

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 610066009

**Studie naar de verbrandingsproducten
van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen**

A.J.C.M. Matthijsen, G.M.H. Laheij en J.G. Post

januari 1998

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

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

VERZENDLIJST

- 1 -10 Directoraat-Generaal Milieubeheer, directie Stoffen, Veiligheid en Straling
- 11 plv. Directeur-Generaal Milieubeheer
- 12 Hoofdinspecteur voor de Milieuhygiëne
- 13 Depot van Nederlandse Publicaties en Nederlandse Bibliografie
- 14 Directie RIVM
- 15 Directeur Sector Stoffen en Risico's (IV)
- 16 Hoofd van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 17 Hoofd van de afdeling Modellen en Processen van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 18 Bibliotheek van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 19 - 21 Auteurs
- 22 Hoofd afdeling Voorlichting & Public Relations
- 23 Bureau Rapportenregistratie
- 24 Bibliotheek RIVM
- 25 - 37 Reserve-exemplaren voor het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 38 - 60 Bureau Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
SUMMARY	4
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 LITERATUURGEGEVENS	9
3 DISCUSSIE EN CONCLUSIES	12
REFERENTIES	16
BIJLAGE 1: Bespreking van de literatuur	18
BIJLAGE 2: Theoretisch maximale hoeveelheid verbrandingsproduct, voor zover van toepassing, bij de literatuurbeschouwing	34

SUMMARY

A literature survey was carried out in the context of actualising the "Groene Boek", a Green Book on methods for estimating possible ill effects on people and damage to goods from the release of dangerous compounds, to determine how many products are formed from the burning of chemicals and/or pesticides. The products considered were hydrogen chloride, chlorine, phosgene, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonylsulfide, carbondisulfide, diphosphorous pentoxide, hydrogen fluoride and hydrogen bromide.

The starting point for this survey was the literature used for the study on the formation of nitrogen oxides carried out by the RIVM in 1995. Literature from the period after 1986, the year of the calamitous fire at the Sandoz chemical plant near Basle, Switzerland, was also used, as well as an article by Sjöberg, which was an important source for the Green Book.

This survey represents an extension of an earlier investigation in 1995 on the formation of nitrogen oxides occurring in warehouse fires. Data on nitrogen oxides in the literature not earlier screened are presented in this survey.

From the literature it appears that experiments to study the conversion of compounds in a fire are mostly carried out on a laboratory scale by burning several grams of chemicals under different circumstances. The DIN 53436 method is especially suitable here for the determination of the conversion percentages for different chemicals.

The compounds released when burning chemicals are shown below. The literature cites a range of maximum conversion percentages (see below):

Resulting compound	Maximum conversion (%)	Resulting compound	Maximum conversion (%)
HCl	37-100	P ₂ O ₅	81-94
Cl ₂	<1	NO ₂	1-6
COCl ₂	<2	NO	2-18
SO ₂	60-100	N ₂ O	16-38
H ₂ S	<1	HCN	3-33
COS	2-10	NH ₃	40-94
CS ₂	16		

The conversion of Cl results mainly in HCl and to a lesser extent in Cl₂ and COCl₂.

The conversion of S results mainly in SO₂ and to a lesser extent in H₂S, COS and CS₂.

The conversion of P results easily in P₂O₅.

From the literature on nitrogen conversion not used in the RIVM 1995 study, HCN is found to be an important product of combustion for many chemicals and pesticides. Still, even when considering the additional information from this study, the conclusion from the RIVM's 1995 study still holds, namely, a maximum percentage of 35% for the conversion of N to NO_x.

SAMENVATTING

In het kader van een herziening van het "Groene Boek; Methoden voor het bepalen van mogelijke schade aan mensen en goederen door het vrijkomen van gevaarlijke stoffen" is een literatuurstudie uitgevoerd naar de hoeveelheid verbrandingsproducten die wordt gevormd bij de verbranding van chemicaliën en/of bestrijdingsmiddelen. Het betreft de verbrandingsproducten waterstofchloride, chloor, fosgeen, zwaveldioxide, zwavelwaterstof, carbonylsulfide, koolstofdissulfide, fosforpentoxide, fluorwaterstof en broomwaterstof. Het uitgangspunt voor deze studie is de literatuurlijst die gebruikt is voor een RIVM-studie uit 1995 naar de vorming van stikstofoxiden bij brand. Daarnaast is relevante literatuur verzameld uit de periode vanaf 1986, het jaar van de calamiteuze brand bij het chemisch bedrijf Sandoz bij Basel. Bovendien is gebruik gemaakt van een artikel van Sjöberg, dat ook een belangrijke bron is geweest voor het Groene Boek.

Dit onderzoek is een uitbreiding van een eerder onderzoek uit 1995 naar de hoeveelheid stikstofoxiden die bij brand in opslagen van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen wordt gevormd. Van de literatuur die in dit eerdere onderzoek niet is meegenomen, zijn in dit rapport ook de gegevens over stikstofoxiden opgenomen.

Uit de onderzochte literatuur blijkt dat de omzetting van de meeste stoffen voornamelijk is bepaald door middel van experimenten op laboratoriumschaal, waarbij enkele grammen stof onder verschillende omstandigheden zijn verbrand. De resultaten zijn niet direct te vertalen naar een brand op werkelijke schaal. Met name de DIN 53 436 methode blijkt geschikt voor het bepalen van omzettingpercentages voor verschillende stoffen.

Bij de verbranding van uitgangsstoffen zoals azinphos-methyl en CBNA ontstaan verbrandingsproducten zoals in de volgende tabel is weergegeven. In de literatuur is in deze studie een bandbreedte in de maximale omzettingpercentages gevonden:

Verbrandings-product	Maximale omzetting (%)	Verbrandings-product	Maximale omzetting (%)
HCl	37-100	P ₂ O ₅	81-94
Cl ₂	<1	NO ₂	1-6
COCl ₂	<2	NO	2-18
SO ₂	60-100	N ₂ O	16-38
H ₂ S	<1	HCN	3-33
COS	2-10	NH ₃	40-94
CS ₂	16		

Over de omzetting naar HF en HBr zijn geen gegevens gevonden.

In het Groene Boek [TNO89] zijn de omzettingen bij gloeiend houtskool voor HCl en COCl₂ verwisseld ten opzicht van de gegevens in [Sj52].

De omzetting van Cl vindt voornamelijk plaats naar HCl en in veel mindere mate naar Cl₂ en COCl₂.

De omzetting van S vindt vooral plaats naar SO₂. De omzetting naar H₂S, COS en CS₂ wordt in mindere mate gemeten.

De omzetting van P naar P₂O₅ verloopt gemakkelijk.

