



HAL
open science

Étude théorique des incompatibilités chimiques du nitrate d'ammonium et de ses mécanismes de décomposition

Stefania Cagnina, Guillaume Fayet, Patricia Rotureau

► **To cite this version:**

Stefania Cagnina, Guillaume Fayet, Patricia Rotureau. Étude théorique des incompatibilités chimiques du nitrate d'ammonium et de ses mécanismes de décomposition. Rapport Scientifique INERIS, 2013, 2012-2013, pp.24-26. ineris-01869453

HAL Id: ineris-01869453

<https://ineris.hal.science/ineris-01869453>

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Étude théorique des incompatibilités chimiques du nitrate d'ammonium et de ses mécanismes de décomposition

CONTRIBUTEURS



Stefania Cagnina



Guillaume Fayet



Patricia Rotureau

La maîtrise du risque chimique dans l'environnement industriel nécessite une identification rapide et précise des incompatibilités pouvant exister lors du mélange de substances chimiques. Jusqu'à présent, cette identification s'effectue par des essais de *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) en laboratoire et les résultats sont collectés, par exemple, dans les fiches de données de sécurité (FDS) de chaque produit et dans de nombreuses tables d'incompatibilité existant dans la littérature. Cependant, les informations fournies sont limitées et ne permettent pas d'identifier ni de comprendre la relation cause-effet de l'incompatibilité entre deux substances concernées, ni le mécanisme chimique par lequel cette incompatibilité se produit. Dans ce contexte, la prédiction *a priori* de la réactivité entre deux molécules ou plus par modélisation moléculaire devient un outil complémentaire aux essais expérimentaux pour pouvoir comprendre et prédire

de manière fiable les chemins réactionnels, les produits qui se forment et la chaleur qui peut se libérer lorsqu'on mélange des substances chimiques. La thèse de Stefania Cagnina (2011-2014), en collaboration avec Chimie ParisTech, vise à comprendre à l'échelle moléculaire quelques mécanismes d'incompatibilité mettant en jeu le nitrate d'ammonium (NA) en utilisant les outils de chimie quantique, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *Density Functional Theory*).

Chemins de décomposition du nitrate d'ammonium (NA) par modélisation moléculaire

Le nitrate d'ammonium est un produit largement utilisé dans l'industrie chimique, surtout comme fertilisant et ingrédient dans la composition d'explosifs. Le nitrate d'ammonium pur est considéré comme un composé relativement stable à tem-

Figure 1

Représentation de la densité électronique et du potentiel électrostatique de la molécule de nitrate d'ammonium calculés avec Gaussian09.

