

RAPPORT D'ÉTUDE
N° 65281

2/05/2005

Les engrais solides à base de nitrate d'ammonium

INERIS

*maîtriser le risque |
pour un développement durable |*

LES ENGRAIS SOLIDES À BASE DE NITRATE D'AMMONIUM

risques, types d'accidents, enjeux

LABORATOIRES D'ÉVALUATION DES MATIÈRES DANGEREUSES

DIRECTION DE LA CERTIFICATION

Client : MEDD

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Marie-Astrid KORDEK

PRÉAMBULE

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

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

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

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

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

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	M-A KORDEK	G.MARLAIR	C.MICHOT
Qualité	Responsable du Laboratoire des Matières Dangereuses	Responsable programme à la Direction de la Certification	Directeur de la Certification
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. INTRODUCTION	5
2. GÉNÉRALITÉS SUR LES ENGRAIS SOLIDES À BASE DE NITRATE D'AMMONIUM.....	5
2.1 Les engrais [1].....	5
2.2 Engrais minéraux azotés simples.....	6
2.3 Engrais minéraux composés ou complexes solides a base de nitrate d'ammonium.....	6
3. DANGERS DES ENGRAIS A BASE DE NITRATE D'AMMONIUM.....	7
3.1 Nitrate d'ammonium	7
3.1.1 Propriété comburante	7
3.1.2 Dangers liés à la décomposition thermique du nitrate d'ammonium.....	7
3.1.3 Détonation du nitrate d'ammonium	8
3.2 Ammonitrates	9
3.2.1 Decomposition thermique	9
3.2.1.1 Fusion du nitrate d'ammonium	9
3.2.1.2 Decomposition.....	9
3.2.2 Détonation	9
3.2.3 Conclusion sur les ammonitrates.....	10
3.3 Cas des engrais NPK.....	10
3.3.1 Dangers des engrais NPK	10
3.3.2 Décomposition auto-entretenu (DAE)	11
3.3.2.1 Conditions d'une décomposition auto-entretenu	11
3.3.2.2 Caractéristiques de cette DAE	11
3.3.3 Auto-echauffement	12
3.3.4 Conclusion sur les engrais NPK	12
4. ACCIDENTOLOGIE DES ENGRAIS.....	13
4.1 Engrais simples azotés a base de nitrate d'ammonium	13
4.1.1 Incendie sans explosion	13
4.1.2 Incendie avec explosion	13
4.1.3 Explosion sans incendie	13
4.1.4 Explosion par amorçage	14

4.1.5 Accidents récents mettant en cause du nitrate d'ammonium.....	14
4.1.6 Conclusion	15
4.2 Engrais NPK.....	17
4.2.1 Décomposition auto-entretenue	17
4.2.2 Un cas d'une explosion.....	18
5. CONSÉQUENCES.....	19
5.1 Ammonitrates	19
5.1.1 Décomposition thermique	19
5.1.2 Détonation	20
5.2 Engrais NPK.....	21
6. MESURES DE PREVENTION/PROTECTION.....	22
6.1 Gestion des produits.....	22
6.1.1 traçabilité des produits	22
6.1.2 gestion des cases	22
6.1.3 gestion des déchets ou produits hors spécification.....	22
6.2 Mesures relatives au bâtiment.....	23
6.3 Mesures pour faciliter l'intervention en cas d'incident	23
6.3.1 pour un incendie a proximité d'un stockage d'ammonitrate	23
6.3.2 pour une décomposition DAE	24
7. BIBLIOGRAPHIE.....	25

1. INTRODUCTION

Un Groupe de Travail National sur les engrais, constitué de représentants des organisations professionnelles, de membres de l'Inspection des Installations Classées et d'experts dont l'INERIS se réunit sous l'égide du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Ce groupe a demandé à l'INERIS de rédiger ce document de synthèse sur les risques, les types d'accidents et les enjeux sur l'environnement liés aux engrais solides à base de nitrate d'ammonium. Les engrais solides, simples ou composés à base de nitrate d'ammonium appartiennent à la rubrique 1331 de la nomenclature des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.

2. GÉNÉRALITÉS SUR LES ENGRAIS SOLIDES À BASE DE NITRATE D'AMMONIUM

2.1 LES ENGRAIS [1]

Les engrais appartiennent à la famille des fertilisants : matière qui apporte les substances nutritives aux plantes pour leur permettre une croissance optimale.

Les substances nutritives dits «éléments fertilisants majeurs» contenues dans les engrais sont :

- l'azote (N, exprimé en azote élémentaire),
- le phosphore (P, exprimé en anhydride phosphorique P_2O_5),
- le potassium (K, exprimée en oxyde de potassium K_2O).

Les éléments fertilisants dits «secondaires » sont le calcium, le magnésium, le sodium et le soufre.

Plusieurs catégories d'engrais sont définies :

- les engrais simples : engrais n'ayant qu'un seul élément fertilisant majeur (N, P, K) avec une teneur déclarable,
- les engrais composés : ils contiennent au minimum deux éléments fertilisants majeurs avec des teneurs déclarables et ont été obtenus par réaction chimique, par mélange ou par combinaison des deux.
- les engrais complexes : ce sont des engrais composés obtenus par réaction chimique et dont chaque granulé contient tous les éléments fertilisants de la composition déclarée.
- les engrais de mélange : ils sont obtenus par mélange à sec de différents engrais, sans réaction chimique.

Ce document ne s'intéresse qu'aux engrais inorganiques solides : les engrais minéraux azotés simples et les engrais composés ou complexes solides à base de nitrate d'ammonium.

Ce sont des produits qui contiennent un ou plusieurs éléments fertilisants majeurs sous forme de minéraux, obtenus par extraction ou procédés industriels.

