

Ammoniak

*door J. W. Erisman
RIVM, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven*

Dit artikel is een herziening van Chemische Feitelijkeid nr. 042 (maart 1987); de oorspronkelijke Feitelijkeid werd geschreven door ing. G. Perbal, DSM-Meststoffen b.v., Utrecht.

1.	Inleiding	139- 3
2.	Productie en toepassing	139- 3
2.1.	Transport	139- 4
3.	Chemische en fysische eigenschappen	139- 5
3.1.	Toxische eigenschappen	139- 5
3.2.	Ongevallenbestrijding	139- 6
4.	Milieueffecten	139- 7
4.1.	Maatregelen	139-10
5.	Literatuur	139-11

Chemische Feitelijkheden is een uitgave van Samsom H.D. Tjeenk Willink bv in samenwerking met de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

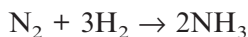
1. Inleiding

Ammoniak is bij kamertemperatuur en atmosferische druk een kleurloos, giftig gas met een sterk prikkelende en penetrante geur, die zeer karakteristiek is. Het wordt in zeer grote hoeveelheden in de gehele wereld geproduceerd. Ammoniak komt ook vrij bij de productie en aanwending van dierlijke mest. Ammoniak kan bij hoge concentraties directe schade aan planten veroorzaken. Nog belangrijker is echter dat het bijdraagt aan de eutrofiëring en verzuring van het milieu (zie ook de Chemische Feitelijkeid nr. 140 rond zure regen).

2. Productie en toepassing

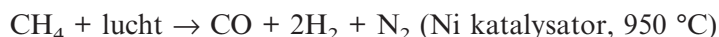
Ammoniak is een van de belangrijkste basismaterialen. Het wordt voornamelijk gebruikt voor de productie van kunstmestcomponenten, zoals calciumnitraat en natriumnitraat, ammonium-sulfaat, ammoniumnitraat en ammoniumfosfaat (tabel 1). Verder wordt het gebruikt voor productie van ureum en ammoniakoplossingen. Ammoniak wordt tevens gebruikt voor bijna alle explosieven en bij de productie van salpeterzuur, plastics zoals nylon, etc. Als alternatief voor de CFK's – de medeveroorzakers van het broeikaseffect – wordt ammoniak in toenemende mate als koelvloeistof gebruikt.

Vrijwel de gehele industriële wereldproductie van ammoniak vindt plaats volgens het Bosch-Haber proces door een katalytische reactie van waterstof met stikstof onder hoge druk (100 atm, 450 °C):

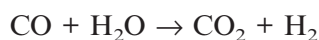


De gebruikte katalysator is ijzer, met aluminiumoxides (3%) en kaliumoxides (1%). De waterstof wordt meestal gemaakt uit koolwaterstoffen, vooral uit aardgas: CH₄ (zie reactievergelijkingen). De stikstof wordt gevormd door stoom en lucht met methaangas katalytisch te laten reageren, waardoor een koolmonoxide-stikstof-waterstof mengsel ontstaat:

139-4 Ammoniak



Na het verwijderen van CO via omzetting in CO₂ door toevoeging van stoom,



houdt men een stikstof-waterstof mengsel over in de juiste verhouding voor de ammoniaksynthese.

Tabel 1. *Productie van ammoniak (100% NH₃) en kunstmest in Nederland. De technische productie is de totale productie, inclusief de tussenproductie. De marktproductie is het aandeel van de productie dat verkocht is.*

Productie (mln kg)	1985	1990	1991	1992
<i>NH₃ (100%)</i>				
- technische productie	2910	3879	3689	3148
- marktproductie	1210	1700	1621	1092
<i>Kunstmest</i>				
- kalkammonsalpeter	2017	2854	2939	2700
- overig		5269	4670	4479

Natuurlijke productie van ammoniak vindt voornamelijk plaats door vorming van ammoniumhydroxide uit de ureum in mest van varkens en rundvee en urinezuur in de mest van pluimvee en vervolgens vervluchtiging van ammoniak naar de atmosfeer. Gezien de grote hoeveelheid dieren in Nederland (15 miljoen varkens, 100 miljoen kippen en 5 miljoen stuks rundvee) en dus grote mestproductie, produceert de landbouw ongeveer 180 miljoen kilogram ammoniak per jaar, dat in de atmosfeer verdwijnt.

