

Wageningen UR Livestock Research

Partner in livestock innovations



Rapport 385

Alternatieven voor zwavelzuur in chemische luchtwassers

Januari 2011



LIVESTOCK RESEARCH
WAGENINGEN UR

Colofon

Uitgever

Wageningen UR Livestock Research
Postbus 65, 8200 AB Lelystad
Telefoon 0320 - 238238
Fax 0320 - 238050
E-mail info.livestockresearch@wur.nl
Internet <http://www.livestockresearch.wur.nl>

Redactie

Communication Services

Copyright

© Wageningen UR Livestock Research, onderdeel van Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek, 2010

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

Aansprakelijkheid

Wageningen UR Livestock Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Wageningen UR Livestock Research en Central Veterinary Institute, beiden onderdeel van Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek vormen samen met het Departement Dierwetenschappen van Wageningen University de Animal Sciences Group van Wageningen UR (University & Research centre).

Losse nummers zijn te verkrijgen via de website.



De certificering volgens ISO 9001 door DNV onderstreept ons kwaliteitsniveau. Op al onze onderzoeksopdrachten zijn de Algemene Voorwaarden van de Animal Sciences Group van toepassing. Deze zijn gedeponereerd bij de Arrondissementsrechtbank Zwolle.

Abstract

This report provides an overview of the acids that can be used in air scrubbers for ammonia removal. Emphasis is put on safety, efficiency and cost of the acids.

Keywords

Acid, air scrubbers, safety, efficiency, costs

Referaat

ISSN 1570 - 8616

Auteurs

D.A.J. Starmans
R.W. Melse

Titel

Alternatieven voor zwavelzuur in chemische luchtwassers
Rapport 385

Samenvatting

Dit rapport geeft een overzicht van mogelijke zuren die te gebruiken zijn in luchtwassers voor ammoniakverwijdering. Er wordt ingegaan op de veiligheid, de efficiëntie en de kosten van deze zuren.

Trefwoorden

Zuur, luchtwassers, veiligheid, efficiëntie, kosten



LIVESTOCK RESEARCH
WAGENINGEN UR

Rapport 385

Alternatieven voor zwavelzuur in chemische luchtwassers

Alternatives for the use of sulphuric acid in air scrubbers

D.A.J. Starmans
R.W. Melse

Januari 2011

Voorwoord

In de Nederlandse intensieve veehouderij worden sinds ongeveer 25 jaar chemische luchtwassers toegepast voor de behandeling van stallucht. In deze luchtwassers wordt geconcentreerd zwavelzuur gebruikt.

In onderliggende studie wordt onderzocht of mogelijk andere zuren voorhanden zijn die beter inzetbaar zijn met betrekking tot effectiviteit, veiligheid, gebruiksgemak en kosten en wordt een aantal mogelijke alternatieven voor het gebruik van zwavelzuur voorgesteld.

Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het ministerie van Infrastructuur en Milieu en het ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie binnen het kader van het Programma Gecombineerde Luchtwassers (PGL).

Roland Melse
Wageningen UR Livestock Research

Samenvatting

In dit rapport wordt de zuivering van ammoniak uit stallucht in chemische luchtwassers besproken. Er wordt een overzicht gegeven van de kenmerken welke een geschikt zuur moet hebben voor toepassing in deze luchtwassers. Het beginpunt hierbij is dat het gebruikte zuur een zuursterkte moet hebben die groter is dan 5.8×10^{-10} mol/l om überhaupt in staat te zijn om ammoniak te kunnen binden.

Achtereenvolgens worden gangbare organische en anorganische zuren beschreven voor wat betreft hun effectiviteit, veiligheid in gebruik en kosten. Hierbij wordt gelet op toepasbaarheid in de praktijk (zuursterkte en introductie van ongewenste geurstoffen) en de benodigde veiligheidsmaatregelen voor een verantwoorde omgang met het zuur en het veilig opruimen van gemorst zuur. Tot slot worden van de zuren de bulkkosten gepresenteerd, waardoor middels de kosten per ingevangen mol ammoniak een schatting gemaakt kan worden van de verbruikskosten bij toepassing van deze zuren in de praktijk.

Geconcludeerd wordt dat een aantal alternatieven bestaat voor het gebruik van zwavelzuur in luchtwassers. Op basis van veiligheid, efficiëntie en kosten wordt toepassing van citroenzuur als meest geschikte alternatief voor zwavelzuur beschouwd. Citroenzuur is als organisch zuur veiliger in gebruik en biologisch afbreekbaar in de bodem; het is daarentegen wel vier maal zo duur als zwavelzuur. Als tweede, weliswaar nog duurder alternatief (10x de prijs van zwavelzuur), wordt maleïnezuur, eveneens een organisch zuur, aanbevolen. Het is echter de vraag of deze kostenverhoging voor de gebruiker opweegt tegen de voordelen van een alternatief zuur. De toepassing van deze organische zuren als vervanging van zwavelzuur kan gepaard gaan met een additionele geurbelasting. Nader onderzoek is echter nodig om deze eventuele extra geurbelasting te kwantificeren.

Summary

This report discusses the purification of barn exhaust air using acidic air scrubber installations. The prerequisite properties of acids suitable for this task are given. The fundamental prerequisite of suitable acids is an acidic strength that surpasses 5.88×10^{-10} mol/l, to sufficiently bind ammonia.

Both common organic and inorganic acids are described in this review with respect to their efficiency, safety precautions necessary and costs. These parameters are used in the assessment of the acid's use under practical farm situations. Bulk costs are given and recalculated to cost per mol ammonia bound.

The report concludes that alternative acids are available to replace sulphuric acid used in air scrubber systems. Citric acid is considered the best alternative in terms of safety, efficiency and cost, though it's four times more expensive than sulphuric acid. The second best alternative is maleic acid at ten times the cost of sulphuric acid. It is questionable whether price increase can weigh against the benefits of alternative acids, as far as the end user is concerned. Application of these organic acids could lead to an additional odor emission. Quantification of this possible emission would require further research.

Inhoudsopgave

Samenvatting

Summary

1	Inleiding	1
1.1	Luchtwassers	1
1.2	Binding ammoniak.....	1
1.3	Kenmerken van een geschikt zuur.....	2
1.3.1	Benodigde zuursterkte	2
1.3.2	Berekening zuursterkte	3
1.3.3	Enkelvoudige vs meervoudige zuren.....	3
1.3.4	Veiligheid	4
1.3.5	Kosten	4
2	Zuren en hun eigenschappen	5
2.1	Organische monozuren.....	5
2.2	Organische di- en trizuren.....	5
2.3	Aminozuren	6
2.4	Anorganische zuren	6
3	Kosten van zuren	7
4	Discussie en conclusie	9
4.1	Veiligheid en functionaliteit	9
4.2	Kosten	10
4.3	Geurbijdrage van zuren.....	11
4.4	Conclusie	11
	Literatuur	12
	Bijlagen.....	13
	Bijlage 1 - Eigenschappen organische mono-zuren	13
	Bijlage 2 - Eigenschappen organische di- en tri-zuren	15
	Bijlage 3 - Eigenschappen anorganische zuren	17

1 Inleiding

1.1 Luchtwassers

Stallucht bevat veel ammoniak welke rechtstreeks afkomstig is uit mest verzameld in mestkelders, of ontstaat bij inwerking van urine op met mest vervuilde oppervlakken in de stal zelf. De dieren in de stal zorgen voor een grote ontwikkeling van warmte. De door de dieren uitgeademde lucht bevat gassen zoals CO₂ en CH₄ (bij koeien). Een voor de dieren aangenaam stalklimaat wordt in stand gehouden door voldoende ventilatie naar de omgevingslucht. Door de (vaak mechanisch uitgevoerde) ventilatie worden de warmte en aanwezige gassen afgevoerd naar de buitenomgeving van de stal.

Luchtwassers worden toegepast om de milieubelasting van de directe omgeving rond intensieve veehouderijbedrijven te verlagen. Het primaire doel van deze luchtwassers is de verwijdering van ammoniak. Aanvullend zorgen ze voor de verwijdering van geur en fijn stof. De meeste luchtwassers voor de behandeling van stallucht betreffen chemische luchtwassers (ook wel zure luchtwasser genoemd), waarbij de ammoniak wordt gebonden met zuur.

In dit rapport wordt onderzocht of er alternatieven zijn voor zwavelzuur, het gangbare zuur dat wordt gebruikt in zure luchtwassers voor de verwijdering van ammoniak. Achtereenvolgens worden gangbare organische en anorganische zuren beschreven voor wat betreft hun effectiviteit, veiligheid in gebruik, beschikbaarheid en kosten. Hierbij wordt gelet op toepasbaarheid in de praktijk (zuursterkte en introductie van ongewenste geurstoffen) en de benodigde veiligheidsmaatregelen voor een verantwoorde omgang met het zuur en het veilig opruimen van gemorst zuur. Vervolgens worden van de zuren de bulkkosten gepresenteerd, waardoor middels de kosten per ingevangen mol ammoniak een schatting gemaakt kan worden van de verbruikskosten bij toepassing van deze zuren in de praktijk. Op basis van voorgaande aspecten wordt tenslotte nagegaan of er alternatieven beschikbaar zijn voor het gebruik van zwavelzuur in luchtwassers.

