



**Rekenmethode voor inrichtingen met  
een cyanidehoudend bad ten behoeve  
van het aanbrengen van metaallagen**  
als bedoeld in artikel 1b, onderdeel e, van  
de Revi

Label: Versie 1.1 (1 juli 2017)  
Status: Geaccepteerd door inhoudelijke deskundigen  
Verspreiding: Website RIVM  
Disclaimer: Dit document beschrijft de concept-rekenmethode voor inrichtingen waar een cyanidehoudend bad ten behoeve van het aanbrengen van metaallagen aanwezig is met een inhoud van meer dan 100 liter, als bedoeld in artikel 1b, onderdeel e, van de Revi. Deze rekenmethodiek is tot stand gekomen na overleg met inhoudelijk deskundigen.

Deze publicatie is ter informatie en geeft de resultaten van het in opdracht van RIVM uitgevoerde onderzoek naar (onderdelen van) de rekenmethode.

Het gebruik van deze concept-rekenmethode is derhalve niet voorgeschreven; wel geeft deze concept-rekenmethode de beste inzichten weer.

## Inhoud

<b>1</b>	<b>Rekenmethode voor inrichtingen met een cyanidehoudend bad ten behoeve van het aanbrengen van metaallagen</b>	<b>3</b>
1.1	Inleiding rekenmethode	3
1.2	Terminologie	3
1.3	Scenariobeschrijving	4
1.4	Invoerparameters SAFETI-NL	7
1.5	Voorbeeldberekeningen	8
1.6	Verantwoording	12
	Referenties	22

# 1 Rekenmethode voor inrichtingen met een cyanidehoudend bad ten behoeve van het aanbrengen van metaallagen

## 1.1 Inleiding rekenmethode

Dit hoofdstuk beschrijft de rekenmethode voor inrichtingen waar een cyanidehoudende bad voor het aanbrengen van metaallagen aanwezig is met een inhoud van meer dan 100 liter. Dit betreft inrichtingen zoals genoemd in artikel 1b, onderdeel e, van de Revi. Waar in het verdere vervolg wordt gesproken van inrichtingen, worden bovenstaande inrichtingen bedoeld.

Voor de inrichtingen zijn de volgende basisscenario's van belang:

1. Scenario's betreffende de aanwezigheid en het gebruik van cyanidehoudende baden:
  - Brand in een productieruimte met een of meer cyanidehoudende baden.
2. Scenario's betreffende de opslag en overslag van verpakte gevaarlijke stoffen. Voor deze opslag is doorgaans de PGS 15-richtlijn van toepassing. Hiervoor worden de volgende scenario's meegenomen:
  - Brand in een opslagvoorziening met verpakte gevaarlijke stoffen, waarbij toxische verbrandingsproducten en onverbrande (zeer) toxische stoffen kunnen vrijkomen.
  - Verlading van zeer toxische inhaleerbare poeders en zeer toxische vloeistoffen in de open lucht.

In dit document worden alleen de uitgangspunten voor het scenario *Brand in een productieruimte met een of meer cyanidehoudende baden* (punt 1) toegelicht. De uitgangspunten voor de scenario's voor de opslag en overslag van verpakte gevaarlijke stoffen conform PGS 15 (punt 2) zijn beschreven in de *Handleiding risicoberekeningen Bevi* [<sup>1</sup>], Module C, Hoofdstuk 8.

## 1.2 Terminologie

In de rekenmethode gebruiken we de volgende termen:

Bronterm	De hoeveelheid waterstofcyanide die per tijdseenheid vrijkomt in de beschouwde productieruimte gedurende de fase voordat pluimstijging optreedt.
Galvaniseerlijn	Een verzameling van baden die meestal in een lijn zijn opgesteld en die worden gebruikt om een metaal te galvaniseren. In het kader van deze rekenmethode is een galvaniseerlijn een verzameling baden die tenminste één cyanidehoudend bad omvat. De voorwerpen die voorzien moeten worden van een metallische laag worden van bad naar bad overgebracht. De ruimtes tussen de baden zijn klein om zo het lekken van vloeistoffen op de vloer beperkt te houden.
Pluimstijging	Het tot grote hoogten opstijgen van de hete verbrandingsproducten en rook door het bezwijken van (een deel van) het dak van het brandcompartiment of van de productieruimte.
Productieruimte	De ruimte waarin het galvaniseren plaatsvindt en één of meer galvaniseerlijnen zijn ingericht. De productieruimte is kleiner dan of gelijk aan het brandcompartiment. In (regelmatig in) open verbinding met de productieruimte staande andere ruimten worden tot de productieruimte gerekend (bijvoorbeeld een opvangvat voor zuur of cyanide

of magazijn voor te behandelen producten) voor zover zij deel uitmaken van het brandcompartiment.

### 1.3 Scenariobeschrijving

In deze paragraaf worden de uitgangspunten van het scenario voor brand in een productieruimte met cyanidehoudende baden beschreven. De uitgangspunten van de scenario's voor de opslag en overslag van verpakte gevaarlijke stoffen conform PGS 15 zijn beschreven in Hoofdstuk 8 van Module C (van versie 3.3 van de Handleiding Risicoberekeningen Bevi).

Het scenario betreffende het vrijkomen van waterstofcyanide door een brand in een productieruimte met een of meer cyanidehoudende baden omvat:

- de kans op een brand in de productieruimte;
- de hoeveelheid waterstofcyanide die zich naar de vrije omgeving van de productieruimte kan verspreiden, oftewel de bronterm  $B_{HCN}$  (in kg/s).

De rekenmethode gaat uit van de volgende uitgangspunten:

- Alleen de periode van de brand tot het moment waarop pluimstijging optreedt, wordt beschouwd. Tot het moment dat het dak van de productieruimte bezwijkt door de brand kan waterstofcyanide zich direct in de omgeving op grondniveau verspreiden. Na het bezwijken van het dak treedt pluimstijging op en is er geen risico meer te verwachten op een dodelijke vergiftiging door waterstofcyanide.
- De tijdsduur van de brand in de productieruimte zonder pluimstijging bedraagt 30 minuten.
- De cyanidehoudende baden in een galvaniseerlijn die zijn geconstrueerd met een massief metalen bak dragen niet bij aan de bronterm. De functie van de massief metalen bak is om tegen te gaan dat deze kan falen door brand of blootstelling aan warmtestraling, in ieder geval tot het moment dat pluimstijging optreedt. Dit betekent dat ook de integriteit van de ondersteuning van dergelijke baden bij brand voldoende moet zijn d.w.z. uitstroming door kantelen van de bak door bezwijken van de ondersteuning is in genoemd tijdsbestek niet mogelijk.
- De kans op brand van de productieruimte heeft betrekking op een volledige ontwikkelde brand, waarbij verondersteld wordt dat alle baden, behoudens de baden met een massief metalen bak, zijn bezweken.

#### 1.3.1 Kans op een brand in de productieruimte

Een brand in de productieruimte kan diverse oorzaken hebben. Bekend uit de casuïstiek is dat het droog verdampen van een verwarmd bad oorzaak van de brand kan zijn. Het verwarmingselement produceert zoveel warmte dat de kunststofbekleding van het bad in die situatie kan gaan branden. Ook kan werk aan de galvanisch te behandelen producten plaatsvinden in aangelegen ruimten die brand kunnen veroorzaken, zoals slijpen en lassen. Uiteraard zijn andere, niet specifiek met het productieproces verbonden en dus generieke oorzaken van brand mogelijk. De kans op brand van de productieruimte waarvan wordt uitgegaan is niet verder uit deelvans opgebouwd, en is weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 Kans op het ontstaan van een brand