2.2 ENGRAIS MINÉRAUX AZOTÉS SIMPLES

Les engrais minéraux simples azotés peuvent contenir l'élément azote sous forme ammoniacale et nitrique : ce sont les engrais ammoniaco-nitrique ou « ammonitrates ». Ils se composent de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) dont la teneur globale en azote est réduite par addition d'une matière de charge inerte par rapport au nitrate d'ammonium.

Selon le règlement européen des engrais, la teneur minimale en azote totale pour avoir la désignation « ammonitrate » est de 20%.

En fonction de la teneur en matière inerte, on distingue :

- les ammonitrates à moyen dosage (inférieur à 28% en N provenant du nitrate d'ammonium)
- les ammonitrates à haut dosage (28 à 33,5% en N provenant du nitrate d'ammonium).

2.3 ENGRAIS MINÉRAUX COMPOSÉS OU COMPLEXES SOLIDES A BASE DE NITRATE D'AMMONIUM

Parmi les engrais composés contenant au moins deux éléments fertilisants majeurs, on distingue les engrais binaires (NP, NK, PK) et les engrais ternaires (NPK).

Ces engrais peuvent être préparés à l'aide de diverses sources d'éléments majeurs et par différents modes d'obtention. Aussi, il existe une multitude de combinaisons possibles.

Tableau 1 : exemple de formulation

Teneur en N.P.K
15.15.15
15.9.22*
12.12.17
15.12.24*

* formule dite en « V »

Parmi toutes ces combinaisons, certaines formulations sont désignées comme des formules en « V » : cela indique que les teneurs en éléments fertilisants majeurs « azote, N » et « potassium, K » sont très supérieures à la teneur en élément majeur « phosphore, P », comme l'engrais NPK, 15.12.24.

3. DANGERS DES ENGRAIS A BASE DE NITRATE D'AMMONIUM

Avant de s'intéresser aux dangers des ammonitrates et des engrais composés, nous présentons de manière succincte les dangers du nitrate d'ammonium, substance dangereuse, matière de base dans ces engrais.

3.1 NITRATE D'AMMONIUM

Le nitrate d'ammonium pur est un solide cristallin blanc, fondant à 169,6°C et de masse molaire de 80 g/mole.

Le nitrate d'ammonium est un produit stable à température et à pression ambiantes. Il peut être stocké sur une longue période dans de bonnes conditions de conservation.

Les autres propriétés du nitrate d'ammonium sont présentées dans l'annexe 1.

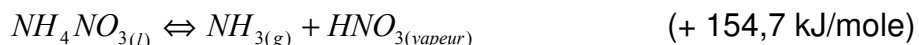
3.1.1 PROPRIÉTÉ COMBURANTE

Le nitrate d'ammonium est un comburant : les comburants sont des substances, qui peuvent, en général en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion de matières (notamment des matières inflammables) et les objets contenant de telles matières, même en l'absence d'air.

Les propriétés comburantes du nitrate d'ammonium sont réelles mais moins accentuées que dans le cas des nitrates alcalins. Cela étant, la sensibilité à la détonation peut devenir la propriété dangereuse prééminente du nitrate d'ammonium (caractère explosif) dès lors que la substance devient, même très faiblement) contaminée par exemple par l'ajout de matières organiques ou métalliques divisées, même à un taux très faible.

3.1.2 DANGERS LIÉS À LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DU NITRATE D'AMMONIUM

Le nitrate d'ammonium chauffé se vaporise avant sa température de fusion pour donner une vapeur qui est dissociée en ammoniac et acide nitrique :



Cette réaction est réversible : les vapeurs d'acide nitrique et d'ammoniac réagissent pour former sur une paroi froide des cristaux de nitrate d'ammonium.

Cette réaction est très endothermique et ne peut-être amorcée, puis entretenue que par un apport important de chaleur extérieure au produit.

Des réactions secondaires exothermiques se mettent en place avec les produits de décomposition et la chaleur dégagée est juste suffisante pour compenser les pertes thermiques et auto-entretenir la décomposition. Ceci explique en partie que des explosions n'ont jamais été constatées à la suite d'incendies courants dans des stockages de nitrate d'ammonium pur.

A partir de 290°C, les réactions de décomposition exothermique en phase gazeuse au-dessus du nitrate fondu deviennent significatives.

En effet, au-delà de 290 °C, des gaz formés (N₂O, NH₃, HNO₃, H₂O) réagissent entre eux pour former de la vapeur d'eau, de l'azote, du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote. (H₂O, N₂, NO, NO₂)

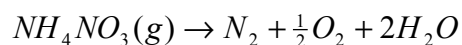
La décomposition thermique peut alors s'emballer jusqu'à la décomposition explosive.

La présence de certaines impuretés oxydantes ou catalyseurs - chlorures et composés chlorés, bromures, iodures, cuivre, manganèse, cobalt, chrome, matières organiques - catalyse plus ou moins énergétiquement la décomposition du nitrate d'ammonium en abaissant la température de début de décomposition et en augmentant la vitesse de réaction.

D'autres paramètres comme la température et la pression ont également une influence sur la cinétique de ces décompositions.

3.1.3 DÉTONATION DU NITRATE D'AMMONIUM

La réaction de décomposition explosive du nitrate d'ammonium est :



L'énergie libérée par cette explosion est de 2 à 5 fois plus faible que celle libérée par des explosifs usuels.

A l'état pur, la décomposition explosive accidentelle du nitrate d'ammonium s'apparente à celle d'un explosif médiocre.

