

Gezondheidseffecten door verdamping van (gevaarlijke) vloeistoffen



Meer dan 5000 liter verf is gelekt uit verfcontainers (Bron: Kent Fire and Rescue).

Datum: 9 september 2019
Auteur: Jeroen Mijnaerends-Jansen
Status: Final

1 Introductie

Wanneer er ergens vloeistoffen vrijkomen, dan kan de vloeistofdamp een effect hebben op de gezondheid van de mens. Diverse factoren spelen hierbij een rol, bijvoorbeeld dampspanning, grenswaarden en dispersie. Tijdens een gevarenidentificatie, zoals een HAZOP-studie, worden er vaak scenario's besproken waarbij een lekkage van een bepaalde stof vanuit een procesinstallatie een mogelijk gevaar vormt. Soms is het best lastig om de gevaren van een dergelijke lekkage te bepalen. Er bestaan diverse complexe softwarepakketten die kunnen berekenen hoeveel vloeistof er bij een lekkage kan vrijkomen om vervolgens met dispersieberekeningen te bepalen hoe hoog de concentratie van de stof in de lucht wordt. In dit rapport wordt eerst een stukje theorie beschouwd met betrekking tot dampspanning, dispersieberekeningen en grenswaarden. Hierin worden een aantal bronnen voor chemische eigenschappen en grenswaarden besproken en worden een tweetal simpele (gratis) tools gepresenteerd om dispersieberekeningen mee uit te voeren. Er zijn vervolgens twee voorbeelden uitgewerkt waarin de theorie toegepast wordt.

2 Theorie

2.1 Dampspanning

De dampspanning (of dampdruk) is de druk die de damp (gas) van een bepaalde stof uitoefent op de wanden van een gesloten ruimte. Meestal wordt mbar of kPa als eenheid gebruikt om de dampdruk weer te geven. De dampspanning is afhankelijk van de temperatuur en vluchtigheid van de stof.

Water heeft een dampspanning van 23 mbar (2,3 kPa) bij 20°C. Bij een temperatuur van 50°C bedraagt de dampspanning van water 123 mbar. Bij 100°C is de dampspanning 1.013 mbar, gelijk aan 1 atm, het water zal gaan koken. Zodra de dampspanning gelijk wordt aan de omgevingsdruk, dan zal de vloeistof gaan koken.

Hieronder zijn voor een aantal stoffen de dampspanningen bij 20°C en 50°C weergegeven. Het is slechts een kleine selectie van stoffen, echter wordt hieruit duidelijk dat de dampspanning erg kan verschillen tussen verschillende stoffen.

Stof	Dampspanning 20°C (mbar)	Dampspanning 50°C (mbar)
Aceton	247	814
Ethanol	59	293
Ethyleenglycol	0,1	1,1
Hexaan	162	540
Water	23	123

Aceton heeft een hoge dampspanning. Bij 50°C is deze 814 mbar (0,8 atm), dat betekent dat de stof al bijna op het kookpunt zit. Het kookpunt is 56°C. Ethyleenglycol heeft bijvoorbeeld een erg lage dampspanning.

De vergelijking van Antoine kan gebruikt worden om de dampspanning te benaderen bij verschillende temperaturen.

$$\log_{10} P_{DS} = A - \frac{B}{T + C}$$

Dit kan herschreven worden naar:

$$P_{DS} = 10^{\left[A - \frac{B}{T+C}\right]}$$

Hierin is P_{DS} de dampspanning, T de temperatuur en zijn A , B en C de zogenaamde Antoine coëfficiënten. Deze waarden verschillen per stof en zijn voor diverse stoffen en temperatuurgebieden bepaald. Bij de waarden zal altijd vermeld staan welke eenheden voor druk en temperatuur hierbij horen.

Voor ethanol zijn deze Antoine-coëfficiënten voor diverse temperatuurgebieden bepaald. Hieronder is een voorbeeld gegeven van een set coëfficiënten.

A	B	C	T
5,37229	1670,409	-46,424	273 – 351,7 K

(dampspanning in bar en temperatuur in Kelvin)

Als we dit invullen in de vergelijking van Antoine voor 20°C (293,15 K) en 50°C (323,15 K) dan levert dit de volgende dampspanning op:

$$P_{DS}(293,15 K) = 10^{\left[5,37229 - \frac{1670,409}{293,15 - 46,424}\right]} = 0,0587 \text{ bar} = 58,7 \text{ mbar}$$

$$P_{DS}(323,15 K) = 10^{\left[5,37229 - \frac{1670,409}{323,15 - 46,424}\right]} = 0,294 \text{ bar} = 294 \text{ mbar}$$

Deze waarden liggen erg dicht bij de gedocumenteerde waarden van 59 en 293 mbar.

Antoine-coëfficiënten zijn onder andere in het [NIST Chemistry WebBook](#) te vinden. Deze database bevat ook veel informatie over andere chemische eigenschappen.

2.2 Verzadigde dampconcentratie

Vanuit de dampspanning kan de verzadigde dampconcentratie berekend worden.

$$C[\text{vol}\%] = \frac{P_{DS} [\text{mbar}]}{P_{\text{Totaal}} [\text{mbar}]} \times 100\%$$

$$C[\text{ppm}] = \frac{P_{DS} [\text{mbar}]}{P_{\text{Totaal}} [\text{mbar}]} \times 1.000.000 \text{ ppm}$$

Hierin is C de verzadigde dampconcentratie in $\text{vol}\%$, P_{DS} is de dampspanning in mbar en P_{Totaal} is de totale druk in mbar .