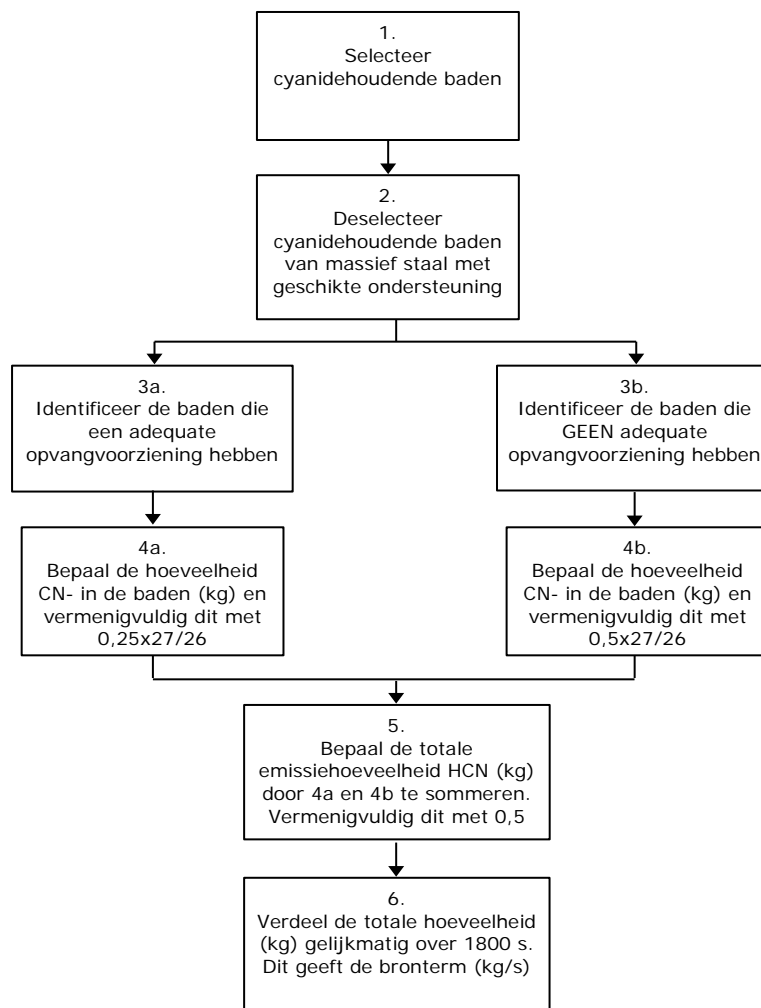
Scenario	Frequentie (jaar <sup>-1</sup> )
Brand van de productieruimte	$f_b \times 5,1 \times 10^{-3}$

Voor de waarde van  $f_b$  geldt:

- $f_b$  is standaard gelijk aan 1.<sup>1</sup>
- $f_b$  is gelijk aan 0,33 als de verwarmde baden zijn voorzien van een onafhankelijke veiligheidsmaatregel die brand van het kunststofbad door het verwarmingselement voorkomt. Het gaat dus om een maatregel die 100% redundantie inhoudt in het voorkomen dat door het droog verdampen van het bad het verwarmingselement warmte blijft produceren en zo oorzaak is van het in brand raken van de kunststof wand van het bad.

### 1.3.2 Berekening bronterm waterstofcyanide

De bronterm wordt bepaald door een aantal stappen te doorlopen en is weergegeven in Figuur 1.



Figuur 1 Schema berekening bronterm  $B_{HCN}$  voor cyanidehoudende baden

1. Eerst wordt vastgesteld in welke baden cyanide aanwezig is.
2. Vervolgens wordt vastgesteld welke van die baden een massief metalen bak hebben waarvan de ondersteuning voldoende bestand is tegen brand.
3. Van de baden die geen metalen bak hebben, of onvoldoende ondersteund worden, wordt vastgesteld of het bad een gescheiden opvang heeft of niet (stap 3). De gescheiden opvangvoorziening moet zodanig zijn uitgevoerd dat de opgevangen cyanide niet kan mengen met de inhoud van een zuurbad. In

<sup>1</sup> Deze waarde geldt ook als er in de vergunning voorwaarden zijn opgenomen over het uitvoeren van brandgevaarlijke activiteiten: de kans op brand is mede gebaseerd op de aanwezigheid van dergelijke vergunningvoorschriften. Ook als de voorschriften niet genoemd zouden zijn, blijft de brandkans hetzelfde.

dat geval zal minder HCN worden gevormd. De opvangvoorziening moet bovendien bestand zijn tegen warmtestraling van een brand. Een kunststof opvangvat biedt dus geen bescherming tegen het voorkomen van contact met zuren ten tijde van brand.

4. De hoeveelheid HCN die vrijkomt ( $Q_{HCN}$ ), wordt afzonderlijk berekend voor de baden met een gescheiden opvang en de baden zonder gescheiden opvang, en is gelijk aan:

$$Q_{HCN} = Q_{HCN, \max} \times f_1 \times f_2 \quad (1)$$

De betekenis van  $Q_{HCN, \max}$ ,  $f_1$  en  $f_2$  is als volgt:

- $Q_{HCN, \max}$  is de hoeveelheid HCN (in kg) die vrijkomt als alle in de baden aanwezige vrije cyanide reageert tot HCN.  $Q_{HCN, \max}$  is de som van de hoeveelheid cyanide ( $CN^-$  in kg) dat aanwezig is in de verschillende baden, vermenigvuldigd met de massaverhouding van HCN en  $CN^-$  (27/26). Vaak is niet de concentratie  $CN^-$  bekend maar de hoeveelheid van het cyanidezout. Voor de meest voorkomende cyanidezouten zijn de relevante stofgegevens weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2 Relevante stofgegevens voor veelvoorkomende cyanidezouten

Product	Molmassa	Massafractie $CN^-$	Massafactor voor HCN
CuCN	89,6 g/mol	0,29 kg/kg	0,30 kg/kg
KAg(CN) <sub>2</sub>	199,0 g/mol	0,26 kg/kg	0,27 kg/kg
KCN	65,1 g/mol	0,40 kg/kg	0,42 kg/kg
NaCN	49,01 g/mol	0,53 kg/kg	0,55 kg/kg
Zn(CN) <sub>2</sub>	118,0 g/mol	0,44 kg/kg	0,46 kg/kg

- $f_1$  is een vervolgfactor voor het cyanide dat wordt opgevangen in een gescheiden opvangvoorziening waarbij geen contact met zuren mogelijk is. Als sprake is van een volledig gescheiden opvang die bovendien bestand is tegen warmtebelasting bij brand, dan wordt voor de betreffende baden een reductiefactor  $f_1 = 0,5$  toegepast. In alle andere gevallen geldt  $f_1 = 1$ .

Tabel 3 Samenvatting te hanteren waarde voor  $f_1$

	$f_1$
Gescheiden opvangvoorziening, geen contact met zuren mogelijk	0,5
Geen gescheiden opvangvoorziening, wel contact met zuren mogelijk	1

- $f_2$  is een vervolgfactor voor de fractie  $CN^-$  dat reageert tot HCN. Cyanide ( $CN^-$ ) reageert alleen tot HCN in een neutrale of zure omgeving. Omdat de meeste baden in een galvaniseerlijn basisch zijn is het niet realistisch aan te nemen dat alle uitgestroomde cyanide zal reageren tot HCN. Evenmin is het realistisch aan te nemen dat er geen HCN zal worden gevormd vanwege het basisch milieu dat zich kan vormen. De volgorde en tempo van het leegstromen van de baden bij een brand wordt door toeval bepaald. Om in rekening te brengen dat een deel van de cyanide niet zal worden omgezet naar HCN vanwege het per saldo basische milieu van de vloeistoffen in de galvaniseerlijn wordt een reductiefactor  $f_2 = 0,5$  gehanteerd.

Tabel 4 Te hanteren waarde voor  $f_2$

Fractie CN <sup>-</sup> dat reageert tot HCN	$f_2$
Standaardwaarde	0,5

5. De bronterm ( $B_{HCN}$ ) hangt af van de fractie HCN die zich verspreidt naar de buitenlucht ( $f_3$ ), en de tijdsduur waarbinnen het vrijkomt. Voor de bronterm geldt.

$$B_{HCN} = (Q_{HCN} \times f_3) / 1800 \quad (2)$$

Met de vervolgfactor  $f_3$  wordt in rekening gebracht dat een deel van de HCN oxideert in de brand, waarbij stikstof, koolmonoxide en water wordt gevormd ( $4HCN + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 4CO + 2H_2O$ ). Aangenomen wordt dat de helft van het HCN oxideert ( $f_3 = 0,5$ ).

Tabel 5 Samenvatting te hanteren waarde voor  $f_3$

Fractie HCN dat oxideert in de brand	$f_3$
Standaardwaarde	0,5

6. Omdat de volgorde van bezwijken van de baden in de galvaniseerlijn in hoge mate een toevalsproces is en ook het tempo waarin de diverse baden zullen bezwijken, zal de bronterm een functie van de tijd zijn voordat pluimstijging optreedt (1800 s). Dit proces wordt benaderd door uit te gaan van een gelijkmatige verdeling over de tijd van de verspreiding van de HCN naar de omgeving. Daarom wordt de factor  $Q_{HCN} \times f_3$  (kg) gedeeld door 1800 seconden.

#### 1.4 Invoerparameters SAFETI-NL

De berekening van effecten en risico's wordt uitgevoerd met SAFETI-NL. In deze paragraaf wordt alleen aangegeven hoe het scenario voor brand in een productieruimte met cyanidehoudende baden gemodelleerd moet worden. De scenario's voor de opslag en overslag van verpakte gevaarlijke stoffen conform PGS 15 zijn beschreven in Hoofdstuk 8 van de Handleiding Risicoberekeningen Bevi.