Uit de literatuur die niet is meegenomen in de RIVM-studie uit 1995 blijkt, dat voor veel chemicaliën en bestrijdingsmiddelen HCN een belangrijk verbrandingsproduct is. Ook met de toegevoegde gegevens blijft de conclusie uit de RIVM-studie uit 1995 gehandhaafd, dat het maximaal omzettingspercentage naar NO_x 35% bedraagt.

1 INLEIDING

Dit rapport bevat een overzicht van de in de literatuur vermelde omzettingspercentages voor chloor, zwavel, fluor, broom en fosfor bij de verbranding van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen, met als doel voor een actualisatie van het Groene Boek [TNO85] een beter onderbouwde waarde voor de omzettingspercentages van deze stoffen te krijgen].

Het omzettingspercentage is het percentage omzetting van een element tot een verbrandingsproduct, ten opzichte van de theoretisch maximaal mogelijke hoeveelheid verbrandingsproduct (zie bijlage 2). Voor de omzetting van stikstof in stikstofoxiden is een vergelijkbaar literatuuronderzoek verricht [La95].

Het uitgangspunt voor deze studie is de literatuurlijst die gebruikt is voor de RIVM-studie uit 1995. Daarnaast is relevante literatuur verzameld uit de periode vanaf 1986, het jaar van de calamiteuze brand bij het chemisch bedrijf Sandoz bij Basel. Bovendien is gebruik gemaakt van een artikel uit 1952, dat ook een belangrijke bron is geweest voor het Groene Boek [Sj52].

Van de literatuur die niet is behandeld in [La95] zijn tevens de gegevens over stikstofoxiden meegenomen. In de literatuurlijst is aangegeven welke literatuur dit betreft.

In het Groene Boek worden op basis van de chemische samenstelling van een stof de te verwachten verbrandingsproducten gegeven:

Groep	Verbrandingsproduct
Halogeenbevattende stoffen	HCl, Cl ₂ , COCl ₂ , HF
Stikstofbevattende stoffen	NO _x , HCN
Zwavelbevattende stoffen	SO ₂ , H ₂ S, COS
Cyanidegroep bevattende stoffen	NO _x , HCN, NH ₃

De verbrandingsproducten van broom- en fosforbevattende stoffen zijn in het Schadeboek niet meegenomen. In de "Risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven" [Mo97] wordt bij een brand voor de omzetting van Cl in HCl, S in SO₂, F in HF en Br in HBr een omzetting van 100% aangenomen; de omzetting van P in P₂O₅ wordt in de methodiek niet behandeld. Voor deze benadering (100%) wordt gekozen in verband met de onzekerheden die bestaan ten aanzien van brandwerendheid van het gebouw, brandsnelheid en branduitbreiding alsmede de onzekerheid in de vorming van andere omzettingsproducten, die niet in beschouwing zijn genomen en die wellicht ook toxisch zijn.

In hoofdstuk 2 "Literatuurgegevens" is een samenvatting gegeven van de informatie die in de betreffende referenties (bijlage 1) wordt gegeven.

In hoofdstuk 3 “Discussie en conclusies” worden de verzamelde omzettingsgegevens bediscussieerd en worden conclusies getrokken ten behoeve van gebruik voor het Groene Boek.

In bijlage 1 is per referentie een samenvatting gemaakt van relevante informatie. Voornamelijk is gekeken naar experimenteel vastgestelde hoeveelheden verbrandingsproducten die ontstaan bij het verbranden van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen. De hoeveelheid onverbrand product 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. Tot slot wordt in tabelvorm een overzicht gegeven van de omzettingspercentages.

In bijlage 2 wordt een overzicht gegeven van de theoretisch maximale hoeveelheid verbrandingsproduct, die kan ontstaan bij de verbranding van een gram chemicaliën of bestrijdingsmiddelen.

Vervolg tabel 2.1

Verbinding	Bron	Temp. (°C)	HCl	Cl ₂	COCl ₂	SO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	P ₂ O ₅	NO ₂	NO	N ₂ O	HCN	NH ₃	
Linuron	Me86	600	46 ³⁾											32 ³⁾		
	Me86	950	87 ³⁾											39 ³⁾		
MCPA ⁴⁾	Ch94	500	22													
	Ch94	700	33													
	Ch94	900	99													
	Ka95	500	22													
	Ka95	700	33													
	Ka95	900	99													
	Me86	600	47 ³⁾													
	Me86	950	100 ³⁾													
	Sm92-5	500	0,5													
	Sm92-5	700	24													
Methylparathion	Sm92-5	900	48													
	Ch94	500				70				56						
	Ch94	700				74				59						
	Ch94	900				95				81						
	Ka95	500				70								<0,8		
	Ka95	700				90								1,4		
	Ka95	900				95								<0,8		
	Ka95	50 kW/m ²				99								17		
	Mi92	50 kW/m ²				100 ²⁾										
	Sm92-5	500				50										
Metoxuron	Sm92-5	700				90										
	Sm92-5	900				18										
	K189	600												18		
	K189	800												24		
Parathion	K189	1000												33		
	Ba91	<700				60	0,06									
	Me86	600				48 ³⁾								29 ³⁾		
Pentachloorethaan	Me86	950				16 ³⁾								100 ³⁾		
	Sj52	<500	48		0,5											
Perchloorethyleen	Sj52	<500	37		0,9											
PVC-poeder	Mi92	50 kW/m ²	100													
	Sm92-5	500	60													
	Sm92-5	700	65													
	Sm92-5	900	61													
Tetrachloorethaan	Sj52	<500	53		0,8											
Tetrachloormethaan	Sj52	<500	56		1,3											
Thiram	Sm96	500				54		10	16			1,2		12		
	Sm96	900				84					8,0	16	4,0			
TMTM ⁴⁾	Ma96	500				45					3,5	28	11			
	Ma96	900				69					4,3	14	4,4			
Trichloorethyleen	Sj52	<500	61		1,4											

1) De gemeten opbrengst was hoger dan theoretisch mogelijk, waarschijnlijk lag het gehalte boven het betrouwbaar meetbereik. Aangezien er geen andere bronnen voor omzettingpercentages voor deze stof zijn gevonden levert dit toch de enige bruikbare waarde voor deze studie.

2) De gemeten opbrengst was hoger dan theoretisch mogelijk. Gezien de overige omzettingpercentages voor deze stof (tabel 2.1) wordt de waarde van 100% als acceptabel beschouwd.

3) Deze waarde is zeer onbetrouwbaar (zie [Me86]) en wordt derhalve niet meegenomen.

4) CNBA = 4-chloor-3-nitrobenzoëzuur; MCPA = 2-methyl-4-chloorfenoxy-azijnzuur; TMTM = tetramethylthiurammonosulfide.

