

Natriumhypochloriet/bleekloog

*door drs. H. Flier
Akzo Nobel Base Chemicals
Amersfoort*

1.	Chemische achtergrond	131- 3
2.	Productie	131- 5
3.	Toepassingen	131- 6
4.	Veiligheids- en milieuaspecten	131- 9
4.1.	Verpakking	131- 9
4.2.	Milieu	131-10
5.	Referenties	131-11

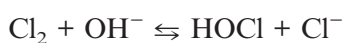
1. Chemische achtergrond

Natriumhypochloriet (NaOCl) is het natriumzout van onderchlorigzuur. De stof komt praktisch gesproken uitsluitend voor als waterige oplossing. De werking van de stof in waterig milieu is gebaseerd op de interactie van chloor met water. Men zou kunnen stellen dat natriumhypochloriet een bijzondere vorm van chloor is (zie ook Chemische Feitelijkeid nr. 037 over chloor).

In oplossing reageert chloor met water tot onderchlorigzuur en waterstofchloride:



Het gaat hier om een extreem snelle hydrolyse (bij 1 °C voltooid in minder dan 1 seconde), gebaseerd op de reactie van chloor met het hydroxyl-ion:



De Fransman Berthollet ontwikkelde (omstreeks 1785) vloeibare bleekmiddelen op basis van chloor (kaliumhypochloriet) en het chemische bedrijf Javel bracht deze op de markt als „liqueur de Javel” (in Frankrijk wordt natriumhypochloriet nu nog vaak „eau de Javel” genoemd). De overstap in die tijd van kalium- naar natriumhypochloriet is vermoedelijk te verklaren door de sterk opkomende vraag naar natriumhydroxide en de ontwikkeling van de NaCl-electrolyse als methode voor de industriële productie van chloor, natriumhydroxide en waterstof, uitgaand van een waterige NaCl-oplossing.

Bij het gebruik van natriumhypochloriet als waterbehandelings- en schoonmaakmiddel is, als oxidatiemiddel, onderchlorigzuur (HOCl) de werkzame stof.

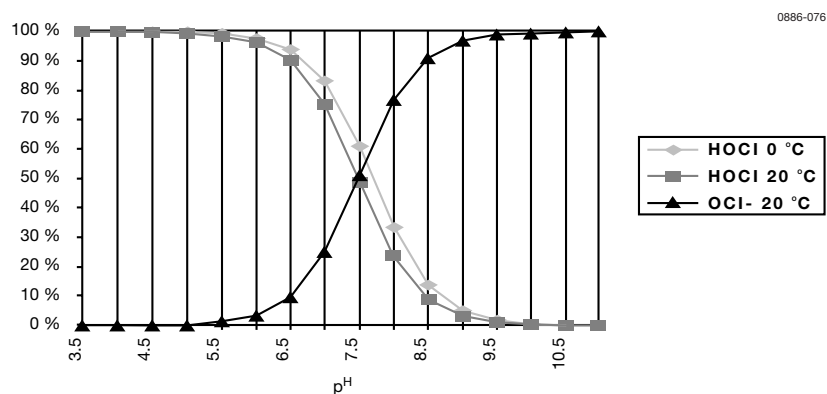
Onder invloed van licht ontleedt onderchlorigzuur in waterstofchloride en zuurstof:



Onderchlorigzuur is een zwak zuur en zal in water gedeeltelijk dissociëren:



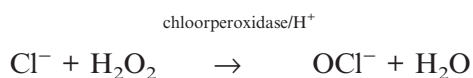
De verhouding hypochloriet en onderchlorigzuur wordt bepaald door de pH. Bij lage pH is onderchlorigzuur dominant, terwijl bij hoge pH voornamelijk hypochloriet-ion aanwezig is. De 50/50-verdeling ligt ongeveer bij pH 7,5 (zie onderstaande figuur). In zeewater ligt de 50/50-verhouding bij pH 8,5.