Wanneer het om een atmosferische druk gaat (~1000 mbar), dan gelden onderstaande formules.

$$C[\text{vol}\%] = \frac{P_{DS} [\text{mbar}]}{1.000 [\text{mbar}]} \times 100\%$$

$$C[\text{ppm}] = \frac{P_{DS} [\text{mbar}]}{1.000 [\text{mbar}]} \times 1.000.000 \text{ ppm} = P [\text{mbar}] \times 1.000$$

Monochloorazijnzuur (MCA, 80% in water) heeft een dampspanning van 16 mbar bij 20°C. Wanneer MCA wordt opgeslagen in een atmosferische tank, dan zal de damp in de dampruimte bovenin de tank verzadigd raken met MCA-damp. De verzadigingsconcentratie boven de vloeistof zal dan zijn:

$$C = \frac{16 [\text{mbar}]}{1000 [\text{mbar}]} \times 100\% = 1,6 \text{ vol}\%$$

$$C = \frac{16 [\text{mbar}]}{1000 [\text{mbar}]} \times 1.000.000 \text{ ppm} = 16.000 \text{ ppm}$$

Bij een emissie van MCA-damp vanuit de tank zal de initiële concentratie (direct bij de opening) dus maximaal zo'n 16.000 ppm zijn. De levensbedreigende waarde van MCA is zo'n 50 ppm. Afhankelijk van waar deze emissie plaats vindt en de mate van ventilatie en verversing kan dit een serieuze bedrijving van de gezondheid zijn.

2.3 Dispersieberekeningen

Om de gevaren van het verdampen van een stof te kunnen beoordelen in geval van een lekkage (LOC – Loss of Containment) is het van belang om een inschatting of berekening te kunnen maken van de hoeveelheid van de stof die vrij kan komen.

Hierbij kan het gaan om een relatief kleine opening in een leiding of een tank, bijvoorbeeld door een falende flenskoppeling, een onbedoeld openstaande drainafsluiter of corrosie van materiaal. Maar het kan ook gaan om een scheur in een tank waarbij een grote hoeveelheid materiaal in één keer vrij komt.

Wanneer er een gat in een tank of leiding ontstaat, dan zal de stof hier met een bepaalde snelheid uit komen. De snelheid wordt onder andere bepaald door de druk in het systeem, temperatuur van de stof, stoffeigenschappen zoals kookpunt, dampspanning, molecuulgewicht en dichtheid en uiteraard de grootte van het gat.

Vaak is het interessant om vervolgens te bepalen hoeveel van deze stof als damp zal vrijkomen, de zogenaamde Airborne Quantity. In geval van vloeistoffen zijn er over het algemeen drie mechanismen die voor dampvorming zorgen.

- **Flashing van de vloeistof** - Door een drukverlaging gaat een deel van de stof bij uittreding direct over in damp.
- **Aerosolvorming** - Doordat de stof met een bepaalde snelheid uit het systeem ontsnapt, kunnen er kleine druppeltjes ontstaan die vervolgens snel verdampen en een mist vormen.
- **Verdamping vanuit een vloeistofplas** - De gelekte vloeistof zal een plas vormen met een bepaalde omvang (afhankelijk van de hoeveelheid). Hieruit zal vervolgens verdamping kunnen plaatsvinden.

Afhankelijk van de heersende omstandigheden en de betreffende stof zal er een bepaalde hoeveelheid damp ontstaan. Indien het buiten bijvoorbeeld erg koud is, dan zal de verdamping vanuit een vloeistof plas mogelijk zeer gering zijn.

De damp zal zich verder verspreiden in de omgeving (dispersie). Om de gevaren van bijvoorbeeld een lekkage te beoordelen, kan er gebruik gemaakt worden van dispersiemodellen. Met deze modellen is het mogelijk om te bepalen wat de concentratie van de stof op een bepaalde afstand van de installatie is of hoe hoog de concentratie kan oplopen in een binnenruimte met een bepaalde maat van ventilatie.

Er bestaan diverse (complexe) softwarepakketten om dergelijke dispersieberekeningen uit te voeren. Er zijn echter ook wat simpelere tools beschikbaar om de gevaren van een lekkage te kunnen beoordelen. CHEF (Chemical Hazard Engineering Fundamentals) is een tool oorspronkelijk ontwikkeld door Dow Chemical. Dow heeft CHEF gedoneerd aan het Center for Chemical Process Safety (CCPS) en het European Process Safety Centre (EPSC), zodat de tool tegenwoordig voor iedereen toegankelijk is. Zie de [CHEF-website](#) voor meer informatie. De website bevat tevens de CHEF Manual waarin de toegepaste formules worden besproken.

Met CHEF is het mogelijk om aan de hand van stoffeigenschappen, systeemeigenschappen en omgevingsparameters een inschatting te maken van de hoeveelheid chemicaliën die bij een lekkage

kunnen vrijkomen en hoeveel damp daarbij kan ontstaan (Airborne Quantity). Vervolgens kan hiermee een dispersieberekening gemaakt worden om bijvoorbeeld het toxische effect of de explosiegrenzen op een bepaalde afstand te beoordelen.

Een alternatief is het in Amerika ontwikkelde [CAMEO](#). Deze software bevat CAMEO om stoffeigenschappen en grenswaarden op te zoeken, ALOHA om dispersieberekeningen uit te voeren en MARPLOT om dispersieberekeningen op een kaart weer te geven.

CHEF en ALOHA kunnen dus gebruikt worden om een inschatting te maken tot hoe ver een vrijkomende stof nog een gevaar kan opleveren, zowel qua toxiciteit als ontvlambaarheid (explosiegevaar).

2.4 Grenswaarden

Om te bepalen of een voor de gezondheid gevaarlijke concentratie ontstaat, kan er getoetst worden aan grenswaarden van de betreffende stof. Er zijn verschillende soorten grenswaarden voor verschillende situaties. Een grof onderscheid kan gemaakt worden tussen de grenswaarden voor op de werkplek (Arbowetgeving) en interventiewaarden in geval van incidenten en calamiteiten.

2.4.1 Grenswaarden (Arbowetgeving)

In situaties waarbij personen blootgesteld kunnen worden aan bepaalde stoffen voor langere tijd, wordt vaak gebruikt gemaakt van **tijd-gewogen-gemiddelden** (TGG). In Nederland worden deze grenswaarden vaak aangegeven als TGG en een tijdnotatie. Deze TGG waarden zijn van toepassing bij blootstelling aan gevaarlijke stoffen tijdens het dagelijks werk. In het verleden waren deze waarden bekend als de MAC-waarde van een stof.