1.2 Binding ammoniak

In een luchtwasser wordt stallucht in intensief contact gebracht met een waterfase. De ammoniak die als gas in de stallucht zit, lost hierdoor voor een klein deel op in de waterfase volgens vergelijking 1.1.

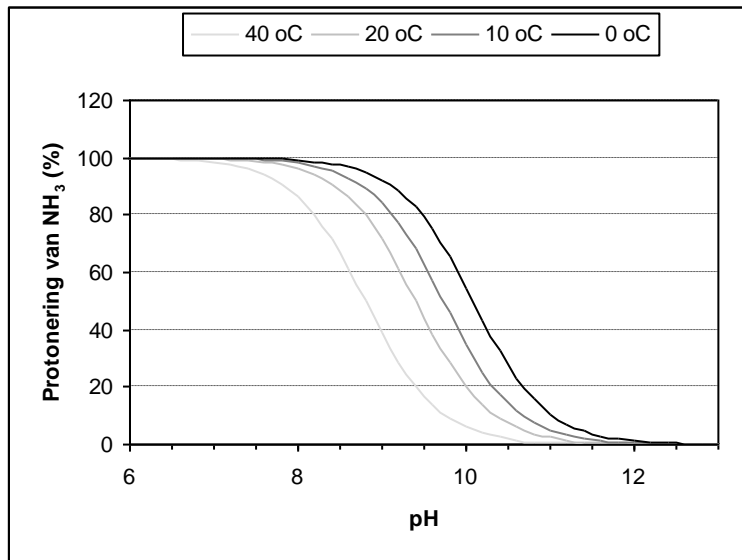


Het in de waterfase opgeloste ammoniak is in evenwicht met ammonium volgens reactievergelijking 1.2. De omzetting naar ammonium is de drijvende kracht voor de verwijdering van ammoniak uit de lucht.



Evenwicht 1.2 kan worden beïnvloed door temperatuur en zuur. Bij een normale temperatuur van 20°C zal de helft van ammoniak aanwezig zijn in de vorm van ammonium bij een pH van 9.4. Bij een hogere temperatuur (bij dezelfde pH) zal meer ammoniak vrijkomen. In figuur 1 wordt dit proces beschreven via een verticale lijn, welke van boven naar beneden wordt doorlopen. Wordt de oplossing door toediening van een zure stof aangezuurd, dan zal de concentratie NH₄⁺ stijgen en zal de verwijdering van ammoniak uit de stallucht beter verlopen. Figuur 1 wordt in dit geval via een van de curven van links naar rechts doorlopen.

Figuur 1 Protonering van NH_3 tot NH_4^+ (percentage) als functie van de pH en temperatuur in water



Figuur 1 laat het gedrag van ammoniak in waterige oplossing zien. De pH kan worden veranderd door toevoeging van een zuur (verschuiving naar lagere pH) of base (verschuiving naar hogere pH). De vorm van de verkregen curve zal in dit geval nauwelijks veranderen.

1.3 Kenmerken van een geschikt zuur

In het algemeen kan nog gesteld worden dat kennis over veiligheid, gebruik en het veilig opruimen ingeval van onverhoopt vermorsen van het zuur bij eindgebruikers en hulpverleners bekend dient te zijn. Binnen de EU wordt dit gestimuleerd doordat producenten "Material Safety Data Sheets" ter beschikking moeten stellen aan kopers van hun producten. Middels gerichte publicaties in vakbladen en/of voorlichtingsbijeenkomsten zou hier nader invulling aan kunnen worden gegeven. Dit document kan daarbij als ondersteuning gebruikt worden.

In de afweging die gemaakt moet worden bij de selectie van zuren als "geschikt zuur voor gebruik in een luchtwasser" dient rekening gehouden te worden met verschillende aspecten:

- effectiviteit
- veiligheid
- kosten.

Op basis van deze kenmerken kan een keuze gemaakt worden voor de toepassing van een specifiek zuur. Onderstaand worden de verschillende selectiecriteria nader uitgewerkt.

1.3.1 Benodigde zuursterkte

Wil het gebruikte zuur effectief zijn, dan zal het allereerst voldoende sterk moeten zijn om de ammoniak te binden.

De curven in figuur 1 zijn generiek voor het gedrag van ammoniak bij verschillende pH. Het maakt niet uit hoe de pH op een bepaalde waarde komt. Het gedrag van ammoniak in oplossing zal telkens hetzelfde zijn als functie van de bereikte pH.

Het ammonium - ammoniak evenwicht in vergelijking 1.2 is te kenschetsen met de zuursterkte van het ammoniumion, gedefinieerd volgens vergelijking 1.3.

$$K_z = [\text{NH}_3] \times [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] \quad [1.3]$$

In aanwezigheid van andere, sterkere zuren kan evenwichtsreactie 1.2 ook naar links verlopen. De sterkere zuren zorgen ervoor dat er zoveel protonen in de oplossing zijn, dat het evenwicht verschuift naar ammonium. Zijn de andere zuren niet sterk genoeg, dan zal het ammoniumion gemakkelijker zijn proton verliezen – evenwichtsreactie 1.2 zal naar rechts verschuiven.

De kenmerken van een geschikt zuur voor de protonering van ammoniak zijn daarom simpel: Een dergelijk zuur dient een hogere zuursterkte te hebben dan het ammoniumion. Dit vertaalt zich rechtstreeks naar de eis dat de zuursterkte (K_z) voor een geschikt zuur groter moet zijn dan 5.8×10^{-10} mol/l.

In de praktijk worden twee subcategorieën zure luchtwassers onderscheiden op basis van hun rendement: 95% luchtwassers en 70% luchtwassers. De 95% luchtwassers maken onder normale condities gebruik van waswater met een pH van 2, terwijl bij 70% luchtwassers onder normale condities waswater met een pH van 4 tot 5 hebben. Volgens figuur 1 zal het rendement van de protonering van het in water opgeloste ammoniak ($\text{NH}_3(\text{aq})$) in beide gevallen 100% zijn. Er dient echter ook rekening gehouden te worden met de aanvoer van ammoniak vanuit de stallucht naar de waterfase (reactievergelijking 1.1). Deze is afhankelijk van de contacttijd tussen de stallucht en de waterfase, welke wordt bepaald door de grootte van het luchtwassysteem en het stallucht debiet. Het is gangbaar dat de 70% systemen meer stallucht per kubieke meter gepakt bed voor gas/vloeistof uitwisseling krijgen te verwerken, waardoor de contacttijd en het rendement van deze systemen kleiner zal zijn dan dat van de 95% luchtwassers.

1.3.2 Berekening zuursterkte

Kenmerkend voor zuren is de mate waarin zij protonen kunnen afsplitsen. De generieke afsplitsing van protonen is weergegeven in reactievergelijking 1.4.



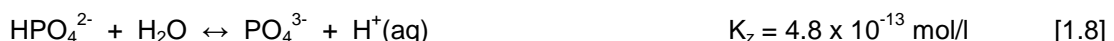
De zuursterkte van de zure verbinding Z kan worden gevat in de zuurconstante van Z, te berekenen volgens de formule in vergelijking 1.5.

$$K_z = [\text{Z}^-] \times [\text{H}^+] / [\text{HZ}] \quad [1.5]$$

Een hoge zuurconstante K_z houdt in dat het betreffende zuur zeer goed protonen (H^+) kan vrijmaken, en een hoge zuursterkte heeft. Ter referentie: K_z -waarden kunnen variëren van 1 mol/l (sterk zuur) tot kleiner dan 1×10^{-14} mol/l. Zoals aangegeven in paragraaf 1.3.1, is een zuursterkte van 5.8×10^{-10} mol/l nodig om ammoniak te kunnen protoneren in waterig milieu.

1.3.3 Enkelvoudige vs meervoudige zuren

Sommige zuren hebben meer dan 1 proton per molecuul. Deze moleculen zijn daarom in staat om meerdere keren een proton af te staan, elk met zijn eigen zuursterkte. Als voorbeeld is de dissociatie van fosforzuur gegeven in reactievergelijkingen 1.6 tot en met 1.8 (BINAS, 1977).



Zoals weergegeven, kan fosforzuur drie keer een proton afsplitsen. Het zuur is dan ook driewaardig. Echter, na elke afsplitsing wordt de daaropvolgende afsplitsing moeilijker, hetgeen duidelijk te zien is in de afnemende zuursterkte K_z , welke eveneens zijn weergegeven.

Combinatie van voorgaande met de minimaal benodigde zuursterkte voor de protonering van ammoniak tot ammonium leidt tot de conclusie dat slechts de zuren uit vergelijking 1.6 en 1.7 sterk genoeg zijn om ammoniak te protoneren. Voor de protonering van ammoniak tot ammonium gedraagt fosforzuur zich daarom als een tweewaardig zuur (N in tabel 3 heeft de waarde 2; voor waterstofarsenaat geldt hetzelfde).

Het is gunstiger om meerwaardige zuren te gebruiken, omdat je er minder van nodig hebt voor hetzelfde resultaat. Het is namelijk zo dat het verhogen van de concentratie H^+ met bijv. een 2-waardig zuur gaat 2 keer zo snel als het verhogen van de concentratie H^+ met een éénwaardig zuur.

