

# Chloor

*door drs. Claudia Schlax  
freelance journaliste*

|    |                                     |        |
|----|-------------------------------------|--------|
| 1. | Inleiding                           | 184- 3 |
| 2. | Fysische en chemische eigenschappen | 184- 3 |
| 3. | Productie                           | 184- 3 |
| 4. | Toepassingen                        | 184- 5 |
| 5. | Gezondheidseffecten                 | 184- 8 |
| 6. | Milieueffecten                      | 184- 8 |
| 7. | Wetgeving                           | 184-11 |
| 8. | Vervoer van chloor                  | 184-11 |
| 9. | Literatuur                          | 184-12 |

1 Chemische Feitelikheden is een uitgave van Ten Hagen & Stam bv in samenwerking met de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

## 1. Inleiding

Chloor is een van de tien meest geproduceerde chemicaliën. Gebruik van chloor of op chloor gebaseerde producten als bleekmiddel of desinfectiemiddel, bijvoorbeeld in zwembaden, is algemeen bekend. Tegelijkertijd is chloor een zeer gevaarlijke stof. De laatste jaren is er om die reden veel discussie over de zogenaamde „chloortrein” van Akzo Nobel, die regelmatig chloor van de fabrieken in Hengelo en Delfzijl naar de Botlek vervoert. Ook de schadelijkheid van veel chloorverbindingen voor het milieu is reden voor de milieubeweging en de industrie om naar alternatieven te zoeken. Voorlopig blijft chloor echter uitgangsstof voor diverse producten en is het gebruik van de stof onontkoombaar.

## 2. Fysische en chemische eigenschappen

Bij kamertemperatuur en normale druk (1 atmosfeer) is chloor ( $\text{Cl}_2$ ) een geelgroen gas met een sterke, stekende geur. Met vocht uit de lucht vormt het een witte nevel. Chloor is een sterk oxidatiemiddel en het is zeer reactief.

Chloorgas kan gemakkelijk vloeibaar worden gemaakt. Daarbij is 1 liter vloeibaar chloor equivalent aan 500 liter gasvormig chloor. Chloorgas is 2,5 keer zwaarder dan lucht. In een stabiele atmosfeer blijft een chloorgaswolk dan ook laag bij de grond en verzamelt het zich op de laagste plaatsen. Het gas is slecht oplosbaar in water. Chloor is niet brandbaar en niet explosief.

|   |         |
|---|---------|
| atoomgewicht                                      | 35,453  |
| smeltpunt (°C)                                    | -100,98 |
| kookpunt (°C) bij 101,33 kPa (760 mmHg)           | -34,05  |
| dichtheid droog gas bij 0 °C en 101,33 kPa in g/l | 3,209   |

## 3. Productie

In Europa wordt jaarlijks zo'n 9 miljoen ton chloor geproduceerd, in de Verenigde Staten circa 12 miljoen ton. De totale wereldpro-

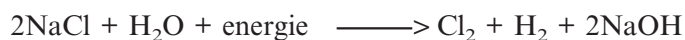
ductie is ongeveer 36 miljoen ton. Nederland neemt daarvan circa 700.000 ton voor zijn rekening. In Europa wordt ongeveer 14 miljoen ton gebruikt, waarvan 5 miljoen ton afkomstig van recycling. De belangrijkste producent van chloor in Nederland is Akzo Nobel, met chloorproducerende fabrieken in Hengelo, Delfzijl en de Botlek. Daarnaast produceert General Electric Plastics in Bergen op Zoom chloor, zij het op kleinere schaal, voor de productie van polycarbonaat.

Chloor wordt geproduceerd door elektrolyse van in hoofdzaak natriumchloride, opgelost in water. Er zijn drie processen operationeel:

- het *kwikcelproces*, volgens deze methode wordt ongeveer 66% van de totale productie in Europa in 1997 geproduceerd,
- het *diaframacelproces*, op deze manier wordt circa 22% van de totale Europese productie gemaakt,
- het *membraancelproces*, met een bijdrage van circa 11% van de Europese productie in 1997.