Les paramètres importants pouvant avoir une influence sur la détonabilité du nitrate d'ammonium sont :

- la teneur en nitrate d'ammonium,
- la teneur en matières combustibles comptées en équivalent carbone,
- le pH d'une solution aqueuse : les conditions de stabilité des solutions aqueuses de nitrate d'ammonium sont établies pour un pH supérieur à 4,5. Ainsi, l'acide nitrique augmente la vitesse des réactions de décomposition alors que l'ammoniac la diminue.
- la porosité ouverte et fermée (la porosité ouverte est mesurée par le taux de rétention d'huile),
- la granulométrie,
- la structure cristalline du grain et son état de surface,
- la densité apparente du produit (la densité en vrac),
- la dégradation liée au passage du point de transition cristalline à 32 °C,
- la dégradation liée à la teneur en eau (humidité).

Parmi ces paramètres, les plus importants sont :

- la densité apparente,
- la dégradation liée au passage du point de transition cristalline à 32 °C,
- la granulométrie.

Mais aucune de ces données ne permet de conclure quant à la détonabilité du nitrate d'ammonium.

3.2 AMMONITRATES

Les ammonitrates sont des produits stables à température et pression ordinaires, dès lors qu'ils sont manipulés, stockés, transportés et utilisés correctement.

3.2.1 DECOMPOSITION THERMIQUE

3.2.1.1 FUSION DU NITRATE D'AMMONIUM

Sous l'effet d'une source d'énergie externe, les ammonitrates peuvent subir la décomposition thermique du nitrate d'ammonium, composé le plus élevé en concentration dans ces engrais.

Avant de se décomposer, le nitrate d'ammonium va fondre : l'écoulement du nitrate d'ammonium fondu doit se faire sans pouvoir stagner dans des cavités au sol où il y a risque de créer un confinement et donc de favoriser le passage de la décomposition thermique à la décomposition explosive.

3.2.1.2 DECOMPOSITION

La conséquence immédiate de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium qui est soumis à une source d'énergie externe, est un dégagement de gaz toxiques et corrosifs.

Des essais ont montré l'importance de la source nécessaire pour maintenir le phénomène de décomposition dans des situations de fusion suivie de la décomposition de tas - en vrac ou en sacs - de nitrate d'ammonium sans contamination, à l'air libre : sans source d'énergie, le phénomène s'arrête.

3.2.2 DÉTONATION

La forte teneur en nitrate d'ammonium des ammonitrates souligne le risque de détonation de ce produit dans certaines conditions.

Les caractéristiques intrinsèques qui peuvent avoir une influence sur la détonabilité des engrais simples à base de nitrate d'ammonium sont les mêmes que ceux du nitrate d'ammonium pur. Afin de garantir la stabilité des produits dans des conditions normales de stockage, le règlement européen exige ainsi la conformité à une épreuve de détonabilité. Néanmoins, comme les essais sont réalisés à l'échelle du champ de tir (quelques kilogrammes), un essai négatif signifie simplement qu'une résistance satisfaisante au risque d'explosion est garantie au niveau du produit pour sa mise sur le marché. En revanche, Il ne signifie pas que l'engrais simple à base de nitrate d'ammonium est incapable de détoner à plus grande échelle (effet de masse...) ou dans des conditions de stockage inadaptées ou dégradées.

Les conditions extérieures qui peuvent amener les ammonitrates à détoner sont :

- la **contamination** par des produits combustibles ou incompatibles,
- le **chauffage** de l'engrais contaminé et le **confinement** des gaz émis,

- un **impact violent** par un projectile ou une onde de choc suffisamment énergétique en contact avec l'ammonitrate.

3.2.3 CONCLUSION SUR LES AMMONITRATES

Comme le rappelle L. Médard [3], « il importe de faire une distinction entre le nitrate d'ammonium pur et le nitrate impur, parce que leurs propriétés explosives peuvent être très différentes, même pour des teneurs très faibles de certaines impuretés ».

Le nitrate d'ammonium est un produit stable aux conditions normales de pression et de températures lorsqu'il est pur. C'est un composé explosible mais qui explose dans certaines conditions : contamination, confinement, source d'énergie importante.

Cependant, outre l'influence de ses caractéristiques intrinsèques sur son explosibilité (densité apparente et porosité en particulier), la stabilité du nitrate d'ammonium dépend fortement des conditions extérieures, en particulier l'humidité, le confinement et surtout la contamination. En cas de contamination, le nitrate d'ammonium et les produits en contenant peuvent devenir très instables et mener à une décomposition explosive. En particulier, de ce point de vue, l'incendie est un facteur aggravant susceptible de provoquer les conditions extérieures (contamination par avec des matériaux organiques par fusion, charge calorifique par nature potentiellement élevée des incendies...) qui en l'absence de moyens de prévention adéquats, peuvent aboutir à une explosion en masse du produit [5].

3.3 CAS DES ENGRAIS NPK

Il existe une multitude d'engrais NPK : les diverses sources de matières premières et les différents procédés de préparation ont fait apparaître d'autres risques non observés pour les ammonitrates.

3.3.1 DANGERS DES ENGRAIS NPK

- Si l'engrais NPK ne contient pas de nitrate d'ammonium, le risque de détonation est inexistant. Mais comme le souligne L.MEDARD dans ses ouvrages "Les explosifs occasionnels", l'engrais NPK a des propriétés explosives faibles et ce risque ne se présente que parmi les engrais de cette nature renfermant du nitrate d'ammonium à une teneur relativement élevée. Aussi, les formulations contenant une teneur élevée en nitrate d'ammonium sont susceptibles de détoner : ainsi, selon le règlement européen des engrais, ces engrais, à partir d'une teneur à 28 % en azote provenant du nitrate d'ammonium, doivent subir l'épreuve CE de détonabilité comme les ammonitrates à haut dosage en azote.
- Dès que les engrais contiennent du nitrate d'ammonium, ils peuvent subir une décomposition thermique identique à celle du nitrate d'ammonium, surtout si la concentration en nitrate d'ammonium est élevée.