Voor het scenario brand in een productieruimte met cyanidehoudende baden, zoals beschreven in paragraaf 1.3, wordt een 'User Defined Source' gebruikt. De invoerwaarden zijn gegeven in tabel 6.

De effectafstanden zijn doorgaans beperkt. Daarom moet de stapgrootte voor het berekenen van toxische effecten verlaagd worden naar 1 m. Dit kan via de *Grid step size in X direction for toxic results* in de General Risk parameters (zowel voor Dag als voor Nacht).

Tabel 6 Invoergegevens SAFETI-NL voor een brand in een productieruimte met cyanidehoudende baden (User Defined Source)

Invoerparameter	Waarde
<b>Tabblad Material</b>	
Discharge material	Hydrogen cyanide
Mass	Totale massa HCN die vrijkomt, $Q_{HCN} \times f_3$
<b>Tabblad 'Risk'</b>	
Type of Risk effects to model	Toxic
Release frequency	$f_b \times 5,1 \times 10^{-3}$

<b>Tabblad 'Discharge'</b>	
Release scenario	Leak
Outdoor/in building release	Outdoor release
Building wake effect	Roof/Lee
Release phase	Vapor
Release rate	$B_{\text{HCN}}$
Final temperature	50°C
Duration of discharge	1800 s
Predilution air rates	0 kg/s
<b>Tabblad 'Geometry'</b>	
East/North	Locatie midden productieruimte
<b>Tabblad 'Indoor/Outdoor'</b>	
Height	minimale hoogte van het gebouw
Width	de vierkantswortel van het grondoppervlak van het gebouw dat de productieruimte omvat met een maximum van 50 m
Length	gelijk aan de 'Width'
Building angle	0
Wind angle	0

Tabel 7 Aanpassing parameterwaarden

Parameter	Waarde
<b>General risk parameters</b>	
Grid step sizes in X direction for Toxic Results	1 m

## 1.5 Voorbeeldberekeningen

### 1.5.1 Voorbeeld 1

#### 1.5.1.1

##### Beschrijving situatie

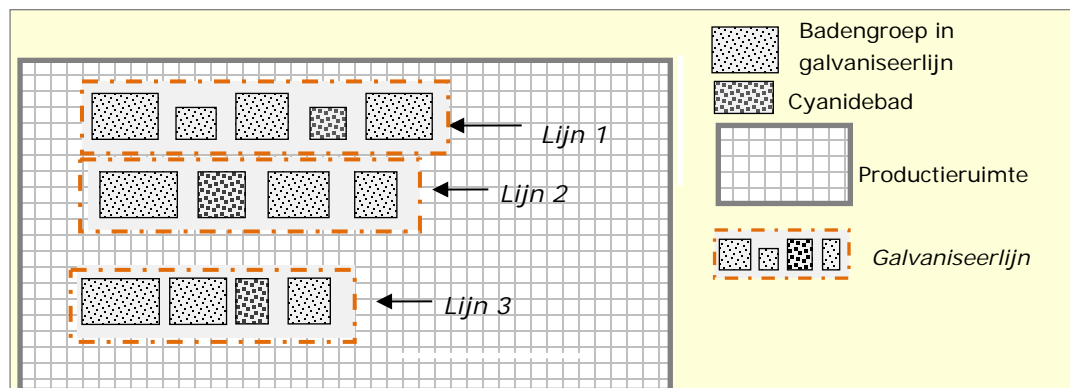
Een galvaniseer productieruimte van 44×25×5 m (LxBxH) maakt onderdeel uit van een gebouw van 44×40×5 m. In de productieruimte zijn drie lijnen met cyanidehoudende baden: een lijn met een zinkbad met een inhoud van 1500 liter, een lijn met een zilverbad van 5000 liter en een lijn met een koperbad met een inhoud van 3500 liter. Het zinkbad bevat 30 g  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  per liter; het zilverbad 30 g KCN per liter en 55 g  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  per liter; het koperbad 30 g KCN per liter en 35 g  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  per liter (zie Tabel 8).

Tabel 8 Betrokken hoeveelheden cyaniden volgens rekenvoorbeeld

Galvaniseer -bad	Grootte	Cyanidehoudende vloeistoffen	Massa $\text{CN}^-$	$Q_{\text{HCN, max}}$
Zinkbad	1500 l	30 g/l $\text{Zn}(\text{CN})_2$	$1500 \times 0,030 \times 0,44 = 19,8 \text{ kg}$	$13,2 \times 27/26 = 20,6 \text{ kg}$
Zilverbad	5000 l	30 g/l KCN	$5000 \times 0,030 \times 0,40 = 60,0 \text{ kg}$	$60,0 \times 27/26 = 62,3 \text{ kg}$
		55 g/l $\text{KAg}(\text{CN})_2$	$5000 \times 0,055 \times 0,26 = 71,5 \text{ kg}$	$71,5 \times 27/26 = 74,3 \text{ kg}$
Koperbad	3500 l	30 g/l KCN	$3500 \times 0,030 \times 0,40 = 42,0 \text{ kg}$	$42,0 \times 27/26 = 43,6 \text{ kg}$
		35 g/l $\text{Cu}(\text{CN})_2$	$3500 \times 0,035 \times 0,29 = 35,5 \text{ kg}$	$35,5 \times 27/26 = 36,9 \text{ kg}$
totaal			228,8 kg	237,6 kg

De baden zijn gemaakt van kunststof (PE). Onder de cyanidehoudende baden staan geen opvangvoorzieningen. De situatie van de productiehal is schematisch weergegeven in Figuur 2.





Figuur 2 Productieruimte met galvaniseerlijnen

De gevaarlijke stoffen worden opgeslagen in een PGS-15 kluis. Er wordt minder dan 10 ton opgeslagen en de verlading vindt niet plaats in de open lucht. Deze scenario's worden daarom niet meegenomen in dit voorbeeld.

#### 1.5.1.2 Uitwerking

##### Scenario

De kans op een brand in de galvaniseerruimte is  $f_b \times 5,1 \times 10^{-3}$  per jaar (zie Tabel 1).  $f_b = 1$  omdat er geen bijzondere maatregel is om het risico van droog verdampen en hierdoor in brand raken van het kunststofbad te voorkomen. De totale kans op een brand is dus  $5,1 \times 10^{-3}$  per jaar.

##### Bronterm

De bronterm wordt berekend volgens de vergelijking (1) en (2). De factoren  $f_1$  en  $f_2$  ter bepaling van  $Q_{HCN}$  hebben respectievelijk de waarden 1 (geen gescheiden opvangvoorziening) en 0,5 (standaard). De waarde voor  $f_3$  is 0,5 (standaard). Het resultaat is gegeven in Tabel 9.

Tabel 9 Bronterm voor het rekenvoorbeeld

Brandscenario	Betrokken hoeveelheid waterstofcyanide: $Q_{HCN, max} \times f_1 \times f_2 \times f_3$	Tijdsduur emissie	Bronterm
Volledige brand	$237,6 \times 1 \times 0,5 \times 0,5 = 59,4$ kg	1800 s	0,033 kg/s

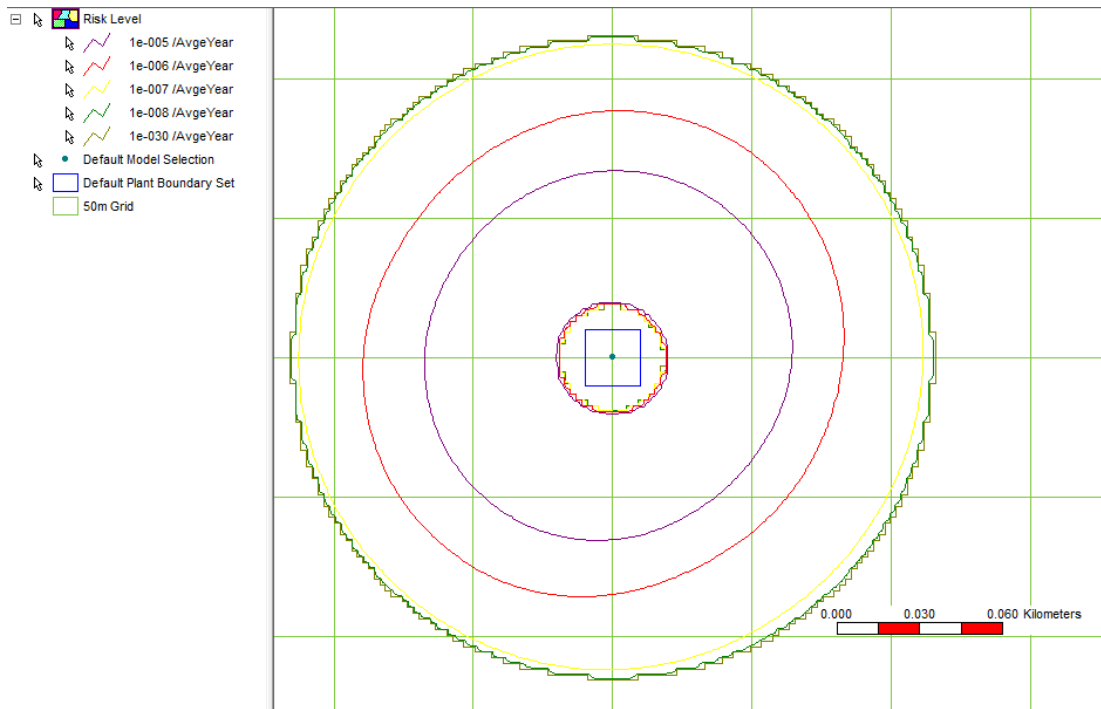
##### Invoerparameters in SAFETI-NL

Voor de hoogte wordt aangehouden 5 meter. De breedte en de lengte zijn gelijk aan de wortel van  $40 \times 44$ , dus beide circa 42 meter.

