

## Nitrato d'ammonio: un secolo di esplosioni

Christian Pasturezzi<sup>1</sup>, Lucia Gigante<sup>1</sup>, Paolo Cardillo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ISSI - Divisione Stazione Sperimentale per i Combustibili  
Viale A. De Gasperi, 3 – 20097 San Donato Milanese (MI)

[gigante@ssc.it](mailto:gigante@ssc.it)

<sup>2</sup>[pcardillo@alice.it](mailto:pcardillo@alice.it)

### RIASSUNTO

Dall'inizio del secolo scorso periodicamente avvengono incidenti che coinvolgono il nitrato di ammonio e, ad oggi, le vittime accertate dovute alla sua decomposizione esplosiva sono diverse migliaia. Recentemente (17 aprile 2013) in Texas, presso la West Fertilizer, un'industria che produceva fertilizzanti, è avvenuta l'ultima tragica esplosione che ha causato 14 vittime e oltre 200 feriti ed ha raso al suolo case, scuole e aziende nelle vicinanze. Obiettivo del presente lavoro è riportare le informazioni disponibili sull'incidente alla West Fertilizer, riesaminare le principali caratteristiche chimico-fisiche del nitrato di ammonio che lo rendono un composto così particolare e ricordare i principali incidenti che l'hanno visto "protagonista".

### *Ammonium nitrate: a century of explosions*

*Accidents involving ammonium nitrate occur periodically since the beginning of the last century; today confirmed dead due to its explosive decomposition are several thousands. Recently (17<sup>th</sup> April 2013) in Texas, at the West Fertilizer plant, which produced fertilizers, there was a terrible explosion that caused 14 deaths and more than 200 injured and destroyed houses, schools and businesses nearby. The aim of this work is to report the available information about the West Fertilizer accident, review the main physical-chemical characteristics of ammonium nitrate and remember major accidents involving this substance.*

### INTRODUZIONE

La tragica esplosione del 17 aprile 2013 nel Texas in una industria (West Fertilizer) che produceva fertilizzanti ha riportato alla ribalta del grande pubblico il nitrato d'ammonio che, per volume di produzione, rappresenta uno dei più importanti prodotti dell'industria chimica mondiale. Al conto degli ingenti danni materiali vanno purtroppo sommate le 14 vittime e gli oltre 200 feriti.

Le cause primarie dell'incidente non sono ancora del tutto note e al momento in molti si stanno adoperando per riuscire a comprenderle. Sembra comunque sicuro che l'esplosione sia da attribuire alla decomposizione del nitrato di ammonio, presente in grande quantità all'interno della West Fertilizer.

Il comportamento pericoloso del nitrato di ammonio è conosciuto fin dai primi anni del secolo scorso; la sua triste notorietà è dovuta alla lunga serie di incendi ed esplosioni che lo hanno coinvolto. Ad oggi le vittime accertate (la lista potrebbe quindi essere anche più lunga) dovute alla sua decomposizione esplosiva sono diverse migliaia. L'ultimo in ordine cronologico tra gli incidenti più gravi risaliva al 2001: il 21 settembre di quell'anno, a

Tolosa, la decomposizione di circa 400 t di nitrato di ammonio provocarono la morte di 31 persone ed il ferimento di oltre 2000.

Scopo di questo lavoro è riportare le informazioni al momento disponibili sull'incidente alla West Fertilizer, riesaminare le principali caratteristiche chimico-fisiche del nitrato di ammonio che lo rendono un composto così particolare e ricordare i principali incidenti che l'hanno visto "protagonista".

### INCIDENTE ALLA WEST FERTILIZER: 17 aprile 2013

Riguardo l'incidente, al momento sono disponibili poche informazioni. Il CSB (U.S. Chemical Safety Board, un'agenzia investigativa sugli incidenti chimici federale indipendente: [www.csb.gov](http://www.csb.gov)) sta conducendo le sue indagini che verranno pubblicate sul sito insieme alle relative raccomandazioni. Il Presidente del CSB, Rafael Moure-Eraso, ha prestato testimonianza nel corso del "U.S. Senate Committee on Environment and Public Works" il 27 giugno riportando le seguenti informazioni:

"L'esplosione alla West Fertilizer è una tragedia che avrebbe potuto essere evitata.

Il grado di distruzione dopo la tragedia (case, scuole, aziende rase al suolo) va oltre ogni possibile immaginazione. La perdita di vite umane è stata terribile.

Il CSB ha stabilito che negli Stati Uniti lo stoccaggio del nitrato di ammonio come fertilizzante ricade sotto una sovrapposizione non strutturata e disordinata di standard e guide di sicurezza - un patchwork che presenta diversi buchi di grandi dimensioni.

Questi fori comprendono: l'uso di edifici in legno e contenitori per lo stoccaggio di legno combustibili, estintori sprinkler non obbligatori, assenza di restrizioni federali, statali o locali che regolamentino lo stoccaggio di grandi quantità di nitrato d'ammonio nelle vicinanze di case, scuole e ospedali.