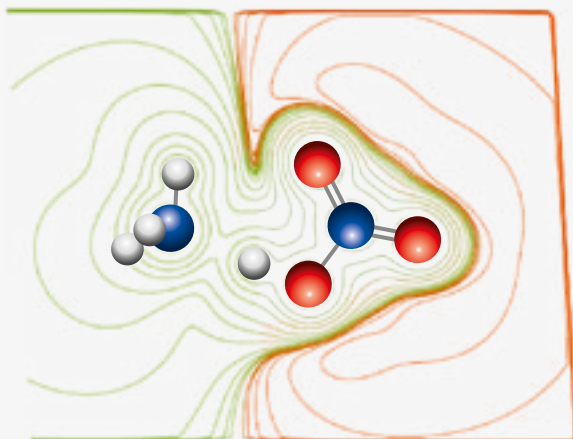


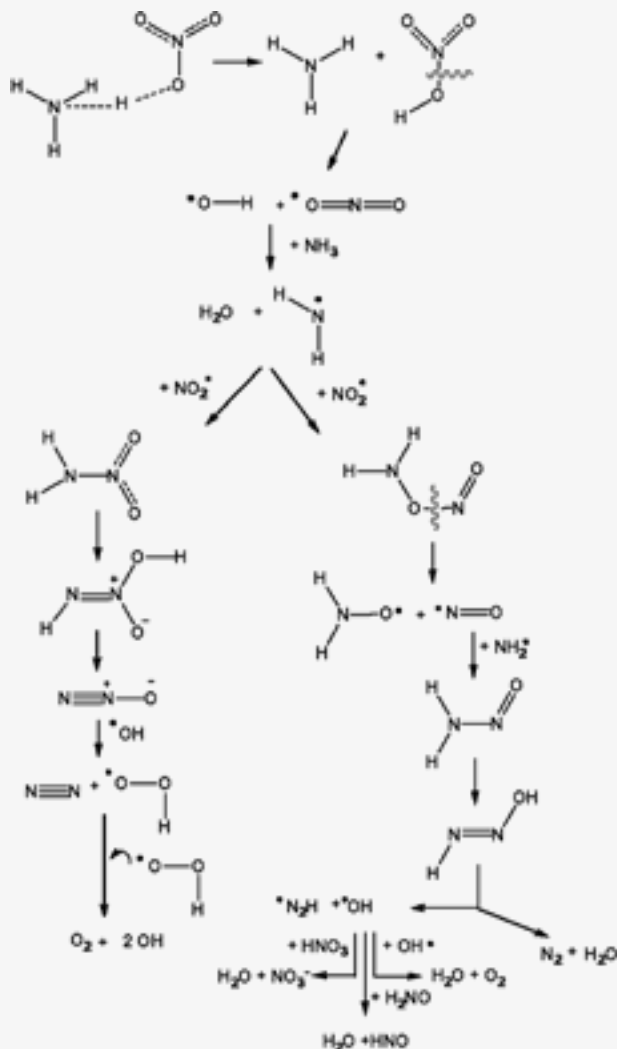
Tableau 1

Accidents majeurs impliquant du nitrate d'ammonium (NA).

Année, Lieu	Substances concernées	Effets
1921, Oppau Allemagne	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$	Explosion
1947, Canada	NH_4NO_3	Incendie
1947, Texas City États-Unis	NH_4NO_3 (pure)/ NH_4NO_3 -sulfure	Explosion
1954, Finlande (bateau)	NH_4NO_3 /papier/ cuivre acetoarsénite	Incendie suivi d'une explosion
1994, Sergeant Bluff États-Unis	NH_4NO_3	Explosion
2000, Aunay-sous-Crécy France	NH_4NO_3 / matériaux organiques	Décomposition du NA
2001, Toulouse France	NH_4NO_3 / dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa)	Explosion

Figure 2

Schéma global de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium [F]



pérature et pression ordinaires. Il fond à 170 °C, mais le processus de décomposition a lieu à des températures supérieures à 200 °C. Bien qu'il soit normalement utilisé d'une façon sûre, un grand nombre d'accidents le concernant se sont produits au fil des années [A], comme en atteste le **Tableau 1**.

Les principaux phénomènes dangereux concernant le nitrate d'ammonium sont le feu, la décomposition et l'explosion. En effet, même si le NA pur n'est pas un produit combustible, il peut se décomposer et produire des gaz toxiques s'il est exposé à la chaleur. En outre, d'autres facteurs tels que le confinement et la contamination favorisent le risque d'explosion. En effet, comme observé dans le **Tableau 1**, les principaux accidents impliquent des mélanges de nitrate d'ammonium avec d'autres substances. Le NA pur est connu comme étant incompatible avec un grand nombre de substances chimiques (ammoniac, chlorures, métaux, acides, combustibles, sulfates) [B, C]. Il a été démontré qu'en présence de ces substances, sa sensibilité à l'explosion augmente car sa stabilité diminue [D].

D'après la littérature, le mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium n'est pas encore élucidé et de nombreuses hypothèses ont été proposées [E]. Aussi, une étude théorique approfondie a été menée et a permis d'identifier les chemins réactionnels, les produits formés et la chaleur dégagée par la décomposition du nitrate d'ammonium, pur en phase gaz **Figure 1** [F]. Tous les mécanismes ont été caractérisés à l'aide de la DFT. Ces calculs, réalisés à la température de 298,15 K et à la pression de 1 atm, mènent à la détermination des données thermodynamiques (énergie électronique avec correction d'énergie au point zéro, enthalpie, énergie libre de Gibbs) de chaque espèce chimique impliquée dans les réactions (réactifs, états de transition, minima locaux, produits) via le logiciel Gaussian09 [G].

La décomposition du nitrate d'ammonium pur, schématisée dans la **Figure 2**, nous montre que la réaction débute par la décomposition de NA pour donner l'ammoniac et l'acide nitrique. L'acide nitrique joue un rôle fondamental dans la suite de la réaction : la coupure homolytique de la liaison O-N mène à la formation des radicaux OH et NO₂. À partir de cette étape, différents chemins réactionnels ➤

Références

[A] Marlair G., Kordek M. A. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 123, pp. 13-28.

[B] Oxley J. C., Smith J. L., Rogers E., Yu M. *Thermochemica Acta*, 2002, 384, 23.

[C] Bretherick L. *Handbook of Reactive Chemical Hazards*, Butterworths, London, 2007, 1, 1749.

[D] Sun J., Sun Z., Wang Q., Ding H., Wang T., Jiang C. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B127, 204.