##### Uitkomsten risicoberekening SAFETI-NL 6.54

Bovenstaand scenario is ingevoerd in SAFETI-NL 6.54. De bronlocatie is gelijk aan het midden van de productieruimte. De effectafstanden zijn vermeld in Tabel 10. De grootste effectafstand treedt op voor weertype F1,5 en bedraagt 97 m. Voor de weertypen D5, D9 en E5 is de berekende concentratie buiten het gebouw lager dan de minimale concentratie waarbij significante letale effecten optreden.<sup>2</sup> De plaatsgebonden-risicocontouren zijn weergegeven in Figuur 3. De PR  $10^{-6}$ -contour is weergegeven met een rode lijn en ligt in dit rekenvoorbeeld op 80 m afstand van het middelpunt van de bron, de PR  $10^{-8}$ -contour (groene lijn) op 113 m. Het invloedsgebied (buitenste lijn) is nagenoeg gelijk aan het gebied binnen de PR  $10^{-8}$ -contour.

<sup>2</sup> Onder significante letale effecten wordt een kans op overlijden van minimaal 1% verstaan. Voor een blootstellingsduur van 30 minuten, is de minimale HCN concentratie die significante letale effecten geeft gelijk aan 37 ppm oftewel  $43 \text{ g/m}^3$ .



Figuur 3 Plaatsgebonden risicocontouren voor rekenvoorbeeld 1

Tabel 10 Effectafstanden voor het ingevoerde scenario (maximale waarden per etmaal)

Scenario	Bronterm	Duur	Weer	1% let.
Volledige brand	0,033 kg/s	1800 s	B3	45 m
			D1,5	69 m
			D5	-
			D9	-
			E5	-
			F1,5	113 m

### 1.5.2 Voorbeeld 2

#### 1.5.2.1 Beschrijving situatie

Er wordt uitgegaan van de situatie van voorbeeld 1 met het volgende verschil. Het zilverbad van lijn 2 is nu voorzien van een massief metalen binnenbak.

Tabel 11 toont de betrokken hoeveelheden cyanide.

Tabel 11 Betrokken hoeveelheden cyaniden volgens rekenvoorbeeld

Galvaniseer -bad	Grootte	Cyanidehouden- de vloeistoffen	Massa CN <sup>-</sup>	$Q_{\text{HCN, max}}$
Zinkbad	1500 l	30 g/l Zn(CN) <sub>2</sub>	$1500 \times 0,030 \times 0,44 = 19,8 \text{ kg}$	$13,2 \times 27 / 26 = 20,6 \text{ kg}$
Koperbad	3500 l	30 g/l KCN	$3500 \times 0,030 \times 0,40 = 42,0 \text{ kg}$	$42,0 \times 27 / 26 = 43,6 \text{ kg}$
		35 g/l CuCN	$3500 \times 0,035 \times 0,29 = 35,5 \text{ kg}$	$35,5 \times 27 / 26 = 36,9 \text{ kg}$
<b> totaal</b>			<b>97,3 kg</b>	<b>101,1 kg</b>

## 1.5.2.2 Uitwerking

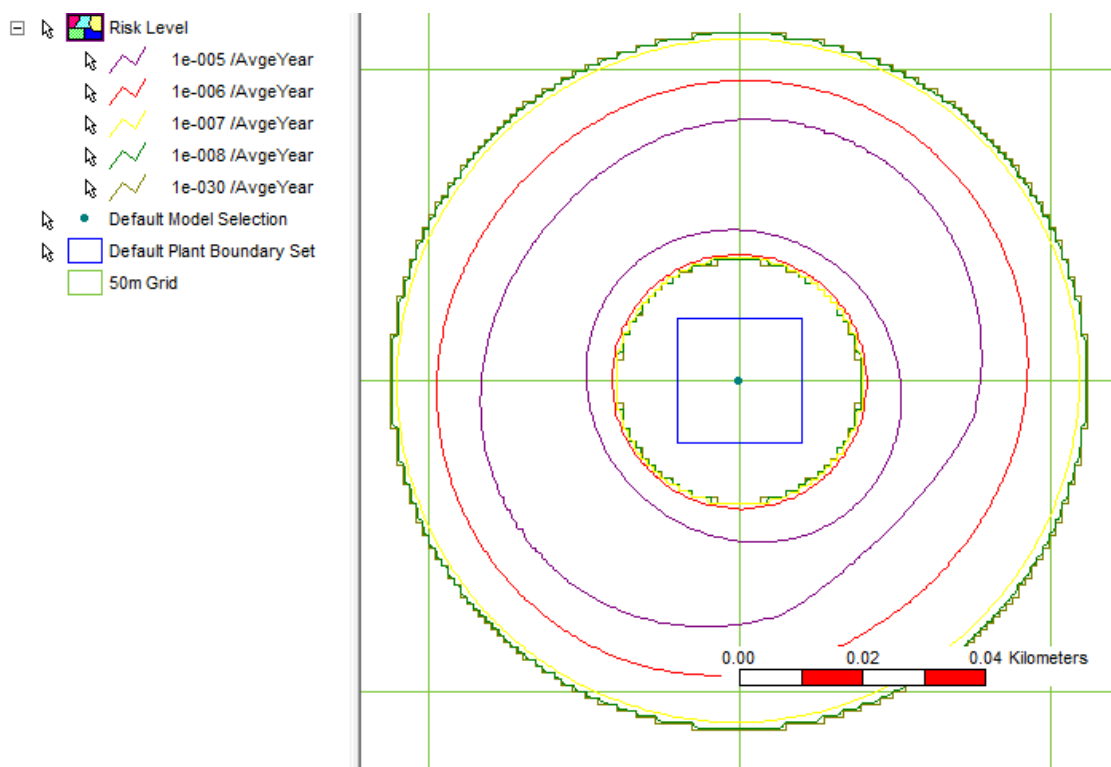
Tabel 12 geeft de bronterm voor rekenvoorbeeld 2.

Tabel 12 Bronterm voor het rekenvoorbeeld

Brandscenario	Betrokken hoeveelheid waterstofcyanide: $Q_{HCN, max} \times f_1 \times f_2 \times f_3$	Tijdsduur emissie	Bronterm, $B_{HCN}$
Volledige brand	$101,1 \times 1 \times 0,5 \times 0,5 = 25 \text{ kg}$	1800 s	0,014 kg/s

*Uitkomsten risicoberekening SAFETI-NL 6.54*

Bovenstaand scenario is ingevoerd in SAFETI-NL 6.54. De bronlocatie is gelijk aan het midden van de productieruimte. De effectafstanden zijn vermeld in Tabel 13. De maximale effectafstand treedt op voor weertype F1,5 en bedraagt 55 m. Voor de weertypen B3, D5, D9 en E5 is de berekende concentratie buiten het gebouw lager dan de minimale concentratie waarbij significante letale effecten optreden. De plaatsgebonden-risicocontouren zijn weergegeven in Figuur 4. De PR  $10^{-6}$ -contour ligt in dit rekenvoorbeeld op 45 m afstand van de bron, de PR  $10^{-8}$ -contour op 55 m.



Figuur 4 Plaatsgebonden risicocontour voor rekenvoorbeeld 2.