Figuur 1. De pH-afhankelijke verhouding OCl^-/HOCl .

Hypochloriet wordt ook in de natuur gevormd, bijvoorbeeld in marine organismen.

Deze reactie verloopt door activering van chloride-ionen met het enzym chloorperoxidase:



Chloor, geleid in een waterige oplossing van sterke basen zoals natrium-, kalium- of calciumhydroxide, vormt hypochloriet en chloride:



In kalkmelk vormt onderchlorigzuur calciumhypochloriet, dat geïsoleerd kan worden als kristallijne stof (bleekpoeder). In de praktijk komt het echter het meest voor als natriumzout.

Thermodynamisch is natriumhypochloriet instabiel. De ontleding van natriumhypochloriet wordt bevorderd door:

- metalen (vooral zware metalen):

$$\text{NaOCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$$
- licht:

$$3 \text{NaOCl} \rightleftharpoons 2 \text{NaCl} + \text{NaClO}_3$$
- inwerking van zuren (hierbij ontstaat chloorgas):

$$\text{NaOCl} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$$

Natriumhydroxide heeft een stabiliserende werking. In de praktijk gebruikte oplossingen hebben dan ook een overmaat aan NaOH.

2. Productie

Natriumhypochlorietoplossingen komen onder verschillende namen voor: chloorbleekloog, bleekloog, hypo en bleekwater. De concentratie natriumhypochloriet in deze producten loopt sterk uiteen: van enige procenten tot circa 15 %. Ten onrechte wordt ook wel de benaming „chloor” gebruikt; dat is verwarrend, omdat hierbij aan chloorgas gedacht kan worden, dat een geheel ander karakter heeft.

Het uitgangproduct voor de uiteenlopende variëteiten wordt gemaakt uit natronloog (20-23 %) en chloorgas. In Europa wordt hypochloriet vooral vervaardigd door de chloorproducenten. Een deel van de productie wordt verkregen uit restgaschloor, dat via een zogenaamde loogscrubber wordt afgevangen. Restgaschloor ontstaat bij de vloeibaarmaking van chloorgas, wat in veel gevallen wordt uitgevoerd voor tussenopslag, voorafgaand aan syntheseprocessen. Het zo verkregen industriële product heeft een gehalte van circa 15 % „actief chloor”. Het actief chloorgehalte is een maat voor de sterkte van hypochlorietoplossingen: het is de hoeveelheid chloor-

131-6 Natriumhypochloriet/bleekloog

gas die nodig is om een oplossing met die concentratie te verkrijgen. Zo komt 15 % actief chloor overeen met een oplossing van 150 gram gasvormig chloor per kilogram oplossing.

3. Toepassingen

Hypochloriet kent een breed scala van toepassingen, waaronder bleking, reiniging en desinfectie (textiel, huishoudelijke oppervlakken, zwembadwater, afvalwater en koelwater) en chemische syntheses. De werking als biocide (bestrijdingsmiddel tegen micro-organismen) is gebaseerd op de activiteit van onderchlorigzuur. Zoals uit de grafiek op pag 131-4 is af te lezen, neemt het gehalte onderchlorigzuur af bij toenemende temperatuur ten gunste van de concentratie OCl^- . Het gunstige werkingsgebied ligt tussen pH 5 en 7,5. Experimenteel zijn er aanwijzingen dat, na doordringing door het celmembraan, onderchlorigzuur de enzymstelsels aantast door oxidatie.

Textiel

Naast het bleken en wassen dat plaatsvindt bij de productie van katoen, wordt hypochloriet met name in Zuid-Europa toegepast bij hand- en machinewas als bleek- en reinigingsmiddel (witte en lichtgekleurde was, zoals handdoeken, ondergoed en lakens). Met hypochloriet kan beneden 45 °C volledige desinfectie worden bereikt, wat bijvoorbeeld een rol speelt in ziekenhuizen; bovendien is dit een groot voordeel in termen van energiebesparing.

