

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 610066003

**Studie naar de gevormde hoeveelheid stikstofdioxiden
bij brand in opslagen van chemicaliën of
bestrijdingsmiddelen**

G.M.H. Laheij

december, 1995

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het Directoraat-Generaal Milieubeheer, Directie Stoffen, Veiligheid en Straling van het Ministerie van VROM onder projectnummer 610066.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. Postbus 1, 3720 BA Bilthoven.
Telefoon +30-2749111, Telefax +30-2742971

VERZENDLIJST

- 1 - 15 Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie Stoffen, Veiligheid en Straling
- 16 plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 17 Depot van Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 18 Directie RIVM
- 19 Directeur Sector Stoffen en Risico's (VI)
- 20 Hoofd van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 21 Hoofd van de afdeling Modellen en Processen van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 22 Auteur
- 23 Hoofd afdeling Voorlichting & Public Relations
- 24 Bureau Rapportenregistratie
- 25 - 26 Bibliotheek RIVM
- 27 - 32 Reserve-exemplaren voor het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 33 - 53 Reserve-exemplaren ten behoeve van Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
INHOUDSOPGAVE	3
SUMMARY	4
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	6
2 GEVONDEN OMZETTINGSPERCENTAGES	7
2.1 Methylparathion	7
2.2 Ammoniumnitraat	7
2.3 Dimethoat	8
2.4 Toluëen-2,4-diisocyaan- en hexamethyleendiamine	9
2.5 Azinphosmethyl, nylon, 1,2-ethaandiamine, aminotriazol en dichlobenil	10
3 OVERIGE INFORMATIE	11
4 CONCLUSIE	13
REFERENTIES	16
BIJLAGE 1 DOORGENOMEN LITERATUUR	19

SUMMARY

For the risk-analysis methodology CPR-15/2, a literature survey has been performed in which the amount of nitrogen converted into nitrogen oxides as a result of a warehouse fire is examined. Nitrogen dioxide is with hydrogen cyanide mainly responsible for the toxic hazards of warehouse fires.

The starting-point for the survey is a literature list compiled by members of the 'Technisch Knelpuntenoverleg (TKO)'.

According to the literature examined conversion percentages of nitrogen into nitrogen oxides are mainly determined using micro scale experiments under different circumstances. Chemicals and pesticides for which conversion percentages have been determined are parathion-methyl, ammonium nitrate, dimethoate, toluene-2,4-diisocyanate, hexamethylene diamine, azinphos-methyl, nylon, 1,2-ethanediamine, aminotriazol and dichlobenil.

Especially the DIN 53 436 method is suitable for the determination of the conversion percentages for different chemicals.

In the conclusive remarks, some possible conversion percentages to be used in the risk-analysis methodology CPR-15/2 are given.

SAMENVATTING

Voor de "risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven" is een literatuurstudie uitgevoerd naar de hoeveelheid gevormde stikstofoxiden bij de verbranding van chemicaliën en/of bestrijdingsmiddelen. Vooral stikstofdioxide en waterstofcyanide zijn verantwoordelijk voor de resulterende risico's. Het uitgangspunt voor deze studie is de literatuurlijst die is voorgesteld door de leden van het Technisch Knelpuntenoverleg (TKO).

Uit de onderzochte literatuur blijkt dat omzettingspercentages van stikstof in stikstofoxiden voornamelijk door middel van experimenten op microschaal zijn bepaald waarbij enkele grammen stof onder verschillende omstandigheden worden verbrand.

Stoffen waarvoor in de onderzochte literatuur omzettingspercentages zijn gevonden, zijn methylparathion, ammoniumnitraat, dimethoat, toluen-2,4-diisocynaat, hexamethyleen diamine, azinphosmethyl, nylon, 1,2-ethaandiamine, aminotriazol en dichlobenil.

Met name de DIN 53 436 methode blijkt geschikt voor het bepalen van omzettingspercentages voor verschillende stoffen.

In de conclusies worden enige omzettingspercentages gegeven die mogelijk in de "risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven" gehanteerd kunnen worden.

1 INLEIDING

Voor de "risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven" is een literatuurstudie uitgevoerd naar de hoeveelheid gevormde verbrandingsproducten, met name stikstofoxiden, bij de verbranding van chemicaliën en/of bestrijdingsmiddelen.

In de versie van juni 1994 van de "risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven" [Mo94] wordt voor een heterogene chemicaliënopslag, conform het Schadeboek [TNO89], uitgegaan van 100% omzetting in NO_2 van het in de bestrijdingsmiddelen aanwezige stikstof. Voor deze conservatieve benadering wordt gekozen in verband met de onzekerheden die bestaan ten aanzien van brandwerendheid van het gebouw, brandsnelheid en brand-uitbreiding alsmede de onzekerheid in de vorming van andere, niet in de beschouwing betrokken, omzettingsproducten. Voor een mono-opslag, mono-opslag in één vak en de opslag van alleen stikstofhoudende chemicaliën wordt verondersteld dat de onzekerheden minder groot zijn en er uitgegaan kan worden van een omzettingspercentage van 20%.

In het Technisch Knelpuntenoverleg (TKO) is geen consensus verkregen ten aanzien van de voorgestelde omzettingspercentages. Voor dit onderdeel is daarom een nader literatuuronderzoek aanbevolen waarbij recente informatie wordt geëvalueerd.

In het voorliggende rapport wordt verslag gedaan van genoemde literatuurstudie. Uitgangspunt is de literatuurlijst die is voorgesteld door de leden van het TKO. In bijlage 1 is een overzicht gegeven van de informatie die in de betreffende referenties wordt gegeven. Voornamelijk is gekeken naar experimenteel vastgestelde hoeveelheden stikstofoxiden die ontstaan bij het verbranden van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen. De hoeveelheid gevormd ammoniak (NH_3), waterstofcyanide (HCN) en onverbrand produkt en de invloed van de temperatuur en de hoeveelheid aanwezige zuurstof is in de beschouwing meegenomen.

De onzekerheden in de brandsnelheid, branduitbreiding en brandwerendheid van het gebouw worden in deze rapportage niet gekwantificeerd.

2 GEVONDEN OMZETTINGSPERCENTAGES

Voor methylparathion [Ch94, Sm92, Ba91], ammoniumnitraat [Ch93, Sm92, Ba93], dimethoaat [Ch94, Sm92], azinphosmethyl [Sm92], nylon [Sm92], 1,2-ethaandiamine [Ba93], toluen-2,4-diisocyaan [Ba93, Ma93], hexamethyleendiamine [Ma93], aminotriazol [IV93] en dichlobenil [Ba91] worden in de onderzochte literatuur experimenteel vastgestelde hoeveelheden verbrandingsprodukten gegeven. De gevonden waarden worden per stof gegeven. Bijlage 1 geeft de resultaten per referentie weer.

2.1 Methylparathion

Voor methylparathion $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSOC}_6\text{H}_4\text{NO}_2]$ worden in [Ch94], [Sm92] en [Ba91] experimenteel vastgestelde omzettingspercentages voor stikstof in stikstofoxiden gegeven voor verschillende temperaturen (tabel 2.1). De maximale omzetting bedraagt 20% en de resultaten van de verschillende onderzoeken liggen in dezelfde orde van grootte voor de verschillende temperaturen. In [Ba91] wordt ook het omzettingspercentages naar HCN gegeven (1%). In [Mi92] wordt bij een cone calorimeter experiment een omzettingspercentage van 28% $\text{N} \rightarrow \text{HCN}$ gevonden.