De **TGG-8h** geeft de maximale gemiddelde concentratie aan waarin iemand een dag (8 uur) mag werken. Binnen deze periode van 8 uur kunnen concentratieniveaus voorkomen die hoger zijn dan de grenswaarde. Deze moeten dan echter worden gecompenseerd door lagere waarden zodat het gemiddelde over 8 uur niet wordt overschreden. Deze grenswaarde wordt ook wel eens aangegeven met TWA (Time Weighted Average).

Daarnaast is er vaak een **TGG-15min** bepaald, ook wel STEL (Short Term Exposure Limit). Deze grenswaarde is bedoeld voor korte piekblootstellingen aan gevaarlijke stoffen. In sommige landen is vastgesteld dat men 4 keer per dag mag worden blootgesteld aan stoffen met een concentratie tot de STEL-waarde (in Nederland is deze regel niet van kracht). Tussen elke blootstelling moet minimaal een uur tussen de verhoogde blootstellingen zitten. Werken in een concentratie boven de TGG-15min of STEL is onacceptabel.

Voor sommige stoffen is een ceiling (plafond) waarde gedefinieerd. Deze ceilingwaarde mag nooit overschreden worden. Bij blootstellingen boven de ceilingwaarden kunnen onherstelbare gezondheidseffecten optreden.

Bij blootstellingen die beneden de TGG-grenswaarden blijven, zal een werknemer in principe geen gezondheidseffecten oplopen, gedurende een arbeidsperiode van veertig jaar.

Een grenswaarde geldt voor de blootstelling aan één stof. Bij blootstelling aan meerdere (schadelijke) stoffen met een soortgelijk effect op de gezondheid, wordt de additieregel toegepast (de som van de afzonderlijke concentraties, gedeeld door de afzonderlijke grenswaarde, moet kleiner zijn dan 1). Ook kan bij blootstelling aan meerdere stoffen het schadelijke effect versterkt of juist verzwakt worden. Daarnaast zijn grenswaarden van toepassing op gezonde personen die werk uitvoeren met een normale belasting. Bij zwaar werk, waarbij de ademhaling bijvoorbeeld versneld, kan een gevaarlijke

stof sneller opgenomen worden in het lichaam, in dit geval zou de grenswaarde wellicht omlaag moeten.

De mate van blootstelling kan getoetst worden door metingen op de werkplek uit te voeren. Hierbij is het belangrijk dat de metingen conform de NEN-EN 689 (Blootstelling op de werkplek) uitgevoerd worden.

2.4.2 Interventiewaarden

Naast grenswaarden die betrekking hebben op het dagelijks werken met gevaarlijke stoffen, bestaan er ook waarden die betrekking hebben op incidenten. Deze worden ook wel interventiewaarden genoemd. Het RIVM heeft voor een groot aantal stoffen een interventiewaarde bepaald. Deze zijn bepaald voor verschillende tijdsduren (10 min, 30 min, 1 uur, 2 uur, 4 uur en 8 uur). Deze waarden zijn voornamelijk van toepassing in geval van incidenten, bijvoorbeeld een lekkage. In de Chemiekaarten staan deze waarden vaak genoemd bij een blootstellingsduur van 1 uur.

Voorlichtingsrichtwaarde (VRW) - de luchtconcentratie die met grote waarschijnlijkheid door de blootgestelde bevolking als hinderlijk wordt waargenomen, of waarboven lichte gezondheidseffecten mogelijk zijn.

Alarmeringsgrenswaarde (AGW) - de 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.

Levensbedreigende waarde (LBW) - de luchtconcentratie waarboven mogelijk sterfte of levensbedreigende aandoeningen kunnen ontstaan.

Deze waarden zijn in lijn met de in de Verenigde Staten gebruikte Acute Exposure Guideline Level (AEGl) en Emergency Response Planning Guidelines (ERPG) waarden.

Soms wordt ook een **immediately dangerous to life or health (IDLH)** waarde genoemd. Boven deze waarde dient adembescherming gebruikt te worden.

Systemen om grenswaarden op te zoeken:

- Chemiekaarten
- [RIVM](#)
- [SER](#)
- [Reach](#) (EU)
- [GESTIS](#) (Duits)
- [CAMEO](#) (VS)
- [IDLH-database](#) (VS)

3 Praktische toepassing

3.1 Voorbeelden

Twee scenario's zijn uitgewerkt. Voorbeeld 1 betreft een lekkage van azijnzuuranhydride tijdens een lossing. Hierbij komt een grote hoeveelheid vrij in een buitenomgeving. In het voorbeeld wordt CHEF gebruikt en stap voor stap getoond hoe deze tool gebruikt kan worden om dit scenario te beoordelen.

Voorbeeld 2 betreft een geringe lekkage van aceton in een garage met minimale ventilatie. Ook hier wordt CHEF gebruikt om een beoordeling van het scenario te maken.

3.2 Discussie

De berekeningen geven een grove benadering van de werkelijkheid. De resultaten van dispersieberekeningen kunnen gebruikt worden om een idee te krijgen van hoe een scenario zich kan ontwikkelen. Zo worden in de berekeningen een aantal aannames gebruikt en wordt er vaak een worst case beschouwing gedaan. Dat wil bijvoorbeeld zeggen dat de berekende concentratie op een bepaalde afstand voornamelijk van toepassing is benedenwinds van de bron.

Veel gevaarlijke stoffen hebben een geurdrempel die aanzienlijk lager is dan de direct gevaarlijke concentraties (grenswaarden). Een (goed getraind) persoon zal al snel de locatie verlaten indien er een gevaarlijke stof geroken wordt. Er zijn echter ook stoffen die de reukzin langzaam aantasten, waardoor de stof niet meer of sterk verminderd door de neus gedetecteerd wordt. Hetzelfde geldt voor verkoudheid. Hierdoor kan het zijn dat het daadwerkelijke gevaar van bepaalde stoffen groter is dan men op geur doet vermoeden.