Mais la présence de plusieurs composés chimiques et notamment de matières de base comme le chlorure de potassium, vont modifier les réactions de

décomposition thermique du nitrate d'ammonium : un phénomène de décomposition auto-entretenu (DAE) peut avoir lieu au sein de l'engrais NPK.

De plus, certains de ces engrais ont montré un phénomène d'auto-échauffement en conditions de stockage.

3.3.2 DÉCOMPOSITION AUTO-ENTRETENUE (DAE)

La décomposition auto-entretenu (DAE) est assimilable à une déflagration de très faible vitesse : un front de décomposition se propage à travers la masse.

Ce phénomène est spécifique aux engrais composés contenant du nitrate d'ammonium et des chlorures. La nature du phosphate influe aussi sur le phénomène : cette décomposition auto-entretenu est plus facile avec du phosphate bi calcique qu'avec du phosphate d'ammonium.

3.3.2.1 CONDITIONS D'UNE DÉCOMPOSITION AUTO-ENTRETENUE

Cette décomposition auto-entretenu nécessite la présence de :

- composants oxydants et réducteurs comme le nitrate et l'ammonium respectivement,
- catalyseurs comme
 - l'ion chlorure : une teneur de 0,5% suffit pour rendre une DAE possible [3].
 - le manganèse, le cobalt, le zinc ou le cuivre.

Ces composés concentrés sur une zone favorisent la mise en place de cette décomposition si un amorçage -source de chaleur avec une bonne conductivité et une faible dissipation de la chaleur- a lieu.

3.3.2.2 CARACTÉRISTIQUES DE CETTE DAE

Les points importants sur cette DAE sont :

- température d'initiation faible : environ de 130 °C en présence de catalyseurs,
- propagation de la DAE (d'où son nom) même si l'apport d'énergie externe est arrêté,
- difficulté de localisation du phénomène car le front de décomposition se déplace au cœur de la masse,
- période d'induction de plusieurs heures selon les circonstances sans manifestation apparente,
- une vitesse du front de décomposition d'environ 75 cm/h sur le plan horizontal dans un tas en vrac (150 cm/h pour les vitesses verticales ascendantes en raison du phénomène de convection),
- aucune flamme n'est visible,
- émission d'un nuage opaque de composés toxiques : HCl, Cl₂, NO_x,...

Les produits de cette décomposition sont :

- environ 350 à 450 m³ de gaz,
 - 300 à 600 kg de résidu solide
- par tonne d'engrais décomposée.

3.3.3 AUTO-ECHAUFFEMENT

L'élévation spontanée de la température au cœur de la masse d'engrais a été observée pour les engrais préparés par voie chimique. Les causes possibles sont :

- la présence de matières organiques dans les matières premières,
- l'achèvement de réaction de conversion au cœur des granulés préparés par voie chimique,
- la libération de la chaleur de cristallisation,
- la formation de sels doubles, par recombinaison des matières entre elles.

Ces sources d'énergie peuvent même permettre d'atteindre la décomposition auto-entretenu.

Aussi, il est recommandé de stocker les engrais NPK à une température inférieure à 50 °C.

3.3.4 CONCLUSION SUR LES ENGRAIS NPK

Des diagrammes ternaires permettent d'apprécier les formulations susceptibles de donner lieu à une décomposition auto-entretenu en fonction des teneurs en nitrate d'ammonium-chlorure de potassium-phosphate d'ammonium.

Par contre, l'utilisation de ces diagrammes a ses limites : ils ne permettent pas de définir une zone de décomposition auto-entretenu en présence de catalyseurs et ces diagrammes ne prennent pas en compte le procédé de fabrication de l'engrais composé : par voie chimique, par mélange ou par combinaison des deux.

De plus, pour des formulations aux limites de cette zone de DAE, les plages de tolérances définies dans le règlement européen pour les teneurs déclarables en éléments fertilisants majeurs ne permettent l'utilisation de ces diagrammes.

Un essai standardisé (épreuve en auge) fait référence [2] pour conclure par l'expérience si la formulation de l'engrais NPK considéré est susceptible de subir cette DAE. Enfin, il faut rappeler également que pour des vitesses de DAE très lentes, seul un essai mettant en œuvre une quantité plus grande permet d'observer le phénomène.

4. ACCIDENTOLOGIE DES ENGRAIS

Les dangers des ammonitrates et des engrais NPK n'étant pas similaires, une accidentologie relative à chaque produit a été réalisée : la liste ici présentée des accidents/incidents mettant en cause ces produits, n'est pas exhaustive. [4]

En annexe 2, se trouvent des photographies de certains accidents présentés ci-après.

4.1 ENGRAIS SIMPLES AZOTÉS A BASE DE NITRATE D'AMMONIUM

4.1.1 INCENDIE SANS EXPLOSION

Pour le nitrate d'ammonium en sacs, ce type d'accident est très fréquent et notamment dans les stockages des coopératives agricoles. En effet, le nitrate d'ammonium est un des produits le plus largement utilisé en agriculture.

L'accident survenu dans une coopérative agricole à Barbezieux St Hilaire en France en novembre 1990 était une décomposition thermique du nitrate d'ammonium conditionné en sacs plastiques suite à un incendie. La quantité impliquée était de 400 tonnes.

Les conséquences ont été la formation d'un nuage toxique contenant des oxydes d'azote et le confinement de la population avoisinante a été la mesure ou protection retenue dans le cadre du plan d'urgence.

4.1.2 INCENDIE AVEC EXPLOSION

Les accidents les plus connus sont ceux de Texas City et de Brest en 1947 : des explosions ont impliqué des navires transportant du nitrate d'ammonium enrobé par de la cire et en vrac, suite à un incendie à bord du bateau. Le nitrate d'ammonium s'est décomposé, les ouvertures des cales ont été bouchées créant ainsi le confinement facilitant l'explosion.

