'elle comporte, en particulier le risque chimique (anoxie, NH₃, etc.), le risque haute pression (CO₂ à 150 bars) et le risque d'incendie et d'explosion pour les hydrocarbures halogénés inflammables et faiblement inflammables. Il contrôle le confinement de l'installation à une fréquence définie par l'arrêté du 29 février 2016 modifié³ en fonction de la quantité de fluide frigorigène en équivalent CO₂. Il met en place une surveillance et un contrôle des détecteurs avec une procédure définie en fonction du type de détecteur.

2. Directive 2006/40/CE du 17 mai 2006 concernant les émissions provenant des systèmes de climatisation des véhicules à moteur.

3. Arrêté du 29 février 2016 modifié relatif à certains fluides frigorigènes et aux gaz à effet de serre fluorés.



6. Conclusion

Les fluides frigorigènes sont des produits chimiques qui, hormis l'ammoniac, présentent une dangerosité pour la santé humaine reconnue comme assez faible. Ils présentent cependant des dangers qui leur sont propres : effet anoxiant, inflammabilité et, pour certains, dangers environnementaux. Même si leur emploi est en perpétuelle évolution en raison des différentes réglementations, notamment la réglementation pour la protection de l'environnement [11], il convient de garder à l'esprit leurs spécificités lors de leur utilisation et d'adopter les mesures de prévention adéquates.

L'ammoniac, largement utilisé dans les installations de froid industriel, semble un cas particulier parmi

ces fluides : il possède une dangerosité pour la santé humaine nettement plus élevée. La mise en place de mesures de prévention adaptées à son utilisation doit permettre d'atteindre un niveau d'hygiène et de sécurité convenable.

De nouvelles technologies sont aujourd'hui à l'étude avec des prototypes fonctionnels. Il s'agit du froid magnétique qui utilise la caractéristique de certains matériaux magnétiques d'avoir une température intrinsèque qui s'élève quand ils sont soumis à un champ magnétique. Une autre technologie est le froid acoustique. Il s'agit de transformer l'énergie acoustique en chaleur à l'aide d'un assemblage thermo-acoustique.



Bibliographie



- [1] Duminil M., Domblides J.-P., 10 janv. 2012 - « Théorie des machines frigorifiques » [en ligne]. Éditions Techniques de l'ingénieur, 2020, BE9730 [consulté le 25/05/2020], disponible à l'adresse : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/production-de-froid-mecanique-42211210/theorie-des-machines-frigorifiques-be9730/>
- [2] Fluides frigorigènes – Désignation et classification de sûreté. Norme ISO 817:2014.
- [3] *Ammoniac et solutions aqueuses*. INRS, Fiche toxicologique, FT 16.
- [4] *Dioxyde de carbone*. INRS, Fiche toxicologique, FT 238.
- [5] *Les mélanges explosifs - 1. Gaz et vapeurs*. INRS, ED 911.
- [6] *La fiche de données de sécurité*. INRS, ED 954.
- [7] *Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France*. INRS, ED 984.
- [8] *Stockage et transfert des produits chimiques dangereux*. INRS, ED 753.
- [9] *Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives. Guide méthodologique*. INRS, ED 945.
- [10] *La détection des gaz et vapeurs dans l'atmosphère des locaux de travail*. INRS, ED 894.
- [11] Règlement européen (UE) n°517/2014 du Parlement européen et du Conseil du 16 avril 2014 relatif aux gaz à effets de serre fluorés, dit « F-Gas II ».

Toutes les publications de l'INRS sont téléchargeables sur ■

www.inrs.fr

Pour commander les publications de l'INRS au format papier ■

Les entreprises du régime général de la Sécurité sociale peuvent se procurer les publications de l'INRS à titre gratuit auprès des services prévention des Carsat/Cramif/CGSS. Retrouvez leurs coordonnées sur www.inrs.fr/reseau-am.

L'INRS propose un service de commande en ligne pour les publications et affiches, payant au-delà de deux documents par commande.

Les entreprises hors régime général de la Sécurité sociale peuvent acheter directement les publications auprès de l'INRS en s'adressant au service diffusion par mail à service.diffusion@inrs.fr.

Les fluides frigorigènes sont des substances ou des mélanges de substances utilisés dans les circuits de systèmes frigorifiques.

Ce document présente les principaux produits utilisés, leurs dangers ainsi que les mesures de prévention à appliquer lors de leur utilisation ou lors de situations pouvant conduire à une exposition.

Une meilleure connaissance de ces produits, couplée à l'application des mesures de sécurité adaptées, doit permettre à chacun de pouvoir travailler dans des conditions d'hygiène et de sécurité convenables.



Institut national de recherche et de sécurité
pour la prévention des accidents du travail
et des maladies professionnelles
65, boulevard Richard-Lenoir 75011 Paris
Tél. 01 40 44 30 00 • info@inrs.fr

Édition INRS ED 6395

1^{re} édition | juin 2020 | 3 000 ex. | ISBN 978-2-7389-2577-0

L'INRS est financé par la Sécurité sociale
Assurance maladie / Risques professionnels