In bovenstaand voorbeeld is fosforzuur (met een gedrag als tweewaardig zuur) te prefereren boven azijnzuur (eenwaardig zuur), omdat er met de helft volstaan kan worden.

1.3.4 Veiligheid

De heftigheid waarmee zuren reageren met andere stoffen is sterk gekoppeld aan de zuursterkte. Zo vreet een geconcentreerde zwavelzuur oplossing in bij huidcontact, terwijl het fosforzuur in frisdranken zonder problemen gedronken kan worden. Zoals aangegeven in de voorgaande paragrafen, zijn ook zwakke zuren goed in staat om ammoniak te binden.

Zuurstof bevattende zuren (zie bijlage 3) kunnen daarnaast ook oxidatief reageren met andere stoffen. Dit betekent bijvoorbeeld dat metalen in vochtige omgevingen snel worden aangetast (Chemiekaarten, 1994/1995). Metalen verliezen daarbij hun stevigheid. Hierdoor wordt vaak kunststof gebruikt voor apparaten die met dergelijke zuren in contact komen. De opslag van dergelijke zuren vindt plaats in kunststof containers.

De stabiliteit van de zuren moet groot genoeg zijn. Dit houdt in dat ze niet mogen ontleden of afbreken onder opslag- en gebruikscondities. Gassen die vrijkomen bij ontleding of afbraak mogen geen problemen geven. Niet alleen kunnen dergelijke gassen problemen geven met de gezondheid van mens en dier, ook kunnen ze voor onveilige situaties zorgen via drukopbouw bij gesloten opslag.

De giftigheid van een zuur wordt uitgedrukt in de MAC waarde. Dit is de maximaal aanvaardbare concentratie in de lucht waaraan mensen mogen worden blootgesteld. Voor sommige extreem giftige stoffen wordt ook een maximaal tijdgewogen gemiddelde concentratie opgegeven. Deze waarde wordt vergezeld van een maximale tijdsperiode waarbij een mens mag worden blootgesteld aan de aangegeven maximale concentratie. Een voorbeeld hiervan is de aanduiding: MAC tgg 15 min, 4 ppm.

Als laatste mag ook het ammoniumzout van het gebruikte zuur geen veiligheidsrisico vormen. Een voorbeeld hiervan is het in droge vorm licht explosieve ammoniumnitraat (onderdeel van buskruit). Bij gebruik van salpeterzuur in zure luchtwassers wordt dit zout gevormd. Het wordt afgevoerd via de spui. Indroging van vermorsingen en/of delen van de vernevelde druppels waswater in de zure wasser, kan leiden tot dit zout.

1.3.5 Kosten

In de dagelijkse praktijk zal het waswater van een chemische wasser moeten worden aangezuurd. Door invang van ammoniak loopt de pH op, en is hernieuwd aanzuren nodig. Op grond van de ingestelde maximale geleidbaarheid (lees: maximaal oplosbare hoeveelheid ammoniumzouten), wordt een deel van het waswater gespuid. De totale hoeveelheid waswater wordt daarna weer aangevuld met water. De pH wordt hernieuwd ingesteld op een bedrijfswaarde van rond de 2 (of 4, afhankelijk van het type luchtwasser, zie paragraaf 1.3.1) door toevoeging van zuur. Omdat het zuur wordt verbruikt door de invang van ammoniak, is de kostprijs een additioneel kenmerk dat bepaald of een bepaald zuur "geschikt" is voor toepassing in de landbouw.

2 Zuren en hun eigenschappen

Eenzijds kunnen zuren worden gerangschikt op basis van hun zuursterkte of mogelijkheid om meerdere protonen te kunnen afsplitsen (waardigheid), anderzijds kunnen zuren ook geclassificeerd worden naar hun chemische herkomst. Zo kunnen zuren gekenschetst worden als anorganisch of organisch. In dit hoofdstuk wordt nader ingegaan op de chemische eigenschappen van verschillende potentiële zuren die gebruikt kunnen worden in luchtwassers. Deze eigenschappen zijn sterk gecorreleerd aan de veiligheidsmaatregelen die genomen moeten worden bij gebruik van deze zuren en de wijze waarop de in de luchtwasser ontstane zoutoplossing wordt afgevoerd (Chemiekaarten, 1994/1995)

2.1 Organische monozuren

Het grote voordeel van organische zuren is dat deze meestal goed biologisch afbreekbaar zijn. Dit houdt in dat, wanneer het spuiwater van een dergelijke wasser wordt aangewend op landbouwgrond, het zuur en de geconjugeerde base in de bodem waarschijnlijk snel zullen kunnen worden afgebroken worden door de daar aanwezige bacteriën. Een voordeel is hun relatief zwakke zuursterkte. Hierdoor zijn organische zuren gemakkelijker in gebruik dan anorganische zuren. Een mogelijk tekort aan zuursterkte is deels te compenseren door de inbouw van atomen met een hoge elektronegativiteit zoals chloor of broom. Dit is echter ongewenst omdat dergelijke verbindingen schadelijk zijn voor de volksgezondheid.

Voorbeelden van organische monozuren zijn: mierenzuur, azijnzuur en derivaten, propionzuur, ervan, butaanzuur, benzoëzuur en melkzuur. In bijlage 1 wordt nader ingegaan op de chemische eigenschappen van deze zuren.

2.2 Organische di- en trizuren

Kenmerk van dizuren is de stabilisering van de geconjugeerde base na afsplitsing van het eerste proton. Hierdoor reageren dizuren als sterkere zuren (hoge K_{z1}). Juist door deze stabilisering zal het tweede (en eventueel derde) proton slechter afsplitsen, wat zich manifesteert in een lage zuursterkte K_{z2} . In tabel 1 zijn de meest belangrijke organische dizuren en hun zuursterkten opgenomen.

Tabel 1 Overzicht organische dizuren en hun zuursterkten (BINAS, 1977)

IUPAC naam	Triviale Naam	K_{z1} (mol/l)	K_{z2} (mol/l)	K_{z3} (mol/l)
Ethaandizuur	Oxaalzuur	3.5×10^{-2}	5.3×10^{-5}	
Propaandizuur	Malonzuur	1.7×10^{-3}	2.2×10^{-6}	
Butaandizuur	Barnsteenzuur	6.6×10^{-5}	2.5×10^{-6}	
Pentaandizuur	Glutaarzuur	4.7×10^{-5}	2.9×10^{-6}	
Hexaandizuur	Adipinezuur	3.7×10^{-5}	2.4×10^{-6}	
Cis-buteendizuur	Maleïnezuur	1.2×10^{-2}	2.6×10^{-7}	
Trans-buteendizuur	Fumaarzuur	9.3×10^{-4}	2.9×10^{-5}	
1,2-benzeendicarbonzuur	Ftaalzuur	1.3×10^{-3}	3.9×10^{-6}	
2-hydroxy-1,2,3-propaantricarboxylzuur	Citroenzuur	7×10^{-4}	1.7×10^{-5}	4.0×10^{-7}

Uit de K_{z2} waarden blijkt dat alle zuren in tabel 1 in staat zijn om met alle protonafsplittings ammoniak te protoneren (alle zuursterkten zijn groter dan de zuursterkte van het ammonium ion: $5,8 \times 10^{-10}$ mol/l). Citroenzuur reageert dus als driewaardig zuur, de overige zuren reageren als tweewaardige zuren.

In bijlage 2 wordt nader ingegaan op de chemische eigenschappen van de zuren uit tabel 1.

2.3 Aminozyren

Aminozyren kunnen zowel basisch als zuur reageren. Het zijn de bouwstenen voor de vorming van eiwitten in het lichaam. Aminozyren worden om deze reden toegevoegd aan het rantsoen van dieren die worden geproduceerd in de intensieve veehouderij. In principe kunnen aminozyren dus ook gebruikt worden om ammoniak te binden. De commerciële waarde van aminozyren als nutriënt is echter vele malen hoger dan de waarde van aminozyren als zuur voor het gebruik in luchtwassers. Vanwege de hoge kosten van aminozyren (in ieder geval meer dan € 0,10/mol NH_3) wordt de mogelijke toepassing van aminozyren in chemische luchtwassers niet realistische geacht en daarom niet nader onderzocht in deze studie.

2.4 Anorganische zuren

Het grote voordeel van anorganische zuren is hun hoge zuursterkte en daaraan gekoppeld het vermogen om ammoniak te protoneren. Een nadeel van anorganische zuren is hun vaak zeer hoge reactiviteit en het daarbij gepaard gaande hoge niveau van benodigde veiligheidsvoorzieningen. In bijlage 3 wordt nader ingegaan op de chemische eigenschappen van de belangrijkste groepen van anorganische zuren, te weten de halogeenzuren en de zuurstofhoudende zuren.

3 Kosten van zuren

De kosten voor de aanschaf van bulkhoeveelheden van de organische zuren die zijn besproken in hoofdstuk 2 zijn weergegeven in tabel 2. Bij de berekening van de uiteindelijke prijs is rekening gehouden met de waardigheid van het zuur, in aanwezigheid van ammonium. De prijs is uitgedrukt per mol ingevangen (geprotoneerde) ammoniak. Bron: Internetsite Sunivo en andere producenten (zie tabel).