Il Texas e la maggior parte delle sue contee non hanno alcun codice di incendio particolare per il nitrato d'ammonio. Quindi, nella città di West, le disposizioni del codice di incendio per il nitrato d'ammonio erano unicamente volontarie. Gli investigatori del CSB hanno appreso che sementi combustibili erano state stoccate nei pressi del nitrato di ammonio, non separate da alcuna partizione ignifuga.

L'OSHA (Occupational Safety and Health Administration), nel suo Standard per gli Esplosivi (1910.109) riporta alcune disposizioni per il nitrato di ammonio fertilizzante. Tuttavia, l'OSHA non si è focalizzata in modo estensivo sullo stoccaggio del nitrato di ammonio e non ha condotto ispezioni a West dal 1985.

Altre nazioni sono andate ben oltre gli Stati Uniti sulla sicurezza del nitrato di ammonio. Il Regno Unito ad esempio raccomanda lo stoccaggio in edifici e bidoni non combustibili. Il produttore statunitense CF Industries fa le stesse raccomandazioni e sollecita la presenza di sprinkler.

I siti americani dell'industria dei fertilizzanti comunemente stoccano nitrato di ammonio in edifici e bidoni in legno, vicino a case, scuole o altre strutture civili. Questa situazione deve essere affrontata e risolta.

Ciò che si evince da questa situazione è che le risorse di EPA (U.S. Environmental Protection Agency) e OSHA nel campo della sicurezza di processo sono soffocate. Le regolamentazioni vanno modernizzate ma allo stesso tempo sono richieste più ispezioni e maggiore prevenzione."

---

Le prime indagini sull'incidente condotte dal CSB hanno portato, nel momento in cui scriviamo (giugno 2013) ad alcune conclusioni preliminari.

L'esplosione nella West Fertilizer è derivata da un grosso incendio in un magazzino costruito in legno che ha provocato la detonazione di circa 30 t di nitrato d'ammonio stoccato in contenitori di legno. L'edificio conteneva anche una quantità significativa di sementi combustibili che hanno contribuito molto probabilmente ad intensificare l'incendio. I dati sismici rilevati durante l'esplosione confermano la violenza dell'evento.

Rimane da stabilire quali altri fattori, come ad esempio caratteristiche dei materiali, shock o contaminazione, abbiano contribuito all'incidente. Dipendenti dell'azienda hanno riportato la presenza di un tubo di PVC posizionato direttamente sopra il contenitore di nitrato d'ammonio detonato e che probabilmente si sarebbe fuso durante l'incendio che ha preceduto l'esplosione. Inoltre, grandi quantità di ammoniaca anidra potenzialmente infiammabile erano stoccate lungo l'angolo sud del magazzino.

L'edificio non era dotato di sistemi automatici di rilevazione o soppressione di incendio. Nel momento in cui i vigili del fuoco hanno raggiunto il luogo dell'incendio, questo era ormai troppo intenso e fuori controllo. La detonazione è avvenuta soltanto 20 minuti dopo la prima notifica di incendio alla Squadra di Volontari dei Vigili del Fuoco.

Le norme antincendio americane vigenti contengono alcune disposizioni utili; ad esempio viene richiesta la presenza di una barriera resistente al fuoco tra nitrato di ammonio e qualsiasi materiale infiammabile o combustibile stoccato. Tuttavia, anche gli standard NFPA (National Fire Protection Agency, NFPA 400 del 2013) permettono di stoccare il nitrato d'ammonio in edifici in legno ed in contenitori di legno, e non impongono sistemi sprinkler automatici a meno che non siano stoccate più di 2500 tonnellate di tale sostanza – quantità di gran lunga maggiore rispetto alle circa 30 tonnellate che sono state la causa della devastazione di gran parte della città di West.

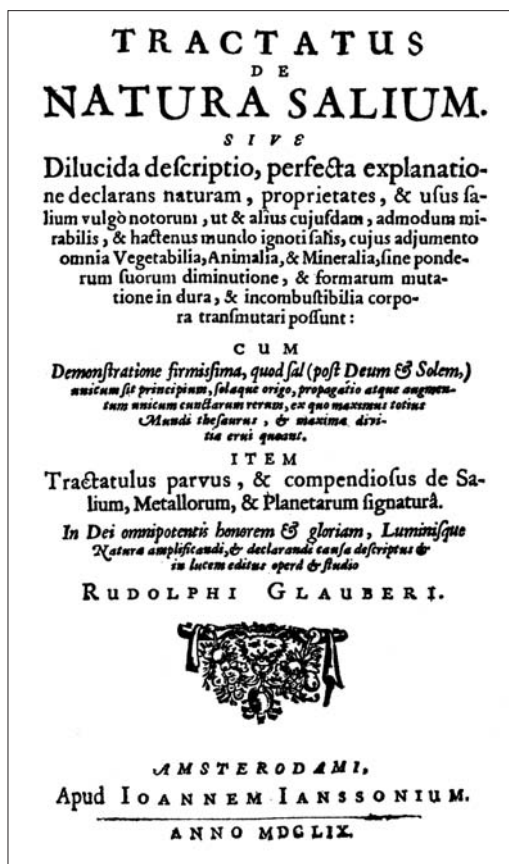
L'impianto West Fertilizer non aveva l'obbligo derivante da leggi statali o locali di seguire raccomandazioni specifiche per lo stoccaggio di nitrato d'ammonio. Sebbene alcuni distributori americani utilizzino strutture in calcestruzzo resistenti al fuoco, edifici in legno vengono tuttora largamente utilizzati per lo stoccaggio di nitrato d'ammonio in tutti gli Stati Uniti.