Tabel 2.1 Omzettingspercentage N naar NO_x voor methylparathion

T °C	% N \rightarrow NO_x		
	[Ch94]	[Sm92]	[Ba91]
500	5	0	2*
700	10	15	ng
900	5	20	ng

* Temperatuur < 700°C
ng: niet gemeten

Een mogelijke verklaring [Sm92] voor de relatief hoge omzetting van het gebonden stikstof in parathion in NO_x ten opzichte van de overig onderzochte bestrijdingsmiddelen is het feit dat het stikstof als nitro-groep is gebonden. De beschouwde literatuur geeft verder geen aanwijzingen voor het verband tussen de manier waarop het stikstof gebonden is en de gevormde hoeveelheid NO_x .

2.2 Ammoniumnitraat

Voor ammoniumnitraat $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ worden in [Ch93], [Sm92] en [Ba93] experimenteel

vastgestelde omzettingspercentages voor stikstof in stikstofdioxiden gegeven voor verschillende temperaturen (tabel 2.2). De maximale omzetting bedraagt 34%. Het omzettingspercentage naar stikstofdioxide lijkt afhankelijk van de temperatuur (bij lagere temperaturen wordt een geringere omzetting naar NO_x gevonden). De spreiding in de resultaten tussen de verschillende referenties is groot (bij 500°C worden omzettingspercentages van 4-31% gevonden waarbij dezelfde meetstandaard is toegepast, DIN 53 436). Indien ook de verbrandingsproducten NH_3 en N_2O in ogenschouw worden genomen, blijkt dat bij temperaturen van rond de 400-500°C ongeveer 96% van het stikstof wordt omgezet in NO_x , NH_3 of N_2O . Bij 300°C bedraagt het percentage onverbrand ammoniumnitraat dat vrijkomt 43% [Ch93].

Tabel 2.2 Omzettingspercentage N naar NO_x voor ammoniumnitraat.

T °C	% N → NO_x (% N → $\text{NO}_x + \text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O}$)		
	[Ch93]	[Sm92]	[Ba93]
300	20 (57)	ng	ng
400	27 (96)	ng	ng
500	31 (96)	4	14 (22)*
700	32 (60)	18	ng
900	34 (50)	20	ng

* Temperatuur (gemiddeld) < 600°C

ng: niet gemeten

In [Mi92] wordt in cone calorimeterexperimenten (50 kW m⁻², 21% O₂) een omzettingspercentage van 1% gevonden.

Aangenomen mag worden dat het gevormde NH_3 en N_2O geen significante bijdrage aan het risico leveren. LC₅₀ waarden voor ratten (4 uur) ondersteunen deze aanname (NO_2 ; 80ppm [TNO89], NH_3 ; 2000 ppm [TNO89] en N_2O ; 1068 mg m⁻³ (≈ 520 ppm) [Sa92]).

2.3 Dimethoaat

Experimenteel vastgestelde omzettingspercentages voor het stikstof in dimethoaat [(CH₃O)₂PSSCH₂CONHCH₃] worden gegeven in [Sm92] (omzetting in stikstofdioxiden) en [Ch94] (omzetting in ammoniak), zie tabel 2.3.

Tabel 2.3 Omzettingspercentage N naar NO_x [Sm92] en NH₃ [Ch94] voor dimethoaat

<i>T</i> °C	% N → NO _x [Sm92]	% N → NH ₃ [Ch94]
500	0	ng
700	4-6	95
900	4-6	ng

ng: niet gemeten

In [Ch94] wordt geen NO_x gedetecteerd. De gevonden omzettingspercentages naar stikstofoxiden en ammoniak sluiten elkaar niet uit. In [Mi92] wordt bij een cone calorimeter experiment een omzettingspercentage naar HCN van 8% gevonden (voorlopig resultaat).

In [Ma93a] worden de resultaten van een brand op reële schaal gegeven waarbij 120 liter (400 gram per liter) dimethoaat oplossing wordt verbrand. De omzetting naar NO₂ en HCN bedraagt 4% respectievelijk 1,8%. Deze resultaten komen overeen met de in tabel 2.3 gepresenteerde resultaten. Het brandscenario wordt overigens niet omschreven.

2.4 Tolueen-2,4-diisocynaat en hexamethyleendiamine

Experimenteel vastgestelde omzettingspercentages voor het stikstof in tolueen-2,4-diisocynaat (TDI) [C₆H₃CH₃(NCO)₂] en hexamethyleendiamine (HMD) [NH₂(CH₂)₆NH₂] worden gegeven in [Ba93, Ma93], zie tabel 2.4.

Tabel 2.4 Omzettingspercentage N naar NO_x voor tolueen-2,4-diisocynaat (TDI) en hexamethyleendiamine (HMD).

% N → NO _x (%N→NO _x +HCN)	% N → NO _x (%N→NO _x +N ₂ O+NH ₃ +HCN)		
	TDI [Ba93]	TDI [Ma93]	HMD [Ma93]
3,8-6,4 (8-12,5)	0,9-2,4 (3,6-6,4)	0,3-2,4 (1,6-2,8)	1,5-3 (2-5,4)

De gevonden omzettingspercentages voor stikstof in stikstofoxiden voor TDI en HMD bij verschillende warmtefluxen (5-30 kW m⁻²) en zuurstofgehaltenes (15 en 20%) zijn laag waarbij de invloed van verschillende oxidatieve omstandigheden op de omzetting in

stikstofoxiden gering lijkt.

Het percentage overgebleven TDI bedraagt maximaal 0,75% (bij een plasbrand).

2.5 Azinphosmethyl, nylon, 1,2-ethaandiamine, aminotriazol en dichlobenil

In tabel 2.5 worden de experimenteel bepaalde omzettingspercentages gegeven voor azinphosmethyl $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSSCH}_2\text{N}_3\text{COC}_6\text{H}_4]$ [Sm92], nylon $[(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n]$ [Sm92], 1,2-ethaandiamine $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2]$ [Ba93], aminotriazol $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4]$ [IV93] en dichlobenil $[\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}]$ [Ba91].

Tabel 2.5 Omzettingspercentage N naar NO_x voor azinphosmethyl, nylon, 1,2-ethaandiamine, aminotriazol en dichlobenil.

$T, ^\circ\text{C}$	% N \rightarrow NO_x (% N \rightarrow NO_x+HCN)				
	Azinphos- methyl [Sm92]	Nylon, [Sm92]	1,2-ethaan- diamine [Ba93]	Aminotriazol [IV93]	Dichlobenil [Ba91]
500	0,2	0	2-4	0,009 (3,9)*	< 1,6 (5,4)
700	1	5	ng	ng	ng
900	1	6	ng	0,2	ng

ng: niet gemeten

*: $T=600^\circ\text{C}$

Het gevonden percentage onverbrand dichlobenil bedraagt 0,5%.

In [Ry92] worden voorlopige resultaten van het STEP-project besproken waarbij omzettingspercentages voor nylon bepaald zijn met behulp van calorimeter experimenten op reële schaal. De gevonden omzettingspercentages voor NO , NO_2 en HCN zijn respectievelijk 2,8; 0,4 en 0,7%. Dit is in overeenstemming met bovenstaande resultaten.