Tabel 2 Kosten voor het in bulk aanschaffen van organische zuren. Prijspeil zomer 2010

Stof	Producent*	Afname (kg)	Zuiverheid (%)	Zuur (mol)	Prijs (€)	Prijs (€/mol)	N** (-)	Prijs*** (€/mol NH ₃)
Mierenzuur	EMD	30.5	98	676.13	325.46	0.48	1	0.48
Mierenzuur	Sunivo	1000.0	85	25558.78	561.58	0.02	1	0.02
Azijnzuur	Mallinckrodt	25.4	100	423.00	240.24	0.57	1	0.57
Azijnzuur	Mallinckrodt	204.1	100	3399.11	1518.82	0.45	1	0.45
Azijnzuur	EMD Chem.	211.0	100	3513.74	1165.44	0.33	1	0.33
Azijnzuur	Spectrum	210.0	100	3497.09	1409.54	0.40	1	0.40
Chloorazijnzuur	Sunivo	1000.0	97.5	10853.34	509.73	0.05	1	0.05
Propionzuur	Sunivo	1000.0	99	13631.59	1825.94	0.13	1	0.13
Butaanzuur	Alfa Aesar	0.5	100	5.45	16.11	2.96	1	2.96
Butaanzuur	Alfa Aesar	2.4	100	27.24	36.93	1.36	1	1.36
Butaanzuur	Sunivo	1000.0	99	11465.39	1693.52	0.15	1	0.15
Benzoëzuur	Sunivo	1000.0	99	8272.74	919.75	0.11	1	0.11
Melkzuur	Sunivo	1000.0	99	11101.24	856.73	0.08	1	0.08
Oxaalzuur	Sunivo	1000.0	99.6	7962.06	474.63	0.06	2	0.03
Malonzuur	Alfa Aesar	2.5	100	24.02	231.33	9.63	2	4.82
Malonzuur	Sunivo	1000.0	99	9703.18	4184.73	0.43	2	0.22
Barnsteenzuur	Sunivo	1000.0	99	8552.93	1160.65	0.14	2	0.07
Maleïnezuur	Spectrum	45.0	100	387.60	1212.50	3.13	2	1.56
Maleïnezuur	Sunivo	1000.0	99	8700.27	1780.47	0.20	2	0.10
Fumaarzuur	Spectrum	12.0	100	103.45	389.12	3.76	2	1.88
Fumaarzuur	Alfa Aesar	10.0	100	86.21	100.70	1.17	2	0.58
Fumaarzuur	Sunivo	1000.0	99.5	8664.01	961.23	0.11	2	0.06
Glutaarzuur	Spectrum	25.0	100	189.25	1916.61	10.13	2	5.06
Glutaarzuur	Sunivo	1000.0	99	7646.49	7382.71	0.97	2	0.48
Adipinezuur	Alfa Aesar	25.0	100	171.12	207.40	1.21	2	0.61
Adipinezuur	Spectrum	45.0	100	308.01	926.13	3.01	2	1.50
Adipinezuur	Sunivo	1000.0	99.7	6865.22	1111.20	0.16	2	0.08
Ftaalzuur	Alfa Aesar	5.0	100	30.10	214.58	7.13	2	3.56
Ftaalzuur	Sunivo	1000.0	99.5	6050.72	1037.81	0.17	2	0.09
Citroenzuur	BDH	125.0	100	650.70	1243.28	1.91	3	0.64
Citroenzuur	Sunivo	1000.0	100	5205.62	693.20	0.13	3	0.04

* Bronverwijzing: Sunivo: <http://www.sunivo.com>; Mallinckrodt: <http://www.mallbaker.com>; Alfa Aesar <http://www.alfa.com>; EMD: <http://www.emdchemicals.com>; Spectrum: <http://www.spectrumchemical.com>; BDH: <http://www.vwrsp.com>

** N is de waardigheid van het zuur ten opzichte van NH₄⁺ zoals uitgelegd in paragraaf 1.3.3

*** In vetschrift de laagste prijs per vermeld zuur

De prijs van de hoeveelheid organisch zuur dat nodig is voor de protonering van 1 mol ammoniak ligt in de grootte orde van enkele eurocenten tot 50 eurocent. De goedkoopste alternatieven zijn tevens ook het meest onveilig in gebruik: mierenzuur en oxaalzuur. Het daarop volgende alternatief is citroenzuur, dat alleen corrosief reageert en vanwege zijn organische aard zelf geoxideerd kan worden. Het kan veilig gebruikt worden met relatief eenvoudige preventieve maatregelen (geen open vuur, niet roken tijdens gebruik, ventilatie, handschoenen en stofbril).

De kosten voor de aanschaf van bulkhoeveelheden van de anorganische zuren die zijn besproken in hoofdstuk 2 zijn weergegeven in tabel 3. Wederom is bij de berekening van de uiteindelijke prijs rekening gehouden met de waardigheid van het zuur, in aanwezigheid van ammonium. De prijs is uitgedrukt per mol ingevangen (geprotoneerde) ammoniak. Van niet alle producten bleek een bulkprijs beschikbaar.

Tabel 3 Kosten voor het in bulk aanschaffen van anorganische zuren. Prijspeil zomer 2010

Stof	Producent*	Afname (kg)	Zuiverheid (%)	Zuur (mol)	Prijs (€)	Prijs (€/mol)	N** (-)	Prijs*** (€/mol NH ₃)
HI		0.0					1	
HBr	Sunivo	1000.0	48	25745.59	957.24	0.04	1	0.04
HCl	Sunivo	1000.0	31	88475.22	119.66	0.0014	1	0.0014
HF	Sunivo	1000.0	100	49975.01	497.76	0.01	1	0.01
HClO ₄		0.0	100				1	
H ₂ SO ₄	Sulfide.net	1000.0	98	10403.84	262.44	0.03	2	0.01
HNO ₃		0.0	100				1	
HClO ₃		0.0	100				1	
HIO ₃		0.0	100				1	
H ₂ SO ₃		0.0	100				2	
H ₃ PO ₃	Sunivo	1000.0	99	12318.31	1157.46	0.09	3	0.03
HClO ₂		0.0	100				1	
H ₃ PO ₄	Sunivo	1000.0	100	10204.08	598.28	0.06	2****	0.03
H ₃ AsO ₄		0.0	100				2****	
HNO ₂	Sunivo	1000.0	55	28855.45	378.91	0.01	1	0.01
H ₂ CO ₃		0.0	100				1	

* Bronverwijzing: Sunivo: <http://www.sunivo.com>; Sulfide.net: <http://www.sulfide.net>

** N is de waardigheid van het zuur ten opzichte van NH₄⁺ zoals uitgelegd in paragraaf 1.3.3

*** In vetschrift de laagste prijs per vermeld zuur

**** Zie paragraaf 1.3.3

Wat opvalt in tabel 3 zijn de lage kosten voor de protonering van 1 mol ammoniak met behulp van anorganische zuren, in vergelijking met organische zuren (tabel 2). Het blijkt dat zwavelzuur 4 keer zo goedkoop is in gebruik als citroenzuur. Zoutzuur blijkt nog eens een factor 7 goedkoper dan zwavelzuur.

4 Discussie en conclusie

4.1 Veiligheid en functionaliteit

Zwavelzuur wordt vanaf het begin van de toepassing van luchtwassers toegepast. Zwavelzuur reageert oxidatief, en kan bij contact met onedele metalen ontleden onder vorming van waterstofgas (brandbaar). Bij het opruimen van gemorste hoeveelheden zwavelzuur is meer kennis van veiligheid nodig dan bij bv citroenzuur.

De veiligheid van het gebruik van **organische zuren** wordt voor een belangrijk deel bepaald door het mogelijk vrijkomen van giftige stoffen of het voorkomen van sterk oxidatieve, oncontroleerbare reacties of ontledingen. Dit houdt het volgende in voor de organische mono-zuren:

- Mierenzuur is te reactief en kan ontleden onder opslag waarbij gasontwikkeling optreedt.
- Gechloreerde azijnzuurderivaten zijn te gevaarlijk vanwege het mogelijk vrijkomen van HCl gas.

De korte monozuren azijnzuur, propionzuur, melkzuur en butaanzuur zullen waarschijnlijk een te hoge geuremissie tot gevolg hebben om succesvol te kunnen worden toegepast in luchtwassers. Benzoëzuur is te slecht oplosbaar in water, waardoor de hoeveelheid te spuien waswater te groot wordt.

Over de veiligheid van de organische di-zuren kan het volgende worden geconcludeerd:

- Oxaalzuur is te reactief en kan ontleden in gasvormige componenten.
- Malonzuur is ongeschikt omdat het een precursor is voor de fabricage van barbituraten (slaapmiddelen)
- Ftaalzuur is ongeschikt omdat het heftig reageert met nitriet, dat onder anaerobe condities in mest kan voorkomen (problemen met veiligheid van gemorste hoeveelheden spuiwater nabij nitrificatiedenitrificatie systemen).

In tabel 4a (eerste twee kolommen) zijn alle organische zuren gescoord met betrekking tot veiligheid en functionaliteit (functionaliteit of geschiktheid wil zeggen dat een zuur voldoende sterk zijn voor het binden van ammoniak).