2.1. Transport

Gezien het grootschalige gebruik wordt ammoniak in grote hoeveelheden vervoerd. Dit vindt plaats in tankauto's, in ketelwagens over

de rail en in tankschepen in binnenvaart en over zee. Het rail en wegvervoer geschiedt uitsluitend onder druk bij omgevingstemperatuur. Bij tankschepen komt naast het vervoer onder druk ook drukloos vervoer, gekoeld bij -33 °C , voor. De opslag van ammoniak vindt eveneens zowel onder druk als gekoeld plaats. De grootte van de opslag onder druk varieert naar gelang de behoefte in tanks van enkele tonnen tot eenheden die in het algemeen niet groter dan circa 1000 ton zijn. De gekoelde opslagen variëren in grootte van eenheden van circa 500 ton tot 20.000 ton.

3. Chemische en fysische eigenschappen

Ammoniak is onder atmosferische omstandigheden gasvormig. Onder een druk van ongeveer 10 atm (10^6 Pa) en bij kamertemperatuur (25 °C) is ammoniak een vloeistof. Bij normale druk kan het vloeibaar worden gemaakt door koeling tot $-33,4\text{ °C}$. Zowel het gas als de vloeistof is kleurloos. Een aantal literatuurwaarden is in tabel 2 opgenomen:

Tabel 2.

Ammoniak	
relatieve molecuulmassa	17,0
kookpunt	$-33,4\text{ °C}$
smeltpunt	$-77,7\text{ °C}$
relatieve dichtheid (water = 1)	0,77
relatieve dampdichtheid (lucht = 1)	0,60
explosiegrens in lucht (25 °C)	16,6-27,2%
ontstekingsenergie	680 mJ
verdampingswarmte ($-33,4\text{ °C}$)	$137 \cdot 10^4\text{ J/kg}$
dampspanning ($25,7\text{ °C}$)	9,8 bar
oplosbaarheid in water (20 °C)	53 g/100 ml
pH van 1% oplossing in water	11,7
soortelijke geleiding	$1,9 \cdot 10^7\text{ pS/m}$

3.1. Toxische eigenschappen

NH_3 is een giftig gas met een doordringende, verstikkende en karakteristieke geur. Onderstaande tabel geeft een overzicht van de

139-6 Ammoniak

symptomen bij verschillende concentraties en blootstellingstijden. Het tast de slijmvliezen en de ademhalingsorganen aan en irriteert zeer sterk de ogen. De MAC-waarde (Maximaal Aanvaardbare Concentratie) voor ammoniak is 25 ppm. De STEL (Short Term Exposure Limit) is 35 ppm. De reukdrempel ligt rond de 6 ppm. Waterige oplossingen van ammoniak zijn alkalisch en derhalve voor de slijmvliezen, huid en ogen sterk irriterend of etsend. De onbeschermdede huid kan een oplossing van twee procent NH_3 in water slechts twee minuten verdragen. Vloeibare ammoniak in contact met de huid geeft bevrozingsverschijnselen. Bij verontreiniging van oppervlaktewater zijn concentraties groter dan 1.25-5 mg NH_3 /liter in het algemeen dodelijk voor vissen.