Een ander belangrijk aspect zijn de grenswaarden. Deze zijn meestal bepaald aan de hand van experimentele studies op dieren, maar in sommige gevallen ook met mensen. In Voorbeeld 1 wordt getoetst tegen een IDLH grenswaarde van 200 ppm. Deze waarde is gebaseerd op testen op dieren, maar erg conservatief omdat er geen data beschikbaar is voor de invloed van azijnzuuranhydride op mensen. Voorheen was de IDLH grenswaarde 1.000 ppm. Deze grenswaarde is ooit bepaald aan de hand van testen op ratten. Bij een blootstelling van 4 uur aan 2.000 ppm azijnzuuranhydride, overleden alle ratten binnen 14 dagen. Bij blootstellingen aan 1.000 ppm overleefden alle ratten de testen. Uiteindelijk is toch voor 1.000 ppm gekozen omdat 2.000 ppm ervaren wordt als te hoog. (Bron: <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/108247.html>).

In grenswaarden zitten vaak behoorlijk grote veiligheidsmarges. Veel grenswaarden zijn bijvoorbeeld gebaseerd op de LC01 (Lethal Concentration) waarde, bepaald aan de hand van dierstudies. Deze waarde is een inschatting waarbij 1 op de 100 mensen zal overlijden bij blootstelling aan deze concentratie (bij een bepaalde tijdsduur). Hier komt meestal nog onzekerheidsfactor overheen, bijvoorbeeld een factor 10.

De kans dat een persoon daadwerkelijk overlijdt na een blootstelling aan een waarde boven de Levensbedreigende waarde (LBW) of de immediately dangerous to life or health (IDLH) is mogelijk laag, maar absoluut niet uit te sluiten.

Bij langdurige en herhaaldelijke blootstellingen, bijvoorbeeld bij werken met gevaarlijke chemicaliën tijdens het dagelijks werk, wordt gewerkt met de tijd-gewogen-gemiddelden, zoals de TGG 8h en TGG-15 min. Voor kankerverwekkende leidt de Gezondheidsraad advieswaarden af voor een extra kans op kanker van 4 per 1000, respectievelijk 4 per 100 000, ten gevolge van voortdurende blootstelling aan de stof tijdens een arbeidsleven van 40 jaar.

Toch zijn al die veiligheidsmarges geen onzin. Bij het bepalen van een grenswaarde wordt uitgegaan van blootstelling aan één stof en van een gezonde populatie. Indien er meerdere stoffen vrijkomen, dan bestaat de mogelijkheid dat ze elkaars negatieve werking op de gezondheid versterken (synergisme). Tevens wordt een persoon tijdens het werk, maar ook daarbuiten (thuis, in het verkeer etc.), blootgesteld aan veel meer stoffen. Per scenario en per stof zal dus beoordeeld moeten worden welke grenswaarde het best te gebruiken is om een scenario te beoordelen.

Voorbeeld 1 - Lekkage azijnzuuranhydride tijdens lossen tankauto

Een tankauto levert 20 ton azijnzuuranhydride (AZA) aan een bedrijf. Hiervoor wordt de tankauto op de losinstallatie aangesloten middels een losslang (DN65). De lossing verloopt onder vrij verval vanuit de tankauto. De tank wordt bovenin belucht zodat de vloeistof zich niet in de tankauto kan 'ophangen'.

Een mogelijk gevaarlijk scenario is het losschieten of scheuren van de losslang tijdens de lossing. Hierbij zal de AZA ongecontroleerd kunnen uitstromen totdat de tankauto nagenoeg leeg is. Er zal een plas AZA gevormd worden. In dit voorbeeld bepalen we hoeveel AZA zal verdampen en tot welke concentraties dit in de lucht zal leiden.

Grenswaarden

AZA kent geen wettelijk bepaalde grenswaarden in Nederland. Er zijn wel verschillende grenswaarden voor AZA bepaald. Het RIVM heeft interventiewaarden bepaald bij verschillende blootstellingstijden. De Levensbedreigende waarde (10 minuten) is 290 mg/m³. In de Verenigde Staten wordt onder meer gewerkt met een ERPG-3 waarde van 100 ppm en een IDLH van 200 ppm.

In dit voorbeeld werken we met de IDLH van 200 ppm. Deze concentratie kan al snel gevaarlijk zijn voor een persoon die hieraan blootgesteld wordt. Een persoon betrokken bij een AZA lekkage zal al snel de locatie verlaten vanwege de irriterende geur.

Dispersiemodel

In dit voorbeeld zijn een aantal aannames gemaakt ten behoeve van de analyse.

- Buitentemperatuur 20°C
- Lekbak 50 m² (kan volledige inhoud tankauto bevatten)
- Hoogte tank tankauto 2 m
- Hoogte uitstroompunt 1 m

We maken gebruik van CHEF om te bepalen hoeveel AZA er zal verdampen en tot welke concentratie dit zal leiden in de lucht.

Airborne Quantity

Startpunt is het tabblad Airborne Quantity. Allereerst vullen we bij STEP 1 het type lekkage in. In dit geval kiezen we voor een Hole Size. We gaan ervan uit dat de losslang volledig losschiet of volledig scheurt. Hierbij zal het gat gelijk zijn aan de slangdiameter, DN65 (65mm). Bij STEP 2 vullen we de omvang van het gat in en tevens procesinformatie. De druk in de tankauto is atmosferisch. De vloeistof zal dus voornamelijk onder vrij verval uitstromen. Omdat het niet mogelijk is om 0 in te vullen als druk, is ervoor gekozen om een hele lage druk van 0,001 kPa in te vullen. Hierdoor wordt de drukfactor in de berekeningen verwaarloosbaar klein.

Clear Inputs

AIRBORNE QUANTITY INPUT INFORMATION

Required Inputs are Shaded "Yellow"

STEP 1 - Select Type of Release Hole Size

STEP 2 - Enter Required Release Information
Input Units may be changed - Input Values in "blue" will be converted to appropriate equation units

Release Inputs:	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Hole Size, d	65	mm	0,065	m
Coefficient C_d (typically Square Edged Hole)	Rounded Nozzle		1	dimensionless
Heat Input Rate, q				Kwatt
Specified Rate (at either specified Hole Size or Release Pressure)				Kg/sec

Process Inputs:	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Release Temperature, T	20	C	20	C
Release Pressure (gauge), $P_0 - P_A$	0,001	kPa	0,001	kPa gauge
Total Inventory (Leave Blank for 1 hour leak)	20000	Kg	20000	Kg

In STEP 3 worden alle chemische eigenschappen ingevuld. Indien de stof al in CHEF aanwezig is, dan is het voldoende om de betreffende stof te selecteren. De gegevens zullen dan automatisch ingevuld worden. Voor stoffen die niet standaard aanwezig zijn in CHEF, of om bepaalde eigenschappen te corrigeren kunnen de gegevens ook handmatig ingevuld worden. De meeste parameters zijn afhankelijk van de temperatuur en worden automatisch bepaald voor de bij STEP 2 ingevulde temperatuur.

