

【风险提示】“无危险的”硝酸铵基化肥真的无危险吗？

作者：防损部 韦毓良



来源：“Cheshire”轮事故调查报告（Isle of Man Ship Registry）

摘要

硝酸铵基化肥（Ammonium Nitrate Based Fertilizer）作为大宗散装货物由船舶在海上运输由来已久，其在海运运输中的货物安全问题也备受行业关注。因此，该货物也是第一批被列入当时非强制的 BC Code 《固体散装货安全操作规则》的货物名录，并一直过渡到强制执行的 IMSBC 规则《国际海运散装货物规则》。规则的货物细目表里有三类硝酸铵基化肥，其中硝酸铵基化肥（无危险的）属于既不易流态化，也不具有化学危险的 C 组货物。但从 2002 年以来不时有报告从欧洲装运该类货物的船舶发生严重的热分解事故，所以业界因此也提出“无危险的”标注是否合适以及分类的标准和测试程序是否存在局限性的疑问，并结合事故的调查研究向 IMO 提交了多轮的修改该细目的建议案，直到今年 4 月底召开的 105 次海安会通过的 IMSBC（06-21）修正案，同意对硝酸铵基化肥（无危险的）的细目进行调整。本文将结合案例通过分析硝酸铵基化肥（无危险的）细目的局限性、热分解的机理以及 IMSBC 规则对该条细目的最新修改，和大家一起探讨一下该类货物的安全运输。

一、事故案例

硝酸铵基化肥相对高纯度的硝酸铵（5.1 类危险品，引起贝鲁特港口大爆炸的爆炸品），虽然其性质比较稳定，但成分更复杂，遇到热源等不正常状况也容易发生反应。作为 C 组无危险的硝酸铵基化肥，特别是 NPK 复合肥在海上运输时，依然有报告货物在

运输途中发生遇热分解并释放有毒烟雾的事故，严重的会造成货物和船舶全损，具体请参见笔者在下文中引用三个典型案例：

1. MV Ostedijk 案

该杂货船于 2007 年 2 月从挪威装运无危险的硝酸铵基化肥 NPK15-15-15 到西班牙卸货，当船舶航行于西班牙西北部海域时，船舶的第 2 号舱内的货物发生分解。最初西班牙当局利用救助拖轮用水冷却货舱外部，但对分解控制无效。随后专业救援人员打开货舱确定几个热点后，对这些热点区域进行了局部注水，终于在第七天分解被宣布阻止。事故导致了部分货物损坏，以及全部船员撤离包括 4 名船员由于吸入有毒烟雾而送医治疗。后事故调查发现该货物在暴露于热源时能进行自续放热分解，尽管货主声明该货物经《联合国试验和标准手册》槽试验不会维持分解反应而被归类为 C 组货物，说明槽试验存在局限性。此外，根据案件调查分析，导致货物发生分解的船上热源可能来自热燃油管。



来源：“Ostedijk”轮事故调查报告（The University of Edinburgh）

2. MV Purple Beach 案

该多用途船于 2015 年 5 月从安特卫普装载了化肥和件杂货，其中化肥装在 2-5 舱底舱，3, 4 舱二层柜装载了部分件杂货。当船舶航行到德国湾深水锚地抛锚时，发现装载无危险的硝酸铵基化肥 NPK15-15-15-2S 的 3 号货舱内有烟不断冒出，经和管理公司沟通后释放船舶二氧化碳固定灭火系统进行灭火，但却无效。德国多部门救援队在评估后认为是化肥受热分解，由于货物装在底舱而无法打开二层柜，最后通过下舱人孔灌水阻止了货物的分解。事故最终导致了货物受损，船舶宣布全损，以及全部船员撤离包括部分船员和救助人员由于吸入有毒烟雾而送医治疗。事故调查发现事故是由于硝酸铵基化肥在暴露于热源后进行的自续放热分解。而货名中的“无危险的”表述使得管理公司、

船员发生疏忽而违背 IMSBC 规则上的很多要求，包括 3 舱装货期间加油、3 舱二层柜上焊接地令、舱内货舱灯电源没有隔离、货物被装在底舱而二层柜舱盖无法打开等。