L'industria ha sviluppato altre formulazioni di nitrato di ammonio per ridurre o eliminare il rischio di detonazione accidentale. Ad esempio, miscelando il nitrato di ammonio con carbonato di calcio (calcare) “si elimina praticamente qualsiasi rischio di esplosione nel suo stoccaggio, il trasporto e la movimentazione,” preservando il valore nutritivo del nitrato d'ammonio [1]. Fertilizzanti a base di nitrato di ammonio e calcio sono stati ampiamente utilizzati in Europa. Nitrato di ammonio solfato inoltre è considerato non-esplosivo a condizione che la percentuale di nitrato d'ammonio si attesti sotto il 37% circa.

## LA SITUAZIONE IN ITALIA

Il Nitrato d'Ammonio è stato inserito nella lista di Sostanze Pericolose all'Allegato I, parte 2 della direttiva Seveso bis. L'incidente di Tolosa (21 settembre 2001, descritto più avanti in questo articolo) che causò la morte di 30 persone ed il ferimento di 2500 ha evidenziato la pericolosità derivante dallo stoccaggio di nitrato d'ammonio e di fertilizzanti a base di nitrato d'ammonio, in particolare del materiale di scarto del processo di produzione (detto “fuori specifica”). Pertanto la Commissione Europea ha deciso di includere tali materiali “fuori specifica” nelle categorie di nitrato di ammonio, elencate nell'Allegato I, parte 2, alla direttiva Seveso bis. Dunque in particolare per i nitrati d'ammonio fuori specifica le soglie di asseguibilità sono basse: 10 t e 50 t rispettivamente per l'art.6 e per l'art.8 del D.Lgs. 334/99.

GENERALITA'



Il nitrato di ammonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, numero CAS 6484-52-2) venne per la prima volta sintetizzato nel 1659 da R. Glauber, che, a causa del colore giallo della sua fiamma (effetto dovuto a tracce di sodio) lo chiamò *nitrum flamans* [2] (Figura 1).

Uno dei metodi utilizzati in industria per sintetizzare questo composto è la neutralizzazione dell'acido nitrico con ammoniaca in fase liquida o gassosa [3,4] secondo la seguente reazione: HNO<sub>3</sub>(aq) + NH<sub>3</sub>(g) → NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(aq).

La reazione è esotermica (ΔH = -103,97 kJ/mol) e termodinamicamente favorita (ΔG = -70,70 kJ/mol).

Circa l'84 % del nitrato di ammonio prodotto viene utilizzato in agricoltura come fertilizzante, il restante 16 % viene impiegato nella produzione di esplosivi civili e militari (*blasting agent*); oggi la miscela ammonio nitrato e olio combustibile (ANFO) è così ampiamente utilizzata che ha sostituito le dinamiti a base di nitroglicerina in molti esplosivi commerciali.

Trova anche impiego come materia prima per la produzione di ossido nitroso N<sub>2</sub>O e nell'industria fermentativa come nutrimento per i batteri. In commercio, il nitrato di ammonio è presente in forma granulare, cristallina ed in perle [5].

Figura 1 - Frontespizio del trattato di Glauber in cui è descritta la preparazione del nitrato d'ammonio

PROPRIETA' FISICHE

È un solido cristallino incolore e inodore, ha un peso molecolare pari a 80,04 e fonde a 169,6 °C. È molto solubile in acqua; il calore endotermico di soluzione a 25 °C è +25,5 kJ/mol. Si sfrutta l'endotermicità di questa miscelazione per creare il cosiddetto "ghiaccio istantaneo" utilizzato in campo medicale.

Presenta almeno cinque forme polimorfe, secondo la temperatura [6,7]:

- forma α: tetragonale, < -18 °C
- forma β: rombica, tra -18 e 32,1 °C
- forma γ: rombica, tra 32,1 e 84,2 °C
- forma δ: tetragonale, tra 84,2 e 125,2 °C
- forma ε: cubica, tra 125,2 e 169,6 °C

La forma β è quella più comune, a temperatura ambiente. Le transizioni β → γ, γ → δ e ε sono endotermiche; le transizioni β → γ e δ → ε sono accompagnate da una dilatazione (diminuisce la densità). L'aumento di volume della transizione β → γ è 3,6 % circa.