Tabel 3. *Symptomen bij verschillende concentraties en blootstellingstijden*

Gasconcentraties (ppm)	Effect op onbeschermdede personen	Opmerkingen
25	geur wordt door de meeste personen waargenomen	8 uren in deze atmosfeer toegestaan (MAC waarde)
400-700	onmiddellijke irritatie keel, neus en ogen	normaliter geen ernstige gevolgen bij blootstellingen korter dan 1 uur
2000-5000	krampachtig hoesten, sterke irritatie van keel, neus en ogen; blaarvorming en chemische brandwonden op de huid	blootstelling van een kwartier of meer kan dodelijk zijn
> 5000	verlamming ademhaling en verstikking	dodelijk binnen enkele minuten

3.2. *Ongevallenbestrijding*

Bij een ongeval met ammoniak kan een grote hoeveelheid van deze stof vrijkomen. Belangrijk bij het vrijkomen van ammoniak als vloeistof is dat voorkomen moet worden dat het verdampt, bijvoorbeeld door afdekken met een synthetisch schuim of een plastic folie. Grote hoeveelheden ammoniak moet men nooit besproeien met water, aangezien dit de intensiteit van het ongeval aanmerkelijk ver-

groot. Een kleine hoeveelheid ammoniak kan wel met zeer veel water sterk worden verdund en weggespoeld.

Wanneer door een ongeval gasvormig ammoniak vrijkomt, zal dit in het algemeen resulteren in een ammoniakmist met zeer hoge concentraties (> 1000 ppm). Door het toepassen van watergordijnen of waternevelspuiten wordt de concentratie verlaagd. Ammoniak is alleen brandgevaarlijk in besloten ruimten.

4. Milieueffecten

Ammoniak is de belangrijkste base in de atmosfeer. NH_3 is een natuurlijk bestanddeel van de atmosfeer. Met de sterke uitbreiding van de landbouw na de tweede wereldoorlog als ook die van de bio-industrie is de NH_3 -emissie fors toegenomen. Zeer hoge, giftige concentraties van NH_3 komen voor in ongeventileerde stallen. Deze concentratie is duizend maal hoger dan regelmatig in de atmosfeer gevonden wordt. Eenmaal in de lucht gebracht kan NH_3 zuren zoals salpeterzuur, zoutzuur en zwavelzuur neutraliseren, waarbij deeltjes bestaande uit ammoniumzouten gevormd worden. Eenmaal als gas of deeltje op het aardoppervlak of de vegetatie terecht gekomen kan ammoniak bijdragen aan de bodemverzuring en aan de stikstofverrijking (eutrofiëring) van het milieu. Ammonium kan in de bodem zuur vormen (nitrificatie) wanneer het omgezet wordt door bacteriën tot salpeterzuur. Hierbij worden twee delen zuur gevormd: één afkomstig van NH_3 en één van het in de atmosfeer geneutraliseerde zuur. Op deze wijze draagt NH_3 niet alleen direct bij aan de eutrofiëring, maar ook aan de bodemverzuring (zie ook Chemische Feitelikheden nr. 140).

De voornaamste bronnen en hun bijdrage aan de totale landelijke emissie van NH_3 staan gegeven in tabel 4. De belangrijkste bronnen zijn de emissies uit dierlijke mest van rundvee, varkens en kippen. Ondanks de grote industriële productie van ammoniak, zijn de verliezen naar de atmosfeer zeer gering ten opzichte van die uit de landbouw.

139-8 Ammoniak

Tabel 4. *Belangrijkste bronnen van ammoniak (Kton NH₃) en hun bijdrage aan de totale emissie in 1994 in Nederland.*

Bronnen (Kton)	Rundvee	Varkens	Kippen	Totaal
Dierlijke mest, waarvan:				
– uit stallen	44	33	9	85
– beweiding	14	–	–	14
– mest aanwending	31	12	2	45
– opslag	3	1	2	6
Totaal dierlijke mest	92	46	13	151
Kunstmest				9
Industrie				6
Verkeer				1
Huishoudens				11
Totale emissie 1994:				178

De totale emissie van ammoniak laat van 1980 tot 1987 een stijging van 254 kton tot 262 kton zien door een steeds toenemend aantal dieren. Na 1987 werd door de Europese Unie de superheffing op melk ingevoerd, waarna de hoeveelheid rundvee en de NH₃ emissie afnam. Verdere daling van de emissie had plaats na 1991 door de invoering van de verplichting de mest emissiearm in de grond te werken. Een bijkomend probleem hierbij is dat het stikstof-probleem gedeeltelijk verschoven wordt van de lucht naar de bodem en grondwater, waardoor meer nitraatvervuiling op kan treden.