[E] Chaturvedi S., Dave P. N. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31, 1.

[F] Cagnina S., Rotureau P., Fayet G., Adamo C. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 2013, 15, pp. 10849-10858.

[G] Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

[H] Dechy N., Bourdeaux T., Ayrault N., Kordek M. A. Le Coze J. C. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 111, 131.

[I] Paul J. M., Hecquet G., Mieloszynsky J.-L. *L'actualité chimique*, 2004, 274, 10.

[J] Cagnina S., Rotureau P., Adamo C. *Chemical Engineering Transaction*, 2013, 31, 823.



➔ menant à la formation des produits comme N_2 , H_2O , O_2 , OH , HNO et NO_3 , déjà caractérisés dans les travaux expérimentaux, ont été identifiés.

Les chemins réactionnels modélisés peuvent être représentés sous la forme d'un diagramme énergétique **Figure 3** afin de visualiser les mécanismes réactionnels thermodynamiquement favorisés.

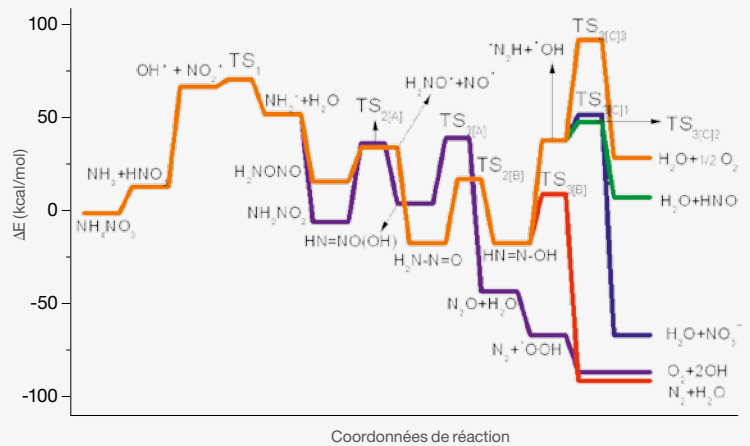
Conclusion et perspectives

Un mécanisme détaillé pour la décomposition du nitrate d'ammonium pur a été obtenu à l'aide de la modélisation moléculaire sur la base de calculs DFT. La même méthode est actuellement utilisée pour comprendre la réactivité du mélange NA/DCCNa (dichloroisocyanurate de sodium), qui est une des voies explorées dans l'accident de l'usine AZF de Toulouse en 2001 [H].

Les travaux expérimentaux conduits jusqu'à maintenant ont mené à différentes hypothèses de réaction, mais aucune ne permet d'expliquer complètement l'accident, ni de comprendre les étapes importantes du mécanisme qui a provoqué cette explosion. Jusqu'à maintenant, l'hypothèse expérimentalement reconnue est celle de l'hydrolyse du DCCNa suivie de la réaction entre l'acide hypochloreux (HOCl) ainsi formé et du nitrate d'ammonium [I, J]. Couplée au calcul des constantes de vitesse des voies réactionnelles prépondérantes, une étude théorique permettra d'avoir une compré-

Figure 3

Diagramme énergétique de la décomposition du nitrate d'ammonium pur (Gaussian09).



hension plus approfondie de la réaction d'incompatibilité entre ces deux substances. L'objectif final est de développer des méthodes prédictives des incompatibilités chimiques entre substances.

Collaboration

Chimie ParisTech – Équipe de modélisation des systèmes complexes, *Canadian Explosive Research Laboratory* (CERL).

ABSTRACT

Although pure ammonium nitrate (AN) is generally used safely (as chemically relatively stable at normal temperature and pressure), significant accidents occurred causing a number of deaths and injuries as dramatically demonstrated by the Toulouse disaster in September 2001. Indeed, it is well known that when

ammonium nitrate is mixed with combustible materials, metals, acids, chlorides, sulfates and sodium dichloroisocyanurate, its explosive properties can be considerably increased. Despite its large use and its latent risk of accidental detonation under specific conditions, the decomposition mechanism of ammonium nitrate and its evolution in presence of contaminants are not yet unambiguously defined as many hypotheses remain. Complementary to experimental methods (such as Differential Scanning Calorimetry) which are commonly used to describe incompatibilities between

substances (in terms of energy release and temperature of decomposition), molecular modeling was used as a valuable and reliable tool to better understand the reactions involved in this process. In a first step, a study of all the available mechanisms of AN decomposition, in terms of structural and energetic characterization of reaction intermediates and products, was conducted at DFT (Density Functional Theory) level of theory.