3 OVERIGE INFORMATIE

Naast de gevonden omzettingspercentages wordt in de bestudeerde literatuur weinig relevante informatie gegeven die de keuze van een omzettingspercentage van het gebonden stikstof naar stikstofoxiden kan onderbouwen. Wel wordt algemeen gesteld dat de gevonden omzettingspercentages onder de beschreven experimentele condities niet zomaar vertaald kunnen worden naar omzettingspercentages onder reële omstandigheden [o.a. Ch93, Sm92, Pu91]. In [Pu91] wordt aangegeven dat testen op relatief kleine schaal de complexe groei en de ontwikkeling tot een volledige brand niet kunnen beschrijven en daarom misleidende informatie kunnen geven. Als voorwaarde voor het gebruik van resultaten van testen op kleine schaal voor een gevarenanalyse wordt gesteld dat de condities van de test gelijk moeten zijn aan de condities die worden gemodelleerd. In ISO/Tc 92 [Pu91] worden verschillende brandcondities gegeven, zie tabel 3.1.

Tabel 3.1 Kwalificaties voor verschillende brandcondities [Pu91]

Fire	Oxygen %	ratio CO ₂ /CO	Temperature °C	Irradiance kW m ⁻²
1 Decomposition				
a) smouldering (self sustained)	21	-	< 100	-
b) Non-flaming (oxidative)	5 to 21	-	< 500	< 25
c) Non-flaming (pyrolytic)	<5	-	< 1000	-
2 Developing fire (flaming)	10 to 15	100-200	400 to 600	20 to 40
3 Fully developed (flaming)				
a) relatively low ventilation	1 to 5	< 10	600 to 900	40 to 70
b) relatively high ventilation	5 to 10	< 100	600 to 1200	50 to 150

Omdat de DIN 53 436 methode (bijlage 1) gericht is op de relatie tussen de experimentele en de werkelijke brandcondities wordt deze methode geschikt geacht om verbranding onder verschillende condities te bestuderen [Pu91]. Andere methoden zoals het gebruik van de cone calorimeter zijn alleen geschikt voor bepaalde brandcondities.

De verhouding NO/NO₂ in het gevormde NO_x blijkt geen vaste waarde te hebben. In

[Ch93] wordt aangegeven dat voor ammoniumnitraat bij 500°C 66% van het totale NO_x in de vorm NO₂ en 33% in de vorm van NO aanwezig is. In [Ry92] wordt 12,5% onder vorm van NO₂ en 87,5% in de vorm van NO gevonden.

Verdere mogelijk bruikbare informatie wordt gegeven in [Ba91a] waarin een procedure beschreven wordt voor het vergelijken van emissiefactoren voor verschillende stoffen. Deze procedure is afkomstig van de Office of Solid Waste en MITRE Corporation (bijlage 1).

4 CONCLUSIE

In de literatuur worden geen omzettingspercentages gegeven onder reële omstandigheden maar betreft het veelal omzettingspercentages die zijn bepaald onder laboratorium omstandigheden waarbij de omzetting van enkele grammen stof wordt bestudeerd. In [Pu91] wordt als voorwaarde voor het gebruiken van resultaten van testen op kleine schaal voor een gevarenanalyse gesteld dat de brandcondities van de test gelijk moeten zijn aan de brandcondities van het brandscenario dat wordt gemodelleerd. In ISO/Tc 92 [Pu91] worden kwalificaties voor de verschillende brandcondities gegeven, zie tabel 3.1. Verder wordt aangegeven dat met name de DIN 53 436 methode geschikt is voor het bestuderen van de verbranding onder verschillende condities [Pu91]. Deze meetmethode is toegepast in [Ch93, Ch94 en Sm92] voor het bepalen van de hoeveelheid gevormde toxische verbrandingsproducten. Voor de volledig ontwikkelde brand met een laag zuurstofgehalte zijn vrijwel geen experimenten uitgevoerd en daarmee ook geen literatuurwaarden voorhanden.

Praktische mogelijkheden om het omzettingspercentage $N \rightarrow NO_x$ voor de "risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven" te bepalen aan de hand van de experimenteel bepaalde omzettingspercentages zijn:

- 1 Voor alle stikstofhoudende chemicaliën of bestrijdingsmiddelen wordt hetzelfde omzettingspercentage gehanteerd. Indien wordt uitgegaan van een conservatieve benadering betekent dit dat de gevonden omzettingspercentages voor ammoniumnitraat worden gebruikt [Ch93]. Ammoniumnitraat behoort tot de stoffen die mogelijk in CPR-15/2 bedrijven worden opgeslagen. Het maximaal gevonden omzettingspercentage bedraagt hiervoor 35% $N \rightarrow NO_x$ (zie ook paragraaf 2.2). Voor de overige stoffen waarvoor in de onderzochte literatuur omzettingspercentages gevonden zijn, zal de totale toxiciteit van de verbrandingsgassen (NO_x , N_2O , HCN en NH_3) uitgedrukt in het omzettingspercentage $N \rightarrow NO_x$ niet groter zijn dan 35%.
- 2 Voor chemicaliën of bestrijdingsmiddelen waarvoor omzettingspercentages experimenteel zijn bepaald, wordt de meest conservatieve waarde zoals gevonden voor die stof genomen (tabel 4.1). Omdat de toxiciteit van HCN vergelijkbaar is met die van NO_2 [Sm92] is voor de stoffen azinphosmethyl, hexamethyleendiamine en toluen-2,4-diisocynaat, waarvoor in hetzelfde experiment zowel de omzetting naar NO_2 als HCN is bestudeerd, het omzettingspercentage naar HCN meegenomen in het omzettingspercentage naar NO_2 .
Voor de stoffen waarvoor in de literatuur geen omzettingspercentages zijn gevonden, wordt het omzettingspercentage zoals gevonden voor ammoniumnitraat genomen.
Deze optie heeft als nadeel dat in de bestudeerde literatuur met uitzondering van

ammoniumnitraat [Ch93], niet alle stikstofhoudende (organische) verbrandingsproducten worden gekwantificeerd. Het is mogelijk dat de bijdrage van verbrandingsproducten die een significante bijdrage kunnen leveren aan het risico niet wordt meegenomen.

Tabel 4.1 Omzettingspercentage stikstof in stikstofoxiden voor verschillende stoffen

	% N → NO _x
1,2-ethaandiamine	4
azinphosmethyl	5
hexamethyleendiamine	5,5
dichlobenil	5,5
nylon	6
dimethoaat	6
tolueen-2,4-diisocyaan	12,5
methylparathion	20
ammoniumnitraat en overige	35

- 3 Voor de chemicaliën of bestrijdingsmiddelen waarvoor omzettingspercentages experimenteel bepaald zijn wordt de meest conservatieve waarde zoals gevonden voor die stof genomen. Voor de overige stoffen kan mogelijk (dient nog nader uitgezocht te worden) het omzettingspercentage bepaald worden met behulp van de methode zoals beschreven in [Ba91a].

Emissiefactoren voor stof B zijn vergelijkbaar met die voor stof A indien:

- 1) de verbrandingswarmte van stof B groter of gelijk is aan die van stof A,
- 2) de verbrandingswarmte van de bestanddelen van stof B groter is dan die van stof A,
- 3) het gehalte chloor, stikstof, fosfaat, zwavel en as in stof B kleiner is dan het gehalte in stof A.