Même pour du nitrate d'ammonium ensaché, l'accident de Taroom en Australie en 1972, souligne également l'influence de la contamination : un camion transportant 510 sacs en polyéthylène a pris feu suite à une défaillance technique. La nappe de nitrate d'ammonium fondu a été contaminée (certainement par les pneumatiques) et l'ensemble a ensuite explosé.

Il est important de noter que, dans ces cas, l'explosion fait suite, soit à un confinement soit à une contamination du nitrate d'ammonium.

Les accidents plus récents de ce type, évoqués plus en détail au chapitre 4.1.5 montrent que ce scénario reste encore plausible de nos jours.

4.1.3 EXPLOSION SANS INCENDIE

Les accidents relatant une explosion du nitrate d'ammonium sans incendie ont eu lieu principalement sur des équipements de procédé de nitrate d'ammonium.

Deux accidents mettant en cause du nitrate d'ammonium stocké sous la forme solide ont été notés :

- Amboy, USA, 1966 : du nitrate d'ammonium en sacs dans un bâtiment (4 500 kg) était stocké à proximité de 900 kg de TNT. Une explosion a eu lieu vraisemblablement suite à un mélange entre le nitrate et le TNT.
- Toulouse, France, 21 septembre 2001 : un dépôt de produit de nitrate d'ammonium dit "hors-spécification" contenant 300 tonnes entreposées en vrac a explosé.

Ces deux derniers accidents soulignent l'importance de :

- la contamination,
- certains paramètres physico-chimiques intrinsèques au produit sur l'aptitude à la détonation du nitrate d'ammonium.

NB : Dans le cas de l'accident de Toulouse, les circonstances ayant conduit à l'accident ne sont pas élucidées à ce jour.

4.1.4 EXPLOSION PAR AMORÇAGE

Les trois accidents célèbres sur ce point sont :

- Kriewald, Silésie, 1921 : 30 tonnes de nitrate d'ammonium légèrement contaminés ont été amorcés à l'aide d'explosifs nitrates pour casser le bloc formé suite au « mottage » des granulés, présent dans les wagons.
- Oppau, Allemagne, 1921 : 4500 tonnes du mélange 50/50 de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium ont explosé suite à un « démottage » par explosifs.
- Tesserderloo, Belgique, 1942 : 150 tonnes de nitrate d'ammonium ont explosé suite à un tir à l'explosif pour désagréger le produit pris en masse.

L'amorçage à l'explosif a permis de démarrer le phénomène qui s'est ensuite transmis à la matière.

4.1.5 ACCIDENTS RÉCENTS METTANT EN CAUSE DU NITRATE D'AMMONIUM

Le tableau ci-après résume les accidents impliquant des produits contenant du nitrate d'ammonium en forte teneur.

Date et lieu	Produit	Contexte	Circonstances	Conséquences
Octobre 2003, St Romain en Jarez, France	3 tonnes d'« ammonitrate » 33,5%	Stockage	Incendie suivi d'une explosion	26 blessés dont un grave
Février 2004, Iran	420 tonnes d'engrais (pas de précision)	Transport	Déraillement d'un transport ferroviaire constitué de wagons contenant différentes matières dangereuses : incendie suivi d'une explosion	328 morts

Mars 2004, Espagne	25 tonnes d'engrais azoté simples à haute teneur en azote	Transport	Incendie suite à une collision transport puis explosion	2 morts
Avril 2004, Corée du Nord	Transport ferroviaire avec deux wagons de nitrate d'ammonium	Transport	Incendie suivi d'une explosion	161 morts
Mai 2004, Roumanie	23 tonnes d'engrais azotés simples (33,5%) à base de nitrate d'ammonium en sacs	Transport	Suite à un accident routier, un incendie est suivi d'une explosion	17 morts

Cette liste rappelle que le nitrate d'ammonium et les produits en contenant, dans certaines conditions, sont susceptibles d'engendrer des explosions en masse dans certaines circonstances.

4.1.6 CONCLUSION

Chaque scénario peut être résumé de la façon suivante :

- un incendie sans explosion : dans les stockages contenant des engrais en sacs, le risque majorant est un incendie à proximité qui produit la quantité de chaleur nécessaire pour fondre dans un premier temps les sacs puis le produit à base de nitrate d'ammonium. La nappe de nitrate d'ammonium fondu et concentré ainsi formée est indépendante de la teneur en nitrate d'ammonium dans le produit initial ,

Si le terme source est toujours actif, cette nappe de nitrate d'ammonium va ensuite se décomposer en oxydes d'azote. La conséquence et donc le risque à gérer est la formation d'un nuage toxique.

Ce scénario est valable aussi pour des engrais entreposés en vrac.

- un incendie suivi d'une explosion : la nappe de nitrate d'ammonium fondu et concentré ainsi formée est très sensible à une onde de choc. Une contamination et/ou un confinement des gaz de décomposition peut engendrer une explosion.
- une explosion sans incendie : les paramètres physico-chimiques (stabilité) et/ou contamination et/ou confinement peuvent aussi être les causes de cette explosion.

- une explosion par amorçage : la sensibilité des produits du nitrate d'ammonium à l'explosion, même si elle diffère selon les produits, existe toujours.

Beaucoup de cas d'incendie sans explosion ont été notés : il est donc important de prendre en compte ce risque toxique pour évaluer la quantité maximale à stocker.

4.2 ENGRAIS NPK

Les accidents reportés ici sont relatifs à la décomposition auto-entretenu : en effet, depuis les années 60, aucun incident en liaison avec le phénomène d'auto-échauffement n'a été observé et ceci grâce à l'amélioration des procédés de synthèse d'engrais NPK et de la prévention dans les aires de stockage.

