#### **ENGRAIS AZOTES 2014**

Le <u>diazote</u> atmosphérique n'est pas, en général, assimilé directement par les plantes (sauf par les légumineuses). Par contre, l'azote sous forme d'ions nitrate ( $NO_3^-$ ) est directement assimilable (effet rapide) mais est facilement entraîné, par les eaux de pluie, par lessivage. Par contre l'azote sous forme d'ions ammonium ( $NH_4^+$ ) qui se lient électrostatiquement aux argiles du sol, chargées négativement, est fixé dans le sol. Pour être assimilable par les plantes l'ion ammonium doit être préalablement oxydé en ion  $NO_3^-$  par des bactéries (nitrosomas, nitrobacter) contenues dans le sol, en présence du <u>dioxygène</u> de l'air (effet retard).

L'humus a une teneur de 5 % en azote organique en grande partie non assimilable. Chaque année, 1 à 2 % de cet azote (soit 40 à 80 kg de N/ha/an) passe à l'état  $NO_3^-$ , c'est la minéralisation. Une partie du  $NO_3^-$  présent dans l'humus (soit environ 30 kg de N/ha/an) est transformé par des microbes anaérobies en  $NO_2^-$  et  $N_2$  (c'est la dénitrification).

Les besoins en N, par hectare, pour une production de blé de 70 quintaux sont, en moyenne, de 250 kg. Seuls, 210 kg sont consommés, car il y a, en particulier, 20 kg de dénitrification. Sur cette consommation, 155 kg proviennent des engrais, 65 kg d'azote organique, 30 kg d'apports naturels (pluies...).

**Fixation de l'azote de l'air par les plantes** : d'après La Recherche, n°199, mai 1988.

Quelques plantes (fougère Azolla en Asie, légumineuse Sesbania Rostrata en Afrique) en association avec des micro-organismes (bactéries du genre Rhizobium) pour S. Rostrata peuvent fixer l'azote de l'air et être utilisées comme "engrais vert" pour la culture du riz. A l'échelle mondiale on estime que 75 millions de t de N2 sont ainsi accumulées soit l'équivalent de 160 millions de t d'engrais chimiques. S. Rostrata peut fixer 200 à 300 kg de N2 par ha en 50 jours et permet de faire passer le rendement en riz de 2 à 4 t/ha ce qui équivaut à un apport d'engrais chimiques de 60 à 80 kg.

Le trèfle fixe 150 kg de N/hectare/an, la luzerne 180 kg de N/ha/an.

**MATIÈRES PREMIÈRES**: le <u>gaz naturel</u> fournit, en 2013, dans le monde, 65 % de l'<u>ammoniac</u> nécessaire à la fabrication des engrais azotés. Le <u>charbon</u> et le gaz de cokerie comptent pour 31 % (à 95 % en Chine), le fuel ou le naphta pour 4 %.

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : nécessite la production d'ammoniac (voir les chapitres consacrés à l'<u>hydrogène</u> et à l'<u>ammoniac</u>).

- Production du dihydrogène : par réformage à la vapeur d'eau du méthane du gaz naturel puis conversion du monoxyde de carbone.

$$CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$$
  
 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 

- Décarbonatation : <u>le dioxyde de carbone</u> est récupéré si de l'urée est fabriquée.

- Production de l'ammoniac : par synthèse catalytique (<u>Fe</u>), le <u>diazote</u> (de l'air) est introduit lors de la fabrication du dihydrogène (environ 82 % de l'ammoniac produit dans le monde est utilisé dans les engrais).

