

Udslip af NO_x i landbruget

Mange kemiske reaktioner kan medføre dannelse af giftige rødbrune nitrose gasser. Synderen er ofte en uheldig kombination af salpetersyre og uvidenhed.

Af Frank Huess Hedlund

Det kan ikke anbefales at anvende koncentreret salpetersyre til forsuring af gylle. Gylle er en kilde til uønsket udledning af ammoniak i landbruget. Dels i stalde, når gylle under spaltegulve afgiver ammoniak, dels ved udbringning af gyllen på landbrugsjord. Afgasningen af ammoniak kan reduceres ved at sænke gyllens pH, hvorved ligevægten mellem opløst ammoniakgas (NH_3) og ammonium (NH_4^+) forskydes mod højre.

Doseringen af syre sker typisk i en procestank. Regelmæssigt cirkuleres gyllen tilbage over stalden, så der altid står forsuret gylle i gyllekanalerne. Der benyttes sædvanligvis svovlsyre, der er forholdsvis billig.

Bindegalt

I 2007 mente en frisk landmand på en gård ved Fjerritslev, ikke langt fra Limfjorden, at det måtte være smartere at anvende koncentreret salpetersyre, og han fik arrangeret en leverance af godt 23 tons fra Tyskland. Om syrestyrken vides kun, at der blev leveret farenummer UN2031 [1]. Det var formentlig den normale kvalitet på cirka 68 w/w%, men farenummeret dækker i princippet også syrestyrker større end 70 w/w%, trods alt dog ikke rygende salpetersyre.

I efterhånden sjælden klartekst udtalte en rådgiver fra LandboNord senere, at det var "bindegalt" at opbevare så meget koncentreret salpetersyre på et landbrug [2]. I disse krænkelsesparate tider vil denne artikel nøjes med nøgternt at konstatere, at det ikke var nogen stor succes.

Syren blev opbevaret i en tidligere mæketank, som efter det oplyste var af rustfrit stål. Det er umiddelbart ikke noget urimeligt materialevalg, da salpetersyres oxiderende egenskaber fremmer dannelsen af en passiverende oxidhinde på overfladen. Men i korrosiv service foretrækkes sædvanligvis stål kvaliteter med lavt kulstofindhold, for eksempel type 304L frem for type 304, for at reducere dannelsen af chromcarbider ved svejsning,



Da beredskabet mødte frem på landbruget ved Fjerritslev, blev de mødt af en sø af koncentreret salpetersyre. Bemærk brunfarvning af vegetationen i baggrunden.

hvilket lokalt kan reducere frit chrom i korngrenserne, så svejsesømme ikke er korrosionsresistente. Desuden skal hele tanken, armaturer og pakninger inklusive, naturligvis være korrosionsresistente.

Desværre lader der til at have været problemer her, idet der allerede efter et par dage var begyndende utæthed ved foringen ved et domedæksel, og pludselig gik det stærkt. På femtedagen lå knap 20 tons syre på jorden og dækkede et område på cirka 1.000 kvadratmeter.

Så blev redningsberedskabet tilkaldt. Meldingen var at hjælpe med at pumpe et mindre udslip af syre op i en gylletank. Tilsyneladende vidste ingen, at salpetersyre er et kraftigt oxidationsmiddel, der ved reaktion ofte danner nitrose gasser. Heldigvis fandt alle aktiviteter sted i det fri.

Forgiftning i lukkede rum

Der er mange eksempler på alvorlige forgiftninger i lukkede rum, ofte forårsaget af at koncentreret salpetersyre kommer i kontakt med et reduktionsmiddel, eksempelvis galvaniserede emner (zink) eller organiske stoffer (eksempelvis træ, olie eller fedtstof), hvorved der udvikles nitrose gasser.

Forgiftningen kan være lumsk [3]. Der kan være uvidenhed om den forsinkede skadevirkning på lungerne og selvfølgelig almindeligt manglende kendskab til salpetersyres reaktive egenskaber. Blandt de almindeligt forekommende kemikalier er salpetersyre det stof, der hyppigst er involveret i rapporterede uheld med kemisk reaktion.

■ Serie om ulykker med farlige stoffer

Der er foregået en del ulykker i Danmark. Men der er ikke tradition for efterforskning og systematisk vidensdeling. Med ganske få undtagelser er dyrt høstede erfaringer i fare for at blive glemt.

Santayana har sagt, at de, der ikke kender historien, er dømt til at gentage den.

Artiklen er nummer 13 i en serie, som vil råde bod på denne sorte plet ved at beskrive tidligere hændelser udvalgt for deres læringspotentialer.



Den første slamsuger var ikke egnet til koncentreret salpetersyre. Næsten omgående blev der dannet store mængder af nitrose gasser.