In de literatuur zijn geen referenties gevonden over verbrandingsexperimenten met stoffen die fluor of broom bevatten. Per literatuurreferentie is meestal maar naar een beperkt aantal verbrandingsproducten onderzoek verricht.

3 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

In de literatuur worden geen omzettingspercentages gegeven voor omstandigheden zoals die zijn te verwachten bij brand in een chemicaliën- en/of bestrijdingsmiddelenopslag, maar betreft het veelal omzettingspercentages die zijn bepaald onder laboratoriumomstandigheden waarbij de omzetting van enkele grammen stof is bestudeerd. Verder wordt aangegeven dat met name de DIN 53 436 methode [Ba89] geschikt is voor het bestuderen van de verbranding onder verschillende condities. Deze meetmethode is toegepast in [Ch93, Ch94, Ma96, Sm92, Sm94, Sm94b, Sm95 en Sm96]. Voor een volledig ontwikkelde brand met een laag zuurstofgehalte zijn vrijwel geen experimenten uitgevoerd en daarvoor zijn dan ook geen literatuurwaarden voorhanden.

In tabel 3.1 worden de hoogste omzettingspercentages gegeven die in de literatuur vermeld zijn (zie tabel 2.1), een conservatieve benadering dus. Om een indicatie te geven van de "hardheid" van een omzettingspercentage is in de tabel aangegeven hoeveel artikelen (aantal referenties) er over de betreffende stof zijn geraadpleegd.

Tabel 3.1 De hoogste, in de literatuur vermelde, percentages van de theoretisch maximaal mogelijke opbrengst voor een aantal verbrandingsproducten, alsmede het aantal geraadpleegde referenties per verbinding.

Verbinding	Ref.	HCl	Cl ₂	COCl ₂	SO ₂	H ₂ S	COS	CS ₂	P ₂ O ₅	NO ₂	NO	N ₂ O	HCN	NH ₃
Azinphos-methyl	1				100 ¹⁾									
CBNA	1	100 ¹⁾								4,4	18	19	3,1	
Chloorbenzeen	1	42												
Chloorfenvinphos	1	66	<0,004	0,003										
Chloridazon	1												41	
Chloroform	1	61		1,0										
Dichlobenil	2	85	0,06	1,6							2,3	23	7,6	
1,2-Dichloorethaan	2	54	0,4	0,005										
Dimethoaat	6				100 ²⁾		1,5		94	1,0	4,6	31	9,3	94
Diuron	1	51								6,4			5,5	
2,4 D-ester	1	83	<0,2	<0,02										
Glyphosaat	1										2,8	38	5,0	40
Hexachloorethaan	1	51		0,8										
Lindaan	2	73		2,4										
MCPA	4	100 ²⁾												
Methylparathion	4				100 ²⁾			81					17	
Metoxuron	3												33	
Parathion	1				60	0,06								
Pentachloorethaan	1	48		0,5										
Perchloorethyleen	1	37		0,9										
PVC-poeder	2	100												
Tetrachloorethaan	1	53		0,8										
Tetrachloormethaan	1	56		1,3										
Thiram	1				84		10	16			8,0	16	12	
TMTM	1				69						4,3	28	11	
Trichloorethyleen	1	61		1,4										

¹⁾ De gemeten opbrengst was hoger dan theoretisch mogelijk, waarschijnlijk lag het gehalte boven het betrouwbaar meetbereik. Aangezien er geen andere bronnen voor omzettingspercentages voor deze stof zijn gevonden levert dit toch de enige bruikbare waarde voor deze studie.

²⁾ De gemeten opbrengst was hoger dan theoretisch mogelijk. Gezien de omzettingspercentages voor deze stof uit andere bronnen (zie tabel 2.1) wordt de waarde van 100% als acceptabel beschouwd.

In de literatuur wordt niet gerapporteerd over verbrandingsexperimenten met stoffen die fluor of broom bevatten. In Duitsland wordt voor verschillende categorieën van opslagen van bestrijdingsmiddelen voor gewassen een omzetting van 100% aangenomen voor F en Br [Iv93].

De toxiciteit van de verbrandingsproducten is dusdanig verschillend, dat het niet verantwoord is om, zoals in [La95], omzettingspercentages om te rekenen naar het belangrijkste verbrandingsproduct voor een element. Zo is het bijvoorbeeld niet goed mogelijk om voor chloor de omzettingspercentages voor HCl, Cl₂ en COCl₂ om te rekenen naar één omzettingspercentage voor HCl via de LC₅₀-waarden (mens), die respectievelijk 3940, 1017 en 14 (mg/m³) bedragen voor deze stoffen [TNO89].

In het Groene Boek [TNO89] zijn bij de verbranding van gechloreerde koolwaterstoffen de omzettingen bij gloeiend houtskool voor HCl en COCl₂ verwisseld ten opzicht van de gegevens in [Sj52]. De conclusie in het Groene Boek "Bij verhitting van de stof, dat wil zeggen onvolledige verbranding, wordt voornamelijk fosgeen gevormd en in mindere mate HCl" is dus onjuist.

In tabel 3.2 is de bandbreedte aangegeven van de omzettingspercentages bij de verbranding van de chemicaliën die in dit rapport worden besproken (zie tabel 3.1).

Tabel 3.2 Bandbreedte van de maximale omzettingspercentages per stof bij de verbranding van chemicaliën

Verbrandings-product	Maximale omzetting (%)	Verbrandings-product	Maximale omzetting (%)
HCl	37-100	P ₂ O ₅	81-94
Cl ₂	<1	NO ₂	1-6
COCl ₂	<2,4	NO	2-18
SO ₂	60-100	N ₂ O	16-38
H ₂ S	<1	HCN	3-33
COS	2-10	NH ₃	40-94
CS ₂	16		

Per literatuurreferentie zijn meestal niet alle mogelijke verbrandingsproducten onderzocht.

De omzetting van Cl vindt voornamelijk plaats naar HCl en in veel mindere mate naar Cl₂ (< 1%) en COCl₂ (< 2,4%; tabel 3.1).

De omzetting van S vindt vooral plaats naar SO₂. De omzetting naar H₂S, COS en CS₂ wordt in mindere mate gemeten (tabel 3.1).

De omzetting van P naar P₂O₅ verloopt gemakkelijk (tabel 3.1).

Uit vergelijking met [La95] blijkt dat voor dichlobenil, dimethoat en methylparathion extra informatie is gevonden. Voor dichlobenil wordt nu een maximale omzetting naar NO_x (NO₂ + NO + HCN) gevonden van 10% in plaats van 5,5% [La95] en voor dimethoat 14% in plaats van 6% [La95]. Voor methylparathion wordt voor HCN een omzetting van 17% gevonden, wat overeenstemt met [La95] (20%).