Eenmaal in de lucht wordt ammoniak meegevoerd door de wind en turbulente bewegingen, waardoor het gas snel in de atmosfeer verspreid wordt. Bij de reactie met de zuren HNO₃ en H₂SO₄ worden in de atmosfeer kleine deeltjes (aërosolen) gevormd, waarbij het zuur geheel of gedeeltelijk wordt geneutraliseerd. Deze omzetting is belangrijk omdat het de transportafstand van NH₃ beïnvloedt, want de droge depositiesnelheid, een maat voor de snelheid waarmee gasen of deeltjes via afzetting of adsorptie aan het oppervlak uit de atmosfeer worden verwijderd, is veel hoger voor NH₃ dan voor NH₄⁺-aërosolen. De transportafstand van NH₃ is minder dan 100 km, terwijl die van NH₄⁺ meer dan 1000 km kan zijn.

De hoogste concentraties en deposities worden gevonden in de concentratiegebieden van de veehouderij: met name Oost-Brabant, Noord-Limburg en de Gelderse Vallei. Ammoniak en ammoniumverbindingen slaan zowel in droge als in natte vorm (regen) neer. De verdeling van de ammoniakdepositie verschilt van gebied tot gebied. Berekeningen op basis van de nieuwste inzichten laten zien dat er in Oost-Brabant gebieden zijn waar meer dan 5000 mol per hectare per jaar ($70 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$) neerslaat. In Zeeland en Groningen daarentegen is de gemiddelde depositie minder dan $1500 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ ($21 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$). De totale NH_x -depositie bedroeg gemiddeld in Nederland in 1980 $2180 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$, in 1994 was dit nog $1730 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$.

Ammoniak kan directe en indirecte effecten veroorzaken in de natuur. De directe effecten zijn het gevolg van blootstelling van vegetatie aan toxische concentraties NH_3 . Directe effecten treden alleen op dicht bij stallen op afstanden kleiner dan 200 m. Belangrijker dan de directe effecten zijn de indirecte effecten, welke plaatsvinden nadat NH_x gedeponeed is. In de natuurgebieden in Nederland wordt de grootste bijdrage aan de actuele bodemverzuring geleverd door depositie van zwavelverbindingen (65%). NH_x draagt voor ongeveer 25% bij. Veel belangrijker is dan ook de bijdrage van ammoniak aan de eutrofiëring van natuurgebieden, die tezamen met de bodemverzuring een onbalans in nutriëntenvoorziening veroorzaakt. Voor veel ecosystemen is stikstof uit stikstofverbindingen de beperkende (groei) factor. De toename van de stikstofbelasting heeft allereerst een toename van de groei van planten en/of bomen tot gevolg. Accumulatie van stikstof, uitspoeling van nutriënten en een verstoorde waterhuishouding van de plant leiden ertoe dat er een stabilisatiefase optreedt, die bij voortgaande depositie overgaat in verval, waarbij de verhouding van bovengrondse massa en wortelmassa scheef komt te liggen, wat dan uitmondt in een afname van de vitaliteit.

Het belangrijkste effect van ammoniakdepositie op ecosystemen is de afname van de biodiversiteit en een verarming van de soortenrijkdom (verschuiving naar stikstofminnende soorten). Bekende voorbeelden hiervan zijn de heidevergrassing, toename van de bra-

men en brandnetels en vergrassing van de ondergroei van bossen. Kalkgraslanden en zwak gebufferde wateren vertonen een sterke achteruitgang in soortenrijkdom als gevolg van de NH_x depositie. Over het algemeen geldt voor ecosystemen dat een teveel aan ammoniak leidt tot een verstoorde voedingsbalans, overwoekering door stikstofminnende soorten, die daarmee de andere (vaak de zeldzame) soorten verstikken of verdringen en de vorming van een toxisch milieu voor gevoelige soorten. De kans op zowel het optreden van ziekte en plagen als de vorst- en droogtegevoeligheid neemt toe naarmate er zich meer stikstof in het systeem ophoopt.