Al contrario, la trasformazione γ → δ avviene con diminuzione di volume di circa 0,2 %. Il passaggio da una forma cristallina all'altra può alterare le condizioni fisiche del solido. Se durante l'immagazzinamento si verificano variazioni di temperatura al di sopra o al di sotto di 32 °C, con cicli riscaldamento-raffreddamento, le risultanti dilatazioni-contrazioni riducono gradualmente le dimensioni dei granuli in particelle più fini con conseguente impaccamento del materiale.

Il nitrato di ammonio è molto igroscopico: sciogliendosi in acqua produce un abbassamento sensibile della tensione di vapore dell'acqua, così che la soluzione riesce ad assorbire

l'umidità dell'atmosfera. Questo fatto comporta importanti conseguenze pratiche:

- il sale assorbe gradualmente l'umidità e i suoi cristalli si ricoprono di un sottile film di soluzione satura che possono impregnare ogni sostanza porosa con cui il nitrato umido entra in contatto (esempio, confezioni in legno o sacchi in iuta);
- il film di soluzione tra i cristalli altera le loro facce, con quelli più grandi che tendono a crescere a spese dei più piccoli. Inoltre, le escursioni termiche giornaliere nella massa leggermente umida portano alla dissoluzione del sale seguita dalla ricristallizzazione dei granuli che tendono, agglomerandosi, a cementarsi insieme durante l'immagazzinamento, in una massa compatta, difficile da movimentare. Questo fenomeno che si osserva sia nei grossi cumuli di nitrato sia dentro ai sacchi impilati uno sull'altro prende il nome di *'binding'* quando i cristalli possono essere facilmente separati manualmente e di *'caking'* quando si forma un blocco duro e compatto. Il *'caking'* solitamente si verifica più facilmente sul fondo dei cumuli dove i cristalli sono sottoposti alla pressione del materiale soprastante.

## PROPRIETA' CHIMICHE

Anche se molto puro, il nitrato contiene, oltre a tracce d'acqua, piccole quantità di acido nitrico e, più raramente, di ammoniaca.

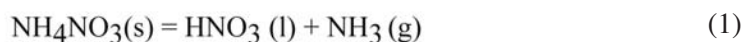
Chimicamente è una sostanza stabile poiché, a temperatura e pressione ambiente, ma anche in un largo intervallo di entrambe, può essere immagazzinato indefinitamente senza decomposizione.

Ha un bilancio d'ossigeno positivo (+20) [7] e quindi ha proprietà ossidanti, anche se meno pronunciate rispetto ai nitrati dei metalli alcalini. Questo potere ossidante spiega perché in presenza anche di piccole quantità di sostanze combustibili le sue proprietà esplosive sono drasticamente alterate. Si è talvolta verificata l'accensione e la combustione di sacchi di iuta che hanno contenuto il nitrato d'ammonio, non sufficientemente puliti e lavati, posti in vicinanza delle linee del vapore a 100 °C. Riscaldato a 200°C con amminosolfati dà luogo a deflagrazione, perciò esiste il pericolo di un'esplosione accidentale quando il nitrato d'ammonio entra in contatto con tessuti resi ignifughi con queste sostanze.

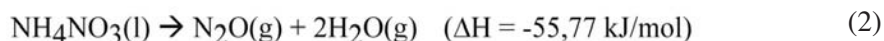
A caldo (80-100°C) perde un po' di ammoniaca e diventa acido; questo spiega la reattività sotto i 100°C con un certo numero di sostanze come la cellulosa che reagisce a dare CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. L'aggiunta dell'1% di urea, che neutralizza l'acido nitrico, è sufficiente a impedire questa reazione e a stabilizzare il sale.

## STABILITA' TERMICA

Il nitrato d'ammonio, sottoposto a riscaldamento, vaporizza anche prima del suo punto di fusione (169,9°C); i vapori si dissociano reversibilmente in acido nitrico e ammoniaca. Questa reazione è endotermica ( $\Delta H = + 138,36$  kJ/mol).



A circa 185 °C inizia una reazione esotermica, quella di decomposizione principale in acqua e N<sub>2</sub>O, nota fin dal 1798:

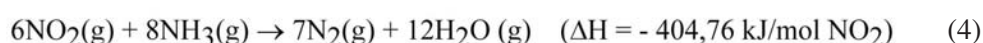
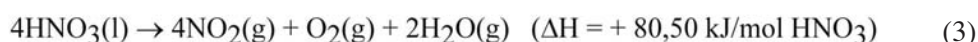


Le due reazioni (1) e (2) continuano contemporaneamente tra 200 e 300 °C e anche oltre. La decomposizione, in questo intervallo di temperatura, segue una legge del primo ordine (ad una data temperatura la velocità di reazione è proporzionale alla quantità di nitrato presente); l'energia di attivazione è compresa tra 150 e 200 kJ/mol.

