

Effectberekening / Op- en overslag salpeterzuur

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

Salpeterzuur oplossingen < 70 gewichtsprocent salpeterzuur zijn geclassificeerd als H331, acuut toxisch voor inademing categorie 3.

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 salpeterzuuroplossingen < 70 gewichtsprocent salpeterzuur 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 salpeterzuuroplossingen >70% worden overgeslagen en/of de vloeistof bij lekkages niet wordt opgevangen is wel sprake van een mogelijk risico voor de externe veiligheid. In dat geval dient een 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

Salpeterzuur oplossingen met minder dan 70 gewichtsprocent salpeterzuur zijn sinds medio 2020 geclassificeerd als H331, acuut toxisch voor inademing, categorie 3¹. Als een dergelijke stof wordt opgeslagen in een insluitsysteem met een inhoud van meer dan 1.000 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 salpeterzuur oplossingen met minder dan 70% salpeterzuur 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 salpeterzuur < 70% naar een opslagtank op een losplaats. Tankwagen en opslagtank hebben een volume van 30 m³, ca. 40 ton, 65% salpeterzuur oplossing. Voor minder geconcentreerde oplossingen zijn de uitkomsten een bovengrens.

Salpeterzuuroplossingen worden toegepast als 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 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.

¹ EG. Pb. L261/2, Gedelegeerde verordening van de Commissie 2020/1182 van 19 mei 2020. Deze geeft de aangepaste indeling vanaf 1 maart 2022, maar maakt ook toepassing voor deze datum al mogelijk.

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

Tankwagen verloor 24.000 liter zuur



Maar liefst 24.000 liter salpeterzuur is vrijdagochtend vrijgekomen bij het ongeluk met een tankwagen op het terrein van de kaasfabriek van Friesland Campina in Dronrijp. Het grootste deel daarvan is opgevangen in het systeem dat de fabriek voor calamiteiten als deze heeft aangelegd.

Figuur 1. Typisch incident met zuurlekkage: Leeuwarder Courant 6 november 2009

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 salpeterzuur uit een plas van die omvang wordt uitgewerkt in hoofdstuk 0.

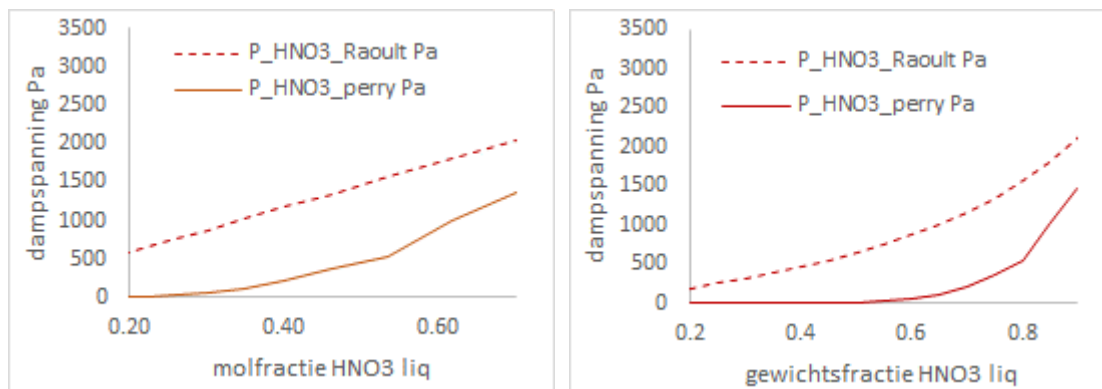
2.3 Niet ideale oplossingen

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 bijvoorbeeld een NO_2 -water mengsel, kan dan leiden tot onjuiste uitkomsten.

De dampspanning van salpeterzuur boven oplossingen van verschillende sterkte is gerapporteerd in Perry's Chemical; Engineers Handbook, tabel 3.16 [4]. Figuur 2 laat de dampspanning van salpeterzuur boven de oplossing zien bij 10 °C. Tevens is zichtbaar dat de oplossing sterk afwijkt van de idealiteit.



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

In het geval van salpeterzuur is de interactie met water bijzonder complex door de reactiviteit van salpeterzuur. Het ontleedt onder invloed van licht en dissocieert in water, waardoor een mengsel van allerlei vormen ontstaat (o.a. NO_2 , NO , HONO , HNO_3 en de bijbehorende ionen). Salpeterzuur is dan ook niet standaard opgenomen in de stoffendatabase van Safeti-nl. Stikstofdioxide is de meest toxische component van de damp. De verdamping kan dus conservatief worden gemodelleerd met een bronterm van NO_2 -damp. Aanname daarbij is dat uit 1 mol HNO_3 dan 1 mol NO_2 ontstaat.