Grondwater kan worden verontreinigd door uitspoeling van aluminium als gevolg van bodemverzuring. Door de hoge stikstofgiften en door het onderwerken van mest vindt onder landbouwgronden uitspoeling van nitraat naar het grondwater plaats. De meeste grondwaterwinning heeft echter plaats in natuurgebieden. Ook daar treedt door te hoge stikstofdeposities uitspoeling van nitraat plaats. Als voorbeeld kan genoemd worden dat onder 30% van de bossen in Nederland een nitraatconcentratie in het bovenste grondwater wordt gemeten die boven de EEG richtlijn voor drinkwater (50 mg $\text{NO}_3^-/\text{liter}$) ligt.

4.1. Maatregelen

De doelstelling in het Nationaal Milieubeleidsplan (NMP-2) voor het verminderen van de uitstoot van ammoniak is afgeleid van de doelstellingen die gelden voor de depositie van stikstof en van totaal zuur. Deze zijn gebaseerd op de kritische depositiewaarden, dat wil zeggen de hoeveelheid zuur, respectievelijk stikstof, die bossen en andere ecosystemen nog kunnen verdragen zonder schade op te lopen. De doelstelling voor 2010 voor het totaal van verzurende stoffen is $1400 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$ voor bossen. Dat is de maximale waarde als wordt gekeken naar bijvoorbeeld wortelschade en uitputting van de aluminiumbuffer in bossen. Voor oppervlaktewater is de kritische depositiewaarde beduidend lager. De doelstelling voor totaal stikstof in 2010 is $1000 \text{ mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{a}^{-1}$. Deze waarde is gebaseerd op het tegengaan van vorstschade, verandering van vegetatie en verstoring van de voedingsstoffenbalans door ammoniumverbindingen. Bij

1000 mol·ha⁻¹·a⁻¹ is de uitspoeling van nitraat ook zodanig dat de Europese nitraatnorm voor grondwater niet wordt overschreden. Om deze doelstelling te bereiken moet de ammoniakemissie verminderen met 80-90% ten opzichte van die in 1980. In de Nota Mest- en Ammoniakbeleid Derde Fase is vastgelegd dat de uitstoot van ammoniak in 2000-2005 met 70% moet zijn teruggebracht. Deze doelstelling is aangehouden in de in december 1995 door de Tweede Kamer goedgekeurde Integrale Notitie Mest en Ammoniak.

5. Literatuur

- Heij, G. J., en Schneider, T., „Acidification research in The Netherlands”; in *Studies in Environmental Science 46*; Elsevier, Amsterdam (1991); ISBN 0-444-88831-4.
- Lekkerkerk, L. J. A., Heij, G. J., Hootsmans, M. J. M.; „Ammoniak: de feiten”; Dutch Priority Programme on Acidification, RIVM, Bilthoven (1995); RIVM-rapport nr. 300-06.
- Mewis, J. *Leefmilieu Nu; gevaarlijke stoffen*; Stichting Leefmilieu, Antwerpen (1983); ISBN 90 289 0776 9.
- „Nationaal Milieubeleidsplan 2”; Ministerie van VROM; Sdu, Den Haag (1993); 93560/12-93.
- National Research Council; *Ammonia*; University Park Press, Baltimore, USA (1979); ISBN 0-8391-0125-2.
- „Plan van Aanpak beperking Ammoniakemissie van de landbouw 1990”; Ministerie van LNV en Ministerie van VROM; Staatsuitgeverij, Den Haag (1990); 00512/10-90, 8457/136.
- Schreve, N. R. en Brink, J. A.; *Chemical process industries*; McGraw-Hill, Inc., Tokyo, Japan (1977); ISBN 0-07-057145-7.