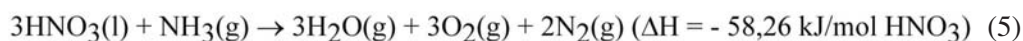
L'umidità gioca un ruolo molto importante: il nitrato d'ammonio perfettamente anidro può

essere fuso e mantenuto a 300 °C per molte ore senza decomposizione; tuttavia se il campione è inquinato da tracce d'acqua dà luogo alla reazione di decomposizione alle temperature sopra riportate.

Bisogna fare un'importante distinzione tra le reazioni che avvengono nel nitrato fuso e quelle che hanno luogo tra i gas originati dal riscaldamento del sale. Nel primo caso i gas contengono solo le quattro specie chimiche N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e HNO<sub>3</sub>, che si formano dalle reazioni (1) e (2). Se la reazione di decomposizione avviene invece in un ambiente chiuso (confinato), con i vapori che non possono essere allontanati, nella fase gassosa soprastante il sale fuso avvengono reazioni secondarie con sviluppo di azoto e ossigeno. Il meccanismo individuato prevede l'ossidazione dell'ammoniaca ad opera del diossido d'azoto che si forma dalla dissociazione dei vapori di acido nitrico:



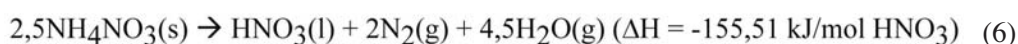
Complessivamente:



Dal momento che si consuma più ammoniaca che acido nitrico, la concentrazione di HNO<sub>3</sub> nei vapori aumenta e, di conseguenza, il nitrato fuso in equilibrio con la fase gas diventa acido. A causa di ciò la sua stabilità termica diminuisce [8].

## EFFETTI CATALITICI

Come abbiamo visto in precedenza, il nitrato d'ammonio puro non si decompone rapidamente al di sotto di 200 °C ma, se sono presenti impurezze a base di cloruri (0,02 %), la sua decomposizione allo stato fuso diventa più rapida (fino a 1000 volte) e può avvenire a temperature più basse di 50-80 °C. La reazione di decomposizione catalizzata dai cloruri libera soprattutto azoto ed è molto violenta in presenza di piccole quantità di acido nitrico (0,1-0,2 %):



Questa reazione è spesso preceduta da un periodo di induzione più o meno lungo.

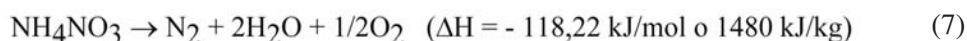
Sono stati riscontrati effetti catalitici sulla decomposizione del nitrato di ammonio anche da parte di altre sostanze contenenti rame, manganese, cobalto e, soprattutto, cromo [9,10].

## PROPRIETA' ESPLOSIVE

Le proprietà esplosive del nitrato d'ammonio sono state dibattute a lungo [6,7].

Da un punto di vista puramente teorico, il nitrato d'ammonio puro è un esplosivo in quanto può dar luogo ad una rapida reazione esotermica con liberazione di una notevole quantità di gas caldi.

Marcelin Berthelot, nel 1869, riteneva che la completa esplosione del nitrato d'ammonio seguisse la seguente reazione:



I comuni esplosivi rilasciano una quantità d'energia che varia tra 2500 e 6000 kJ/kg. Da questo dato si dovrebbe dedurre che il nitrato d'ammonio puro, come esplosivo, sia solo moderatamente forte.

---

Il Dipartimento dei Trasporti degli Stati Uniti classifica il nitrato d'ammonio come un ossidante, analogamente ai nitrati di potassio e calcio.

A temperatura ordinaria, il nitrato d'ammonio puro è insensibile agli urti (anche di alta energia) e alla frizione. Se viene fatto detonare da un esplosivo, la massa di quest'ultimo deve essere molto grande o, il nitrato deve essere in condizioni rigorosamente confinate, la sua granulometria deve essere appropriata e la sua densità non troppo alta.

Ancora, il nitrato d'ammonio puro, anche se stoccato in grande quantità e in condizioni adiabatiche, non ha la tendenza ad autoriscaldarsi. In caso d'incendio, il nitrato d'ammonio fuso può però fluire in punti in cui è presente un certo grado di confinamento oppure contaminarsi con determinate impurezze e quindi esplodere.

Quando il nitrato d'ammonio viene riscaldato, le condizioni di confinamento giocano un ruolo fondamentale [11]. È stato dimostrato che il nitrato d'ammonio si decompone molto rapidamente solo se la pressione può aumentare fino a 50-100 bar.