# COMPOSES CHIMIQUES FABRIQUES et utilisés comme engrais azotés :

- **Ammoniac** : **NH**<sub>3</sub>. Gaz liquéfié sous pression injecté directement dans le sol. Cette utilisation directe de l'ammoniac est surtout pratiquée aux Etats-Unis où elle représente, en 2013, 28,6 % de la fertilisation azotée. Elle n'est pas employée en France.
- **Urée : CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.** Obtenue par action du dioxyde de carbone issu du réformage, sur l'ammoniac, sous pression (140 à 250 bar), à 190°C (environ 35 % l'ammoniac produit dans le monde est utilisé pour fabriquer de l'urée). Il se forme du carbamate d'ammonium, NH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>, qui est déshydraté en urée. Les unités de production ont des capacités de 1 000 à 2 000 t/jour. Son action a lieu par hydrolyse lente et formation d'ammoniac. C'est l'engrais azoté le plus riche en N : 46 %.

$$CO(NH_2)_2 + 2 H_2O = 2 NH_3 + CO_2 + H_2O$$

En France, l'urée est utilisée (surtout dans le Sud-Ouest et en Alsace, régions productrices de maïs) seule ou en solutions 50/50 avec NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. C'est le principal engrais azoté utilisé dans le monde. Elle convient aux pays tropicaux (les ammonitrates sont trop solubles) en particulier pour la culture du riz mais aussi aux régions froides ou tempérées, sauf dans les sols sablonneux ou très calcaires. 90 % de l'urée est destinée à la production d'engrais. Les 10 % restants sont utilisés pour fabriquer des colles urée-formol, de la mélamine, des dérivés isocyanuriques, dans l'alimentation animale, l'extraction des paraffines...

- <u>Production</u>: en 2013, comptée en N, dans le monde: 77,9 millions de t dont 4,5 millions de t dans l'Union européenne.

L'urée fait l'objet d'un important commerce international, avec 44,8 millions de t de N, en 2013 dont 1,48 million de t exportées par l'Union européenne et 2,62 millions de t importées.

La consommation mondiale est, en 2013, de 77,9 millions de t, comptée en N dont 5,64 millions de t dans l'Union européenne.

- **Nitrate d'ammonium (ammonitrate) : NH4NO**<sub>3</sub>. Il est préparé, à 160°C, sous 3 bar, par neutralisation de <u>l'acide nitrique</u> par <u>l'ammoniac</u>. L'acide nitrique est lui-même préparé par oxydation catalytique de l'ammoniac sur grilles de platine (voir le chapitre consacré à <u>HNO3</u>). Les unités de production ont des capacités de 1 500 à 3 000 t/jour.

Le titre en N (35 % maximum) varie à l'aide d'une charge, en général <u>calcaire</u>. Du nitrate de magnésium (1,6 %) est ajouté pour stabiliser NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> sous sa forme orthorhombique IV (changement de forme à 32°C) et éviter la désagrégation des granulés, puis la prise en masse qui augmente les risques de détonation. Le 21 septembre 1921, dans l'usine BASF d'Oppau (Allemagne), explosion de 5 400 t de sel double NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (500 à 600 morts). Le 16 avril 1947 : explosion de 2 bateaux à Texas City (561 morts) puis, plus tard, d'un bateau à Brest (22 morts) : les granulés de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> étaient enrobés de 1 % de cire combustible. Du nitrate d'ammonium a été utilisé lors de l'attentat d'Oklahoma City (Etats-Unis), le 19 avril 1995 (167 morts). Le mélange NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et 6 % de fuel est l'explosif industriel le plus utilisé, l'amorçage est

réalisé avec de la dynamite. Au-dessus de 195°C, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> risque de se décomposer avec explosion. Le 21 septembre 2001, à 10h17, 300 à 400 t de nitrate d'ammonium ont explosé à l'usine AZF de Toulouse entraînant la destruction de l'usine, la mort de 30 personnes (22 dans l'usine et 8 à l'extérieur) et plus de 2 000 blessés.

Le nitrate d'ammonium est utilisé dans la fabrication d'engrais sous forme d'engrais NP, NPK, de solutions urée-nitrate et surtout solide comme engrais simple : dénommé ammonitrate (c'est l'engrais azoté le plus utilisé en France, où il représente 40 % de la fertilisation azotée).