4.2.1 DECOMPOSITION AUTO-ENTRETENU

La conséquence de ce phénomène en situation de stockage en vrac est l'évacuation de plusieurs milliers de personnes comme en 1975, aux USA suite à la décomposition d'un engrais NPK 12.12.12.

En France, lors de l'incendie d'un dépôt à Nantes au mois d'octobre 1987, la décomposition thermique d'engrais NPK 15-9-22 avait provoqué la formation d'un nuage toxique conduisant à évacuer 25 000 personnes.

Depuis le début de ce siècle, nous avons recensé des accidents liés à ce phénomène pour de l'engrais NPK dans des stockages de grande capacité ou dans des cales de bateau :

Date et lieu de l'accident	Nature et quantité d'engrais NPK	Contexte	Circonstances	Conséquences
1975, USA	NPK 12.12.12	Stockage	Stockage vrac	Evacuation de plusieurs milliers de personnes
Octobre 1987, Nantes	NPK 15-9-22	Stockage	Incendie dépôt	Evacuation de 25000 personnes
Janvier 2002, Murcie, Espagne	Stockage en vrac de 15 000 tonnes d'engrais 15.15.15	Stockage	Incendie dépôt	Confinement de 170 000 personnes
Mars 2002, Pays-bas	2 500 tonnes d'engrais 12.12.17 en vrac dans un bateau	Transport	Incendie dans une cale de bateau suite à des travaux de soudure	Confinement des populations sur un rayon de 1km.
Septembre 2002, St Nazaire, France	2 500 tonnes d'engrais 15.12.24 en vrac dans un bateau	Transport	Incendie dans une cale de bateau par un point chaud	Confinement des populations : 10 000 personnes

4.2.2 UN CAS D'UNE EXPLOSION

Un seul cas connu d'une explosion mettant en cause un engrais NPK 12.12.12 est répertorié : en 1966, aux USA, suite à un défaut dans le granulateur et du fait que l'engrais produit était trop acide. La réaction se propage au stockage. Il en suit une explosion.

5. CONSÉQUENCES

Dans ce chapitre, nous définirons les conséquences sur l'environnement de dépôts contenant des engrais inorganiques solides du type ammonitrates ou engrais composés NPK.

L'accidentologie et les dangers liés à ces produits nous indiquent les risques à prendre en compte :

- Pour les ammonitrates, deux risques doivent être pris en compte : la décomposition thermique avec dégagement de composés toxiques et la détonation, qui génère une onde de choc dévastatrice,
- Pour les engrais NPK, le risque dont les effets doivent être évalués est la décomposition auto-entretenue avec dégagement de composés toxiques.

5.1 AMMONISTRATES

Les dangers de ces produits ont montré un risque de décomposition thermique en présence d'une source de chaleur externe et un risque de détonation suite ou non de la décomposition thermique.

Les ammonitrates ne contiennent pas de composants susceptibles de catalyser une réaction de décomposition grâce à la mise en œuvre de procédés de fabrication adaptés. Ces produits contiennent une forte proportion de nitrate d'ammonium, jusqu'à 96% pour les ammonitrates dosés à 33,5% d'azote. L'attestation de conformité des produits au règlement européen ou la norme NFU 42-001 permet de garantir l'absence de contaminants et le respect des caractéristiques physiques précises (porosité, granulométrie, ..), établies pour limiter les conséquences d'une éventuelle contamination postérieure à la fabrication. En outre, la vérification, optionnelle auparavant, du comportement du produit dans l'épreuve de détonabilité par un laboratoire « agréé » est désormais rendue obligatoire.

5.1.1 DÉCOMPOSITION THERMIQUE

La décomposition thermique en générant des composés gazeux toxiques présente un risque réel pour les employés du site et les populations avoisinantes. Les principales causes possibles d'une décomposition sont liées à un feu au contact ou à proximité du produit.

En l'absence de confinement et de cavité au sol, le produit fondu, lors de l'incendie, s'écoulera et aura tendance à se soustraire à la source d'énergie externe. Si les gaz émis s'échappent librement, le domaine de température où les réactions exothermiques l'emportent ne pourra être atteint. La décomposition cessera dès que le combustible présent sera épuisé, la température de l'engrais revenant à la température ambiante.

En fonction du potentiel calorifique présent, il faut évaluer la quantité d'ammonitrate susceptibles de fondre puis se décomposer.

Lors d'une décomposition thermique, il faut retenir que 1 tonne de nitrate d'ammonium produit :

- 580 kg de dioxyde d'azote et,
- 210 kg d'ammoniac.

Il est aussi important de souligner le fait que cette décomposition s'arrête dès que la source de chaleur est éliminée.

5.1.2 DÉTONATION

La connaissance d'accidents historiques et récents peut faire craindre le risque de détonation. En pratique, les ammonitrates exempts de contamination sont particulièrement difficiles à faire détoner : ni une flamme, ni une étincelle, ni une friction ne peuvent causer une réaction ; l'amorçage par onde de choc nécessite une énergie importante.

Le chauffage avec contamination, joint à l'impact très violent d'un projectile sur le produit fondu ou au maintien d'un confinement empêchant l'évacuation des gaz, semble être un mécanisme susceptible d'amorcer la réaction.

La détonation du nitrate d'ammonium génère une onde de surpression. Afin de déterminer les distances limites en deçà desquelles la surpression a des effets irréversibles sur la santé humaine (50 mbar) et, d'autre part, des effets létaux sur la santé humaine (140 mbar), une méthode d'équivalence TNT peut être utilisée.

