

Effectberekening / Op- en overslag mierenzuur

Project	AVIV2021
Datum	18 augustus 2021
Auteur(s)	A.J.H. Schulenberg, J. Heitink
Review	L.M.A. Mentink
Versie nr.	2.0
Opdrachtgever	AVIV BV

Samenvatting

Mierenzuur oplossingen met meer dan 10 gewichtsprocent zuur zijn geclassificeerd als corrosief voor huid (H314). Oplossingen met 2-10 gewichtsprocent zuur als irriterend voor huid en ogen (H315, H319). In procedure is een voorstel om voor mierenzuur ook de classificatie H331, acuut toxisch voor inademing categorie 3 toe te voegen. Dit gaat ook gelden voor oplossingen met meer dan 85% mierenzuur.

Als meer dan 1000 liter van een acuut toxische stof in een insluitsysteem aanwezig is, valt een bedrijf daarmee onder het Besluit Externe veiligheid Inrichtingen. Bij in werking treden van de Omgevingswet valt de activiteit onder het Besluit kwaliteit Leefomgeving Bijlage VII E.4 en/of E.12. Dit betekent dat de externe veiligheid moet worden meegewogen bij vergunningverlening en ruimtelijke ordening.

Installaties voor opslag en verlading van mierenzuuroplossingen < 85 gewichtsprocent mierenzuur leiden bij een gangbare uitvoering niet tot een risico voor de externe veiligheid. Een kwantitatieve risicoberekening is in dat geval niet noodzakelijk. Een verwijzing naar deze notitie volstaat.

Wanneer mierenzuuroplossingen >85% of zuiver mierenzuur worden overgeslagen en/of de vloeistof bij lekkages niet wordt opgevangen is wel sprake van een mogelijk risico voor de externe veiligheid. Naast de toxiciteit voor inademing gaat de brandbaarheid van de damp een rol spelen. In dat geval dient een kwantitatieve risicoanalyse te worden uitgevoerd.

Inhoudsopgave

Samenvatting	2
1 Inleiding	4
2 Uitgangspunten	6
2.1 Beschrijving installatie	6
2.2 Scenario's van vrijkomen	6
2.3 Niet ideale oplossingen	6
3 Dispersieberekening	8
3.1 Berekening bronterm en brondefinitie	8
3.2 Resultaten dispersieberekening	9
3.3 Wanneer wel een extern risico?	10
4 Conclusies	12
Referenties	13

1 Inleiding

Mierenzuur oplossingen met meer dan 10 gewichtsprocent zuur zijn geclassificeerd als corrosief voor huid (H314). Oplossingen met 2-10 gewichtsprocent zuur als irriterend voor huid en ogen (H315, H319). In procedure is een voorstel om voor mierenzuur ook de classificatie H331, acuut toxisch voor inademing categorie 3 toe te voegen¹. Dit betreft ook oplossingen met meer dan 85% mierenzuur [10].

Als een dergelijke stof wordt opgeslagen in een insluitsysteem met een inhoud van meer dan 1000 l is het Besluit Externe Veiligheid Inrichtingen (Bevi) van toepassing [1, 2]².

Als het Bevi van toepassing is, dient het bevoegd gezag bij verlening van vergunning tot oprichting of wijziging van de inrichting, de externe veiligheid te beoordelen. De vraag hierbij is of er bij incidenten op het bedrijfsterrein dodelijke slachtoffers kunnen vallen buiten de terreingrens. Als dat zo is, moeten de kans daarop en de omvang daarvan meegewogen worden in de overwegingen bij de vergunning.

Nu is de berekening van de risico's van waterige oplossingen een onderwerp waarvoor het voorgeschreven rekenpakket Safeti-nl versie 8 geen standaard rekenwijze biedt. Vandaar dat in de handleiding risicoberekeningen Bevi paragraaf 3.6.4 een aanpak op maat wordt beschreven [3].

In de meeste gevallen zijn bij lekkages van mierenzuur oplossingen met minder dan 85% mierenzuur geen externe (letale) veiligheidseffecten buiten de terreingrens te verwachten. Volstaan kan worden met een effectberekening.