Aanvullende informatie, ten opzichte van [La95] over de omzetting naar NO_x is gevonden voor CBNA, chloridazon, diuron, glyphosaat, linuron, metoxuron, parathion, thiram en TMTM. Het blijkt dat met name HCN voor deze stoffen een belangrijk verbrandingsproduct is, zowel uit het oogpunt van toxiciteit als wat omzetting betreft. Ook met de toegevoegde gegevens blijft de conclusie uit [La95] gehandhaafd, dat het maximaal omzettingspercentage naar NO_x 35% bedraagt. De omzetting naar NH_3 is weliswaar hoger (40-94%), maar de toxiciteit is beduidend geringer. De $\text{LC}_{50, \text{mens}}$ -waarde voor NO_2 is 235 mg/m^3 [TNO85], voor HCN 114 mg/m^3 [TNO85] en voor NH_3 5500 mg/m^3 [Ko92].

Tot slot kan ten aanzien van de in de literatuur gevonden omzettingspercentages worden opgemerkt, dat:

- er in de experimenten in het algemeen kleine hoeveelheden (grammen) zijn verbrand en dat de resultaten hiervan niet direct te vertalen zijn naar brand op werkelijke schaal;
- de testcondities in de verschillende onderzoeken verschillend zijn en de resultaten daarom slecht vergelijkbaar;
- sommige omzettingspercentages slechts gebaseerd zijn op één of enkele referenties, waardoor de betrouwbaarheid wellicht gering is.

REFERENTIES

- [Ba89] Bartelds H. Toxic combustion products from pesticide fires, report 2: Review of small scale pesticide combustion test methods. TNO-report 89-145. 1989.
- [Ba91] Bartelds H, Kuipers G, Molag M. Toxic combustion products from pesticide fires, report 3: Experimental results of intermediate scale parathion, chloorfenvinphos, dichlobenil and 2,4-D fires. TNO-report 91-095. 1991.
- [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.
- [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.
- [Cw92]* Cwiklinski C. Incendie dans les stackages de produits phytosanitaires. Les apports de l'essai en grand. *R.G.S. Journal*. 110. 1992.
- [IV93] Industrieverband Agrar e.V.. Auswirkungen von Bränden in Pflanzenschutzmittellägern. IVA. 1993.
- [Ka95]* Kakko R, Christiansen V, Mikkola E, Kallonen R, Smith-Hansen L, Haahr Jørgensen K. Toxic combustion products of three pesticides. *Journal of Loss Prevention in the Process Industry*. 8. 2. 127-132. 1995.
- [K188]* Klusmeier W, Vogler P, Ohrbach K-H, Weber H, Kettrup A. Thermal decomposition of decabromodiphenylether. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. 13. 1988.
- [K189]* Klusmeier W, Ohrbach K-H, Kühn P, Kettrup A. Investigation into the thermal decomposition of the pesticides metoxuron and chloridazon. *J. Analytical and Applied Pyrolysis*. 16. 1989.
- [Ko92] Knelpuntenoverleg EVR (KO59). December 1992.
- [La93] Lang 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.
- [La95] Laheij GMH. Studie naar de gevormde hoeveelheid stikstofoxiden bij brand in opslagen van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen. RIVM-rapportnummer 610066003. December 1995.
- [Ma96]* Markert F. Results for CNBA and TMTM combustion in a DIN furnace. Risø-R-883 (EN). Roskilde. December 1996.
- [Me86]* Merz W, Neu H-J, Kuck M, Winkler K, Gorbach S, Muffler H. Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen. *Fresenius Z Anal Chem*. 325. 1986.
- [Mi92] Mikkola E, Kallonen R. Cone calorimeter combustion experiments. V.T.T. Fire Technology Laboratory, Finland. (Tussenrapportage STEP project)

- [Mo97] Molag M, Weger de D. Risico-analyse methodiek CPR-15/2 bedrijven. VROM. 1997.
- [Pe97]* Assessment of fires in chemical warehouses. An overview of the TOXFIRE project. Risø-R-932(EN). Roskilde. March 1997.
- [Ru86]* Rutkowski JV, Levin BC. Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): pyrolysis and combustion products and their toxicity - a review of the literature. Fire Mater. 10. 93-105. 1986.
- [Sj52]* Sjöberg B. Thermal decomposition of chlorinated hydrocarbons. Svensk Kemisk Tidskrift. 64. 1952.
- [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.
- [Sm93]* Smith-Hansen L, Jørgensen KH. Characterisation of fire products from organophosphorous pesticides using the DIN 53436 method. J. Loss Prev. Process Ind. Vol 6. 4. 1993.
- [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.
- [Sm94a]* Smith-Hansen L. STEP - Combustion of chemical substances and the impact on the environment of the fire products. Final report. Risø National Laboratory, Roskilde Denmark. 1994.
- [Sm94b]* Smith-Hansen L. Toxic hazards from chemical warehouse fires. Risø National Laboratory, Roskilde Denmark. November 1994.
- [Sm95]* Smith-Hansen L. Toxic hazards from pesticide warehouse fires. In: Loss prevention and safety promotion in the process industries, volume 1. Elsevier. 1995.
- [Sm96]* Smith-Hansen L. Toxic combustion products from pesticide fires. To be published. 1996.
- [TNO89] TNO. Methode voor het bepalen van mogelijke schade (Groene Boek; Schadeboek). Commissie Preventie van Rampen door Gevaarlijke Stoffen, CPR 16. Directoraat-Generaal van de Arbeid (Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid). Voorburg. 1989.
- [Wo82]* Woolley WD, Fardell PJ. Basics aspects of combustion toxicology. Fire Saf. J. 5. 29-48. 1982

* Van deze literatuur zijn tevens de gegevens over de verbrandingsproducten van stikstof meegenomen, omdat in een vergelijkbaar rapport "Studie naar de gevormde hoeveelheid stikstofoxiden bij brand in opslagen van chemicaliën of bestrijdingsmiddelen" [La95] deze literatuur niet is verwerkt.

BIJLAGE 1: Bespreking van de literatuur

In deze bijlage wordt behandeld:

- de literatuur die in een eerder RIVM-onderzoek naar de verbrandingsproducten van stikstof [La95] is gebruikt, voor zover relevant voor dit rapport;
- relevante literatuur vanaf 1986 tot heden
- [Sj52] in verband met gebruik in het Groene Boek [TNO89].

[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 ca. 26 laboratorium-testmethoden, waarvan DIN 53 436, Tewarson en VCI het meest in de literatuur voorkomen.