STEP 3 - Enter Chemical Properties (or Select Chemical Name from Pic List)

Chemical Name	Acetic Anhydride	Cas No. 108-24-7
----------------------	---	---------------------

(Leave Input Value Blank to accept Chemical Data Table Values)

	Data Table Value	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Physical State	Liquid			Liquid	
Molecular Weight, Mw	102,1			102,1	
Normal Boiling Point, T_B	138,6			138,6	C

Liquid Properties at Release Temperature:

Vapor Pressure, P^{sat}	0,5			0,5	kPa absolute
Liquid Density, ρ_L	1078			1078	Kg/cu m
Liquid Heat Capacity, C_S	1,513			1,513	Kjoule/Kg C
Heat of Vaporation, ΔH_V	459,6			459,6	Kjoule/Kg

Gezondheidseffecten door verdamping van (gevaarlijke) vloeistoffen

In STEP 4 vullen we de locatie in (binnen of buiten) en kunnen we aangeven of er bijvoorbeeld een dijk (of lekbak) aanwezig is om vloeistof op te vangen. Hier kunnen we aangeven dat de lekbak 50 m² is. Er is tevens aangegeven dat de vloeistofhoogte in de tankauto zo'n 2 meter is en dat de uitstroom op 1 meter hoogte plaatsvindt.

Voor een lekkage binnen wordt gerekend met een windsnelheid van 0,1 m/s. Voor een lekkage buiten wordt gebruik gemaakt van een windsnelheid van 3 m/s.

STEP 4 - Enter Equipment and Plant Layout Information				
	<u>Input Value</u>	<u>Input Units</u>	<u>Equation Input</u>	<u>Equation Units</u>
Equipment Location	Outdoor		<i>(Assumed Outdoor if Blank)</i>	
Equipment Volume, V _{Equip}				cu m
Estimated Contained Mass <i>(for Reference if volume and density entered)</i>				Kg
Liquid Height within Equipment, h'	2	m	2	m
Diked Area <i>(Leave Blank if No Dike)</i>	50		50	sq m
Leak Elevation above Surface, h	1		1	m

Aan de hand van de ingevulde gegevens heeft CHEF berekend dat er een uitstroom van 24,2 kg/sec AZA zal plaatsvinden. Deze hoeveelheid is voornamelijk gebaseerd op een gat van 65mm en de statische vloeistofhoogte van 2 meter in de tank.

ESTIMATED LIQUID RELEASE RATE				
<i>Hole Size - Subcooled Liquid (equation 12):</i>				
$L = 1.2 c_d d^2 \{ \rho_L [1000 (P_0 - P_A) + 9.8 \rho_L h'] \}^{1/2}$ <i>Bernoulli equation</i>				
$L = 1.2 (1) (0,065)^2 \{ (1078) [[1000 (0,001) + 9.8 (1078) (2)] \}^{1/2} =$				
L =	24,2	Kg/sec	- or -	3190 lb/min
1 hr Release =	20000	Kg	- or -	44000 lb

Vanuit de chemische eigenschappen en de heersende omstandigheden is vervolgens bepaald hoeveel AZA er verdampt (Evaporation rate). Hierbij wordt eerst bepaald hoe groot de plas met vloeistof zal worden. Indien er een dijk of lekbak aanwezig is, dan zal deze de vorming van een plas enigszins beperken. In dit geval wordt de grootte van de plas beperkt op 50 m² (oppervlak lekbak). Zonder een dijk of opvang zal de plas zo'n 1800 m² groot worden. Dit kan bepaald worden door in STEP 4 de Diked Area leeg te laten.

Vanuit de verdampingssnelheid en de grootte van de plas wordt vervolgens bepaald dat Airborne Quantity 0,012 kg/s is. Hierbij zijn de factoren voor flashing en aerosolvorming nagenoeg verwaarloosbaar.

LIQUID RELEASE - ESTIMATED POOL EVAPORATION

Estimated Pool Temperature = **20** C (293,15 K)
 Vapor Pressure at Pool Temp, P^{sat} = **0,500** kPa
 Assumed Wind Speed (Outdoor Location) = 3 m/sec
(may be conservative as does not account for evaporative cooling)

Evaporation Rate (equation 35), $m_p = 0.0021 Mw^{2/3} u^{0.78} P^{sat} / T_p$
 $0.0021 (102,1)^{2/3} (3)^{0.78} (0,5) / (273,15 + 20) =$ **0,000185** Kg/sec m²

Release Duration, $t_L = \text{Inventory} / L = 20000 / 24,2 =$ **826,45** sec

Estimated Liquid Rate to Pool, $L' = L (1 - F_v) (1 - F_D) =$
 $24,2 (1 - 0,000001) (1 - 0,0001) =$ **24,1976** Kg/sec

Estimated Pool Area (equation 33), $A_p = L' / [\rho_L / (100 t_L) + m_p / 2] =$
 $24,1976 / [1078 / \{ 100 (826,45) \} + 0,000185 / 2] =$ **50** m²
 limited to dike area

Pool Evaporation = $m_p A_p = (0,000185) (50) =$ **0,01** Kg/sec

LIQUID RELEASE - ESTIMATED AIRBORNE QUANTITY

Liquid Release - Airborne Quantity = $L [F_v + F_D (1 - F_v)] + m_p A_p =$
 $24,2 [0 + 0,0001 (1 - 0)] + 0,01 =$ **0,0124** Kg/sec - or - **1,64** lb/min

Liquid Release - Airborne Quantity for Equipment Rupture
If Initial Vapor / Total Vapor or 2,02 kg / 37,98 kg < 0.01, Use Maximum Pool Evaporation Rate
 or Kg/sec - or - lb/min

1 hour Airborne Quantity = **37,98348** Kg - or - **83,6** lb
based on pool evaporation for 1 hour

Vapor Dispersions

Op het tabblad Vapor Dispersions kan er vervolgens bepaald worden hoe hoog de concentratie AZA dampen zal zijn op een bepaalde afstand vanaf de AZA lekkage.