Sperimentazioni condotte in assenza di confinamento o di confinamento parziale non hanno mai portato ad esplosioni, ma solamente a combustione con fiamma. Ciò è spiegabile in quanto la fase gas, in ambiente chiuso, reagisce per prima; essa è infatti costituita da ammoniaca, ossido nitroso e vapori di acido nitrico che possono reagire esotermicamente secondo le reazioni viste in precedenza, addirittura in modo esplosivo se la temperatura raggiunge valori sufficientemente elevati. L'esplosione della fase gassosa può quindi innescare, di conseguenza, un'altra reazione nella fase liquida.

Le esperienze ricavate dagli incidenti del passato, l'enorme mole di dati sperimentali e di conoscenze raccolte nel corso degli anni hanno permesso di stabilire le condizioni più opportune per immagazzinare, trasportare e utilizzare in tutta sicurezza il nitrato d'ammonio.

## INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE

L'inalazione di nitrato di ammonio può irritare le membrane mucose di naso, gola e polmoni.

L'ingestione di piccole dosi non porta generalmente ad effetti tossici gravi; tuttavia se la quantità è sufficiente la sua conversione a nitrito per mezzo dei batteri intestinali e il seguente assorbimento nel sangue può causare metemoglobinemia che porta a mal di testa, affaticamento e colorazione blu di labbra e lingua.

Il contatto diretto con occhi e pelle può causare irritazione e bruciature [12].

## ALCUNE ESPLOSIONI ACCIDENTALI CHE HANNO COINVOLTO IL NITRATO D'AMMONIO

### *Faversham , UK (1916)*

Il 2 aprile 1916 si è verificata una violentissima esplosione (nella letteratura tecnica è ancora definita *The Great Explosion*) in un magazzino di una fabbrica di munizioni dove erano presenti 15 t di trinitrotoluene e 150 t di nitrato d'ammonio a seguito di un incendio che ha coinvolto alcuni sacchi vuoti. Ci sono state 115 vittime, inclusi tutti i vigili del fuoco del luogo. Il magazzino distava circa 15 m dalla centrale termica con tre camini, muniti di arresta scintille. Si era in tempo di guerra e la produzione avveniva senza interruzioni giorno e notte. Contro le pareti del magazzino erano stati posizionati dei sacchi vuoti (che avevano contenuto del TNT) in attesa di essere riutilizzati. La notte prima del disastro, due impiegati hanno notato che alcune scintille provenienti dai camini della centrale termica avevano innescato un piccolo incendio nello spazio tra la centrale e il magazzino subito spento.

Verso le 13 del giorno successivo fu segnalato l'incendio dei sacchi all'interno del magazzino che, nonostante il pronto intervento, il personale non è riuscito a estinguere. Si è verificata una prima esplosione, seguita a breve distanza da altre due: cinque costruzioni sono state spazzate via (non si è più trovata alcuna traccia); si è formato un cratere largo 45 m e profondo 6.

La notizia della catastrofe è stata data con molto ritardo per motivi di sicurezza militare; per lo stesso motivo non esistono fotografie.

### **Morgan, New Jersey (1918)**

Una prima esplosione si è verificata il 4 ottobre in un impianto di munizioni, seguita da un incendio che, a sua volta, ha innescato una successiva serie di altre esplosioni per più di tre giorni. La fabbrica, a quei tempi una tra le più grandi del mondo, è andata completamente distrutta insieme a oltre 300 costruzioni. Ancora nel 1997 sono stati rinvenuti, in un'area molto vasta, frammenti metallici delle centinaia di bombe esplose.

Oltre a diverse tonnellate di trinitrotoluene erano stivate in un magazzino circa 4000 t di nitrato d'ammonio (Figura 2). Anche questo magazzino è stato colpito da qualche bomba "volante".



Figura 2  
Il cratere formato dall'esplosione a Morgan

Non si è potuto stabilire con esattezza il numero delle vittime dato che i documenti relativi al personale addetto sono andati completamente distrutti; una stima in difetto riporta circa 100 vittime e centinaia di feriti. Fu dichiarata la legge marziale e furono evacuate più di 62.000 persone. Migliaia di persone, costrette in alloggi di fortuna, date le condizioni metereologiche, hanno contratto la febbre spagnola (in quel periodo una vera epidemia).

### **Kriewald, Germania (1921)**

L'esplosione ha riguardato due vagoni ferroviari contenenti 30 t di nitrato d'ammonio. Il sale si era talmente indurito e agglomerato che fu impossibile scaricarlo con le vanghe. Furono praticati dei fori nella massa compatta nei quali far brillare candelotti di dinamite. La conseguente esplosione provocò la morte di 19 persone e danni considerevoli. Il nitrato d'ammonio coinvolto conteneva circa lo 0,3% di H<sub>2</sub>O ed era puro al 99,5%; le impurezze erano costituite da sostanze inorganiche (cloruro d'ammonio e solfati).

bile scaricarlo con le vanghe. Furono praticati dei fori nella massa compatta nei quali far brillare candelotti di dinamite. La conseguente esplosione provocò la morte di 19 persone e danni considerevoli. Il nitrato d'ammonio coinvolto conteneva circa lo 0,3% di H<sub>2</sub>O ed era puro al 99,5%; le impurezze erano costituite da sostanze inorganiche (cloruro d'ammonio e solfati).