Opmerkingen:

- DIN 53 436:
- productie van thermische ontledingsproducten van vaste of vloeibare materialen in een luchtstroom;
 - bestaat uit een bewegende ringvormige buisoven op constante temperatuur, temperatuur: 200-600 °C, zuurstofconcentratie: instelbaar, reactietijd: tot 30 minuten;
 - kan gebruikt worden om het ontstaan van verbrandingsproducten gedurende verschillende fasen van een brand te bestuderen;
 - wordt veel voor toxiciteitstesten gebruikt.
- Tewarson:
- bestaat uit 1) verbrander (quartz buis, 10 gram stof), 2) monster-gedeelte;
 - variërende omstandigheden (temperatuur, O₂-concentratie) kunnen meegenomen worden;
 - reactietijd: enkele minuten;
 - 'fire-like' systeem.
- VCI-methode
- temperatuur: 400-1100 °C;
 - zuurstofconcentratie: instelbaar;
 - 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, chloorfenvinphos, dichlobenil and 2,4-D fires. TNO-report 91-095. 1991.

Soort gegevens:

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

Stoffen:

parathion, chloorfenvinphos, dichlobenil en 2,4-D-ester

Methode:

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

Resultaten:

Tabel B.1 Maximale opbrengst aan HCl, Cl₂, COCl₂, SO₂ en H₂S in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van parathion, chloorfenvinphos, dichlobenil en 2,4-D-ester.

Verbrandingsprod.	Parathion	Chloorfenvinphos	Dichlobenil	2,4-D-Ester
HCl		0,162-0,202 (53-66)	0,150-0,262 (35-62)	0,137-0,182 (63-83)
Cl ₂		<0,000005-<0,000013 (<0,002-<0,004)	0,00017-0,00024 (0,04-0,06)	<0,000088-<0,000321 (<0,04-<0,2)
COCl ₂		0,000006-0,000013 (0,001-0,003)	0,00000052-0,00000063 (0,00009-0,0001)	<0,000042-<0,000053 (<0,01-<0,02)
SO ₂	0,119-0,133 (54-60)			
H ₂ S	0,000006-0,00007 (0,005-0,06)			

[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 (verbrandingsproducten 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), toluen-2,4-diisocynaat (TDI) met xyleen (100/0, 75/25, 50/50), 1,2-dichloorethaan, mengsel van ammoniumnitraat (77%) met kalksteen (7%) en dolomiet (16%).

Methode:

Verbrandingseenheid waarbij de verbrandingsproducten worden afgezogen en geanalyseerd.

Resultaten:

Tabel B.2 Maximale opbrengst aan HCl, Cl₂ en COCl₂ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van 1,2-dichloorethaan bij 50-320 °C

Verbrandingsproduct	1,2-Dichloorethaan
HCl	0,149 (20)
Cl ₂	0,00263 (0,4)
COCl ₂	0,0000509 (0,005)

Vanwege de lage temperatuur erg onvolledige verbranding.

De verbrandingsexperimenten met de overige stoffen worden behandeld in [La95].

[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:

2-methyl-4-chloorfenoxy-azijnzuur (MCPA), dimethoaat en methylparathion).

Methode:

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

Resultaten:

Tabel B.3 Maximale opbrengst aan HCl, SO₂ en PO_x in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van MCPA, dimethoaat en methylparathion.

Temp. (°C)	MCPA HCl	Dimethoaat SO ₂	Dimethoaat PO _x ¹⁾	Methylpar. SO ₂	Methylpar. PO _x ¹⁾
500	0,04 (22)	0,19 (34)	0,13 (42)	0,17 (70)	0,15 (56)
700	0,06 (33)	0,44 (79)	0,14 (45)	0,18 (74)	0,16 (59)
900	0,18 (99)	0,47 (84)	0,29 (94)	0,23 (95)	0,22 (81)

¹⁾ Uit de percentages ten opzichte van het theoretisch maximum valt af te leiden dat het om P₂O₅ gaat.

Opmerkingen:

- 1 Door lage smeltemperatures van parathion en dimethoaat 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.

[Cw92] Cwiklinski C. Incendie dans les stackages de produits phytosanitaires. Les apports de l'essai en grand. R.G.S. Journal. 110. 1992.

Soort gegevens:

In de INERIS-testfaciliteiten is 300 kg diuron verbrand en 48 kg dimethoaat (zie ook [Ma93a] in [La95])

Stoffen:

Diuron en dimethoaat

Resultaten:**Tabel B.4** Maximale opbrengst aan HCl en SO₂ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van diuron en dimethoaat.

	HCl	SO ₂	NO ₂	HCN
Diuron	0,082-0,159 (26-51)		0,025 (6,4)	0,013 (5,5)
Dimethoaat		0,175 (31)	0,002 (1,0)	0,008 (7,1)

[IV93] **Industrieverband Agrar e.V.. Auswirkungen von Bränden in Pflanzenschutzmittellägern. IVA. 1993.**

Soort gegevens:

Beschrijving van een veiligheidsanalyse waarbij voor verschillende categorieën van opslagen van bestrijdingsmiddelen voor gewassen 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.

Bij een beginnende brand ligt de temperatuur beneden 600 °C en is er een zuurstoftekort.

Bij de verbranding bij temperaturen boven 850 °C (Vollbrand) wordt uitgegaan van voldoende zuurstoftoevoer voor een goede verbranding van een gemiddelde mix van bestrijdingsmiddelen.

Chloor: Er wordt uitgegaan van een volledige omzetting in HCl.

Zwavel: Er wordt uitgegaan van een volledige omzetting in SO₂.

Fluor: Bij temperaturen beneden 600 °C wordt uitgegaan van een fluorgehalte van maximaal 5% en een volledige omzetting in HF.

Broom: Bij temperaturen beneden 600 °C wordt uitgegaan van een maximaal broomgehalte van 17,5% en een volledige omzetting in HBr.

[Ka95] Kakko R, Christiansen V, Mikkola E, Kallonen R, Smith-Hansen L, Haahr Jørgensen K. Toxic combustion products of three pesticides. Journal of Loss Prevention in the Process Industry. 8. 2. 127-132. 1995

Soort gegevens:

Er is een vergelijking gemaakt tussen de standaard DIN-53 436-oven (VTT, Finland; zie [Ba89]), een gemodificeerde DIN-oven (Risø) en een conus-calorimeter (25 en 50 kW/m²) wat betreft de opbrengst aan verbrandingsproducten. De experimenten in de DIN-ovens vonden plaats bij 500, 700 en 900 °C. Van de verbrandingsproducten PO_x en NO_x wordt niet aangegeven welke verbindingen het precies betreft. Deze zijn daarom hier niet meegenomen.

Stoffen:

2-methyl-4-chloorfenoxy-azijnzuur (MCPA), dimethoat en methylparathion.

