

Nitrato d'ammonio o di demonio?

di Bruno Lunelli

Dall'esame delle proprietà chimico-fisiche del nitrato d'ammonio, risulta che i numerosi incidenti cui ha dato luogo questo importante fertilizzante possono dipendere largamente dalle particolarità della sostanza allo stato solido, che è molto sensibile al continuo cambiamento delle condizioni ambientali.

Un possibile rimedio a tale intrinseca pericolosità, che ha conseguenze sia accidentali sia intenzionali, consiste nella sua commercializzazione come soluzione acquosa concentrata.



I nitrato d'ammonio (NA), uno dei fertilizzanti più usati, ha dato luogo a numerose esplosioni: la più recente nel 2001 a Tolosa. Subito dopo, sulla stampa scientifica e tecnologica sono apparse molte lettere ed articoli [1] che hanno trattato le proprietà del NA e la prevenzione di esplosioni nella sua fabbricazione ed uso. Questo giornale ha pubblicato un'esposizione integrata dell'argomento [2]; dal 30 gennaio al 1° febbraio 2002 si è tenuta al Centro Comune di Ricerca della Commissione Europea di Ispra una Workshop sul NA [3].

Solo poche cose possono essere aggiunte. Alcuni dati quantitativi sul composto chimico puro (sostanzialmente un'estrapolazione dei vari prodotti reali), riassunti in un diagramma di fase, e descrittivi per quanto riguarda il più variabile prodotto industriale usato come fertilizzante.

Il composto chimico: comportamento fisico

A pressione atmosferica e temperatura ordinaria (da -16 a 32 °C) il nitrato d'ammonio è un solido cristallino ordinato, rombico, a 20 °C ha densità 1,725 g mL⁻¹ e calore specifico molare 136 J mol⁻¹, molto solubile in acqua [4], da 47,2 g in 100 g di soluzione a -10 °C (magazzino d'inverno) a 74,6 g a 40 °C (magazzino d'estate). È polimorfo [5], ossia come solido può esistere in varie forme cristalline, come riportato nella Tabella sottostante. Tale complessità allo stato solido causa parecchi problemi, perché le transizioni di fase (dovute ai cambiamenti di temperatura giornalieri e stagionali durante il magazzino) e soprattutto quella tra IV e III a 32,5, che è vicina alla

temperatura ambiente, implicano una variazione di volume e di entalpia molare. La prima porta alla frantumazione di granuli [8] e cristalli, con aumento della superficie interfasale e pertanto della velocità di tutti i processi eterogenei; la seconda (in condizioni di bassa conduttività termica) a variazioni di temperatura di segno opposto nelle due direzioni, che accentuano i precedenti effetti. Allo stato di polvere, prodottasi dal disfacimento dei granuli o delle perle, il NA può scaldarsi spontaneamente [9]. Inoltre le transizioni di fase nel NA sono controllate largamente dalla cinetica, richiedendo ore o giorni per completarsi. Perciò una fase formatasi ad alta temperatura per cristallizzazione dal fuso o dalla soluzione può sussistere come fase metastabile a temperatura più bassa, e passare irreversibilmente alla fase stabile per una perturbazione qualsiasi [10], dando luogo a un aumento di temperatura che, in presenza di altre cause (impurezze varie, vedi comportamento chimico) può portare ad innalzamenti di temperatura locali, iniziando processi che sfociano in una reazione esplosiva.