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	$qv = q^2v \times A$	0.0101	HNO ₃ (kg/s)
		0.0074	NO ₂ (kg/s)
3.13	$q^2v = km \times Pv \times m / (R \times Tps)$	3.37E-05	(kg/(m ² s))
3.24	$km = Cm \times u_{w,10} \times 10^{0.78} \times (2 \times r)^{-0.11} \times Sc^{-0.67}$	0.0109	(m/s)
3.25	$Sc = uV/Da$	1.17	(-)
met			
A	Oppervlak	300	m ²
Cm	Mass transfer coefficient (MacKay & Matsugu)	0.004786	(m ^{0.33} /s ^{0.22})
km	Massa transfer coefficient		(m/s)
Pv	Partiële dampspanning HNO ₃ 65 gew. %	115	(N/m ²)
r	Straal vloeistofplas	9.77205	(m)
R	Gasconstante	8.3145	(J/(mol K))
Sc	Schmidt getal $Sc = uV/Da$	1.17	(-)
Tps	Temperatuur vloeistofplas	282	(K)
$u_{w,10}$	Windsnelheid op 10 m hoogte	5	(m/s)
m	Molecuulgewicht	0.063	(kg/mol)
uV	Viscositeit damp [6]	1.38E-05	(m ² s)
Da	Diffusie coëfficiënt HNO ₃ damp in lucht [6] ⁴	1.18E-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.

⁴ De diffusiecoëfficiënt is door de complexe interactie met water moeilijk te meten. Gevonden zijn de waarden 4,10⁻⁶ m²/s [8], 1,18.10⁻⁵ m²/s [6] en 6,5.10⁻⁵ m²/s [7]. Voor de berekening is de middelste waarde gebruikt: 1,18.10⁻⁵ m²/s.

- De dampspanning wordt gekozen bij opslagtemperatuur of minimaal 282 K.

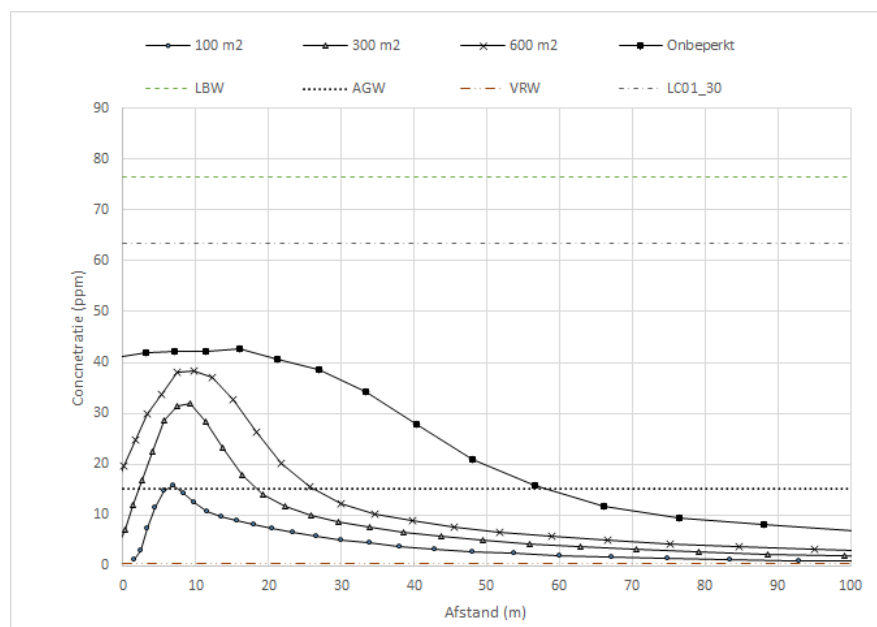
Hieruit is de hierboven vermelde bronterm van 7.4 g NO₂/s afgeleid. Aanname hierbij is dat via het reactiecomplex van oplos-, ontledings- en dissociatiereacties uit 1 mol HNO₃ 1 mol NO₂ ontstaat.

- 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].

3.2 Resultaten dispersieberekening

Figuur 3 geeft de maximum concentratie als functie van de afstand. De maximaal berekende concentratie ligt rond de 40 ppm.

Tabel 3 geeft concentraties NO₂ 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. De op- en overslag van salpeterzuur < 70% 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 NO₂ als functie van de afstand bij verschillende plasoppervlakken, weersklasse D5

Maat	Concentratie (ppm)	Omschrijving
Levensbedreigende waarde (LBW 30 min.)	76.46	Luchtconcentratie waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.
Gifwolkaandachtsgebied (GAG)	194.3	Luchtconcentratie waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan bij mensen binnenshuis (2.54 maal de LBW)
Alarmeringsgrenswaarde (AGW 30 min.)	15.29	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.)	0.48	Luchtconcentratie die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt waargenomen, of waarboven lichte gezondheidseffecten mogelijk zijn.
1% overlijden 30 min	63.6	Luchtconcentratie waarbij een persoon 1% kans loopt om te overlijden bij 30 minuten blootstelling.