En 2013, la production mondiale, comptée en N, est de 16,4 millions de t dont 3,5 millions de t dans l'Union européenne. Une partie de la production est employée en utilisation directe comme engrais, une autre partie pour préparer des solutions d'engrais et enfin une dernière partie dans des applications industrielles, en dehors de l'industrie de engrais, comme, par exemple, l'industrie de explosifs. Les exportations ont porté sur 3,3 millions de t, comptées en N, dont 778 000 exportées par l'Union européenne et 696 000 t importées. La consommation mondiale est de 16,4 millions de t, comptées en N dont 3,437 millions de t pour l'Union européenne.

# - Autres composés :

- Sulfate d'ammonium : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sous-produit des fabrications de caprolactame, acrylonitrile, <u>coke</u> sidérurgique ou synthétisé à partir d'<u>ammoniac</u> et d'<u>acide sulfurique</u>. En 2013, la production mondiale est de 4,8 millions de t comptées en N, dont 1,1 million de t dans l'Union européenne.
- Phosphates d'ammonium (engrais binaire NP) : obtenus par neutralisation de NH<sub>3</sub> par <u>H3PO4</u>. Diammonique (DAP) : (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> et monoammonique (MAP) : NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (voir la partie concernant les <u>engrais phosphatés</u>).
- Divers : nitrate de sodium naturel du Chili, cyanamide calcique (CaCN<sub>2</sub>), nitrate de potassium (engrais binaire NK, par attaque à l'<u>acide nitrique</u> de KCl), chlorure d'ammonium (utilisé surtout en riziculture au Japon et en Inde), hydrogénocarbonate d'ammonium (utilisé en Chine), nitrate de calcium et d'ammonium.
- Une partie de la production d'engrais azotés est commercialisée sous forme de solutions urée nitrate d'ammonium.

**PRODUCTIONS**: en 2013 et () exportations, en milliers de t de N. Monde: 112 377 (35 252).

Chine	36 621 (5 527)	Indonésie	3 173 (596)
Inde	12 409 (0)	Pakistan	2 593 (0)
États-Unis	10 370 (1 652)	Ukraine	2 456 (1 450)
Russie	6 919 (5 144)	Egypte	2 307 (1 108)
Canada	3 225 (1 351)	Arabie Saoudite	1 920 (1 756)

Source : IFA

**Principaux pays importateurs**: en 2013, en milliers de t de N : Etats-Unis : 5 121, Inde : 3 920, Brésil : 3 236, France : 1 590, Thaïlande : 1 493, Allemagne : 1 094...

### **SITUATION FRANCAISE**: en t de N.

Production, en 2013 : 700 milliers de t de N

Commerce extérieur : en 2014, en t de N.

Ammonitrates:

- Exportations: 63 919 t vers l'Irlande à 23 %, l'Espagne à 15 %, la Mauritanie à 9 %.
- Importations : 110 029 t de Belgique à 30 %, de Lithuanie à 28 %, de Pologne à 12 %, de Bulgarie à 8 %.

#### Sulfate d'ammonium:

- Exportations : 8 120 t vers la Suède à 41 %, le Danemark à 30 %, la Belgique à 11 %.
- Importations : 155 977 t des Pays Bas à 30 %, de Belgique à 27 %, d'Allemagne à 25 %, d'Espagne à 14 %.

### Urée:

- Exportations : 38 314 t vers l'Espagne à 47 %, le Royaume Uni à 12 %, l'Allemagne à 8 %.
- Importations : 737 689 t d'Algérie à 18 %, de Russie à 18 %, d'Egypte à 16 %, des Pays Bas à 10 %.