Als niet aan alle voorwaarden wordt voldaan, is het niet duidelijk voor welke stof de emissiefactoren het hoogst zijn [Ba91a]. In dat geval kan weer het omzettingspercentage zoals gevonden voor ammoniumnitraat worden gebruikt (35%).

Indien ervoor wordt gekozen de onzekerheden in de brandsnelheid, branduitbreiding en brandwerendheid van het gebouw niet mee te nemen in de waarde voor het omzettingspercentage van het gebonden stikstof in stikstofoxiden, is er in deze studie geen duidelijke reden gevonden om voor heterogene opslagen af te wijken van de waarden zoals hierboven

voorgesteld.

Opmerking:

In deze literatuurstudie is de omzetting van het stikstof naar NO_x in beschouwing genomen. De toxiciteit van met name chloor- of zwavelhoudende verbrandingsprodukten is niet in deze studie betrokken.

REFERENTIES

* Lijst TKO, in **vet** wordt het paginanummer gegeven waar de referentie wordt besproken in de bijlage.

- [At92]* Atkinson GT, Jagger SF, Kirk PG. The assessment of individual risk from fires in warehouse containing toxic materials. Health and Safety Executive. Buxton. UK. 1992. **19**
- [At92a]* Atkinson GT, Jagger SF. Exposure of organophosphorus pesticides to turbulent diffusion flames. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 5, 5. 1992. **19**
- [At93]* Atkinson GT, Jagger SF. Assessment of hazards from warehouse fires involving toxic materials. Health and Safety Executive. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993. **20**
- [Ba89]* Bartelds H. Toxic combustion products from pesticide fires, report 2: Review of small scale pesticide combustion test methods. TNO-report 89-145. 1989. **20**
- [Ba91]* Bartelds H, Kuipers G, Molag M. Toxic combustion products from pesticide fires, report 3: Experimental results of intermediate scale parathion, chlorfenvinphos, dichlobenil and 2,4-D fires. TNO-report 91-095. 1991. **21**
- [Ba91a]* Bartelds H. Toxic combustion products from pesticide fires, report 4: Scaling of pesticide fires. TNO-report 91-152. 1991. **22**
- [Ba93]* Bartelds H, Smit E, Molag M. Emissions from medium scale fires of chemicals. TNO Institute of environmental and energy Technology. TNO ref. nr. 93-161. Apeldoorn, Netherlands. 1993. **22**
- [Br93]* Breulet H. Cone calorimeter results from the MISTRAL project. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993. **23**
- [Ca91]* Carter DA. Dispersion of toxic combustion products from large scale fires. Risk analysis. 11. no 3. 1991. **23**
- [Ch93]* Christiansen V, Kakko R, Koivisto R. Environmental impact of a warehouse fire containing ammonium nitrate. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol 6, no 4. 1993. **23**
- [Ch94]* Christiansen V. Combustion of some pesticides and evaluation of the environmental impact. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol 7. No. 1. 1994. **24**
- [Da93]* Davie FM, Nolan PF. Combustion of chemical substances and the impact on the environment of the fire products. South Bank University, London. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993. **26**
- [Do93]* Dowling J, Robinson J, Crouch E. Sprinklers - The real story. FP 257 March 1993. **26**

- [Ge91]* Gerling groep. Brandstudie voor de VNCI. Gerling Consulting Group. Rapport nr. 1035/5293 NL. 1991. **26**
- [Gi88]* Gilbert C. Situation de crise objet d'étude, le nuage toxique de Nantes exemple d'une crise blanche. Préventique. 22. 1988. **27**
- [He92]* Hemmer, Cabelka, Schorr. Brandversuche zur beurteilung der Abbrandraten und Schadstoffkonzentrationen bei Pflanzenschutzmittellägern 5t. BASF Bericht 191.0727.1, Ludwigshafen, Mai 1992. **27**
- [IS93]* ISO. Toxicity testing of fire effluents. Part 5: Prediction of toxic effects of fire effluents. ISO/TR 9122-5:1993(E), Geneve, Switzerland, April 1993. **27**
- [IS94]* STEP MISTRAL 1 Avril 91 - Avril 94. ISSef Section Risques Incendies. BELGIQUE. 1994. **28**
- [IV93]* Industrieverband Agrar e.V.. Auswirkungen von Bränden in Pflanzenschutzmittellägern. IVA. 1993 **28**
- [Le93]* Leng D. Development of a methodology for the prediction of the formation of toxic species in warehouse fires. AEA. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993. **28**
- [Ma93]* Marlair G, Prager FH, Sand H. The behaviour of commercially important diisocyanates in fire conditions, Part 1: Toluene diisocyanate (TDI). Fire and Materials. vol 17. 91-102. 1993. **29**
- [Ma93a]* Marlair G, Cwiklinski C. Large scale testing in the ineris fire gallery. INERIS, F60550, Verneuil-en-Halatte, France **30**
- [Mi87]* Mills MT. Modeling the release and dispersion of toxic combustion products from chemical fires. In: International conference on vapor cloud modeling (Woodward J ed.) Cambridge, Massachusetts. 1987. **30**
- [Mi92]* Mikkola E, Kallonen R. Cone calorimeter combustion experiments. V.T.T. Fire Technology Laboratory, Finland. (Tussenrapportage STEP project)
- [Mo94] Molag M, Weger de D. Risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven. TNO-rapport 94-316. Apeldoorn. juni 1994.
- [Pr88]* Préfecture de Loire Atlantique. Incendie "Loiret et Haentjens 29 octobre 1987. 1988. **32**
- [Pu91]* Purser DA. The relationship of small scale toxicity test data to full scale fire hazard. Fire Research Station, UK 1991. **32**
- [Ry92]* Ryderman A, Dahlberg M, Månsson M, Blomqvist P. Large scale indoor combustion experiments. Swedish National Testing and Research Institute, Sweden. (Tussenrapportage STEP project) **33**
- [Sa92] Sax's dangerous properties of industrial materials. Lewis RJ. 8th edition. New York, Van Nostrand Reinhold. 1992.
- [Sm92]* Smith-Hansen L, Jørgensen KH. Combustion of chemical substances and the impact on the environment of the fire products, microscale experiments. Risø-R-651(EN). Roskilde. 1992. **33**
- [Sm94] Smith-Hansen L, Jørgensen KH. Combustion products from pesticides and other

- chemical substances determined by use of DIN 53 436. Fire Safety Journal. 23 1994.
- [TNO89] TNO. Methode voor het bepalen van mogelijke schade (Schadeboek). Commissie Preventie van Rampen door Gevaarlijke Stoffen, CPR 16. Directoraat-Generaal van de Arbeid (Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid. Voorburg. 1989.
- [UK92]* Universität Karlsruhe. Gutachten zu dem bericht 191.0727.1 der BASF über die vom 29.01 bis 31.01.1991 auf dem Werksgelände der BASF AG in Ludwigshafen durchgeführten Brandversuche zur Beurteilung der Abbrandraten bei Pflanzenschutzmittellägern < 5t. Universität Karlsruhe, 1992. 27
- [Zo93]* Zonato C, Vidili A, Pastorino R, Faveri DM. Plume rise of smoke coming from free burning fires. Journal of Hazardous Materials. 34. 1993. 35

BIJLAGE 1 DOORGENOMEN LITERATUUR

[At92] Atkinson GT, Jagger SF, Kirk PG. The assessment of individual risk from fires in warehouse containing toxic materials. Health and Safety Executive. 1992.