In deze notitie zijn effectberekeningen uitgevoerd voor een veel voorkomende situatie: de verlading van mierenzuur 85% naar een opslagtank op een losplaats. Tankwagons en opslagtank hebben een volume van ca. 30 m³, ca. 40 ton, 85% mierenzuur oplossing. Voor minder geconcentreerde oplossingen zijn de uitkomsten een bovengrens.

Mierenzuuroplossingen worden toegepast als pH-regelaar in allerlei processen o.a. in de farmaceutische industrie, landbouw, textielindustrie, als beitsmiddel in leerlooierijen, schoonmaakmiddel in o.a. de voedings-/zuivelindustrie, Lekkages van zure en basische oplossingen zijn vaker voorkomende gebeurtenissen. Figuur 1 geeft een typerend voorbeeld. Ook bij forse lekkages

¹ ECHA Submitted for accordance check 21-11-2016

² Bij in werking treden van de Omgevingswet valt de activiteit onder het Besluit Kwaliteit Leefomgeving Bijlage VII E.4 en/of E.12.

zorgt een goede vloeistofopvang voor beperkte effecten voor de omgeving. De oppervlakte van de vloeistofplas en de temperatuur en sterkte van de zuuroplossing bepalen of er sprake kan zijn van een extern risico bij lekkage.

Mierenzuur lekt bij bedrijf Nijkerk



NIJKERK - Bij een diervoederbedrijf op bedrijventerrein Westkadijk in Nijkerk is maandagmiddag mierenzuur gelect uit een silo. Niemand is gewond geraakt. Het lek bij Coöperatie Arkervaat-Twente kwam aan het licht nadat een tankwagen 25.000 liter mierenzuur gelost had. Nadat bleek dat de silo lek was, is het sterk bijtende zuur versneld weer terug in de tankwagen gepompt. Het lekkende zuur is opgevangen in een betonnen bak.

Figuur 1. Typisch incident met zuurlekkage: Omroep Gelderland 2 mei 2011

2 Uitgangspunten

2.1 Beschrijving installatie

In deze notitie wordt verondersteld dat de installatie bestaat uit een opslagtank van 30 m³ en een losplaats waar de tankwagen staat opgesteld. Voor de losplaats en de tankplaat is voor het vloeistofdichte deel een oppervlakte van ca. 300 m² verondersteld.

2.2 Scenario's van vrijkomen

In een kwantitatieve risicoanalyse (QRA) zijn een aantal standaard scenario's van vrijkomen voorgeschreven [3]. De scenario's zijn weergegeven in tabel 1.

Installatiedeel	Scenario
Opslagtank	Instantaan vrijkomen
	Vrijkomen inhoud in 10 min.
	Uitstroming uit gat van 10 mm
Tankwagen	Instantaan vrijkomen
	Uitstroming uit grootste aansluiting
Losslang	Breuk losslang
	Lek losslang uit gat 10% diameter

Tabel 1. Te beschouwen scenario's voor de externe veiligheid [3]

In dit geval leiden alle grote scenario's tot een vloeistofplas ter plaatse van de losplaats of de tankplaat. De oppervlakte van de vloeistofdichte losplaats plus tankplaat is ca. 300 m² verondersteld. De verdamping van mierenzuur uit een plas van die omvang wordt uitgewerkt in hoofdstuk 0.