Vul hiertoe bij STEP 1 de locatie en het type lekkage toe. Vervolgens kunnen we een concentratie invullen waarvan we willen weten op welke afstand deze bereikt wordt. Het is ook mogelijk om een afstand in te vullen om op die afstand te bepalen hoe hoog de concentratie wordt.

Als concentratie is hier de IDLH van 200 ppm gekozen. Blootstelling aan deze concentratie kan al voor serieuze gezondheidsklachten zorgen. Daarnaast is 5 meter ingevuld als Distance of interest om een idee te krijgen aan welke concentratie een operator of chauffeur blootgesteld kan worden indien deze op 5 meter afstand staat.

Clear Inputs

VAPOR DISPERSION INPUT INFORMATION

Required Inputs are Shaded "Yellow"

STEP 1 - Select Location, Type of Release, Concentration and Distance of Interest

Release Location (Assumed Outdoor if Blank) Outdoor

Type of Release (Assumed Vapor if Blank) Vapor

Use Averaging Time Correction for Flammable Release No if "Yes" dispersion concentration is approximately doubled

Input Units may be changed - Input Values in "blue" will be converted to appropriate equation units

	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Concentration of Interest	200	ppm	200	ppm
<small>Concentration of Interest for Hazard Analysis is typically 1/2 LFL, LFL, ER-2, ER-3 or LC₅₀</small>				
Outdoor Downwind Distance of Interest, X	5	m	5	m
<small>Distance of interest is typically to the property limit, to an unrestricted work area, or to an occupied building</small>				

In STEP 2 worden de stoffeigenschaften weer ingevuld.

STEP 2 - Enter Chemical Properties (or Select Chemical Name from Pic List)

Cas No.

Chemical Name Acetic Anhydride 108-24-7

	Data Table Value		
Lower Flammable Limit, LFL	2,7	vol %	}
ERPG-3 Concentration	200	ppm	
ERPG-2 Concentration	5	ppm	

For reference in determining concentration of interest

	Input Value		Equation Input
Vapor Molecular Weight, Mw	102,1	<small>Leave Blank to accept Chemical Data Table Mw</small>	102,1

In STEP 3 vullen we in hoeveel AZA er verdampt (Airborne Quantity). Deze is op het tabblad Airborne Quantity berekend.

STEP 3 - Enter Process Information

Process Inputs:	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Airborne Rate, AQ	0,0124		0,0124	Kg/sec
Release Temperature, T	20		20	C
Total Release Quantity, AQ _{Total} (Leave Blank if Unlimited)				Kg

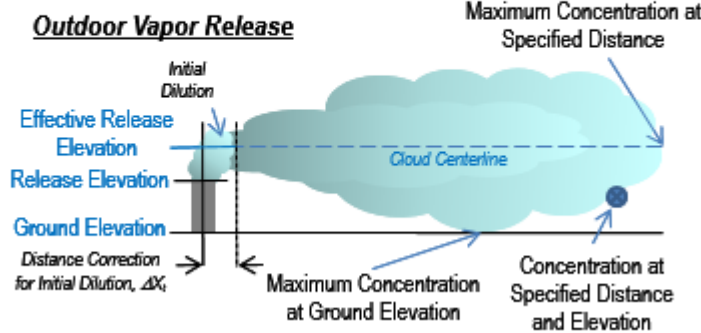
In STEP 4 wordt nog wat additionele informatie gevraagd met betrekking tot de locatie. Indien de lekkage in een binnen-omgeving zou plaats vinden, dan kan hier het volume en de ventilatiegraad van de betreffende ruimte ingevuld worden.

STEP 4 - Enter Equipment and Plant Layout Information

Equipment and Plant Layout Inputs:

	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Diameter of Hole or Discharge Piping, d_0 <i>The hole size for vapor release estimate or diameter of relief system discharge piping</i>	65	mm	0,065	m
Release Elevation, h <i>(Blank assumed at Ground)</i>				m
Release Direction <i>(Assumed Horizontal if Blank)</i>	Horizontal			
Enclosed Process Area Volume, V_{Bldg}				cu m
Enclosed Process Area Ventilation Rate		Air Changes/Hr		<i>(Assumed 1 if Blank)</i>

SIMPLE VAPOR DISPERSION for 3 m/sec Wind Speed, Class D Atm Stability, and Industrial Surface Roughness



Test for Plume versus Puff Model at Dispersion Conditions: (equation 50)

If $AQ > 0.04 \text{ Total } AQ^{2/3} \text{ } Mw^{1/3} \rightarrow \text{Instantaneous Model}$ for 3 m/sec D weather

No Total Release Quantity Entered, Assumed Continuous Dispersion

Continuous

Estimated Exposure Duration - Continuous Dispersion (Equation 51)

$$(0 \text{ Kg} / 0,01 \text{ Kg/sec}) = 3600,0 \text{ sec}$$

Maximum Downwind Distance to Concentration of Interest (equation 39)

$$\text{Continuous (equation 37): } X = 35000 [AQ(F) / (Mw u C_c)]^{0.5} - \Delta X_t$$

$$= 35000 [(0,0124)(1) / \{102,1(3)(200)\}]^{0.5} - 0,1 = 15 \text{ m}$$

Maximum Concentration at Downwind Distance of Interest for $X > \Delta X_t$

$$\text{Continuous (equation 40): } C_c = 1.2 \times 10^9 F AQ / [Mw u (X + \Delta X_t)^2]$$

$$= 1.2 \times 10^9 (1/F) [(0,0124) / [102,1(3)(5 + 0,1)^2]] = 1867,7 \text{ ppm}$$

Gezondheidseffecten door verdamping van (gevaarlijke) vloeistoffen

Uit de berekeningen blijkt dat de IDLH concentratie van 200 ppm tot ongeveer 15 meter afstand aanwezig kan zijn. Dit is de worst case concentratie waarbij iemand benedenwinds van de lekkage zou staan.

Op 5 meter afstand (benedenwinds) is de geschatte concentratie bijna 1.900 ppm.