Tabel 13 Effectafstanden voor het ingevoerde scenario (maximale waarden per etmaal)

Scenario	Bronterm	Duur	Weer	1% let.
Volledige brand	0,014 kg/s	1800 s	B3	-
			D1,5	44 m
			D5	-
			D9	-
			E5	-
			F1,5	55 m

## 1.6 Verantwoording

Inrichtingen waar een cyanidehoudend bad voor het aanbrengen van metaallagen aanwezig is met een inhoud van meer dan 100 liter, vallen onder het Besluit Externe Veiligheid Inrichtingen. Het betreft een zogenaamde "niet-categoriale inrichting" waarvoor het plaatsgebonden risico en het groepsrisico berekend moeten worden met behulp van een kwantitatieve risicoanalyse. Met de huidige beschrijving wordt ingevuld hoe deze berekening moet worden uitgevoerd.

In deze rekenmethode is getracht om de scenario's te identificeren die relevant zijn voor externe veiligheid, dat wil zeggen scenario's waarbij gevaarlijke stoffen vrijkomen in zodanige hoeveelheden dat er dodelijke slachtoffers kunnen vallen buiten de inrichting. Bij deze afweging is verondersteld dat de afstand tot de terreingrens minimaal 10 meter bedraagt.

De rekenmethode is opgesteld door het Centrum Veiligheid van het RIVM in samenwerking met AVIV op basis van een eerdere conceptversie<sup>2</sup>. Deze conceptversie is onder betrokkenen op aanvraag verspreid. Een onderzoek van het RIVM in opdracht van de toenmalige VROM-Inspectie, in de periode van 2003 tot 2005, kan gezien worden als startpunt voor de ontwikkeling van de rekenmethode. Dat onderzoek heeft geleid tot de allereerste versie van de rekenmethode die destijds is gepubliceerd in een bijlage bij een rapport van de VROM-inspectie<sup>3</sup>.

Ten opzichte van de voorgaande conceptversie<sup>2</sup> zijn de volgende wijzigingen aangebracht:

- Bij de modellering wordt er van uit gegaan dat indien een galvaniseerlijn door brand wordt getroffen de brand zich over de gehele galvaniseerlijn zal uitbreiden. De baden zijn doorgaans gemaakt van kunststof (PP of PE) en zodanig dicht naast elkaar opgesteld dat brandoverslag plaatsvindt. Alleen als de baden zijn voorzien van een onafhankelijke veiligheidsmaatregel tegen droogverdampen van een bad (een significante oorzaak van brand) kan de kans op brand beperkt worden.
- De totale massa cyanide in de galvaniseerlijn draagt bij aan de bronterm indien de galvaniseerlijn begint te branden door de branduitbreiding. Aangenomen wordt dat alle cyanidehoudende baden zijn leeggestroomd voordat pluimstijging optreedt.

Voor de ontwikkeling van rekenmethoden zijn binnen het deskundigenoverleg risicoanalyses (DORA) toetsingscriteria opgesteld. Deze zijn vermeld in Tabel 14. De uitwerking wordt hierna beschreven. Daarna wordt puntsgewijs ingegaan op de belangrijkste onderdelen van de methode en de onderbouwing hiervan.

Tabel 14 Toetsingscriteria voor rekenmethoden

Modelaspect	Transparantie	Verifieerbaar	Robuust	Validiteit
Scenario's	(1)	(2)	(3)	(4)
Modellen	(5)	(6)	(7)	(8)
Parameters	(9)	(10)	(11)	(12)
Risico's	(13)	(14)	(15)	(16)

1. Transparantie van scenario's. In dit document worden de gemaakte keuzen verantwoord. Bij het ontwikkelen van de scenario's is uitgegaan van een ander brandontwikkelingsmodel dan voor PGS15 inrichtingen.
2. Verifieerbaarheid van scenario's. Er zijn drie scenario's die beschouwd moeten worden. Dit zijn een brand in een galvaniseerruimte, de verspreiding van cyanide door het falen van de verpakking tijdens de overslag vanuit de vrachtwagen naar de opslagruimte en het falen van de PGS-15 opslagruimte

door brand indien groter dan 10 ton. Deze laatste scenario's zijn conform de rekenmethode van PGS15-opslagvoorzieningen.

3. Robuustheid van scenario's. Er zijn geen incidenten bekend waarbij omwonenden zijn overleden door een ongeval bij een galvaniseerbedrijf. Externe veiligheidsrisico's worden wel berekend omdat de mogelijkheid van een relevante emissie niet wordt uitgesloten. De rekenmethode houdt alleen rekening met emissies van blauwzuurgas bij het ongevalsscenario brand. Emissies door foutieve menging van stoffen in een galvaniseerbad (menging cyanidezout in zuurbad) worden verondersteld niet te kunnen bijdragen aan het plaatsgebonden risico. Risico's van de opslag van verpakte gevaarlijke stoffen in PGS-15 opslagen en van het verladen van (zeer) toxische vloeistoffen of poeders, worden berekend volgens de rekenmethode voor PGS-15 bedrijven.
4. Validiteit van scenario's. Er zijn geen incidenten bekend waarbij omwonenden zijn overleden door een ongeval bij een galvaniseerbedrijf. Met de rekenmethode hoeven alleen risicoberekeningen te worden uitgevoerd voor bedrijven met cyanidehoudende baden van kunststof en/of op een stelling die vroegtijdig kan falen in een brand. Voor de berekening van het plaatsgebonden risico wordt aangenomen dat potentiële slachtoffers in de buitenlucht staan en niet vluchten. Dit is een conservatieve aanname die aansluit bij rekenmethoden voor overige Bevi-inrichtingen; de feitelijke blootstelling zal bij ongevallen bij bedrijven met cyanidehoudende baden veelal lager zijn.
5. Transparantie van modellen. De verspreiding wordt berekend met SAFETI-NL. Gebruikers van SAFETI-NL hebben de beschikking over de technische documentatie.
6. Verifieerbaarheid van modellen. SAFETI-NL is beschikbaar voor alle betrokkenen.
7. Robuustheid van modellen. Daar waar informatie ontbreekt, worden in SAFETI-NL veelal voorzichtige keuzen gemaakt.
8. Validiteit van modellen. Daar waar betrouwbare informatie beschikbaar is, worden in SAFETI-NL zoveel mogelijk realistische waarden gebruikt.
9. Transparantie van parameters. In dit document worden de gemaakte keuzen verantwoord.
10. Verifieerbaarheid van parameters. De parameters die van belang zijn voor de bronterm en de invoerparameters voor SAFETI-NL zijn beschreven in de rekenmethode.
11. Robuustheid van parameters. Bij het opstellen van de rekenmethode zijn specifieke keuzes gemaakt om parameters voorzichtig realistisch te kiezen.
12. Validiteit van parameters. Bij het opstellen van de rekenmethode zijn specifieke keuzes gemaakt om parameters voorzichtig realistisch te kiezen.
13. Transparantie van risico's. De risico's worden berekend met SAFETI-NL op basis van invoergegevens die in deze rekenmethode beschreven zijn. Met kennis van SAFETI-NL is het mogelijk om de uitkomsten te begrijpen.
14. Reproduceerbaarheid van risico's. Er is nauwelijks ruimte voor (verschillende) interpretatie van de rekenmethode.
15. Robuustheid van risico's. Het berekende risico hangt af van de aanwezige hoeveelheid cyanide en van de afmetingen van het gebouw. Voor inrichtingen met een totaal volume aan cyanidebaden kleiner dan 500 liter wordt geen PR  $10^{-6}$  contour berekend.
16. Validiteit van risico's. In aanvulling op het bovenstaande zijn voor de validiteit alleen nog algemene randvoorwaarden van belang die overeenstemmen met rekenmethoden voor andere Bevi bedrijven. In het bijzonder betreft het de aannames dat mensen gedurende (maximaal) een half uur worden blootgesteld aan giftige stoffen en dat effecten van eventueel vluchtgedrag en/of (mitigerende) maatregelen niet worden meegenomen.

### *Relevante stoffen*

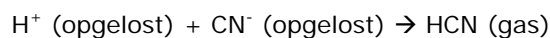
Bij galvaniseerbedrijven is een grote variatie aan stoffen en oplossingen aanwezig. De meest voorkomende oplossingen zijn zoutzuur (HCl), natronloog (NaOH), zwavelzuur (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), salpeterzuur (HNO<sub>3</sub>) en natriumhypochloriet (NaOCl). Andere mogelijk relevante producten zijn cyanidehoudende oplossingen en chroom(III)zuuroplossingen. De omvang van de baden varieert sterk per bedrijf (en per galvaniseerlijn) maar ligt ruwweg tussen 100 en 7500 liter.