## Consommation, en 2013-14 : 2 190 dont :

- Ammonitrate : 867 milliers de t de N (2 834 milliers de t de produit)
- Solutions : 695 milliers de t de N (2 339 milliers de t de produits)
- Urée : 337 milliers de t de N (732 milliers de t de produits)
- Autres simples : 61 milliers de t de N (275 milliers de t de produits)
- NK et NPK: 127 milliers de t de N (875 milliers de t de produits)
- DAP-MAP: 59 milliers de t de N (331milliers de t de produits)
- Autres NP: 39 milliers de t de N (234 milliers de t de produits).

Consommation à l'hectare : 84,6 kg de N.

### **CONSOMMATIONS**

Par produits : en milliers de t de N.

Engrais	Monde		Chine 2013	Inde 2013	Etats-Unis 2013	Union Européenne 2010	France 2013
	1973/74	2013					
Urée	8 330	63 174	24 300	14 076	2 511	2 168	341
Ammonitrate	7 300	6 733	0	0	254	2 084	637
Phosphates d'ammonium	1 023	7 930	3 200	1 324	645	208	59
Ammoniac	3 580	4 202	0	0	3 349	5	0
Solutions	2 120	5 600	0	0	3 201	1 280	708
Sulfate	2 760	3 462	290	101	277	319	18

d'ammonium							
Ternaires NPK	6 100	8 018	2 000	395	798	1 659	132
Total	39 220	110 503	35 010	16 750	11 690	10 894	2 207

Source : IFA

Par pays: en 2013 en milliers de t de N. Monde: 110 503.

Chine	35 010	Pakistan	3 183	Allemagne	1 674
Inde	16 750	Indonésie	2 819	Turquie	1 584
États-Unis	11 690	Canada	2 456	Russie	1 538
Brésil	3 698	France	2 207	Thaïlande	1 480

Source : IFA

**Evolution de la production d'engrais azotés au cours des XIX et XXème siècle,** en milliers de t de N.

Années	Nitrate du Chili	Guano	Sulfate d'ammonium sous produit de la distillation du charbon	Cyanamide calcique	Ammoniac synthétique	Total
1850	5	-	0	0	0	5
1860	10	70	0	0	0	80
1880	50	30	0	0	0	80
1900	220	20	120	0	0	360
1920	410	10	290	70	150	950
1940	200	10	450	290	2150	3100
1960	200	-	950	300	9540	10990
1980	90	-	970	250	59290	60600
2000	120	-	370	80	85130	85700

Source : EFMA

Le nitrate de sodium du Chili est exploité depuis 1804 dans le désert d'Atacama situé initialement dans 3 pays : Chili, Pérou et Bolivie. Il contient de 1 à 5 % de N. Il est extrait par lixiviation à l'eau chaude. Après la guerre du salpêtre (1879-1884), le Chili a annexé le gisement.

Le guano, formé par les déjections d'oiseaux, s'est accumulé (jusqu'à 60 m d'épaisseur) par exemple sur un ensemble d'iles au large des côtes péruviennes. Sa teneur est de 14 % de N et 14 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Le sulfate d'ammonium était initialement produit lors de la fabrication du gaz manufacturé (ou gaz à l'eau) utilisé comme gaz de ville ou d'éclairage. Ce gaz contient de 0,7 à 1,5 % d'ammoniac qui est précipitée en sulfate d'ammonium. Actuellement, il est récupéré lors de l'élaboration du <u>coke</u>.

La cyanamide calcique est fabriquée par réaction du carbure de calcium avec l'azote de l'air, vers 1100°C, selon la réaction :

$$CaC_2 + N_2 = Ca(CN)_2 + C$$

# **PROBLÈMES:**

**Économiques** : le prix de revient des engrais azotés est lié au coût du <u>gaz naturel</u> (50 % du prix de revient des ammonitrates). Les pays producteurs de gaz naturel (Pays du Golfe, Russie) développent une industrie de l'ammoniac extrêmement concurrentielle.

Écologiques : pollution des eaux par les ions nitrates, voir le chapitre consacré à l'eau.