Et tidligt eksempel er fra 1935, hvor en kontoransat ville rense gulvet med salpetersyre(!). Idet hun hældte koncentreret salpetersyre op i en galvaniseret (zink) spand med vand, udviklede der sig straks rødbrune dampe. De tiltog yderligere, da hun forsøgte at dæmpe det ved at fylde aviser i spanden, da salpetersyre også kan reagere med organisk materiale (cellulose). Hun følte sig utilpas, men blev sendt hjem i seng. Et halvt døgn senere blev hun meget dårlig, og hun døde på hospitalet to dage senere af lungeødem [4].

Et andet tidligt eksempel er fra 1944, hvor en handelslærling blev udsat for dampe, da han ville suge et spild af salpetersyre på et kældergulv op med savsmuld. Reaktionen mellem salpetersyre og savsmuld udviklede så kraftig varme, at gulvet brændte ham gennem skosålerne og samtidig blev rummet fyldt med rødbrune dampe. Umiddelbart følte han sig ikke utilpas, men blev meget dårlig cirka seks timer senere. Han overlevede dog [4].

Syreudslippet i Fjerritslev

I Fjerritslev blev en slamsuger hurtigt tilkaldt, og en slange blev koblet på den tidligere mælketank, der stod i et muret hus ved siden af gylletanken. Men salpetersyren angreb omgående



Så blev beredskabets spritnye syrefaste og kemikalieresistente slamsuger sat ind. Den kunne heller ikke tåle koncentreret salpetersyre. Det sydede ved koblinger og haner faldt senere af.

slamsugeren, så en tyk, orange og ildelugtende røg, fyldt med nitrose gasser, væltede ud. Pumpningen blev hurtigt afbrudt og omkringboende advaret.

Aalborg Kloakservice havde netop fået anskaffet en helt ny kemikalieresistent slamsuger, specielt med henblik på at håndtere syrer fra for eksempel galvaniseringsanstalter. Det var bilens allerførste tur. Men heller ikke den kunne klare den koncentrerede salpetersyre, der på mindre end et minut ætsede sig ind flere steder, så det sydede ved koblingerne, og så haner senere faldt af, selv om den blev skyllet godt igennem i vand [1]. Begge slamslugere blev totalskadede.

Der var ingen tilskadekomne. En kraftig vestenvind forstyrrede gasserne, så man 50 meter væk kunne færdes uden åndedrætsbeskyttelse op mod vinden. Desuden førte vinden dampene mod øde områder og væk fra hovedbygning og staldanlæg med 1.200 søer med smågrise. Gårdejeren boede ikke selv på stedet, og de udenlandske landbrugsmedhjælpere deltog ikke i oprydningen.

Ensilagegasser

En af de mere bizarre reaktioner, der danner nitrose gasser, er landbrugets ensilering af afgrøder, særligt ensilering af frisk græs.

Ensilering er en naturlig fermenteringsproces, som anvendes for at konservere og forbedre næringsværdien af foder til kvæg. Det gøres enkelt ved at lægge snittet foder på kule og tildække det med en membran for at skabe iltfattige forhold. Allerede efter få dage kan udviklingen af nitrose gasser være så kraftig, at afdækningen skyder buler eller puster sig op, og der kan frigives synlige rødbrune NO_x -gasser.

Man bør have respekt for denne gasudvikling. Flere malkekøer i en stald døde, fordi frisk græs blev ensileret udenfor nær stalden. Græsset afgav så store mængder NO_x , at gassen kunne drive ind i stalden og skabe farlige koncentrationer der [5]. Gasudviklingen er også et længe kendt arbejdsmiljøproblem i landbrugssiloer og omtales i den engelsksprogede litteratur som silo-filler's disease.

Naturen er leveringsdygtig i mange overraskelser, og på spørgsmålet om hvorvidt frisk græs er i stand til at danne nitrose gasser, må undertegnede ærligt erkende, at der er potentiale for at kunne have tabt et større beløb i et væddemål. Interessant nok er mekanismen for dannelse af NO_x ikke velforstået. Det har været foreslået, at mikrobiologisk aktivitet eller virkning af peroxidase enzymer fra planterne kunne være en forklaring. En amerikansk undersøgelse [6] udsatte prøver for kraftig elektromagnetisk stråling for at slå mikroberne ud. Andre prøver blev tilsat kemiske inhibitorer (azid, cystein og vanadat) for at slå de formodede peroxidase enzymer ud. Forsøgsrækken kunne dog ikke på tilfredsstillende vis forklare årsager til gasdannelsen. ►



KEN HYGIENE SYSTEMS
Clean, Lean & Green

- Innovative total løsninger
- Desinficerende vasketeknologi
- Autoklaver
- Robot logistik
- Landsdækkende serviceforretning

Tilpasset netop dine behov
Kontakt os på 6263 1091 - Ken@ken.dk - www.ken.dk

Andre udslip af NO_x

Der er mange presseklip med udslip af nitroøse gasser. Som hovedregel er de dog så dårligt beskrevet, at det er svært at gennemskue, hvad der er sket.