Met CHEF kan heel gemakkelijk berekend worden wat het effect is van een lekbak. Dit kan bepaald worden door in onder Airborne Quantity onder STEP 4 bij de Diked Area een ander getal in te vullen. Wanneer er een lekbak van 100 m² aanwezig, dan zal de plas AZA zo'n 100 m² groot kunnen worden. Dit resulteert in een dampontwikkeling van 0,022 kg/s. De benedenwindse afstand tot de IDLH concentratie van 200 ppm wordt hierbij zo'n 21 meter. Op 5 meter afstand vanaf de bron zal de concentratie oplopen tot meer dan 3.000 ppm.

Explosiegebied

In de dispersieberekening is getoetst tegen de IDLH concentratie van 200 ppm. Het is ook mogelijk om te toetsen tegen de Lower Explosion Limit (LEL). Voor AZA is de LEL gelijk aan 2,7 vol%. Deze kunnen we bij STEP 1 van de Vapor Dispersions invullen. CHEF zal dit dan omrekenen naar een ppm-waarde.

	<u>Input Value</u>	<u>Input Units</u>	<u>Equation Input</u>	<u>Equation Units</u>
Concentration of Interest	2,7	vol %	27000	ppm

Concentration of Interest for Hazard Analysis is typically 1/2 LFL, LFL, ER-2, ER-3 or LC₅₀

Uit de berekening blijkt nu dat de afstand van het LEL gebied tot ongeveer 1 meter reikt. Daarbuiten zal de concentratie beneden LEL liggen.

Maximum Downwind Distance to Concentration of Interest (equation 39)

Continuous (equation 37): $X = 35000 [AQ (F) / (Mw u C_c)]^{0.5} - \Delta X_t$

$= 35000 [(0,0124) (1) / \{ 102,1 (3) (27000) \}]^{0.5} - 0,1 = 1 \text{ m}$

Voorbeeld 2 – Jerrycan aceton loopt leeg in de garage

In een garage aan huis wordt gewerkt met aceton. Tijdens de werkzaamheden valt een jerrycan met aceton op de vloer en stroomt zo'n 10 liter aceton over de vloer.

In dit voorbeeld bepalen we hoeveel aceton zal verdampen en tot welke concentraties dit in de lucht zal leiden.

Grenswaarden

Aceton heeft een wettelijke grenswaarde van 1.210 mg/m³ (TGG 8h) en 2.420 mg/m³ (TGG 15 min). Ten behoeve van incidentopvolging heeft het RIVM een aantal interventiewaarden opgesteld.

Interventiewaarden		10 min.	30 min.	1 uur	2 uur	4 uur	8 uur
Voorlichtingsrichtwaarden	VRW (mg/m ³)	480	480	480	480	480	480
Alarmeringsgrenswaarden	AGW (mg/m ³)	22.000*	12.000*	7.800*	5.200*	3.500	2.300
Levensbedreigende	LBW (mg/m ³)	40.000**	21.000*	14.000*	9.200*	6.100*	4.100
Datum vaststelling: 13-05-2009				1 mg/m ³ = 0,414 ppm; 1 ppm = 2,42 mg/m ³			

Dispersiemodel

In dit voorbeeld zijn een aantal aannames gemaakt ten behoeve van de analyse.

- Temperatuur garage 20°C
- Volume garage 50 m³
- Luchtverversing garage 1x per uur

We maken gebruik van CHEF om te bepalen hoeveel aceton er zal verdampen en tot welke concentratie dit zal leiden in de garage.

Airborne Quantity

Startpunt is het tabblad Airborne Quantity. Allereerst vullen we bij STEP 1 het type lekkage in. In dit geval kiezen we voor een Equipment Rupture, de jerrycan loopt in één keer over de vloer.

STEP 1 - Select Type of Release	Equipment Rupture
--	--------------------------

Bij STEP 2 vullen we enkel de temperatuur in en de hoeveelheid vloeistof dat over de vloer stroomt. 10 liter aceton weegt 7,8 kg.

Process Inputs:	<u>Input Value</u>	<u>Input Units</u>	<u>Equation Input</u>	<u>Equation Units</u>
Release Temperature, T	20		20	C
Release Pressure (gauge), P ₀ - P _A				kPa gauge
Total Inventory <i>(Leave Blank for 1 hour leak)</i> <i>Inventory Must be Entered for Equipment Rupture</i>	7,8	Kg	7,8	Kg

In STEP 3 worden alle chemische eigenschappen ingevuld. Hier kiezen we voor aceton.

STEP 3 - Enter Chemical Properties (or Select Chemical Name from Pic List)

Cas No.

Chemical Name	Acetone	67-64-1
----------------------	----------------	---------

(Leave Input Value Blank to accept Chemical Data Table Values)

	<u>Data Table Value</u>	<u>Input Value</u>	<u>Input Units</u>	<u>Equation Input</u>	<u>Equation Units</u>
Physical State	Liquid			Liquid	
Molecular Weight, Mw	58,1			58,1	
Normal Boiling Point, T _B	56			56	C
Liquid Properties at Release Temperature :					
Vapor Pressure, P ^{sat}	24,7			24,7	kPa absolute
Liquid Density, ρ _L	784,4			784,4	Kg/cu m
Liquid Heat Capacity, C _S	2,193			2,193	Kjoule/Kg C
Heat of Vaporation, ΔH _V	541,9			541,9	Kjoule/Kg

In STEP 4 vullen we als locatie Indoor in. Voor een lekkage binnen wordt dan gerekend met een windsnelheid van 0,1 m/s.

STEP 4 - Enter Equipment and Plant Layout Information

	<u>Input Value</u>	<u>Input Units</u>	<u>Equation Input</u>	<u>Equation Units</u>
Equipment Location	Indoor		(Assumed Outdoor if Blank)	
Equipment Volume, V _{Equip}				cu m
Estimated Contained Mass <small>(for Reference if volume and density entered)</small>				Kg
Liquid Height within Equipment, h'				m
Diked Area <small>(Leave Blank if No Dike)</small>			No Dike	sq m
Leak Elevation above Surface, h			1	m

Vanuit de verdampingssnelheid en de grootte van de plas wordt vervolgens bepaald dat Airborne Quantity 0,00044 kg/s is. Hierbij zijn de factoren voor flashing en aerosolvorming nagenoeg verwaarloosbaar. Met deze waarde kan vervolgens de dispersieberekening gedaan worden.