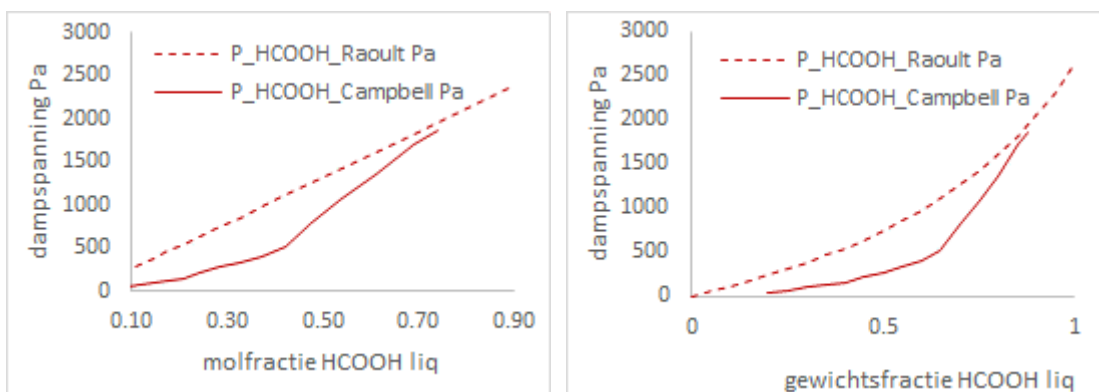
2.3 Niet ideale oplossingen

De reden dat de handleiding een maatwerk aanpak voor risicoberekening voorschrijft is dat de interactie van de opgeloste stof met water complex is. Daardoor kunnen de dampdruk van de opgeloste stof en het oplosmiddel boven de vloeistof sterk afwijken van een ideale oplossing³. Het aanmaken van een

³ Bij een ideale oplossing is de dampdruk van de opgeloste stof boven de vloeistof gelijk aan het product van de molfractie van de opgeloste stof in de oplossing en de dampdruk van de zuivere stof (wet van Raoult).

mengsel in de Safeti-nl berekening, in dit geval een mierenzuur-water mengsel, kan dan leiden tot onjuiste uitkomsten.

De dampspanning van mierenzuur boven oplossingen van verschillende sterkte is getoond in figuur 2. Tevens is zichtbaar dat de oplossing sterk afwijkt van de idealiteit, maar dat die afwijking bij zuurgehaltes groter dan 80% steeds kleiner wordt.



Figuur 2. Dampspanning mierenzuur bij $T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$ en afwijking van idealiteit gebaseerd op [4]

De probitrelatie die de toxiciteit van mierenzuur voor inademing beschrijft is $\text{Pr} = -14.8 + \ln(C^2t)$ met c in mg/m^3 en t in minuten [6]. Het stoffenbestand voor Safeti-nl is op aanvraag verkrijgbaar bij het RIVM.

Een complicerende factor voor zowel de vaststelling van de toxiciteitsrelatie als het meten van bijvoorbeeld de diffusiecoëfficiënt is dat het mierenzuur molecuul in de dampfase dimeren vormt. Het evenwicht voor deze reactie ligt vrijwel volledig aan de dimeer zijde [8]. Dat betekent dat de blootstelling bij inademing bestaat uit dimeren (met een dubbele molecuulmassa). Uit het toxiciteitsdocument [6] blijkt niet of dat feit een rol speelt in de berekening van de probitconstanten.

3 Dispersieberekening

3.1 Berekening bronterm en brondefinitie

De aanpak van een dispersieberekening voor een spill van een waterige oplossing is beschreven in de handleiding in paragraaf 3.6.4 [3]. De berekening wordt in drie stappen aangepakt.

1. Bepaal het plasoppervlak. In dit geval is een worst case plasoppervlak van 300 m² gekozen, zie paragraaf 2.2.
2. Bereken de bronterm ten gevolge van plasverdamping onder verwaarlozing van warmteoverdracht via de ondergrond, instraling en convectie op basis van de formules 3.141, 3.13, 3.24 en 3.25 uit het Gele Boek [5]:

Term	Formule/eigenschap	Waarde	Eenheid
3.141	$q_v = q^2_v \times A$	0.117	(kg/s)
3.13	$q^2_v = k_m \times P_v \times m / (R \times T_{ps})$	3.89E-04	(kg/(m ² s))
3.24	$k_m = C_{m\&m} \times u_{w,10} \times (2 \times r)^{-0.11} \times Sc^{-0.67}$	0.0116	(m/s)
3.25	$Sc = uV/Da$	1.07	(-)
met			
A	Oppervlak	300	m ²
C _{m&m}	Mass transfer coefficient (MacKay & Matsugu)	0.004786	(m ^{0.33} /s ^{0.22})
k _m	Massa transfer coefficient		(m/s)
P _v	Partiële dampspanning HCOOH 85 gew. %	1712	(N/m ²)
r	Straal vloeistofplas	9.77205	(m)
R	Gasconstante	8.3145	(J/(mol K))
Sc	Schmidt getal $Sc = uV/Da$	1.07	(-)
T _{ps}	Temperatuur vloeistofplas	282	(K)
u _{w,10}	Windsnelheid op 10 m hoogte	5	(m/s)
m	Molecuulgewicht	0.046	(kg/mol)
uV	Viscositeit damp [6]	1.38E-05	(m ² s)
Da	Diffusie coëfficiënt HCOOH damp in lucht [7]	1.29E-05	(m ² /s)