Resultaten:

Tabel B.5 Maximale opbrengst aan HCl, SO₂, NH₃ en HCN in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van MCPA, dimethoat en methylparathion

Oven	Temp./ energie	MCPA HCl	Dimeth. SO ₂	Dimeth. NH ₃	Dimeth. HCN	Methylp. SO ₂	Methylp. HCN
VTT	500 °C	0,04 (22)	0,19 (34)			0,17 (70)	
	700 °C	0,06 (33)	0,44 (79)	0,07 (94)		0,18 (74)	
	900 °C	0,18 (99)	0,47 (84)			0,23 (95)	
Risø	500 °C	0,00 (0)	(100) ¹⁾		<0,0008 (<0,7)	0,12 (49)	<0,0008 (<0,8)
	700 °C	0,04 (22)	(100) ¹⁾		<0,0008 (<0,7)	0,22 (90)	0,0014 (1,4)
	900 °C	0,09 (49)	0,15 (27)		<0,0008 (<0,7)	0,05 (21)	<0,0008 (<0,8)
Conus	25 W/m ²	0,18 (99)	0,51 (91)		0,0052 (4,4)	0,17 (70)	0,011 (11)
	50 kW/m ²	0,18 (99)	0,56 (100) ¹⁾		0,0067 (5,7)	0,16-0,24 (66-99)	0,013-0,017 (13-17)

¹⁾ waarden boven betrouwbaar meetbereik en volgens de auteur 100% omzetting

[KI88] Klusmeier W, Vogler P, Ohrbach K-H, Weber H, Kettrup A. Thermal decomposition of decabromodiphenylether. J. Analytical and Applied Pyrolysis. 13. 1988.

Bij de verbranding van decabroomdifenylether bij 400, 600, 800 en 1000 °C, bij verschillende luchtdebieten, wordt een elftal organische verbindingen gedetecteerd. Bevat voor dit rapport geen relevante gegevens.

[Kl89] Klusmeier W, Ohrbach K-H, Kühn P, Kettrup A. Investigation into the thermal decomposition of the pesticides metoxuron and chloridazon. J. Analytical and Applied Pyrolysis. 16. 1989.

Soort gegevens:

Bij de verbranding van metoxuron en chloridazon bij 400, 600, 800 en 1000 °C volgens VCI-methode [Ba89] wordt de opbrengst van respectievelijk 13 en 14 organische verbindingen en HCN gegeven.

Resultaten:

Tabel B.6 Maximale opbrengst aan HCN in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van metoxuron en chloridazon

Temperatuur (°C)	Metoxuron HCN	Chloridazon HCN
400		0,0057 (1,6)
600	0,0421 (18)	0,0117 (3,2)
800	0,0563 (24)	0,0893 (24)
1000	0,0772 (33)	0,1486 (41)

[La93] Lang 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. Er wordt geconcludeerd dat een thermodynamische benadering voor modelleren vruchtbaarder is dan een benadering vanuit kinetiek en transport. Evenwichtsberekeningen aan diverse ethyleendichloride-systemen komen onder andere uit op een hoge fractie HCl. Het artikel bevat geen kwantitatieve gegevens voor de vaststelling van omzettingpercentages.

[Ma96] Markert F. Results for CNBA and TMTM combustion in a DIN furnace. Risø-R-883 (EN). Roskilde. December 1996.

Soort gegevens:

In een DIN 53 436-oven wordt 1-3 g van een stof verbrand bij 500 en 900 °C bij toevoersnelheden van verbrandingslucht van 50 l/uur, 100 l/uur en 50 l/uur gemengd met 50 l/uur stikstof.

Stoffen:

4-chloor-3-nitrobenzoëzuur (CNBA; wordt gebruikt bij de productie van kleurstoffen) en tetramethylthiurammonosulfide (TMTM; vulcaniseermiddel bij de productie van rubber)

Resultaten:

In tabel B.7 is bij 500 en 900 °C de spreiding in de omzetting opgenomen bij de verschillende toevoersnelheden van verbrandingslucht. Bij CNBA werd bij 500 °C alleen verdamping en geen verbranding aangetoond. Voor HCl werden omzettingspercentages gevonden boven 100% (tot 114%), zonder dat hiervoor een verklaring wordt gegeven. In de verzameltabel in paragraaf 2 is als maximale omzetting 100% opgenomen.

Tabel B.7 Maximale opbrengst aan HCl, SO₂, NO_x en HCN in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van CNBA en TMTM.

Verbrandingsproduct	CNBA (900 °C)	TMTM (500 °C)	TMTM (900 °C)
HCl	0,1725-0,2057 (95-114)		
SO ₂		0,3207-0,4152 (35-45)	0,4388-0,6409 (48-69)
NO ₂	0,003-0,010 (1,3-4,4)		
NO	0,0046-0,0263 (3,1-18)	0,008-0,01 (2,8-3,5)	0,006-0,0124 (2,1-4,3)
N ₂ O	0,0032-0,0207 (2,9-19)	0,02-0,06 (9,5-28)	0,0146-0,0298 (6,9-14)
HCN	0,0021-0,0042 (1,6-3,1)	0,0125-0,0279 (4,8-11)	0,0038-0,0112 (1,5-4,3)

[Me86] Merz W, Neu H-J, Kuck M, Winkler K, Gorbach S, Muffler H. Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen. Fresenius Z Anal Chem. 325. 1986.

Soort gegevens:

Bij de verbranding van 10-250 mg van o.a. MCPA, parathion, linuron, hout en wol, bij een luchttoevoer van 400 ml/min., zijn naast de verbrandingsproducten koolmonoxide, kooldioxide, cyanide, chloride, sulfiet en sulfaat ook organische verbrandingsproducten onderzocht. Het onderzoek heeft in drie onafhankelijke laboratoria plaats gevonden.

Stoffen:

2-methyl-4-chloorfenoxy-azijnzuur (MCPA), parathion en linuron

Resultaten:

Resultaten worden gegeven als Cl^- , CN^- , SO_3^{2-} en SO_4^{2-} . Voor dit rapport is aangenomen dat er omzetting heeft plaats gevonden naar HCl, HCN en SO_2 . Mogelijk zijn er meer verbindingen ontstaan, waardoor de omzettingpercentages onbetrouwbaar zijn.