Dans cette méthode, les rayons d'effets à 140 et 50 mbar, $R_{140\text{mbar}}$ et $R_{50\text{mbar}}$, s'expriment comme des racines cubiques de la masse M d'engrais considérée (kg), de la proportion, p , de cette même masse qui est susceptible de détoner, et du coefficient d'équivalence TNT, E_q , de l'engrais.

$$R_{140\text{mbar}} = 10 \times (p \times E_q \times M)^{1/3}$$

$$R_{50\text{mbar}} = 22 \times (p \times E_q \times M)^{1/3}$$

Pour un nitrate d'ammonium répondant aux exigences de la norme française NFU 42001, les coefficients à appliquer sont :

$p=0,10$ et $E_q = 0,30$.

La valeur M , en kg, peut correspondre à la masse de la plus grande case de stockage (comme précisé dans la circulaire du 21 janvier 2002 du Ministère en charge de l'Environnement).

Les risques de projection pouvant avoir lieu lors de l'explosion et non évalués par cette méthode, doivent également être considérés.

5.2 ENGRAIS NPK

Comme le souligne l'accidentologie, le risque principal pour ces engrais NPK est le risque de décomposition auto-entretenue avec une production de gaz toxiques.

La quantification des scénarios de décomposition auto-entretenue des engrais composés à base de nitrate d'ammonium est réalisée en plusieurs étapes :

- calcul de la quantité d'engrais décomposé,
- caractérisation des composés du nuage toxique,
- sélection des conditions météorologiques dans lesquelles s'effectue la dispersion du nuage toxique et,
- détermination des zones à l'intérieur desquelles ce nuage est susceptible d'engendrer des effets pour la santé humaine compte tenu de ses propriétés toxiques.

La définition des facteurs déterminants pour cette quantification et la caractérisation des valeurs de chaque facteur déterminant ont été réalisées par le groupe de travail national selon des hypothèses réalistes en lien avec les connaissances scientifiques du moment. Un document de référence élaboré par le Groupe de Travail national définit ces éléments et est disponible auprès du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.

6. MESURES DE PREVENTION/PROTECTION

En fonction des trois scénarios principaux liés aux engrais à base de nitrate d'ammonium (décomposition thermique, décomposition auto-entretenue, détonation), des mesures peuvent être mises en place pour réduire le risque à la source ou la probabilité d'occurrence.

6.1 GESTION DES PRODUITS

6.1.1 TRAÇABILITÉ DES PRODUITS

Il faut garantir la conformité des produits réceptionnés par une traçabilité des produits : une organisation doit être mise en place pour réaliser cette traçabilité qui permettra de justifier la nature, la composition et les conditions de stockages des engrais à base de nitrate d'ammonium reçus. Cette organisation devra aussi permettre également de justifier une absence de contamination possible tout au long de la durée de stockage.

6.1.2 GESTION DES CASES

Selon le type de stockage, des mesures sont à respecter :

- En vrac :
 - Nettoyage de la cellule avant réception du produit obligatoire,
 - Différents types de produits séparés par des cloisons ou des distances au sol libre et propre,
 - éviter la prise d'humidité par le tas,

- En sacs :
 - sacs fermés et étiquetés,
 - îlots de sacs de taille raisonnables
 - chemin libre et propre pour circulation des engins

Dans un même bâtiment, les matières organiques et/ou incompatibles ne doivent être entreposées avec des engrais à base de nitrate d'ammonium.

Un état des stocks est disponible à l'extérieur et mis à jour régulièrement.

6.1.3 GESTION DES DÉCHETS OU PRODUITS HORS SPÉCIFICATION

Les produits qui en sont plus conformes aux normes ou les déchets d'engrais doivent être entreposés séparément des produits « corrects ». Ils doivent être traités rapidement afin de limiter la quantité entreposée.

6.2 MESURES RELATIVES AU BÂTIMENT

Compte-tenu du caractère comburant du nitrate d'ammonium, l'exclusion de tout matériau combustible reste dans l'absolu le choix optimal.

Ce choix des matériaux de construction doit donc être réalisé de manière à réduire les risques au strict minimum (notamment caractère de résistance et de faible réaction au feu)). Les matériaux en contact avec les engrais répondent impérativement aux critères d'incombustibilité et de basse conductivité thermique. Le bâtiment doit être constitué d'un seul niveau et le sol est incliné.

Les équipements et les matériels utilisés ne doivent pas pouvoir créer de point chaud – nu ou non protégé - susceptible d'être en contact avec les engrais :

- ❑ Matériels électriques étanches à la poussière et à l'eau,
- ❑ Chauffage par circulation de fluide chaud produit à l'extérieur du bâtiment,
- ❑ Engins de manutention, en bon état de fonctionnement, sans point chaud et entreposé en dehors du bâtiment de stockage.
- ❑ Interdiction de fumer.

Toute intervention dans le bâtiment sous la forme de travaux avec point chaud doit être réalisée à partir d'une procédure définissant les actions avant, pendant et après les travaux.

L'accès est réservé aux personnes autorisées.

Il est formellement interdit d'entreposer des matières inflammables susceptibles d'être à l'origine d'un incendie.

6.3 MESURES POUR FACILITER L'INTERVENTION EN CAS D'INCIDENT

Les issues doivent être constamment dégagées.

Des ouvertures en partie haute du bâtiment doivent être aménagées pour permettre l'évacuation des fumées.

Des essais sur le réseau d'eau doivent permettre de justifier une pression et présence d'eau suffisante.

Les extincteurs chimiques ou vapeur d'eau ne sont pas efficaces sur des incendies d'engrais. Quel que soit l'engrais à base de nitrate d'ammonium mis en cause dans l'incendie, il faut refroidir à l'aide d'une grande quantité d'eau.

Il faut éviter toute contamination des engrais pendant l'incendie.

6.3.1 POUR UN INCENDIE A PROXIMITÉ D'UN STOCKAGE D'AMMONITRATE

Le produit fondu ne doit pas être confiné. Ce produit fondu doit être dilué à l'aide d'une grande quantité d'eau.