Tabel 4a Overall veiligheid, geschiktheid en kosten van gangbare organische zuren

Stof	Veiligheid	Geschikt Functioneel	Prijs* (€/mol NH ₃)
Mierenzuur	---	+	0.02
Azijnzuur	+	-	0.33
Chloorazijnzuur	---	--	0.05
Perazijnzuur	---	--	0.03
Propionzuur	+	-	0.13
Butaanzuur	+	-	0.15
Melkzuur	+	-	0.08
Benzoëzuur	++	--	0.11
Oxaalzuur	---	-	0.03
Malonzuur	--	+	0.22
Barnsteenzuur	+	+	0.07
Maleïnezuur	+	++	0.10
Fumaarzuur	+	+	0.06
Glutaarzuur	+	+	0.48
Adipinezuur	+	+	0.08
Ftaalzuur	---	+	0.09
Citroenzuur	++	++	0.04

* Zie tabel 2

Hieruit volgt dat van de organische zuren de barnsteenzuurderivaten, glutaarzuur, adipinezuur en citroenzuur overblijven als meest aantrekkelijke zuren om toegepast te worden als alternatief voor zwavelzuur in luchtwassers. Gesteld worden dat deze zuren met betrekking tot veiligheid te prefereren zijn boven zwavelzuur.

Voor de veiligheid van het gebruik van **anorganische zuren** geldt dat dit voor een belangrijk deel bepaald wordt door het mogelijk vrijkomen van giftige stoffen of het voorkomen van sterk oxidatieve, oncontroleerbare reacties. Dit houdt het volgende in:

- De halogeenzuren zijn te gevaarlijk vanwege de mogelijke vorming van giftige halogeengassen.
- De chloorhoudende oxidezuren zijn te gevaarlijk vanwege de vorming van chloride door onder andere disproportionering.
- De N-houdende zuren zijn te gevaarlijk vanwege disproportionering tot NO / NO₂ en hun sterk oxidatieve werking.
- Waterstofarsenaat is te giftig voor mens en milieu.
- Zwaveligzuur is te gevaarlijk vanwege het evenwicht met het giftige SO₂ en water.

In tabel 4b (eerste twee kolommen) zijn alle anorganische zuren gescoord met betrekking tot veiligheid en functionaliteit (functionaliteit of geschiktheid wil zeggen dat een zuur voldoende sterk zijn voor het binden van ammoniak).

Tabel 4b Overall veiligheid, geschiktheid en kosten van gangbare anorganische zuren

Stof	Veiligheid	Geschikt Functioneel	Prijs* (€/mol NH ₃)
HI	---	+	
HBr	---	+	0.04
HCl	---	+	0.0014
HF	---	+	0.01
HClO ₄	---	-	
H ₂ SO ₄	-	++	0.01
HNO ₃	---	+	
HClO ₃	---	-	
HIO ₃	--	-	
H ₂ SO ₃	---	-	
H ₃ PO ₃	+	++	0.03
HClO ₂	---	-	
H ₃ PO ₄	++	+	0.03
H ₃ AsO ₄	---	+	
HNO ₂	---	+	0.01
H ₂ CO ₃	+++	-	

* Zie tabel 3

Hieruit volgt dat van de anorganische zuren alleen fosforzuur en fosforigzuur overblijven als meest aantrekkelijke zuren om toegepast te worden als alternatief voor zwavelzuur in luchtwassers¹.

4.2 Kosten

Wanneer we vervolgens voor zowel de organische als de anorganische zuren kijken naar de kosten, zien we dat van de "veilig" bevonden zuren zwavelzuur het minste kost met € 0.01/mol NH₄⁺, gevolgd door citroenzuur, fumaarzuur, barnsteenzuur, adipinezuur en maleïnezuur (gerangschikt naar oplopende kosten). Deze zuren en hun prijzen zijn weergegeven in tabel 4a en 4b (laatste kolom).

Opgemerkt dient te worden dat de prijsopgave van de zuren onderhevig is aan normale marktwerking. Als er massaal stoffen worden ingekocht heeft dat zijn gevolgen voor de prijs van deze stoffen. De bulkprijs van citroenzuur (als eerst beste zuur na zwavelzuur) zou als gevolg van een toenemende vraag kunnen stijgen boven de aangegeven prijs van € 0.04/mol NH₄⁺.

¹ Opgemerkt dient te worden dat het gebruik van fosforhoudende zuren kan stuiten op afzetproblemen. Veelal wordt het spuiwater van chemische wassers afgezet als stikstofmeststof binnen de landbouw. Toevoeging van extra fosfor aan het spuiwater verkleint waarschijnlijk de toegestane plaatsingshoeveelheid ervan op landbouwgrond, omdat de maximale fosforgift per hectare eerder limiterend zal zijn dan de maximale stikstofgift.

4.3 Geurbijdrage van zuren

Naast de zure eigenschap hebben chemische verbindingen zelf vaak een specifieke geur, kunnen ze een specifieke geur laten ontstaan, of kunnen ze ontleden tot geurende componenten. De organische zuren met een laag moleculegewicht zijn vluchtig en ook bekend om hun karakteristieke geuren. Kenmerkend zijn bijvoorbeeld azijnzuur en boterzuur.

In sommige gevallen worden de geur en chemische eigenschappen gecombineerd gebruikt. In US patent 3989498¹ wordt bijvoorbeeld citroenzuur gebruikt om oxidatie van trimethylamine in rioolwater te voorkomen en tegelijkertijd ook nare geuren te maskeren door de eigen geur van citroenzuur. Indirect kon de stank van kadaverine succesvol worden tegengegaan door het bij de oxidatie van citroenzuur ontstane 2,3-butaandion.

In hoeverre de toepassing van citroenzuur in zure luchtwassers zal leiden tot een additionele ongewenste bijdrage in de geurbelasting van de luchtwasser, is daarom nog onduidelijk. Onderzoek hiernaar zal dit moeten kwantificeren.

4.4 Conclusie

Uit onderliggend rapport kan geconcludeerd worden dat een aantal alternatieven bestaat voor het gebruik van zwavelzuur in luchtwassers. Zwavelzuur kan prima vervangen worden door mildere organische zuren zoals bijvoorbeeld citroenzuur. In tabel 4a en 4b zijn de positieve en negatieve punten van de voorgaande selecties samengevat met plussen en minnen. Uit de tabellen volgt dat citroenzuur het beste scoort op het gebied van veiligheid en functionaliteit.

Het nadeel van het gebruik van organische zuren in het algemeen is echter de hogere prijs van deze stoffen. Zo is citroenzuur ongeveer 4x zo duur als het standaard gebruikte zwavelzuur per mol ingevangen ammonium, andere organische zuren zijn nóg duurder in gebruik. Wel moet bedacht worden dat het zuurgebruik in de regel slechts 5 tot 10% van de jaarkosten bedraagt (Melse en Willers, 2004; 2005; KWIN, 2010). Dit betekent dat de jaarkosten bij gebruik van bijv. citroenzuur i.p.v. zwavelzuur met 15 tot 30% zullen toenemen.

Een voordeel van het gebruik van een organisch zuur als citroenzuur is dat het spuiwater uit een dergelijke wasser geen sulfaat bevat, aangezien geen zwavelzuur wordt gebruikt. Op dit moment wordt de afzet van spuiwater van chemische luchtwassers deels gelimiteerd door de aanwezigheid van sulfaat in het spuiwater (afkomstig van het gebruikte zwavelzuur). Het spuiwater kan daardoor, mits er ontheffing is verleend om het als meststof te verhandelen en te gebruiken, alleen afgezet worden op relatief zwavelarme bodems. Wanneer echter een organisch zuur als citroenzuur zou gebruikt worden, bestaat deze beperking niet meer waardoor de kosten van spuiwater afzet mogelijk zouden dalen. Bovendien is de oplosbaarheid van ammoniumcitraat in water groter dan de oplosbaarheid van ammoniumsulfaat. Het gevolg hiervan is dat bij toepassing van citroenzuur in plaats van zwavelzuur het spuivolume van een chemische wasser mogelijk zou kunnen worden teruggebracht.

Gezien de positieve punten van het gebruik van citroenzuur wordt dit zuur als beste alternatief gezien voor zwavelzuur. Mochten testen met dit zuur een te hoge geurbelasting opleveren, dan kan er worden uitgeweken naar de toepassing van maleïnezuur (fumaarzuur is te slecht in water oplosbaar). De toepassing van maleïnezuur is 2.5 keer duurder per mol ingevangen ammoniak dan de toepassing van citroenzuur. Vanwege verwachte geurproblemen worden kleine, vluchtige organische zuren met 4 of minder C-atomen niet als optie genoemd.

¹ J.P. Cox, "Method of odor control", US Patent 3989498, 1975

Literatuur

BINAS (1977). Informatieboek VWO-HAVO voor het onderwijs in de natuurwetenschappen. Wolters Noordhoff, Groningen.

Chemiekaarten (1994/1995). Gegevens voor veilig werken met chemicaliën. Uitgave door NIA, VNCI en Samsom. Alphen aan de Rijn.

KWIN (2010). Kwantitatieve Informatie Veehouderij 2010 - 2011. Handboek 13. Wageningen UR Livestock Research, Lelystad.