De eerste twee methoden zijn op commerciële schaal al sinds de jaren tachtig van de 18e eeuw in gebruik en de laatste methode is dat sinds de jaren zeventig van de 20e eeuw.

De producten zijn chloor, natriumhydroxide en waterstof.



(Op kleine schaal vindt ook elektrolyse van kalium- en magnesiumchloride plaats.)

Het diafragma- en kwikproces hebben beide milieubezwaren. Alhoewel de kwikemissie tot een nagenoeg verwaarloosbare hoeveelheid teruggebracht is, wordt dit proces in Europa toch bewust beëindigd. In PARCOM Decision 90/3 wordt gesteld dat de kwikelektrolyse zo snel mogelijk uitgefaseerd moet worden, op z'n laatst in 2010. (PARCOM is de Paris Commission, die later samengevoegd is met de Oslo Commission tot OSPAR, een zogenoemde Marine Conventie die er op toeziet dat de zee beschermd wordt tegen vervuiling van land of vanuit installaties of schepen op zee. De landen rond het Noord-Atlantische gebied vormen OSPAR. Een land dat lid is van OSPAR wordt geacht via wetgeving gestalte te

geven aan de uitvoering van de aanbevelingen en besluiten van OSPAR.)

De industrie is in overleg met de Europese autoriteiten (OSPAR, EU) om de emissie nog verder terug te dringen volgens een economisch verantwoord traject. De laatste fabriek die volgens dit proces werkt, zou dan ongeveer in 2020 sluiten. Er worden sinds de jaren negentig geen nieuwe kwikelektrolysecellen voor de productie van chloor meer gebouwd.

#### 4. Toepassingen

Chloor is zeer reactief en oxiderend. Deze eigenschappen maken chloor zeer geschikt voor uiteenlopende toepassingen. De industrie maakt dan ook ruim gebruik van chloor en chloorhoudende stoffen. Zestig procent van de industriële productie is direct of indirect afhankelijk van chloor.

Een van de bekende toepassingen is desinfectie, bijvoorbeeld van zwembadwater en drinkwater, maar ook van huishoudelijke oppervlakken. Chloor is een aantrekkelijk desinfectiemiddel voor deze doeleinden omdat het over een breed spectrum werkt. Dat wil zeggen dat veel uiteenlopende micro-organismen worden uitgeschakeld. Sinds de jaren zeventig wordt meestal gebruikgemaakt van (natrium)hypochloriet ofwel chloorbleekloog. De werkzame stof is, evenals bij desinfectie met chloor, onderchlorigzuur (HOCl). Het vervoer en de „handling” van hypochloriet is veiliger en goedkoper. De effectiviteit van chloor als huishoudelijk desinfectiemiddel is overigens niet onomstreden. Er wordt vaak beweerd dat „gewone” schoonmaakmiddelen even goed desinfecteren.

Hypochlorietoplossingen worden tevens gebruikt voor het bleken van textiel en het reinigen van oppervlakken. Met hypochloriet als bleekmiddel kunnen bij kamertemperatuur vlekken uit de was worden verwijderd. Vroeger werd het veel gebruikt voor het bleken van katoen. Tegenwoordig wordt hypochloriet gebruikt als (bacteriedodend) schoonmaakmiddel onder andere in de gezondheidszorg.

Hypochloriet wordt soms ook toegevoegd aan industrieel afvalwater. Voor een deel gaat het daarbij om het voorkomen van stank. Hypochloriet kan bijvoorbeeld zwavelwaterstof (lucht van rotte ei-

eren) en ammoniak neutraliseren. Daarnaast wordt hypochloriet in de metaalindustrie wel gebruikt om cyanidebaden te ontgiften. Tevens wordt hypochloriet gebruikt om afzetting van schaal- en schelpdieren op en in koelbuizen te voorkomen.