Tabel 3. Maten voor de toxiciteit/hinder van NO₂ in de ademlucht [9]

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

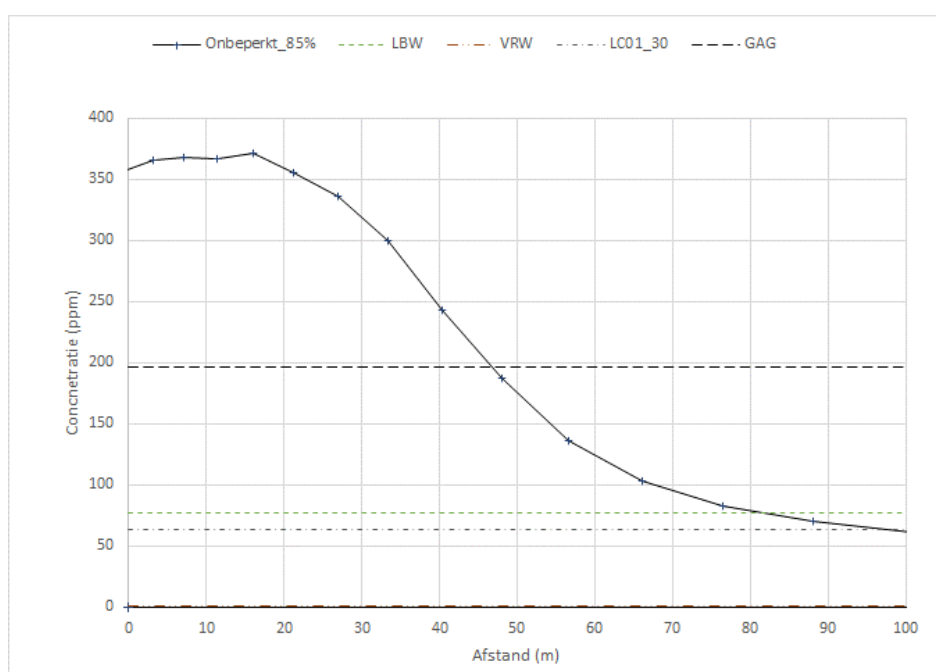
3.3 Wanneer wel een extern risico?

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

- De concentratie is boven 70 gewichtsprocent. Bij hogere concentraties loopt de dampspanning snel op. Salpeterzuuroplossingen boven 70 gewichtsprocent zijn dan ook anders geclassificeerd (H330, acuut toxisch categorie 1).

- 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 salpeterzuuroplossing 85 gewichtsprocent. In dit geval worden de levensbedreigende waarden tot op afstanden van ca. 100 m overschreden. Het gifwolkaandachtsgebied reikt tot ca. 20 m buiten de plas.



Figuur 4. Maximum concentratie NO_2 als functie van de afstand bij een onbeperkt spreidende plas salpeterzuuroplossing 85 gew.%, weersklasse D5

4 Conclusies

Bij de op- en overslag van salpeterzuuroplossingen leiden alle onbedoelde uitstromingen tot plasvorming op de losplaats of tankplaat. Het risico voor de omgeving wordt gevormd door verdamping van NO_2 uit deze plas.

Wanneer de zuurconcentratie kleiner is dan 70 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 70 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. | Perry R.H., Chilton C.H. | 1973 | Chemical Engineers Handbook, 5th ed. |
| 5. | Ministerie VROM | 1996 | Bosch C.J.H. van den, Weterings R.A.P.M., Methods for the calculation of physical effects |
| 6. | Durham J.L., Stockburger L. | 1986 | Nitric acid air diffusion coefficient: experimental determination, Atmospheric Environment vol 20, issue 31986, pp. 559-563 |
| 7. | Tang M.J., Cox R.A., Kalberer M. | 2014 | Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: volume 1. Inorganic compounds, Atmos. Chem Phys. 14 (2014), 9233-9247 |
| 8. | Andrade J.B. de, Aragao N.M., Araujo F.R.J. | 1992 | Nitric acid-air diffusion coefficient: experimental determination using a diffusion cell, International journal of environmental analytical chemistry vol 49 (1992), issue 1-2, pp. 103-109 |
| 9. | RIVM | 2020 | Herziening interventiewaarden, versie december 2020 |