Tabel 2. Voorbeeld berekening bronterm bij windsnelheid 5 m/s

Hierbij wordt het volgende verondersteld:

- De gemiddelde windsnelheid op de referentiehoogte van 10 m is 5 m/s.
- De plas is cirkelvormig.
- De dampspanning wordt gekozen bij opslagtemperatuur of minimaal 282 K.

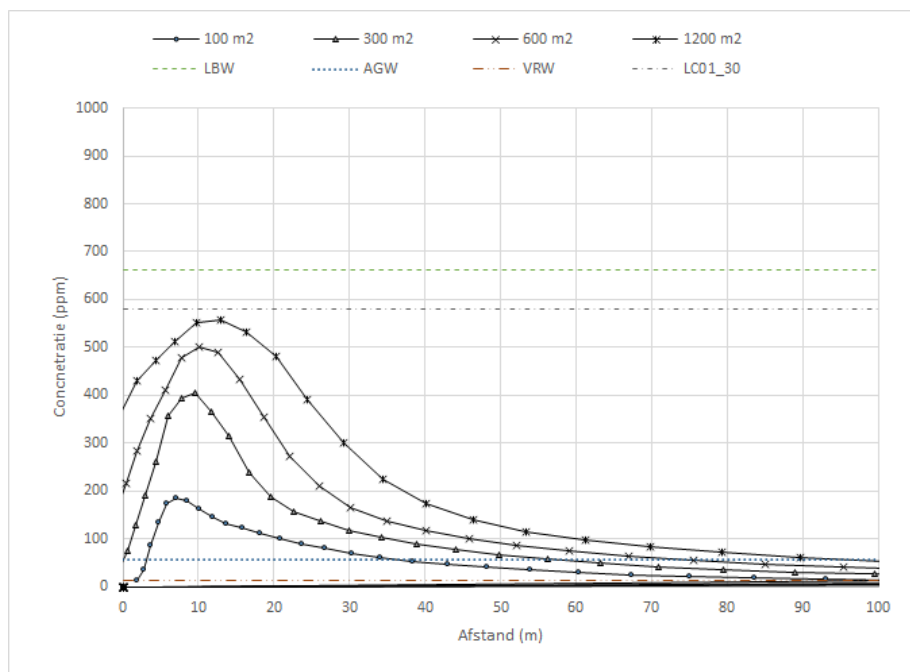
- Definieer in Safeti-nl een <user defined source> met de berekende bronterm en plasafmeting. Voer daarmee de dispersieberekening uit. Hierbij is een gebruikelijke ruwheidslengte van de omgeving van 0.3 m gebruikt [3].

In dit geval is een effectberekening uitgevoerd voor een mierenzuur oplossing met een zuurgehalte van 85 gewichtsprocent. Figuur 2 laat zien dat bij dit gehalte de oplossing zich vrijwel ideaal gedraagt. Het aanmaken van een mierenzuur-water-mengsel in Safeti-nl met een massaverhouding van 85-15 is dan de meest praktische aanpak. Figuur 2 laat zien dat de maatwerk aanpak wel noodzakelijk is bij zuurgehaltes lager dan 75%.

3.2 Resultaten dispersieberekening

Figuur 3 geeft de maximum concentratie als functie van de afstand. De maximaal berekende concentratie ligt rond de 600 ppm.

Tabel 3 geeft concentraties mierenzuur in de ademlucht en de mate van hinder die daarbij ontstaat. In combinatie met figuur 3 volgt de conclusie dat een concentratie waarbij een kans op overlijden groter dan 1% bestaat buiten het bedrijfsterrein niet wordt bereikt voor plasoppervlakken tot 1200 m². De op- en overslag van mierenzuur < 85% leidt buiten de vloeistofplas die na een lekkage ontstaat derhalve niet tot een risico voor de externe veiligheid, mits de vloeistof op het bedrijfsterrein wordt opgevangen.