LIQUID RELEASE - ESTIMATED POOL EVAPORATION		
Estimated Pool Temperature =	20	C (293,15 K)
Vapor Pressure at Pool Temp, P ^{sat} =	24,700	kPa
Assumed Wind Speed (Indoor Location) =	0,1	m/sec
<i>(may be conservative as does not account for evaporative cooling)</i>		
Evaporation Rate (equation 35), m _p = 0.0021 Mw ^{2/3} u ^{0.78} P ^{sat} / T _p		
0.0021 (58,1) ^{2/3} (0,1) ^{0.78} (24,7) / (273.15 + 20) =	0,000441	Kg/sec m ²
Release Duration, t _L = Inventory / L = 7,8 / 0 =		sec
Estimated Liquid Rate to Pool, L' = L (1 - F _v) (1 - F _D) =		
0 (1 - 0,000001) (1 - 0,0011) =		Kg/sec
Estimated Pool Area (equation 33), A _p = L' / [ρ _L / (100 t _L) + m _p / 2] =		
7,8 (0,000001 + (1 - 0,000001) 0,0011) 100 / 784,4 =	1	m ²
Pool Evaporation = m _p A _p = (0,000441) (1) =	0,00044	Kg/sec
limited to pool fill rate		

Vapor Dispersions

Op het tabblad Vapor Dispersions kan er vervolgens bepaald worden hoe hoog de concentratie aceton zal zijn worden in de garage.

VAPOR DISPERSION INPUT INFORMATION		
<i>Required Inputs are Shaded "Yellow"</i>		
STEP 1 - Select Location, Type of Release, Concentration and Distance of Interest		
Release Location <i>(Assumed Outdoor if Blank)</i>	Indoor	
Type of Release <i>(Assumed Vapor if Blank)</i>	Vapor	
Use Averaging Time Correction for Flammable Release		<i>If "Yes" dispersion concentration is approximately doubled</i>

In STEP 2 worden de stoffeigenschappen weer ingevuld.

STEP 2 - Enter Chemical Properties (or Select Chemical Name from Pic List)

Chemical Name	Acetone		Cas No.	67-64-1
Lower Flammable Limit, LFL	3,6	vol %	For reference in determining concentration of interest	
ERPG-3 Concentration	57000	ppm		
ERPG-2 Concentration	32000	ppm		
Vapor Molecular Weight, Mw	58,1		Equation Input	58,1

Input Value Leave Blank to accept Chemical Data Table Mw

In STEP 3 vullen we in hoeveel aceton er verdampt (Airborne Quantity). Deze is op het tabblad Airborne Quantity berekend.

STEP 3 - Enter Process Information

Process Inputs:	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Airborne Rate, AQ	0,00044		0,0004	Kg/sec
Release Temperature, T	20		20	C
Total Release Quantity, AQ _{Total} (Leave Blank if Unlimited)				Kg

In STEP 4 wordt nog wat additionele informatie gevraagd met betrekking tot de locatie. Hier geven we aan dat de garage een volume heeft van 50 m³ en de ventilatiegraad 1x per uur is.

STEP 4 - Enter Equipment and Plant Layout Information

Equipment and Plant Layout Inputs:	Input Value	Input Units	Equation Input	Equation Units
Diameter of Hole or Discharge Piping, d ₀ <i>The hole size for vapor release estimate or diameter of relief system discharge piping</i>				m
Release Elevation, h (Blank assumed at Ground)				m
Release Direction (Assumed Horizontal if Blank)				
Enclosed Process Area Volume, V _{Bldg}	50		50	cu m
Enclosed Process Area Ventilation Rate	1	Air Changes/Hr (Assumed 1 if Blank)		

Uit de berekeningen blijkt dat de concentratie kan oplopen tot bijna 12.000 ppm (~29.000 mg/m³). Hierbij wordt aangenomen dat de verdamping door blijft gaan en er niet direct ingegrepen wordt.

CONCENTRATION FOR RELEASE WITHIN ENCLOSED PROCESS AREA

Check Limit for Total Release Divided by Enclosed Volume (equation 57)

$$C_{Limit} = 2.45 \times 10^7 (Total\ AQ) / [Mw (V_B)] = 5 \times 10^7 (1,44) / [58,1 (50)] = \mathbf{12144,6\ ppm}$$

"Steady State" Concentration within Enclosed Process Area (equation 56)

$$C_{Indoor} = 8.8 \times 10^{10} (AQ / Mw) / (VR V_B + 88020 AQ / Mw) = \\ 8.8 \times 10^{10} (0,0004 / 58,1) / [1 (50) + 88020 (0,0004) / 58,1] = \mathbf{11971,9\ ppm}$$

De berekende waarde, 29.000 mg/m³, ligt ergens tussen de Levensbedreigende Waarde (LBW) van 10 en 30 minuten in. Dit betekent dat vrijgekomen aceton wel degelijk een gevaar kan vormen voor een eventueel aanwezige persoon.

Waarschijnlijk is het in dit voorbeeld het verstandigst om de deur(en) open te zetten en de lucht in de garage zoveel mogelijk te verversen. Wanneer we bij STEP 4 een ventilatiegraad van 4 invullen, dan verlaagd de concentratie naar zo'n 3.000 ppm (~7.300 mg/m³). Dit is nog steeds aanzienlijk hoog, maar zal niet direct levensbedreigend zijn.

"Steady State" Concentration within Enclosed Process Area (equation 56)

$$C_{Indoor} = 8.8 \times 10^{10} (AQ / Mw) / (VR V_B + 88020 AQ / Mw) = \\ 8.8 \times 10^{10} (0,0004 / 58,1) / [4 (50) + 88020 (0,0004) / 58,1] = \mathbf{3020,1\ ppm}$$

In geval van een dergelijke lekkage is het waarschijnlijk goed om de plas aceton op een gecontroleerde manier te laten verdampen in een goed geventileerde omgeving (deuren open).