Een andere belangrijke toepassing van chloor is het gebruik als grondstof voor kunststoffen, in het bijzonder voor polyvinylchloride (PVC), na polyethyleen de meest gebruikte kunststof. Een belangrijke toepassing van PVC is het gebruik in rioolbuizen en kozijnen. PVC bestaat voor meer dan 57% uit chloor. Etheen, afkomstig van aardolie of aardgas, wordt met chloor, afkomstig van steenzout (NaCl), omgezet tot dichloorethaan om vervolgens door afsplitsing van chloorwaterstofgas (HCl) vinylchloride te vormen. Vinylchloride wordt vervolgens door toevoeging van een organisch peroxide als katalysator gepolymeriseerd tot PVC.

Andere kunststoffen die met chloor geproduceerd worden, maar zelf geen chloor bevatten, zijn polycarbonaat, een kunststof die bijvoorbeeld in cd- en dvd-schijfjes toegepast wordt, en polyurethaanschuim. Dit laatste is een veelzijdig materiaal dat men vindt in meubels (schuim), koelkasten (isolatiemateriaal), schoenen (nagenoeg onverslijtbare zolen) enzovoort. Met chloor geproduceerde materialen voor gebruik als auto- en vliegtuigconstructiematerialen dragen in belangrijke mate bij aan het verlagen van het gewicht en daarmee ook aan de kooldioxide-emissie van deze voertuigen. Ook epoxyharzen worden met behulp van chloor geproduceerd. Deze worden toegepast in moderne verven, in constructiematerialen voor de auto- en vliegtuigbouw en in de wegenbouw.

Pesticiden en geneesmiddelen behoren eveneens vaak tot de chloorverbindingen. DDT is het meest bekende chloorhoudende pesticide, maar ook lindaan, dichloorvos en atrazine behoren tot deze groep. Het gebruik van een aantal pesticiden wordt echter in verband met milieubezwaren beëindigd, bijvoorbeeld in het kader van het zogenoemde POPs Treaty (een verdrag gericht op uitbanning van POPs, ofwel persistent organic pollutants).

Chloor is niet meer weg te denken bij de productie van geneesmiddelen. Circa 95% van de nieuwe geneesmiddelen wordt met behulp van chloor gemaakt. Voorbeelden zijn de sulfonamiden, die weliswaar geen chloor bevatten, maar die wel met behulp van chloor geproduceerd worden. Sulfonamiden worden bijvoorbeeld als mala-

riaprofylaxe gebruikt. Chloroquine, een van de meest effectieve medicijnen tegen malaria, bevat wel degelijk chloor, evenals een aantal antibiotica, zoals bijvoorbeeld chlooramfenicol. Ook voor allergieën, hartziekten en psychiatrische aandoeningen worden chloorhoudende medicijnen ingezet.

Gechlloreerde oplosmiddelen worden veelvuldig in industriële processen gebruikt. De voornaamste eigenschap van deze stoffen is dat vetachtige substanties er goed in oplossen. De belangrijkste zijn tri- en tetrachloorethyleen (tri en per) en methyleenchloride. Circa 80% van de wereldproductie trichloorethyleen wordt door de metaalindustrie gebruikt voor het reinigen en ontvetten van metalen. Chemische wasserijen gebruiken grote hoeveelheden tetrachloorethyleen (perchloorethyleen, per), dat bij inademing schadelijk is voor de gezondheid. Uit een onderzoek van de Inspectie milieuhygiëne bij 46 willekeurige stomerijen in het jaar 2000 bleek dat, als gevolg van het gebruikte oplosmiddel perchloorethyleen (per), in 70% van de naast- of bovengelegen woningen vanuit het oogpunt van volksgezondheid sprake was van een ongewenste situatie.

Methyleenchloride (dichloormethaan) is vooral bekend als verfafbijtmiddel. Daarnaast wordt het in de farmaceutische en de voedingsmiddelenindustrie als extractiemiddel gebruikt, onder andere voor het extraheren van penicilline.

Tabel 1 geeft een overzicht van het chloorverbruik voor de diverse toepassingen. De gegevens gelden voor Europa in 1998.

*Tabel 1. Chloorverbruik voor diverse toepassingen*

| Toepassing                   | Chloorverbruik (percentage van totale gebruik) |
|------------------------------|--|
| oplosmiddelen                | 10%  |
| PVC                          | 35%  |
| polyurethaan grondstoffen    | 23% (bevatten geen chloor)                     |
| epoxyharsen en polycarbonaat | 5% (bevatten geen chloor)                      |
| anorganische stoffen         | 13%  |
| overige                      | 14%  |



Figuur 1. De chloorboom. Overzicht van producten die met behulp van chloor gemaakt worden.