Melse, R.W.; H.C. Willers (2004) Toepassing van luchtbehandelingstechnieken binnen de intensieve veehouderij. Fase 1: Techniek en kosten. Rapport 029, januari 2004. Agrotechnology & Food Innovations, Wageningen UR, Wageningen. ISBN 90-6754-739-5.

SenterNovem (2010). Etiket / afleverbewijs / gebruikershandleiding, Spuiwater uit de chemische luchtwasser, Stikstofhoudende zwavelmeststof (ammoniumsulfaatoplossing). http://www.senternovem.nl/mmfiles/Gebruikershandleiding%20spuiwater%20uit%20de%20chemische%20luchtwasser_tcm24-297168.doc

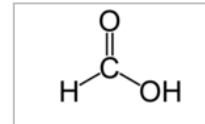
Bijlagen

Bijlage 1 - Eigenschappen organische mono-zuren

Bron: Binas, 1997; Chemiekaarten, 1994/1995

Mierenzuur

Mierenzuur, ook wel methaanzuur genoemd is het meest eenvoudige organische zuur met molecuulformule CHOOH . Het is corrosief, zwaarder dan water (dichtheid 1.22 g/ml), en heeft een smeltpunt van 8 °C. De MAC-waarde van mierenzuur is 5 ppm.



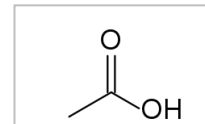
Het chemische gedrag van mierenzuur wijkt op een aantal punten af van dat van overige organische zuren in dezelfde homologe reeks (azijnzuur, propionzuur, butaanzuur etc.). Zo is de zuursterkte relatief hoog ($K_z = 1.6 \times 10^{-4}$ mol/l). Het kan ook op twee manieren katalytisch (in aanwezigheid van zware metalen) of bij instraling van UV licht van de juiste golflengte ontleden volgens reactievergelijkingen 1 en 2.



Door de gasvorming die kan optreden tijdens de ontleding van (in afgesloten verpakking, in bulk opgeslagen) mierenzuur kunnen er gemakkelijk gevaarlijke situaties ontstaan. Hierdoor wordt het gebruik van mierenzuur in de praktijk ten zeerste afgeraden.

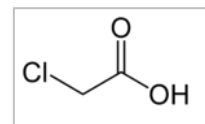
Azijnzuur en derivaten

Azijnzuur, ook wel ethaanzuur genoemd is het eerstvolgende organische zuur in de homologe reeks die bij mierenzuur start. Azijnzuur is bekend door het gebruik ervan in de keuken als azijn. Echter, de culinaire vorm van azijnzuur is vele malen verdund ten opzichte van het geconcentreerde azijnzuur dat in de praktijk in een luchtwasser zou worden gebruikt. Dit inherent veiligheidsaspect mag niet vergeten worden. Puur azijnzuur heeft een K_z van 1.7×10^{-5} mol/l en is daardoor een tien keer zo zwak zuur als mierenzuur. Desalniettemin is azijnzuur corrosief.

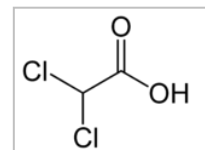


Chloorderivaten van azijnzuur zorgen voor een verbetering van het protonafplitsend vermogen door stabilisatie van de negatieve lading van de overblijvende geconjugeerde base. Achtereenvolgens kunnen de volgende derivaten worden onderscheiden:

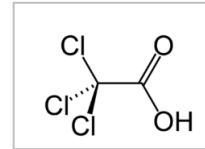
Monochloorazijnzuur (MCA) heeft een K_z waarde van 1.3×10^{-3} mol/l. Hiermee is de zuursterkte van MCA 10 keer zo sterk als die van mierenzuur. Echter, de medaille heeft ook een keerzijde. MCA is sterk giftig voor mens en dier. Het heeft een smeltpunt van 62 °C, hetgeen inhoudt dat het als vaste stof opgeslagen kan worden. TCA is corrosief en milieugevaarlijk.



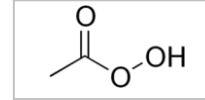
Dichloorazijnzuur (DCA) heeft een K_z waarde van 0.05 mol/l. Hiermee is de zuursterkte van DCA 312 keer zo sterk in vergelijking met mierenzuur. DCA heeft een smeltpunt van 13.5 °C, hetgeen inhoudt dat de aggregatievorm tijdens opslag zal wisselen. Dit houdt in dat dosering in de winter problemen geeft: het middel verkeert dan in een vaste aggregatietoestand. DCA is corrosief en milieugevaarlijk. Bij verhitting van DCA komen giftige en bijtende dampen vrij, waaronder HCl gas.



Trichloorazijnzuur (TCA) is een chemische afgeleide van normaal azijnzuur. Door de aanwezigheid van de chlooratomen is dit zuur vele malen sterker dan normaal azijnzuur. TCA heeft een K_z waarde van 0.23 mol/l en is daarmee ruim 1400 keer zo zuur als mierenzuur. TCA is uitgesproken giftig voor organismen in waterig milieu en sterk giftig voor mens en dier. Bij verhitting van TCA komen giftige en bijtende dampen vrij, waaronder chloroform en HCl gas.

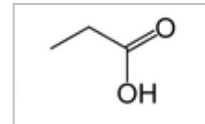


Perazijnzuur is azijnzuur met een extra zuurstofatoom tussen de carboxygroep en de hydroxylgroep. Perazijnzuur kan bij schokken, wrijving, verwarming of stoten ontleden, met een ontploffing tot gevolg. De stof is een sterk oxidatiemiddel en reageert hevig met brandbare en reducerende stoffen. De stof is een zwak zuur, maar is met een zuursterkte van 1.58×10^{-3} sterker dan mierenzuur. Perazijnzuur tast vele metalen aan, waaronder aluminium. Het wordt commercieel verhandeld als waterige oplossing (35%) met azijnzuur en waterstofperoxide, ter stabilisatie. Dit houdt in dat er drukopbouw kan plaatsvinden in opslagcontainers, veroorzaakt door de ontleding van waterstofperoxide.



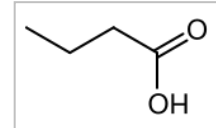
Propionzuur

Propionzuur wordt in zuivere vorm en als zout gebruikt voor de conservering van levensmiddelen (E280, E281, E282, E283). Door het lage smeltpunt van -23 °C is het onder opslagcondities nagenoeg altijd vloeibaar. De zuivere stof heeft een penetrante geur. De Mac-waarde ligt op 31 mg/m^3 . Het zuur is lichter dan water en zal in geval van schoonmaken door middel van water worden verspreid. Het is corrosief en bovendien gemakkelijk ontvlambaar (vlampunt 54 °C , hoge dampdruk van 500 Pa). Propionzuur heeft een K_z waarde van $1,3 \times 10^{-5}$ mol/l, waardoor het een ietwat zwakker zuur is dan azijnzuur.



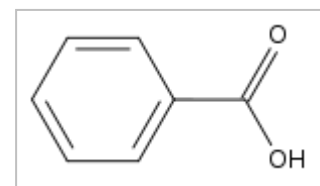
Butaanzuur

Butaanzuur, of boterzuur is een sterk geurende stof die lichter is dan water. Het is corrosief en reageert heftig met basen en oxidatiemiddelen. Met een K_z waarde van 1.51×10^{-5} mol/l ligt de zuursterkte van butaanzuur tussen die van azijnzuur en propionzuur.



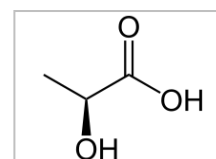
Benzoëzuur

Benzoëzuur wordt in zuivere vorm gebruikt als conserveringsmiddel in de voedingsmiddelenindustrie (E210). Binnen de landbouw is het bekend als toevoegmiddel aan voer voor varkens, om de uitstoot van ammoniak uit de mest tegen te gaan. Benzoëzuur is een sterker zuur dan azijnzuur met een K_z waarde van 6.3×10^{-5} mol/l. Benzoëzuur is schadelijk voor de volksgezondheid. Het heeft een smeltpunt van 122.4 °C , waardoor het vast is onder opslagcondities. De hydrofobe benzeenring beperkt de oplosbaarheid van benzoëzuur in water (er lost slechts 3.4 g/l op bij 25 °C).



Melkzuur

Melkzuur, ofwel 2-hydroxy-1-propaanzuur is een derivaat van propionzuur met een K_z waarde van 1.41×10^{-4} mol/l. Melkzuur wordt onder anaerobe omstandigheden (gisting) gevormd door melkzuurbacteriën. Het komt voor in alle gefermenteerde producten. Melkzuur wordt gebruikt in de voedingsmiddelenindustrie (E270). In zuivere vorm is melkzuur een dikke, stroperige vloeistof. Hierdoor is het lastig in het gebruik op praktijklocatie. Melkzuur reageert corrosief en is brandbaar. Het lost goed op in water. Het reageert sterk met joodhoudende verbindingen, HF, salpeterzuur en oxiderende stoffen. Na een initieel rustige periode kan het reactiemengsel van melkzuur en salpeterzuur de 90 °C bereiken, met een plotselinge gasontwikkeling na ongeveer 12 uur.