Figuur 3. Maximum concentratie mierenzuur als functie van de afstand bij verschillende plasoppervlakken, weersklasse D5

Maat	Concentratie (ppm)	Omschrijving
Levensbedreigende waarde (LBW 30 min.)	662	Luchtconcentratie waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.
Gifwolkaandachtsgebied (GAG)	1683	Luchtconcentratie waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan bij mensen binnenshuis (2.54 maal de LBW)
Alarmeringsgrenswaarde (AGW 30 min.)	56	Luchtconcentratie waarboven onherstelbare of andere ernstige gezondheidseffecten kunnen optreden, of waarbij door blootstelling aan de stof personen minder goed in staat zijn zichzelf in veiligheid te brengen.
Voorlichtingsrichtwaarde (VRW 30 min.)	13.8	Luchtconcentratie die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt waargenomen, of waarboven lichte gezondheidseffecten mogelijk zijn.
1% overlijden 30 min	580	Luchtconcentratie waarbij een persoon 1% kans loopt om te overlijden bij 30 minuten blootstelling.

Tabel 3. Maten voor de toxiciteit/hinder van mierenzuur in de ademlucht [9]

De alarmeringsgrenswaarde, een maat voor niet letale gezondheidseffecten wordt tot op tientallen meters buiten de plas overschreden. De voorlichtingsrichtwaarde, een maat voor het opmerken van de blootstelling door aanwezigheid door bijvoorbeeld prikkeling van luchtwegen of ogen, wordt tot op honderden meters overschreden. Deze afstanden zijn onder meer van belang voor de voorlichting van omwonenden preventief of tijdens een incident.

3.3 Wanneer wel een extern risico?

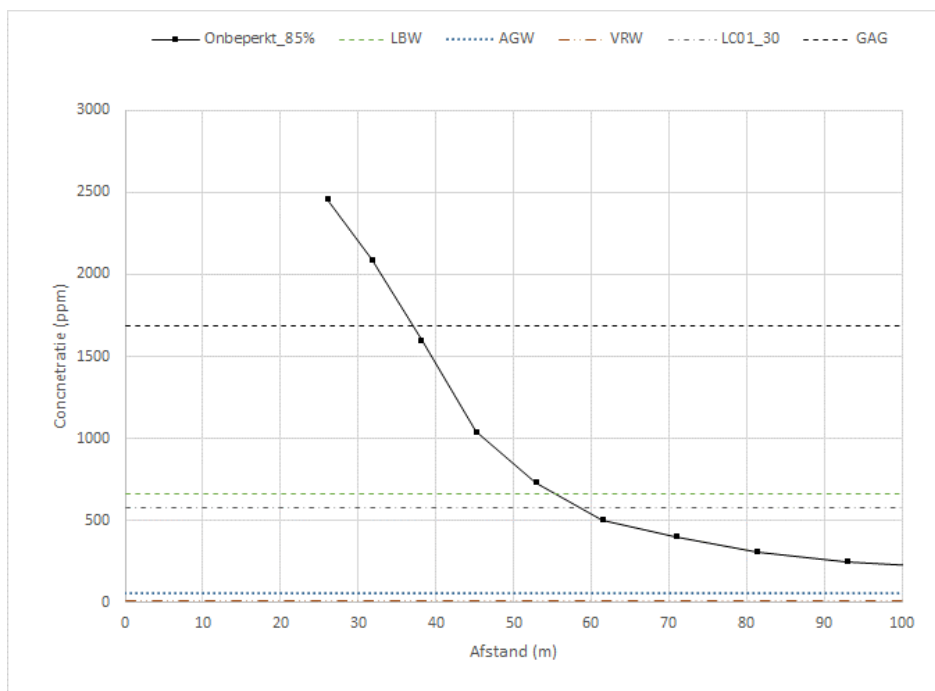
Er zijn twee voorwaarden waaronder uitstroming van een mierenzuuroplossing mogelijk wel een extern risico met zich meebrengt en derhalve een risicoberekening bij bulkopslag en –verlading noodzakelijk is:

- De concentratie is boven 85 gewichtsprocent. Bij hogere concentraties loopt de dampspanning snel op. Bovendien daalt het vlampunt. Voor een zuurgehalte van 85% is het vlampunt 62 °C, voor 100% mierenzuur is het vlampunt 45 °C. Dat wil zeggen dat het risico van ontsteking gevolgd door

een vloeistofbrand wordt toegevoegd aan het risico van inademing van de damp.