Als beperkte hoeveelheden oplossingen uit verschillende baden onbedoeld samenkomen, dan zijn de emissies niet relevant voor externe veiligheid. Mogelijke oorzaken voor het onbedoeld samenkomen van beperkte hoeveelheden oplossingen zijn foutieve handelingen tijdens het proces. Het gelijktijdig constructief falen van een cyanide bad en een zuurbad –tijdens normale productiesituaties- wordt niet beschouwd op grond van de (kleine) kans op deze gebeurtenis. De belangrijkste reactieproducten voor acute gezondheidseffecten zijn waterstofcyanide (HCN), nitreuze dampen (NO<sub>x</sub>), chloor (Cl<sub>2</sub>), zwaveloxiden (SO<sub>x</sub>) en zoutzuur (HCl).

Als substantiële hoeveelheden oplossingen uit cyanidehoudende baden en zuurhoudende baden vrijkomen, dan is een emissie van HCN mogelijk die wel relevant is voor de externe veiligheid. Daarom zijn de risico's van een dergelijke emissie in deze rekenmethode beschouwd.

In de Revi zijn alleen galvaniseerbedrijven met cyanidehoudende baden aangewezen. Daarom richt de rekenmethode zich uitsluitend op het vrijkomen van waterstofcyanide. Vooralsnog is niet onderzocht of emissies van andere stoffen relevant kunnen zijn voor externe veiligheid. Voor de aanwezigheid van chroom(VI)zuur in procesbaden en van poedervormig chroom(VI)zuur heeft het RIVM aangegeven dat een eventuele brandcalamiteit niet zal leiden tot externe veiligheidsrisico's<sup>4</sup>. Het gebruik van chroom(VI)zuur blijkt vrijwel niet meer voor te komen. Ook chroom(III) is niet acuut toxisch.

Voor baden met cyanidehoudende oplossingen is een snelle en substantiële emissie van HCN alleen aannemelijk als de oplossing neutraal is of zuur. In dat geval kan de opgeloste cyanide met zuur reageren en waterstofcyanide vormen (HCN, ook bekend als blauwzuurgas). De reactievergelijking daarvoor is:



Een deel van het vrijkomende waterstofcyanide kan in een brand ontleden tot stikstof, koolmonoxide en water(damp)<sup>5</sup>. De reactievergelijking daarvoor is:



Het vrijkomen van koolmonoxide wordt echter niet meegenomen in de rekenmethode, en wel om de volgende redenen:

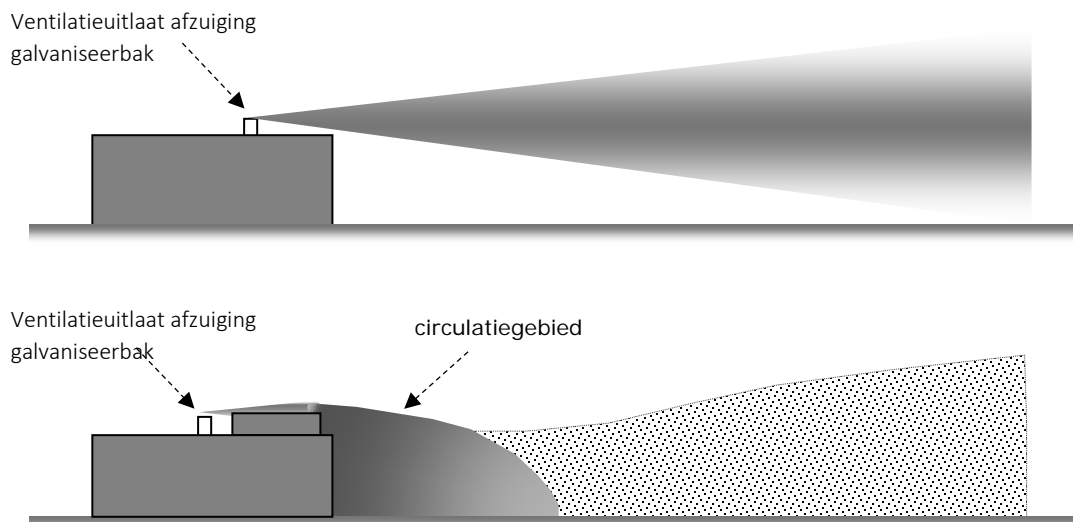
- Waterstofcyanide is aanzienlijk giftiger dan koolmonoxide;
- Koolmonoxide komt vrij bij elke brand en is dus niet specifiek voor de betreffende inrichtingen;
- De hoeveelheid koolmonoxide die via bovenstaand proces gevormd kan worden is verwaarloosbaar ten opzichte van de hoeveelheid koolmonoxide die ontstaat bij de verbranding van aanwezige bouw- en isolatiematerialen in de galvaniseerruimte.

### *Scenario's*

Er wordt aangenomen dat galvaniseerbaden zodanig gemarkeerd zijn dat zuurhoudende baden, cyanidehoudende baden en andere typen baden, visueel duidelijk van elkaar te onderscheiden zijn.

- *Brand in een galvaniseerruimte.* Bij dit scenario wordt rekening gehouden met de toepassing van metalen baden omdat deze baden door de geleiding van het metaal en de vloeistofinhoud door aanstralen van warmte niet snel zullen opwarmen en bezwijken. Voor het falen op een later moment wordt aangenomen dat de warmteontwikkeling zodanig is dat er pluimstijging optreedt, zodat hoge concentraties gevaarlijke stoffen op leefniveau vermeden worden.
- *Foutieve dosering/vulling baden.* In eerdere, niet vastgestelde, versies van de rekenmethode voor inrichtingen met cyanidehoudende baden, werd ook rekening gehouden met de risico's van het toevoegen van cyaniden aan baden en de risico's van het afvoeren van cyanidehoudende baden. De hoeveelheid HCN die daarbij zou vrijkomen was echter klein en leverde geen relevante bijdrage aan het externe veiligheidsrisico.

Een foutieve dosering betreft het toevoegen van cyanide aan een zuurbad of het toevoegen van zuur aan een cyanidebad. Een dergelijke fout zal direct worden geconstateerd door de betreffende medewerker. Er zal namelijk een sterke reactie ontstaan en blauwzuur damp ontwijkt uit de vloeistof. De afzuiging boven de bak zal de dampen afzuigen en afblazen naar de buitenlucht. In de buitenlucht zal het HCN zich verspreiden en afhankelijk van de concentratie al dan niet gevaarlijk kunnen zijn. Voor de concentraties die buiten kunnen ontstaan, maakt het uit of de HCN die de uitlaat van de ventilatie op het dak verlaat, gevangen wordt in het recirculatiegebied van het gebouw, of niet.



*Figuur 5 Verspreiding in de omgeving met en zonder recirculatie in de lijwervel*

De bovenste afbeelding van Figuur 5 toont de situatie waarin de vrijgekomen HCN zich direct verspreidt en verdunt. De onderste figuur toont de situatie waarin de HCN eerst wordt 'gevangen' en verdund in het recirculatiegebied achter het gebouw en van daaruit verder verspreidt. Dit is bijvoorbeeld mogelijk als de uitlaat van de afzuigkanalen op het dak niet hoog genoeg is of als de uittreedsnelheid van de ventilatie te laag is. De tweede situatie geeft op

grondniveau buiten het circulatiegebied hogere concentraties en is wat betreft het gevaar dus ongunstiger.

Piccinini<sup>6</sup> heeft het risico voor de omgeving geanalyseerd door een doseerfout. De analyse van Piccinini is representatief voor de situatie en de kritieke gebeurtenis waarvan bij de galvaniseerbedrijven kan worden uitgegaan. Voor de berekening in het kader van dit onderzoek zijn de ongunstigste (meest pessimistische) waarden gebruikt die Piccinini berekent. Aangenomen is dat 30% oplossing van HCL wordt toegevoegd aan een kopercyanidebad. De temperatuur van het bad is 55°C aangenomen. Piccinini berekent dat in een representatief geval de concentratie HCN aan de uitlaat van de ventilatiepijp max. 300 ppm bedraagt.

De HCN concentratie  $C_{HCN,r}$  in het circulatiegebied volgt uit:

$$C_{HCN,recirc} = \frac{m}{KAU_w}$$

Hierbij is:

$C_{HCN, recirc}$  : concentratie HCN in het recirculatiegebied  $kg/m^3$

K : een correctiefactor die maximaal 0,2 bedraagt. K wordt hier 0,2 verondersteld

A : het geprojecteerde oppervlak van de zijgevel. Uitgegaan is van een gebouw van 25\*25\*6 m (L\*B\*H). Het projectieoppervlak bedraagt dan 150  $m^2$

m : de massastroom HCN. Aangenomen 300 ppm in een ventilatiedebiet voor het cyanidebad van 2200  $m^3$ /uur. Dit komt neer op 0,2 g/s HCN

$U_w$  : de windsnelheid op een referentiehoogte van 10 m. Hier aangenomen 2 m/s

H : de gebouwhoogte. Voor H is 6 meter aangenomen

Het resultaat:  $C_{HCN,recirc} \sim 3$  ppm.