### **Oppau, Germania (1921)**

L'esplosione (21 settembre 1921) ha causato la morte di più di 500 persone e il ferimento di altre 1900, la distruzione di gran parte dell'area attorno ad Oppau e danni alla città di Ludwigshafen distante 1,5 km (Figura 3).



Figura 3 - Oppau: il cratere, rimasto aperto per molto tempo, come monito per non dimenticare

L'impianto, costruito dalla BASF nel 1917, produceva un fertilizzante costituito da una miscela di nitrato d'ammonio e solfato d'ammonio in rapporto 50/50. Questa miscela presentava, come altre, l'inconveniente di indurirsi e agglomerarsi durante lo stoccaggio. Era pratica comune sgretolare la massa con cariche esplosive. Da una serie di sperimentazioni compiute in precedenza, la BASF era giunta alla conclusione che la miscela non era in grado di detonare se conteneva meno del 60% di nitrato. Pertanto, lavorando con un rapporto 50/50 non si sarebbero dovuti correre rischi a seguito di questa pratica. Il deposito (61x31 m) dove si è verificata l'esplosione era un seminterrato posto 4m sotto il livello del suolo



---

e, quel giorno, conteneva 4500 t di miscela.

L'inchiesta, durata due anni, accertò che la miscela 50/50, innescata da un esplosivo e in condizioni di confinamento, era in grado di esplodere. E' stato anche stabilito che la miscela non era perfettamente omogenea, ma che in alcune zone del cumulo il nitrato d'ammonio era presente in percentuali anche del 55-60 %.

### **Tessengerloo (1942)**

Nell'aprile del 1942, a Tessenderloo (Belgio), sono esplose 150 t di nitrato d'ammonio stoccate in un silo, causando la morte di numerose persone e provocando danni consistenti. Anche quest'esplosione è stata innescata dalla detonazione di alcuni candelotti esplosivi, utilizzati per disgregare la massa del nitrato che si era impaccata. Questa pratica era comune nei silos contenenti cloruro di potassio grezzo e quel giorno qualcuno ritenne che fosse possibile fare lo stesso con il nitrato.

### **Texas City (1947)**

L'esplosione si è verificata nella stiva della nave *Grandcamp*, caricata con sacchi contenenti, oltre al nitrato d'ammonio (2600 t), anche piccole quantità di paraffina, vasellina e resine varie. Il giorno dell'incidente (16 aprile 1947), fu notata la presenza di fumo nella stiva ma il capitano ordinò di non usare acqua per non danneggiare il carico. La stiva e tutti i boccaporti di ventilazione furono sigillati; ciò nonostante l'incendio a bordo continuò ad aumentare. Quando fu deciso di usare l'acqua, lo scafo (di metallo) era ormai talmente caldo che l'acqua vaporizzò prima di poter avere effetto. Poco dopo avvenne l'esplosione che danneggiò il porto e parte della città.

La causa più probabile d'innescò dell'incendio sembra essere stata un mozzicone di sigaretta buttato nella stiva. Sicuramente la presenza di materiali combustibili (miscela paraffina-vasellina-resina), a stretto contatto con il nitrato d'ammonio, ha influenzato le sue proprietà esplosive. Particelle incandescenti, trasportate dal vento, hanno raggiunto la nave *High Flyer*, distante 250 m, in cui erano stivate 1000 t di zolfo e 960 t di nitrato d'ammonio. Anche questa nave si incendiò e più tardi esplose. Complessivamente ci furono più di 400 vittime (tra cui tutti i pompieri di Texas City meno uno).

### **Brest (1947)**

La nave norvegese *Ocean Liberty*, ancorata nel porto di Brest (Francia), conteneva un carico di circa 3900 t di nitrato d'ammonio granulare, simile a quello del disastro di Texas City ed in sacchi dello stesso tipo. Oltre al nitrato, la nave trasportava altro materiale altamente combustibile. Si sviluppò un incendio che gli addetti non riuscirono a domare, perciò fu deciso di allontanare la nave dal porto. Mentre la nave cercava di allontanarsi, il fuoco raggiunse la stiva che conteneva il nitrato ammonico che esplose. L'esplosione ha distrutto la nave provocando 25 vittime, anche in prossimità del porto.

### **Port Neal, Iowa (1994)**

L'esplosione si è verificata il 13 dicembre 1994 nell'impianto di nitrato d'ammonio presso la Terra International e ha provocato 4 vittime e 18 feriti. Come risultato c'è stato anche il rilascio in atmosfera di circa 5.700 t di ammoniaca gassosa e di notevoli quantità di acido nitrico nel terreno. Il giorno prima dell'esplosione, l'impianto di produzione del nitrato d'ammonio era stato fermato per una carenza dell'acido nitrico necessario per la sintesi ed era ancora fermo al momento dell'esplosione.