Sarà un caso, ma più di un incidente è avvenuto quando la temperatura passava da quella estiva a quella autunnale. Risultati recenti [11] prospettano che la transizione a 32,5 °C possa avvenire intorno a 50 °C nel sale perfettamente anidro; ma tale possibilità è irrilevante per il prodotto di uso pratico. Data l'immane presenza del vapor d'acqua nell'atmosfera, è di notevole interesse il comportamento fisico in condizioni d'equilibrio del sistema binario NA-H₂O alla pressione atmosferica, riassunto dal diagramma di fase generale [12] in Figura [13]. Da notare che non ci sono idrati cristallini, che la temperatura dell'eutettico non è particolarmente bassa (-16,9 °C), e che la curva d'equilibrio soluzione-gas non incontra la curva d'equilibrio soluzione-solido. Quest'ultima particolarità impedisce la preparazione del solido anidro per evaporazione della soluzione in evaporatore chiuso a pressione ambiente: come per l'idrato sodico, è necessaria pressione ridotta o evaporatore aperto. Altra proprietà impor-

Caratteristiche delle varie forme polimorfe del nitrato d'ammonio*

Forma crist.	Gruppo spaziale	Unità in cella	Stabile da/a °C	Transizione da/a	$\Delta_{tr}H^6$ (kJmol ⁻¹)	$\Delta_{tr}V^6$ (ml mol ⁻¹)
ϵ o V	Pccn, ordinato	8	-270/-16	V/IV	-0,5	1,28
δ o IV	Pmmm ordinato	2	-16/32,5	IV/III	1,67	-1,77
γ o III	Pnma disordinato	4	32,5/84,0	III/II	1,3	0,64
β o II	P421m disordinato	2	84,0/125,0	II/I	4,3	-1,04
α o I	Pm3m disordinato	1	125,0/170,0	I/fuso	6,40 ⁷	

* In D.C. Sorescu, D.L. Thompson, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 720.

temperature dell'eutettico non è particolarmente bassa (-16,9 °C), e che la curva d'equilibrio soluzione-gas non incontra la curva d'equilibrio soluzione-solido. Quest'ultima particolarità impedisce la preparazione del solido anidro per evaporazione della soluzione in evaporatore chiuso a pressione ambiente: come per l'idrato sodico, è necessaria pressione ridotta o evaporatore aperto. Altra proprietà impor-

B. Lunelli, Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" Università di Bologna. blunelli@ciam.unibo.it

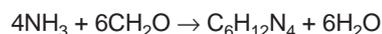
tante è la tensione di vapore delle soluzioni acquose a temperatura ambiente, dove la fase gassosa è costituita essenzialmente da vapor d'acqua (la dissociazione in HNO_3 e NH_3 gassosi è apprezzabile solo oltre 170°C [14]: a 25°C è 14,7 Torr per la soluzione satura [15]. Ciò implica che se l'umidità relativa a tale temperatura è uguale o superiore al 62%, anche da granuli contenenti un diluente insolubile si può formare la soluzione, che per successiva riduzione dell'umidità può separare il solido cristallino puro, generalmente in piccoli cristalli, con gli inconvenienti ricordati sopra, e con l'ulteriore possibilità di agglomerare ("binding") o cementare ("caking") i granuli [16].

Il composto: comportamento chimico

Lo ione ammonio in soluzione acquosa dà luogo all'equilibrio



La conseguente presenza di NH_3 porta alla reazione con rame, zinco e loro leghe, e soprattutto con la formaldeide, prodotto di degradazione di molti composti organici, secondo la reazione pressochè quantitativa



Questa aumenta la tendenza all'abbassamento del pH dovuta all'elevata volatilità dell'ammoniaca, che si manifesta anche nel solido umido conservato in contenitori aperti o permeabili. Un aumento locale della temperatura inizialmente è frenato dalla reazione endotermica di dissociazione del NA in acido nitrico e ammoniaca, che però necessitano di volume libero per espandersi [17]. Le reazioni che si instaurano a temperatura più alta [18] sono esotermiche, e perciò di controllo difficile o impossibile nelle parti interne di un grosso deposito. Esse sono possibili perché il NA contiene sia una parte comburente, preponderante, lo ione nitrato, sia una combustibile, lo ione ammonio, nello stesso solido.