I 2005 faldt en 25-årig mand bevidstløs om i en stald ved Rødekro vest for Aabenraa og blev bragt til hospitalet i kritisk tilstand. Politiet oplyste, at undersøgelser på stedet viste, at han havde indåndet nitroøse gasser. Manden havde været i gang med at spule stalden, hvilket efter sigende udløste gasserne. Her må der rejses alvorlig tvivl om lødigheden af undersøgelsen. Det har nok mere sandsynligt været H₂S.

Det er velkendt, at ammoniumnitrat holdig kunstgødning kan dekomponere ved opvarmning og danne nitroøse gasser [7]. I 2009 skrev pressen om giftig røgudvikling fra et gødningslager på en landbrugsejendom i Hejls. En mere faktuel beskrivelse af hændelsen kunne findes i tidsskriftet Brandvæsen [8], hvor det fremgik, at en brand i en maskinstation havde antændt gårdens lager af kunstgødning. I alt blev 45 mennesker indlagt til observation for forgiftning med nitroøse gasser. Landmænd fra omkringliggende gårde kom hurtigt til hjælp med evakueringen af besætningen, men 200 svin måtte slås ned. Det er interessant at vide, om gødningen havde selvslukkende egenskaber, såkaldt type C, men dette fremgår ikke af beskrivelserne.

Der har været brande i skibslaster af kunstgødning, hvor gødningen tydeligvis ikke havde selvslukkende egenskaber, selvom den var klassificeret som type C. Det er mest evident ved branden i skibet Ostedijk ud for Galiciens kyst i 2007 [9], men der er også andre eksempler. Det kan også være hændt i vort naboland Sverige - i Köping i 2004 og i Halmstad i 2012 [10]. Disse oplysninger er dog noget usikre.

Epilog

Artiklen er skrevet som frivilligt arbejde. Jeg udtaler mig som privatperson, ikke på vegne af mine arbejdsgivere eller andre. Jeg siger tak til Michael Timm, tidligere beredskabsinspektør i Beredskab Jammerbugten til at anvende fotos fra udslip i Fjerritslev.

Frank Hedlund (ph.d.) er risikoekspert i Cowi og ekstern lektor på DTU i risk management.

E-mail:

Frank Huess Hedlund: fhhe@cowi.com

Referencer

1. E. Weinreich, Selv syrefast materiale kunne ikke modstå koncentreret salpetersyre, Brandvæsen. 5 (2007) 14-16.
2. M. Stenholm, Rådgiver: - Salpetersyre alt for farlig, Nord. Stiftstidende Jammerbugt. (2007) 3.
3. F.H. Hedlund. Carlsbergulykken, Dansk Kemi, 100, 8 (2019) 18-22.
4. A.H. Andersen, J. Fosdal, Forgiftning med salpetersyredampe (nitroøse gasarter), Nord. Med. 40 (1946) 2239-2242.
5. J. Verhoeff, G. Counotte, D. Hamhuis, Nitrogen dioxide (silo gas) poisoning in dairy cattle, Tijdschr. Diergeneesk. 132 (2007) 780-782.
6. P.G. Green, F.M. Mitloehner, Mechanisms of Nitrogen Oxide Formation During Ensiling (Contract No. EP-12-C000134), U.S. Environmental Protection Agency, NC, USA, 2014.
7. F.H. Hedlund. Stort udslip af NO_x fra kunstgødning, Dansk Kemi, 101, 5 (2020) 30-35.
8. E. Weinreich, Landbrug skal have flere brandvægge, Brandvæsen. 7 (2009) 32-33.
9. R. Hadden, F.X. Jervis, G. Rein, Investigation of the fertilizer fire aboard the Ostedijk, Fire Saf. Sci. 9 (2008) 1091-1101. doi:10.3801/IAFSS.FSS.9-1091.
10. Hanson & Möhrings. Rapport om branden i Halmstads hamn den 21. september 2012, Räddningstjänsten, Halmstad, Sverige, 2013.



Nyt om ...

... Genbrugeligt papir

I det "papirløse" samfund bruges der enorme mængder papir, der som oftest kasseres, når det er læst. Man har derfor længe søgt efter papir, der kan genanvendes og skrives på igen, så snart det er læst. Kinesiske forskere har nu lavet papir, der er præpareret med et thermochromt farvestof krystalviolet, der kan åbne og lukke en lactonring, hvorved det skifter farve fra blå til farveløst, når det opvarmes til 65°C og forbliver farveløst,

når det køles til stuetemperatur igen. Når det køles til temperaturer under -10°C, bliver det blå igen. Man kan skrive på papiret med en termisk pen og trykke på det med en termisk printer.

Carl Th.

Long-Lasting and Easy-to-Use Rewritable Paper Fabricated by Printing Technology, *Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10, 40149. DOI: 10.1021/acsami.8b14625.