## 5. Gezondheidseffecten

Chloorgas tast de slijmvliezen van ogen en ademhalingsorganen aan en veroorzaakt daar lichte tot sterke prikkelingen, afhankelijk van de ingeademde gasconcentraties. Bij blootstelling aan hoge concentraties (zie tabel 2) ontstaat krampachtige hoest, benauwdheid gepaard gaande met een gevoel van verstikking, ademnood en ten

slotte longontsteking en longbloeding (longoedeem) die de dood ten gevolge kunnen hebben. De verschijnselen van longoedeem openbaren zich veelal pas na enkele uren en worden versterkt door lichamelijke inspanning.

Voor chloor is een wettelijke grenswaarde (MAC-waarde) vastgesteld van  $3 \text{ mg/m}^3$  (1 ppm). Hierbij gaat het om een zogenoemde plafondwaarde. Dit betekent dat de waarde in ruimten waar mensen gedurende een achturige werkdag verblijven, deze grens niet mag overschrijden.

Tabel 2 geeft een indicatie van de concentraties waarbij bepaalde effecten optreden. Daarbij dient in aanmerking genomen te worden dat de schadelijke werking van chloor primair een functie is van de concentratie in de lucht en veel minder van de duur van de blootstelling. De waarden in de tabel geven een indicatie. Precieze waarden zijn afhankelijk van individuele situaties.

*Tabel 2. Concentraties chloor waarbij schadelijke effecten optreden*

|  | Concentratie    |                 |
|--|-----------------|-----------------|
|  | $\text{mg/m}^3$ | $\text{ml/m}^3$ |
| reukgrens                                  | 0,06-0,15       | 0,02-0,05       |
| stoornissen na 1 uur bij bepaalde personen | 4,5             | 1,5             |
| onaangename prikkeling van de luchtwegen   | 15-30           | 5-10            |
| ernstige ademhalingsmoeilijkheden          | 30              | 10              |
| MAC-waarde                                 | 3               | 1               |

## 6. Milieueffecten

Chloor en chloorhoudende verbindingen kunnen schadelijk zijn voor het milieu. Veel chloorhoudende stoffen, bijvoorbeeld bestrijdingsmiddelen, zijn niet of moeilijk afbreekbaar en hopen zich op in de voedselketen. Zo was een van de gevolgen van het gebruik van het chloorhoudende bestrijdingsmiddel DDT het geleidelijk verdwijnen van roofvogels die aan de top van de voedselpiramide staan. Zij verzamelden zoveel DDT in hun vetweefsel dat de voortplanting in gevaar kwam. Ook sijpelt een aantal middelen naar het grondwater. Vooral in Nederland leidt het ontsmetten van aardappelvelden ertoe



dat het ondiepe grondwater het persistente (niet, dan wel slecht afbreekbaar) dichloorpropan bevat, een verontreiniging van het grondontsmettingsmiddel dichloorpropeen. Inmiddels zijn veel van deze persistente ontsmettingsmiddelen verboden.

Veel chloorhoudende organische verbindingen worden verdacht de hormoonhuishouding van mens en dier te verstoren. Dergelijke stoffen worden ook wel pseudo-oestrogenen of hormoonontregelaars genoemd. Gezien de complexiteit van dit onderwerp kunnen er nog geen eenduidige uitspraken over gedaan worden.

Chloor en chloorproducten spelen een belangrijke rol bij de vorming van de zeer schadelijke dioxinen. Deze groep stoffen wordt in het algemeen gevormd wanneer organische stoffen worden verbrand in aanwezigheid van chloor of chloorhoudende producten. Daarnaast kunnen dioxinen ontstaan bij sommige chemische processen, in het bijzonder de productie en verwerking van chloorfenolen. De verontreiniging van de Volgermeerpolder met dioxine was voornamelijk toe te schrijven aan dioxinehoudend afval dat afkomstig was van de productie van chloorhoudende bestrijdingsmiddelen.