来源：“PURPLE BEACH”轮事故调查报告（BSU）

3. MV Cheshire 案

该散货船于 2017 年 8 月从挪威装载了（无危险的）硝酸铵基化肥（NPK15-15-15 和 NPK16-16-16）后驶往泰国。开航后的几天里，大副通过舱口围放水阀测量气体时发现 4 舱有少量的水和尘埃，随后几天情况继续恶化并闻到刺鼻味道。货物制造商提示货物已发生热分解反应。随后在加那利群岛以南海域该轮 4 号货舱发生爆炸，分解蔓延到所有货仓。由于烟雾灰尘太大，已经无法避免有毒烟雾进入生活区，因此，所有船员经西班牙 MRCC 撤离。该事故导致所有货物被分解，船舶宣布全损。2021 年 11 月 15 日挪威上诉法院裁定，船员疏忽是造成该散货船货损和全损的关键因素，并判定船东和租家负责货损相关的赔偿责任，其中船员的疏忽主要表现在两点：船员疏忽违反明确和反复指示，未能确保货舱内的所有热源都被隔离，有证据显示 4 号货舱的梯子上的舱灯可能从装货时就一直亮着，而且很可能直到 4 天后才断开，此时灯周围的热量已经启动了热分解反应。另外在发现货物问题的最初迹象时，船员疏忽大意未能更快地采取行动，如果船员能以合理的速度行动，损害程度可能会大大降低。



来源：“Cheshire”轮事故调查报告（Isle of Man Ship Registry）

二、硝酸铵基化肥及主要类型

无机化肥作为现今植物主要的营养来源，其主要提供三类营养，即：主要营养素，包括：氮(N)，磷(P)，钾(K)；次要营养素，包括钙(Ca)、镁(Mg)和硫(S)；以及微量元素，包括氯(Cl)、铁(Fe)、锰(Mn)、硼(B)、硒(Se)、锌(Zn)、铜(Cu)、钼(Mo)等。其中氮(N)元素主要促进植物的生长，使用量占三种主要营养的三分之二，而硝酸铵含氮量高易于吸收且制造容易，所以被广泛用于制造化肥，同时为满足各种营养需求，硝酸铵会和其他营养及微量元素制成复合化肥(如 NPK、NPSB 等)。

硝酸铵基化肥指的是同时含有铵态氮 $[\text{NH}_4^+]$ 和硝态氮 $[\text{NO}_3^-]$ 的化肥，不管其来源。其主要类型有：

(1) 纯氮型硝酸铵基化肥，包括硝酸铵 AN (NH_4NO_3)、硝酸铵钙 CAN ($\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCO}_3$ 或 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 或 CaSO_4 或 MgSO_4) 和硝硫酸铵 ASN ($\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)；

(2) 硝酸铵基复合化肥，包括氮磷钾复合肥 NP/NK/NPK/NPSB 等，该类复合肥通常以元素的含量进行表示，如 NPK 15-15-15；NPK 16-16-16；NPSB 12-20-18-5S-1B203；

《国际海运危险货物运输规则》(IMDG) 和国际海运固体散装货物规则 (IMSBC) 根据其硝酸铵和可燃物含量，以及根据《联合国试验和标准手册》试验结果，所有硝酸铵基化肥分为三类（具体请参 IMSBC 附录 1）：UN2067 5.1 类的氧化剂；UN2071 第 9 类的能够自续放热分解的 NPK/NP/NK 复合化肥；和无危险的 C 组货物。

三、硝酸铵基化肥的化学危险

纯净的硝酸铵常温常压下本身性质稳定、不可燃，但它是一种氧化物，当遇上可燃物再加上热源就能支持和加速燃烧，甚至发生爆炸。贝鲁特发生爆炸的高纯度硝酸铵能在混乱的港口仓库保存 6 年就充分说明了这个特性。化肥级别的硝酸铵密度较高，可燃物不易浸渍，再加上化肥的制造工艺使得它更稳定。所以硝酸铵基化肥在正常的储存和运输条件下性质稳定不易发生化学危险。但由于在制造时可能添加一些不相容的物质如复合肥掺混了磷酸盐、氯化钾或其他物料时，可能带入污染物，而且复合肥的各个组

分彼此之间不一定相容；此外也可能在储存/运输时混入可燃物质，在异常情况下（如遇到热源）可能会发生诸如助涨火势、热分解并伴随有毒气体的释放、特定条件下发生爆炸的危险：

（1）火灾危险

硝酸铵基化肥本身不易燃，但它们中的硝酸铵是一种氧化物物质，即使在没有空气的情况下也能支持燃烧。因此用 CO₂、干粉、泡沫或沙子窒息是无效的，可能使情况恶化。可燃物的存在是发生火灾的必要条件，硝酸铵的氧化性会助涨火势。如果产品被煤、谷物、锯末、油、油脂或单质硫等可燃材料污染，火灾(或分解)的危险就会增加。如果硝酸铵基化肥被卷入火灾或被强烈加热，可能会释放出有毒气体，例如氮氧化物、氨等。