De „ruggengraat” van katoen, cellulose, wordt door hypochloriet niet aangetast. Hypochloriet is niet geschikt voor wol, zijde en nylon, omdat de peptidebinding in deze stoffen wordt opgebroken onder vorming van CO_2 en chlooraminen.



Huishoudelijke oppervlakken

Hypochloriet wordt in combinatie met oppervlakte-actieve stoffen gebruikt voor het reinigen en desinfecteren van harde oppervlakken:

vloeren, keukens, badkamers, toiletten, ijskasten en vuilnisemmers. De stof wordt hier met name ingezet tegen voetschimmels, voedselvergiftiging door vuile keukenoppervlakken en verspreiding van pathogene bacteriën en virussen via keukengerei.

Ook stank in de huishouding, vaak voorkomend in broedplaatsen van bacteriën en schimmels, wordt reeds heel lang bestreden met hypochloriet.

Zwembadwater

In zwembaden worden vier categorieën micro-organismen onderscheiden, te weten:

- protozoën (bijv. amoeben);
- schimmels (voetschimmels);
- bacteriën (salmonella, staphylococcon, E Coli, bacillus cereus etc.) en
- virussen (hepatitis A en poliovirus).

Het treffen van preventieve hygiënische maatregelen is een goede manier om besmetting van personen in openbare zwemgelegenheden te voorkomen. Een van die maatregelen is het toepassen van een desinfectiemiddel (zie ook Chemische Feitelikheden nr. 106 en 115). Natriumhypochloriet bezit een combinatie van eigenschappen die goed past bij de desinfectie-eisen voor zwembadwater. Enerzijds heeft het een breedspectrumwerking – en is ook toepasbaar bij antibiotica-resistente stammen – en anderzijds houdt het een gemakkelijk handhaafbare restconcentratie, die door zwemmers ingebrachte besmetting ter plekke en onmiddellijk bestrijdt.

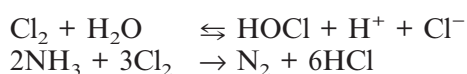
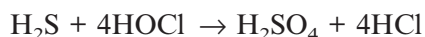
Andere desinfectantia zijn vaak minder geschikt voor het desinfecteren van zwemwater. Zo is ozon vanwege de giftigheid van de restconcentratie niet toegestaan en is behandeling van een bassin met UV-straling niet haalbaar in verband met de zeer hoge kosten die eraan verbonden zijn. Dit laatste alternatief mist bovendien de secundaire bescherming door het ontbreken van een restconcentratie.

Afvalwater

Toevoeging van hypochloriet aan rioolwater heeft in het algemeen tot doel het water te desinfecteren, bijvoorbeeld bij het lozen van water op recreatieplassen. Ook wordt het toegepast bij behandeling

131-8 Natriumhypochloriet/bleekloog

van industrieel afvalwater van uiteenlopende samenstelling; hierbij kan het gaan om stankbestrijding of ontgiftiging. Voorbeelden van stankbestrijding zijn de oxidatie van zwavelwaterstof en van ammoniak in afvalwater:



Deze laatste reactie verloopt volgens een complex mechanisme met als tussenproducten sterk ruikende chlooraminen die bij volledige doorchlorering (volgens de zogenaamde breekpuntschlorering, die vroeger werd toegepast in zwembadwater) leidt tot een reukloos resultaat.

Een voorbeeld van ontgiftiging is de behandeling van cyanidebaden uit de metaalindustrie, waarbij de (bruto)reactie CO_2 en HCl oplevert.

Koelwater

Hypochloriet wordt in koelwater toegepast om de afzetting van schelpdierlarven (mosselen, zeepokken) en micro-organismen (bacteriën) op de koelwaterpijpen te verhinderen. Het verschijnsel wordt biofouling genoemd als verzamelnaam voor microfouling (bijv. bacteriën) en macrofouling (bijv. schelpdieren en zeepokken). Door deze aangroei wordt de warmteoverdracht sterk belemmerd, wat leidt tot een hoog energieverbruik en, in een verder stadium, tot *scaling* en corrosie.