Dioxinen die in het milieu terechtkomen, hechten zich sterk aan bodemdeeltjes. Ze komen niet snel in het grondwater terecht. Omdat dioxinen goed oplosbaar zijn in vet, stapelen ze zich op in de voedselketen. Via de voeding krijgen we ongeveer 70 picogram per dag binnen, vooral via melk, boter, kaas en andere dierlijke vetten.

Een ander bekend milieuprobleem is de afbraak van de ozonlaag door chloorhoudende stoffen zoals chloorfluorkoolwaterstoffen (cfk's), die weliswaar niet meer in spuitbussen gebruikt worden, maar nog wel in (oude) koelkasten en schuimproducten voorkomen. In de jaren negentig zijn cfk's uitgefaseerd en inmiddels is ook de handel in en de import van deze producten verboden. Hierbij dient te worden aangemerkt dat de milieueffecten in dit geval aan fluor en niet aan chloor toe te schrijven zijn.

Milieubeweging en industrie stonden jarenlang lijnrecht tegenover elkaar in hun opvattingen over het al dan niet gebruiken van chloor en chloorhoudende verbindingen. De milieugroeperingen staan op het standpunt dat chloorproducten wegens hun schadelijkheid voor milieu en gezondheid uitgebannen moeten worden. De chemische industrie is ervan overtuigd dat voor veel chloortoepassingen geen milieuvriendelijker alternatief voorhanden is. Ondanks deze onver-

anderde opstellingen hebben de partijen in Nederland in 1999 een doorbraak bereikt door af te spreken alternatieven voor chloorhoudende producten en processen in kaart te brengen. Mogelijke alternatieven zullen getoetst worden op duurzaamheid en (economische) haalbaarheid. Een van de alternatieven is bijvoorbeeld het vervangen van PVC in rioleringsbuizen door polyetheen (PE) of polypropreen (PP).

In het kader van een chloorketenstudie, die in opdracht van de overheid door TNO en CML uitgevoerd werd om de productie, het gebruik en de emissies in kaart te brengen, werd ook gekeken naar de relatieve bijdrage van gechloreerde producten aan verschillende milieuproblemen. De gegevens zijn gebaseerd op 1990, maar een vergelijking met 1993 en toekomstig gebruik werd gemaakt, indien alle maatregelen tegen bepaalde gechloreerde producten en emissiereducties zouden worden uitgevoerd. De resultaten zijn in Tabel 3 weergegeven.

*Tabel 3. Relatieve bijdrage van gechloreerde producten aan verschillende milieuproblemen (alle gegevens in %)*

|                   | 1990 | Na maatregelen | PVC      |
|-------------------|------|----------------|----------|
| humane toxiciteit | 0,8  | 0,4            | 0,02     |
| ecotoxiciteit     | 12   | 7              | < 0,001  |
| verzuring         | 0,8  | 0,1            | 0,025    |
| ozonafbraak       | 65   | 4              | < 0,05   |
| broeikaseffect    | 12   | 2              | < 0,05   |
| smog              | 0,5  | 0,4            | 0,005    |
| stank             | 0,1  | 0,1            | < 0,0002 |
| vast afval        | 0,4  | 0,4            | 0,2      |

## 7. Wetgeving

Chloorverbindingen leveren vaak gevaar op voor gezondheid en milieu. Om de schade voor milieu en gezondheid door chloor en chloorhoudende stoffen te beperken, zijn er inmiddels vele maatregelen tegen deze producten genomen. PCB's, PCT's en vinylchloride waren de reden voor het uitvaardigen van de eerste verbodsrichtlijn en later zijn er veel andere chloorverbindingen bijgekomen. Zo is het gebruik en de invoer van cfk's in Nederland verboden. Het gebruik

van ozonafbrekende stoffen zoals tetrachloormethaan en 1,1,1-trichloorethaan wordt geleidelijk beëindigd.