Altri nitrati, necessariamente comburenti e pure usati come fertilizzanti, non hanno una storia di esplosioni. Per la prevalente capacità ossidante del NA alcuni additivi come cere, paraffina, oli minerali, usati in passato per facilitare lo scorrimento, impedire l'agglomerazione e ridurre la facilità di assorbire acqua dall'atmosfera da parte dei granuli, aumentano la pericolosità del prodotto, come i sacchi di iuta. Altrettanto fanno ioni idrogeno, cloro, di metalli pesanti.

Il fertilizzante

Attualmente è commercializzato principalmente in granuli o in perle, frequentemente con additivi MgO , ZnO , argille come stabilizzanti. Fortunatamente sta crescendo la sua utilizzazione come liquido concentrato [19] (70-80% di NA) contenente poca urea come tampone. Così si elimina il costo di evaporazione della soluzione, non ci sono problemi di transizioni di fase, di scorrimento [20], né di agglomerazione; l'assenza di spazi vuoti

tra granuli compensa la minor concentrazione in un dato volume [21]. Il prodotto è endotermico, e non occorre seguire le norme speciali per il trasporto di prodotti pericolosi. Grandi quantità di NA dovrebbero essere conservate come soluzione con meno dell'80% di sale; la sua notevole omogeneità consente un controllo efficiente ed efficace dei parametri sensibili. La spettrometria della polvere a raggi X e/o nell'infrarosso lontano indicano in modo dettagliato lo stato di un campione solido, ma la generale disomogeneità del prodotto commerciale li rendono poco utili. L'essenziale aspetto cinetico dei processi possibili allo stato solido è sostanzialmente assente nei dati pubblicati.

Conclusioni

Demonio da solido, e anche tentatore, per la facilità di copiare Oklahoma City (aprile 1995) [22], ma non come soluzione acquosa concentrata. La convenienza economica una volta tanto supporta la sicurezza, che avrà i principali ostacoli negli impianti e reti di distribuzione obsoleti.

Bibliografia

[1] Ad esempio *Chem. Br.*, November 2001, **37**, 5; *Chem. Br.*,

March 2002, **38**, 8; L. Bretherick, A.T. Cox, *ibid.*; J. Bond, *Chem. Br.*, Apr. 2002, **38**, 23.

[2] P. Cardillo, *Chimica e Industria*, 2001, **83**(10), 61.

[3] www.mahbsrv.jrc.it/ispra-AN/

[4] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., vol. 2, Wiley, New York, 1992, 700.

[5] Citati in D.C. Sorescu, D.L. Thompson, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 720.

[6] International Critical Tables, E.W. Washburn (Ed.), vol. 5, McGraw-Hill, New York, 1929, 179; S.B. Hendricks *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2766.

[7] CRC Handbook of Chemistry and Physics, D.R. Lide (Ed.), 78^a Ed., CRC Press, Boca Raton, 1997, **6**, 119.

[8] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a Ed., vol. A2, VCH, Berlin, 1985, 244

[9] P.R. Lee, *J. Appl. Chem.*, 1969, **19**, December, 345.

[10] J.D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 193.

[11] Rif. 3, diapositiva 19 della comunicazione di K.D. Shah; <http://www.wku.edu/~panw/chem412Lab/ex7-1.htm>.

[12] B. Lunelli, Principi di termodinamica chimica, Pitagora, Bologna, 2000, cap. 4.11, rev. I.

[13] Ottenuto da Landolt-Börnstein 2. Teil, Bandteil b, Lösungsgleichgewichte I, 3-58, Springer, Berlin, 1962 e Rif. 4, p. 700.

[14] Rif. 4, vol. 2, p. 701.

[15] Rif. 6, vol. 3, p. 362.

[16] Rif. 2.

[17] Reazione (1) in rif. 2.

[18] Rif. 8, p. 251.

[19] Rif. 8, p. 250, 252; rif. 4 p. 701.

[20] Rif. 6, vol. V, p. 13.

[21] Rif. 8, p. 244.

[22] <http://www.disaster.net/historical/ok/>