Larven worden niet vernietigd maar verdreven naar water, waar ze zich verder kunnen ontwikkelen.

Bij gebruik van zeewater in het koelsysteem wordt hypochloriet omgezet in hypobromiet. Uit deze stof worden broomaminen gevormd, die ook een biocidale werking hebben en waardoor de effectiviteit van natriumhypochloriet zelfs groter wordt dan in zoet water. De vervolgreacties en de ecotoxicologische effecten worden momenteel onderzocht door een researchgroep onder leiding van de KEMA.

Chemische synthese

Bij chemische syntheses wordt veelvuldig gebruik gemaakt van de sterk oxiderende werking van hypochloriet en de mogelijkheid tot

epoxidering. Voorbeelden hiervan zijn de synthese van polycarbonzuren uit inuline (een trisaccharide) door oxidatie en depolymerisatie. De carbonzuren dienen als bouwstenen voor wasmiddelen. Bij een synthetische route (het Reichstein-proces) voor de bereiding van vitamine C (ascorbinezuur) wordt hypochloriet ingezet voor de voorzichtige oxidatie van sorbol naar sorbose. Oxidatie van zetmeel met veel hypochloriet geeft polycarbonzuren, die eveneens worden gebruikt voor de bereiding van wasmiddelen. Zetmeeloxidatie met weinig hypochloriet leidt tot geringe depolymerisatie en oxidatie, wat wordt toegepast bij het laten opstijven van zetmeeltoetjes en maizenaproducten.

Er blijken grote regionale verschillen te bestaan in de mate van hypochlorietverbruik: van veel en gevarieerd in Spanje, Portugal, Italië en Frankrijk tot gering in de Scandinavische landen en Duitsland. De verschillen zijn gedeeltelijk terug te voeren op historische ontwikkelingen, cultuurverschillen en klimatologische omstandigheden.

Tabel 1. *Hypochlorietverbruik per hoofd van de bevolking (in kg 3-5% commercieel product) (bron: AISE/Euro Chlor).*

Spanje	Portugal	Frankrijk	België- Luxemburg	Italië	Nederland	Scandinavië	Duitsland
11,8	9,5	6,2	6,0	5,4	1,7	0,25	0,22

4. Veiligheids- en milieuaspecten

4.1. Verpakking

Hypochloriet wordt voor kleinschalige toepassingen, bijvoorbeeld als huishoudelijk schoonmaakmiddel, aangeleverd in kleinverpakkingen. Bij de grootschalige toepassingen zoals behandeling van afvalwater, koelwater en zwembaden wordt meestal uitgegaan van 15 %-oplossingen, die door een speciaal daarvoor ontwikkeld systeem gedoseerd worden vanuit opslagtanks. Naast de algemene veiligheidsaspecten wordt hierbij gelet op vermijding van menging van

131-10 Natriumhypochloriet/bleekloog

het product met zuur, waardoor chloor kan vrijkomen (zie de reactievergelijking op pag/ 131-5).

Aan deze verpakkingen en de etikettering ervan zijn in Europees verband eisen opgesteld. Zo moeten op het etiket zogenaamde **R**(isk) en **S**(afety)-zinnen worden vermeld, alsook symbolen voor gevaaraanduiding. Voor natriumhypochlorietoplossingen beneden 1 % actief chloor zijn geen speciale maatregelen of waarschuwing vereist. Bij oplossingen vanaf 1 % actief chloor dient bij aanbieding van het product op de consumentenmarkt de onderstaande waarschuwingszin op de verpakking te staan: „Opgelet! Niet in combinatie met andere stoffen gebruiken. Er kunnen gevaarlijke gassen (chloor) vrijkomen”. Vanaf 3,5 % actief chloor is de oplossing irriterend en vanaf 5 % actief chloor bijtend. Dit wordt niet door het hypochlorietgehalte bepaald, maar door de NaOH-concentratie.