（2）热分解危险

硝酸铵在 170℃左右熔化并在 200℃到 260℃之间分解，分解时会伴随着热量和气态物的释放，分解剧烈时的温度有时可达到 300℃-500℃。分解最初是吸热反应，最后发展为放热反应。分解通常伴随着有毒气体的排放，例如 NO_x、氨、氯化氢和硝酸蒸汽。

硝酸铵基化肥具有热稳定性，在正常储存条件下不易发生危险的自热现象，它们需要外部热量的输入来开始分解，在热源被移除后就会停止。然而，对于一些化肥，即使热源被移除（如货舱灯），分解仍将继续，并深入传播到全部货物中。对于这种类型的化肥，散装比包装具有更大的风险，因为从暴露于热源开始的门槛相对较低，并且分解在货堆中传播的能力较强。较小的热源，如埋在货物里面的舱灯或由污染引起的自热，足以开始分解。某些复合肥成分（NPK/NP/NK）就能够进行自续放热分解。AN、CAN、ASN 等纯氮型（N）化肥和非自续放热分解型复合化肥（NPK、NP、NK）的分解风险取决于敏感物质如酸、铬酸盐、氯化化学品和各种金属如锌和铜及其盐类的污染。

（3）爆炸危险

硝酸铵基化肥一般难以被引爆，标准的优质化肥产品具有很高的抗爆性，火焰、火花、摩擦都不能引起爆炸。硝酸铵基化肥只能在特定条件下需要强大的起爆源引爆。当在密闭条件下被强烈加热时，例如在火灾中，硝酸铵基化肥会剧烈分解，可能导致爆炸。化肥与可燃物质和其他反应物质的污染可能会增加爆炸的风险。

四、自续放热分解的机理

装运硝酸铵基化肥，特别是无危险的硝酸铵基化肥，相对火灾和爆炸危险，自续放热分解更易发生，所以了解它的机理非常有必要。自续放热分解是一种由局部开始分解并逐渐扩散到整体的现象，分解过程中随着产生有毒气体的烟雾，化肥的重量随之大幅度下降。自续放热分解一般需满足 5 个基本条件：

- ① 氧化还原剂（NH₄⁺ + NO₃⁻）
- ② 催化剂（Cl⁻, Mn, Co, Cu, …）
- ③ 前面两种组分结合在一起(例如颗粒)
- ④ 分解过程中出现或形成硬基体(热输送带)
- ⑤ 热量充足、导热性好且散热不良。

硝酸铵基化肥的硝酸铵分解分为两种机制：非催化和催化。在非催化分解的情况下，反应步骤是将硝酸铵分离成硝酸和氨，然后将硝酸分解成 N₂O 和 N₂。而硝酸铵基化肥的

复合肥一般都存在氯化物（如 NPK 中一般存在： $\text{NH}_4\text{NO}_3+\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4+\text{KCl}$ ），所以催化反应在化肥中更为常见，催化分解反应如下： $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\text{Cl}^-} \text{NH}_3+\text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{HNO}_3+\text{NO}_x$ 。

五、硝酸铵基化肥（无危险的）细目的局限性

划归为 C 组无危险的硝酸铵基化肥，在海上运输期间多次发生热分解事故，说明硝酸铵基化肥（无危险的）细目肯定存在某些局限性和不足：

（1）“无危险的”的标注明显会误导整个贸易链，包括托运人、船东、船员、码头工人等，从而疏忽该货物细目上的风险提示、装运要求和应急程序。

（2）IMSBC 规则明确 C 组货物包括既不易流态化也不具有化学危险的货物。但在细目上仍有危险提示：“尽管该货物被归为无危险类，在遇到强热时，它会呈现出与被归为第 9 类 UN2071 硝酸铵基化肥相同的性质。当该货物遇到强热时，会分解并释放危险的有毒气体，使货物处所、邻近区域以及甲板上出现毒烟的危险”。所以在分类上并没有真正符合规则本身的规定。

（3）无危险的硝酸铵基化肥虽为 C 组货物，但在积载和隔离上的要求和 B 组的硝酸铵基化肥类似，同样要求避免直接接触非 A60 的金属机舱壁以及邻近任何含有加热至 50°C 以上燃油的液货舱和双层底舱。但由于属 IMSBC 中的 C 组货，部分船级社签发的 IMSBC 证书上并没有明确的装运要求，所以容易疏忽发生事故。