Tabel B.8 Maximale opbrengst aan HCl, SO_2 en HCN in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van MCPA, parathion en linuron

Verbrandingsproduct	MCPA (600 °C)	Parathion (600 °C)	Linuron (600 °C)
HCl	0,066-0,086 (36-47)		0,0792-0,1357 (27-46)
SO_2		0,0824-0,1048 (37-48)	
HCN		0,0042-0,027 (4,5-29)	0,0301-0,0685 (14-32)

Verbrandingsproduct	MCPA (950 °C)	Parathion (950 °C)	Linuron (950 °C)
HCl	0,144-0,193 (79-106)		0,181-0,254 (62-87)
SO_2		0,0033-0,0344 (1,5-16)	
HCN		0,0125-0,1018 (13-110)	0,054-0,0852 (25-39)

[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 CO₂/CO verhouding, is een ventilatiecontrolesysteem ontwikkeld.

Stoffen:

PVC (poeder; 20g), methylparathion (10g) en dimethoaat (10g)

Methode:

Cone calorimeter, 21% zuurstof, 50 kW/m²

Resultaten:

Tabel B.9 Maximale opbrengst aan HCl en SO₂ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van PVC, methylparathion en dimethoaat.

Brandstof	HCl	SO ₂
PVC-poeder	0,6 (100)	
Methylparathion		0,43 (177) ¹⁾
Dimethoaat		>0,14 (>25)

¹⁾ De gemeten opbrengst van SO₂ bij de verbranding van methylparathion is hoger dan theoretisch mogelijk is..

[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 van een model voor het bepalen van de concentratie toxische verbrandingsproducten als gevolg van een plasbrand. Als voorbeeld is ethylchloride genomen, waarbij een omzettingpercentage naar HCl van 100% wordt aangenomen.

[Pe97] Assessment of fires in chemical warehouses. An overview of the TOXFIRE project. Risø-R-932(EN). Roskilde. March 1997.

Een beschrijving van verbrandingsexperimenten op verschillende schaal, verbrandingsmodellen en risico's voor mens en milieu. Het rapport bevat geen relevante gegevens ten aanzien van omzettingspercentages.

[Ru86] Rutkowski JV, Levin BC. Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS): pyrolysis and combustion products and their toxicity - a review of the literature. Fire Mater. 10. 93-105. 1986

Soort gegevens:

Verzameling van literatuurgegevens van vóór 1984 over de verbrandingsproducten van acrylonitril-butadien-styreen copolymeren (ABS) en de toxiciteit van deze producten. Bevat voor deze studie geen relevante gegevens.

[Sj52] Sjöberg B. Thermal decomposition of chlorinated hydrocarbons. Svensk Kemisk Tidskrift. 64. 1952.

Soort gegevens:

Vorming van zoutzuur (HCl) en fosgeen (COCl₂) bij de ontleding van gechloreerde koolwaterstoffen met open vlam en met gloeiend houtskool. Ook verbranding bij temperaturen tussen 75 en 500 °C met ijzer, koper, zink of aluminium als katalysator.

Stoffen:

tetrachloormethaan, chloroform, trichloorethyleen, perchloorethyleen, dichloorethaan, tetrachloorethaan, pentachloorethaan en hexachloorethaan

Resultaten:

De omzetting van gechloreerde koolwaterstoffen bij verbranding bij open vlam en met gloeiend houtskool zijn gegeven in tabel B.10. De experimenten zijn in het algemeen in duplo uitgevoerd. De hoogste omzettingswaarden zijn in de tabel opgenomen.

Tabel B.10 Maximale opbrengst aan HCl en COCl₂ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van gechloreerde koolwaterstoffen bij open vlam en met gloeiend houtskool

Brandstof	Open vlam		Gloeiend houtskool	
	HCl	COCl ₂	HCl	COCl ₂
Tetrachloormethaan	0,222 (23)	0,009 (0,7)	0,533 (56)	0,017 (1,3)
Chloroform	0,159 (17)	0,007 (0,6)	0,564 (61)	0,012 (1,0)
Trichloorethyleen	0,290 (35)	0,001 (0,1)	0,506 (61)	0,016 (1,4)
Perchloorethyleen	0,249 (28)	0,011 (0,9)	0,325 (37)	0,003 (0,3)
Dichloorethaan	0,250 (34)	0,000 (0)	0,395 (54)	0,000 (0)
Tetrachloorethaan	0,352 (40)	0,003 (0,3)	0,464 (53)	0,009 (0,8)
Pentachloorethaan	0,337 (37)	0,002 (0,2)	0,435 (48)	0,006 (0,5)
Hexachloorethaan			0,474 (51)	0,010 (0,8)

In het Groene Boek [TNO89] zijn de omzettingspercentages bij gloeiend houtskool voor HCl en COCl₂ verwisseld ten opzicht van de gegevens in [Sj52].

Dezelfde experimenten zijn ook gedaan met ijzer, koper, zink of aluminium als katalysator. De hoogste omzettingen, inclusief de gekatalyseerde, zijn vermeld in tabel B.11.

Tabel B.11 Maximale opbrengst aan HCl en COCl₂ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van organische stoffen met behulp van een katalysator.

Brandstof	HCl	COCl ₂
Tetrachloormethaan	0,533 (56)	0,287 (22)
Chloroform	0,564 (61)	0,035 (2,8)
Trichloorethyleen	0,506 (61)	0,069 (6,1)
Perchloorethyleen	0,325 (37)	0,022 (1,8)
Dichloorethaan	0,395 (54)	0,006 (0,6)
Tetrachloorethaan	0,464 (53)	0,042 (3,6)
Pentachloorethaan	0,435 (48)	0,014 (1,1)
Hexachloorethaan	0,474 (51)	0,010(0,8)

De grootste opbrengsten aan COCl₂ werden gevonden tussen 350 en 500 °C met ijzerkrullen als katalysator en in een enkel geval met zink als katalysator. Deze waarden zullen in de praktijk naar verwachting niet worden gehaald, omdat dergelijke omstandigheden zich niet voor zullen doen, daarom zijn voor de verzameltabel in hoofdstuk 2 de waarden uit tabel B.10 meegenomen. Buiten het temperatuurtraject van 350-500 °C is de omzetting aanmerkelijk lager.

- [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;
- [Sm93] Smith-Hansen L, Jørgensen KH. Characterisation of fire products from organophosphorous pesticides using DIN 53436 method. J. Loss Prev. Process Ind. Vol 6. 4. 1993.
- [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;
- [Sm94a] Smith-Hansen L. STEP - Combustion of chemical substances and the impact on the environment of the fire products. Final report. Risø National Laboratory, Roskilde Denmark. 1994;
- en
- [Sm95] Smith-Hansen L. Toxic hazards from pesticide warehouse fires. In: Loss prevention and safety promotion in the process industries, volume 1. Elsevier, 1995.