Soort gegevens:

Globale beschrijving van risico-analyse methodiek van Health and Safety Executive (UK) voor branden in opslagen. In de analyse wordt het effect van de ontstane verbrandingsprodukten niet meegenomen. Alleen de toxiciteit van het onverbrande produkt dat vrijkomt wordt in beschouwing genomen. Berekeningen voor een phoraat opslag (50.000 kg) geven een individueel risico van 10^{-6} /jaar op een afstand van 350 meter.

[At92a] Atkinson GT, Jagger SF. Exposure of organophosphorus pesticides to turbulent diffusion flames. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 5, 5. 1992.

Soort gegevens:

Experimenten op microschaal ("survival fraction" van 1 gram stof) bij verschillende plaatsen in de vlam en voor 2 systemen 3 kW en 30 kW.

Stoffen:

dichlorvos, chlofenvinphos, heptenophos en demeton-S-methyl.

Methode:

2 verbrandingsopstellingen, op verschillende plaatsen in de vlam worden samples genomen.

Resultaten:

Geen resultaten voor stikstof bevattende stoffen

Opmerkingen:

De volgende conclusies worden getrokken:

- 1 Significante verschillen in gedrag van de onderzochte fosfor houdende stoffen.
- 2 De "survival fraction" hangt sterk af van de grootte van de vlam en de plaats in de vlam.
- 3 Opbrengst wordt beïnvloed door de chemische structuur van de overige stoffen in de vlam.

- 4 Resultaten laten zien dat grotere vlammen niet leiden tot een efficiëntere verbranding. Dit heeft tot gevolg dat de omzettingspercentages bepaald in het laboratorium leiden tot een conservatieve waarde.
- 5 "Survival fractions" in niet goed geventileerde omgevingen zijn niet bekeken maar de auteurs vermoeden dat deze hoog zijn.

Conclusie:

Geen directe omzettingspercentages maar wel onzekere factoren worden beschreven.

[At93] Atkinson GT, Jagger SF. Assessment of hazards from warehouse fires involving toxic materials. Health and Safety Executive. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993.

Soort gegevens:

Beschrijving experimenten onder goed geventileerde verbranding en ventilatiegecontroleerde verbranding. Resultaten richten zich voornamelijk op het percentage onverbrand produkt en de omzetting in organische verbindingen. Geen direct bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x.

[Ba89] Bartelds H. Toxic combustion products from pesticide fires, report 2: Review of small scale pesticide combustion test methods. TNO-report 89-145. 1989.

Soort gegevens:

Informatie over laboratorium testmethoden (o.a. DIN 53 436, Tewarson en VCI)

Opmerkingen:

- DIN 53 436:
- o produktie van thermische ontledingsprodukten van vaste of vloeibare materialen in een luchtstroom
 - o bestaat uit een bewegende ringvormige buisoven op constante temperatuur
temperatuur: 200-600 °C
zuurstofconcentratie: instelbaar
reactietijd: tot 30 minuten
 - o kan gebruikt worden om het ontstaan van verbrandingsprodukten gedurende verschillende fasen van een brand te bestuderen.
 - o wordt veel voor toxiciteitstesten gebruikt.
- Tewarson:
- o bestaat uit 1) verbrander (quartz buis, 10 gram stof), 2) sample

gedeelte.

- o variërende omstandigheden (temperatuur, O₂ concentratie) kunnen meegenomen worden
- o reactietijd: enkele minuten
- o 'fire-like' systeem

- VCI-methode
- o temperatuur: 400-1100 °C
 - o zuurstofconcentratie: instelbaar
 - o reactietijd: 2-5 minuten

[Ba91] Bartelds H. Kuipers G, Molag M. Toxic combustion products from pesticide fires, report 3: Experimental results of intermediate scale parathion, chlorfenvinphos, dichlobenil and 2,4-D fires. TNO-report 91-095. 1991.

Soort gegevens:

Experimentele gegevens (verbrandingsnelheid 1 kg/h, lage temperaturen, onvolledige verbranding)

Stoffen:

parathion, dichlobenil

Methode:

Verbrandingsfaciliteit TNO, algemene naam voor gebruikte methode wordt niet gegeven. Verbrandingsnelheid (1 kg/h). Normale verbranding (met en zonder waterinjectie, pyrolyse), temperatuur < 700°C (geen volledige verbranding).

Resultaten:

Tabel 1 Omzettingspercentages N (%) in NO_x en HCN en origineel produkt voor parathion en dichlobenil

	NO _x	HCN	parathion/dichlobenil
parathion	1,2-2,4	0,7-1	0,08-0,4
dichlobenil	0,6-1,6	1,8-3,8	0,4-0,5

[Ba91a] Bartelds H. Toxic combustion products from pesticide fires, report 4: Scaling of pesticide fires. TNO-report 91-152. 1991.

Soort gegevens:

Schaling van gegevens naar andere stoffen en grotere of kleinere branden.

De Office of Solid Waste en MITRE Corporation geeft in een richtlijn voor het verkrijgen van een vergunning voor de verbranding van schadelijke stoffen de voorwaarden waaraan minimaal voldaan moet worden wil voor een stof overeenkomstige verbranding genomen worden. Emissiefactoren voor stof B zijn vergelijkbaar met die voor stof A indien:

- 1) de verbrandingswarmte van stof B groter is dan die van de stof A,
- 2) de verbrandingswarmte van de bestanddelen van stof B groter is dan die van de stof A,
- 3) het gehalte chloor, stikstof, fosfaat, zwavel en as van stof B lager is dan die van stof A.

Als niet aan alle voorwaarden wordt voldaan, is het niet duidelijk voor welke stof de emissiefactoren het hoogst zijn. In het rapport wordt voorgesteld voor stikstof dan een omzettingpercentage aan te nemen van 25% (hiervoor wordt geen duidelijke onderbouwing gegeven).

Verwijzingen naar overige literatuur:

Office of Solid Waste and MITRE Corporation. Guidance manual for hazardous waste incinerator permits. U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C.. 1992.

[Ba93] Bartelds H, Smit E, Molag M. Emissions from medium scale fires of chemicals. TNO Institute of environmental and energy Technology. TNO ref. nr. 93-161. Apeldoorn, Netherlands. 1993.

Soort gegevens:

Experimenten op mediumschaal (verbrandingsprodukten van enkele grammen stof) bij relatief lage temperaturen (gemiddeld < 600°C; max. < 800°C) (>20% O₂ in verbrandingsgassen).

Stoffen:

1,2-ethaandiamine (EDA) met xyleen (100/0, 75/25, 50/50), Tolueen-2,4-diisocynaat (TDI) met xyleen (100/0, 75/25, 50/50), 1,2-dichloorethaan, ammoniumnitraat (mix met kalksteen (7%) en dolomiet (16%, bitterkalk))

Methode:

Verbrandingseenheid waarbij de verbrandingsprodukten worden afgezogen en geanalyseerd.