L'EPA, al termine della sua indagine, ha concluso che l'esplosione si è verificata come risultato di una serie di condizioni (conseguenza di procedure operative errate) che hanno contribuito a rendere più instabile il contenuto del reattore (neutralizzatore) dove avveniva la reazione tra l'acido nitrico e l'ammoniaca. I fattori che hanno maggiormente contribuito sono stati la notevole e anomala acidità nel reattore e la contaminazione a causa della presenza di cloruri [13].

### Tolosa (2001)

Per una strana coincidenza, l'incidente di Tolosa (21 settembre 2001) è avvenuto esattamente 80 anni dopo quello di Oppau (21 settembre 1921): alle 10,17, si è verificata un'esplosione nel capannone N. 221 che conteneva nitrato di ammonio provocando 31 vittime, numerosi feriti e gravi danni. L'esplosione è avvenuta presso il sito industriale AZF (azoto e fertilizzanti) di proprietà della Grande Paroisse, una società controllata da Atofina, a sua volta filiale di Total. Nel sito industriale AZF di Tolosa si produceva ammoniaca, acido nitrico, nitrato di ammonio, urea, melammina, formaldeide, adesivi, acido isocianurico, acido triclorocianurico e dicloroisocianurato di sodio. Nello stabilimento venivano prodotti due tipi di nitrato di ammonio, nitrato di ammonio per agricoltura (NAA) e nitrato di ammonio ad alta porosità (NAI), destinato ad essere miscelato con gasolio per produrre un esplosivo molto comune e ANFO (nitrato di ammonio e olio combustibile). Dopo l'esplosione, il processo giudiziario di primo grado ebbe luogo nel 2009. A seguito dell'istruttoria, i periti nominati dal giudice, per spiegare l'esplosione, elaborarono un'ipotesi chimica. È stato recentemente condannato per tre anni, anche se in primo grado si era arrivati all'assoluzione, M.S. Biechlin, ex direttore dello stabilimento: nonostante il giudice avesse stabilito che l'ipotesi chimica fornita dai periti di ufficio molto probabilmente fosse stata la causa dell'esplosione, tuttavia non c'erano prove circa la presenza dei prodotti incriminati [14].

## CONSIDERAZIONI SUGLI INCIDENTI PRECEDENTI

Lo studio approfondito degli incidenti sopra riportati ed di altri meno "sensazionali" che hanno avuto per protagonista il nitrato d'ammonio consente di affermare che nessuna esplosione si è verificata con il prodotto puro. Le esplosioni si sono verificate perché il nitrato di ammonio era miscelato, o è entrato in contatto, con sostanze combustibili o perché è stato fatto detonare intenzionalmente con cariche esplosive in condizioni di confinamento.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Nitric Acid and Fertilizer Nitrates; New York: Marcel Dekker Inc., 1985
- [2] J.R. Glauber: Tractatus de Natura Salium. Amsterdam 1659
- [3] J.W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Vol. 2. Longmans, Londra, 1922, p. 29
- [4] Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology. 3th Ed., Wiley & Sons, New York, 1978
- [5] C. Oommen, S.R. Jain: *Ammonium nitrate: a promising rocket propellant oxidizer*. J. Hazard. Materials, **A67**, 253 (1999)
- [6] B.T. Fedroff et al.: Encyclopedia of Explosive and Related Items. Vol. 1, Picatinny Arsenal, NJ, 1960, p. A311
- [7] T. Urbanski: Chemistry and Technology of Explosives. Pergamon, Oxford, 1983 p.450.
- [8] B.J. Wood, H. Wise: *Acid catalysis in the thermal decomposition of ammonium nitrate*. J. Chem. Phys., **23** [4] 693 (1955)
- [9] A.G. Keenan, B. Dimitriadis: *Mechanism for the chloride-catalyzed thermal decomposition of ammonium nitrate*. J. Chem. Phys., **37** [8] 1583 (1962)
- [10] W.A. Rosser, S.H. Inami, H. Wise: *Decomposition of liquid ammonium nitrate catalyzed by chromium compounds*. Trans. Faraday Society, **60**, 1618 (1964)
- [11] W.G. Sykes, R.H. Johnson, R.M. Hainer: *Ammonium nitrate explosion hazards*. Chem. Eng. Prog., 1963, **59** [1] 66 (1963)
- [12] W. E. Luttrell JCHAS 651 1-2 2013 article in press
- [13] Environmental Protection Agency: Chemical Accident Investigation Report – Terra Industries, Inc. Nitrogen Fertilizer Facility, Port Neal, Iowa, 1994
- [14] G. Hecquet: L'esplosione nello stabilimento AZF di Tolosa. Dopo 11 anni ancora nessuna spiegazione. La Chimica e l'Industria Settembre 2012