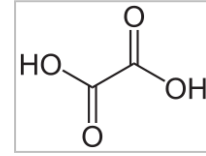


Bijlage 2 - Eigenschappen organische di- en tri-zuren

Bron: Binas, 1997; Chemiekaarten, 1994/1995

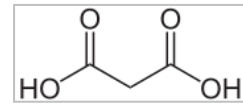
Oxaalzuur

Oxaalzuur is het kleinste organische dizuur. Hierdoor heeft het ook de hoogste zuursterkte, omdat de stabilisatie na protonafplitsing dichtbij kan plaatsvinden binnen het molecuul. Oxaalzuur is bij inname schadelijk doordat het tweewaardige ionen zoals Ca^{2+} in het lichaam kan binden. Dit geeft problemen in de nieren. Oxaalzuur is vast onder opslagcondities. Bij verhitting ontleedt het in o.a. koolmonoxide. Het reageert heftig met oxidatiemiddelen met kans op brand en explosie. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen.



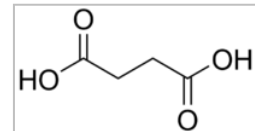
Malonzuur

Malonzuur is het eerstvolgende dizuur in de homologe reeks dizuren die start bij oxaalzuur. De extra CH_2 groep heeft tot gevolg dat het zuur minder sterk is dan oxaalzuur. Malonzuur reageert heftig met basen en is corrosief. De stof verdampt nagenoeg niet bij $20\text{ }^\circ\text{C}$, maar is schadelijk bij inademing en werkt bijtend op de ogen. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen. Boven de $70\text{ }^\circ\text{C}$ ontleedt een oplossing van malonzuur in azijnzuur en kooldioxide. Malonzuur is een veelgebruikte bouwsteen in de organische chemie en kan bijvoorbeeld gebruikt worden voor de synthese van barbituurzuurderivaten.

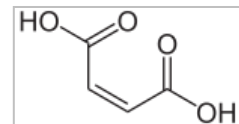


Barnsteenzuur en derivaten

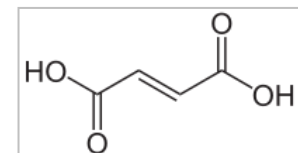
Barnsteenzuur wordt in de voedingsmiddelenindustrie gebruikt als zuurteregelaar en aromastof (E363). Het is een vaste stof onder opslagcondities. Oplossingen reageren heftig met oxidatiemiddelen en basen. In poedervorm kunnen hinderlijke concentraties in lucht ontstaan door stuiven. De stof werkt irriterend op de ogen, huid en ademhalingsorganen. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen.



Maleïnezuur is onverzadigd barnsteenzuur in de cis-vorm (de dubbele binding kan niet draaien) waardoor beide zuurgroepen aan één kant van het molecuul vertoeven. Hierdoor neemt de zuursterkte voor de eerste protonafplitsing fors toe. De droge stof kan bij werveling, pneumatisch transport, storten etc. elektrostatische ladingen opwekken. De oplossing in water (oplosbaarheid is 788.9 g/l bij $20\text{ }^\circ\text{C}$) is een matig sterk zuur. Maleïnezuur reageert heftig met sterke basen. De stof verdampt nagenoeg niet bij $20\text{ }^\circ\text{C}$, maar is schadelijk bij inademing en werkt bijtend op de ogen. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen.

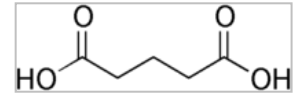


Fumaarzuur is onverzadigd barnsteenzuur in de trans-vorm (beide zuurgroepen steken van elkaar af en kunnen als gevolg van de dubbele binding niet naar elkaar toedraaien). Fumaarzuur is een sterker zuur dan barnsteenzuur vanwege de stabilisering van de geconjugeerde base door de dubbele binding. Hierdoor is de stof ook slechter oplosbaar in water (4.9 g/l bij $20\text{ }^\circ\text{C}$). De stof ontleedt bij verhitting boven $350\text{ }^\circ\text{C}$, onder vorming van corrosieve dampen. Fumaarzuur is brandbaar en reageert heftig met oxidatiemiddelen. De stof verdampt nagenoeg niet bij $20\text{ }^\circ\text{C}$, maar is schadelijk bij inademing en werkt irriterend op huid, ogen en ademhalingswegen. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen.



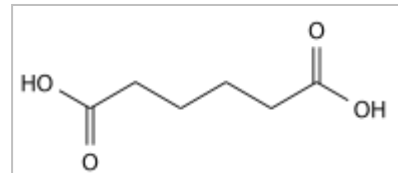
Glutaarzuur

Glutaarzuur in water is een matig sterk zuur (ruwweg 2.5 keer zo sterk als azijnzuur). Het reageert heftig met oxidatiemiddelen en basen. Glutaarzuur kan als vaste stof worden opgenomen in het lichaam door inademing en inslikken. De stof werkt irriterend op de ogen, huid en ademhalingsorganen. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen.



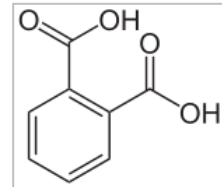
Adipinezuur

Adipinezuur is een conserveringsmiddel dat veelvuldig wordt toegepast in de levensmiddelenindustrie (E355). De droge stof kan bij werveling, pneumatisch transport, storten etc. elektrostatische ladingen opwekken. Een oplossing van adipinezuur reageert heftig met oxidatiemiddelen en is corrosief. De stof werkt irriterend op de ogen, huid en ademhalingsorganen. Verspreiding via stof dient te worden voorkomen.



Ftaalzuur

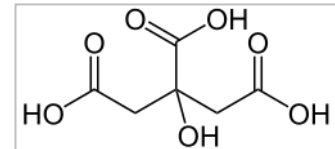
Ftaalzuur is de tweewaardige vorm van benzoëzuur. Doordat het restant van dit molecuul na de eerste protonafplitsing wordt gestabiliseerd door de tweede zuurgroep, is de zuursterkte van dit zuur groter dan die van benzoëzuur (de K_z waarde voor beide afsplitsingen zijn respectievelijk 1.3×10^{-3} en 3.9×10^{-6} mol/l. Ftaalzuur wordt gebruikt voor het maken van weekmakers voor PVC. De zuivere stof is irriterend en kan onder verhitting tot circa 190 °C ontleden tot ftaalzuuranhydride. Ftaalzuur reageert heftig met natriumnitriet met kans op brand en explosie.



Citroenzuur

Citroenzuur is een matig sterk zuur met een zuursterkte voor de eerste protonafplitsing die te vergelijken is met mierenzuur: $K_z = 7.08 \times 10^{-4}$). Het wordt veelvuldig toegepast in de voedingsmiddelenindustrie (E330).

Citroenzuur is een driewaardig zuur. De tweede en derde protonafplitsingen zijn zwak, met respectievelijke zuursterkten K_z van 1.7×10^{-5} (vergelijk met azijnzuur) en 4.0×10^{-7} mol/l. Door het relatief



hoge smeltpunt van 155-157 °C is citroenzuur onder opslagcondities een vaste stof, welke irriterend kan werken op de ogen, de huid en de ademhalingswegen. Het is goed oplosbaar in water (576-771 g/l). Het zuivere product wordt als restproduct verkregen uit suiker, dat door specifieke schimmels wordt verteerd. Citroenzuur heeft een lichte citrusgeur.

Bijlage 3 - Eigenschappen anorganische zuren

Bron: Binas, 1997; Chemiekaarten, 1994/1995

Halogeenzuren

De halogeenzuren is een verzamelgroep van zuren die wordt gekenschetst door de aanwezigheid van een halogeen atomen als geconjugeerde base (zie onderstaande tabel). De zuursterkte is afhankelijk van de elektronegativiteit van het halogeen atoom, omdat dit atoom de negatieve lading na deprotonering moet stabiliseren. Door zijn kleine iondiameter is F^- hiertoe minder in staat dan zijn collega halogeenzuren. Het gevolg is dat HF zich gedraagt als een zwak zuur, terwijl de overige halogeenzuren zich allen gedragen als sterke zuren. Het vijfde halogeenzuur, waterstof astaat (HAt) wordt buiten beschouwing gelaten in deze reeks vanwege de instabiliteit van het radioactieve astaat.

Tabel B2-1 Halogeenzuren en hun zuursterkte

Molecuul-formule	Naam	Mac-waarde	Veiligheid	Zuursterkte K_z
HI	Waterstof jodide	Niet bepaald	Corrosief	$\gg 1 \text{ mol/l}$
HBr	Waterstof bromide	3 ppm*	Corrosief	$\gg 1 \text{ mol/l}$
HCl	Waterstof chloride (zoutzuur)	5 ppm	Corrosief	$\gg 1 \text{ mol/l}$
HF	Waterstof fluoride	3 ppm	Zeer giftig en corrosief	$7,2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

* Afwijkend: waarde is voor tijd gewogen gemiddelde gedurende 15 minuten (i.p.v. 8 uur)

Oplossingen van halogeenzuren reageren heftig met oxidatiemiddelen¹ onder vorming van de giftige halogenen jodium (I_2), broom (Br_2), chloor (Cl_2) en fluoride (F_2). De Mac-waarden van deze reactieproducten liggen laag, met respectievelijk 0.1, 0.1, 1, en 0.24^2 ppm. De halogeenzuren tasten vele metalen aan (extra corrosief onder vochtige omstandigheden) onder vorming van het brandbare waterstofgas (H_2).