De persistente pesticiden met een hoog chloorgehalte, zoals DDT en endosulfan, zijn eveneens verboden in Nederland en de meeste andere EU-landen. In veel toepassingen worden gechloreerde oplosmiddelen vervangen door minder schadelijke alternatieven, bijvoorbeeld in de metaalreiniging. Ten slotte is het gebruik van PVC nog maar beperkt toegestaan in toepassingen met een korte levensduur, zoals verpakkingen.

Voor het vervoer van chloor gelden bijzondere regels, die hierna behandeld worden.

## 8. Vervoer van chloor

Akzo Nobel produceert chloor op drie locaties: Rotterdam, Delfzijl en Hengelo. Chloor wordt zowel in Delfzijl als in Hengelo en Rotterdam ter plekke verwerkt. Dat is een historisch gegroeide situatie. In Delfzijl en Hengelo werd zout gevonden en er vestigden zich chloorgebruikende bedrijven. De situatie in Rotterdam is anders. Daar is een grote vraag naar chloor, maar er wordt lokaal geen zout in de bodem aangetroffen. In de zoutbehoefte van de chloorfabriek wordt voorzien door leveringen vanuit Delfzijl. Maar de chloorvraag is in Rotterdam groter dan de productiecapaciteit, terwijl in Delfzijl en Hengelo juist productiecapaciteit over is. Om die reden wordt chloor van deze plaatsen per trein naar Rotterdam vervoerd, in totaal zo'n tien procent van de jaarproductie.

Dit transport is zeer omstreven vanwege de rampzalige gevolgen die een ongeluk met een chloortrein zou hebben. Bescherming tegen de gevolgen van een ernstig chloorongeluk is bijzonder moeilijk. Hulpdiensten kunnen bij een dergelijk ongeluk weinig uitrichten. Het giftige chloorgas is zwaarder dan lucht en kan zich als een deken over een groot gebied verspreiden. Inademing van het gas kan ernstige gezondheidsgevolgen hebben, inademing van hoge concentraties kan dodelijk zijn. Op dit moment (voorjaar 2001) zijn Akzo Nobel en het ministerie van VROM in onderhandeling over verregaande reductie van het aantal chloortreinen. Akzo denkt het vervoer van jaarlijks 50.000 ton tot circa 10.000 ton terug te kunnen brengen,

maar eist daarvoor dat het Rijk het onrendabele deel van de daarvoor benodigde investeringen voor zijn rekening neemt.

Aan het vervoer van chloor zijn strenge veiligheidseisen verbonden. Chloor in bulk mag alleen per trein vervoerd worden, in ketelwagens met een inhoud van circa 57 ton. Het ontwerp en de constructie van de vaten waarin chloor wordt vervoerd, evenals het systeem van labels en de inspectie daarop, zijn vastgelegd in Europese regelgeving voor het vervoer van gevaarlijke stoffen, het RID (vervoer gevaarlijke stoffen over het spoor). Deze regelgeving is met Nederlandse eisen aangevuld.

De minimale vereiste ontwerpdruk van de ketels bedraagt 19 bar bij een ontwerptemperatuur van  $-20/+20$  °C. De nieuwere wagens bereiken 22 bar bij  $-40/+50$  °C. De drie afsluiters per wagon zijn bovenop de ketels geplaatst, in een versterkte omhulling. Alle afsluiters zijn dubbel uitgevoerd met een binnen- en een buitenafsluiter. De binnenafsluiter moet voorkomen dat er chloorgas vrijkomt als de buitenafsluiter beschadigd raakt. De ketels zijn uitvoerig getest met botsproeven en door ze van hellingen te laten vallen. Een keer per vier jaar vindt er een keuring plaats door een onafhankelijke keuringsinstantie. Om het transportrisico verder te verminderen mag de chloortrein alleen 's nachts rijden en niet harder dan 60 km/uur.

## 9. Literatuur

- Feiten over ... (chloor, PVC, gechloreerde oplosmiddelen, etc.); serie van 8 informatiesheets, VNCI (1999).
- Nieuwsbrief gevaarlijke stoffen (berichtgeving over chloortreinen), Ten Hagen & Stam.
- <http://www.eurochloor.org>