- De uitstroming kan onbeperkt spreiden op een vlakke ondergrond. Wanneer vloeistof bij lekkage ongehinderd kan spreiden, kunnen grote plasoppervlakken ontstaan, mogelijk zelfs buiten het bedrijfsterrein. Dit zal normaliter overigens niet het geval zijn.

Figuur 4 geeft als voorbeeld de maximale concentratie als functie van de afstand voor een onbeperkt spreidende plas van een mierenzuuroplossing met 85 gewichtsprocent zuur. In dit geval worden de levensbedreigende waarden tot op afstanden van ca. 60 m overschreden. Het gifwolkaandachtsgebied reikt tot ca. 10 m buiten de plas.



Figuur 4. Maximum concentratie mierenzuur als functie van de afstand bij een onbeperkt spreidende plas mierenzuuroplossing 85 gew.%, weersklasse D5

4 Conclusies

Bij de op- en overslag van mierenzuuroplossingen leiden alle onbedoelde uitstromingen tot plasvorming op de losplaats of tankplaat. Het risico voor de omgeving wordt gevormd door verdamping van mierenzuur uit deze plas.

Wanneer de zuurconcentratie kleiner is dan 85 gewichtsprocent, is buiten de plas de kans op overlijden kleiner dan 1%. Er is dan geen sprake van een risico voor de externe veiligheid.

Niet letale gezondheidseffecten en hinder kunnen optreden tot op tientallen respectievelijk honderden meters buiten de plas. Dit zijn relevante gegevens voor de ongevalsbestrijding. De specifieke afstanden zijn afhankelijk van het plasoppervlak en de zuurconcentratie.

Wanneer de zuurconcentratie groter is dan 85 gewichtsprocent en/of de plas onbeperkt kan spreiden buiten het bedrijfsterrein is mogelijk wel sprake van een risico voor de externe veiligheid. In dat geval is een risicoberekening noodzakelijk.

Referenties

- | | | | |
|-----|--|------|--|
| 1. | Ministerie VROM | 2004 | Besluit Externe Veiligheid Inrichtingen (Bevi). Stb. 2004, 250 (laatst gewijzigd Stb. 2015, nr. 450) |
| 2. | Ministerie VROM | 2004 | Regeling externe veiligheid inrichtingen (Revi). Stb. 2004, 521 (laatst gewijzigd 29 juni 2016) |
| 3. | RIVM | 2021 | Handleiding risicoberekeningen Bevi (versie 4.3, gedateerd 1 januari 2021) |
| 4. | Campbell A.N., Robson A.J. | 1934 | The thermodynamics of binary mixtures: formic acid and water, Transactions of the Faraday Society, vol. 30, 1934 pp. 1109-1114 |
| 5. | Ministerie VROM | 1996 | Bosch C.J.H. van den, Weterings R.A.P.M., Methods for the calculation of physical effects |
| 6. | RIVM | 2019 | Technical Support Document 20190207-formic acid-proposed |
| 7. | Gibson L.T., Cooksey B.G., Littlejohn D., Tennent N.H. | 1997 | Determination of experimental; diffusion coefficients of acetic acid and formic acid vapours in air using a passive sampler, Analytica Chimica Acta vol. 341 iss. 1, pp. 1-10 |
| 8. | Tetsuo I., Fumitake Y. | 1963 | Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems, water-formic acid, water-acetic acid and water-propionic acid, Journ. Chem. Eng. Data, 1963, vol. 8, no. 3, pp. 315-320 |
| 9. | RIVM | 2020 | Herziening interventiewaarden, versie december 2020 |
| 10. | Roth | 2020 | Veiligheidsinformatieblad Mierenzuur >=85%, versie 4.0 d.d. 27-8-2020 |