（4）通常火灾是一个燃烧过程，它需要三个关键组成部分：热量、燃料和氧气，如果没有其中任何一个，燃烧就不可能继续。而热分解是一种化学反应过程，它只需要两种成分：热量和燃料，氧气存在与否不会影响热分解的进程。相对有氧的燃烧反应，无氧的化学反应被大家所不熟悉，所以很多作业人员缺乏对硝酸铵化肥风险的认知，不知道硝酸铵的分解会引发重大事故、以及正确处置方法。这也是现在船上消防安全培训上比较薄弱的一面。

（5）C 组无危险的硝酸铵基化肥是通过《测定含硝酸盐化肥自续放热分解的试验》槽试验（IMSBC 附录 7 章节 4）不支持自续放热分解的货物，但三艘发生事故的货物都支持自续放热分解，说明现在的槽试验可能存在局限性，还不能准确确定所有性质货物的分解特性。

-UN S.1 “槽试验”最初用于确定包装形式运输的危险品的自续放热分解性能，取决于测试结果，将货物分类为硝酸铵基化肥 UN2071-9 类危险品，或硝酸铵基化肥（无危险的）。后 IMSBC 也采用了该槽试验对散装货物进行测试分类；

-槽试验是在开放式网状试验槽进行（ $15\times 15\times 50$ 厘米），样本相对较小约 11-12 公斤。热量和热气体很容易从“槽”的所有六个面逸出，消耗能量后反应自然会减慢，没有额外的热量输入分解就会停止，除非产品特别“有能量”。所以散热是阻止分解的关键，但对于散货船来说，热量不易从舱内散装货物堆中消散，会导致热量集聚，将有利于促进分解反应，进而蔓延到整个货舱；

（6）化肥厂家一般会每年对所生产的产品进行槽试验，或者等级变化可能影响产品安全则进行额外的测试，这些测试只会在出厂前进行试验。但在出厂后如果货物长时间堆放可能在混入其他可燃有机（如鸽子粪便）、无机物（如油类）后，发生性质改变

而支持自续放热分解，但现在暂无对出厂长时间堆放的货物在装船前再次进行槽试验的要求。

六、IMO 第 105 次海安会对 IMSBC 的修订

通过整个行业多年的努力，结合事故调查结果，105 次海安会（2022 年 4 月 22 日-29 日）通过了 IMSBC 规则 6-21 版修正案（决议 MSC500（105）），对硝酸铵基化肥（无危险的）细目进行了调整：

（1）硝酸铵基化肥（无危险的）调整为两类：硝酸铵基化肥和硝酸铵基化肥（MHB）。删除“无危险的”以避免人员的疏忽。两类化肥的分类增加氯化物的含量（2%界限）并结合以前硝酸铵和可燃有机物质的含量标准进行划分。具体划分要求请参考下表。

（2）要求托运人按照 IMSBC 规则 4.2（提供信息）的规定申报硝酸铵含量和氯化物含量。

（3）结合三次船舶载运硝酸铵基化肥（无危险的）发生事故的调查，在细目里增加一些有效的具体措施：a) 航行期间需检测货舱内温度和氧气含量，以尽早发现货物发生分解；b) 货物处所的舱盖应能随时打开，包括二层舱舱盖；c) 修改应急程序：强调货物在发生分解时 CO2 灭火系统无效，必须第一时间用水注射分解部位进行控制（如使用 Victor 喷枪）。

（4）同时将取消关于硝酸铵基化肥（无危险的）运输的通函（CCC.1/Circ 4），并将对其进行再次修订。

规则	货物运输名称	硝酸铵	可燃有机物质	氯化物	类别
修改前	硝酸铵基化肥（无危险的）	≤70%（包含其他无机物）			C
		≤80%（与碳酸钙/白云石/矿物硫酸钙混合物）	≤0.4%		
		≤45%（与硫酸铵混合物）	≤0.4%		
		≤70%（NPK 复合肥）	≤0.4%		
		≤45%（NPK 复合肥）	无限量		
修改	硝酸铵基化肥	纯氮肥	≤70%（包含其他无机物）	<2%	C
			≤80%（与碳酸钙/白云石/矿物		