Resultaten:**Tabel 2** Omzettingspercentage N→NO_x (%)

	1,2-ethaandiamine	Tolueen-2,4-diisocyaan	Ammoniumnitraat (mix)
NO _x	2-4	3,8-6,4	14
N ₂ O	0,05-2	3,3-4,1	7,3
NH ₃	0,03-0,09	0,3-0,5	0,05
HCN	<0,0123-1,35	0,6-1,5	<0,0141
Onverbrand	0,25-0,55	0,005-0,02	2

Toevoeging van het hoog calorische xyleen leidt tot een verlaagde volledigheid van de verbranding en een verhoging van de emissie van verbrandingsprodukten.

[Br93] Breulet H. Cone calorimeter results from the MISTRAL project. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993.

Soort gegevens:

Geen direct bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x.

[Ca91] Carter DA. Dispersion of toxic combustion products from large scale fires. Risk analysis. 11. no 3. 1991.

Soort gegevens:

Alleen berekeningswijze pluimstijging (geen toxische verbrandingsprodukten).
Vooralsnog niet bruikbaar voor deze studie omdat uitgegaan wordt van de aanloopfase van de brand waarbij geen pluimstijging verondersteld wordt.

[Ch93] Christiansen V, Kakko R, Koivisto R. Environmental impact of a warehouse fire containing ammonium nitrate. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol 6, no 4. 1993.

Soort gegevens:

Experimentele gegevens en gevolgen analyse waarbij de gegevens gebruikt worden voor berekening gevolgen in reële situatie.

Stoffen:

Ammoniumnitraat

Methode:

Verbrandingsoven volgens DIN 53 436 [Ba89], (300, 400, 500, 700 en 900°C, airflow 100 l/h). Zie ook [Sm92].

Resultaten:

Tabel 3 Opbrengst verbrandingsproducten (%) ammoniumnitraat voor verschillende temperaturen

T, °C	300	400	500	700	900
NO+NO ₂	20	27	31	32	34
NH ₃	27	34	27	4	-
N ₂ O	10	35	38	24	16
NH ₄ NO ₃	43	4	4	4	1
N ₂	-	-	-	36	49

Opmerkingen:

In gevolgenanalyse wordt geen rekening gehouden met de concentratie in de lijwervel maar wordt de pluimstijging meegenomen. Voor een brand in een opslag van 50000 kg worden geen letale concentraties gevonden. Als de limietwaarden op 25 en 5 ppm voor resp, ammoniak en N_xO_y worden gesteld blijkt dat de gevarenafstand kleiner is bij hogere temperaturen als gevolg van een meer volledige verbranding.

Bij 500 °C is 66% van het totale NO_x in de vorm NO₂ en 33% in de vorm van NO aanwezig.

Conclusie:

De omzetting naar NO_x neemt toe bij toenemende temperatuur. Deze trend komt overeen met de resultaten van [Sm92].

[Ch94] Christiansen V. Combustion of some pesticides and evaluation of the environmental impact. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. Vol 7. No. 1. 1994.

Soort gegevens:

Experimenten op microschaal (verbrandingsproducten van 0,5 gram stof) bij verschillende

temperaturen. Oxidatieve omstandigheden niet beschreven maar lijken gelijk aan die van [Sm92].

Stoffen:

MCPA, Dimethoaat en Methylparathion.

Methode:

Verbrandingsoven volgens DIN 53 436 [Ba89], (900, 700 en 500°C, airflow 100 l/h). Zie ook [Sm92]. Omzetting naar HCN is niet bepaald.

Resultaten:

Organische verbrandingsprodukten:

Tabel 4 Percentage (%) omgezet in organische verbrandingsprodukten

T, °C	Dimethoaat	Methyl Parathion
500	6	28
700	13	36
900	-	15

Opmerkingen:

- 1 Overig C omgezet in elementair C, CO en CO₂
- 2 Er ontstaat een mix van verbrandingsprodukten (14 in totaal)

Omzetting in NO_x

Tabel 5 Opbrengst NH₃ (dimethoaat) of NO_x (parathion).

T, °C	Dimethoaat g/g stof (%N→NH ₃)	Methyl Parathion g/g stof (%N→NO _x)
500	niet bepaald	0,01 (5%)
700	0,07 (>95%)	0,02 (10%)
900	niet bepaald	0,01 (5%)

- 1 Ook voor 500 en 900°C zal waarschijnlijk het N als NH₃ vrijkomen omdat geen NO_x

gedetecteerd is.

- 2 Opbrengst N als NO_x bij parathion is gering. Als mogelijke reden wordt aangegeven dat de NO₂-groep, bij het verbranden van het sample in de vlam door een O₂ gebrek gereduceerd wordt naar N₂.

Opmerkingen:

- 1 Door lage smeltemperatures van parathion en dimethoat begint de stof al te smelten voordat het daadwerkelijk in de oven is.
- 2 Ook hier wordt aangegeven dat de schaling van laboratoriumexperimenten naar reële situaties twijfelachtig is.
- 3 Oxidatieve omstandigheden zijn niet goed bekend.

Conclusie:

De resultaten van deze studie lijken niet in tegenspraak met de resultaten van Smith-Hansen 1992 [Sm92].

[Da93] Davie FM, Nolan PF. Combustion of chemical substances and the impact on the environment of the fire products. South Bank University, London. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993.

Soort gegevens:

Beschrijving rookontwikkeling en grootte van deeltjes ontstaan bij de verbranding van polymeren en dimethoat. Geen direct bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x.

[Do93] Dowling J, Robinson J, Crouch E. Sprinklers - The real story. FP 257 March 1993.

Soort gegevens:

Effectiviteit sprinkler installaties, o.a. effect sprinkler installatie op rookvorming.

[Ge91] Gerling groep. Brandstudie voor de VNCI. Gerling Consulting Group. Rapport nr. 1035/5293 NL. 1991.

Soort gegevens:

Geen bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x.

[Gi88] Gilbert C. Situation de crise objet d'étude, le nuage toxique de Nantes exemple d'une crise blanche. Préventique. 22. 1988.

Soort gegevens:

Geen bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x.

[He92] Hemmer, Cabelka, Schorr. Brandversuche zur beurteilung der Abbrandraten und Schadstoffkonzentrationen bei Pflanzenschutzmittellägern 5t. BASF Bericht 191.0727.1, Ludwigshafen, Mai 1992.

en

[UK92] Universität Karlsruhe. Gutachten zu dem bericht 191.0727.1 der BASF über die vom 29.01 bis 31.01.1991 auf dem Werksgelände der BASF AG in Ludwigshafen durchgeführten Brandversuche zur Beurteilung der Abbrandraten bei Pflanzenschutzmittellägern < 5t. Universität Karlsruhe, 1992.

Soort gegevens:

Voor een opslag van 130 m³ is een beginnende brand bestudeerd waarbij ook de samenhang met het ventilatievoud bekeken is. De onderzochte stoffen zijn pyramine en het oplosmiddel solvenon PM. De gemeten verbrandingssnelheden bedragen ongeveer 0,1 kg/s. Er worden alleen concentraties van de verschillende verbrandingsproducten gegeven (geen omzettingshoeveelheden). De maximale brandsnelheid blijkt toe te nemen bij toenemend ventilatievoud. Er wordt aangegeven dat in een opslag met lage ventilatievoud de brand het beginstadium niet zal overschrijden.