Soort gegevens:

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

Stoffen:

lindaan, MCPA, dimethoat, azinphos-methyl, methylparathion, chloorbenzeen, ammoniumnitraat, polypropyleen, polystyreen, PVC-poeder, nylon

Methode:

Verbrandingsoven volgens DIN 53 436 [Ba89] (500 °C: smeulen en oxidatieve ontleding; 700 °C: ontwikkelend en 900 °C: volledig ontwikkeld; luchtstroom 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 B.12** Maximale opbrengst aan HCl en SO₂ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van lindaan, MCPA, dimethoaat en azinphos-methyl.

Temp. (°C)	Lindaan HCl	MCPA HCl	Dimethoaat SO ₂	Azinphos-methyl SO ₂
500	0,001 (0,1)	0,001 (0,5)	0,458 (82) ¹⁾	0,460 (114) ¹⁾
700	0,352 (47)	0,043 (24)	1,037 (186) ¹⁾	0,896 (221) ¹⁾
900	0,553 (73)	0,087 (48)	0,154 (28)	0,556 (138) ¹⁾

Temp. (°C)	Methylparathion SO ₂	Chloorbenzeen HCl	PVC-poeder HCl
500	0,121 (50)	0,001 (0,3)	0,351 (60)
700	0,218 (90)	0,001 (0,3)	0,380 (65)
900	0,045 (18)	0,136 (42)	0,355 (61)

¹⁾ Waarden boven betrouwbaar meetbereik. Voor dit rapport is voor een omzetting van meer dan 100% voor de verzameltabel in hoofdstuk 2 een omzetting van 100% gehanteerd.

- 1 Indien de gevonden waarden afwijken van andere experimenten, wordt dit meestal geweten aan de oxidatieve omstandigheden.
- 2 Opbrengsten van organische verbrandingsproducten worden alleen in kwalitatieve vorm gegeven (major and minor compounds).
- 3 Bij de verbranding van lindaan ontstaat het meeste HCl bij 900 °C, maar zelfs bij 700 °C is de vorming van HCl aanzienlijk, mogelijk door een eenvoudige eliminatiereactie.
- 4 Bij dimethoaat, azinphosmethyl en methylparathion ligt de grootste productie van SO₂ bij 700 °C.
- 5 De productie van HCl neemt toe met stijgende temperatuur. Bij chloorbenzeen treedt pas bij 900 °C een behoorlijke omzetting in HCl op.

Verwijzingen naar overige literatuur:

- 1 Merz et al. vonden bij de verbranding van MCPA bij 600 °C een gemiddelde HCl-opbrengst van 42% en bij 950 °C 93%.
- 2 In een semi-full scale experiment met dimethoaat [Ev89] was de opbrengst aan SO₂ 0,18 g/g stof ($T > 1000$ °C), wat goed overeenkomt met deze studie.
- 3 De vorming van HCl bij de verbranding van PVC is voor alle drie de temperaturen vrijwel gelijk. Dit stemt overeen met Woolley & Fardell [Wo82]. Volgens hen ondergaat PVC boven 300 °C een snelle, bijna volledige, dehydrochlorering. In bovenstaande tabel is de opbrengst aan HCl ca. 60%. Mogelijk wordt het overige chloor omgezet in Cl₂ of is het aanwezig in de organische verbrandingsproducten.

Opmerkingen:

Voor azinphos-methyl ($C_{10}H_{12}O_3N_3S_2P$) wordt bij 500, 700 en 900 °C een opbrengst aan SO_2 gemeld die hoger ligt dan theoretisch mogelijk is. Er wordt aangegeven dat de concentratiemetingen boven de detectielimiet lagen. Voor dit rapport wordt ervan uitgegaan dat de omzetting 100% bedraagt.

Conclusie:

- 1 Vertaalslag naar reële omstandigheden: geen informatie. Wel wordt opgemerkt dat dit niet eenvoudig is.
- 2 De geteste stoffen, met uitzondering van chloorbenzeen en de organofosfor pesticiden, produceren een groot aantal verschillende organische verbrandingsproducten.
- 3 In het algemeen is de productie van HCl van gechloreerde verbindingen hoog en neemt deze toe met de temperatuur.
- 4 In het algemeen is de productie van SO_2 uit organofosforpesticiden hoog.

[Sm94b] Smith-Hansen L. Toxic hazards from chemical warehouse fires. Risø National Laboratory, Roskilde Denmark. November 1994.

Soort gegevens:

Uitvoering van verbrandingsexperimenten volgens de DIN 53 436-methode en pyrolyse-experimenten.

Stoffen:

lindaan en glyphosaat (pesticide met de volgende samenstelling: 62 % w/w isopropylaminezout van glyphosaat, 35 % w/w water en 3% w/w onzuiverheden en isopropylamine).

Resultaten:

Tabel B.13 Maximale opbrengst aan HCl, COCl₂, NO, N₂O, HCN en NH₃ in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van lindaan en glyphosaat

Verbrandingsproduct	Lindaan (900 °C)	Glyphosaat (500 °C)	Glyphosaat (900 °C)
HCl	>0,40 (>53)		
COCl ₂	0,024 (2,4)		
NO		0,004 (2,3)	0,005 (2,8)
N ₂ O			0,05 (38)
HCN			0,008 (5,0)
NH ₃		0,04 (40)	

[Sm96] **Smith-Hansen L. Toxic combustion products from pesticide fires. To be published. 1996.**

Soort gegevens:

Uitvoering van verbrandingsexperimenten volgens de DIN 53 436-methode en pyrolyse-experimenten.

Stoffen:

dimethoaat, dimethoaat-formulering (408 g dimethoaat/l, 50 g Berol 946/l (emulgator), 455 g cyclohexanon/l en 138 g xyleen/l), dichlobenil en thiram.

Resultaten:

Tabel B.14 Maximale opbrengst aan SO₂, CS₂, COS, HCl, COCl₂, NO, N₂O en HCN in g/g stof (tussen haakjes: in % van de theoretisch mogelijke hoeveelheid) bij de verbranding van dimethoaat, dimethoaat-formulering (408 g dimethoaat/l, 50 g Berol 946/l (emulgator), 455 g cyclohexanon/l en 138 g xyleen/l), dichlobenil en thiram

Verbrandingsproduct	Dimethoaat (900 °C)	Dim. form. (900 °C)	Dichlobenil (900 °C)	Thiram (500 °C)	Thiram (900 °C)
HCl			0,36 (85)		
COCl ₂			0,005 (1,6)		
SO ₂	0,52 (93)	0,225		0,579 (54)	0,9 (84)
COS	0,008 (1,5)			0,1 (10)	
CS ₂				0,1 (16)	
NO	0,006(4,6)	0,01	0,004 (2,3)	0,003 (1,2)	0,02 (8,0)
N ₂ O	0,03 (31)	0,03	0,03 (23)		0,03 (16)
HCN	0,011 (9,3)	0,006	0,012 (7,6)	0,027 (12)	0,009 (4,0)