Bulktransport vindt plaats in specifiek daarvoor gebouwde tanks (met bijv. hypaloncoating). Opslag wordt aanbevolen in polyester tanks met PVC-lining. Bij huishoudelijke reinigers in kleinverpakking varieert de concentratie van 3,5 tot 5 %. Het product wordt verpakt in kunststofflessen.

4.2. Milieu

Hypochlorietgebruik is door de „Marine Protection”-conventies, waaronder de Noordzee Conferentie en OSPAR (Oslo & Paris Commissions), onderwerp geworden van milieudiscussies. In deze discussies wordt door de OSPAR-landen (de meerderheid van West-Europa) onder andere gestreeft naar ontwikkeling van „Best Environmental Practice” (BEP). Het uitgangspunt daarbij is te komen tot werkwijzen waarbij emissies van AOX (adsorbable organohalogenen: aan koolstof adsorbeerbare gehalogeneerde organische verbindingen) naar het oppervlaktewater zoveel mogelijk worden teruggedrongen. AOX is overigens een omstreden somparameter, die niet doorslaggevend is m.b.t. toxiciteit of ecotoxiciteit.

Door OSPAR is in 1996 een basisdocument ontwikkeld in de groep Diffuse Bronnen, gebaseerd op informatie van met name de zeep- en chloorindustrie. Uit de informatie van de zeep- en reinigungsindus-

trie (AISE) blijkt bijvoorbeeld dat de bijdrage van hypochlorietgebruik aan de AOX-emissie gering is. Invoering van de BEP met betrekking tot hypochloriet wordt verwacht in 1998.

Ook in de chloorketenstudie (VROM en industrie, 1995) is hypochloriet aan de orde gekomen. Dit heeft geleid tot de aanbeveling van de minister van VROM om de milieuaspecten nog eens nader te onderzoeken, hetgeen nu gedaan wordt in het kader van een samenwerkingsverband van VROM en industrievertegenwoordigers.

5. Referenties

- *Chemische Feitelikheden:*
nr. 037. Chloor
nr. 106. Desinfectiemiddelen
nr. 115. Zwemwaterbehandeling
nr. 122. Oppervlakte-actieve stoffen
- De Chemische Feitelikheden nrs. 1-80 zijn verkrijgbaar bij Samsom H.D. Tjeenk Willink, Alphen aan den Rijn; ISBN 90 6500 886 1.
- White, G. C., *Handbook of chlorination*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A6.
- *Biohalogenations*; Neidleman, S.L., en Geigert, J.; Ellis Horwood, New York, Chichester (1986).
- Kema, *Optimization of biofouling control in industrial cooling water systems with respect to the environment*, 1996.
- „Benefits and safety aspects of hypochlorite, formulated in domestic products; support dossier”; AISE; 49 Square Marie-Louise, B-1000 Brussel (B.)
- Eurochlor, lopende studies; invalshoeken, bijv. risk assessment, beroepsmatige blootstelling, materiaalkeuze. Inlichtingen: Technical Department; 4 Avenue E. Van Nieuwenhuyse; Box 2, B-1160 Brussel (B.); tel. (+32 2) 676 72 65; fax: (+32 2) 676 72 41.
- Akzo Nobel, BU BC; diverse brochures en data sheets. Te bestellen via Postbus 247, 3800 AE Amersfoort.

131-12 Natriumhypochloriet/bleekloog

- OSPAR Diff 96/5/5. Te bestellen via het OSPAR Secretariat, New Court, 48 Carey Street, WC2A, 2JQ London (UK).
- „Een chloorbalans voor Nederland”; TNO-rapport STB/95/40-I, -II en -III; TNO Studiecentrum voor Technologie en Beleid; Laan van Westenenk 501, 7300 AM Apeldoorn; tel. (055) 549 35 00; fax: (055) 542 14 58.