[IS93] ISO. Toxicity testing of fire effluents. Part 5: Prediction of toxic effects of fire effluents. ISO/TR 9122-5:1993(E), Geneve, Switzerland, April 1993.

Soort gegevens:

Het gebruik van modellen voor de toxische effecten van brandeffluenten. Vertaling van de blootstelling aan verschillende gassen naar een effect, waarbij o.a. gekeken wordt naar additieve of synergistische effecten. Verschillende modellen voor de beschrijving van een toxische interactie worden aangestipt. LC₅₀ waarden voor NO₂ en HCN worden voor verschillende blootstellingstijden gegeven. Omzetting naar NO_x wordt niet besproken.

[IS94] STEP MISTRAL 1 Avril 91 - Avril 94. ISSef Section Risques Incendies. BELGIQUE. 1994.

Soort gegevens:

Resultaten van cone calorimeter experimenten (ISO 5660). Geen gegevens omtrent de omzetting van stikstof in stikstofdioxiden.

[IV93] Industrieverband Agrar e.V.. Auswirkungen von Bränden in Pflanzenschutz-mittellägern. IVA. 1993.

Soort gegevens:

Beschrijving van een veiligheidsanalyse waarbij voor verschillende categorieën van opslagen brandscenario's gegeven worden. Factoren van belang hierbij zijn onder andere de aanvang van de bluswerkzaamheden en het al dan niet gasdicht zijn van de opslag. Met behulp van VCI-apparatuur is bij 600°C en bij 950°C de omzetting van aminotriazol ($C_2H_4N_4$) in NO_2 en HCN bepaald (tabel 6). Er wordt geen informatie over de beschikbare hoeveelheid zuurstof gegeven. In [Ba89] wordt enige informatie over de gebruikte methode gegeven.

Tabel 6 Percentage aminotriazol omgezet in NO_2 en HCN

$T, ^\circ C$	NO_2	HCN
600	0,009	3,9
950	0,2	-

[Le93] Leng D. Development of a methodology for the prediction of the formation of toxic species in warehouse fires. AEA. Industrial Fires workshop, DG XII, Apeldoorn. 1993.

Soort gegevens:

(Tussen)rapportage CEC-project waarin een methode voor het beschrijven van de effecten van branden in opslagplaatsen. De verbranding van methaan wordt nader beschouwd. Geen direct bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingpercentage N in NO_x .

[Ma93] Marlair G, Prager FH, Sand H. The behaviour of commercially important di-isocyanates in fire conditions, Part 1: Toluene di-isocyanate (TDI). Fire and Materials. 17. 91-102. 1993.

Soort gegevens:

Experimenten op laboratoriumschaal (10 gram stof, variërende warmteflux en oxidatieve omstandigheden) en grootschalige experimenten (falen van vaten en plasbrand).

Stoffen:

Tolueen di-isocyanaat (TDI), hexamethyleendiamine (HMD)

Methode:

- 1 lab. schaal (10 gram) m.b.v. Tewarson methode (o.a. gasanalyse NO_x en HCN, variërende warmteflux en oxidatieve omstandigheden)
- 2 kwalitatief effect van brand op falen van vaten (open lucht, geen kwantitatieve omzettingshoeveelheden).
- 3 plasbrand in test faciliteit van INERIS (matige ventilatie, 25 en 75 kg, o.a. gasanalyse NO_x en HCN)

Resultaten:

- 1 Laboratoriumexperimenten

Tabel 7 Omzettingspercentages N in NO_x en HCN voor TDI en TDI opbrengst

kW m ⁻²	NO _x		HCN		TDI	
	%O ₂ = 15	21	%O ₂ = 15	21	%O ₂ = 15	21
5	2,4	2	1,6	1,6	0,33	0,2
10	2,4	1,8	1,6	2,4	0,09	0,2
30	1	0,9	5,4	5	0,41	0,5

Tabel 8 Omzettingspercentages N in NO_x en HCN voor hexamethyleen-diamine (HMD)

kW m ⁻²	NO _x		HCN	
	%O ₂ = 15	21	%O ₂ = 15	21
5	3	2,2	0,1	0,1
10	2,4	1,8	0,08	0,2
30	1,5	2,2	3,9	2

- 2 Kwalitatief effect van brand op falen van vaten

Kunststofvaten falen in vroege fase van een brand en resulteren voornamelijk in

plasbranden (voor één test is het omzettingspercentage HCN: 10%).

Metalen vaten bieden langer weerstand en kunnen andere effecten laten zien (o.a. BLEVE).

3 Plasbranden

Tabel 9 Omzettingspercentages N in NO_x en HCN en TDI voor plasbranden (25 en 75 kg)

	NO _x	HCN	TDI
25 kg TDI	1,9-2,4	0,4	0,07-0,09
75 kg TDI	0,3-0,4	1,3	0,5-0,75

Uit toxiciteitsberekeningen blijkt dat van de ontstane gasvormige verbrandingsproducten TDI voor 45% en HCN voor 31% bijdraagt aan de totale toxiciteit.

[Ma93a] Marlair G, Cwiklinski C. Large scale testing in the ineris fire gallery. INERIS, F60550, Verneuil-en-Halatte, France

Soort gegevens:

Een globale beschrijving van de INERIS test faciliteiten voor brandexperimenten op reële schaal. Voor- en nadelen van de faciliteit worden aangestipt met daarbij enkele resultaten van tests.

- 1 Verbranding van 1000 kg NPK-kunstmest. Welke stof precies wordt verbrand wordt niet aangegeven zodat de resultaten niet gebruikt kunnen worden voor de bepaling van het omzettingspercentage naar NO_x of HCN.
- 2 Verbranding van 120 liter (400 gram per liter) dimethoat oplossing. De omzetting naar NO₂ en HCN bedraagt 4% respectievelijk 1,8%. Het brandscenario wordt overigens niet omschreven.
- 3 Verbranding van 25 respectievelijk 75 kg TDI. Experiment wordt besproken in [Ma93].

[Mi87] Mills MT. Modeling the release and dispersion of toxic combustion products from chemical fires. In: International conference on vapor cloud modeling (Woodward J ed.) Cambridge, Massachusetts. 1987.

Soort gegevens:

Beschrijving model voor het bepalen van de concentratie toxische verbrandingsproducten

als gevolg van een plasbrand. Beschrijving wordt gegeven voor chloorhoudende stoffen waarbij een omzettingspercentage naar HCl van 100% wordt aangenomen. Geen bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x .

[Mi92] Mikkola E, Kallonen R. Cone calorimeter combustion experiments. V.T.T. Fire Technology Laboratory, Finland. (Tussenrapportage STEP project)

Soort gegevens:

In deze tussenrapportage van het STEP project worden tests met een "cone calorimeter" beschreven. De opstelling voldoet aan ISO 5660 voor experimenten bij 21% zuurstof en een goede ventilatie. Voor de bestudering van het effect van ventilatie en zuurstofconcentratie op de verschillende brandparameters, zoals ontstekingsstijd, vrijkomende warmte en CO_2/CO verhouding, is een ventilatiecontrolesysteem ontwikkeld.