Als de vrijkomende HCN zich niet over de volle breedte van het recirculatiegebied zou verspreiden door een of andere bijzondere omstandigheid, maar in een kleiner deel van het recirculatiegebied zou opmengen, bijv. slechts 5 meter breedte door een bijzondere gebouwvorm, dan neemt de concentratie toe tot circa 15 ppm.

Beide concentraties zijn niet letaal (zie voetnoot 2). Wel kunnen bij 15 ppm reversibele vergiftigingsverschijnselen optreden bij blootstelling gedurende 30 minuten. Het is overigens de vraag of bij een werkende afzuiging het mogelijk is gedurende 30 minuten deze concentratie te halen omdat de reactie van het zuur cyanide mengsel veel korter dan 30 minuten zal duren, gelet op de goede menging die in de baden plaatsvindt.

De conclusie van deze analyse is dat een foutieve dosering niet of anders verwaarloosbaar bijdraagt aan een mogelijke PR  $10^{-6}$ -contour. Er ontstaan geen dodelijke concentraties op grondniveau bij een half uur blootstelling aan de maximale concentratie die kan ontstaan. Dit is een criterium voor de relevantie van de kritieke gebeurtenis voor de PR  $10^{-6}$ -contour.

In eerdere, niet vastgestelde, versies van de rekenmethode voor inrichtingen met cyanidehoudende baden, werd verwacht dat bij chemische reacties tussen



zuurhoudende baden en cyanidehoudende baden ook stikstofdioxide zou vrijkomen. Op basis van informatie afkomstig uit Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry<sup>5</sup>, wordt een dergelijke emissie in de huidige versie niet langer waarschijnlijk geacht.

### *Parameters*

#### *Kans op brand in galvaniseerruimte:*

- 1) In een galvaniseerbedrijf zijn altijd brandbare stoffen / materialen aanwezig, waardoor een grootschalige brand mogelijk is die externe veiligheidsrisico's veroorzaakt. Een voorbeeld van aanwezige brandbare stoffen en/of materialen zijn:
  - de afzuiginrichtingen boven de bakken en afvoerpijpen naar de ventilatie-uitlaatpijpen buiten het gebouw (dak). Deze zijn van PVC en/of ander brandbaar plastic. Er zijn veelal PVC kabelgoten in de productieruimte met PVC elektriciteitskabels;
  - het materiaal waarvan de galvaniseerbaden zijn vervaardigd (polypropyleen).
- 2) Galvaniseerbaden die voorzien zijn van een massief stalen binnenbak kunnen wel falen als gevolg van het bezwijken van de constructie. In dat geval is de brand naar verwachting al zodanig ontwikkeld dat er pluimstijging plaatsvindt en er geen letale effecten op leefniveau te verwachten zijn. Dergelijke baden worden daarom niet meegenomen in de risicoberekening.

De volgende gegevens zijn gebruikt voor de bepaling van de kans (brandfrequentie).

De kans op grote brand in de productieruimte met galvaniseerbaden van een galvaniseerbedrijf wordt gelijk gesteld met de gemiddelde frequentie van branden die zijn opgetreden in de observatieperiode volgens:  $N/(G * T)$ , met  $N$  het aantal grote branden in de observatieperiode,  $G$  het aantal galvaniseerbedrijven (populatieomvang) en  $T$  het aantal jaren in de observatieperiode.

Een grote brand wordt opgevat als een brand waarbij de brandweer is uitgerukt in een poging de brand te bedwingen. Kleine beginnende branden die met de ter plaatse in of direct bij de productiehal aanwezige handblusmiddelen worden geblust, worden niet beschouwd bij de bepaling van de frequentie van branden. Reden is dat deze kleine beheerste branden onder-gerapporteerd zijn in de openbaar toegankelijke berichtgeving. Bovendien zijn deze branden niet relevant voor de externe veiligheid omdat die niet tot letale effecten kunnen leiden voor personen buiten het bedrijfsterrein.

Sinds oktober 2004 is het Bevi van kracht en hebben bedrijven die onder het Bevi vallen bijzondere aandacht van de regionale brandweren. De veronderstelling is dat grote branden van galvaniseerbedrijven na inwerking treden van het Bevi allemaal worden gerapporteerd (via de media) vanwege het risico voor de omgeving dat deze branden met zich meebrengen, maar omdat na de ramp van Enschede (mei 2000) de aandacht sterk is toegenomen voor ongelukken met gevaarlijke stoffen is de periode 2001 t/m 2014 beschouwd. Voor de resulterende brandfrequentie maakt het overigens weinig uit of wordt uitgegaan van de periode 2005 -2014 (na invoering Bevi) of 2001 -2014 (na ramp van Enschede).

De populatieomvang van de galvaniseerinrichtingen inrichtingen is geen vast gegeven. Er komen bedrijven bij en er gaan bedrijven weg (bedrijfsbeëindigingen). De trend is een afnemend aantal galvaniseerbedrijven die met cyanidehoudende baden werken. Vastgesteld is dat in 2014 56 galvaniseer-

bedrijven actief zijn (met of zonder CN<sup>-</sup> baden). Er zijn geen gegevens voorhanden over de verandering van het aantal galvaniseerbedrijven in de periode van 2001 t/m 2014. Daar in deze periode het aantal eerder is afgenomen dan toegenomen, is het een behoudende aanname uit te gaan van een populatie van 56 bedrijven gedurende deze periode van 14 jaar.

In de periode 2001-2014 zijn vier grote branden in galvaniseerbedrijven gerapporteerd waarbij de productieruimte geheel of voor een deel was betrokken. Tabel 15 toont het overzicht.

*Tabel 15 Overzicht van grote branden in Nederlandse galvaniseerbedrijven*

PLAATS	DATUM ONGEVAL	TIJDSAANDUIDING ONGEVAL	OVERIGE RELEVANTE KENMERKEN
Schumacher Plating	2004-01-30	Vrijdagnacht	Geen gewonden, onbekend of hier cyanide aanwezig was
CZL Tilburg	2006-09-03	Zondagmiddag	Geen gewonden
Schumacher Plating	2011-01-09	Zondagavond	Geen gewonden. 75 ltr zuur terecht gekomen in bluswater naar riool.
Hegin Heerde	2014-06-16	Zondagnacht	Geen gevaarlijke stoffen in de lucht, geen gewonden

Op grond van de genoemde aannames is de kans op een grote brand c.q. de brandfrequentie van een galvaniseerbedrijf op jaarbasis:

$$4/(56 \times 14) = 5,1 \cdot 10^{-3} \quad [\text{per jaar}]$$

In het onderzoek zijn ook verschillende branden in galvaniseerbedrijven in het buitenland geïdentificeerd (zie Tabel 16). Omdat de focus van het onderzoek de Nederlandse bedrijven betrof, is dit overzicht niet volledig.

*Tabel 16 Branden in galvaniseerbedrijven in het buitenland (niet volledig)*

PLAATS	DATUM ONGEVAL	TIJDSAANDUIDING ONGEVAL	OVERIGE RELEVANTE KENMERKEN
Radcliffe UK	3-2-2011	Maandagochtend	Niemand aanwezig op moment dat brand ontstond
Kitchener CAN	1-5-2013	Woensdagmiddag	Brand ontstond door laswerkzaamheden in de buurt van aluminiumschaafsel
Westfield US	19-4-2009	Zondag	Oorzaak was elektrisch probleem
Edmonton CAN	10-5-2014	Zaterdagmiddag	Geen gewonden
Pujiang CN	12-3-2014	Woensdagmiddag	Brand kon snel uitbreiden omdat er veel brandbaar materiaal aanwezig was (verf, oplossing en andere brandbare stoffen)
Lansing US	28-12-2010	Dinsdagochtend	Een persoon binnen het bedrijf aanwezig op het moment dat brand begon
Evansville US	6-6-2011	Zondagnacht	Cyanide was aanwezig, onbekend of cyanide bad is gefaald
Singapore	12-7-2011	Dinsdagochtend	Kleine brand, werknemers waren aanwezig
New York US	14-8-1985	Woensdagmiddag	Cyanide in oplossing aanwezig, maar niet betrokken bij brand.