后		硫酸钙混合物)				
		≤45% (与硫酸铵混合物)	≤0.4%			
		(MPK) 复合化肥	≤70%	≤0.4%	<2%	
			≤45%	无限量		
			<20%			
	硝酸铵基化肥 (MHB)	≤70%	≤0.4%	≥2%	B	
		≤45%	无限量			
		≥20%				

表 1, 无危险的硝酸铵基化肥修改前后划分对比

七、防损建议

(1) IMSBC 规则 6-21 版修正案将于 2023 年 1 月 1 日自愿生效执行, 2024 年 1 月 1 日强制生效。在这期间, 船东和船员在装运硝酸氨基化肥前, 应提前了解港口国生效的情况, 及时更换 IMSBC 证书, 避免违反规则的情况出现。同时公司应及时修改体系中关于该类货物装运的指南, 并针对规则修改的情况对船员进行充分的培训。如果适用现规则, 船员在装运硝酸铵基化肥(无危险的)货物时, 应充分了解其危险性和 C 组的局限性。

(2) 硝酸铵基化肥类产品是固体散货货物中运输条件最为复杂的产品之一, 所以船东和船员在装运该类货物前, 应充分结合托运人提供的货物声明、安全技术说明书(MSDS)和装运指南, IMSBC, 国际危规(IMDG), 公司体系要求等, 明确货物组别类型, 根据船舶的 IMSBC 和 IMDG 证书确认船舶是否适装, 同时采取对于此类货物的适当积载和安全装运可能是必须的预防措施; 如果发现分类或货名(BCSN)和 IMSBC 不符, 应第一时间联系托运人和/或租家要求澄清。

(3) 装运该类货物发生分解危险主要来自外部热源, 所以控制热源就显得尤为重要。潜在的热源包括货舱灯、加热系统、蒸汽管道、电动机、带电电缆和明火等。在装货前直至卸完货, 货舱内的所有灯和其他热源应在装载前关闭隔离。并在整个航程中, 不进行焊接或任何其他形式的可能影响货物的升温的热工作业。同时货物处所禁止吸烟需覆盖所有人员, 包括船员、工人和外来人员。

(4) 除了热源, 硝酸铵基化肥被有机物(包装材料、谷物等)或无机物(包括氯化物和一些金属, 如铝粉、铬、铜、铜、钴和镍的合金)污染, 会促使热分解反应。所以装运该类货物前一定要对货舱充分清洁, 清除所有的货物残余, 特别是装运过粮食, 精矿类货物的货舱。同时应避免油类和燃料污染货物。

(5) 货物发生分解被尽早发现和处理可有效避免事故继续恶化。装运硝酸铵基化肥的舱内温度升高和氧气浓度的下降，都是一个货物发生分解的信号，所以保持对舱内温度和氧气浓度的监控能及时发现货物的异常情况。另外的建议船上配备额外的消防员装备以及测温设备，以便在货物发生分解时船员能及时采取有效的行动。如条件允许建议提前配备可有效阻止分解的 Victor 喷枪。

(6) 热分解反应涉及化学分解而不是燃烧，不依赖于氧气的存在来维持分解过程。因此，使用 CO₂ 或其他形式的惰性或窒息剂无法阻止分解。终止分解反应的唯一有效方法是从反应区移除热量。现在被证明有效的是开舱旺盛通风和使用 Victor 喷枪直接在反应区注水。如果需要大量的水才能终止分解反应，可以考虑淹没受影响的货舱，但需提前计算船舶的强度和稳性。

(7) 硝酸铵基化肥热分解反应会伴随着大量的有毒烟雾，参与处置的人员必须穿戴消防员装备。同时应操作船舶使烟雾远离生活区。如果受天气风力的影响或主机受烟雾灰尘影响无法启动，生活区不能背离烟雾，应及时考虑撤离。



Victor 喷枪，来源“Cheshire”事故调查报告 (Isle of Man Ship Registry)

八、结语

如前所述，承运人和船员严格按照国际公约和规则，（如 SOLAS 公约、IMSBC 规则、IMDG 规则）、货物声明、货物安全信息、管理体系等要求装运和管理照料，这是保证硝酸铵基化肥安全运输的基础。同时，托运人正确判断货物性质并做到准确申报是保证硝酸铵基化肥安全运输的源头把控。此外，港口国相关监管部门的加强监管和宣贯是硝酸铵基化肥安全运输的支撑。三方三管齐下，才能在整个运输环节保证货物安全无危险。

以上仅供会员参考，如需具体建议请联系协会相关人员。