Zuurstofhoudende zuren

De zuurstofhoudende zuren bestaan voor een deel uit het element zuurstof en een deel uit een minder electronegatief atoom uit de groep elementen in het periodiek systeem nabij zuurstof. In onderstaande tabel zijn de meest gangbare zuurstofhoudende zuren en hun zuursterkten weergegeven. De oxiderende aard van het merendeel van deze zuren heeft naast nadelen met betrekking tot veiligheid ook voordelen als het gaat om toepassingen die juist een oxiderende werking nodig hebben. Bekend is dat organische verbindingen afgebroken kunnen worden door oxiderende stoffen. Stallucht bevat naast ammoniak ook vluchtige organische geurstoffen. Deze geurstoffen zouden kunnen worden afgebroken onder oxiderende condities. Extra zorg dient echter besteed te worden aan het tegengaan van emissies van deze oxiderende zuren naar het milieu (zowel naar de lucht als naar bodem en water) omdat dit gevaren voor de volksgezondheid met zich meebrengt.

¹ Voorbeelden van oxidatiemiddelen zijn waterstofperoxide, bleekwater en ozon. Schoonmaakmiddelen en desinfectiemiddelen kunnen oxidatiemiddelen bevatten.

² De Mac-waarde voor fluoride is voor tijd gewogen gemiddelde gedurende 15 minuten (i.p.v. de standaard 8 uur blootstelling)

Tabel B2-2 Zuurstofhoudende zuren en hun zuursterkte

Molecuul-formule	Naam	Mac-waarde	Veiligheid	Zuursterkte K_z
HClO ₄	Perchloorzuur	Niet bepaald	Oxiderend en zeer corrosief	>> 1 mol/l
H ₂ SO ₄	Zwavelzuur	0.4 ppm	Corrosief	>> 1 mol/l
HNO ₃	Salpeterzuur	2 ppm	Oxiderend en corrosief	>> 1 mol/l
HClO ₃	Chloorzuur		Oxidatief	>> 1 mol/l
HIO ₃	Waterstofjodaat		Sterk oxiderend en corrosief	1.7×10^{-1} mol/l
H ₂ SO ₃	Zwaveligzuur		Zwak zuur	1.7×10^{-2} mol/l
				6.2×10^{-8} mol/l
H ₃ PO ₃	Fosforigzuur		Zwak zuur	0.0501 mol/l
				1.99×10^{-7} mol/l
HClO ₂	Waterstofchloriet		Oxiderend	1.1×10^{-2} mol/l
H ₃ PO ₄	Fosforzuur		Corrosief	7.25×10^{-3} mol/l
				6.31×10^{-8} mol/l
				3.98×10^{-13} mol/l
H ₃ AsO ₄	Waterstofarsenaat		Zwak zuur giftig	6.46×10^{-3} mol/l
				1.15×10^{-7} mol/l
				3.16×10^{-12} mol/l
HNO ₂	Salpeterigzuur		Corrosief giftige gassen	4.7×10^{-4} mol/l
H ₂ CO ₃	Koolzuur			4.4×10^{-7} mol/l
				5.6×10^{-11} mol/l

HClO₄ (oplossing in water 50-72%)

Perchloorzuur ontleedt bij verwarming onder vorming van zuurstof. Hierdoor kunnen hout, papier, katoen, wol en ander textiel spontaan ontbranden na verontreiniging en indroging. De oplossing is een sterk oxidatiemiddel en reageert heftig met basen. Perchloorzuur is zeer corrosief.

H₂SO₄ (oplossing in water 60-98%)

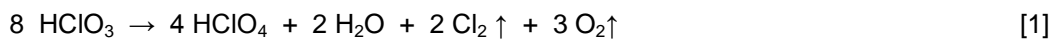
Boven 60% is de oplossing een sterk oxidatiemiddel, reageert het met vele organische verbindingen en tast het kleding aan. Zwavelzuur is een sterk zuur en reageert corrosief. Bij 20 °C verdampt zwavelzuur praktisch niet. Bij verneveling kan echter snel een voor de gezondheid gevaarlijke concentratie in de lucht worden bereikt.

HNO₃ (oplossing tot 70%)

De damp mengt zich goed met lucht. De stof ontleedt bij verhitting en onder invloed van licht. Hierbij wordt stikstofoxide gevormd. Salpeterzuur is een sterk oxidatiemiddel en reageert heftig met brandbare en reducerende stoffen. Het is een sterk zuur en werkt corrosief in op metalen. De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing. Een voor de gezondheid gevaarlijke concentratie in de lucht kan door verdamping van deze stof bij een temperatuur van circa 20 °C snel worden bereikt. Bij verneveling zal dit proces sneller verlopen.

HClO₃ (oplossing tot maximaal 30%)

Chloorzuur is niet stabiel. Door disproportioneering bij concentraties groter dan 30% of bij verhoogde temperatuur, kan deze stof ontleden volgens reactievergelijking 1. Het ontstaan van chloorgas en zuurstof maakt deze stof erg gevaarlijk en oxidatief.

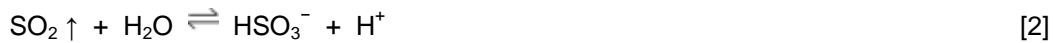


HIO₃ (vaste stof)

Onder 110 °C is waterstofjodaat een vaste stof, die redelijk oplosbaar is in water (tot 269 g/100 ml bij 20 °C). Het is een sterk zuur en is sterk oxiderend van aard. Bij oxiderende reacties ontstaat het schadelijke jodium.

H₂SO₃

Zwavelig zuur is een instabiel, zwak zuur. Het komt niet als zodanig voor in water, maar is in deze fase aanwezig als het giftige zwaveldioxide. Via evenwichtsreactie 2 is het in evenwicht met waterstof sulfiet.



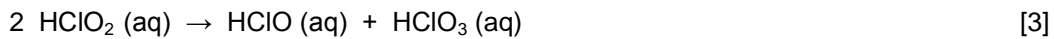
Zwavelig zuur en de sulfietzouten ervan zijn reductoren, welke door opname van een zuurstofatoom tot sulfaat kunnen worden geoxideerd. De oplosbaarheid in water bedraagt 10.5 g/100 ml bij 20 °C.

H₃PO₃ (beter beschreven als HPO(OH)₂)

Fosforig zuur is een zwak tweewaardig zuur (één van de waterstof atomen is gebonden aan de fosfor en kan hierdoor niet afsplitsen). Het kan bij inademing van dampen ernstige irritatie veroorzaken in de ademenwegen. Het is goed oplosbaar in water (310 g/100 ml).

HClO₂

Waterstofchloriet is niet stabiel. Het kan in waterig milieu door disproportioneerende ontleden volgens reactievergelijking 3. Deze deproportionering gaat de sterk oxiderende werking van waterstofchloriet enigszins tegen.



H₃PO₄

Fosforzuur is een zwak driewaardig zuur dat heftig reageert met basen en corrosief van aard is. Het is niet giftig en komt voor in veel organismen. Het wordt in de voedingsmiddelenindustrie veelvuldig gebruikt (E338) in voedsel en dranken. In de landbouw wordt fosfaat veelvuldig gebruikt als meststof. Fosforzuur is twee keer zo zwak als fosforigzuur.

H₃AsO₄

Waterstofarsenaat is een driewaardig zwak zuur. De kristallen van dit zuur zijn hygroscopisch en smelten bij temperaturen boven de 35.5 °C. De oplosbaarheid bedraagt 16.7 g / 100 ml bij 20 °C. Het wordt gebruikt als impregneermiddel voor hout vanwege zijn biotoxiciteit. Bij het opruimen van gemorste hoeveelheden van deze stof dient rekening te worden gehouden met de hoge toxiciteit voor mens en zijn omgeving.

HNO₂

Salpeterigzuur is een zwak enkelwaardig zuur. Het komt alleen voor in waterig milieu, in lage concentraties. Bij hoge concentraties treedt disproportioneerende op volgens reactievergelijking 4. Het gevormde NO₂ gas kan disproportioneerende in salpeterzuur en salpeterigzuur volgens reactievergelijking 5. De combinatie van deze vergelijkingen is gegeven in reactievergelijking 6.



Het ontwijkende NO gas is kleurloos en reukloos, mengt goed met lucht en vormt het uitermate toxische NO₂. Mac waarde NO is 25 ppm, Mac waarde NO₂ is 2 ppm (met een MAC tgg 15min van 4 ppm). NO₂ is sterk corrosief in vochtig milieu en reageert heftig met ammoniak.

H₂CO₃

Koolzuur is een zwak tweewaardig zuur. Het is in evenwicht met kooldioxide volgens reactievergelijking 7. Het wordt veel gebruikt in frisdrank en bier.





Wageningen UR Livestock Research

Edelhertweg 15, 8219 PH Lelystad T 0320 238238 F 0320 238050

E info.livestockresearch@wur.nl | www.livestockresearch.wur.nl