PLAATS	DATUM ONGEVAL	TIJDSAANDUIDING ONGEVAL	OVERIGE RELEVANTE KENMERKEN
			Brand begon in het dak
Escondido US	27-10-2006	Woensdagnacht	Brand geblust met water, cyanide was aanwezig, geen HCN gemeten.
Panorama City US	20-8-2013	Dinsdagnacht	Twee personen binnen het bedrijf aanwezig, oorzaak en aanwezigheid cyanide onbekend

#### *Omvang van de brand*

Binnen galvaniseerbedrijven is de opstelling en omvang van galvaniseerlijnen sterk verschillend. Aangenomen is dat een beginnende brand zich uitbreidt over de gehele productieruimte. De kans die wordt gebruikt heeft dan ook betrekking op een dergelijke brand. Er worden geen vervolgmogelijkheden voor brandontwikkeling toegepast. De productieruimten zijn niet voorzien van automatische blussystemen. Een beginnende brand kan in principe worden bedwongen door de aanwezige blusmiddelen. Omdat er geen gegevens zijn over het aantal bedwongen branden voordat zich blauwzuur heeft kunnen vormen, wordt niet van een kansmodel voor de ontwikkeling voor branduitbreiding uit gegaan.

#### *Reductiefactor kans op brand door droog verdampen galvaniseerbad ( $f_b$ )*

Onder de leden van de galvanobranche is het bekend dat het droog verdampen van een bad, een oorzaak van brand kan zijn die in verhouding tot andere oorzaken relevant is. In een aantal gevallen heeft het droog verdampen van een bad geleid tot het afbranden van de productieruimte. Informatie om vast te kunnen stellen welke fractie van de branden het gevolg is geweest van het droog verdampen van een galvaniseerbad is niet beschikbaar. Tegenwoordig is het -volgens de branche- bij de bouw van nieuwe galvaniseerbedrijven standaardontwerp dat de baden worden voorzien van een aparte laagniveau-beveiliging naast de standaard temperatuurbeveiliging van de thermostaat. Bij al langer bestaande bedrijven is een extra veiligheidsmaatregel tegen droog verdampen niet overal aanwezig. De extra veiligheidsmaatregel kan bestaan uit een vloeistofniveau-meter. Zakt de vloeistof beneden een bepaald niveau dan stuurt de niveaumeter een signaal naar de voedingskast die daarop het verwarmingselement uitschakelt.

Om de toepassing van een extra technische veiligheidsmaatregel tegen droog verdampen tot uitdrukking te brengen in het risico is een reductiefactor voor de kans op een grote brand van de productieruimte van 0,33 als realistisch verondersteld. Hiermee is zowel de niet te verwaarlozen bijdrage van deze oorzaak aan brand (hoewel niet kwantitatief vast te stellen) als het falen op aanspraak van de veiligheidsvoorziening in de kansreductie tot uitdrukking gebracht. Het is niet ongebruikelijk in de bedrijfszekerheidsanalyse –mits goed onderhoud van de veiligheidsvoorziening plaatsvindt- om uit te gaan van een falen op aanspreken (failure upon demand) van hooguit 0,1. De kansreductie van 0,33 komt neer op en houdt de aanname in dat circa 3 op 4 grote branden van een productieruimte als primaire oorzaak het droog verdampen van een galvaniseerbad hebben gehad, waarbij de thermostatische beveiliging tegen oververhitting heeft gefaald en die voorkomen had kunnen worden als een extra veiligheidsmaatregel was toegepast om de stroomtoevoer naar het verwarmingselement te stoppen voordat dit droog te staan; zoals bijvoorbeeld een vloeistofniveau-meter die het uitschakelsignaal geeft van het verwarmingselement.

Dit laat uiteraard onverlet de aanwezige thermostatische beveiliging van het verwarmingselement. De failure upon demand van de onafhankelijke laagniveau meting van 0,1 is geen hoge bedrijfszekerheidseis voor de extra beveiliging.

Uiteraard geldt altijd dat de techniek in goede staat gehouden moet worden door regelmatig onderhoud en inspectie.

De kansreductiefactor  $f_b$  is als volgt afgeleid.

$$f_b = P_{bo} + y * P_{bb}$$

Met:  $P_b$  de overall kans op een grote brand in de productieruimte,

$P_{bo}$  de kansbijdrage van oorzaken anders dan droogverdampen van het bad

$P_{bb}$  de kansbijdrage door droogverdampen van een bad.

$y$ : failure upon demand van onafhankelijke extra veiligheid tegen het droogverdampen van het bad

Kansreductie brand productieruimte:

$$\text{met } y=1: f_b = (0,25 + 1 * 0,75) * 5,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 * 5,1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{met } y \leq 0,1: f_b = [0,25 + 0,1 * 0,75] * 5,1 \cdot 10^{-3} \approx 0,33 * 5,1 \cdot 10^{-3}$$

De kansreductie van 0,33 (exact: 0,325) voor  $f_b$  is uiteraard ter discussie te stellen. Hij is immers gebaseerd op *engineering judgement*; inschattingen vanwege het ontbreken van harde wetenschappelijk onderbouwde gegevens. Wil men stimuleren dat deze niet onbelangrijke veiligheidsmaatregel (overigens niet kostbaar) wordt toegepast dan draagt het positief bij aan de risicobeheersing om de veiligheidswinst, uitgedrukt in plaatsgebonden risico en groepsrisico, kwantitatief zichtbaar te maken. Indien men zou uitgaan dat 2 op de 4 grote branden wordt veroorzaakt door droog verdampen van een bad dan resulteert dat in een reductiefactor van afgerond 0,6.

*Invloed van gescheiden opvangvoorzieningen ( $f_1$ ) en reactie met leegstroomde mengsel baden tot HCN ( $f_2$ )*

De factoren  $f_1$  en  $f_2$  zijn gebaseerd op schattingen. De verwachting is dat het voorzichtige (robuuste) waarden zijn. Voor een substantiële emissie is een overmaat zuur nodig en deze is doorgaans niet aanwezig. Daarom wordt aangenomen dat maximaal de helft van het vrije cyanide vrijkomt als HCN ( $f_1$ ). Gescheiden opvang houdt in dat ook bij branduitbreiding het niet mogelijk is dat de opgevangen cyanideoplossingen in contact kunnen komen met de overige oplossingen voordat pluimstijging plaatsvindt. Dit wordt gewaardeerd met een extra reductiefactor voor de emissie van 0,5 ( $f_2$ ).

*Oxidatie van HCN ( $f_3$ )*

De factor  $f_3$  die in rekening wordt gebracht door de omzetting van HCN in de verbrandingsproducten stikstof, koolmonoxide en water is een schatting. Omdat het niet mogelijk is te berekenen hoeveel omzetting plaatsvindt door het ontbreken van gegevens over de reactiesnelheidsvergelijking bij de heersende brandtemperatuur wordt aangenomen dat een factor 0,5 de beste schatter is.

*Duur van de blauwzuuremissie*

De vorming van blauwzuur zal afhankelijk zijn van het tempo waarin de baden bezwijken en wanneer daar de cyanidebaden bij zijn betrokken. Het tempo hangt af van de ontwikkeling van de brand. De gekozen emissieduur (1800 s) betreft een schatting en wordt als redelijke aanname verondersteld voor de ontwikkeling van de brand voordat pluimstijging zal ontstaan. De emissieduur is tevens de maximale blootstellingstijd die wordt gebruikt bij emissies van giftige gassen in de omgeving.

*Modelleringsparameters:*

De parameters voor de berekening in SAFETI-NL zijn waar relevant overgenomen van de rekenmethode voor PGS 15-inrichtingen. Het betreft de uitstroomtemperatuur (50°C), het (wel) meenemen van de invloed van

recirculatie in de lijwervel en het niet meenemen van luchtinmenging binnen het gebouw (pre-dilution air rate 0 kg/s).

## Referenties

- 
- <sup>1</sup> RIVM, Handleiding Risicoberekeningen Bevi versie 3.3.  
[http://www.rivm.nl/Documenten\\_en\\_publicaties/Professioneel\\_Praktisch/Richtlijnen/Milieu\\_Leefomgeving/Handleiding\\_Risicoberekeningen\\_Bevi](http://www.rivm.nl/Documenten_en_publicaties/Professioneel_Praktisch/Richtlijnen/Milieu_Leefomgeving/Handleiding_Risicoberekeningen_Bevi)
  - <sup>2</sup> RIVM, Concept rekenmethode voor inrichtingen met cyanidehoudende baden. Versie 7 augustus 2009.
  - <sup>3</sup> Ministerie van VROM. Externe Veiligheid bij galvaniseren - een onderzoek van de VROM-Inspectie naar de externe veiligheid bij galvaniseerbedrijven. Artikelcode 5059. 2005
  - <sup>4</sup> RIVM. Notitie "Externe Veiligheid van chroom(VI)zuurbaden/-opslagen. Versie 4 februari 2008.
  - <sup>5</sup> Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley & Sons. 2009.
  - <sup>6</sup> Picinini, N. et al. Risk of hydrocyanic acid release in the electroplating industry, Journal of Hazardous Materials 71 (2000) p. 395-407.