Stoffen:

ammoniumnitraat (20g), methylparathion (10g) en dimethoaat (10g)

Methode:

Cone calorimeter, 21% zuurstof, 50 kW m^{-2}

Resultaten:

Tabel 10 Percentage N omgezet in NO_2 (ammoniumnitraat) of HCN (methylparathion en dimethoaat)

	Ammoniumnitraat	Methylparathion	Dimethoaat
NO_2	1	-	-
HCN	-	28	8

De lage opbrengst voor ammoniumnitraat kan verklaard worden uit het feit dat ammoniumnitraat bij 50 kW m^{-2} niet ontbrandt.

[Pr88] Préfecture de Loire Atlantique. Incendie "Loiret et Haentjens 29 octobre 1987". 1988.

Soort gegevens:

Geen bruikbare gegevens voor de vaststelling van het omzettingspercentage N in NO_x .

[Pu91] Purser DA. **The relationship of small scale toxicity test data to full scale fire hazard.** Fire Research Station, UK 1991.

Gegevens:

Relatie tussen de gebruikte testmethode met hun beperkingen en de mogelijkheid om de testdata te gebruiken voor een gevarenanalyse. Testen op relatief kleine schaal kunnen de complexe groei en de ontwikkeling tot een volledige brand niet beschrijven en kunnen daarom misleidende informatie geven als de beperkingen van de testmethode niet bekend zijn. Als voorwaarde voor het gebruiken van resultaten van testen op kleine schaal voor een gevarenanalyse wordt gesteld dat de condities van de test gelijk moeten zijn aan de condities die worden gemodelleerd. In ISO/Tc 92 worden kwalificaties voor de verschillende condities gegeven, zie tabel 11.

Tabel 11 Kwalificaties voor verschillende brandcondities

Fire	Oxygen %	ratio CO ₂ /CO	Temperature °C	Irradiance kW m ⁻²
1 Decomposition				
a) smouldering (self sustained)	21	-	< 100	-
b) Non-flaming (oxidative)	5 to 21	-	< 500	< 25
c) Non-flaming (pyrolytic)	<5	-	< 1000	-
2 Developing fire (flaming)	10 to 15	100-200	400 to 600	20 to 40
3 Fully developed (flaming)				
a) relatively low ventilation	1 to 5	< 10	600 to 900	40 to 70
b) relatively high ventilation	5 to 10	< 100	600 to 1200	50 to 150

Omdat de DIN 53 436 methode gericht is op de relatie tussen de experimentele en de werkelijke brandcondities wordt deze methode geschikt geacht om verbranding onder verschillende condities te bestuderen. Andere methoden als de cone calorimeter zijn alleen geschikt voor bepaalde brandcondities.

[Ry92] **Ryderman A, Dahlberg M, Månsson M, Blomqvist P. Large scale indoor combustion experiments. Swedish National Testing and Research Institute, Sweden. (Tussenrapportage STEP project)**

Soort gegevens:

Tussenrapportage voor STEP project waarbij voorlopige resultaten gepresenteerd worden van experimenten op reële schaal met de SP industrial calorimeter.

Stoffen:

Nylon (100 kg)

Methode:

Cone calorimeter, 50 kW m⁻²

Resultaten:

Tabel 12 Percentage N omgezet in NO_x resp. HCN

	Nylon
NO	2,8
NO ₂	0,4
HCN	0,7

[Sm92] **Smith-Hansen L, Jørgensen KH. Combustion of chemical substances and the impact on the environment of the fire products, microscale experiments. Risø-R-651(EN). Roskilde. 1992.**

Hierbij ook gegevens van het bijbehorende artikel meegenomen [Sm94].

Soort gegevens:

Experimenten op microschaal (verbrandingsprodukten van enkele grammen stof) bij verschillende temperaturen en 15-20% O₂ in verbrandingsgassen.

Stoffen:

lindaan, mcpa, dimethoaat, azinphos-methyl, methylparathion, chloorbenzeen, ammoniumnitraat, polypropyleen, polystyreen, pvc, nylon

Methode:

Verbrandingsoven volgens DIN 53 436 [Ba89], (900°C (volledig ontwikkeld), 700°C (ontwikkeld) en 500°C (smouldering and oxidative decomposition), airflow 100 l/h, 3000 s)

De methode is geschikt voor de simulatie van 'smouldering fires' en volledig ontwikkelde branden. De relevantie voor ontwikkelende branden is onzeker.

Resultaten:

Tabel 13 Opbrengst NO_x, g/g stof (tussen haken: percentage N omgezet in NO_x)

T, °C	Dimethoaat	Azinphos-methyl	Methyl Parathion	Ammonium nitraat	Nylon
500	0,000	0,001 (0,2%)	0,00	0,05 (4%)	0,000
700	0,008 (4%)	0,004 (1%)	0,03 (15%)	0,20 (18%)	0,020 (5%)
900	0,008 (4%)	0,005 (1%)	0,04 (20%)	0,24 (20%)	0,024 (6%)

- 1 Bij de verbranding van azinphos-methyl is ook HCN gedetecteerd. Bij alle temperaturen ongeveer 0,01 gram/gram stof (4% omzetting N in HCN). Bij dimethoaat geen HCN ondanks overeenkomst in chemische structuur, mogelijk oorzaak is dat N in azinphos opgenomen is in de "hetero aromatische structuur".
- 2 De opbrengst aan NO_x is voor methylparathion hoog, een mogelijke oorzaak is dat stikstof als nitro-groep (-NO₂) gebonden is.
- 3 Indien de gevonden waarden afwijken van andere experimenten, wordt dit meestal geweten aan de oxidatieve omstandigheden.
- 4 Opbrengsten van organische verbrandingsprodukten worden in alleen in kwalitatieve vorm gegeven (major and minor compounds).

Verwijzingen naar overige literatuur:

- 1 In een semi-full scale experiment met dimethoaat (Evaluation experimentale des incendies de produits agropharmaceutiques. Cas du diuron. Cas de dimethoate. Service de l' Environnement Industriel, France. 1989) was de opbrengst aan NO_x 0,002 g/g stof (T>1000 °C).
- 2 De resultaten voor nylon komen overeen met Braun en Levin (1987) (2-10 mg/g). Bij een temperatuur lager dan 600 °C geen productie van NO_x waargenomen.

Opmerkingen:

- 1 Door lage smelttemperaturen van sommige stoffen begint de stof al te smelten voordat het daadwerkelijk in de oven is [Ch94].
- 2 Project is uitgevoerd in het kader van het CEC STEP programma CT91-0109. Hierbij zijn ook waarschijnlijk 'large-scale' verbrandingsexperimenten (zowel binnen als

buiten) uitgevoerd.

Conclusie:

- 1 Bij lagere temperaturen minder NO_x-vorming. Spreiding tussen de verschillende stoffen is relatief groot.
- 2 Door de oxidatieve omstandigheden wordt verwacht dat de NO_x-opbrengst onder reële omstandigheden lager zullen zijn [Sm94].
- 3 Vertaalslag naar reële omstandigheden: geen informatie. Wel wordt opgemerkt dat dit niet eenvoudig is.

[Zo93] Zonato C, Vidili A, Pastorino R, Faveri DM. Plume rise of smoke coming from free burning fires. Journal of Hazardous Materials. 34. 1993.

Soort gegevens:

Alleen berekeningswijze pluimstijging wordt besproken (geen toxische verbrandingsprodukten). Vooralsnog niet bruikbaar voor deze studie omdat uitgegaan wordt van de aanloopfase van de brand waarbij geen pluimstijging verondersteld wordt.