Les eaux d'extinction doivent être récupérées.

6.3.2 POUR UNE DÉCOMPOSITION DAE

Il faut appliquer de l'eau en grande quantité et à forte pression dans le cas d'une DAE d'un engrais NPK en pénétrant au cœur du tas. Le moyen le plus efficace sont les lances auto-propulsives : il faut briser la croûte du résidu de combustion. De plus, les résidus doivent être évacués et étalés au sol pour les refroidir.

L'intervention nécessite des protections respiratoires : souvent l'entrée dans le bâtiment durant le sinistre est difficile car les fumées sont très opaques.

7. BIBLIOGRAPHIE

[1] : Règlement européen 2003/2003 du 13 octobre 2003 relatif aux engrais.

[2] : Directive européenne n°2003/105 (SEVESO II modifiée) du 16 décembre 2003.

[3] : Les explosifs occasionnels, deuxième édition revue, Technique et Documentation (Lavoisier), 1987, Volume 2.L.Médard.

[4] : Bureau des Analyses des Risques et Pollutions Industrielles (BARPI) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (France) : Résultats sur base de données ARIA

[5] J. A Davenport, « Storage and Handling of Chemicals », chapitre 23 section . dans l'ouvrage Fire Protection Handbook, 19^e édition, NFPA, Quincy (USA), 2003 (6-323-6-324)

ANNEXE 1

AUTRES PROPRIETES DANGEREUSES DU NITRATE D'AMMONIUM

1. « VIEILLISSEMENT DU NITRATE D'AMMONIUM »

L'eau contenue dans le nitrate d'ammonium solide influence la formation de poussière : la transition de phase cristalline à 32°C - de la forme cristalline orthorhombique à la forme cristalline monoclinique - s'accompagne d'une variation de volume du cristal, il s'ensuit des contraintes qui se matérialisent par la formation de fissures et de vides internes ou externes au grain, voire à la rupture du grain avec formation de poussières (fines).

On parle de « vieillissement » du nitrate d'ammonium lorsque le produit a subi une ou plusieurs transitions cristallines successives à 32°C.

2. HYGROSCOPIE

En plus d'avoir une influence directe sur les transitions cristallines du nitrate d'ammonium, l'humidité joue un rôle important sur sa stabilité physique : le nitrate d'ammonium étant très hygroscopique, il se forme à la surface de ses cristaux une pellicule de solution aqueuse saturée en nitrate d'ammonium. La taille des cristaux va augmenter dans la mesure où les gros cristaux vont se souder aux cristaux proches de plus petite taille.

Ce phénomène conduit à une prise en masse progressive de l'engrais (agglomération –ou « cimentation »– du produit), que l'on appelle « mottage » quand les grains peuvent encore être séparés facilement et « enrochement » quand ils forment un bloc compact, par exemple à la base d'un tas (du fait de la pression statique exercée par le tas).

L'autre conséquence de cette hygroscopie du nitrate d'ammonium est une imprégnation des matériaux en contact direct : les cristaux de nitrate d'ammonium se couvrent d'un film de solution de nitrate d'ammonium qui peut être absorbé par les matériaux poreux comme le bois ou le béton.

3. RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

Le nitrate d'ammonium est un produit stable à température et à pression ambiantes . Il peut être stocké sur une longue période dans de bonnes conditions de conservation.

4. CORROSION

Du fait de son pouvoir oxydant, le nitrate d'ammonium doit être stocké avec des matériaux inoxydables pour éviter tout risque de corrosion.

5. PROPRIÉTÉ COMBURANTE

Le nitrate d'ammonium est un comburant : les comburants sont des substances, qui peuvent, en général en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion d'autres matières et les objets contenant de telles matières, même en l'absence d'air.

Les propriétés comburantes du nitrate d'ammonium sont réelles mais moins accentuées que les nitrates alcalins. De plus, l'ajout de matières organiques ou métalliques divisées, même à un taux très faible, peut lui conférer un caractère explosif.

6. DANGERS DES POUSSIÈRES

Les poussières de nitrate d'ammonium, en suspension dans l'air, ne forment pas un nuage explosible car elles ne sont pas des poussières combustibles.

Ces poussières en couche mince peuvent, par contre, propager un incendie par point chaud.

7. DANGERS TOXICOLOGIQUES ET ECOTOXICOLOGIQUES

Le nitrate d'ammonium n'est pas une substance toxique pour l'homme mais peut causer des troubles pour la santé.

Le tableau ci-après regroupe les manifestations sur l'homme selon les différentes voies de pénétration.

Tableau 2 : Manifestations sur l'homme du nitrate d'ammonium

Voies de pénétration	Mode de pénétration	Type de manifestation
Respiratoire	Inhalation de fines particules présentes dans l'atmosphère de travail, sous forme de poussières ou de fines particules liquide (aérosols)	Bronchites, manifestations d'allure grippale (irritation, écoulement nasal, toux, gêne respiratoire).
Cutanée, y compris muqueuses oculaires	Contact avec les yeux, ou la peau. La pénétration est d'autant plus aisée que la peau est lésée (blessures, eczéma, irritation)	Brûlures, lésions, irritation, conjonctivite.
Ingestion	Principalement par contact main-bouche (en mangeant des aliments avec des mains contaminées par des engrais)	Désordres gastriques (nausées, diarrhées, vomissements...)

Le principal risque est l'inhalation des gaz toxiques lors de la décomposition thermique du nitrate d'ammonium.

Au niveau de l'environnement, le nitrate d'ammonium est une substance nutritive pour les plantes ; il n'y a aucun danger de bio-accumulation.

Le danger principal est la modification de l'équilibre biologique suite à la prolifération excessive des algues dans des eaux dormantes.